

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Michel DAAGE

Attaché de Recherche

«HYDROGENATION SELECTIVE DE DIENES SUR UN SITE CATALYTIQUE DE TYPE «HYDRURE» PRESENT DANS DES OXYDES MIXTES CUIVRE-CHROME»



Soutenue le 27 janvier 1983 devant la Commission d'Examen

| | | | | |
|-------------------|-----|------|----------|-------------------------|
| Membres du Jury : | MM. | S.J. | TEICHNER | Président et Rapporteur |
| | | C. | NACCACHE | Rapporteur |
| | | J.W. | GEUS | Rapporteur |
| | | J.P. | BONNELLE | Rapporteur |
| | | G. | MARTINO | Examineur |
| | | F. | PETIT | Examineur |

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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. GEFMAIN, 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, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

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 |
| 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. BEUFILS Jean Pierre | Chimie physique |
| M. BIAYS Pierre | Géographie |
| M. BILLARD Jean | Physique du solide |
| M. BOILLY Bénoni | Biologie |
| M. BONNOT Ernest | Biologie végétale |

| | | |
|-----|------------------------|----------------------------------|
| M. | BOUGHON Pierre | Algèbre |
| M. | BOURIQUET Robert | Biologie végétale |
| M. | CELET Paul | Géologie générale |
| M. | CHAMLEY Hervé | Géotechnique |
| 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 | Métallurgie |
| M. | FOURET René | Physique du solide |
| M. | GRANELLE Jean Jacques | Sciences économiques |
| M. | GRUSON Laurent | Algèbre |
| M. | GUILLAUME Jean | Microbiologie |
| M. | HECTOR Joseph | Géométrie |
| M. | LABLACHE COMBIER Alain | Chimie organique |
| M. | LACOSTE Louis | Biologie végétale |
| 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 économiques |
| 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 économiques |
| M. | TILLIEU Jacques | Physique théorique |
| M. | VIDAL Pierre | Automatique |
| M. | ZEYTOUNIAN Radyadour | Mécanique |

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

| | | |
|-----|----------------------|----------------------------------|
| M. | AL FAKIR Sabah | Algèbre |
| M. | ALLAMANDO Etienne | Electronique et électrotechnique |
| M. | ANCIAN Bernard | Spectrochimie |
| 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. | BERZIN Robert | Analyse |
| M. | BKOUCHE Rudolphe | Algèbre |
| M. | BODARD Marcel | Biologie végétale |
| M. | BOIVIN Jean Claude | Chimie minérale |
| M. | BONNELLE Jean Pierre | Catalyse |
| M. | BOSCO Denis | Probabilités |
| M. | BOUQUELET Stéphane | Biochimie structurale |
| M. | BRASSELET Jean Paul | Géométrie et topologie |
| M. | BREZINSKI Claude | Analyse numérique |
| M. | BRIDOUX Michel | Chimie physique |

.../...

| | |
|-------------------------|---|
| M. BRUYELLE Pierre | Géographie |
| M. CAPURON Alfred | Biologie animale |
| M. CARREZ Christian | Informatique |
| 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 |
| Mlle DACHARRY Monique | Géographie |
| M. DAUCHET Max | Informatique |
| M. DEBRABANT Pierre | Géologie appliquée |
| M. DEGAUQUE Pierre | Electronique |
| M. DELORME Pierre | Physiologie animale |
| M. DEMUNTER Paul | Sociologie |
| M. DENEL Jacques | Informatique |
| M. DE PARIS Jean Claude | Analyse |
| M. DEPREZ Gilbert | Physique du solide et cristallographie |
| M. DERIEUX Jean Claude | Microbiologie |
| Mlle 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 économiques |
| M. DOUKHAN Jean Claude | Physique du solide |
| M. DUBOIS Henri | Spectroscopie hertzienne |
| M. DUBRULLE Alain | Spectroscopie hertzienne |
| M. DUBUS Jean Paul | Spectrométrie des solides |
| M. DYMENT Arthur | Mécanique |
| Mme EVRARD Micheline | Chimie appliquée |
| M. FONTAINE Hubert | Dynamique des cristaux |
| M. FONTAINE Jacques | Electronique, électrotechnique, automatique |
| M. FOURNET Bernard | Biochimie structurale |
| M. FRONTIER Serge | Ecologie numérique |
| M. GAMBLIN André | Géographie urbaine, industrielle et démographie |
| 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. GREMY Jean Paul | Sociologie |
| M. GREVET Patrick | Sciences économiques |
| 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 hertzienne |
| M. KREMBEL Jean | Biochimie |
| M. LAURENT François | Automatique |
| Mme LECLERCQ Ginette | Catalyse |
| M. LEFEVRE Christian | Pétrologie |
| Mlle LEGRAND Denise | Algèbre |
| Mlle LEGRAND Solange | Algèbre |

| | |
|----------------------------|---|
| Mme LEHMANN Josiane | Analyse |
| M. LEMAIRE Jean | Spectroscopie hertzienne |
| M. LENTACKER Firmin | Géographie |
| M. LEROY Jean Marie | Chimie appliquée |
| M. LEROY Yves | Electronique, électrotechnique, automatique |
| M. LESENNE Jacques | Electrotechnique |
| M. LEVASSEUR Michel | Sciences économiques |
| M. LHENAFF René | Géographie |
| M. LOCQUENEUX 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 |
| Mlle MARQUET Simone | Probabilités |
| M. MESMACQUE Gérard | Génie mécanique |
| M. MESSELYN Jean | Physique atomique et moléculaire |
| M. MESSERLIN Patrick | Sciences économiques |
| M. MIGNOT Fulbert | Analyse numérique |
| M. MONTEL Marc | Physique du solide |
| M. MONTUELLE Bernard | Biologie et biochimie appliquées |
| Mme N'GUYEN VAN CHI Régine | Géographie |
| M. NICOLE Jacques | Chimie analytique |
| M. NOTELET Francis | Electronique, électrotechnique, automatique |
| M. PARSY Fernand | Mécanique |
| Mlle 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 |
| Mme SCHWARZBACH Yvette | Géométrie |
| M. SCHAMPS Joël | Spectroscopie moléculaire |
| M. SIMON Michel | Sociologie |
| M. SLIWA Henri | Chimie organique |
| M. SOMME Jean | Géographie |
| Mlle SPIK Geneviève | Biochimie |
| M. STERBOUL François | Informatique |
| M. TAILLIEZ Roger | Génie alimentaire |
| M. THERY Pierre | Electronique, électrotechnique, automatique |
| M. TOULOTTE Jean Marc | Automatique |
| M. TURREL Georges | Spectrochimie Infrarouge et Raman |
| M. VANDORPE Bernard | Chimie minérale |
| M. VAST Pierre | Chimie inorganique |
| M. VERBERT André | Biochimie |
| M. VERNET Philippe | Génétique |
| M. VILETTE Michel | Résistance des matériaux |
| M. WALLART Francis | Spectrochimie Infrarouge et Raman |
| M. WARTEL Michel | Chimie inorganique |

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A ma mère

A ma famille

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à son Directeur, Monsieur J.P. BONNELLE, pour les suggestions et les critiques qui ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a témoignée au cours de ces trois années de recherche.

Monsieur S.J. TEICHNER, Professeur à l'Université de Lyon, a bien voulu présider le Jury de cette thèse. Je tiens à lui présenter, à cette occasion, mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur J.W. GEUS, Professeur à l'Université d'Utrecht. Je le remercie vivement d'avoir manifesté son intérêt pour ce travail et d'avoir accepté de l'examiner.

Monsieur C. NACCACHE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., a bien voulu examiner de façon très approfondie ce travail et participer au Jury de cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Monsieur G. MARTINO, Adjoint au Directeur de Recherche de la Direction Cinétique et Catalyse de l'I.F.P., a accepté de participer au Jury. Je l'en remercie vivement.

Je remercie également Monsieur F. PETIT, Professeur à l'I.U.T. de Lille, pour sa participation au Jury et pour la sympathie qu'il m'a témoignée.

Les réalisations mécaniques et électroniques ont été effectuées par Messieurs M. CLEMENT, D. CLAEYS, J.C. MARCHAL et P. VANDERHEYDEN. La préparation des catalyseurs a été faite par Mme C. GUELTON et les analyses par spectrométrie de masse et par R.M.N. ont été effectuées avec l'aide de Messieurs G. RICARD et B. MOUCHEL. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mme C. CHOAIN pour son importante contribution aux traitements informatiques des résultats R.M.N..

J'adresse tous mes remerciements à mes camarades du "groupe chromite de cuivre" pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour les discussions que nous avons eues.

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Enfin, un grand merci à Mesdames F. TAILLY, H. POLLET et L. SAINLEGER pour leur aide dans la préparation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 1 |
| BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION | 4 |
| CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES | |
| I - Préparation et Synthèses | 7 |
| 1°) Préparation des catalyseurs | 7 |
| 2°) Synthèse de molécules marquées | 7 |
| II - Montages catalytiques et techniques spectroscopiques | 9 |
| 1°) Réactions catalytiques | 9 |
| 2°) Spectrométrie de masse | 11 |
| 3°) Résonance magnétique nucléaire | 11 |
| 4°) Autres techniques | 13 |
| III - Traitements des spectres de masse | 13 |
| 1°) Cas des molécules non marquées | 13 |
| 2°) Cas des molécules marquées au deutérium | 14 |
| BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I | 18 |
| CHAPITRE II - LOCALISATION DU DEUTÉRIUM DANS L'ISOPRÈNE ET LES ISOPENTÈNES PAR RMN DU PROTON | |
| I - Introduction | 19 |
| II - Choix du noyau observé en RMN | 19 |
| 1°) Cas du carbone 13 | 20 |
| 2°) Cas du deutérium | 21 |
| 3°) Cas du proton | 21 |

| | |
|--|----|
| III - Effets isotopiques dus à la substitution du proton par le deuton | 23 |
| 1°) Effet dû aux caractéristiques nucléaires | 24 |
| 2°) Effet isotopique sur le déplacement chimique | 25 |
| 3°) Effet isotopique sur les constantes de couplage | 26 |
| 4°) Effet isotopique sur la largeur de raie | 26 |
| IV - Modifications et déterminations des paramètres des spectres des hydrocarbures en C ₅ | 29 |
| 1°) Molécules non deutérées | 29 |
| 2°) Molécules deutérées | 29 |
| 3°) Calcul des spectres étalons | 33 |
| V - Détermination de la distribution isotopique | 47 |
| 1°) Calcul des fractions molaires des espèces isotopiques | 47 |
| 2°) Choix des critères de validité du calcul | 49 |
| 3°) Ajustement du paramètre "décalage de fréquence" | 51 |
| 4°) Ajustement du paramètre "largeur de raie" | 51 |
| VI - Conclusion | 57 |
| BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II | 58 |

CHAPITRE III - EXISTENCE ET RÉACTIVITÉ D'ESPÈCES HYDROGÈNES (PRÉSENTES) DANS LES CATALYSEURS Cu - Cr - O

| | |
|---|----|
| I - Introduction | 61 |
| II - Mise en évidence et dosage des espèces hydrogènes présentes dans le solide | 63 |
| 1°) Mise en évidence des espèces hydrogènes | 63 |
| 2°) Dosage des espèces hydrogènes | 67 |

| | |
|---|----|
| III - Importance catalytique | 71 |
| 1°) Isomérisation du pentadiène-1,3-trans | 71 |
| 2°) Hydrogénation du pentadiène-1,3-trans et de l'isoprène | 73 |
| IV - Propriétés des hydrogènes H* | 77 |
| 1°) Propriétés dérivant de la mise en évidence et du rôle catalytique | 77 |
| 2°) Echange entre les hydrogènes H* et les hydrogènes des groupements hydroxyles | 79 |
| 3°) Etats d'équilibre du catalyseur avec la phase gaz | 83 |
| 4°) Estimation des hydrogènes du solide participants à la réaction catalytique | 83 |
| 5°) Estimation des effets isotopiques et conséquences | 87 |
| V - Conclusion | 88 |
| BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III | 90 |

CHAPITRE IV - CORRÉLATIONS STRUCTURE - ACTIVITÉ DES CATALYSEURS Cu-Cr-O

| | |
|---|-----|
| I - Introduction | 93 |
| II - Caractérisation des catalyseurs | 95 |
| 1°) Structure cristallographique | 95 |
| 2°) Mesure de la quantité d'espèces hydrogènes actives H* | 95 |
| 3°) Mesure du taux d'hydroxylation | 97 |
| 4°) Quantité de cuivre métallique | 97 |
| 5°) Détermination du groupement formulaire des catalyseurs | 97 |
| 6°) Aire spécifique, aire métallique et aire de la phase oxyde | 99 |
| III - Comparaison des catalyseurs | 101 |
| 1°) Mise en régime des catalyseurs | 101 |
| 2°) Sélectivité des catalyseurs | 103 |

| | |
|--|-----|
| IV - Corrélations entre l'activité et la structure des catalyseurs | 107 |
| 1°) Activité d'hydrogénation à l'état initial des catalyseurs | 107 |
| 2°) Activité d'hydrogénation à l'état stationnaire | 107 |
| 3°) Activité d'isomérisation trans → cis | 115 |
| V - Conclusion | 115 |

| | |
|---------------------------|-----|
| BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV | 116 |
|---------------------------|-----|

CHAPITRE V - ASPECT CINÉTIQUES ET MÉCANISTIQUES DE L'HYDROGÉNATION SÉLECTIVE DES DIÈNES SUR LE CATALYSEUR DE RAPPORT Cu/Cr=1

| | |
|---|-----|
| I - Introduction | 119 |
| II - Aspects cinétiques | 121 |
| 1°) Mise en régime du catalyseur | 121 |
| 2°) Distribution des produits - sélectivité | 122 |
| 3°) Ordres partiels des réactions, activités relatives et sélectivité en oléfines | 123 |
| 4°) Energies d'activation | 129 |
| III - Etude du mécanismes par traçage isotopique | 133 |
| 1°) Localisation du deutérium dans le methyl-3-butène-1 | 135 |
| 2°) Localisation du deutérium dans le methyl-2-butène-1 | 139 |
| 3°) Localisation du deutérium dans le methyl-2-butène-2 | 139 |
| 4°) Localisation du deutérium dans l'isoprène | 139 |
| IV - Nature des intermédiaires de la réaction d'hydrogénation | 141 |
| 1°) Intermédiaires et effets pouvant intervenir dans l'hydrogénation | 141 |
| 2°) Schéma réactionnel de l'isoprène | 145 |
| 3°) Schéma réactionnel du pentadiène-1,3-cis | 147 |
| 4°) Schéma réactionnel du pentadiène-1,3-trans | 149 |
| 5°) Schéma réactionnel du pentadiène-1,4 | 149 |

| | |
|--|-----|
| 6°) Isomérisation cis \leftrightarrow trans | 151 |
| 7°) Nature des intermédiaires | 151 |
| V - Conclusion | 152 |
| BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V | 153 |
| - | |
| CHAPITRE VI - MODÉLISATION DU SITE CATALYTIQUE ET COMPARAISON AVEC LA CATALYSE HOMOGÈNE | |
| I - Introduction | 155 |
| II - Rappels des principaux résultats obtenus | 156 |
| 1°) Les espèces hydrogènes H [*] | 156 |
| 2°) Activité des catalyseurs | 156 |
| 3°) Mécanismes | 157 |
| III - Modélisation du site catalytique | 157 |
| 1°) Le modèle de Siegel | 157 |
| 2°) Applications et conséquences dans le cas du "chromite de cuivre" | 160 |
| IV - Analogies entre la catalyse homogène et hétérogène | 164 |
| 1°) Description du système homogène | 165 |
| 2°) Analogies du système homogène et du catalyseur hétérogène | 165 |
| 3°) Conséquences de ces analogies | 166 |
| V - Conclusion | 167 |
| BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VI | 168 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE | 171 |

INTRODUCTION GENERALE

L'hydrogénation est un des procédés industriels les plus anciens et les plus importants utilisés dans la modification chimique des graisses et des huiles. L'hydrogénation dans le domaine des corps gras alimentaires, a pour but essentiel d'augmenter leur stabilité à l'oxydation, sans toutefois obtenir une complète saturation qui dénature le produit. Depuis les travaux de DUTTON et KORITALA, les catalyseurs à base de cuivre sont reconnus comme étant les plus appropriés (1 à 6). Bien que leur activité soit faible en regard des catalyseurs au nickel, palladium ou platine, leur sélectivité d'hydrogénation des systèmes diéniques en système oléfiniques est bien supérieure.

Dès 1937, ADKINS a montré que le chromite de cuivre est actif dans la réduction de nombreux composés organiques, tels que les groupements carbonyles des aldéhydes, des cétones et des esters, ou les groupements nitro ou nitriles, ou encore les systèmes diéniques. (7). Depuis ce type de catalyseur à fait l'objet de nombreux brevets et publications. En général, ces études sont centrées sur des corrélations entre l'activité des catalyseurs et leur mode de préparation ou d'activation. (8, 9, 10). Si tous les auteurs s'accordent sur la nécessité d'une activation, par réduction, une grande diversité dans les interprétations est observée en ce qui concerne la nature du site catalytique. Citons pour mémoire :

- ADKINS pour qui l'oxyde cuivrique est la phase active dont la réduction est empêchée par la phase chromite (8).

Cette étude est basée sur l'influence du rapport

$\text{Cu O/CuCr}_2\text{O}_4$.

- BOBESKOV qui, par diffraction X, obtient un solide réduit constitué d'un mélange complexe de $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \gamma$, Cu_2O et Cu amorphes. (11).

- RABES qui pense que l'élément actif est un cuivre métallique très dispersé sur l'oxyde de chrome (12).

Il ressort de l'ensemble de ces études que la nature du catalyseur peut être modifiée en changeant soit le rapport Cu/Cr, soit les conditions de préparation ou de prétraitement.

Récemment C. WÄGBEL et al. ont montré qu'une nouvelle phase du précurseur oxyde peut être obtenue. (13). Il s'agit d'une phase spinelle cubique de rapport Cu/Cr = 1 analogue à celle de $\text{Cu}_2\text{O}_3 - \gamma$. La réduction de cette phase conduit à un catalyseur d'hydrogénation. Nous avons donc pu disposer d'une série de précurseurs oxydes en variant le rapport Cu/Cr (1, 2, 5), la structure du précurseur (spinelle cubique ou quadrangulaire) et la température de prétraitement (370° ou 500° C sous N_2).

L'objet de notre étude est donc de déterminer quelles sont les influences de ces paramètres sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs, actives sont les espèces actives et quels sont les intermédiaires réactionnels ?

Nous avons pour cela utilisé trois approches différentes :

- une approche par l'étude des espèces hydrogènes existant dans ou à la surface du solide à l'aide de deutérium.

- une approche du mécanisme réactionnel par tracage isotopique visant à identifier les intermédiaires.

- enfin une approche par la comparaison de l'activité de différents solides pour obtenir des corrélations entre la structure et l'activité des catalyseurs.

Dans un premier chapitre, nous avons exposé les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Le deuxième chapitre concerne la mise au point d'une méthode quantitative de localisation des atomes de deutérium dans les produits de réaction. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des espèces hydrogènes chimisorbées sur le solide et à leurs propriétés (rôle catalytique, réactivité, ...). Les corrélations activité-structure ont fait l'objet du chapitre IV et l'étude du mécanisme (aspect cinétique, intermédiaires, etc ...) du chapitre V. Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons tenté une modélisation du système catalytique constitué par les "chromites de cuivre". Une similitude entre la catalyse homogène et hétérogène y est aussi développée.

BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION

- 1 - M. J. SELKE, H.J. DUTTON
J. Am. Chem. Soc. 44 67 (1967).
- 2 - M. J. SELKE, E. SELKE, H.J. DUTTON
J. Am. Chem. Soc. 50 310 (1978).
- 3 - M. J. SELKE, R.G. BUTTERFLIED, H.J. DUTTON
J. Am. Chem. Soc. 50 317 (1978).
- 4 - V. J. BULLOCK, C.R. SCHOLFIELD
J. Am. Chem. Soc. 47 262 (1973).
- 5 - M. J. SELKE
J. Am. Chem. Soc. 47 463 (1970).
- 6 - M. J. SELKE, E. SELKE
J. Am. Chem. Soc. 48 222 (1971).
- 7 - H. H. GILMAN
Reactions of hydrogen with organic compounds
Univ. of Wisconsin Press, Madison, Wis., (1967).
- 8 - P. H. PLESCH, E.E. BURGOYNE, M.J. SCHNEIDER
J. A.C.S. 72 2626 (1950).
- 9 - H. H. GILMAN, D. VRANJICAN, P. BEND
J. Am. Chem. Soc. 25 121 (1953).
J. Am. Chem. Soc. 76 1136 (1954).

- 10 - B. MIYA, F. MOSHINO, I. IWASA
J. of Catalysis 5 401 (1966).
- 11 - E.E. RACHKOWSKII, G.K. BORESKOV
Kinetika i Kataliz 11 1249 (1970).
- 12 - I. RABES, R. SCHENCK
Z. Elektrochem 52 37 (1948).
- 13 - G. WROBEL, P. WALTER, J.P. BEAUFILS
C.R. Acad. Sci. C 283 335 (1976).

CHAPITRE I.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PRÉPARATIONS ET SYNTHÈSES.

1°) - Préparation du catalyseur.

Les catalyseurs, que nous avons utilisés, sont préparés par coprécipitation de nitrates de cuivre et de chrome par l'ammoniaque conduisant à la formation d'un précipité vert sombre à aspect de gel. Après séchage à l'étuve, (75-80° C), les précipités sont broyés, tamisés puis décomposés pendant 4 heures sous un flux d'azote sec à 370° C ou 500° C. Lors de la montée en température se produit un dégagement d'eau et de vapeurs nitreuses.

Après ce traitement, les précurseurs oxydes se présentent sous l'aspect d'une poudre noire très fine et sont conservés à l'air. Le catalyseur est ensuite obtenu par réduction de ces précurseurs in situ à 150° C pendant 15 heures sous atmosphère d'hydrogène.

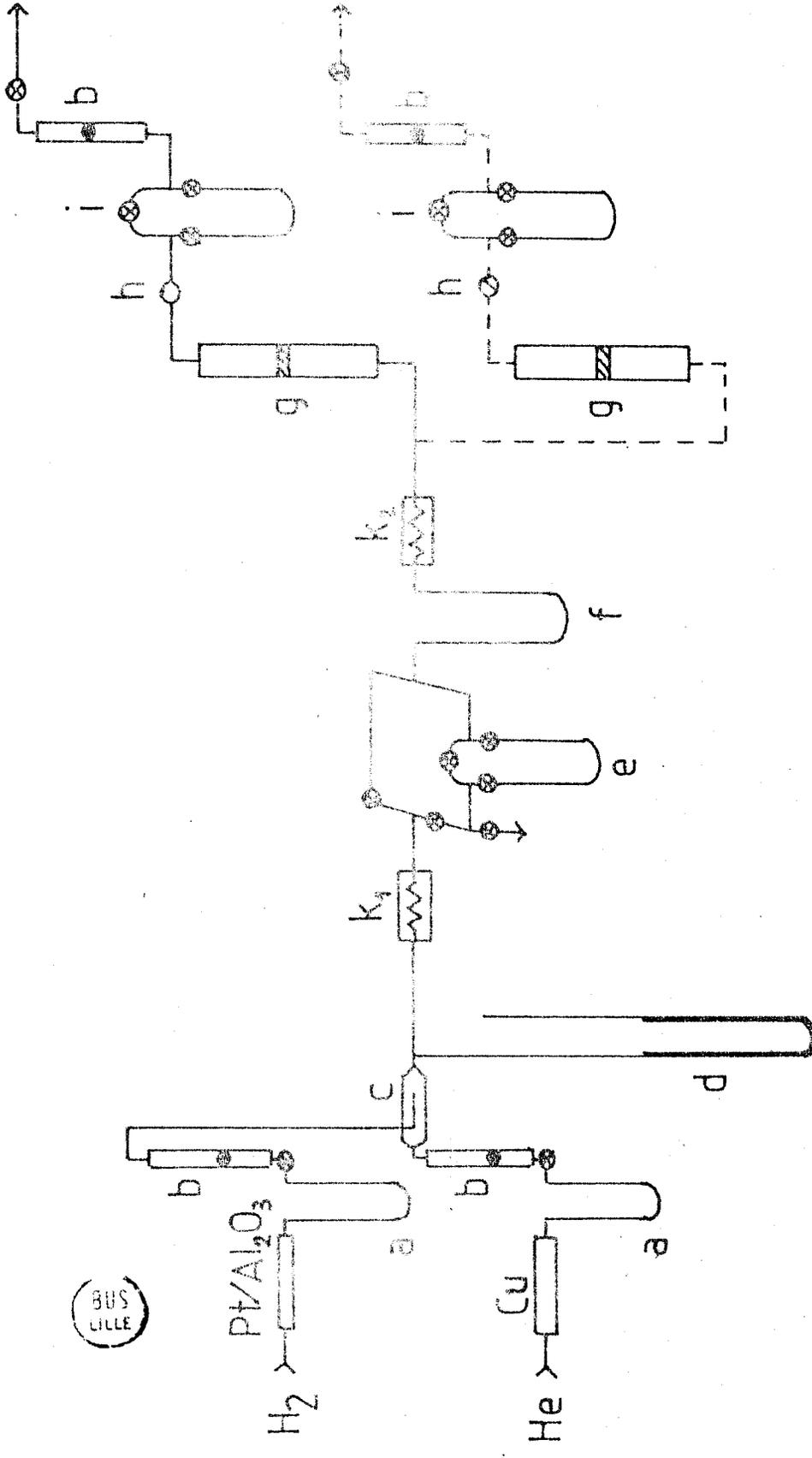
2°) - Synthèse de molécules modèles marquées au deutérium.

Afin de pouvoir localiser le deutérium dans les produits de réaction, il s'est avéré nécessaire de préparer des molécules modèles. Certaines ont pu être directement obtenues par la réaction catalytique elle-même. Toutefois trois molécules ont dues être synthétisées.

a) Le méthyl-2-butène-1-3d₁.

Ce produit a été obtenu par addition de DCl gazeux sur le méthyl-2-butène-2 en solution dans l'éther suivie d'une élimination sélective.

Le DCl gazeux est obtenu par hydrolyse à l'eau lourde du chlorure de benzoyle à 60° C, puis entraîné par un courant d'azote sec et bulle dans la solution de méthyl-2-butène-2 (1 cm³) et d'éther (20 cm³). Le rendement en chlorure bien que très faible (≈ 20 %) permet d'obtenir des quantités suffisantes de produits. Quelques microlitres (≈ 10-20) de chlorures sont ensuite injectés sur une rampe à vide et passent sur un lit de tertio-butylate de potassium. (95°C, à 10⁻⁴ torrs). Dans ces conditions mises au point par J.M. DENIS (1) une élimination sélective d'HCl a lieu et conduit



- A piège à eau (-80° C)
- B débitmètre
- C injecteur
- D manomètre
- K₁ référence catharomètre
- K₂ mesure catharomètre

- E piège d'injection
- F piège à distillation
- G, G' microréacteur à impulsion
- H, H' septum
- I, I' piège de récupération des produits
- ⊗ vannes ou robinets rotatifs

schéma i.i. Montage catalytique

au méthyl-2-butène-1 avec un rendement de l'ordre de 80 %. Le produit est ensuite purifié par chromatographie préparative.

b) Le 2-chloro-2-méthylbutane-1d₁.

Celui-ci est obtenu de façon analogue au 2-chloro-3-méthylbutane-3d₁ par addition de DCl sur le 2-méthylbutène-1.

c) L'(éthyl-2d₁)-benzène (C₆H₅-CH₂-CH₂D).

Ce produit est obtenu par l'hydrolyse à l'eau lourde de l'organo-magnésien du (2-bromo éthyl)-benzène.

II - MONTAGES CATALYTIQUES ET TECHNIQUES.

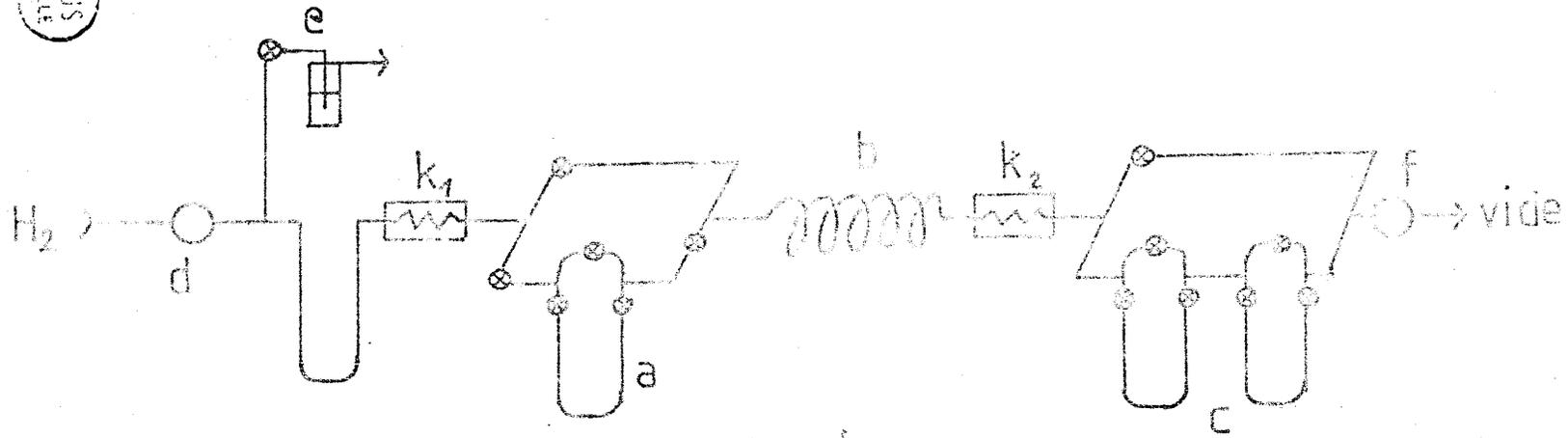
1°) - Réactions catalytiques.

Les réactions catalytiques sont effectuées à pression constante d'hydrocarbure dans un système à flux exempt de graisse. (Schéma I.1).

Les produits sont injectés en E et après dégazage à -195° C sous vide (O₂ essentiellement) sont entraînés dans un tube en U (F) plongé dans un mélange réfrigérant déterminé de façon à obtenir la tension de vapeur désirée sur le catalyseur (G). Les produits sont récupérés soit à l'aide d'une seringue à gaz par l'intermédiaire d'un septum (H) soit piégés dans l'azote liquide (I). Le passage de l'hydrocarbure est contrôlé par un catharomètre placé avant le réacteur. Le signal observé est rectangulaire et sa hauteur est proportionnelle à la pression d'hydrocarbure.

Lors de la comparaison de l'activité de différents catalyseurs deux réacteurs, montés en parallèles (ligne continue, ligne discontinue du schéma 1) ont été utilisés. Le système d'injection est commun et permet d'obtenir des conditions identiques de réactions. Dans ce cas un des réacteurs est chargé à l'aide d'un catalyseur de référence.

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (FID) sur une colonne de diméthylsulfolane à 20 % sur firebrick 80-100 mesh (10 m, 1/8") à température ambiante.



- A piège d'injection
- B colonne
- C piège de récupération
- D manomètre détenteur
- E bulle à bulle
- F vanne à pointeau
- K_1, K_2 catharomètre

Schéma 1.2. Bati de chromatographie préparative.

Les produits marqués sont purifiés par chromatographie préparative sur le même type de colonne (Schéma 2).

2°) - Spectrométrie de masse.

L'analyse des produits marqués au deutérium a été effectuée sur un ensemble CPV-SM.

La colonne chromatographique est une colonne de squalane capillaire de 100 m (\varnothing 0,2 mm) travaillant en isotherme à 40° C. Les produits sont mis en solution dans l'hexane avant d'être injectés.

Le spectromètre de masse est un RIBERMAG R10-10 associé au système informatique SYDAR 121. La température de la ligne de transfert est de 60° C, l'énergie des ions de 7,5 eV et l'énergie des électrons de 80 eV.

La grande efficacité de la colonne chromatographique provoque une légère différence dans l'élution des produits plus ou moins deutérés. Le maximum des pics chromatographiques pour une même molécule comportant un ou deux deutériums ne coïncident pas avec celui de la molécule légère. Afin de s'abstenir de cet effet isotopique il est important d'utiliser non pas la hauteur des pics de masse mais l'intégrale à une masse donnée du pic chromatographique.

3°) - Résonance magnétique nucléaire.

a) - RMN large bande du proton.

Lors du dosage des espèces hydrogènes du catalyseur, l'hydrogénation du diène est effectuée dans des conditions statiques dans un réacteur tubulaire équipé d'un tube RMN (\varnothing 5mm) et d'un tube RPE. Le catalyseur mis en lit catalytique peut ainsi être analysé sans remise à l'air par RMN large bande. Les divers traitements (deshydratation, reoxydation etc,...) sont par contre effectués sous flux.

La prise des spectres a été faite à température ambiante sur un spectromètre VARIAN V 4502 équipé d'un pont V 4210 A. Les signaux des protons sont généralement observés à 8 MHz et quelquefois à 16 MHz

Les glissements chimiques ont été évalués par rapport au signal du nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) auquel 5 % en poids d'eau ont été ajoutés.

Les calculs quantitatifs sont faits par déconvolution des deux signaux observés dans le signal dérivé. L'intégration numérique de ces deux raies donne les courbes d'absorption dont les aires respectives sont théoriquement proportionnelles à la concentration des protons. Toutefois dans des conditions identiques, la surface absolue de ces signaux peut dépendre de la largeur de raies et une évaluation précise ne peut être obtenue que par l'utilisation de deux références dont les raies sont semblables aux raies expérimentales (forme et largeur de raies) (3). L'hydroxyde de chrome dans deux états différents à par conséquent été utilisé comme double référence.

Le $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ a été utilisé comme référence pour la raie étroite de forme lorentzienne. Dans ce composé un échange rapide a lieu entre les protons des groupements hydroxyles et ceux de l'eau en excès. Par chauffage à 100°C l'excès d'eau est éliminée et le composé obtenu est $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Le signal se transforme en une raie large de forme gaussienne.

La comparaison de ces deux signaux a montré qu'un coefficient de réponse relative de 2,27 pour la raie large par rapport à la raie étroite doit être pris en considération pour l'évaluation quantitative du nombre de spins.

b) RMN haute résolution du proton.

Les spectres des molécules marquées au deutérium ont été pris sur un appareil à transformée de Fourier : BRUCKER WP 80.

Les échantillons sont préparés par addition de CDCl_3 aux produits purifiés au préalable par chromatographie préparative.

Les quantités d'hydrocarbures marqués sont de l'ordre d'un microlitre dans environ 300 µl de solvant et sont conservés dans des tubes scellés de Ø 5mm. La référence utilisée est le chloroforme présent en tant qu'impureté dans le deutérochloroforme, la très faible concentration des échantillons ne permettant pas l'utilisation du TMS. L'accumulation de quelques centaines de spectres (jusqu'à 5000) permet d'obtenir de bons rapports signal sur bruit. (L'analyse des spectres conduisant à la localisation du deutérium sera développée dans le chapitre suivant).

4°) - Autres techniques.

Au cours de la caractérisation des catalyseurs effectuée essentiellement par G. WROBEL de nombreuses autres techniques ont été utilisées.

Citons par exemple :

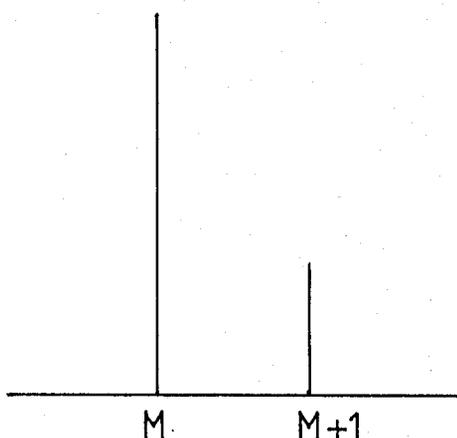
- la microscopie électronique. (4)
- les rayons X (Debye-Scherrer) pour la caractérisation de la phase X. (4).
- la spectroscopie de photoélectrons induits par R.X. (S.P.X) (5) et la réflectance diffusé pour la répartition des ions. (4).

III - TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE.

1°) - Cas des molécules non marquées.

a) *Isotopie naturelle.*

A chaque espèce ionique de masse M correspond un pic principal accompagné d'un pic à la masse M+1. Ce dernier est dû à l'isotopie naturelle en carbone 13 et en deutérium. Les tables numériques de BEYNON (6) leur affectent respectivement un pourcentage de 1,085 et 0,016. Pour une molécule $C_n H_m$, le groupe du pic parent se présente sous la forme :



avec la relation $I_{M+1} = I_M \times IN_M$

où I représente les intensités des pics et IN le taux d'isotopie naturelle.

$$IN_M = (n \times 1,085 \times 10^{-2}) + (m \times 0,016 \times 10^{-2})$$

b) *Fragmentation.*

Les ions moléculaires (M) des hydrocarbures sont généralement accompagnés de la formation d'ions de masses M-1 et M-2. Ces ions correspondent à la perte d'un et deux hydrogènes. (Les autres fragmentations de type - CH₃ ou - C₂H₅ ne sont pas utilisées dans la détermination de distributions isotopiques d'espèces deutérées). On définit par conséquent les coefficients de fragmentation suivant

$$f_{-H} = \frac{I_{M-1}}{I_M} \quad \text{et} \quad f_{-2H} = \frac{I_{M-2}}{I_M}$$

2°) - Cas de molécules deutérées.

Une molécule deutérée C_nH_{m-x}D_x présente un pic moléculaire à la masse M+x, et possède n carbones et m-x hydrogènes. Son coefficient d'isotopie naturelle est donc équivalent à celui de la molécule hypothétique C_nH_{m-x}.

Par conséquent pour un mélange d'espèces deutérées, il existe à la masse $M+x$ une contribution due à l'isotopie naturelle des molécules de masse $M+x-1$. L'intensité du pic $M+x$ est donc corrigée de l'isotopie naturelle suivant :

$$I'_{M+x} = I_{M+x} - (I_{M+x-1} \times I'_{M+x-1})$$

La correction d'isotopie naturelle s'effectue alors de proche en proche de la masse la plus faible à la masse la plus grande.

Si pour la correction d'isotopie naturelle aucune approximation n'est nécessaire, trois hypothèses doivent être avancées pour effectuer la correction de fragmentation.

- a - Toutes les liaisons C-H ont la même probabilité de rupture et la probabilité de rupture d'une liaison C-D lui est proportionnelle.

La valeur de $f_{-D} = 0,77 \times f_{-H}$ a été déterminée d'après la fragmentation moyenne des butènes perdeutérés. (7).

- b - Les sensibilités des pics parents des différents deutéroisomères sont les mêmes.
- c - La probabilité de perte d'un hydrogène, de deux hydrogènes ou d'un deutérium est calculée sur une base statistique des atomes d'hydrogène ou de deutérium présents dans la molécule.

Par exemple pour une molécule $C_n H_{m-x} D_x$

la probabilité de perdre 1H est de $\frac{m-x}{m}$

la probabilité de perdre 2H de $\frac{m-x}{m} \times \left(\frac{m-x-1}{m-1}\right)$

et la probabilité de perdre 1D de $\frac{x}{m}$.

Lorsque ces trois hypothèses sont valables (ce qui est généralement le cas pour les hydrocarbures) les coefficients de fragmentations peuvent être déterminés.

Pour une perte de masse d'une unité on obtient :

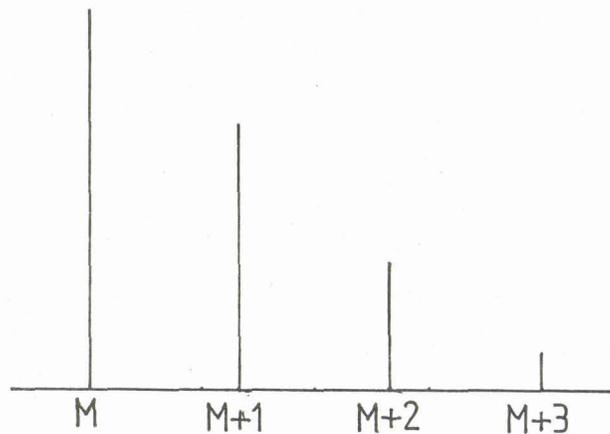
$$F_{-1} = \frac{m-x}{m} \times f_{-H}$$

et pour deux unités

$$F_{-2} = \left[\frac{m-x}{m} \times \frac{m-x-1}{m-1} \times f_{-2H} \right] + \frac{x}{m} f_{-D}$$

où f_{-H} et f_{-2H} sont les coefficients de fragmentations déterminés sur le spectre de la molécule non marquée pris dans les mêmes conditions.

La correction des contributions de fragmentation se fait alors de proche en proche de la masse la plus grande à la masse la plus faible. Le spectre résultant pour un mélange d'espèces isotopiques après les corrections d'isotopie naturelle et de fragmentation est du type :



La distribution isotopique est alors calculée en normalisant les intensités de ces différents pics. De cette distribution isotopique le nombre moyen de deutérium introduit dans la molécule i peut être obtenu :

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_{x=0}^m x \cdot d_x}{100} \quad \text{où } d_x \text{ est le pourcentage de molécules } i$$

possédant x deutériums.

Comme nous le verrons dans les résultats, des réactions d'échange ont lieu au cours de la réaction catalytique et le paramètre le plus significatif est le nombre moyen de deutérium introduit par molécule hydrogénée. Ce nombre moyen est calculé suivant :

$$\bar{n}_D = \frac{\sum_i \bar{n}_i \cdot \alpha_i}{\alpha_H}$$

où i représente le type de molécule

α_i la conversion en molécules i

α_H la conversion en produits hydrogénés.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I

- 1 - J.M. DENIS, R. NIAMAYOUA, M. VATA,
A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron Letters 21 515 (1980).
- 2 - A.A. VASILEVICH, G.P. SAPIRO, A.M. ALEKSEEV,
T.A. SEMENOVA, M.J. MARKINA, T.A. VASILEVA, O.G. BUDKINA
Kin. Catal. 16 1571 (1975).
- 3 - R.M. PEARSON
J. Catal. 23 388 (1971).
- 4 - G. WROBEL
Thèse d'Etat, Lille (1983).
- 5 - A. D'HUYSSER
Thèse d'Etat, Lille (1982).
- 6 - J.H. BEYNON
Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry,
Elsevier Publishing Company (1960).
- 7 - M.C. DIRRINGER
Thèse 3ème cycle, Strasbourg (1980).

CHAPITRE II

LOCALISATION DU DEUTÉRIUM DANS L'ISOPRÈNE

ET

LES ISOPENTÈNES PAR RMN DU PROTON

I - INTRODUCTION

Au cours des dix dernières années, les études visant à déterminer le mode d'adsorption et les mécanismes en catalyse sont plus ou moins basées sur l'emploi de molécules marquées (1, 2). Toutefois le problème le plus important dans ce type d'expérience est la localisation de l'atome traceur dans les produits de réactions. L'isotope intéressant les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation de double liaison étant le deutérium, il était nécessaire de mettre au point une méthode permettant de le localiser dans la série de l'isoprène et des isopentènes (cette série correspondant aux molécules modèles les plus petites utilisables en hydrogénation sélective des diènes).

Jusqu'à présent, les spectres de rotation étudiés par spectrométrie de microonde ont permis de localiser le deutérium dans les hydrocarbures en $C_3 - C_4$ (1). Bien que quelques tentatives aient été faites sur les pentènes, deux inconvénients majeurs écartent plus ou moins l'utilisation de la microonde.

En effet, le calcul des spectres de rotation de molécules constituées de plus d'une douzaine d'atomes s'avère extrêmement complexe et seules les molécules possédant un moment dipolaire peuvent être étudiées.

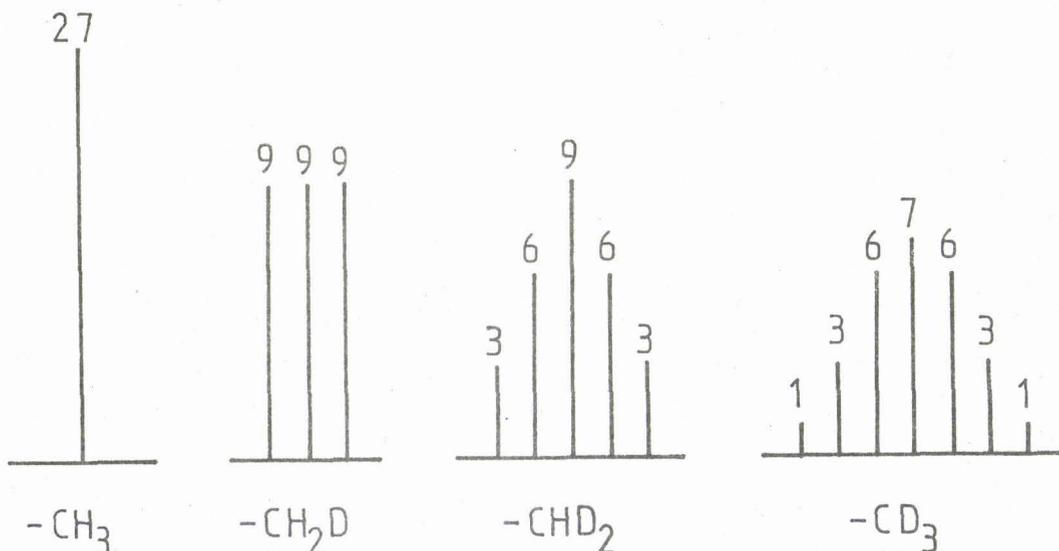
La résonance magnétique a été utilisée pour identifier des molécules pures sélectivement deutérées (2, 3) et dans un cas pour un mélange d'éthanol deutérés (4). Dans ce dernier cas un dosage quantitatif des espèces isotopiques a pu être obtenu. C'est cette méthode que nous avons choisi d'appliquer aux hydrocarbures en C_5 .

II - CHOIX DU NOYAU OBSERVÉ EN RMN.

Dans les molécules en C_5 deutérées trois noyaux peuvent être étudiés en RMN. Il s'agit du proton, du deuton et du carbone 13 en abondance naturelle.

1°) - Cas du carbone 13.

En général, chaque carbone donne une raie de même intensité et les couplages intervenant sont dues aux interactions $^{13}\text{C-H}$ et $^{13}\text{C-D}$. Les couplages à plus longue distance ($\text{H-C-}^{13}\text{C-H}$, $\text{D-C-}^{13}\text{C-H}$, etc ...) sont très faibles et ne peuvent être utilisés. De ce fait, le mélange d'espèces isotopiques est à rapprocher d'un système à noyaux isolés et l'information obtenue sur les protons et les deutons ne concerne que ceux portés par un même carbone. Par exemple, on aura pour un groupement de type CH_3 découplé du proton les spectres suivants. :



Si l'analyse de tels spectres s'avère simple, cette méthode présente plusieurs inconvénients :

- la RMN du ^{13}C en abondance naturelle est peu sensible en regard de celle du proton et nécessite par conséquent des quantités de produits plus grandes parfois difficiles à obtenir.
- l'aspect quantitatif est relativement délicat et de grandes précautions doivent être prises.

- aucun renseignement sur les deutériums portés par les carbones voisins ne peut être obtenu ce qui limite pratiquement la localisation aux molécules monodeutérées c'est à dire à celles obtenues par échange simple ou isomérisation et non aux produits d'hydrogénation.

2°) - Cas du deuton.

Bien que la littérature laisse apparaître de nombreux travaux sur la résonance du deuton, la plupart de ceux-ci mettent l'accent sur la faible sensibilité intrinsèque de ce noyau, la simplification des spectres et la position relative presque identique des centres des signaux par rapport aux spectres correspondants du proton. La résonance du deuton se produisant à une fréquence beaucoup plus faible que celle du proton, les signaux deutoniques sont moins intenses, moins structurés et plus rapprochés. La simplification de la structure hyperfine dû au manque de résolution et les très faibles valeurs des constantes de couplages entre les hydrogènes et deutériums vicinaux font que la situation est pratiquement analogue à celle du carbone 13.

Avantages :

- les spectres sont simples
- l'aspect quantitatif ne pose pas de problème
- la RMN du deuton est plus sensible que celle du carbone 13.

Inconvénients :

- la RMN du deuton ne donne pas de renseignements sur les hydrogènes ou les deutériums vicinaux ce qui limite l'analyse aux molécules monodeutérées
- le deuton est moins sensible que le proton.
- la résolution est relativement faible.

3°) - Cas du proton.

En RMN du proton la substitution isotopique provoque des changements de la raie de résonance plus importants et plus nombreux qu'en RMN du ¹³C et D. En effet, non seulement les constantes de couplage geminées (H-C-D) mais les constantes vicinales (H-C-C-H, H-C-C-D) interviennent et sont grandes en regard de la résolution (> 1 Hz pour des résolutions de l'ordre de : 0,5 Hz). Les changements de multiplicité qui en découlent

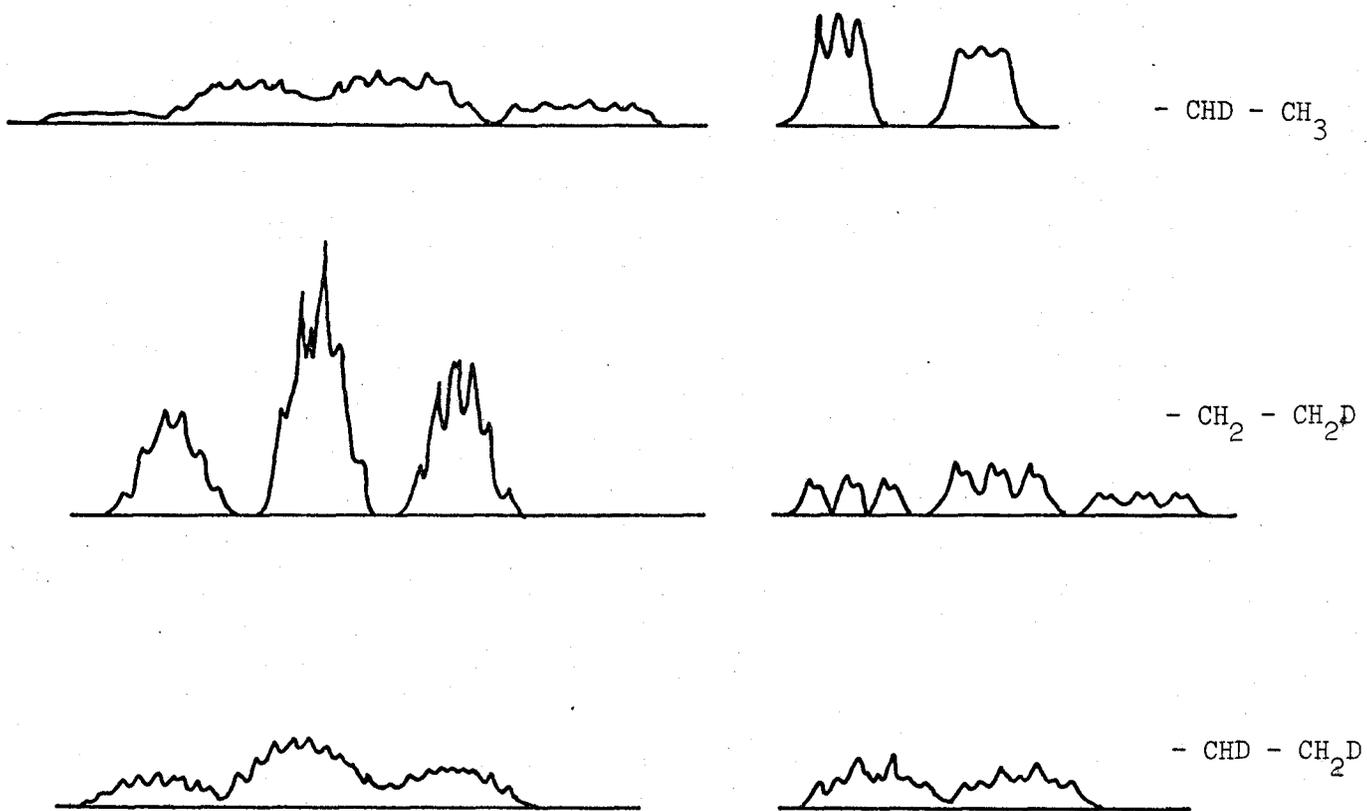


Figure 11.1 - Spectre des groupements ethyles d'éthanolés deutérés.



permettent par conséquent d'obtenir des informations sur des molécules polydeutérées. En effet, dans le cas de l'éthanol, les groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{D}$, $-\text{CHD}-\text{CH}_3$ et $-\text{CHD}-\text{CH}_2\text{D}$ conduisent à des spectres complètement différents. (Figure II.1).

L'inconvénient majeur de l'utilisation de la RMN du proton réside dans la complexité des spectres. Ce problème devient critique lorsque la résolution devient très grande en particulier pour les appareils à haut champ (200 à 400 MHz). En effet, dans ce cas les couplages à longue distance doivent être pris en considération. De ce fait, le choix d'un champ moyen (80 MHz) s'avère plus judicieux en permettant de négliger ces couplages.

En résumé, les avantages de la RMN du proton sont :

- la très grande sensibilité du proton par rapport au ^{13}C et au deutérium.
- la possibilité de déterminer la position du deutérium dans des molécules polymarquées.
- un aspect quantitatif simple.

Les inconvénients :

- une grande complexité des spectres.
- la double irradiation n'est pas utilisable car si elle simplifie les spectres, celle-ci provoque un élargissement des raies et surtout élimine des possibilités d'analyse de molécules polymarquées.

C'est donc cette dernière méthode que nous avons choisi de développer pour l'analyse des hydrocarbures en C_5 deutérés.

III - EFFETS ISOTOPIQUES DUE À LA SUBSTITUTION DU PROTON PAR LE DEUTON.

Du fait des différences de spin, de moment magnétique nucléaire et moment électrique quadrupolaire que présentent le plus souvent deux isotopes du même élément, les effets observés en résonance magnétique

nucléaire peuvent être beaucoup plus dissemblables que ceux observés pour deux éléments différents.

1°) - Effets dus aux caractéristiques nucléaires.

Les effets isotopiques primaires dépendent directement du spin (I) et du rapport gyromagnétique (γ) et sont importants. En particulier, la fréquence de résonance du deuton est 6,514 fois plus faible que celle d'un proton en position équivalente. Les signaux se trouvent rapprochés et leur multiplicité diffère puisque le spin des deux noyaux n'est pas le même. De plus, DIEHL (5) admet que les temps de relaxation transversale sont tels que :

$$\frac{T_2(D)}{T_2(H)} = \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_D} \right)^2 \frac{\eta_H}{\eta_D}$$

η_H et η_D sont les viscosités respectives des espèces hydrogénées et deutérées. Ces viscosités sont généralement voisines et les signaux du deutérium sont donc moins larges que ceux du proton. La perte de précision due au rapprochement relatif des signaux deutonique est en partie compensée par ce dernier effet.

Si on considère que les termes qui dépendent de la structure électronique sont peu modifiés par la substitution isotopique, les constantes de couplage $J(N_i, N'_i)$ et $J(N, N')$ lorsque les noyaux N et N' sont remplacés par leurs isotopes N_i et N'_i , sont reliés par (6) :

$$\frac{J(N_i, N'_i)}{J(N, N')} = \frac{\gamma_{N_i}}{\gamma_N} \cdot \frac{\gamma_{N'_i}}{\gamma_{N'}}$$

Les constantes de couplage $J(HH)$, $J(HD)$ et $J(DD)$ sont telles que :

$$\frac{J(HH)}{J(HD)} = \frac{\gamma_H}{\gamma_D} = 6,514 \quad \text{et} \quad \frac{J(HH)}{J(DD)} = \left(\frac{\gamma_H}{\gamma_D} \right)^2 = 42,43$$

La constante de couplage relative à un noyau donné pourra par conséquent être calculée si le couplage de l'un de ses isotopes est connu.

2°) - Effet isotopique sur le déplacement chimique.

Le centre d'un signal RMN correspondant à un noyau A se déplace lorsque dans son voisinage le noyau B est substitué par son isotope. Cette variation du déplacement chimique est appelé glissement isotopique que nous noterons $\Delta\sigma$.

$\Delta\sigma$ est défini par :

$$n_{\Delta\sigma} = \frac{\nu_{A(AB)} - \nu_{A(AB_i)}}{\nu_0}$$

où n représente le nombre de liaisons séparant le noyau A du noyau substitué $B \rightarrow B_i$.

L'analyse du tableau II.1 montre que le glissement chimique varie beaucoup avec le nombre de liaisons n et le nombre d'atomes substitués. De plus le glissement chimique dû au deutérium est généralement négatif. et le signal du noyau résonnant est déplacé vers les champs forts.

La complexité de l'effet de glissement isotopique n'a pas permis jusqu'à présent d'en donner une interprétation quantitative bien que la substitution $H-H \rightarrow H-D$ ait été traitée par des variations de distances intramoléculaires (16, 17).

| molécule A B _i | molécule A B | $\Delta\sigma$ | Référence |
|--|--|------------------|-----------|
| <u>H</u> - D | H - H | - 0.038 ± 0.01 | 7 |
| <u>HDO</u> | H ₂ O | - 0.030 ± 0.003 | 8 |
| <u>HDS</u> | H ₂ S | - 0.033 ± 0.003 | 9 |
| <u>CH₃D</u> | CH ₄ | - 0.019 ± 0.001 | 10 |
| <u>CH₂D₂</u> | CH ₄ | - 0.027 ± 0.003 | 10 |
| <u>CH</u> D ₃ | CH ₄ | - 0.045 ± 0.004 | 10 |
| CH ₂ = <u>CHD</u> | CH ₂ = CH ₂ | - 0.0075 | 11 |
| <u>CH₂D</u> CH | CH ₃ OH | - 0.0185 ± 0.001 | 4 |
| <u>CHD₂</u> OH | CH ₃ OH | - 0.037 ± 0.001 | 4 |
| CH ₃ CO <u>CH₂D</u> | CH ₃ CO CH ₃ | - 0.016 ± 0.003 | 12,13 |
| CH ₃ CO <u>CHD₂</u> | CH ₃ CO CH ₃ | - 0.034 ± 0.001 | 12,13 |
| CH ₃ CO CHD <u>CH₃</u> | CH ₃ CO CH ₂ CH ₃ | - 0.007 ± 0.001 | 14 |
| CH ₃ CO CD ₂ <u>CH₃</u> | CH ₃ CO CH ₂ CH ₃ | - 0.014 ± 0.001 | 14 |
| <u>CH₃</u> CDO | CH ₃ CHO | - 0.006 | 15 |



Tableau II.1 : Glissements isotopiques observés dans quelques molécules organiques.

Toutefois, un certain nombre de règles a pu être établi : (4b) et le glissement isotopique est plus important :

- lorsque la substitution est plus proche
- lorsque le nombre de substitutions effectuées augmente, le glissement isotopique est à peu près proportionnel au nombre de substitution
- en fonction de la position de la substitution
- en fonction de la géométrie initiale de la molécule concernée par la substitution et de l'état d'hybridation des atomes transmettant l'effet. Le caractère s de l'hybridation transmettant l'effet diminue le glissement isotopique.

3°) - Effets isotopiques sur les constantes de couplage.

D'après la théorie (4), une faible diminution de la constante de couplage entre deux noyaux donnés devrait être observée lors de la substitution d'un voisin par un isotope plus lourd. Expérimentalement la valeur des constantes de couplage reste inchangée, la diminution étant trop faible par rapport aux erreurs expérimentales.

Les auteurs concluent généralement à l'absence d'effet isotopique secondaire sur ces couplages bien que quelques exemples contraires aient été signalés (5, 18).

4°) - Effet isotopique sur la largeur de raie.

Le traitement classique développé par BLOCH (19) montre que pour une faible amplitude du champ, la largeur de raie est inversement proportionnelle au temps de relaxation transversale T_2 . Chaque effet susceptible de modifier les temps de relaxation entraîne par conséquent une variation de la largeur de raie. Le deuton dont le spin est de 1, possède un moment électrique quadrupolaire car la distribution des charges nucléaires n'a pas une symétrie sphérique mais une symétrie sphéroïdale. L'interaction quadrupolaire du gradient du champ électrique à l'endroit du noyau provoque une diminution du temps de relaxation transversale. La substitution du proton par le deuton entraîne par conséquent un élargissement des raies de résonance. Si pour certains isotopes, le spectre peut ne plus être discernable du bruit de fond, dans le cas des hydrocarbures partiellement deutérés, cet effet reste faible.

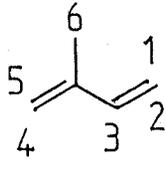
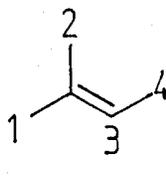
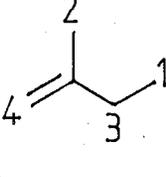
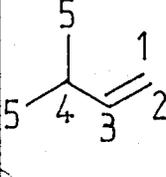
| Molécule | Déplacement chimique ppm | Multiplicité apparente | constantes de couplage Hz | |
|---|--|---|---|---|
|  | $\sigma_1 = 5.220$ $\sigma_2 = 5.112$ $\sigma_3 = 6.490$ $\sigma_4 = 5.035$ $\sigma_5 = 5.023$ $\sigma_6 = 1.884$ | quadruplet à structure hyperfine quadruplet singulet très élargi asymétrique triplet | $J_{12} = 1.161$ $J_{13} = 17.363$ $J_{14} = 0.663$ $J_{15} = 0.663$ $J_{16} = -0.061$ $J_{23} = 10.457$ $J_{24} = 0.823$ | $J_{25} = 0.823$ $J_{26} = -0.200$ $J_{34} = -0.390$ $J_{35} = -0.390$ $J_{36} = -0.310$ $J_{45} = -0.550$ $J_{46} = -1.011$ $J_{56} = -1.011$ |
|  | $\sigma_1 = 1.664$... $\sigma_2 = 1.730$ $\sigma_3 = 5.226$ $\sigma_4 = 1.614$ | singulet très large doublet mal résolu quadruplet à structure hyperfine doublet très large | $J_{12} = -1.268$ $J_{13} = -0.874$ $J_{14} = 0.554$ $J_{23} = -1.974$ | $J_{24} = 1.313$ $J_{34} = 6.975$ |
|  | $\sigma_1 = 1.052$ $\sigma_2 = 1.757$ $\sigma_3 = 2.047$ $\sigma_4 = 4.705$ | triplet à structure hyperfine triplet quadruplet sextuplet | $J_{12} = 0.131$ $J_{13} = 7.500$ $J_{14} = 0.154$ $J_{23} = 0.318$ | $J_{24} = -1.347$ $J_{25} = -1.083$ |
|  | $\sigma_1 = 4.985$ $\sigma_2 = 4.904$ $\sigma_3 = 5.845$ $\sigma_4 = 2.315$ $\sigma_5 = 1.023$ | doublet à structure hyperfine doublet à structure hyperfine octuplet septuplet doublet | $J_{12} = -1.929$ $J_{13} = 17.351$ $J_{14} = 1.265$ $J_{15} = 0.100$ $J_{23} = 10.290$ | $J_{24} = 0.766$ $J_{25} = 0.169$ $J_{34} = 6.348$ $J_{35} = 0.029$ $J_{45} = 6.626$ |

Tableau II.2. Identification et détermination des paramètres des spectres RMN de l'isoprène et des isopentènes.

IV - MODIFICATION ET DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DES SPECTRES DES HYDROCARBURES EN C₅

1°) - Molécules non deutérées.

Les spectres de l'isoprène et des trois isopentènes sont bien connus et les différentes raies observées peuvent être attribuées sans ambiguïté. Toutefois la totalité des constantes de couplage ne peut être obtenue directement et seul l'emploi d'un programme de simulation des spectres permet de résoudre ce problème.

Nous avons pour cela utilisé le programme PANIC 80 proposé par BRUCKER qui est une version du LACCOON III.

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau II.2.

2°) - Molécules deutérées.

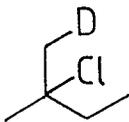
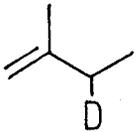
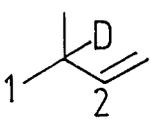
L'obtention de la totalité des spectres et des paramètres spectraux des molécules sélectivement deutérées est pratiquement impossible (plusieurs dizaines d'espèces isotopiques). En conséquence il nous est apparu plus intéressant de quantifier à l'aide de quelques molécules modèles les effets isotopiques dus à la substitution par le deutérium.

En utilisant les propriétés énoncées précédemment (§. II) il est possible d'obtenir les paramètres spectraux des différentes espèces isotopiques.

a) Le glissement chimique.

Le tableau II-3 résume les différentes valeurs observées pour les glissements chimiques geminés et vicinaux. Nous constatons :

- qu'une valeur de -0,018 ppm est observé pour un groupement - CH₂D ou CHD (carbone Sp³) et de - 0,007 ppm pour un groupement $\text{C} = \text{CHD}$.
- que dans les groupes saturés la valeur des glissements chimiques vicinaux est de - 0,013 ppm sauf lorsque le deutérium est porté par un carbone tertiaire où la valeur est de - 0,008 ppm.

| Molécule | Glissement chimique géméné en ppm | Glissement chimique vicinal en ppm | Référence |
|---|---|--|-----------|
|  | - 0.018 | - | a |
| $\text{CHD}_2 - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix}$ | - 0.034 | - | (20) |
| $\text{CH}_2\text{D} - \text{OH}$ | - 0.012 | - | (4) |
| $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{D}$ | - 0.016 | - | (13) |
| CH_3D | - 0.024 | - | (10) |
| $\text{CH}_2\text{D} - \text{COOH}$ | - 0.027 | - | (21) |
| $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{OH}$ | - 0.018 | - 0.008 | (4) |
| $\text{Ø} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{D}$ | - 0.018 | - 0.013 | a |
|  | - 0.018 | - 0.013 | a |
| $\text{CH}_3 - \text{CHD} - \text{OH}$ | - 0.018 | - 0.004 | (4) |
| $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHD} - \text{CH}_3$ | - 0.018 | - 0.007 | (14) |
|  | - | 1 = - 0.008 2 = - 0.0055 | b |
| $(\text{CH}_3)_3 \text{CD}$ | - | - 0.009 | (15) |
| $\text{Ø} - \underset{\text{b}}{\text{C}} = \text{CH}_2$ | - | - 0.006 | (22) |
| $\text{CH}_2 = \text{CHD}$ | - 0.007 | - 0.007 | (11) |

a) Produit obtenu par synthèse.

b) Produit obtenu au cours de la réaction catalytique.

Tableau II.3.



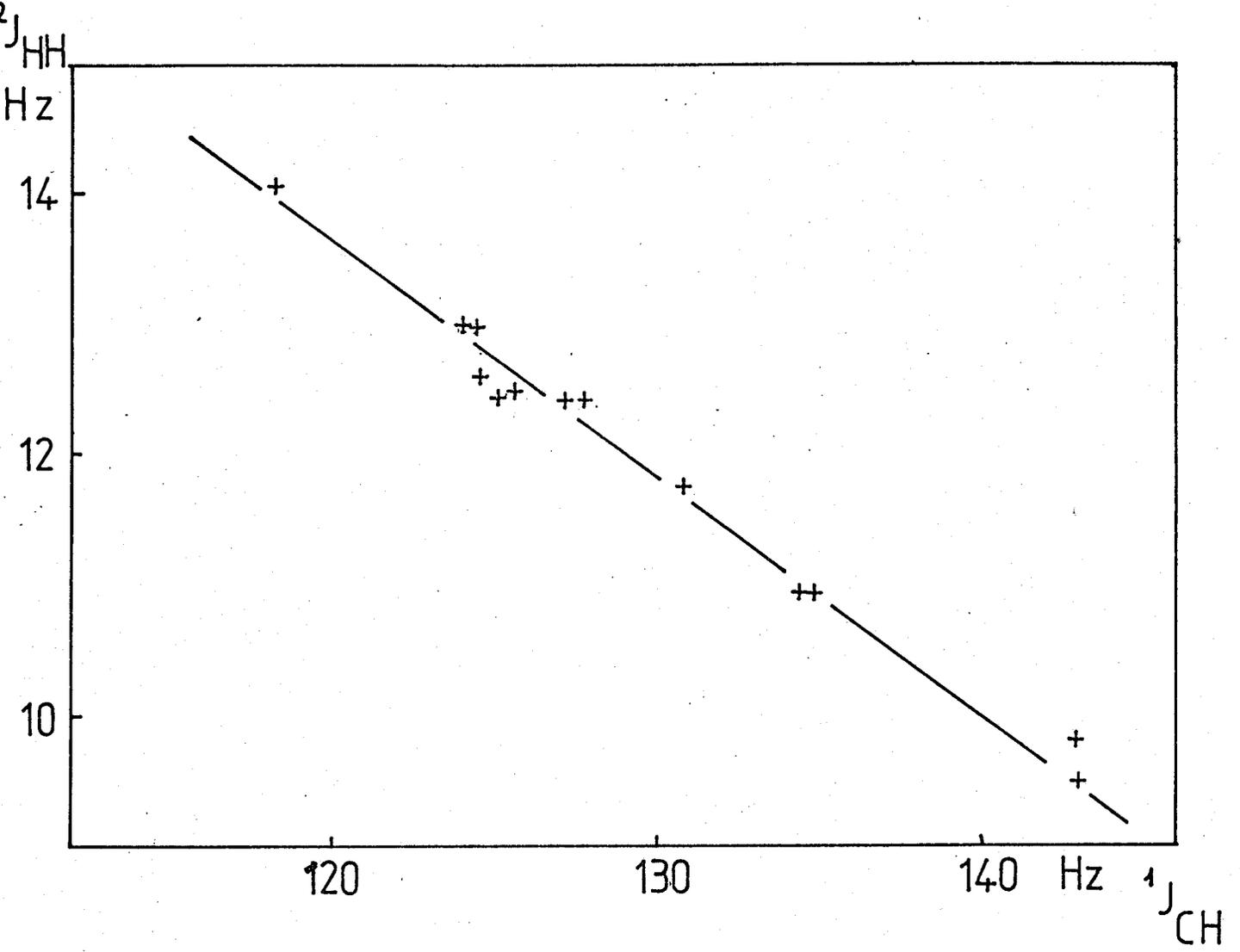


Figure II.1. Corrélation entre $^2J_{HH}$ et $^1J_{13CH}$ (20).



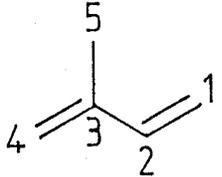
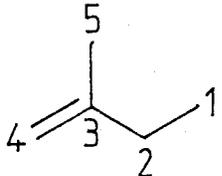
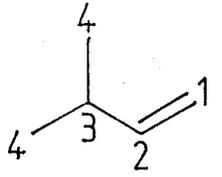
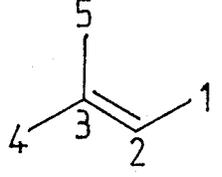
| Molécule | $^1J_{CH}$ en Hz | $^2J_{HH}$ en Hz | $^2J_{HD}$ en Hz |
|---|--|------------------------------------|---------------------------------|
|  | C_1 156.25 C_4 155.03 C_5 123.05 C_2 132.82 | - - - 13.05 - | - - - 2.00 - |
|  | C_1 124.25 C_2 120.00 C_4 153.75 C_5 125.50 | - 12.85 - 13.70 - - 12.65 | - 1.97 - 2.10 - - 1.94 |
|  | C_1 156.27 C_2 152.59 C_3 124.00 C_4 124.00 | - - - - 12.90 | - - - - 1.98 |
|  | C_1 124.00 C_2 152.30 C_4 124.00 C_5 122.00 | - 12.90 - - 12.90 - 13.30 | - 1.98 - - 1.98 - 2.04 |

Tableau II.4. Détermination des $^2J_{HH}$ à partir des $^1J_{CH}$.



- que dans les systèmes vinyliques, les valeurs sont plus faibles et que - 0,006 ppm constitue une bonne approximation aussi bien pour les glissements chimiques géminés que vicinaux.

b) Les constantes de couplages.

Si toutes les constantes de couplage vicinal peuvent être déterminées à l'aide du rapport γ_H/γ_D , le problème le plus important est l'obtention des constantes de couplage géminés (${}^2J_{HH}$ ou ${}^2J_{HD}$). Deux méthodes peuvent être utilisées :

- selon LACEY et al. (20), il existe pour les groupements alkyles saturés une corrélation entre les constantes de couplage ${}^{13}C-H$ et les constantes de couplage H-C-H. (Figure II-1).
- La synthèse de molécules sélectivement deutérées permet d'obtenir directement les constantes J_{H-C-D} .

Nous avons résumé les valeurs obtenues par les deux méthodes respectivement dans les tableaux II.4 et II.5.

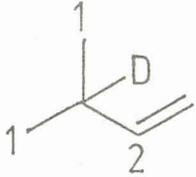
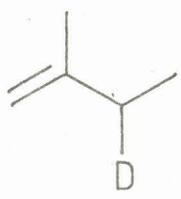
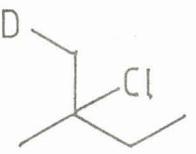
Nous constatons pour les constantes de couplage géminé que les valeurs obtenues à partir des deux méthodes sont en bon accord et que

- pour les groupements méthyles ($-CH_3$) ${}^2J_{HD} = 1,95 \pm 0,05$ Hz
- pour les groupements méthylènes ($-CH_2$)
 ${}^2J_{HD} = 2,15 \pm 0,05$ Hz.

Par ailleurs les valeurs des ${}^3J_{HD}$ obtenues dans le tableau II.5 sont en bon accord avec celles que l'on obtient en utilisant le rapport γ_H/γ_D (l'écart maximum est de 3 %).

3°) - Calcul des spectres étalons.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la totalité des paramètres des molécules deutérées peut être obtenue essentiellement

| Molécule | ${}^2J_{HD}$ en Hz | ${}^3J_{HD}$ en Hz | Référence |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------|
|  | - | (1) 1.01 (2) 0.95 | a |
|  | 2.2 ± 0.1 | 1.15 | b |
|  | 1.83 | - | b |
| $\phi\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{D}$ | 2.00 | 1.10 | b |
| $\text{CHD}_2\text{-C}\equiv$ | 1.92 | - | (20) |
| $\text{CH}_2\text{D-CH}_2\text{OH}$ | 1.91 | 1.01 | (4) |
| $\text{CH}_3\text{-CHD-OH}$ | 1.91 | 1.01 | (4) |

a) Produit obtenu au cours de la réaction catalytique.

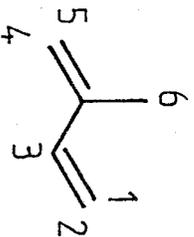
b) Produit obtenu par synthèse.

Tableau II.5. Valeur des constantes J_{HD} .



par variation des paramètres de la molécule légère. Nous avons résumé dans les tableaux II.6, 7, 8 et 9 les variations utilisées pour les différentes espèces isotopiques. La connaissance de ces paramètres permet par conséquent de calculer les transitions du spectre des différentes espèces isotopiques à l'aide du programme de simulation (PANIC 80). Pour des raisons de capacité de la mémoire du calculateur, les molécules du type $C_n H_{m-x} D_x$ sont traitées initialement comme la molécule hypothétique $C_n H_{m-x}$. Les couplages avec les deutériums sont traités ultérieurement à l'aide d'une approximation X c'est à dire en couplage de premier ordre. De plus, le nombre de transitions obtenues par le calcul étant trop important (plusieurs centaines), il est nécessaire de les regrouper en transitions caractéristiques. Un calcul simple basé sur la convolution de trois raies Lorentziennes de même intensité centrées sur les deux bornes et le centre d'un intervalle de largeur a , montre dans ce cas extrême que si la largeur à mi-hauteur L vérifie la relation $L \geq 3a$, la forme de la raie convoluée n'est pas modifiée et que l'erreur commise sur son intensité est inférieure à 3 %. Les transitions calculées ont donc été regroupées pour des domaines de largeur inférieure à 0,2 Hz. Le nombre de transitions pour chaque espèce isotopique a pu être ramené à quelques dizaines. Les spectres sont ensuite obtenus par une convolution associant à chaque transition une raie Lorentzienne. Cet ensemble de spectres constitue les spectres étalons nécessaires à la détermination de la distribution isotopique. Les figures II.2, 3, 4 et 5 représentent ces spectres et montrent bien les importantes modifications dues à la substitution isotopique.

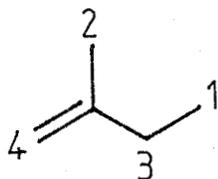
Tableau II.6. Modification des paramètres de ¹H isoprène par les substitutions isotopiques.



| Molécule | Glissement chimique en ppm | Constante de couplage en Hz |
|----------|---|---|
| | $\Delta\sigma_2 = \Delta\sigma_3 = -0,006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{13}^{DH} = 2.667$ $J_{12}^{DH} = 1.775$ |
| | $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_3 = -0,006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{23}^{DH} = 1.706$ $J_{12}^{DH} = 1.775$ |
| | $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2 = -0,006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{13}^{HD} = 2.67$ $J_{23}^{HD} = 1.58$ |
| | $\Delta\sigma_5 = -0,006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{45}^{DH} = -0.100$ $J_{14}^{HD} = J_{24}^{HD} = 0.100$ |
| | $\Delta\sigma_4 = -0,006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{45}^{HD} = -0.100$ $J_{15}^{HD} = J_{25}^{HD} = 0.100$ |
| | $\Delta\sigma_6 = -0,018$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{66}^{HD} = -2,00$ $J_{46}^{HD} = J_{56}^{HD} = -0,16$ |

BUS
LIFE

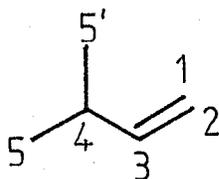
Tableau II.7. Modification des paramètres du méthyl-2-butène-1 par la substitution isotopique.



| Molécule | Déplacement chimique en ppm | Constante de couplage en Hz |
|----------|---|---|
| | $\Delta\sigma_1 = -0.013$ $\Delta\sigma_3 = -0.018$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{13}^{HD} = 1.15$ $J_{33}^{HD} = -2.20$ |
| | $\Delta\sigma_1 = -0.018$ $\Delta\sigma_3 = -0.013$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{13}^{DH} = 1.15$ $J_{11}^{HD} = -2.00$ |
| | $\Delta\sigma_4 = -0.006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{44}^{HD} = -0.30$ $J_{34}^{HD} = -0.20$ $J_{24}^{HD} = -0.16$ |
| | $\Delta\sigma_2 = -0.018$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{22}^{HD} = -2.00$ $J_{24}^{HD} = -0.16$ $J_{34}^{HD} = -0.20$ |



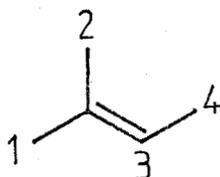
Tableau II.8. Modifications des paramètres du methyl-3-butène-1 par la substitution isotopique.



| Molécule | glissement chimique en ppm | Constante de couplage en Hz |
|----------|--|---|
| | $\Delta\sigma_2 = \Delta\sigma_3 = -0.006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{12}^{DH} = -0.30$ $J_{13}^{DH} = 2.67$ $J_{14}^{DH} = 0.20$ |
| | $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_3 = -0.006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{12}^{HD} = -0.30$ $J_{23}^{DH} = 1.58$ $J_{24}^{DH} = 0.10$ |
| | $\Delta\sigma_2 = \Delta\sigma_3 = -0.006$ $\Delta\sigma_4 = -0.006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{13}^{HD} = 2.66$ $J_{23}^{HD} = 1.58$ $J_{34}^{DH} = 0.98$ |
| | $\Delta\sigma_5 = -0.008$ $\Delta\sigma_3 = -0.006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{45}^{DH} = 1.01$ $J_{34}^{HD} = 0.95$ |
| | $\Delta\sigma_{5'} = -0.018$ $\Delta\sigma_4 = -0.008$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{5'5'}^{DH} = -2.00$ $J_{45}^{HD} = 1.02$ |

BUS
LILLE

Tableau II.9. Modification des paramètres du méthyl-2-butène-2 par la substitution isotopique.



| Molécule | glissement chimique en ppm | constante de couplage en Hz |
|----------|---|---|
| | $\Delta\sigma_1 = -0.018$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{11}^{HD} = -2.00$ $J_{12}^{DH} = 0.20$ |
| | $\Delta\sigma_2 = -0.018$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{22}^{HD} = -2.00$ $J_{12}^{HD} = 0.20$ |
| | $\Delta\sigma_4 = -0.006$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{13}^{HD} = 0.13$ $J_{23}^{HD} = 0.30$ $J_{34}^{DH} = 1.07$ |
| | $\Delta\sigma_3 = -0.006$ $\Delta\sigma_4 = -0.018$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{34}^{HD} = 1.07$ $J_{44}^{HD} = -2.00$ |
| | $\Delta\sigma_4 = -0.024$ autres $\Delta\sigma = 0$ | $J_{44}^{HD} = -2.00$ $J_{34}^{DH} = 1.07$ $J_{13}^{HD} = 0.13$ $J_{23}^{HD} = 0.30$ |



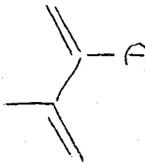
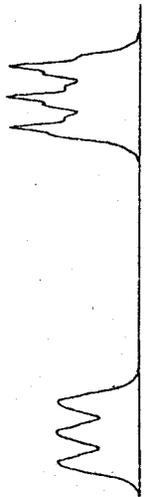
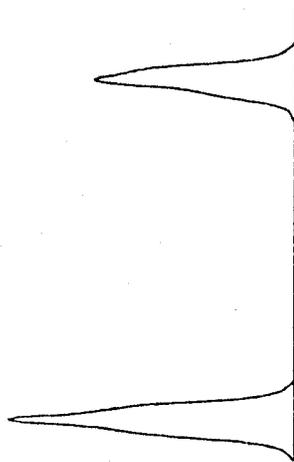
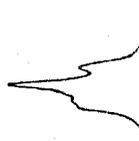
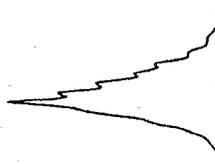
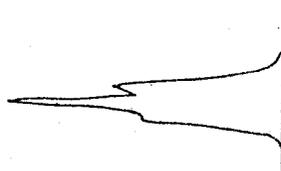
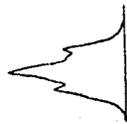
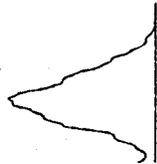
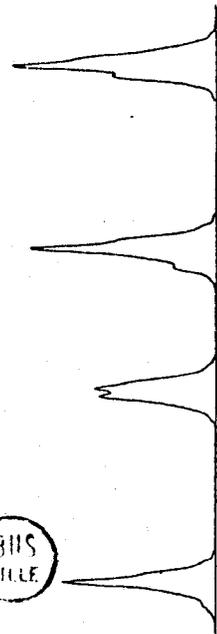
massifs A x 10

massifs B x 10

massif C x 4

massif D x 1

BIIS
LILLE



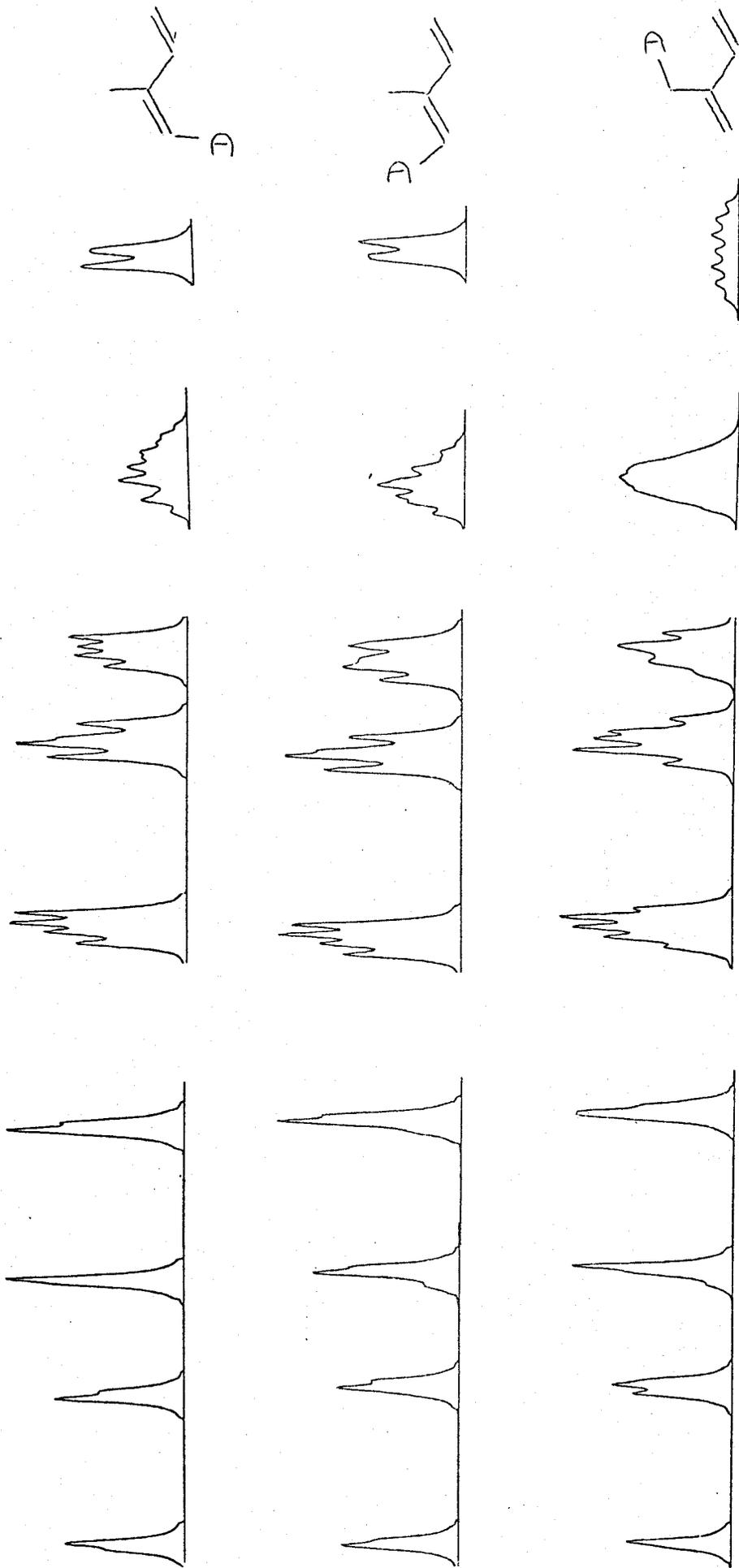


Figure II.2. Evolution des spectres des isoprènes deutérés.



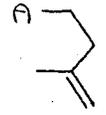
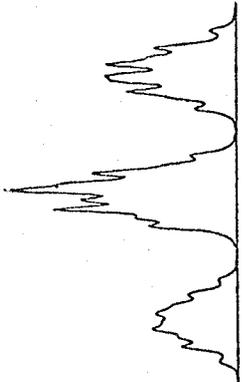
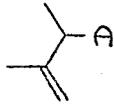
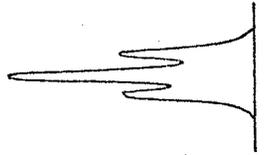
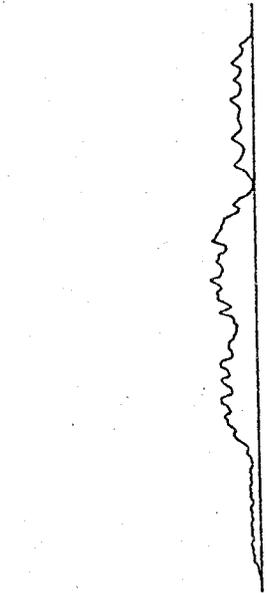
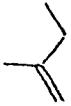
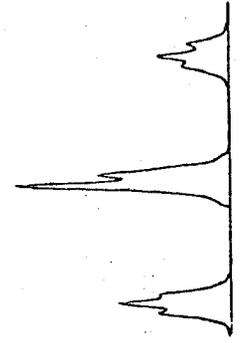
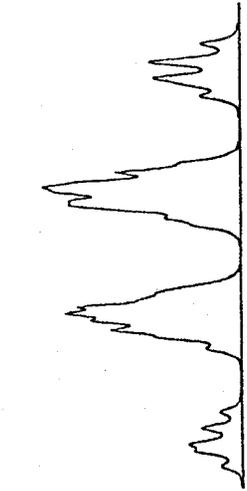


massif A x 1

massif B x 4

massif C x 1

massif D x 1



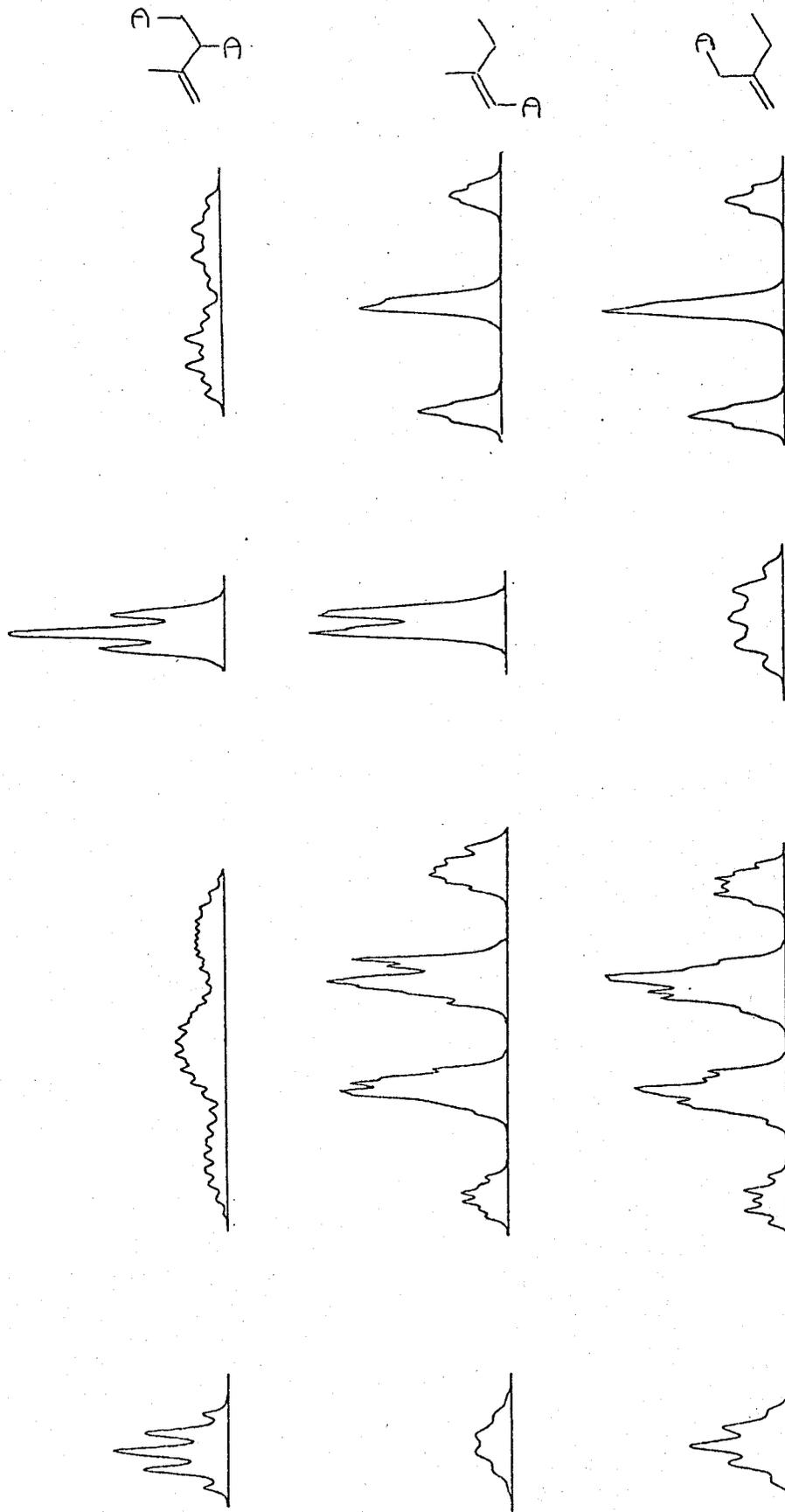


Figure II.3. Evolution des spectres des methyl-2-butène-1 - deutérés.

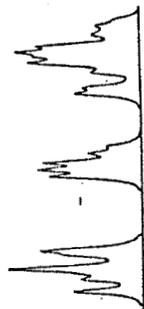


BUS LILLE

massifs A x 10



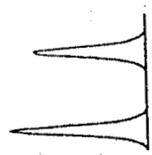
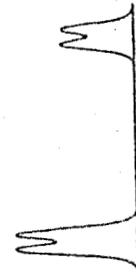
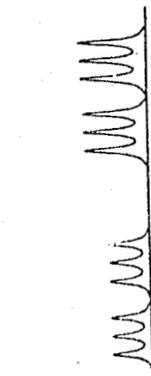
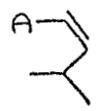
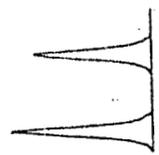
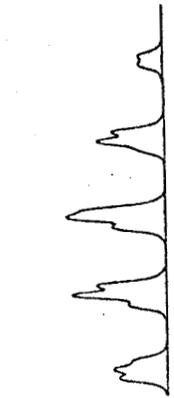
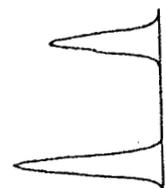
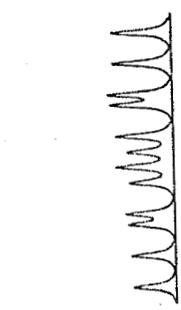
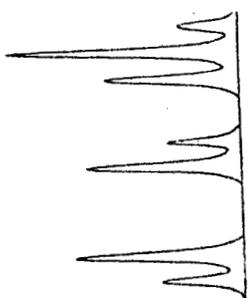
massifs B x 10



massifs C x 15



massifs D x 1



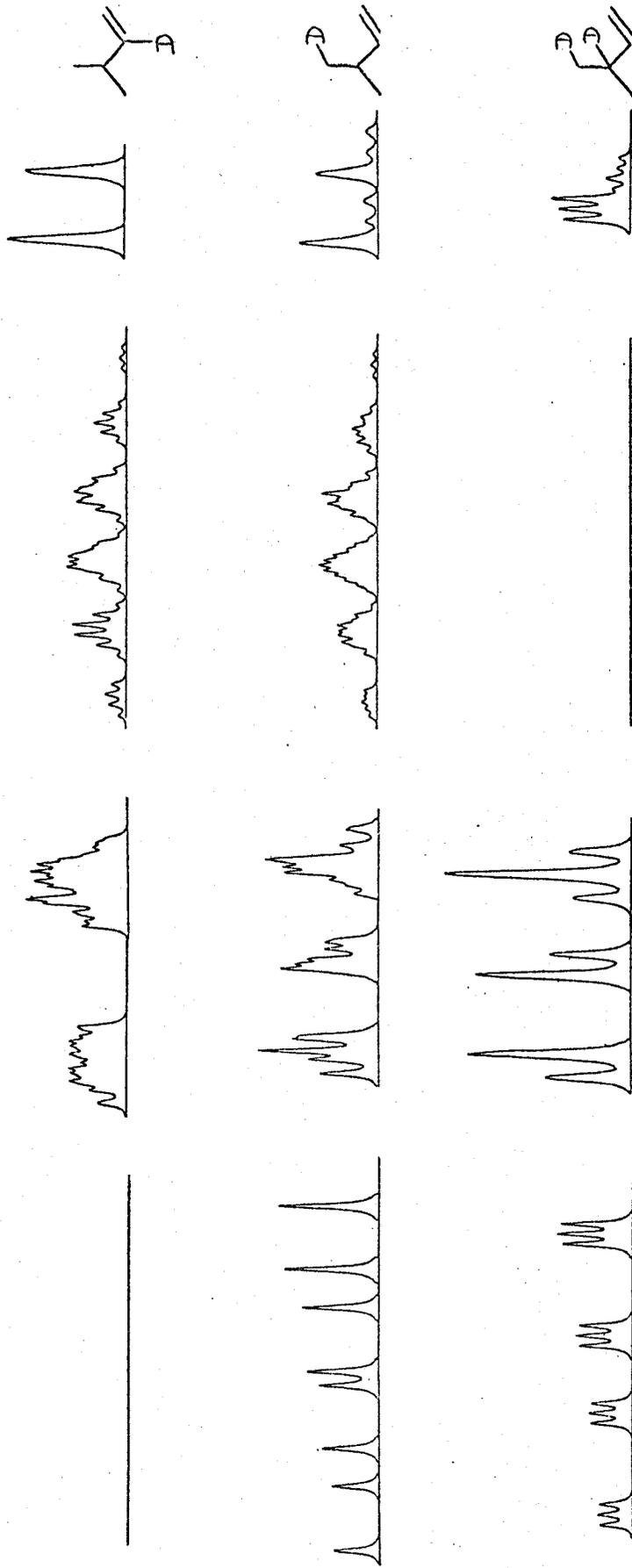


Figure II.4. Evolution des spectres des methyl-3-butènes-1 deutérés.



massif A $\times 1$

massif B $\times 10$

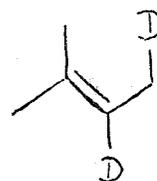
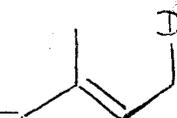
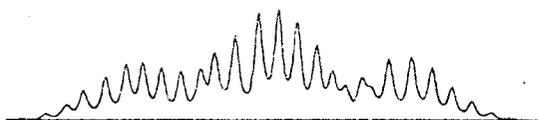
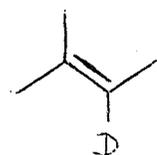
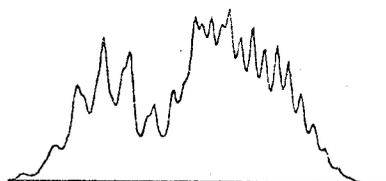
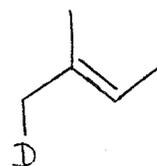
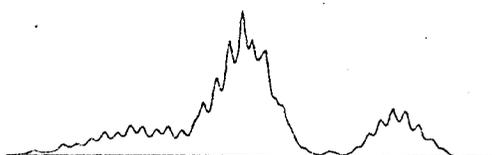
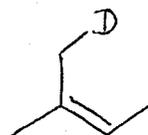
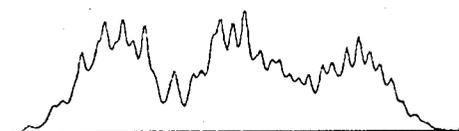
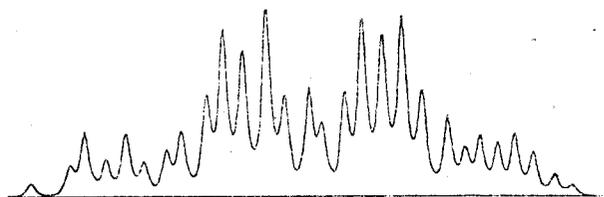
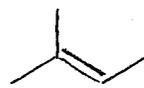
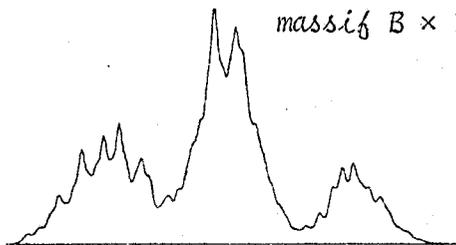
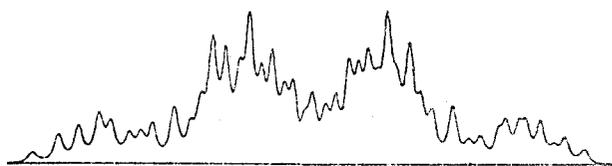


Figure 11.5. Evolution des spectres des methyl-2-butène-2 deutérés.

V - DÉTERMINATION DE LA DISTRIBUTION ISOTOPIQUE.

1°) - Calcul des fractions molaires des espèces isotopiques.

Le spectre RMN d'un mélange d'espèces isotopiques résulte d'une combinaison linéaire des spectres de chacune de ces espèces. Ainsi pour tout point du spectre, nous pouvons écrire :

$$I_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^M \alpha_i I_i$$

où I_{exp} est l'intensité à une fréquence donnée d'un point du spectre expérimental.

I_i l'intensité à cette même fréquence du point du spectre étalon de l'espèce i .

α_i la fraction molaire de l'espèce i .

On obtient par conséquent un système d'équations linéaires surdimensionné dont les solutions α_i peuvent être obtenues par la méthode des moindres carrés (23, 24).

En considérant qu'il n'existe pas d'erreur systématique on peut écrire pour toute fréquence n :

$$e_n = I_n^{\text{exp}} - I_n^{\text{cal}}$$

Les résidus e_n représentent le terme d'erreurs pour chaque fréquence n et les I_n^{exp} , I_n^{cal} les intensités expérimentale et calculée.

Le principe de la résolution par moindres carrés permet d'obtenir une meilleure estimation des α_i en minimisant la quantité

$$S = \sum_{n=1}^N \frac{e_n^2}{\text{VAR}(e_n)} = \sum_{n=1}^N P_n \left(I_n^{\text{exp}} - \sum_{i=1}^M \alpha_i I_{i,n} \right)^2$$

Dans le cas simple que nous nous sommes fixé (23), on a

$$\text{VAR}(e_n) = \text{VAR}(I_n^{\text{exp}}) = I_n^{\text{exp}}$$

et

$$P_n = \text{VAR}(e_n) \text{ ou } P_n = 1.$$

P_n est un terme dit de pondération du système d'équation.

Pour minimiser S on écrit :

$$\frac{\delta S}{\delta \alpha_i} = 0$$

soit :

$$\frac{\delta S}{\delta \alpha_i} = -2 \left[\underbrace{\sum_{n=1}^N P_n I_n^{\text{exp}} \cdot I_{i,n}}_{A^t P Y} - \underbrace{\sum_{n=1}^N (P_n I_{i,n} \sum_{i=1}^M \alpha_i I_{i,n})}_{A^t P A X} \right] = 0$$

que l'on identifie à $A^t P Y$ et $A^t P A X$

avec

A matrice (N,M) des spectres étalons, A^t sa transposée
 Y vecteur (N) des intensités expérimentales I_n^{exp}

P matrice diagonale (N,N) de pondération

X vecteur (M) solution contenant les α_i cherchés.

On a finalement

$$X = (A^t P A)^{-1} A^t P Y.$$

2°) - Choix des critères de validité du calcul.

Deux critères ont été généralement utilisés :

a) l'écart type des différences (24, 25) soit

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_n e_n}{N}}$$

b) le résidu quadratique moyen normalisé (24, 25) défini par

$$X^2 = \frac{S}{N-M} = \frac{1}{N-M} \sum_{n=1}^N \frac{e_n^2}{\text{VAR}(e_n)}$$

Cette grandeur est couramment utilisée comme critère pour juger du bon ajustement effectué et donc de la crédibilité de la solution (26, 27).

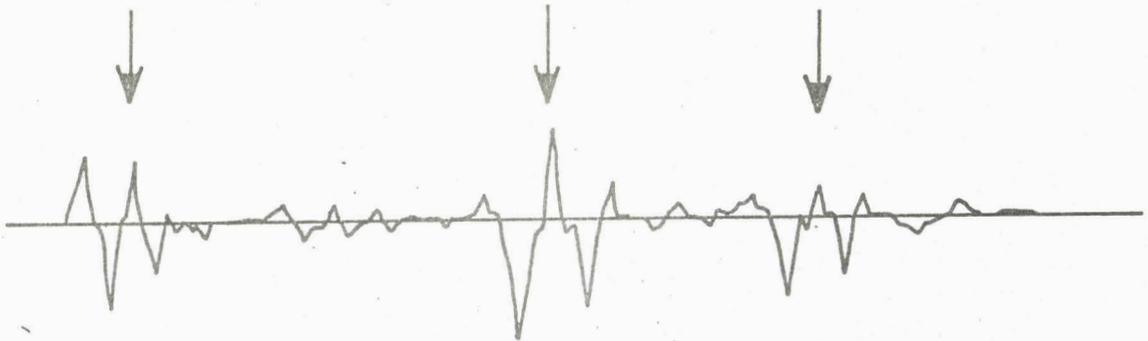
Dans la pratique il est plus commode d'utiliser le rapport $R = \frac{X^2}{N-M}$ lorsque le terme $N-M$ est relativement grand. En présence d'erreurs purement statistiques, R doit tendre vers 1. S'il est nettement supérieur à l'unité, cela signifie que le spectre calculé ne contient pas toutes les espèces isotopiques de la molécule analysée.

D'autre part, en calculant la matrice $C = X^2(A^tPA)^{-1}$ on obtient par les termes latéraux de C , la covariance des étalons. Ces termes doivent être les plus petits possibles si l'hypothèse d'indépendance des variables est respectée. Les termes diagonaux permettent de calculer la variance des α_i donc leur écart type (28, 29, 30)

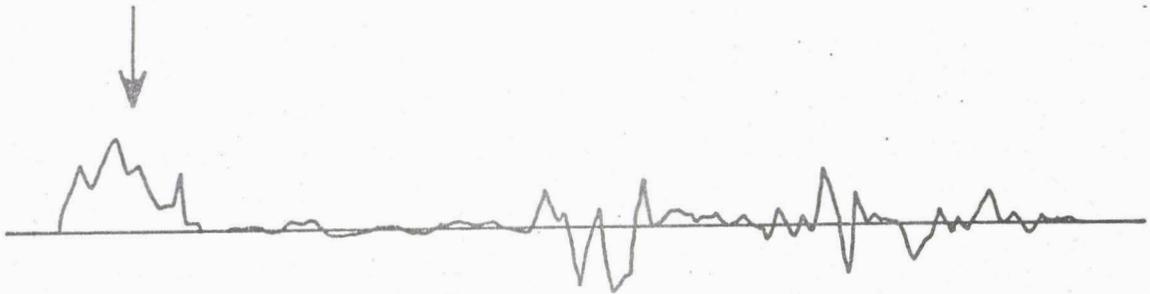
$$\sigma_{\alpha_i} = \sqrt{C_{jj}} \quad (29, 30, 31)$$



a) Cas d'un décalage de fréquence.



b) Cas d'une largeur de raie trop faible.



c) Cas de la présence d'un produit non pris en compte



Figure 11.6. Anomalies observées dans les courbes de résidus.

3°) - Intérêt de la courbe des résidus (32).

L'examen de la courbe des résidus permet de juger visuellement de la valeur de l'estimation puisque les valeurs de X^2 , R et σ ne donne aucun renseignement sur l'origine éventuelle d'une anomalie. L'absence d'une dispersion aléatoire de part et d'autre du zéro est la preuve de l'existence d'une erreur systématique.

Sur la figure II.6 sont représentées les anomalies les plus fréquentes. Le décalage de fréquence entre le spectre calculé et le spectre expérimental est caractérisé par une grande oscillation (a) une mauvaise largeur de raies par deux minima encadrant un maximum plus ou moins symétriquement (ou l'inverse) (b) et la non prise en compte d'un produit par un lobe positif (c). (fig II.6).

La courbe des résidus a permis par conséquent de mettre en évidence la nécessité d'ajuster deux paramètres non linéaires qui sont le décalage de fréquence et la largeur de raie.

4°) Réduction du décalage en fréquence et ajustement de la largeur de raie.

La réduction du décalage en fréquence est effectuée après avoir calculé la différence entre les abscisses expérimentales et calculées pour un maximum caractéristique du spectre. Afin d'améliorer la résolution et de pouvoir réaliser une correction, une convolution dont le pas en fréquence a été réduit, est réalisée au voisinage du sommet calculé. Le décalage ainsi obtenu est ensuite étendu à l'ensemble du spectre.

Notons toutefois que la mesure des décalages en fréquence par massifs a permis d'améliorer la précision des paramètres des molécules étalons.

La correction de la largeur de raie est plus complexe à effectuer.

Sachant qu'une raie de forme Lorentzienne est définie par l'équation

$$Y = \frac{Y_0}{1 + [(2(X-X_0)/\Delta_{1/2})]^2}, \text{ pour toute valeur } X \neq X_0 \text{ on obtient une rela-}$$

tion entre la largeur de raie et l'ordonnée à mi-hauteur, soit

$$\Delta_{1/2} = 2|X-X_0| \left(\frac{Y_0}{Y} - 1\right)^{1/2}$$

En calculant la dérivée partielle par rapport à Y, on obtient une relation permettant de connaître la variation de $\Delta_{1/2}$ connaissant celle de Y.

$$\delta\Delta = \left[|X - X_0| \frac{Y_0}{Y^2} \cdot \left(\frac{Y_0}{Y} - 1\right)^{-3/2}\right] \cdot \delta Y$$

Toutefois dans le cas du spectre expérimental, les raies observées correspondent à la convolution de plusieurs Lorentziennes de centres voisins. L'ordonnée Y_R résultante de cette convolution peut s'écrire :

$$Y_R = \alpha_1 \frac{Y_{01}}{1 + \frac{4}{\Delta^2} (X-X_0)^2} + \frac{\alpha_2 Y_{02}}{1 + \frac{4}{\Delta^2} (X-X_0)^2} \cdot \left[1 - \frac{2\delta X_0}{(X-X_0)} + \frac{\delta X_0^2}{(X-X_0)^2} \right]$$

où δX_0 représente la différence de fréquence entre les deux Lorentziennes.

Le pic résultant pourra être assimilé à une seule Lorentzienne si le calcul est effectué pour une valeur de X telle que $(X-X_0)$ soit grand par rapport à δX_0 . Dans ce cas en effet le terme entre crochet tend vers 1.

On a donc intérêt à choisir des points les plus éloignés possibles de la position du sommet choisi. Toutefois les traînes des pics sont relativement perturbées par le bruit de fond dû à l'appareil de RMN et expérimentalement une limite inférieure de 1/5 de l'intensité maximale de la raie a été imposée pour le choix des points utilisés dans le calcul. Enfin, l'erreur introduite par le réglage de la phase du spectromètre RMN (dissymétrie de la raie) a été compensée en utilisant une valeur moyenne de la correction en Δ trouvée pour des points situés de part et d'autre du sommet.

Nous avons représenté sur les figures II.7 et II.8, les variations des coefficients calculés (α_i) et de l'écart type en fonction des variations de décalage de fréquence et de largeur de raie.

5°) - Résultats obtenus.

Sur la figure II.9 sont représentés les spectres calculés et expérimentaux dans le cas du méthyl-2-butène-1 ainsi que la courbe des résidus.

L'obtention des différentes espèces isotopiques permet de calculer la distribution en nombre de deutériums dans les molécules (d_0 à d_n) et la comparaison de la distribution obtenue par RMN a été effectuée avec celle obtenue par spectrométrie de masse pour plusieurs échantillons. L'écart entre les différentes valeurs est en général inférieur à 10 % à l'exception du méthyl-2-butène-2 où le manque de structure hyperfine conduit à de plus grandes imprécisions sur les coefficients. Cet écart de 10 % est du même ordre que celui obtenu sur deux expériences identiques par la spectrométrie de masse.

1.a.

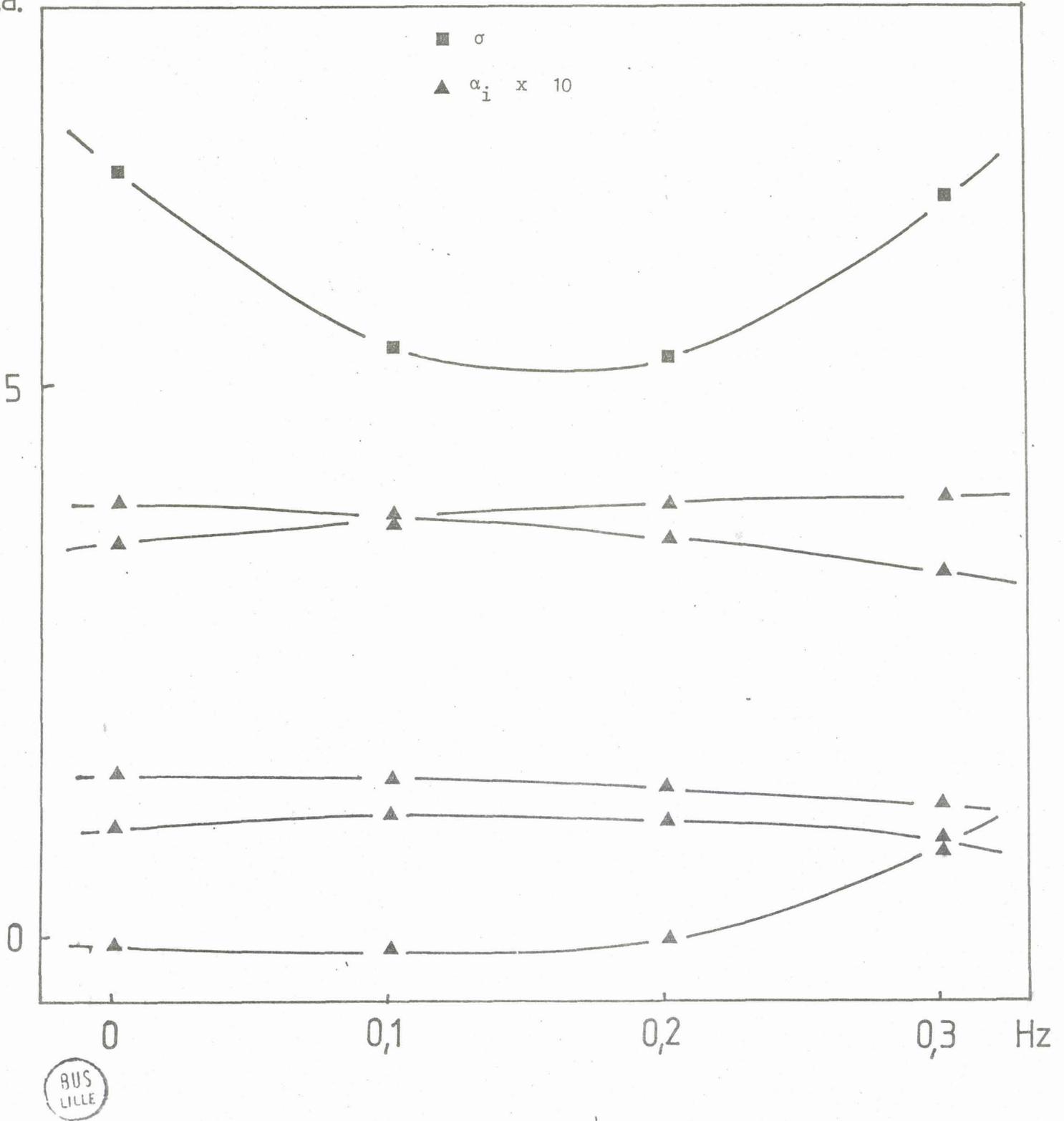


Figure 11.7. Influence d'un décalage de fréquence sur les coefficients et l'écart type.

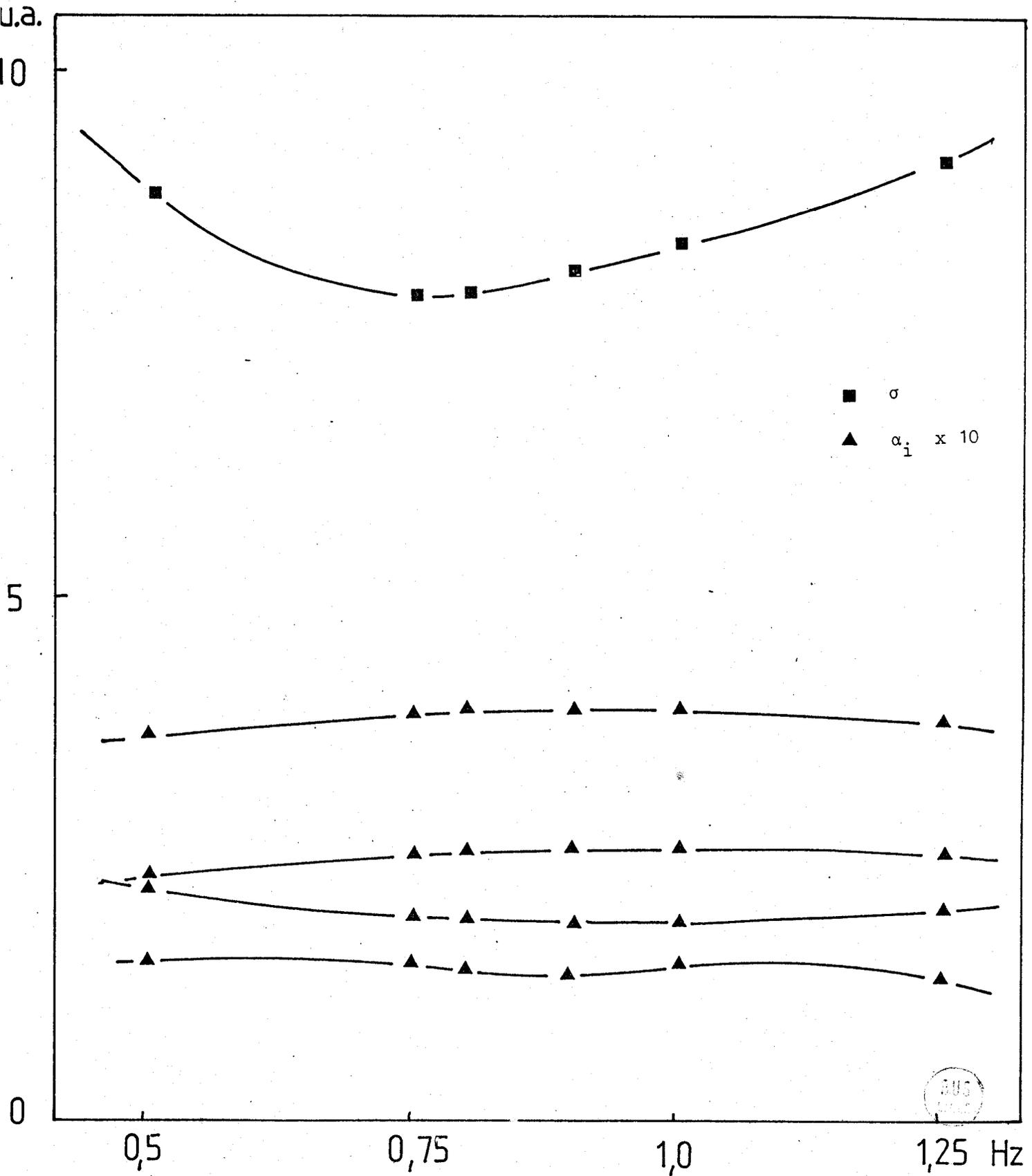
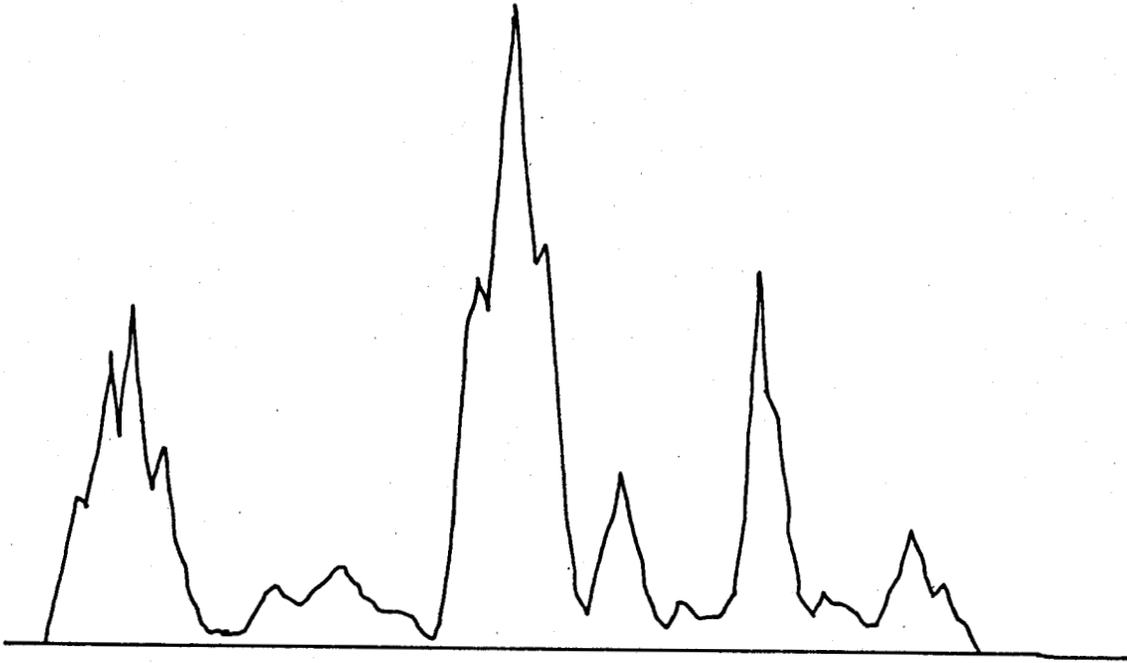
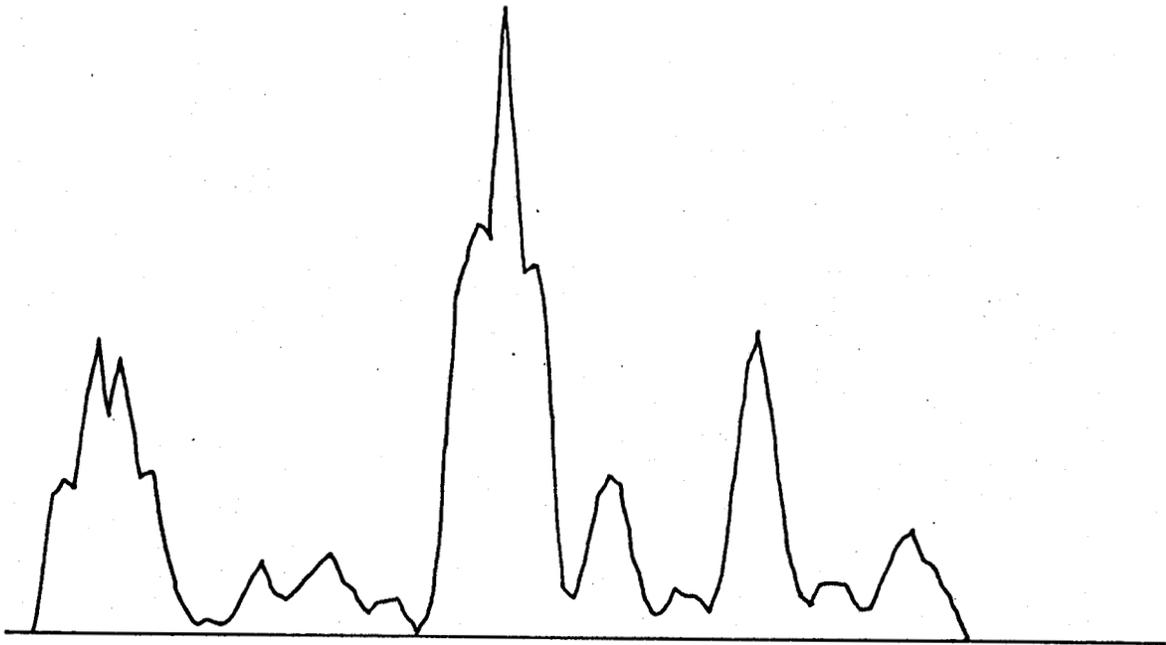


Figure 11.8. Influence de la largeur de pale sur les coefficients et l'écart type.

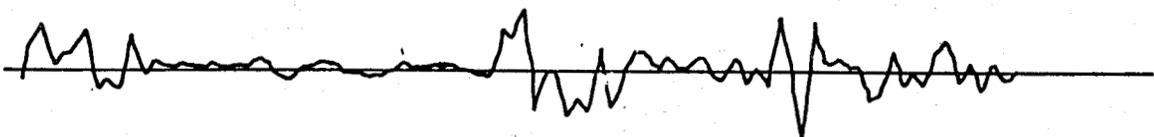


Spectre expérimental.



Spectre calculé.

BUS
LILLE



Courbe des résidus.

Figure 11.9: Comparaison des spectres expérimental et calculé.

V - CONCLUSION.

Cette méthode de localisation du deutérium s'est avérée aussi précise que les méthodes couramment utilisées et constitue par conséquent une technique d'investigation très puissante qui permet de prendre en compte toutes les espèces deutérées dans l'élaboration d'un mécanisme réactionnel.

Elle présente par ailleurs certains avantages :

- elle est applicable à toutes molécules dont le spectre est simulable (en totalité ou même en partie).
- elle est applicable à des molécules de plus d'une douzaine d'atomes qui paraît être la limite pour les spectres de rotation (micro-onde).
- elle est applicable à des molécules ne possédant pas de moment dipolaire dont l'analyse est impossible par micro-onde.

Cependant deux limitations apparaissent actuellement. Ce sont

- une mauvaise précision pour les molécules dont le spectre ne présente pas de structure hyperfine assez nette
- la limitation à une dizaine d'espèces isotopiques dans le mélange par le principe même de la résolution de système d'équations surdimensionné par la méthode des moindres carrés.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II

- 1 - F.G. GAULT
Advances in Catalysis 30 1 (1981).
- 2 - Y. JMIZU, K. TANABE, H. HATTORI
J. of Catalysis 56 303 (1979).
- 3 - R.L. BURWELL
J.C.S. 67 608 (1962).
- 4 - a) E. BENGSCH, M. CORVAL, G.L. MARTIN
Org. Magn. Res. 6 195 (1974).
b) E. BENGSCH
Thèse d'Etat, Paris VI (1972).
- 5 - P. DIEHL, T. LEIPERT
Helv. Chim. Acta 47 545 (1964).
- 6 - M.L. MARTIN, G. MARTIN
Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire (Azoulay), Paris (1971).
- 7 - a) D. EVANS
Chem. and Ind. 1960, (1961).
b) E. DAYAN, G. WIDENLOCHER, M. CHAIGNEAU
C.R. Acad. Sci. 257 2455 (1963).
- 8 - J.R. HOLMES, D. KIVELSON, W.C. DRINKARD
J. Chem. Phys. 37 150 (1962).

- 9 - a) H. SCHMIDBAUR, W. SIEBERT
Angew. Chem. 76 605 (1964).
- b) H. SCHMIDBAUR, W. SIEBERT
Chem. Ber. 97 2090 (1964).
- 10 - R.A. BERNHEIM, B.J. LAVERY
J. Chem. Phys. 42 1464 (1965).
- 11 - G. REDDY
J. Mol. Spectr. 8 475 (1962).
- 12 - H. GUTOWSKY
J. Chem. Phys. 31 1683 (1959).
- 13 - G. GOVIL
Bull. Nat. Inst. Sci. India 30 1 (1965).
- 14 - O.S. TEE, J. WARKENTIN
Canad. J. Chem. 43 2424 (1965).
- 15 - W. SAUR, H.L. CRESPI, J.J. KATZ
J. Magn. Res. 2 47 (1970).
- 16 - A. SAIKA, H. NARUMI
Com. J. Phys. 42 1481 (1964).
- 17 - B. MANGEOT, J. GUY, F. CABARET
C.R. Acad. Sci. 257 3134 (1963).
- 18 - L.W. LEWIS, B.E. NORCROSS
J. Org. Chem. 30 2866 (1965).
- 19 - F. BLOCH
Phys. Rev. 70 460 (1946).
- 20 - M.J. LACEY, C.G. MACDONALD, A. PROSS, J.S. SHANNON,
S. STERNHELL
Aust. J. Chem. 23 1421 (1970).

- 21 - M. BARFIELD, D. GRANT
J.A.C.S. 83 4726 (1961).
- 22 - E.I. SNYDER
J. Phys. Chem. 67 2873 (1963).
- 23 - J.Y. DAUPHIN
Thèse Docteur Ingénieur, Lille, (1978).
- 24 - L. SALMON
Proc. of Symposium GATLINBURG TENNESSEE (1962).
- 25 - M.R. SPIEGEL
Théorie et Application de la statistique, série SCHAUM.
- 26 - P. QUITTNER, R.E. WAINERDI
Atomic Energy Revue 8 361 (1970).
- 27 - H.P. YULE
Modern trends in Activation Analysis SACLAY (1972).
- 28 - B.S. PASTERNAK, A. LUZZI
Technometrics 7 603 (1965).
- 29 - L.H. SMITH
Analytica Chimica Acta 36 149 (1966).
- 30 - N.D. ECKHOFF, P.F. ERVIN, F.E. HASKIN
Nucl. Instr. and Methods 89 272 (1964).

CHAPITRE III.

EXISTENCE ET RÉACTIVITÉ D'ESPÈCES HYDROGÈNES PRÉSENTES

DANS

LES CATALYSEURS Cu - Cr - O

I - INTRODUCTION

Les catalyseurs, constitués d'une matrice Cu - Cr - O obtenus par coprécipitation des hydroxydes, conduisent par réduction du précurseur oxyde à un système biphasique. G. WROBEL a montré qu'il s'agissait d'une phase cuivre métallique peu dispersée supportée sur une phase spinelle Cu - Cr - O - (1).

L'hydrogène se chimisorbe en général de manière dissociative sur les catalyseurs métalliques et participe à certaines réactions catalytiques. Dans la plupart des cas, les supports tels que la silice et l'alumine, sont utilisés pour augmenter la dispersion du métal, conférer au catalyseur des propriétés mécaniques ou quelquefois avoir une seconde fonction catalytique (isomérisation par exemple). De nombreuses expériences ont montré que les atomes d'hydrogène chimisorbés pouvaient migrer du métal vers le support (2) : ce phénomène est appelé épandage d'hydrogène (spillover).

Les conséquences les plus importantes de l'épandage d'hydrogène sont pour ce dernier de réagir avec des molécules organiques insaturées (3, 4), de provoquer la réduction de la phase oxyde à plus basse température (5) et même de conduire quelquefois à la formation d'un nouveau composé (en particulier l'oxyde de tungstène évolue vers un bronze de composition $H_x WO_3$ (6, 7)).

C'est l'existence et les conséquences de ce type de phénomènes sur un catalyseur de rapport Cu/Cr = 1 que nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre.

$\Delta M\%$

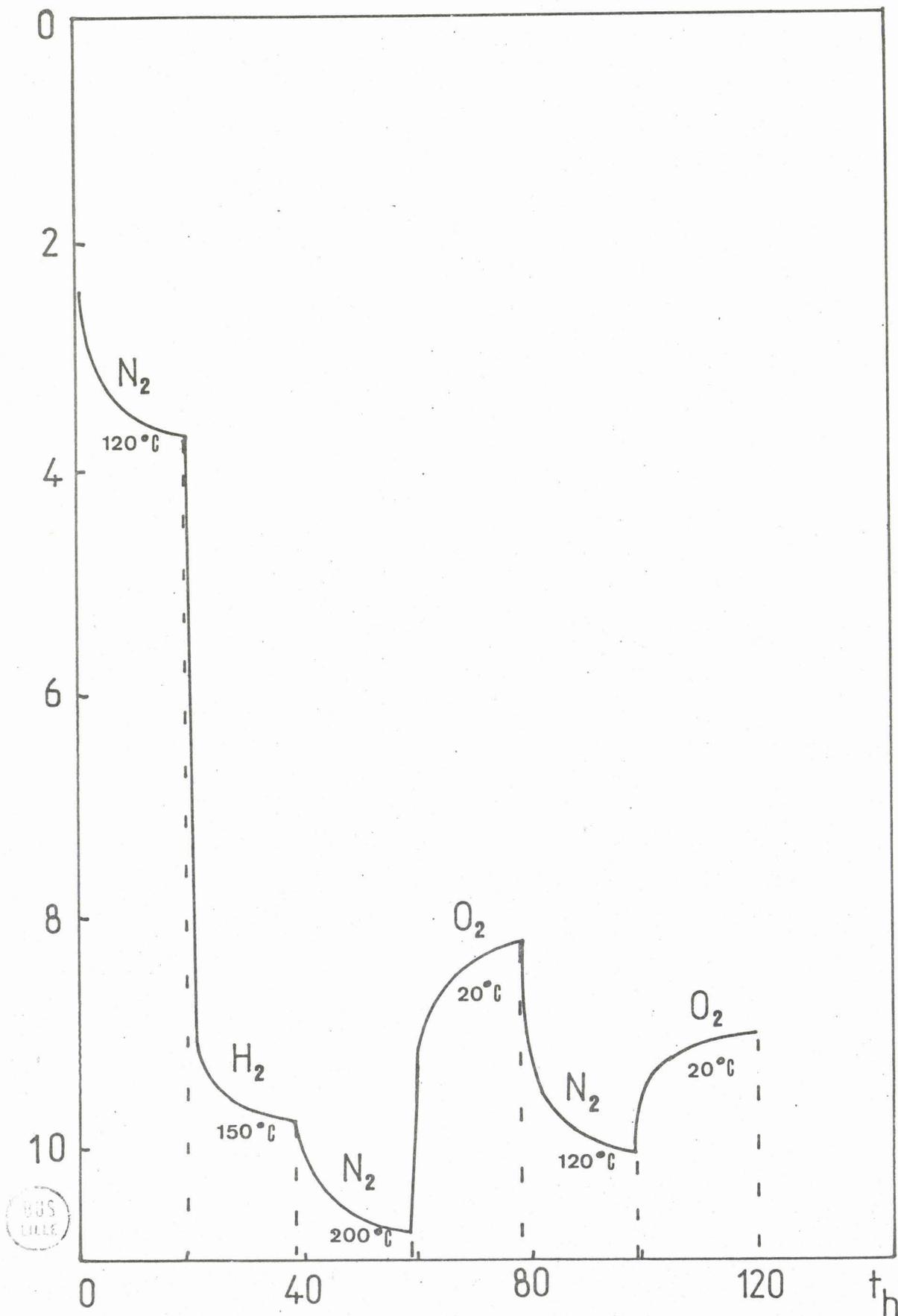


Figure III.1 : Thermogramme des divers traitements du catalyseur (1).

II - MISE EN ÉVIDENCE ET DOSAGE D'ESPÈCES HYDROGÈNES PRÉSENTES DANS LE SOLIDE (8, 9).

1°) - Mise en évidence des espèces hydrogènes.

Le précurseur oxyde perd de petites quantités d'eau lorsqu'il est placé sous un courant d'azote sec à 120° C comme le montre le thermogramme représenté sur la figure III.1. Aucun signal significatif n'est observé en RMN large bande du proton. Au cours de la réduction la masse décroît fortement (fig. III.1) et apparaît une raie large RMN déplacée vers les champs faibles (-1 gauss à 16 MHz) (fig. II.2.a). La proportionalité entre la fréquence et le déplacement chimique, ainsi que la largeur de cette raie sont similaires à celles observées pour le composé CrOOH (11). Il s'agit d'une interaction de contact isotropique et les ions hydroxyles et Cr^{3+} sont proches les uns des autres. Cette raie large correspond par conséquent à des groupements hydroxyles fortement liés aux ions Cr^{3+} .

Après une deshydratation plus importante à 200° C (figures III.1 et III.2.b), trois types d'expériences ont été faites.

a) Réaction de l'isoprène en absence d'hydrogène dans la phase gaz (expérience I).

Dans un réacteur statique, l'isoprène est hydrogéné à 104° C en pentènes. La distribution des produits est donnée dans le tableau III.1. Il est intéressant de noter que l'hydrogène est pratiquement consommé après la deuxième charge d'isoprène et qu'après la troisième charge aucune modification du signal RMN n'est observée (figure III.3 a). Le solide contient par conséquent des espèces hydrogènes réactives qui ne peuvent être observées directement par RMN large bande. Une expérience réalisée avec un spectromètre plus performant (CXP 200) à transformée de Fourier a abouti au même résultat (10).

b) Réaction de l'oxygène à 20° C (expérience II).

Dans ce cas le thermogramme montre une importante prise de masse (figure III.1) et une raie RMN plus étroite se superpose à la raie large qui n'est pas modifiée (fig. III.2.c). Ce nouveau signal disparaît lorsque le catalyseur est chauffé à 120° C sous un courant d'azote sec

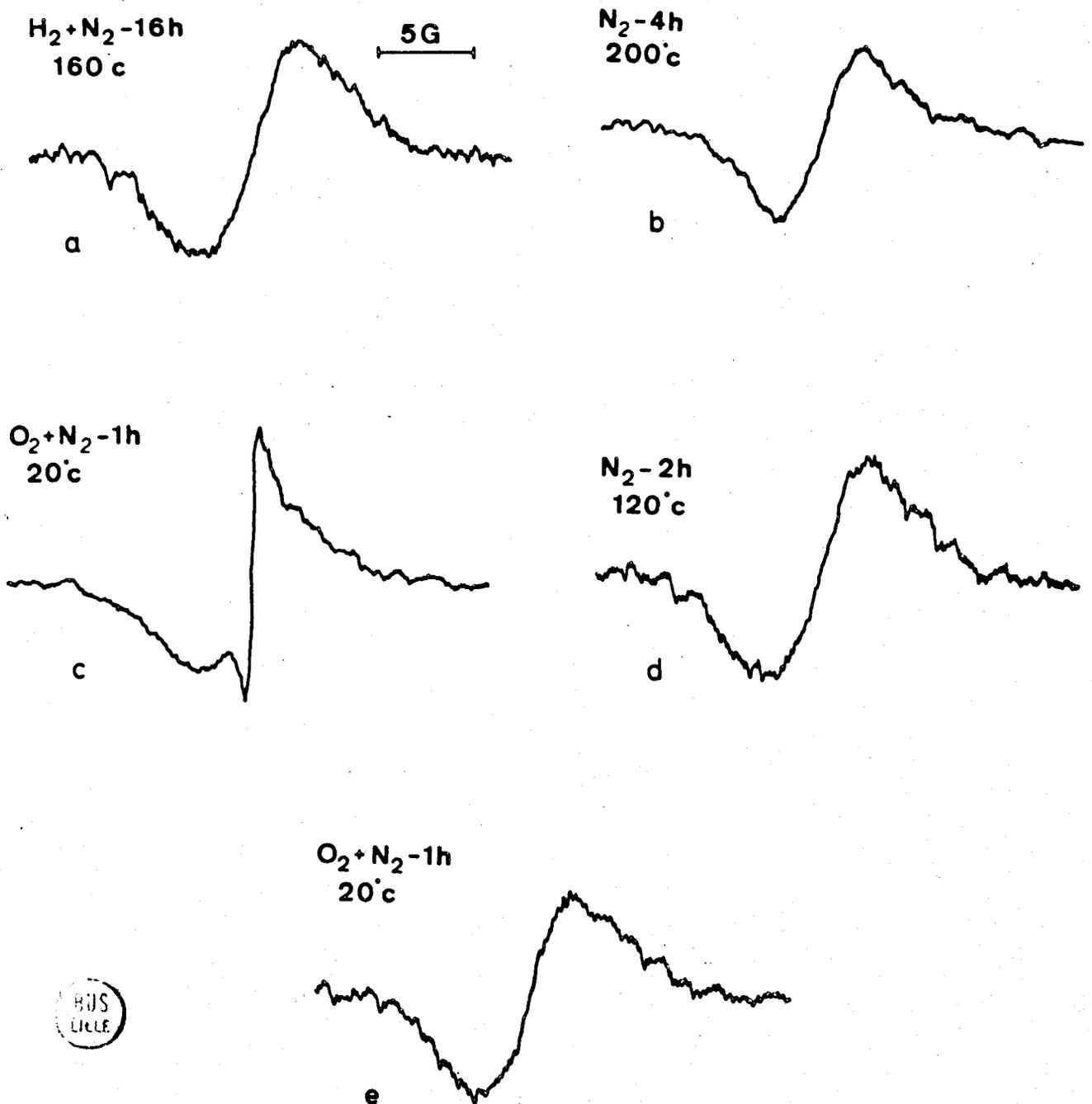
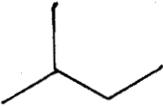
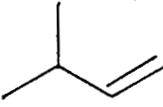
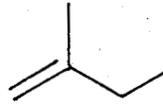
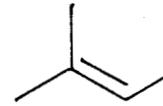
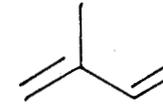


Figure III.2 (10). Spectres RMN large bande dans différents états du catalyseur.

Tableau III.1. Hydrogénation des charges d'isoprène (84 μ l) en absence d'hydrogène en phase gaz (échantillon de 2,7 g de catalyseur).

| Produit | 1ère charge d'isoprène % | 2ème charge % | 3ème charge % |
|---|--------------------------------|------------------|------------------|
|  | - | 0.2 | - |
|  | 0.6 | 4.2 | 0.2 |
|  | 6.8 | 5.4 | 0.3 |
|  | 72.0 | 25.1 | 1.0 |
|  | 20.5 | 65.1 | 98.4 |
| conversion totale | 79.5 | 34.9 | 1.6 |

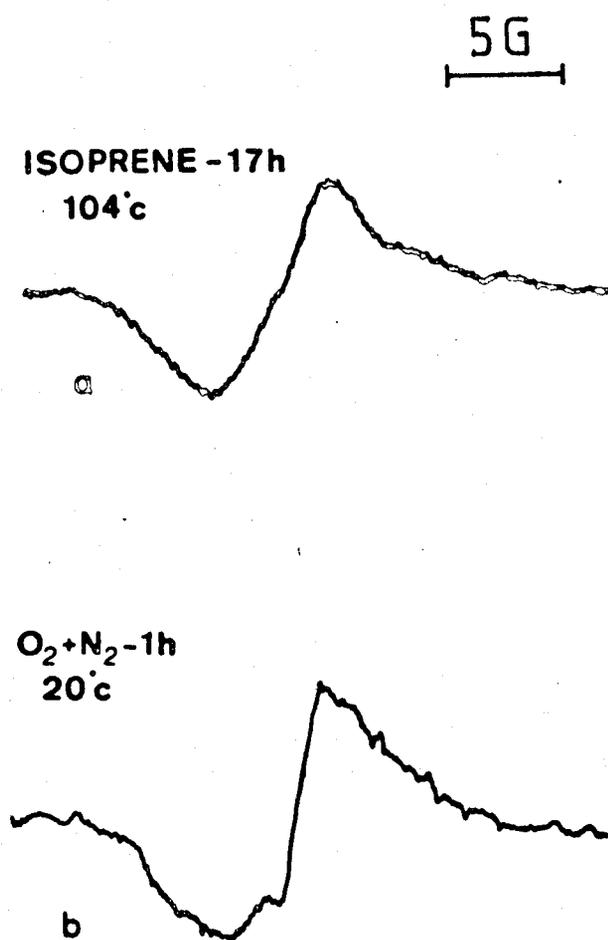


Figure III.3. Spectre RMN large bande après consommation des espèces H*.

(figure III.2.d). Une desorption d'eau a été mise en évidence et se traduit par une perte de masse (figure III.1). Une deuxième oxydation provoque une faible prise de masse mais aucune modification du spectre RMN n'apparaît (figures III.1 et III.2.e).

c) Réaction de l'isoprène suivie d'une oxydation (expérience III).

A la suite de l'introduction d'une charge d'isoprène, l'oxydation à 20° C provoque l'apparition d'une raie RMN étroite dont l'intensité est fortement atténuée (figure III.3.b). Un nouveau traitement par l'isoprène ou par l'oxygène après deshydratation à 120° C n'a aucun effet sur le spectre RMN.

L'ensemble de ces résultats peuvent être qualitativement interprétés par la présence d'espèces hydrogènes réactives préexistantes dans le solide et capables d'hydrogéner l'isoprène ou de former en présence d'oxygène des molécules d'eau physisorbées. Ces trois expériences peuvent être résumées par le schéma III.1.

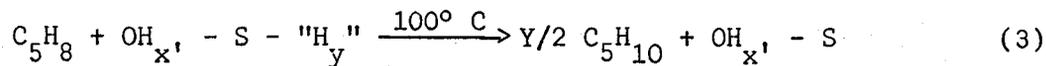
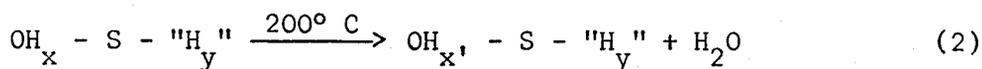
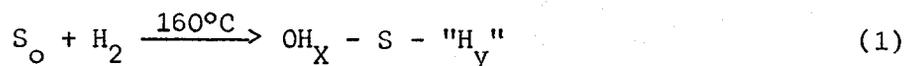
2°) - Dosage des espèces hydrogènes.

Afin de vérifier l'interprétation de ces phénomènes, nous avons évalué le nombre de ces espèces hydrogène que nous noterons H^* , à la fois par une mesure quantitative de la RMN et par le nombre d'atomes d'hydrogène participant à la formation des pentènes. Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau III.2. Un très bon accord est observé entre les valeurs obtenues par hydrogénation (exp. I) et par intégration des raies RMN (exp. II).

De plus dans l'expérience III, certaines espèces hydrogène ne sont pas consommées par l'hydrogénation de l'isoprène. La somme des deux quantités d'hydrogène (hydrogénation et intégration) est en accord avec le nombre total des expériences I et II. Il est important de remarquer que cette mesure quantitative ne peut pas être obtenue par gravimétrie car les phénomènes d'oxydation sont compliqués par une partielle réoxydation du cuivre.

La quantité trouvée de 0,116 H^*/Cr correspond à 0,72 millimole d' H^* par gramme de catalyseur.

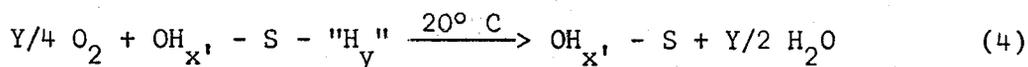
EXPERIENCE I.



EXPERIENCE II.

(1)

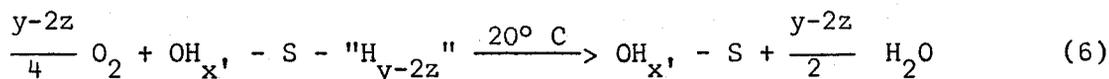
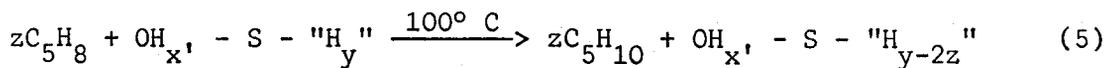
(2)



EXPERIENCE III.

(1)

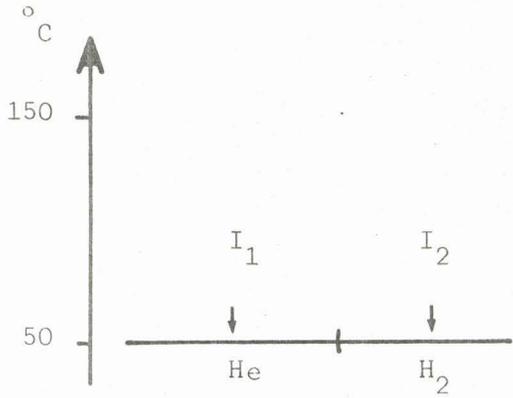
(2)



SCHEMA III.1.

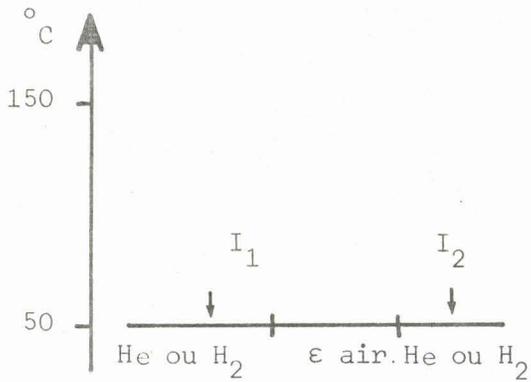
| Expérience | nombre d'atomes H consommé par hydrogénation (H*/Cr) | Intégration des signaux RMN (H*/Cr) raie large raie étroite | nombre total d'H (H*/Cr) |
|--|---|--|-----------------------------|
| <p>I</p> <p>2,7 g de catalyseur 3 charges d'isoprène 84 µl à 100° C pendant 16h puis O₂ à 20° C</p> | <p>1ère charge 0.080 ± 0.003 2ème charge 0.035 ± 0.001 3ème charge 0.001 ± 0.001</p> | <p>0.8 ± 0.1 pas de raie étroite</p> | <p>0.116 ± 0.005</p> |
| <p>II</p> <p>3 g de catalyseur O₂ à 20° C</p> | <p>pas de charge d'isoprène</p> | <p>0.8 ± 0.1 0.12 ± 0.02</p> | <p>0.12 ± 0.02</p> |
| <p>III</p> <p>3,5 g de catalyseur 1 charge d'isoprène 150 µl à 100° C pendant 16h puis O₂ à 20° C</p> | <p>1ère charge 0.097 ± 0.004</p> | <p>0.8 ± 0.1 raie résiduelle 0.03 ± 0.01</p> | <p>0.127 ± 0.014</p> |

Tableau III.2. Dosage de l'hydrogène H* dans le catalyseur Cu/Cr = 1.



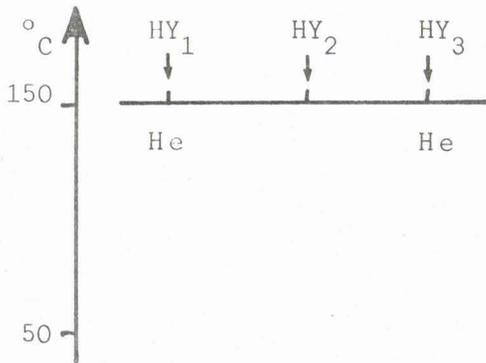
| Exp | I_1 | I_2 | I_2/I_1 |
|-----|-------|-------|-----------|
| 1 | 1.8 | 1.6 | 0.9 |
| 2 | 1.4 | 1.4 | 1 |
| 3 | 2.3 | 2.1 | 0.9 |

Schéma III.2.



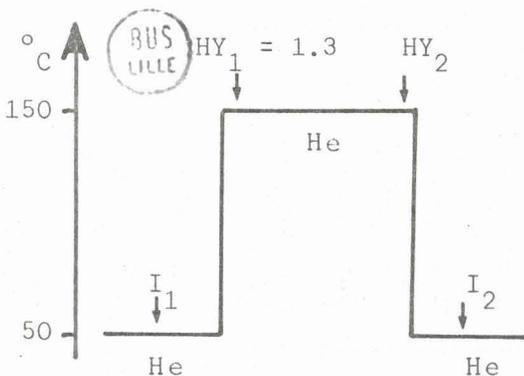
| Exp | I_1 | I_2 |
|-------|-------|-------|
| H_2 | 1.6 | 0 |
| He | 1.7 | 0 |

Schéma III.3.



| Exp | HY_1 | HY_2 | HY_3 |
|-----|--------|--------|--------|
| 4 | 1.3 | 0.6 | 0.3 |
| 5 | 0.8 | 0.5 | 0.1 |

Schéma III.4. a)



| Exp | I_1 | I_2 | HY_2 | I_2/I_1 | HY_2/HY_1 |
|-----|-------|-------|--------|-----------|-------------|
| 6 | 2.0 | 2.0 | 0.30 | 1.0 | 0.23 |
| 7 | 2.1 | 2.0 | 0.16 | 0.95 | 0.12 |
| 8 | 2.3 | 1.1 | 0.09 | 0.5 | 0.07 |
| 9 | 2.3 | 1.4 | 0.06 | 0.6 | 0.05 |

Schéma III.4 b).

III - IMPORTANCE CATALYTIQUE DE L'HYDROGÈNE H* (12).

Les catalyseurs de type chromite de cuivre sont surtout utilisés dans les réactions d'hydrogénation sélective. Parallèlement des réactions d'isomérisation et d'échange accompagnent l'hydrogénation. C'est le rôle de l'hydrogène H* dans les conditions de la réaction catalytique que nous avons essayé de déterminer en modifiant soit la phase gaz soit l'état du catalyseur lui-même. (consommation des espèces hydrogènes, marquage au deutérium).

1°) - Isomérisation du pentadiène-1,3 trans.

a) *Changement de phase gaz.*

Après réduction du catalyseur par l'hydrogène, la phase gaz est remplacée par une phase inerte (hélium). Sur le schéma III.2 sont résumés les conditions de l'expérience et les résultats obtenus. He et H₂ représentent les phases gaz et I₁, I₂ les activités d'isomérisation. Nous constatons que le rapport I₂/I₁ est constant et voisin de 1 (± 0,1). Ce résultat est à corréler à l'ordre 0 de la réaction par rapport à l'hydrogène en phase gaz (chapitre V).

b) *Consommation de H* par l'oxygène.*

L'expérience est résumée sur le schéma III.3. Après le passage d'une petite quantité d'air l'activité d'isomérisation aussi bien sous hélium que sous hydrogène est nulle. Ce résultat n'apporte pas d'éléments concernant le rôle de H* mais montre que les groupements hydroxyles ne sont pas les sites isomérisants.

c) *Consommation de H* par un diène.*

A 150° C sous une phase gaz helium il existe une faible activité d'hydrogénation (HY) qui diminue régulièrement au cours du temps. Cette diminution peut être corrélée à la diminution des espèces hydrogènes dans le solide (schéma III.4.a).

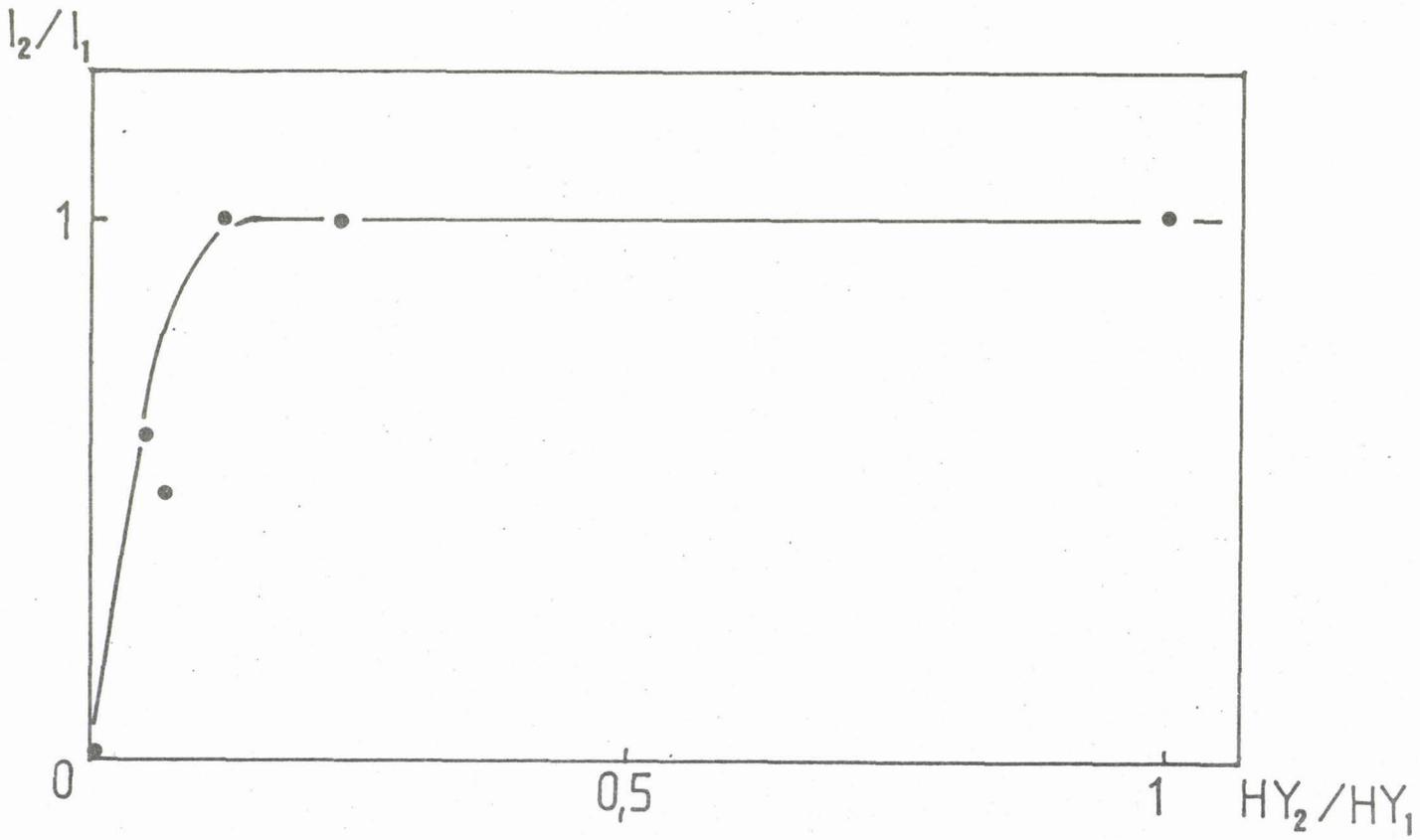


Figure III.4. Variation de l'activité d'isomérisation en fonction de la concentration. en H^* .

Lorsque l'activité d'isomérisation(I) est mesurée à 50° C avant et après cette consommation, nous pouvons obtenir une corrélation avec l'hydrogène H* (schéma III.4.b).

Toutefois seul les rapports des activités peuvent être utilisés car la non connaissance de l'ordre de la réaction d'hydrogénation par rapport aux espèces hydrogènes ne permet pas de tracer la courbe $I = f(H^*)$. Par conséquent, nous avons représenté sur la figure III.4 la courbe $I_1/I_1 = f(HY_1/HY_1)$. Nous constatons que le rapport des activités d'isomérisation reste constant et égal à 1 tant que l'hydrogénation est supérieure à 15 %. En-dessous de cette valeur l'activité d'isomérisation diminue jusqu'à s'annuler lorsque l'hydrogénation n'a plus lieu c'est à dire lorsque les espèces H* sont toutes consommées.

Ces trois types d'expériences démontrent que les espèces hydrogène participent à l'isomérisation alors que les groupements hydroxyles ne permettent pas à cette réaction d'avoir lieu. La vitesse de la réaction d'isomérisation doit par conséquent s'écrire

$$v = k[H^*]^x$$

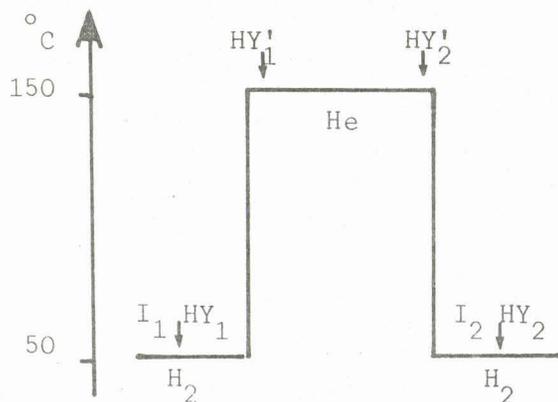
où l'ordre x est positif en dessous de 15 % pour l'hydrogénation.

2°) - Hydrogénation du pentadiène-1,3-trans et de l'isoprène.

a) *Hydrogénation du pentadiène-1,3-trans.*

A la différence de la réaction d'isomérisation, la réaction d'hydrogénation ne peut être étudiée que suivant le cycle représenté par le schéma III.5.

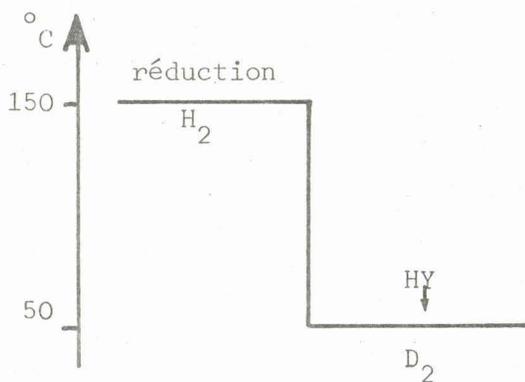
Les résultats obtenus montrent qu'après consommation des H* sous helium à 150° C, les activités d'hydrogénation et d'isomérisation restent constantes. La comparaison de ce résultat avec ceux obtenus dans l'étude de l'isomérisation (paragraphe précédent) montre que les espèces hydrogènes sont régénérées à 50° C sous hydrogène tout au moins en surface. Toutefois ce cycle ne permet pas de mettre en évidence le rôle éventuel de H* dans l'hydrogénation et seul une étude à l'aide de deutérium permettra de répondre à cette question.



| Exp | I ₁ | I ₂ | HY ₁ | HY ₂ | I ₂ /I ₁ | HY ₂ /HY ₁ |
|-----|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 10 | 1.75 | 1.42 | 8.2 | 8.5 | 0.80 | 1.03 |
| 11 | 1.5 | 1.65 | 7.5 | 8.4 | 1.10 | 1.12 |
| 12 | 1.65 | 1.60 | 8.4 | 7.5 | 0.97 | 0.89 |

Schéma III.5.

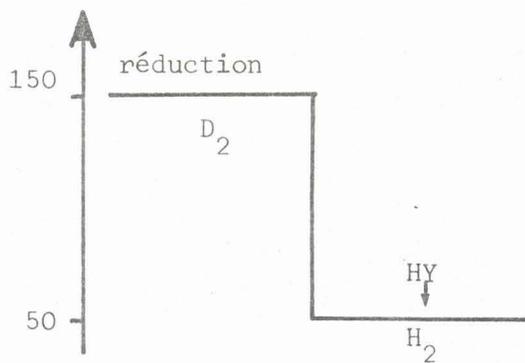
expérience 13



H*
OH
D₂(g)
H_{HC}

Schéma III.6.a).

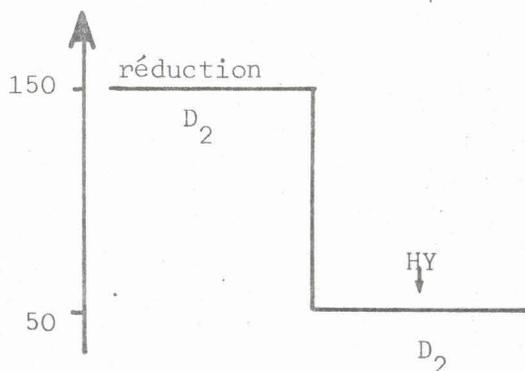
expérience 14



D*
OD
H₂(g)
H_{HC}

Schéma III.6.b).

expérience 15



D*
OD
D₂(g)
H_{HC}

Schéma III.6.c).



b) Hydrogénation de l'isoprène en présence de deutérium.

Quatre types d'hydrogène sont susceptibles de participer à la réaction. Ce sont :

- les hydrogènes des groupements hydroxyles (OH)
- les espèces hydrogènes du solide (H^*)
- l'hydrogène de la phase gaz (H_2)
- les hydrogènes de l'hydrocarbure (H_{HC}) dans le cas d'une réaction d'échange.

Pour déterminer le rôle de chacun un marquage au deutérium approprié aux H^* est nécessaire et trois expériences ont été réalisées. Les divers traitements sont représentés par les schémas III.6 a, b et c, et les états des systèmes obtenus sont précisés à droite de ces schémas.

Enfin, dans le tableau III.3, nous avons porté les distributions isotopiques des différents produits obtenus au cours de la réaction. Nous constatons que pour les expériences 13 et 15 la marque des produits hydrogénés est éloignée de celle attendue c'est à dire un fort maximum en d_2 alors que dans l'expérience 14 la distribution est plus proche de la théorie ($d_0 = 100$). Toutefois ces écarts peuvent en partie s'expliquer par l'existence de la réaction d'échange qui est mise en évidence sur l'isoprène. De ce fait, afin de déterminer l'importance catalytique des espèces H^* , il est nécessaire de pouvoir s'abstraire de la contribution de cette réaction qui provoque certainement un effet de dilution isotopique au niveau du solide. Le paramètre le plus significatif est alors le nombre moyen de deutérium introduits par molécule hydrogénée \bar{n}_D . Ce nombre moyen est calculé par le rapport du nombre total de deutérium mis en jeu dans les réactions d'hydrogénation et d'échange sur le nombre de molécules hydrogénées.

$$\bar{n}_D = \frac{\sum_i \bar{n}_i \alpha_i}{\alpha_H}$$

où \bar{n}_i est le nombre moyen de deutérium dans la molécule i

α_i et α_H les conversions en produit i et en produits hydrogénés respectivement.

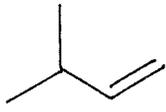
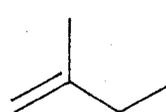
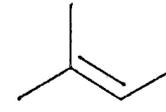
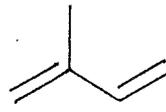
| Molécule | | 13 H*, OH, D _{2(g)} H _{HC} | 14 D*, OD, H _{2(g)} , H _{HC} | 15 D*, OD, D _{2(g)} , H _{HC} |
|---|---|---|---|---|
|  | α_i | 1.3 | 4.0 | 4.2 |
| | d_o | 57.8 | 93.0 | 41.6 |
| | d_1 | 27.9 | 7.0 | 40.1 |
| | d_2 | 13.9 | - | 15.5 |
| | d_3 | 0.4 | - | 2.8 |
| | d_4 | - | - | - |
| | α_i | 18.1 | 12.1 | 25.0 |
|  | d_o | 46.1 | 92.3 | 19.4 |
| | d_1 | 39.2 | 7.7 | 51.2 |
| | d_2 | 11.7 | - | 25.3 |
| | d_3 | 2.5 | - | 2.8 |
| | d_4 | 0.5 | - | - |
| | α_i | 1.3 | 2.2 | 5.0 |
| |  | d_o | 35.9 | 87.1 |
| d_1 | | 46.8 | 12.9 | 40.4 |
| d_2 | | 16.1 | - | 32.2 |
| d_3 | | 1.2 | - | 13.8 |
| d_4 | | - | - | 0.4 |
| α_i | | 79.3 | 81.7 | 65.7 |
|  | | d_o | 94.5 | 98.0 |
| | d_1 | 5.3 | 2.0 | 33.2 |
| | d_2 | 0.2 | - | 5.8 |
| | d_3 | - | - | 0.4 |
| | d_4 | - | - | - |
| | α_T | 20.7 | 18.3 | 34.3 |
| | \bar{n}_D | 0.94 | 0.17 | 1.99 |

Tableau III.3. Distributions isotopiques obtenues après divers traitements par le deutérium.

L'expérience 15 donne une valeur de \bar{n}_D voisine de 2 qui est la valeur théorique attendue lorsque seuls les deutériums interviennent dans les réactions. Ceci montre en particulier qu'il n'existe pas d'autohydrogénation comme il a été observé avec l'hydrogénation de l'éthylène sur le palladium (13). Dans ce cas, la distribution observée s'explique entièrement par la réaction d'échange.

Par contre, dans l'expérience 13 la valeur de 0.94 montre qu'à peu près 1 hydrogène sur les deux introduits au cours de l'hydrogénation est fourni par le solide (H^* ou OH). Bien que l'expérience 14 semble en donner un contre-exemple puisque seulement 0,17 hydrogène serait fourni par le solide, plusieurs faits doivent être pris en compte.

- La vitesse de la réaction d'hydrogénation est 2 fois plus faible en présence de deutérium en phase gaz.
- La quantité des espèces hydrogènes qui est de 0,72 millimole pour l'hydrogène et seulement de 0,42 millimole pour le deutérium.

Ces deux faits permettent de penser que d'importants effets isotopiques interviennent et favorisent l'introduction de l'hydrogène par rapport au deutérium. Toutefois, l'ensemble des résultats obtenus montrent sans ambiguïté que les espèces hydrogènes participent à la réaction d'hydrogénation.

En conclusion, nous avons montré que ces espèces hydrogènes H^* jouent un rôle particulier et important dans les différentes réactions ayant lieu sur le catalyseur, c'est à dire les réactions d'hydrogénation, d'isomérisation cis-trans et d'échange. Il apparaît donc important d'essayer de mieux caractériser ces hydrogènes et leurs propriétés.

IV - PROPRIÉTÉS DES HYDROGÈNES H^*

1°) - Propriétés réactives.

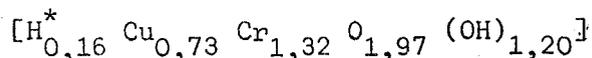
Les propriétés les plus évidentes sont les réactivités de ces hydrogènes avec l'oxygène moléculaire et les hydrocarbures insaturés. Ces deux réactions permettent de consommer les hydrogènes H^* , mais si

la réaction avec un diène ne se produit qu'à des températures supérieures à 100° C, l'oxydation à lieu dès -110°C comme l'ont montré les mesures d'aire métallique de ce type de catalyseurs (voir chapitre IV, II). Ce type de comportement est à rapprocher des résultats de SERMON et BOND (17) et de ceux de TINET et FRIPIAT (18) où il est montré que l'oxygène est la molécule la plus efficace pour titrer l'hydrogène présent dans les bronzes de tungstène et de molybdène. A l'inverse TEICHNER et al. (3) ont montré que les sites d'hydrogénation créés par épandage d'hydrogène sur les silices et les alumines sont insensibles à l'oxygène jusqu'à 430° C.

De plus, au cours du dosage quantitatif des espèces hydrogène, nous avons utilisé trois catalyseurs dont les aires spécifiques varient de 31,6 à 77 m²/g. L'indépendance de la quantité d'H* (0,116/Cr) avec l'aire spécifique indique que celui-ci n'est pas seulement localisé en surface mais bien dans tout le solide.

Enfin, comme pour le bronze de molybdène, la quantité d'hydrogène inséré dans le solide dépend des différents traitements effectués (cycles successifs d'insertion-consommation modification structurale de la phase oxyde, ...). Par exemple une deshydroxylation à 300° C en atmosphère inerte, provoque la destruction de la phase spinelle cubique de l'oxyde et dans ce cas l'oxygène n'a aucune influence sur le spectre RMN large bande et l'isoprène ne peut être hydrogéné à 150° C sous hélium (8). Ceci montre que l'existence des H* est directement liée à la nature de cette phase spinelle cubique.

La grande similitude dans les propriétés des bronzes de molybdène (4) d'une part et de la phase spinelle cubique et de l'hydrogène H* d'autre part, suggère que cette phase oxyde du catalyseur constitue un bronze mixte de cuivre et de chrome dont la formule a pu être déterminé par G. WROBEL (1) et correspond à :



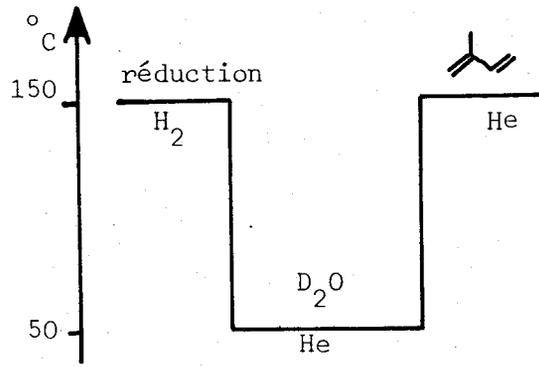
2°) - Echange des hydrogènes H^* et des hydrogènes des groupements hydroxyles.

Au cours de toutes les expériences précédentes, les hydrogènes des groupements hydroxyles et les hydrogènes H^* ont été substitués simultanément par le deutérium. Ceci est dû au processus de réduction au cours duquel une certaine quantité d'eau est formée et permet par conséquent d'échanger les groupements OH. L'échange spécifique de ces groupements peut être envisagé à l'aide d'un traitement à la vapeur d'eau à basse température (20 à 50° C) comme sur de nombreux autres solides hydroxylés. Nous avons donc effectué quatre expériences visant à différencier les hydrogènes des groupements hydroxyles des espèces H^* .

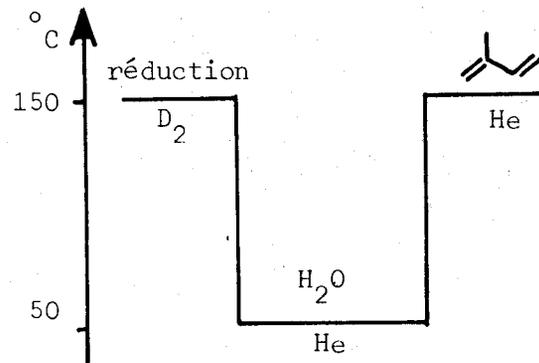
La réaction d'échange a été vérifiée à l'aide de la RMN large bande et le taux de substitution est supérieur à 90 %. Les différents traitements sont résumés sur les schémas III.7 (a à d). L'hydrogénation de l'isoprène a été effectuée soit à 150° C (exp. 16 et 17) sous helium soit à 50° C sous hydrogène et deutérium (exp 18 et 19). Les distributions isotopiques obtenues sont résumées dans le tableau III.4.

Nous constatons que les hydrogénations à 150° C de l'isoprène (exp. 16 et 17) conduisent respectivement à des distributions isotopiques proches de celles obtenues dans les expériences 15 et 14 (tableau III.3). En particulier les valeurs du nombre moyen de deutérium introduit par molécule hydrogénée sont extrêmement proche 1.91 pour 1.99 et 0.04 pour 0.17. Ces résultats indiquent que les systèmes (H^* , OH) sont les mêmes et que la substitution des groupements OH s'accompagne de la substitution des H^* . Toutefois ces échanges pouvant intervenir du fait de la température de 150° C, nous avons répété ces expériences à 50 ° C en présence d'une phase gaz hydrogénante. Les distributions isotopiques des expériences 18 et 19 (tableau III.4) comparées à celles des expériences 14 et 13 respectivement (tableau III.3) montrent clairement que cet échange à lieu dès 50° C.

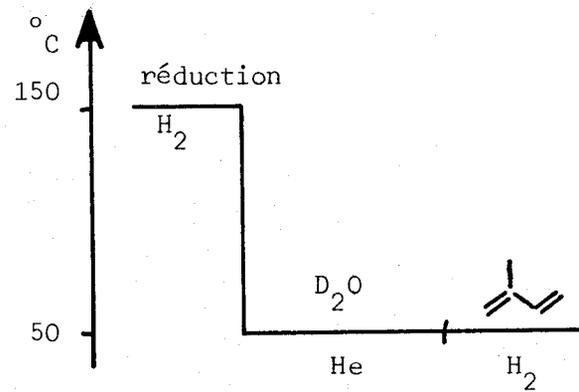
a) expérience 16



b) expérience 17



c) expérience 18



d) expérience 19

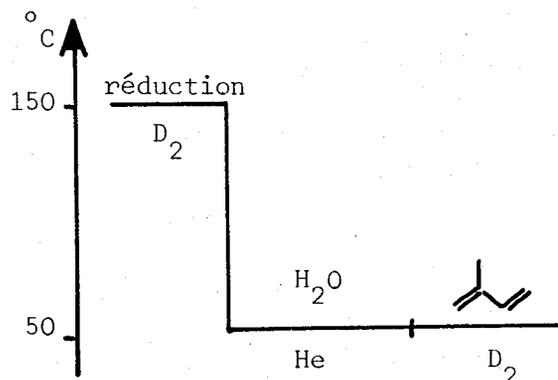


Schéma III.7.

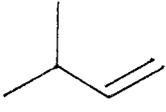
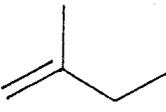
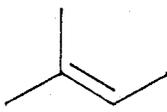
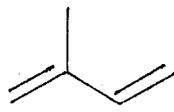
| Molécule | | 16 | 17 | 18 | 19 |
|---|---|------------|------|------|------|
|  | α_i | 3.8 | 0.9 | 2.1 | 4.9 |
| | d_0 | 40.2 | 95.3 | 94.9 | 67.1 |
| | d_1 | 38.1 | 4.7 | 5.1 | 32.7 |
| | d_2 | 14.3 | - | - | 0.2 |
| | d_3 | 5.2 | - | - | - |
| | d_4 | 2.2 | - | - | - |
| |  | α_i | 20.0 | 20.2 | 6.4 |
| d_0 | | 20.0 | 97.1 | 75.9 | 40.2 |
| d_1 | | 35.2 | 2.9 | 24.1 | 58.1 |
| d_2 | | 24.9 | - | - | 1.7 |
| d_3 | | 13.7 | - | - | - |
| d_4 | | 6.2 | - | - | - |
|  | | α_i | 4.8 | 3.2 | 0.9 |
| | d_0 | 46.6 | 97.2 | 77.4 | 20.5 |
| | d_1 | 24.5 | 2.8 | 22.2 | 73.0 |
| | d_2 | 16.4 | - | 0.2 | 6.5 |
| | d_3 | 7.9 | - | 0.1 | - |
| | d_4 | 4.5 | - | 0.1 | - |
| |  | α_i | 71.4 | 75.7 | 90.6 |
| d_0 | | 81.9 | 99.7 | 100 | 95.1 |
| d_1 | | 13.8 | 0.2 | - | 4.8 |
| d_2 | | 4.1 | 0.1 | - | 0.1 |
| d_3 | | 0.2 | - | - | - |
| d_4 | | - | - | - | - |
| | | α_T | 28.6 | 24.4 | 9.4 |
| | \bar{n}_D | 1.91 | 0.04 | 0.20 | 0.70 |

Tableau III-4. Distributions isotopiques obtenues après substitution des OH.

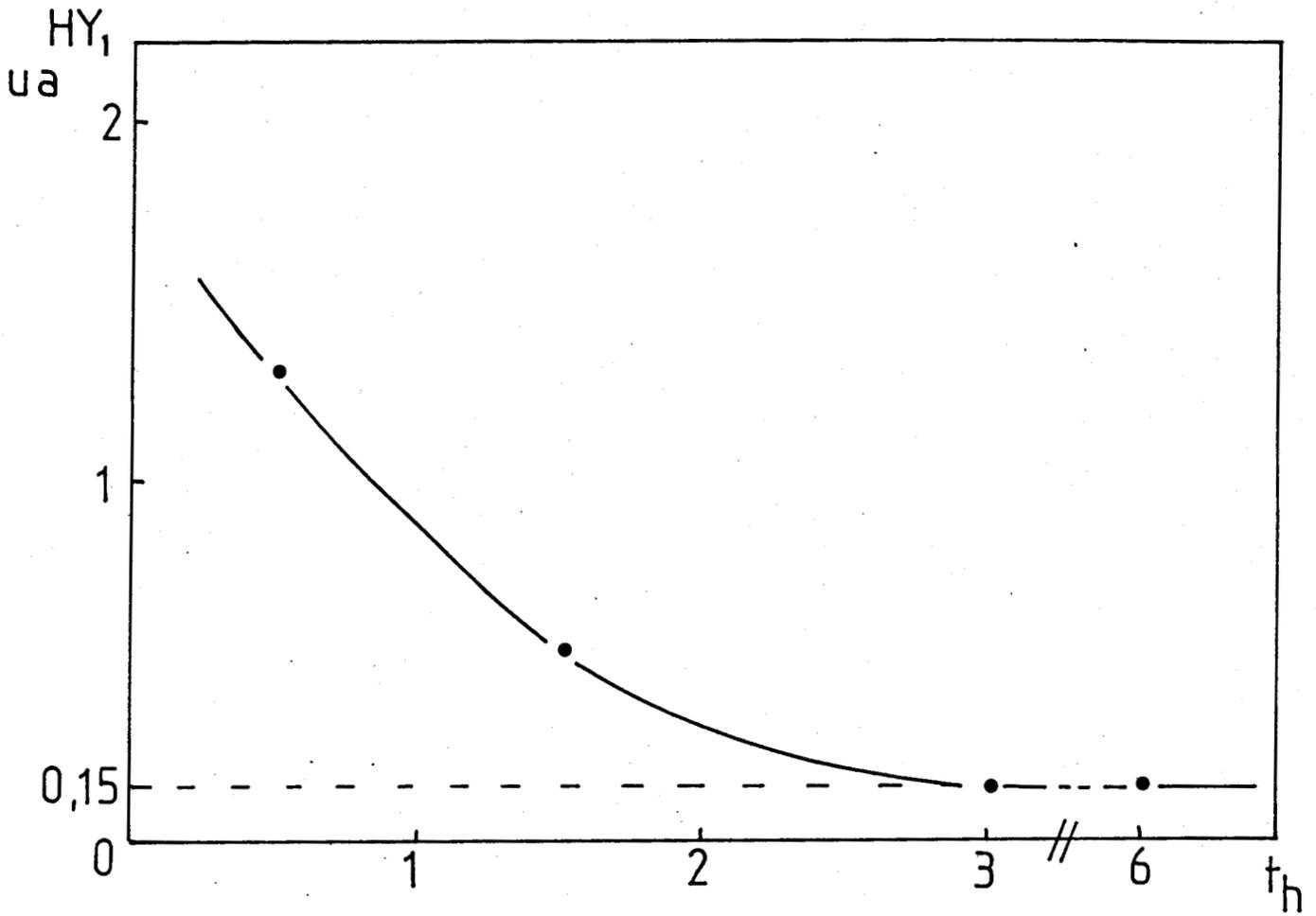


Figure III.5.

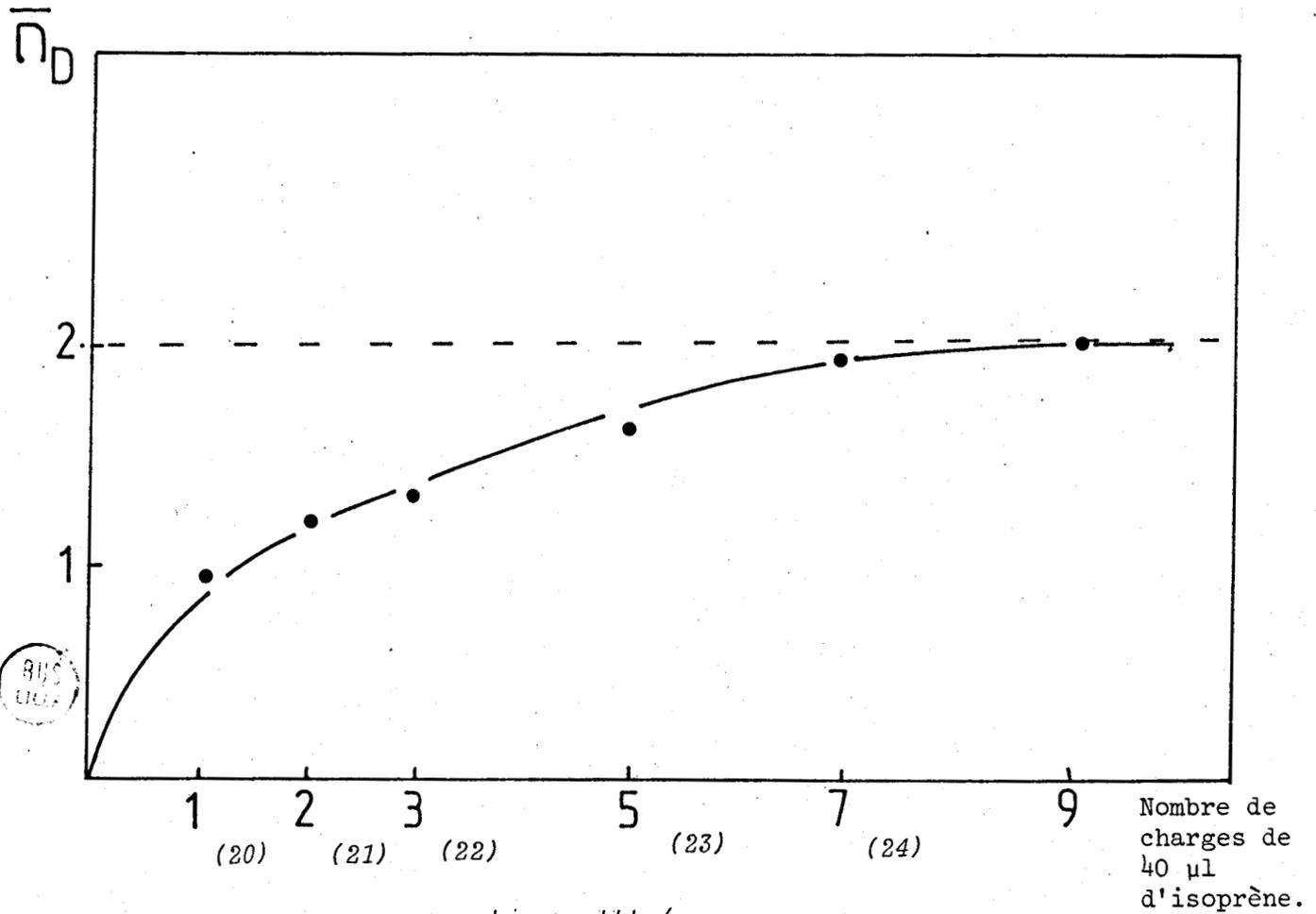


Figure III.6.

Nombre de charges de 40 μl d'isoprène.

3°) - Etats d'équilibre du catalyseur, avec la phase gaz.

Après réduction du catalyseur, l'activité de ce dernier est vérifiée à 50° C sous une atmosphère d'hydrogène puis la phase gaz est remplacée par de l'hélium. Lorsque le signal du catharomètre placé après le catalyseur s'est stabilisé, c'est à dire que la ligne de flux est purgée, la température du réacteur est montée à 150° C. Nous observons alors une variation de l'activité initiale de consommation en fonction du temps sous hélium à 150° C. Comme le montre la figure III.5, cette activité se stabilise à une valeur de 0.15. Ce résultat indique que le catalyseur fonctionne comme un "réservoir d'hydrogène" dont la contenance dépend de la nature de la phase gaz et plus précisément de la pression d'hydrogène.

Cette notion de réservoir d'hydrogène a par ailleurs déjà été avancée par FRIPIAT et all. pour les bronzes de molybdène (4). Le fait que l'état d'équilibre soit atteint au bout de 3 heures environ à 150 ° C sous helium alors que les espèces H^* sont régénérées rapidement à 50° C par l'hydrogène tout au moins en surface (schéma III.5) ($<0,5$ h) suggère qu'un phénomène de diffusion de l'hydrogène H^* de la masse vers la surface peut intervenir.

4°) Estimation des hydrogènes du solide participant à la réaction catalytique.

Sur un catalyseur réduit sous hydrogène, nous avons effectué une série d'injections de 40 ml d'hydrocarbure chacune sous une atmosphère de deutérium. Les distributions isotopiques de 5 des 9 charges utilisées sont résumées dans le tableau III.5.

Nous constatons que la première charge s'apparente à l'expérience 13 et la dernière à l'expérience 15 (tableau III.3). De plus, les nombres moyen de deutérium introduit par molécule hydrogénée évolue régulièrement pour atteindre la valeur limite de 2 (figure III.6). Ceci montre que le système H^* , OH, $D_2(g)$ a évolué vers un système D^* , OD, $D_2(g)$.

Une estimation quantitative du nombre d'hydrogène fourni par le catalyseur peut être faite en tenant compte du volume des charges d'hydrocarbures et des \bar{n}_D .

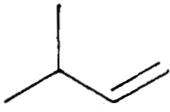
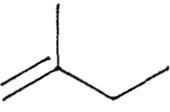
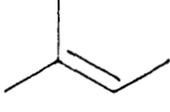
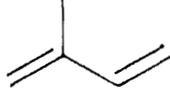
| Molécule | | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|---|-------------|------|------|------|------|------|
|  | α_i | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.3 | 1.2 |
| | d_0 | 59.0 | 46.9 | 45.9 | 46.6 | 52.2 |
| | d_1 | 26.7 | 38.7 | 37.9 | 34.4 | 31.7 |
| | d_2 | 13.9 | 11.7 | 12.9 | 14.3 | 11.9 |
| | d_3 | 0.4 | 2.2 | 2.9 | 3.0 | 3.5 |
| | d_4 | - | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 0.7 |
|  | α_i | 18.1 | 16.6 | 15.3 | 12.4 | 9.5 |
| | d_0 | 46.1 | 45.6 | 41.4 | 33.8 | 20.7 |
| | d_1 | 39.2 | 38.3 | 38.0 | 41.0 | 46.8 |
| | d_2 | 11.7 | 12.2 | 15.3 | 18.3 | 22.9 |
| | d_3 | 2.5 | 3.3 | 4.3 | 5.5 | 7.6 |
| | d_4 | 0.5 | 0.4 | 1.0 | 1.4 | 2.0 |
|  | α_i | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| | d_0 | 35.9 | 53.9 | 34.8 | 52.4 | 41.6 |
| | d_1 | 46.8 | 31.5 | 38.6 | 25.1 | 31.1 |
| | d_2 | 16.1 | 11.3 | 20.4 | 15.1 | 18.8 |
| | d_3 | 1.2 | 2.6 | 5.5 | 5.7 | 6.9 |
| | d_4 | - | 0.7 | 0.7 | 1.7 | 1.6 |
|  | α_i | 79.3 | 81.0 | 82.3 | 85.1 | 88.0 |
| | d_0 | 94.5 | 89.8 | 91.3 | 88.8 | 90.1 |
| | d_1 | 5.3 | 9.7 | 8.4 | 10.6 | 9.3 |
| | d_2 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | 0.6 | 0.6 |
| | d_3 | - | - | - | - | - |
| | d_4 | - | - | - | - | - |
| | α_T | 20.7 | 19.0 | 17.5 | 15.0 | 12.0 |
| | \bar{n}_D | 0.94 | 1.19 | 1.29 | 1.62 | 1.91 |

Tableau III-5. Evolution des distributions isotopiques en fonction du temps sous flux de deutérium.

on a

$$n_{H_S} = \frac{1}{m_c} \sum_i (2 - \bar{n}_{D_i}) \cdot \alpha_i \cdot V_i \cdot \frac{d}{M}$$

où

α_i est la conversion en produit hydrogéné pour la charge i

\bar{n}_{D_i} le nombre moyen de deutérium introduit par molécule hydrogénée pour la charge i

V_i le volume en cm^3 de la charge i

d et M la densité en g/cm^3 et la masse moléculaire de l'isoprène

n_{H_S} le nombre total d'hydrogène ayant participé à la réaction exprimé en mole

m_c la masse de catalyseur en g.

Nous obtenons ainsi une valeur $n_{H_S} = 3,6$ millimole/g de catalyseur.

La comparaison avec la valeur $H^* = 0,72$ millimole/g mesurée à $150^\circ C$, montre un grand excès. Ceci montre que les espèces OH ont fourni des hydrogènes à l'hydrocarbure et suggère une réaction d'échange entre les espèces H^* et OH. Toutefois la totalité des hydrogènes introduits reste inférieur au nombre de groupements OH qui est de 5,9 millimole par gramme de catalyseur. Cette différence s'explique par deux effets :

- le premier consiste dans le fait que l'adsorption d'un diène sur ce type de catalyseur provoque une petite desorption d'eau probablement par une réaction de substitution. Ce phénomène qui a été mis en évidence par spectrométrie de masse, provoque ainsi une diminution du nombre d'OH et la valeur de 5,9 est surestimée.
- le deuxième est dû à la substitution d'un certain nombre d' H^* et d'OH en D^* et OD par la phase gaz puisque entre chaque charge d'hydrocarbure le catalyseur est resté sous flux de deutérium. Ceci a été confirmé en utilisant un catalyseur réduit sous H_2 , puis laissé 2 heures sous deutérium avant l'injection de l'hydrocarbure le \bar{n}_D obtenu est alors de 1,2 au lieu de 0,94 (12).

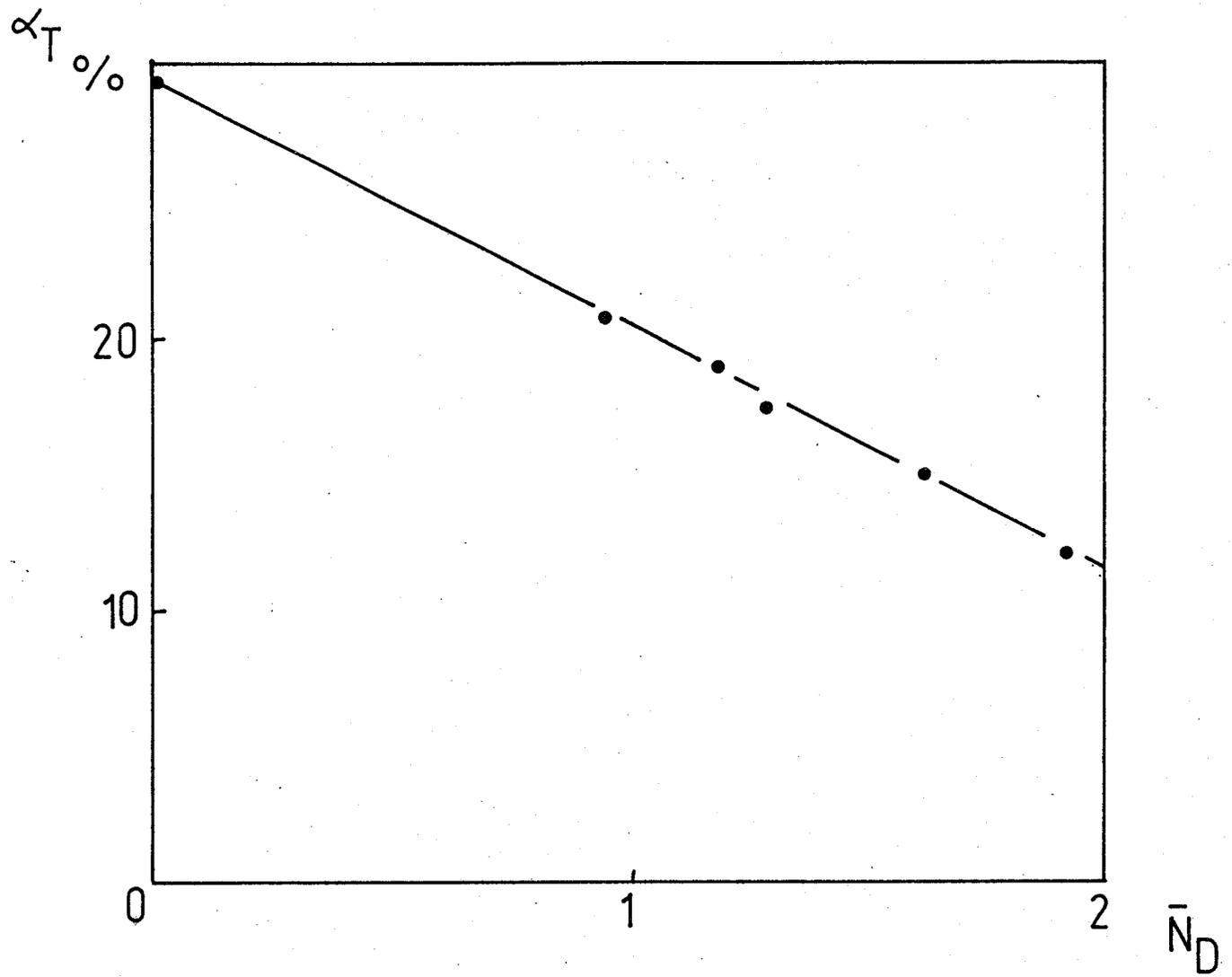


Figure III.7.



5°) - Estimation des effets isotopiques et conséquences.

Deux effets isotopiques ont pu être mesurés directement. Le rapport des concentrations $[H^*]$ sur $[D^*]$ a été obtenu par le dosage en statique et est de 1,7. Les vitesses d'hydrogénation à 50° C en dynamique pour les systèmes définis par $[H^*, OH, H_2]$ et $[H^*, OH, D_2]$ sont différentes et l'effet isotopique est égal à :

$$E_1 = \frac{v_{[H^*, OH, H_2]}}{v_{[H^*, OH, D_2]}} = 2,0$$

Par ailleurs, les expériences 20 à 24 permettent d'obtenir un autre effet isotopique :

$$E_2 = \frac{v_{[H^*, OH, D_2]}}{v_{[D^*, OD, D_2]}} = 2,6 \pm 0,2$$

Cette valeur est obtenue en traçant la courbe $\alpha_T = f(\bar{n}_D)$ et en extrapolant la droite à $\bar{n}_D = 0$ et $\bar{n}_D = 2$ (fig. III.7).

Par conséquent, l'effet isotopique pour le système ne contenant que des hydrogènes par rapport au système ne contenant que des deutériums est de

$$E_{\text{total}} = E_1 \times E_2 = 5,2$$

Un tel effet est en général principalement attribué au rapport de masses, $(\frac{m_D}{m_H})^{5/2}$ dans les facteurs de fréquence des vitesses d'adsorption de l'hydrogène et du deutérium. (19)

Un autre point intéressant consiste à comparer les vitesses d'introduction de H^* et D^* dans l'hydrocarbure. Cet effet isotopique peut se déduire de E_2 à l'aide du rapport $\frac{[H^*]}{[D^*]}$

$$E_3 = E_2 \cdot \left(\frac{[H^*]}{[D^*]} \right)^{-1} = 1,5$$

ou encore des \bar{n}_D des expériences 13 et 14

$$E'_3 = \frac{[2 - \bar{n}_D (13)] \times V (13)}{[\bar{n}_D (14)] \times V (14)} \times \left(\frac{[H^*]}{[D^*]} \right)^{-1} = 2,5$$

où $V (i)$ représente le volume de la charge d'hydrocarbure de l'expérience i .

Cette dernière valeur, bien supérieure à E_3 s'explique par un effet de dilution isotopique en surface dû principalement à la diffusion plus lente du deutérium de la masse vers la surface. Ce phénomène de diffusion explique par ailleurs le fait que l'état d'équilibre (à 150° C sous hélium) du catalyseur n'est atteint qu'au bout de 3 heures (figure III.4).

V - CONCLUSION.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'existence d'espèces hydrogènes (notées H^*) particulièrement importantes pour les réactions d'hydrogénation sur un catalyseur de type "chromite de cuivre". Un dosage quantitatif a pu être obtenu ainsi que certaines propriétés de ces hydrogènes.

Les plus importantes sont :

- les H^* sont associés à une structure spinelle cubique des oxydes mixtes de cuivre et de chrome et leur comportement est analogue à celui observé dans les bronzes.
- les H^* peuvent être consommés par les diènes sans destruction des sites catalytiques.

- les H^* sont facilement oxydés par l'oxygène ainsi que les sites catalytiques
- les H^* interviennent directement dans les réactions d'hydrogénation sélective, d'isomérisation cis-trans et d'échange des diènes.
- les H^* peuvent être échangés par la phase gaz et leur quantité dépend de cette dernière.
- les H^* s'échangent avec les hydrogènes des groupements hydroxyles.
- les H^* sont localisés dans la masse du catalyseur et un phénomène de diffusion intervient entre la masse et la surface.

L'ensemble de ces propriétés suggère que le catalyseur se comporte comme un "réservoir" d'hydrogène. Toutefois la nature, la charge et la localisation de ces espèces H^* n'ont pu être déterminées, et feront l'objet d'une analyse plus détaillée dans le modèle proposé dans le dernier chapitre.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III

- 1 - G. WROBEL
Thèse d'Etat, Lille (1983).
- 2 - G.C. BOND, P.A. SERMON
Catal. Rev. 8 211 (1973).
- 3 - S.J. TEICHNER, G.M. PAJONK, M. LACROIX
Conférence OTAN - Lille - (1982).
- 4 - J.P. MARCO, X. WISPENINCKX, G. PONCELET,
D. KERAUIS, J.J. FRIPIAT
J. of Catal. 73 309 (1982).
- 5 - G.C. BOND, TRIPATHI, B.P. JAI
J. Chem. Soc. Faraday I 72 933 (1976).
- 6 - S.J. KHOBIAR
J. Phys. Chem. 68 411 (1964).
- 7 - P.A. SERMON, G.C. BOND
J. Chem. Soc. Faraday I 72 730 (1976).
- 8 - C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON,
J.P. BONNELLE
Applied Catalysis 3 187 (1982).
- 9 - C.F. AISSI, M. DAAGE, M. GUELTON, J.P. BONNELLE
J.B. NAGY, E.G. DEROUANE
J. Catal. 76 231 (1982).

- 10 - C.F. AISSI
Thèse d'Etat - Lille - (1983).
- 11 - J.A. IBERS, C.H. HOLM, C.R. ADAMS
Phys. Rev. 121 1620 (1961).
- 12 - L. JALOWIECKI, C.F. AISSI, M. GUELTON,
M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Communication GECAT 82 - La Bussière sur Ouche (1982).
- 13 - D.W. Mc KEE
J A C S 84 1109 (1962).
- 14 - Y. AMENOMIYA
J. Res. Inst. Catalysis., Hokhaido Univer. 9, 1, (1961).
- 15 - T.I. TAYLOR, V.H. DIBELER
J. Phys. Colloid. Chem. 55 1036 (1951).
- 16 - G.H. TWIGG
Proc. Roy. Soc. A178 106 (1941).
- 17 - P.A. SERMON, G.C. BOND
Trans. Faraday Soc. 76 889 (1980).
- 18 - D. TINET, J.J. FRIPIAT
J. Chim. Phys. 76 867 (1979).
- 19 - E. NISHIMURA, Y. INOUE, I. YASUMORI.
Bull. of Chem. Soc. Japan 48 803 (1975).

CHAPITRE IV

CORRÉLATIONS STRUCTURE-ACTIVITÉ DES CATALYSEURS

Cu - Cr - O

I - INTRODUCTION.

La plupart des études catalytiques visant à déterminer la nature des espèces ou des sites actifs des solides sont basées sur deux types d'expériences : soit il s'agit d'étudier le comportement de molécules chimisorbées par des méthodes spectroscopiques (SPX, RMN, IR, RPE, ...) soit il s'agit de comparer les activités catalytiques en variant certains paramètres du solide (quantité de métal, dispersion ...).

Sur les catalyseurs à base de cuivre ce sont essentiellement les systèmes $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui ont été étudiés ces dernières années. En particulier TEICHNER et al. ont mis en évidence des effets de supports particulièrement importants pour ce type de catalyseur (1, 2) où certains atomes de cuivre métal sont les sites actifs. Des familles de catalyseurs ont été ainsi obtenus en variant la nature du support (Al_2O_3 d'aire spécifique variable, SiO_2 , MgO ...). Toutefois aucune corrélation précise n'a pu mettre en évidence la nature de l'interaction des sites actifs avec la phase oxyde (3).

Dans ce travail nous avons tenté de comparer l'activité de catalyseurs dont les caractéristiques de la phase oxyde ont été déterminées. En particulier les structures cristallographiques, la nature et la répartition des ions dans les précurseurs oxydes ainsi que dans les catalyseurs réduits ont été étudiés (4, 5, 6).

Ce chapitre est donc composé de trois parties principales

- la caractérisation des catalyseurs
- la comparaison des catalyseurs sur le plan de l'activité et de la sélectivité
- les corrélations entre la structure et l'activité des catalyseurs.

Tableau IV.1 (9). Quantité d'H* dans les systèmes cuivre-Chrome.

| Type de catalyseur | Cu/Cr | H* en millimole/g d'oxyde |
|---|------------------|------------------------------|
| Coprécipite | 1.4 | 0.43 |
| Coprécipite | 1 | 0.72 (0.42 D*) |
| Coprécipite | 0.5 | 0.70 |
| Coprécipite | 0.5 ^a | 0.35 |
| Imprégné/Cr ₂ O ₃ | 0.015 | (0.07) |
| Mélange mécanique | 1 | (0.04) |
| CuO | ∞ | - |
| Cr ₂ O ₃ | 0 | - |

a recuit à 500° C au lieu de 370° C



II - CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS.

1°) - Structure cristallographique.

L'étude cristallographique des oxydes mixtes de cuivre et de chrome obtenus par coprécipitation a été effectuée par G. WROBEL (4).

Les précurseurs oxydes des catalyseurs sont des solides relativement bien définis et appartiennent à deux catégories : les catalyseurs de rapports Cu/Cr égaux à 0,5 (notés "0,5" et "0,5 (500)") conduisent à une structure spinelle de symétrie quadratique analogue au chromite de cuivre type Adkins (7) et ceux de rapports 1 et 1,4 (notés "1" et "1,4") à des spinelles de symétrie cubique (8).

Au cours de la réduction à 150° C, une partie des ions cuivriques est réduite à l'état métallique et forme, par migration, des cristallites de cuivre métal en surface, analogues à ceux obtenus dans les catalyseurs préparés par imprégnation. La phase oxyde est alors profondément modifiée et la structure obtenue est dans tous les cas une structure proche d'un spinelle cubique plus ou moins lacunaire. Notons toutefois que les ions Cr^{VI} résiduels (en particulier pour le "1,4") sont réduits à l'état de Cr^{III} qui sont tous localisés en site octaédrique (site B). Comme nous le verrons plus loin ces phases oxydes se différencient principalement par la quantité de cuivre en site octaédrique (site B), la quantité de lacunes et le taux d'hydroxylation

Par voie de conséquence les catalyseurs que nous avons utilisés sont à considérer comme des systèmes biphasiques constitués d'une phase métallique supportée sur différentes phases oxydes.

2°) - Mesure de la quantité d'espèces hydrogènes actives H^* .

Les quantités d'hydrogène H^* ont été mesurées par l'hydrogénation de charges successives d'isoprène dans des conditions analogues à celles utilisées précédemment pour le "1" (ch. III).

| Catalyseur Cu/Cr | OH millimole/g de catalyseur |
|---------------------|---------------------------------|
| 1,4 | 4,4 |
| 1 | 5,9 |
| 0,5 | 4,3 |
| 0,5 (500) | 3,11 |

Tableau IV.2. Taux d'hydroxylation des catalyseurs Cu/Cr.

| Catalyseur Cu/Cr | Cu ⁰ millimole/g de catalyseur |
|---------------------|--|
| 1,4 | > 3,0 |
| 1 | 2,9 |
| 0,5 | 2,4 |
| 0,5 (500) | 1,6 |



Tableau IV.3. Quantité de cuivre métallique.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.1. Nous constatons que seuls les catalyseurs de type coprécipité contiennent des quantités d' H^* non négligeables. Les valeurs obtenues pour le mélange mécanique et le catalyseur imprégné indiquent seulement un ordre de grandeur car l'erreur moyenne commise dans ce type de mesure est de 0,03 millimole par gramme de catalyseur.

3°) - Mesure du taux d'hydroxylation.

Le taux d'hydroxylation des différents catalyseurs a été déterminée à l'aide de la spectroscopie infra-rouge par G. WROBEL (4). Dans les deux cas l'hydroxyde de chrome ($Cr(OH)_3$) a été utilisé comme référence. Dans le tableau (IV-2) nous avons reportés les valeurs des taux d'hydroxylation.

4°) - Quantité de cuivre métallique.

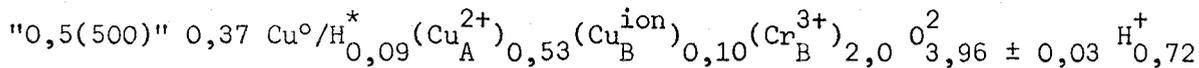
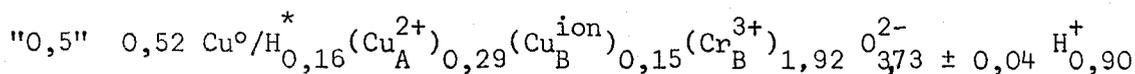
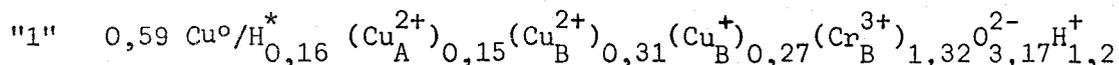
La détermination de la quantité de cuivre métallique est complexe. En effet celle-ci est obtenue en utilisant à la fois le bilan gravimétrique des différentes réactions ayant lieu au cours du processus de réduction (4) et l'analyse des spectres de photo électrons réalisés par A. D'HUYSSER (6). La réduction du "1,4" étant différente de celles des autres catalyseurs, une petite partie des ions Cr^{VI} n'est pas réduite et empêche une analyse détaillée du bilan gravimétrique. C'est pourquoi nous ne pouvons donner à l'inverse des autres catalyseurs une valeur précise de la quantité de cuivre métallique (tableau IV.3). Toutefois l'analyse du spectre photoélectronique laisse apparaître un pic très important caractéristique du cuivre métal et permet d'affirmer que ce dernier est présent en quantité plus importante que pour les autres catalyseurs.

5°) - Détermination du groupement formulaire des catalyseurs.

Cette détermination a été faite par G. WROBEL (4) en utilisant l'ensemble des données gravimétriques, des spectres photoélectroniques, des spectres infra-rouge, des spectres RMN large bande du proton, et de la réflectance diffuse. Cette étude a conduit aux formules suivantes :

| Cu/Cr | Cu ^o millimole/g | H [*] millimole/g | Avant correction du H [*] O millimole/g A _M ² /g $\bar{d}_{o\text{cal}}$ A | Après correction du H [*] O millimole/g A _M ² /g $\bar{d}_{o\text{cal}}$ A | $\bar{d}_{o\text{obs}}$ A |
|----------|--------------------------------|-------------------------------|---|---|------------------------------|
| 1,4 | > 3,0 | 0,48 | 0,272 21,9 > 59 | 0,032 2,6 > 560 | ≈ 220 |
| 1 | 2,9 | 0,77 | 0,454 36,9 34 | 0,067 5,4 226 | 170 |
| 0,5 | 2,4 | 0,72 | 0,406 33,0 31 | 0,046 3,7 278 | 220 |
| 0,5(500) | 1,6 | 0,35 | 0,220 17,9 38 | 0,045 3,6 188 | - |

Tableau IV.4. Détermination de l'aire métallique.



La formule du "1,4" n'a pu être établie du fait de la détermination imprécise du cuivre métallique. La répartition des ions cuivre dans les sites A et B se déduit pour le "1" et le "0,5" des spectres photoélectroniques et de réflectance diffuse. La quantité d'ions en site B correspond exactement à celle des précurseurs oxydes. La répartition dans le "0,5(500)" est considérée comme identique à celle déterminée par diffraction neutrons sur le précurseur oxyde par J. ARSENE (6) et dans le "1,4" la quantité d'ions en site B est de 0,14 par mole de catalyseur (4).

6°) - Aire spécifique, aire métallique et aire de la phase oxyde.



La détermination des aires métalliques a été effectuée par adsorption d'oxygène à -195° C. L'oxygène physisorbé est alors éliminé à -110° C. Dans ces conditions, seule la première couche d'atomes de cuivre métallique est oxydée en Cu₂O (10). Les valeurs que nous avons obtenues sont de l'ordre de 20 à 30 m²/g et sont résumées dans la troisième colonne du tableau IV.4. Toutefois un simple calcul du diamètre moyen des particules métalliques basé sur le modèle d'un empilement compact de symétrie sphérique montre que le diamètre moyen est très inférieur à celui observé en microscopie électronique. En considérant que des atomes de cuivre plus ou moins isolés ne peuvent être vu au microscope, une aire spécifique moyenne de 30 m²/g correspond à une répartition de plus de 80 % d'atomes de cuivre isolés. Cette hypothèse, peu réaliste, nous a conduit à penser qu'une partie des oxygènes chimisorbés est due à l'oxydation des espèces hydrogène H*. Une correction de la contribution du H* est alors effectuée en tenant compte de la quantité d'H* dosé par l'isoprène et de la stoechiométrie de la réaction



| Cu/Cr | Aire spécifique m^2/g | Aire métallique m^2/g | Aire oxyde m^2/g |
|-----------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| 1,4 | 77,0 | 2,6 | 74,4 |
| 1 | 77,2 | 5,4 | 71,8 |
| 0,5 | 64,4 | 3,7 | 60,7 |
| 0,5 (500) | 21,4 | 3,6 | 17,8 |

Tableau IV.5.



proposée par TINET et FRIPIAT pour les bronzes de molybdène (11).

Les valeurs que nous avons ainsi obtenues sont reportées dans la quatrième colonne du tableau IV.4. Nous constatons que les aires métalliques sont faibles ($< 6 \text{ m}^2/\text{g}$) et surtout que la taille calculée des cristallites de cuivre est en bon accord avec celle observée en microscopie électronique. Il faut cependant remarquer que cet accord est mauvais pour le catalyseur "1,4" mais que dans ce cas, on observe la formation d'agrégats de cristallites de cuivre en microscopie électronique.

La mesure des aires spécifiques a été faite suivant la méthode BET par adsorption d'argon et les aires de la phase oxyde sont déterminées par la différence entre l'aire spécifique et l'aire métallique. L'ensemble de ces valeurs est résumé dans le tableau IV.5. Notons que la plus haute température de recuit du "0,5 (500)" conduit à un solide mieux cristallisé dont l'aire spécifique est nettement plus faible. De plus ce résultat confirme la participation du H^* lors de la mesure de l'aire métallique car le "0,5 (500)" correspondrait dans le cas contraire à un solide dont plus de 80 % de la surface serait couverte de cuivre métallique.

III - COMPARAISON DES CATALYSEURS (12).

Les activités des différents catalyseurs ont été mesurées à l'aide d'un montage à deux microréacteurs montés en parallèle sur une même ligne de flux. L'un des deux réacteurs est chargé avec un catalyseur de référence de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$. Dans la suite de ce chapitre les résultats d'activité seront présentés sous la forme de rapports d'activité ou de valeur relative par rapport au catalyseur "1".

1°) - Mise en régime des catalyseurs.

Comme nous le verrons dans le chapitre V (figure V.1) deux états du catalyseur peuvent être définis un état initial et un état stationnaire. Les figures IV.1 et IV.2 représentent les évolutions des rapports d'activité d'hydrogénation (trait plein) et d'isomérisation (en pointillé) de l'isoprène et du pentadiène-1,3-trans pour les différents catalyseurs.

Fig. IV.1. Rapports d'activité d'hydrogénation de l'isoprène.

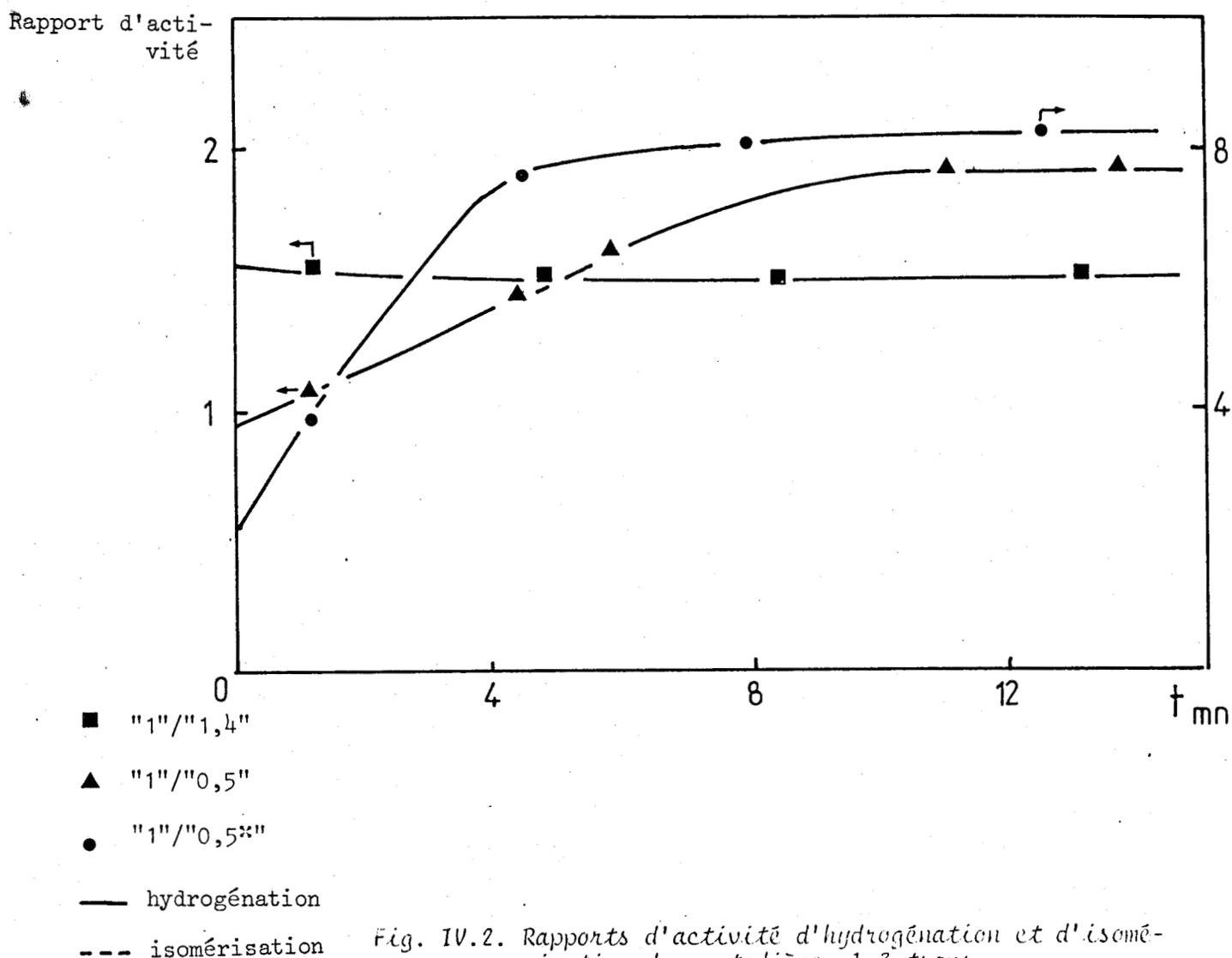
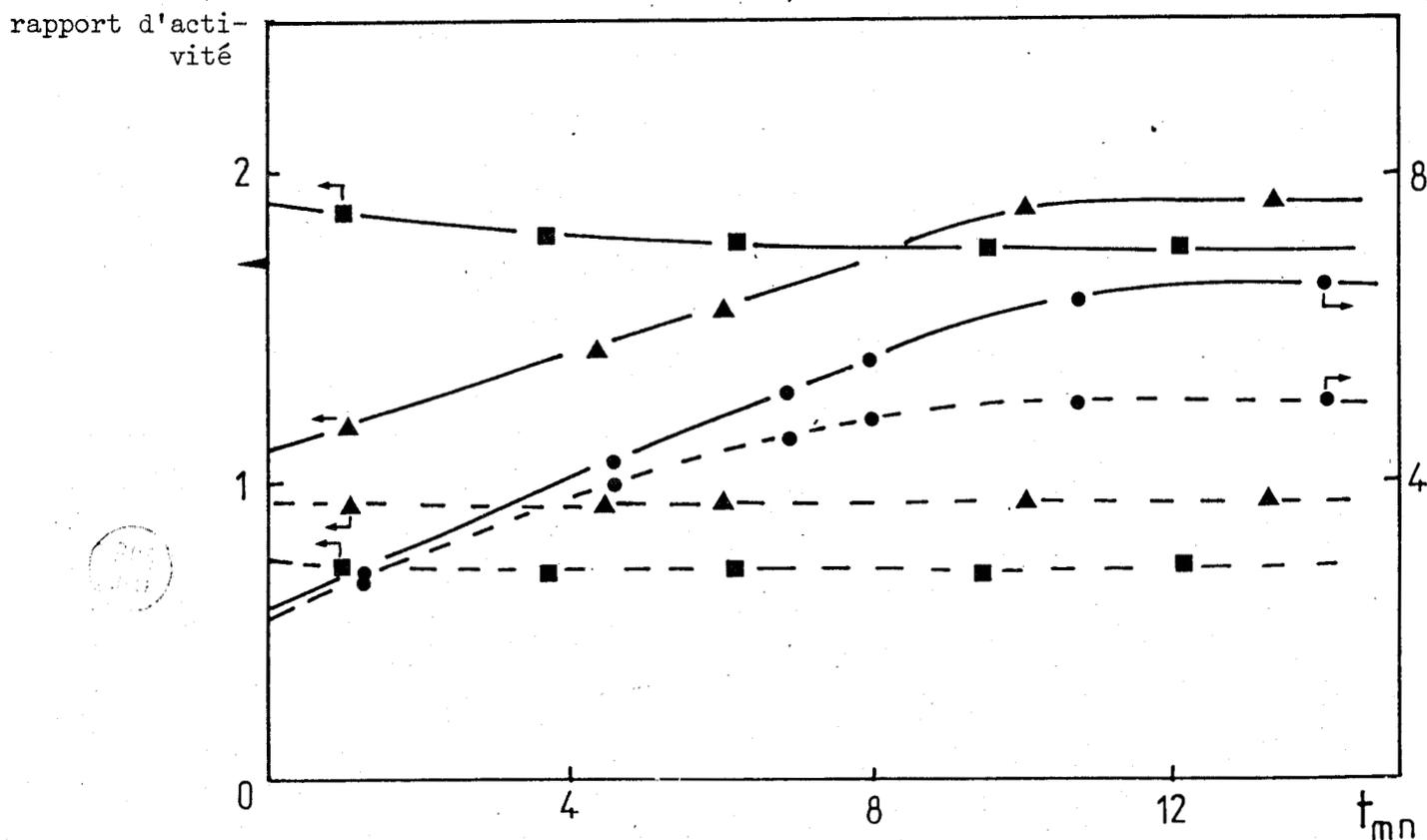


Fig. IV.2. Rapports d'activité d'hydrogénation et d'isomérisation du pentadiène -1,3-trans.



Nous constatons des écarts importants entre les rapports d'hydrogénation à l'état initial et à l'état stationnaire. Ceci indique que la mise en régime des catalyseurs se fait de façon différente. Par contre, les rapports d'isomérisation restent pratiquement constants à l'exception de celui du "0,5 (500)". Ces évolutions différentes des catalyseurs sont difficiles à interpréter car plusieurs phénomènes peuvent intervenir simultanément, par exemple :

- une réaction de substitution au niveau du site catalytique par l'hydrocarbure (H_2 adsorbé, OH, ...) se traduisant par une augmentation d'activité. Ce pourrait être le cas du "1" et "1,4" dont le comportement est similaire.

- un encrassement de certains sites catalytiques qui expliquerait la relative désactivation des "0,5" et "0,5 (500)". Toutefois il ne faut pas oublier qu'il s'agit là de phénomènes transitoires et que seuls les états bien caractérisés comme l'état stationnaire et l'état initial peuvent être utilisés dans le but de déterminer les espèces ou les sites actifs.

Les valeurs d'activité relative par gramme de catalyseur à l'état initial et à l'état stationnaire sont respectivement résumées dans les tableaux IV.6 et IV.7. La faible valeur obtenue pour le "0,5 (500)" s'avère être relativement normale puisque l'aire spécifique de ce catalyseur est 3 à 4 fois plus faible que celles des autres catalyseurs. Son activité par m^2 est alors du même ordre que celle du "0,5". Le catalyseur le plus actif est le rapport Cu/Cr = 1 pour l'hydrogénation. Pour l'isomérisation si le "0,5 (500)" est le plus actif initialement c'est le "1,4" qui est le plus isomérisant en régime stationnaire.

2°) - Sélectivité des catalyseurs.

La sélectivité d'hydrogénation en monoènes par rapport à l'hydrocarbure saturé est supérieure à 95 % pour tous les catalyseurs.

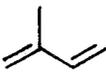
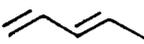
| Cu/Cr |  |  | Isomérisation |
|-----------|---|---|---------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 0,5 | 1,00 | 0,91 | 1,04 |
| 0,5 (500) | 0,38 | 0,41 | 1,81 |
| 1,4 | 0,71 | 0,57 | 1,50 |

Tableau IV.6. Activité à l'état initial.

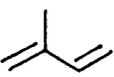
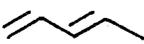
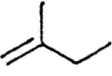
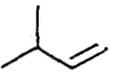
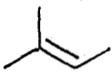
| Cu/Cr |  |  | Isomérisation |
|-----------|---|---|---------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 0,5 | 0,50 | 0,49 | 1,04 |
| 0,5 (500) | 0,11 | 0,13 | 0,76 |
| 1,4 | 0,67 | 0,60 | 1,50 |

Tableau IV.7. Activité à l'état stationnaire.

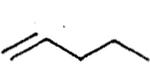
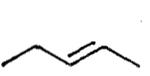
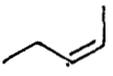


Tableau IV.8. Comparaison de la sélectivité des catalyseurs

a) dans l'hydrogénation de l'isoprène

| Cu/Cr |  |  |  |
|-----------|---|---|---|
| 1 | 85.1 | 6.9 | 8.0 |
| 0,5 | 83.1 | 8.6 | 8.3 |
| 0,5 (500) | 79.8 | 8.8 | 11.4 |
| 1,4 | 79.9 | 11.1 | 9.0 |

b) dans l'hydrogénation du pentadiène -1,3-trans

| Cu/Cr |  |  |  | t/c |
|-----------|---|---|---|------|
| 1 | 59.9 | 18.9 | 21.2 | 0.89 |
| 0,5 | 68.6 | 15.0 | 16.6 | 0.90 |
| 0,5 (500) | 65.0 | 18.2 | 16.8 | 1.08 |
| 1,4 | 44.5 | 28.9 | 26.6 | 1.09 |

c) dans l'hydrogénation du pentadiène -1,3-cis.

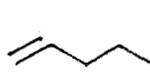
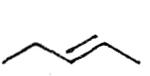
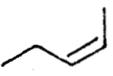
| Cu/Cr |  |  |  | t/c |
|-----------|---|---|---|------|
| 1 | 67.0 | 18.6 | 14.4 | 1.29 |
| 0,5 | 70.2 | 16.7 | 13.1 | 1.27 |
| 0,5 (500) | 68.2 | 19.8 | 12.0 | 1.65 |
| 1,4 | 44.4 | 36.1 | 19.5 | 1.85 |

Fig. IV.3. Corrélation quantité d' H^* et activité initiale.

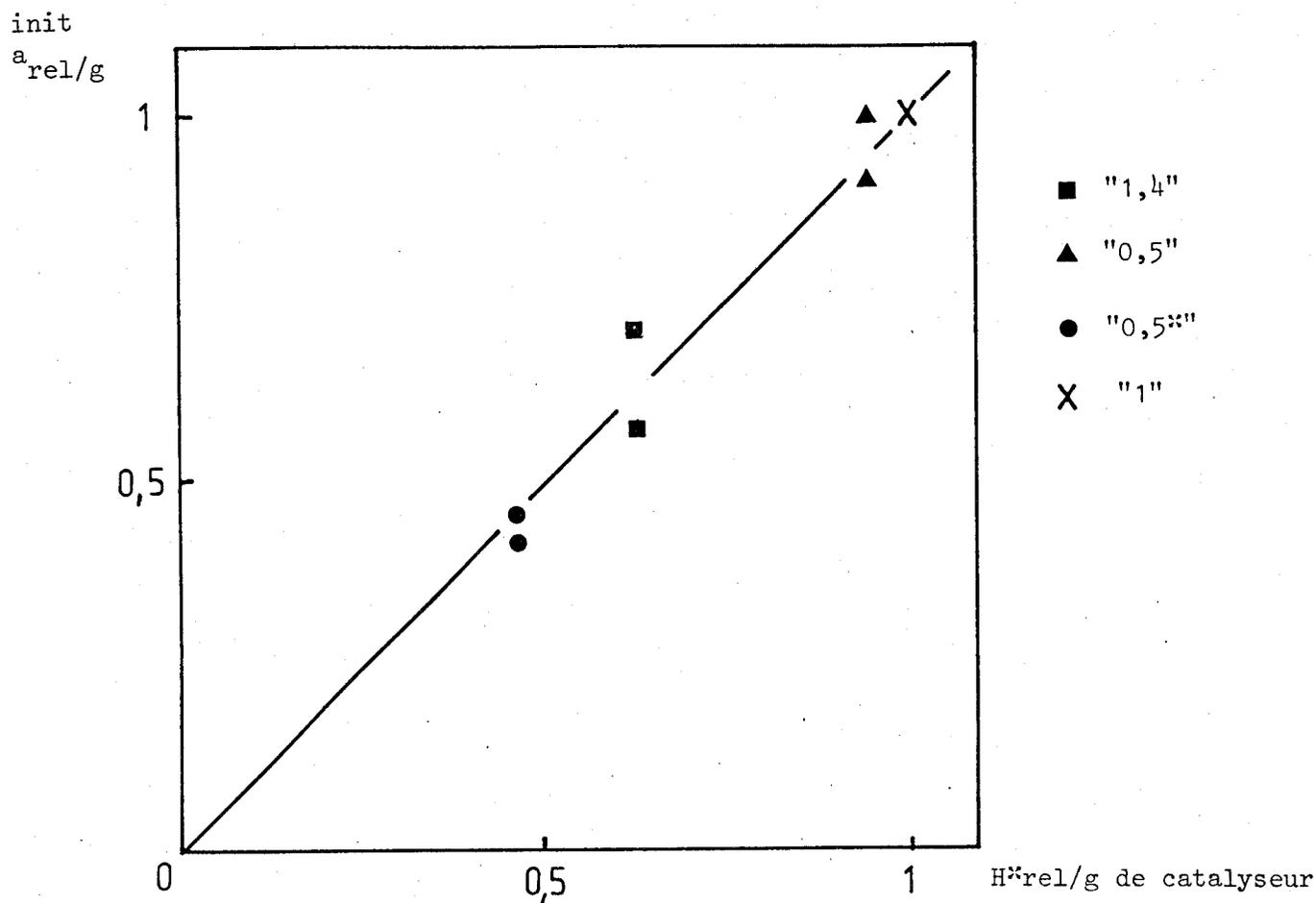
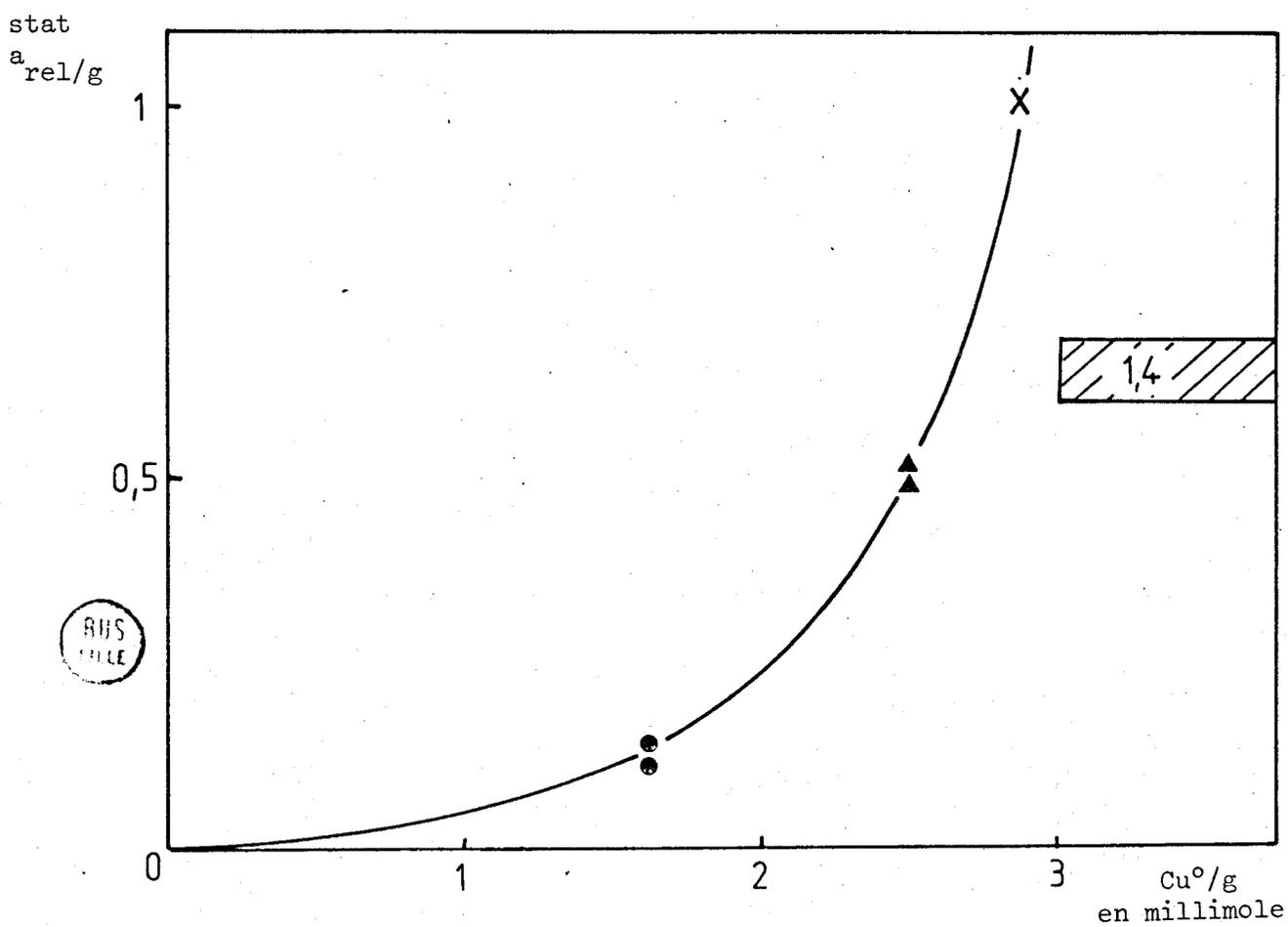


Fig. IV.4. Corrélation activité stationnaire et quantité de Cu^0 .



Toutefois dans la série des oléfines obtenues de petites différences ont pu être mises en évidence. Dans les tableaux IV.8 a, b, et c sont résumées les distributions en oléfines obtenues pour l'hydrogénation de l'isoprène et des pentadiènes -1,3-cis et trans. Si aucune différence notable n'est observée avec l'isoprène, la plus grande sélectivité en pentène-1 dans l'hydrogénation des pentadiènes -1,3 est obtenue pour le rapport 0,5. Les catalyseurs "0,5 (500)" et "1" s'avèrent être relativement sélectifs alors que le "1,4" conduit à une distribution en pentènes différentes. Ce résultat est en corrélation directe avec le fait que le "1,4" est le catalyseur le plus isomérisant.

IV - CORRÉLATION ENTRE L'ACTIVITÉ ET LA STRUCTURE DES CATALYSEURS.

1°) - Activité d'hydrogénation à l'état initial des catalyseurs.

Sur la figure IV.3, nous avons porté les activités relatives des différents catalyseurs en fonction de la quantité d'hydrogène H^* préexistant dans les solides. Nous constatons que l'activité est directement proportionnelle à cette quantité d' H^* . Cette corrélation confirme le résultat obtenu avec le deutérium (chapitre III) sur le catalyseur "1", et montre que pour les catalyseurs de type coprecipité la quantité d' H^* est déterminante.

Nous avons essayé, sans succès, d'obtenir d'autres corrélations entre l'activité initiale et des paramètres caractéristiques du solide tels que :

- la quantité de cuivre métallique
- l'aire métallique, et l'aire de la phase oxyde...

2°) - Activité d'hydrogénation à l'état stationnaire.

Sur les figures IV.4 et IV.5 sont représentées les activités relatives à l'état stationnaire en fonction de la quantité de cuivre métallique et de l'aire métallique. Dans les deux cas, aucune corrélation simple n'apparaît. Ce type de comportement est à rapprocher des résultats

Fig. IV.5. Corrélation activité et aire métallique.

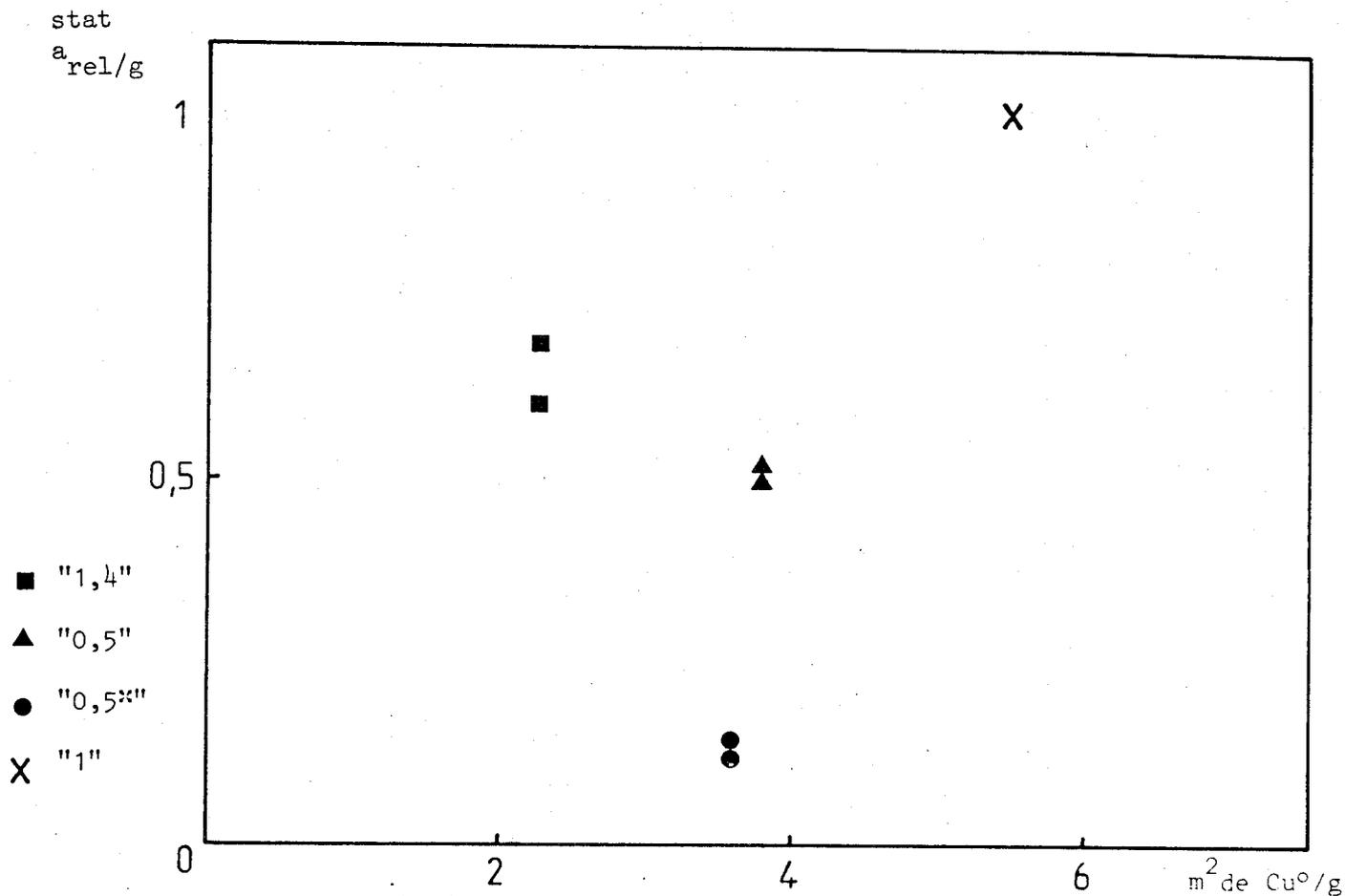
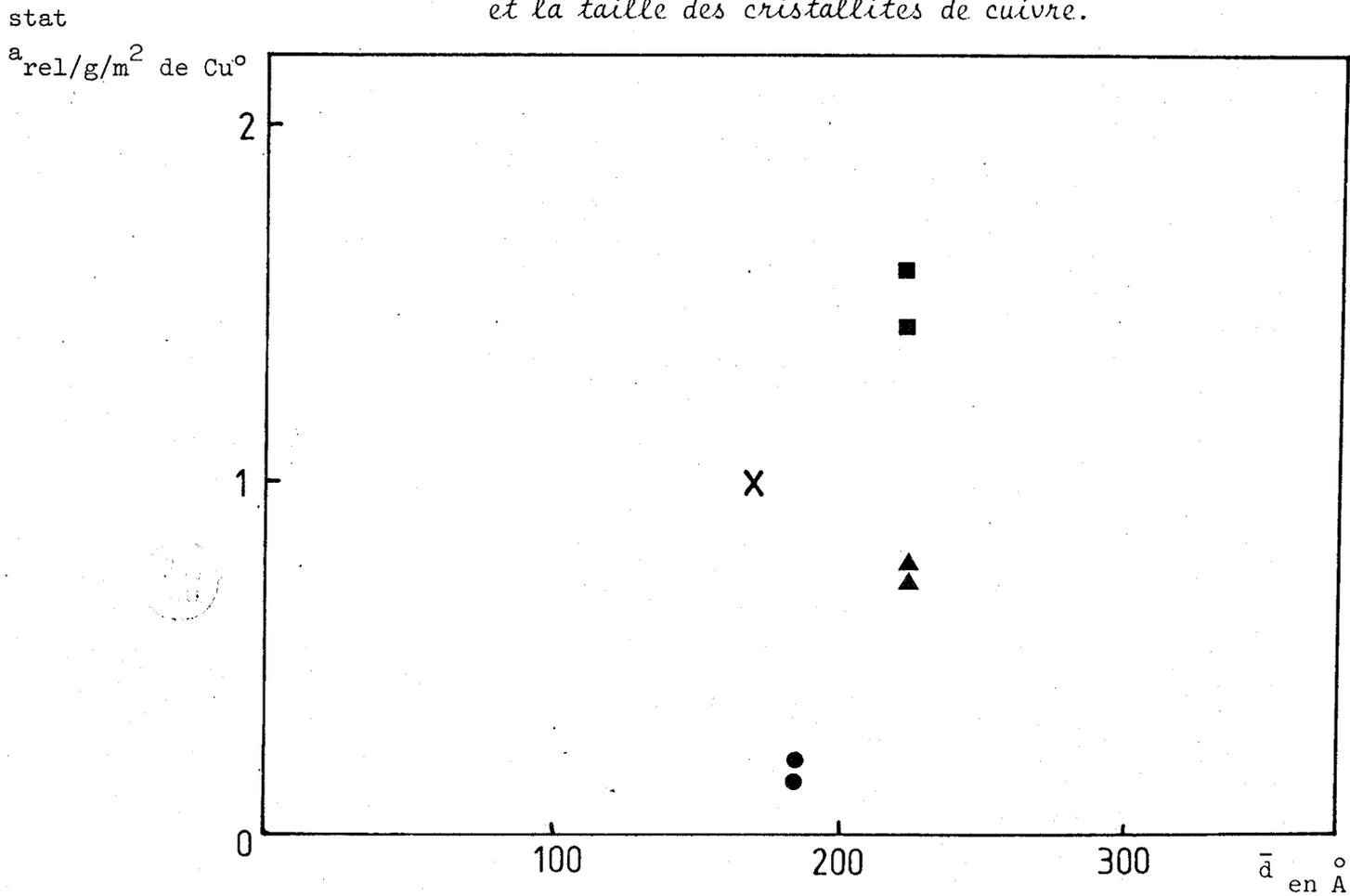


Fig. IV.6. Corrélation entre l'activité par m^2 de cuivre métal et la taille des cristallites de cuivre.



obtenus par TAGHAVI, PAJONK et TEICHNER sur les catalyseurs au cuivre supportés sur alumine (1, 2, 3). Ceux-ci observent que la vitesse réactionnelle permet de classer les catalyseurs par famille dont l'activité reste constante en fonction de l'aire métallique. Pour chaque famille une relation linéaire entre le nombre de rotation par atome de cuivre en surface et la taille des cristallites de cuivre est observée. (Les gros cristallites étant plus actifs que les petits).

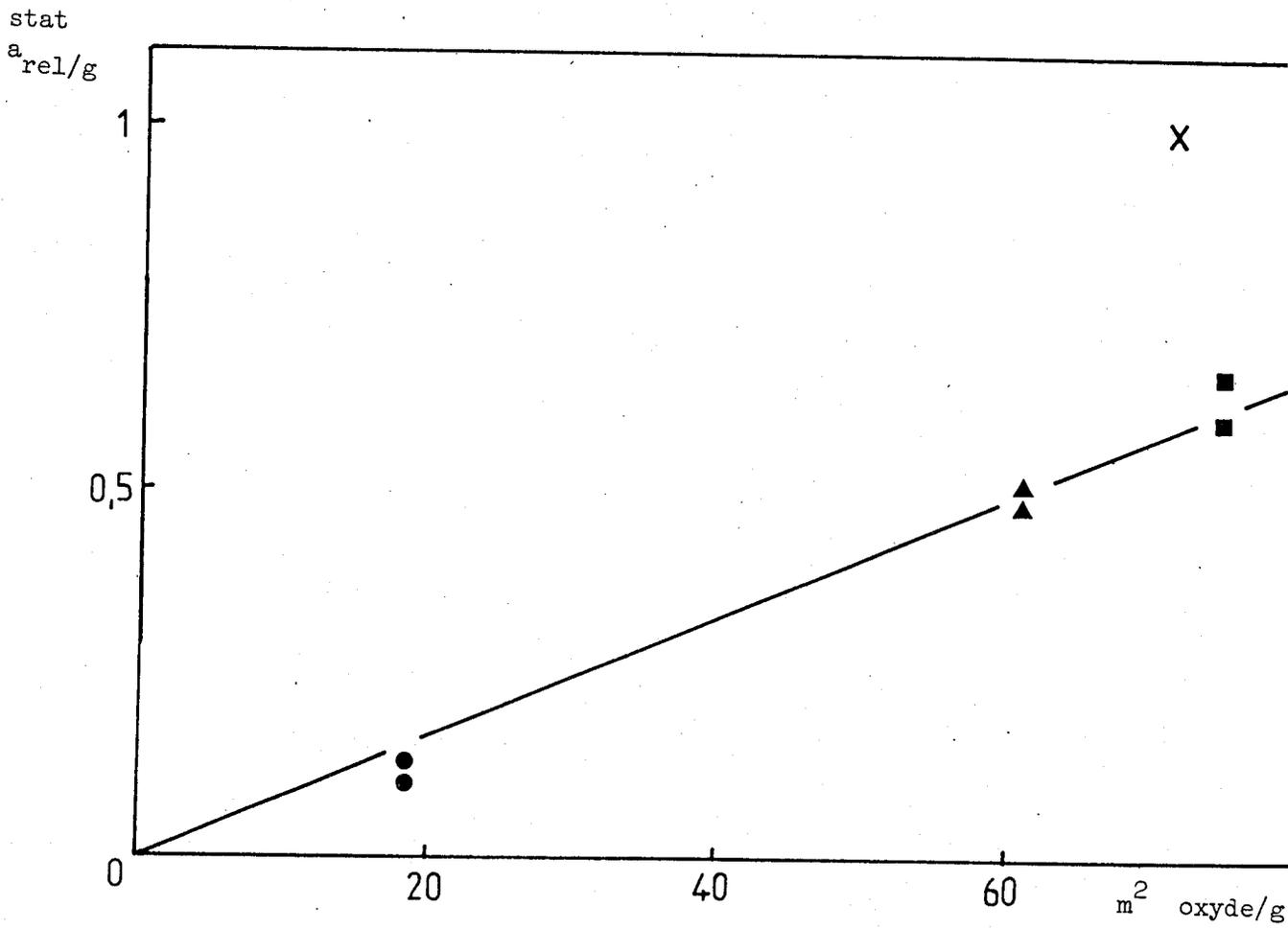
De plus comme le montre la figure IV.6 une grande dispersion des résultats est observée lorsque l'activité stationnaire par m^2 de cuivre métallique est porté en fonction de la taille des particules.

De toute évidence, nos catalyseurs n'appartiennent pas à la même famille selon TEICHNER. Les variations de l'activité stationnaire laissent par conséquent penser que la phase oxyde joue un rôle prépondérant. TEICHNER (1, 2, 3) a attribué la différence de comportement des familles de catalyseurs à un effet de support. Il est important de remarquer qu'il est difficile d'expliquer le comportement différent des "0,5" et "0,5 (500)" pour lesquels la phase oxyde est très semblable et que l'activité du cuivre métallique est au minimum 100 fois plus faible que celle du "1" (4×10^{11} molécules/s cm^2 ou $2,2 \times 10^{16}$ molécules /s. g pour le cuivre métal (13) et $4,7 \times 10^{13}$ molécules/s. cm^2 de Cu^0 ou $1,3 \times 10^{19}$ molécules/s. g de Cu^0 pour le "1").

Par contre comme le montre la figure IV.7, nous avons obtenu une droite passant par l'origine en portant l'activité stationnaire en fonction de l'aire spécifique de la phase oxyde. L'aire spécifique de la phase oxyde est obtenue par la différence entre l'aire spécifique du catalyseur et l'aire métallique. Toutefois si cette corrélation simule bien les activités des catalyseurs "0,5", "0,5 (500)" et "1,4", le catalyseur "1" qui est le plus actif n'entre pas dans la même catégorie (ou famille). Ce résultat laisse penser que pour ces trois catalyseurs ("0,5", "0,5 (500)", "1,4"), la phase oxyde est la phase active et que le nombre de sites catalytiques par m^2 est sensiblement le même.

Il est donc nécessaire d'essayer d'établir des corrélations entre l'activité par m^2 de phase oxyde et la concentration des différents ions de la surface. Comme nous l'avons vu au cours du chapitre III, les groupements

Fig. IV.7. Corrélacion activitè et aire oxyde.



- "1,4"
- ▲ "0,5"
- "0,5"
- X "1"



hydroxyles peuvent être éliminés ainsi que l'hydrogène H^* dont la quantité ne peut être connue qu'initialement. Il en est de même pour les ions Cr^{3+} et Cu^{2+} en site A puisque le catalyseur le plus actif ("1") est celui qui en contient le moins.

Nous avons donc porté sur la figure IV.8, l'activité relative stationnaire par m^2 d'oxyde en fonction du cuivre ionique en site B. La droite passant par l'origine confirme l'hypothèse avancée pour les catalyseurs "0,5" et "0,5 (500)" c'est à dire une concentration sensiblement identique des ions cuivre en surface. Toutefois cette corrélation ne permet pas d'expliquer l'activité du "1".

Au cours de l'étude par SPX de ces catalyseurs effectuée par A. D'HUYSSER (5) celui-ci a pu mettre en évidence que le cuivre divalent donne un signal composé d'une raie principale $Cu\ 2\ p\ 3/2$ (PP) et une raie satellite (SAT) attribuée à des transitions métal \leftrightarrow ligandes. Le rapport Intensité de la raie satellite sur la raie principale (I_{SAT}/I_{PP}) permet de caractériser des espèces Cu^{2+} dans des sites chimiques particuliers. De plus, pour une espèce chimique particulière la surface $S_{SAT} + S_{PP}$ est proportionnelle à la quantité de cette espèce.

Au cours de la réoxydation du catalyseur "1" le cuivre Cu^+ mis en évidence à l'état réduit est réoxydé en Cu^{2+} et provoque une augmentation de la raie satellite. Dans le cas des "0,5" et "0,5 (500)" seule une augmentation de la raie satellite a pu être mesurée.

A l'aide du rapport I_{SAT}/I_{PP} généralement observé pour les ions cuivriques en sites A et B, le rapport des intensités des raies à l'état réduit sur les intensités des raies à l'état oxydé est de 0,658 d'où on peut déduire que le rapport Cu_B^+ sur la somme Cu_A^{2+}, Cu_B^{2+} est de $0,34 \pm 0,05$.

Les groupements formulaires déterminés par G. WROBEL (4) donne un rapport Cu_B^{ion} sur $(Cu_B^{ion} + Cu_A^{2+})$ de 0,34 et montrent que tous les ions cuivre en site B existent sous la forme Cu^+ . La corrélation entre l'activité relative stationnaire par m^2 d'oxyde et la quantité de Cu^+ par gramme de catalyseur montre que l'activité est directement proportionnelle au nombre de Cu^+ (fig. IV.9). Les rectangles présentés sur la figure correspondent aux domaines d'erreurs ($\pm 15\%$ sur la répartition des ions).

Fig IV.8. Corrélation entre le cuivre ionique en site B et l'activité stationnaire par m² d'oxyde.

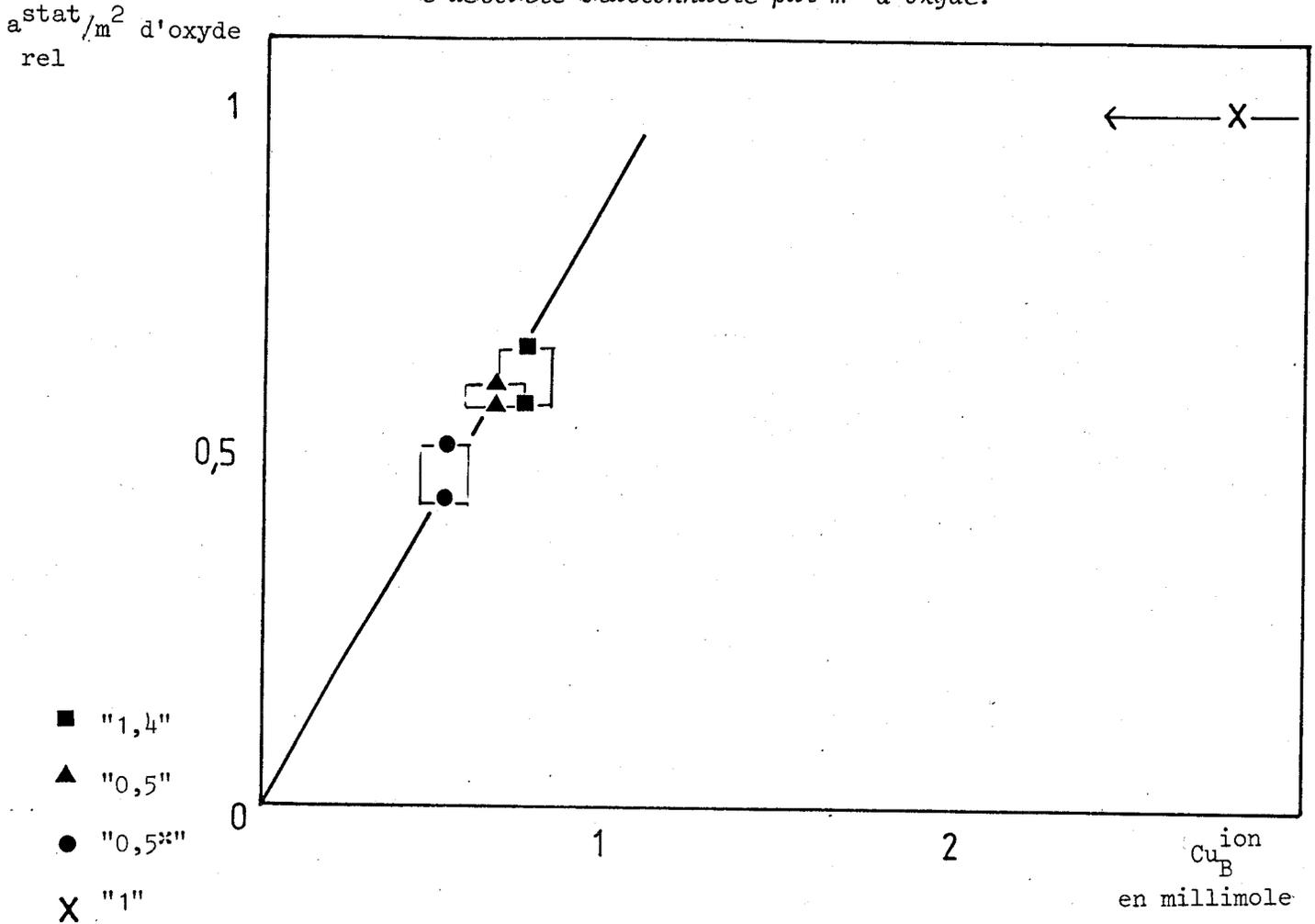
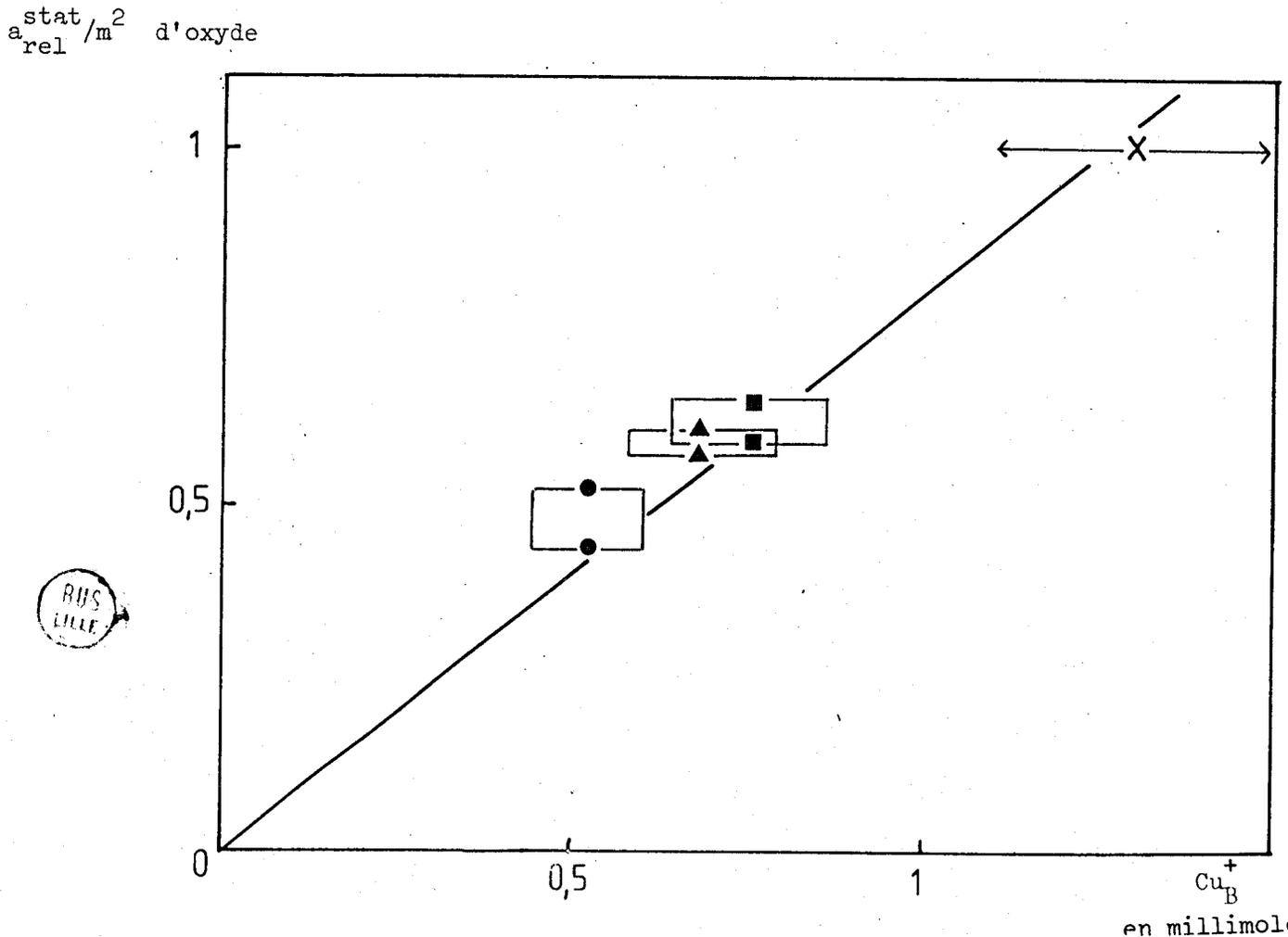


Fig. IV.9. Corrélation entre l'ion cuivreux en site B et l'activité stationnaire par m² d'oxyde.



L'ensemble des résultats obtenus par comparaison montre sans ambiguïté que le cuivre métallique joue un rôle mineur dans les réactions d'hydrogénation, ce qui a été confirmé par l'inexistence d'hydrogénation dans les mêmes conditions sur le cuivre métal seul et le mélange mécanique de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$. Ces catalyseurs coprécipités se sont aussi révélés nettement plus actifs que les catalyseurs classiques $\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3$ ou $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ puisqu'ils donnent des produits à partir de 30°C au lieu de 150°C en général.

Il est intéressant de noter que TEICHNER (1) a interprété l'activité de ses catalyseurs au cuivre par "des sites constitués non pas par tous les atomes superficiels de cuivre mais par de tels atomes en interaction particulière avec le support. Cette interaction particulière dépend de la nature du support et des traitements préalables qu'il a subis et non pas de la surface métallique globale ajoutée à ce support, ...". Cette interprétation n'est pas totalement incompatible avec nos résultats à la différence près que les atomes particuliers sont plus probablement des ions Cu^+ en sites octaédriques.

Par ailleurs R.M. FRIEDMAN, J.J. FREEMAN et F.W. LYTLE (14) ont montré que sur les alumines les ions cuivriques se répartissaient suivant deux phases dans le précurseur : une phase CuO peu dispersée sous forme de cristallites ($4\% \text{ Cu}/100 \text{ m}^2/\text{g}$) et une phase dispersée. Dans la phase dispersée les ions sont principalement dans un environnement octaédrique distordu, les autres étant dans un environnement tétraédrique. La répartition entre les ions en sites octaédriques et tétraédriques dépend alors de la température de calcination.

L'ensemble de ces conclusions ainsi que le fait que les catalyseurs de type coprécipité Cu-CrO et l'aérogel mixte de TEICHNER et al. (2) (dont la grande activité n'a pas été expliquée) sont plus actifs, nous permet de penser que c'est la phase oxyde qui est la phase active et plus particulièrement des ions Cu^+ en sites octaédriques.

a_{rel}^{Isom}/m^2 oxyde

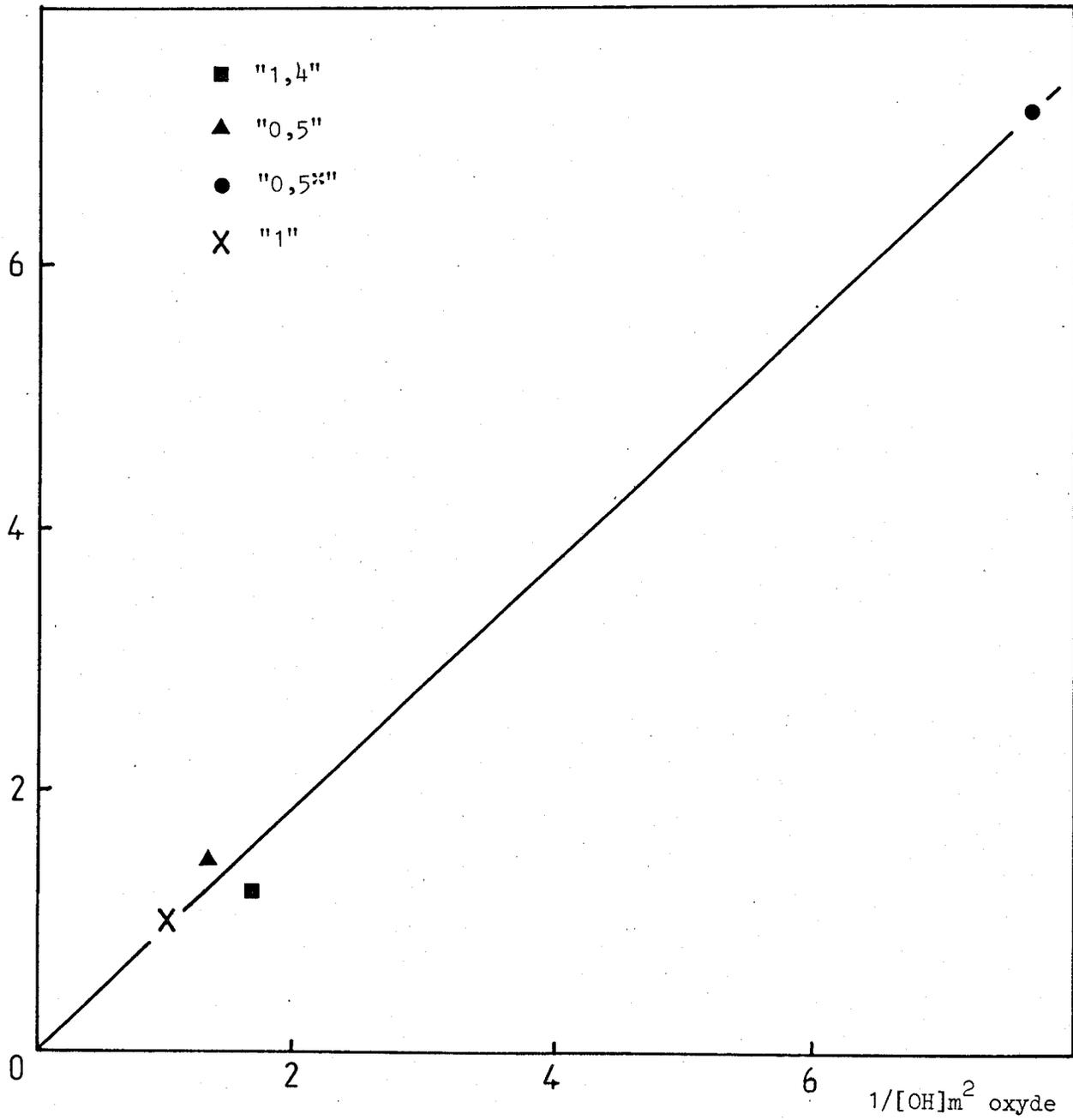


Figure IV.10. Isomérisation trans → cis.

3°) - Activité d'isomérisation trans → cis.

En général les activités d'isomérisation cis-trans sont constantes en fonction du temps sous flux d'hydrocarbure à l'exception du rapport 0,5 (500) qui est le catalyseur le plus isomérisant. De nombreuses corrélations ont été essayées et seule l'activité initiale par m^2 d'oxyde en fonction de l'inverse du nombre des groupements hydroxyles par m^2 indique une tendance. (fig. IV.10). Les groupements hydroxyles apparaissent par conséquent comme un poison des sites d'isomérisation.

Si aucune explication précise ne peut être envisagée pour l'instant, seule une étude spécifique en atmosphère non hydrogénante sur des catalyseurs traités au deutérium pourra répondre à ce problème. Toutefois nous verrons que le modèle proposé dans le dernier chapitre permet d'expliquer partiellement ce résultat et qu'il est très probable que d'autres types de sites interviennent.

V - CONCLUSION.

Dans ce chapitre nous avons montré que les catalyseurs de types coprécipité sont les catalyseurs contenant le plus d'hydrogène H^* et que leurs activités initiales y sont directement liées. Mais le résultat le plus important est que la phase active est constituée par la surface de la matrice oxyde et non par le cuivre métallique. La structure de cette phase n'a que peu d'influence sur la sélectivité mais la concentration des ions Cu^+ en site octaédrique est déterminante pour l'activité d'hydrogénation. Enfin la comparaison de nos résultats avec la bibliographie laisse penser que ces conclusions pourront être étendus aux systèmes Cu - Al - O coprécipités.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV

- 1 - M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. France 7-8, I 285 (1978).
- 2 - G. PAJONK, M.B. TAGHAVI, S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. France 5-6, 983 (1975).
- 3 - M.B. TAGHAVI, G. PAJONK, S.J. TEICHNER
J. of Colloid and Interface Science 71 451 (1979).
- 4 - G. WROBEL
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Lille - 1983.
- 5 - A. D'HUYSSER
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Lille - 1982.
- 6 - J. ARSENE
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Rouen - 1979.
- 7 - H. ADKINS, E.E. BURGOYNE, H.J. SCHNEIDER
J. A. C. S. 72 2626 (1950).
- 8 - G. WROBEL, J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER,
J.P. BONNELLE
Materials Chemistry 6 19 (1981).
- 9 - L. JALOWIECKI, C.F. AISSI, M. GUELTON, M. DAAGE,
J.P. BONNELLE
Communication GECAT 1982 - La Bussière sur Ouche.

- 10 - A.A. VASILEVICH, G.P. SHPIRO, A.M. ALEKSEEV,
T.A. SEMENOVA, M.I. MARKINA, T.A. VASILEVA, O.G. BUDKINA
Kin. Catal. 16 1571 (1975).

- 11 - D. TINET, J.J. FRIPIAT
J. Chim. Phys. 76 867 (1979).

- 12 - a) R. BECHARA, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Communication OTAN - Lille - (1982).

b) R. BECHARA
Rapport D.E.A - Lille - (1982).

- 13 - E. NISHMURA, Y. INOUE, I. YASUMORI
Bull. of Chem. Soc. of Japan 48 803 (1975).

- 14 - R.M. FRIEDMAN, J.J. FREEMAN, F.W. LYTLE
J. of Catalysis 55 10 (1978).

CHAPITRE V

ASPECTS CINÉTIQUES ET MÉCANISTIQUES
DE
L'HYDROGÉNATION SÉLECTIVE DES DIÈNES
SUR
LE CATALYSEUR DE RAPPORT $\text{Cu/Cr} = 1$

I - INTRODUCTION.

Au cours des chapitres précédents, nous avons montré que des espèces hydrogènes interviennent dans les réactions d'hydrogénation, d'isomérisation et d'échange et que la phase oxyde était responsable de l'activité catalytique et non la phase métallique. De nombreux modèles des sites catalytiques sur les catalyseurs oxydes ont été proposés dans la littérature (1, 2, 3, 4). Afin de pouvoir appliquer un de ces modèles ou d'en proposer un autre, il est nécessaire au préalable d'étudier les aspects cinétiques et mécanistiques de notre système.

Ce type d'étude permet en particulier à l'aide de traçage isotopique, d'obtenir d'importantes informations sur les étapes élémentaires de la réaction ainsi que sur le mode d'adsorption et la nature des intermédiaires.

La plupart des systèmes oxydes ont été étudiés à l'aide de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène et quelquefois à l'aide du 1,3-butadiène. Cependant, nous avons choisi d'étudier ces réactions sur les pentadiènes. Ce système diénique est le plus simple permettant d'étudier simultanément les réactions d'hydrogénation, d'isomérisation et d'échange ainsi que l'influence de la structure de la molécule réagissante. Le deuxième point que nous nous proposons d'étudier est de déterminer la manière dont les hydrogènes H^* sont introduits dans les produits de la réaction.

activité u.a

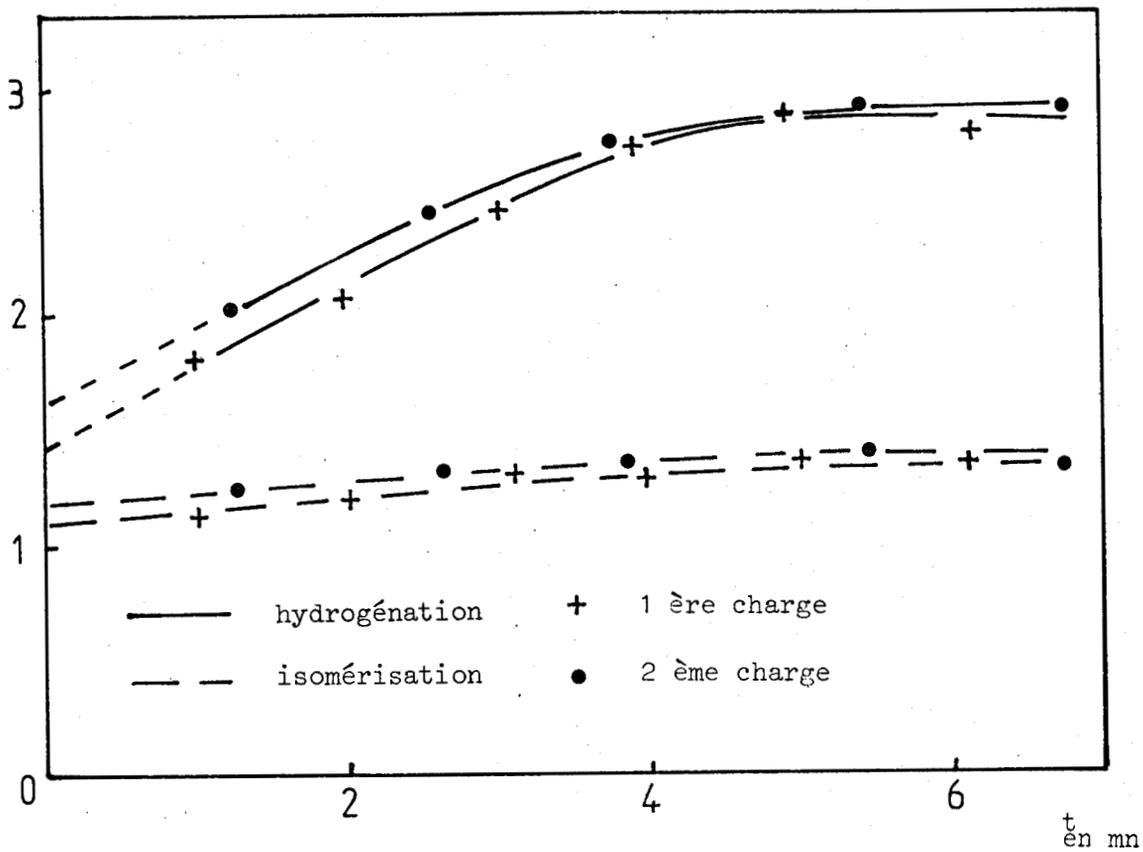


Fig. V.1. Mise en régime du catalyseur.

Fraction molaire
en %

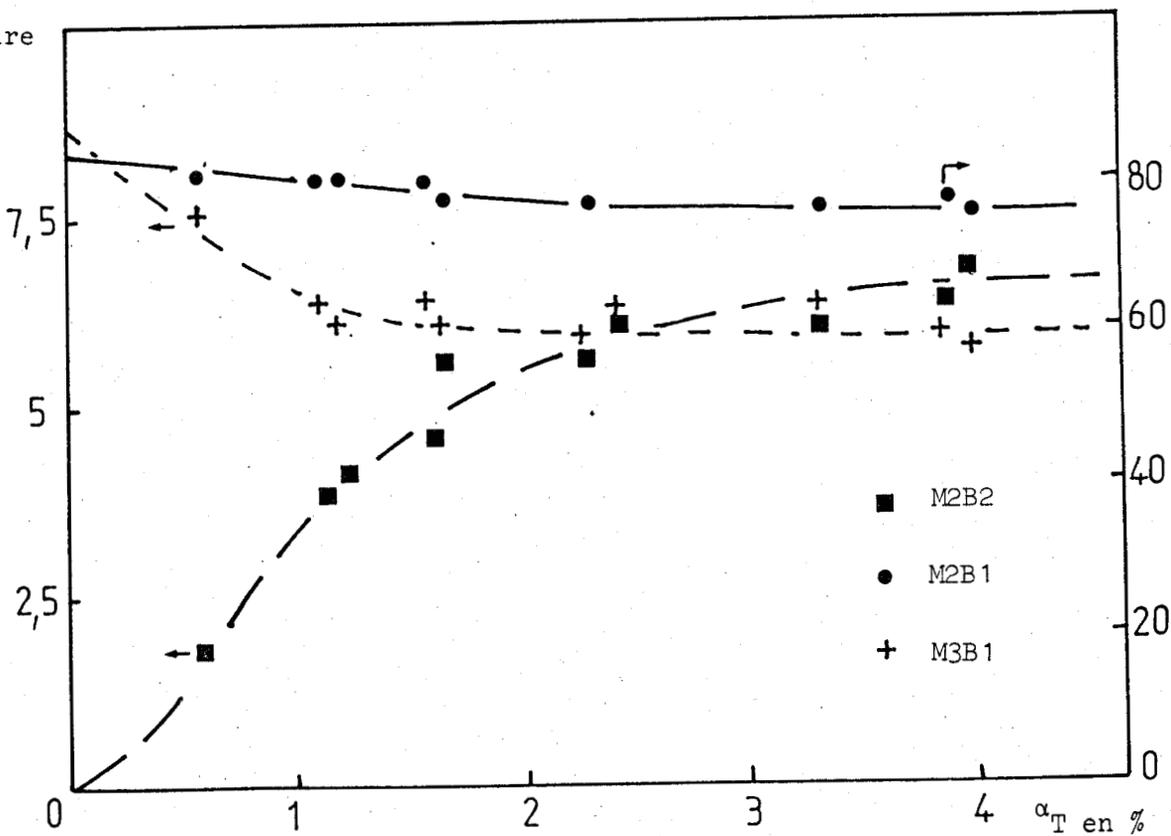


Fig. V.2 - Hydrogénation de l'isoprène.

II - ASPECTS CINÉTIQUES.

1°) - Mise en régime du catalyseur.

La figure V.1 représente la variation d'activité du catalyseur de rapport Cu/Cr = 1, en fonction du temps sous flux d'hydrocarbure. Nous constatons qu'il y a une augmentation de l'activité qui tend ensuite vers un palier. Ainsi, deux états caractéristiques du catalyseur peuvent être définis :

- un état initial dans lequel l'activité est obtenue par extrapolation à quantité d'hydrocarbure nulle ($t=0$). Cet état est important car il correspond à celui où les mesures physiques ont été faites pour caractériser le solide.
- un état stationnaire où l'activité est stabilisée ce qui permet de mesurer un certain nombre de paramètres cinétiques.

L'état initial sera utilisé, en particulier, pour définir le rôle des hydrogènes H^* qui ne peuvent être différenciés des hydrogènes de la phase gaz dans un régime stationnaire.

L'augmentation d'activité au cours du régime transitoire est généralement attribuée à une réaction de substitution des groupements hydroxyles du solide par l'hydrocarbure au niveau du site catalytique (4). Une desorption d'eau est d'ailleurs observée par spectrométrie de masse lorsque le catalyseur est mis en présence d'hydrocarbure. Toutefois, une telle hypothèse n'est pas suffisante car deux autres phénomènes restent inexpliqués :

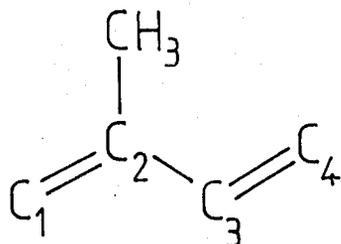
- l'activité d'isomérisation varie peu au cours du régime transitoire et nous avons montré qu'elle est inversement proportionnelle au nombre de groupements OH (fig. IV.10 et V.1).
- Le phénomène d'activation est aussi observé pour des charges successives d'hydrocarbures (fig. V .1).

L'activité d'hydrogénation étant directement liée à la concentration des espèces H^* du solide, il est raisonnable de penser que l'adsorption de l'hydrocarbure provoque une augmentation de cette concentration tout au moins en surface. A l'interruption du flux d'hydrocarbure la surface du catalyseur évolue de nouveau vers son état initial, c'est à dire son état d'équilibre en présence d'une phase gaz hydrogène. La réversibilité et la reproductibilité de ces phénomènes sont en bon accord avec la notion d'une surface en interaction dynamique avec la phase gaz comme l'a suggéré HABER (5).

2°) - Distribution des produits-sélectivité.

a) Réaction de l'isoprène.

La figure V.2 représente les variations de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du taux de conversion. On notera que le méthyl-3-butène-1 (M3B1) et le méthyl-2-butène-1 (M2B1) sont des produits primaires et que ce dernier est le produit principal. Seul le méthyl-2-butène-2 (M2B2) apparaît comme un produit secondaire. Les produits correspondants à une hydrogénation en 1,2 montrent que la double liaison $C_1 = C_2$ est nettement moins réactive que la double liaison $C_3 = C_4$, environ 10 fois moins. Ceci s'explique par un effet stérique du



groupement méthyle substituant le carbone 2. En effet P. MASCLÉ et all. (6) ont montré que l'énergie des orbitales moléculaires des diènes à l'état libre dépendaient de manière non négligeable des substituants en position géminée, et que dans les réactions nucléophiles les effets stériques prédominent fortement sur les effets électroniques.

La formation du méthyl-2-butène-2 résulte très certainement d'un processus consécutif d'hydrogénation suivie d'une isomérisation. Toutefois l'importance de l'effet stérique n'exclut pas sur ce type de catalyseur, la possibilité d'une hydrogénation en 1,4 sur d'autres molécules car selon HATTORI et all. l'hydrogénation en 1,4 serait favorisée par la

basicité de l'oxyde (7) et existe sur des oxydes amphotères tel que l'oxyde de chrome (2).

b) Réaction des pentadiènes-1,3-cis et -1,3-trans.

Les figures V.3 et V.4 représentent les évolutions de la distribution des produits d'hydrogénation des pentadiènes -1,3-cis (P13C) et -1,3-trans (P13T) respectivement. Dans les deux cas le pentène-1 est le produit principal et correspond à une hydrogénation en 3,4. Les pentènes-2 qui comme le pentène-1 sont des produits primaires, apparaissent en quantité sensiblement voisine. Toutefois le rapport cis/trans laisse apparaître une différence de comportement entre les deux isomères du pentadiène-1,3. Comme le montre la figure V.5, l'extrapolation des rapports pentène-2-trans (P2T) sur pentène-2-cis (P2C) à conversion nulle donne des valeurs de 1,70 à partir du pentadiène -1,3-cis et 0,82 à partir du pentadiène-1,3-trans et indique une tendance à l'inversion de configuration.

c) Réaction du pentadiène-1,4.

Les résultats obtenus sont résumés par la figure V.6. On notera que le produit principal, le pentène-1 (P1) est le seul produit primaire de la réaction. Les pentènes-2 apparaissent comme des produits secondaires et le rapport P2T/P2C est voisin de 1,2 qui est la valeur vers laquelle ce rapport tend dans l'hydrogénation des pentadiènes-1,3 à forte conversion. Ceci indique que les pentènes-2 sont obtenus par hydrogénation des pentadiènes-1,3 formés par conjugaison des doubles liaisons.

3°) - Ordres partiels des réactions, activités relatives et sélectivité en oléfines.

a) Ordre partiel par rapport à la pression d'hydrogène.

Les résultats que nous avons obtenus ont été reportés sur la figure V.7. On constate que l'isomérisation est d'ordre 0 et que l'hydrogénation est d'ordre 1 par rapport à la pression d'hydrogène. Ces résultats sont analogues à ceux généralement observés sur les catalyseurs au cuivre.

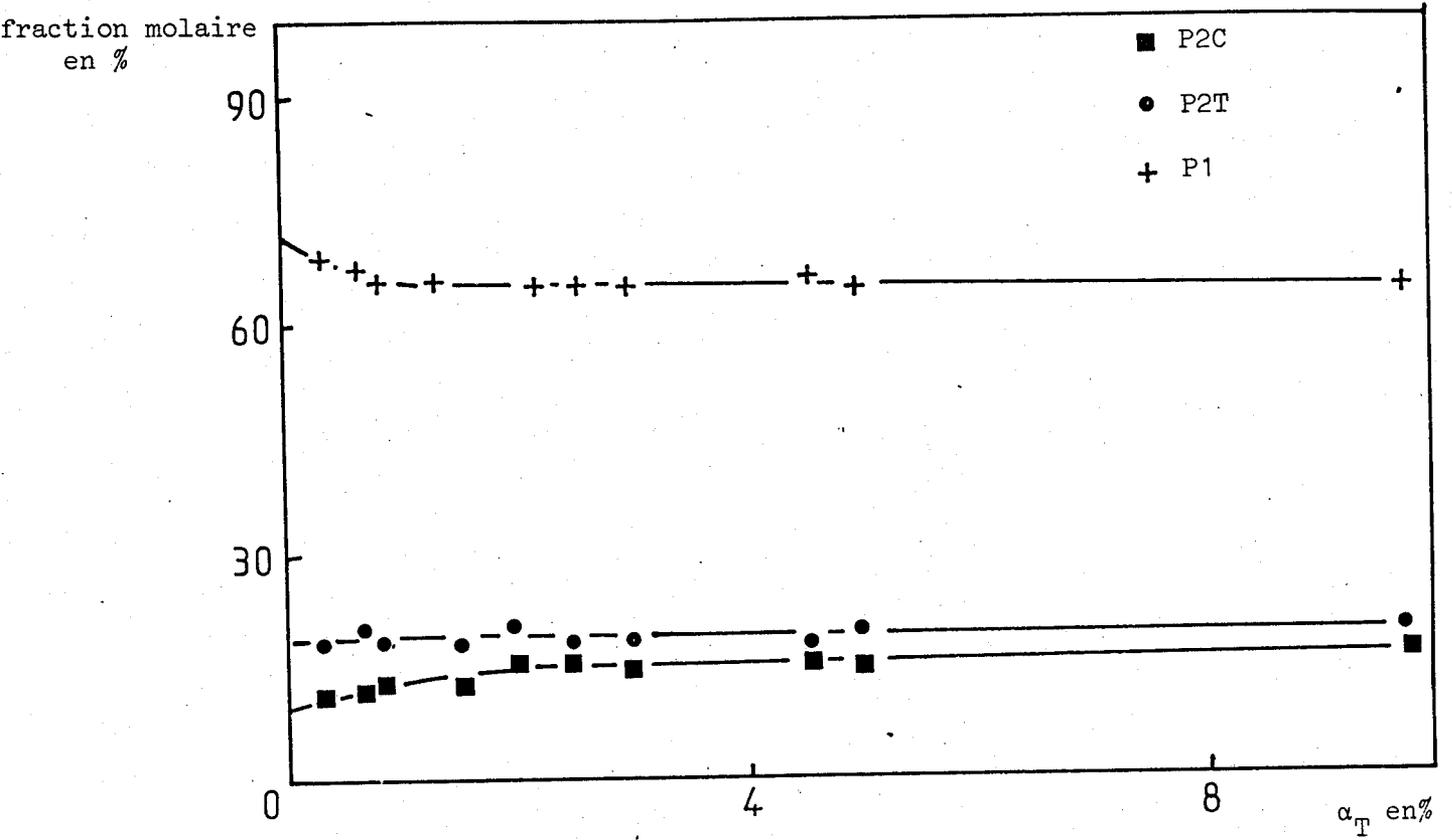


Fig V.3. Hydrogénation du pentadiène-1,3 - cis.

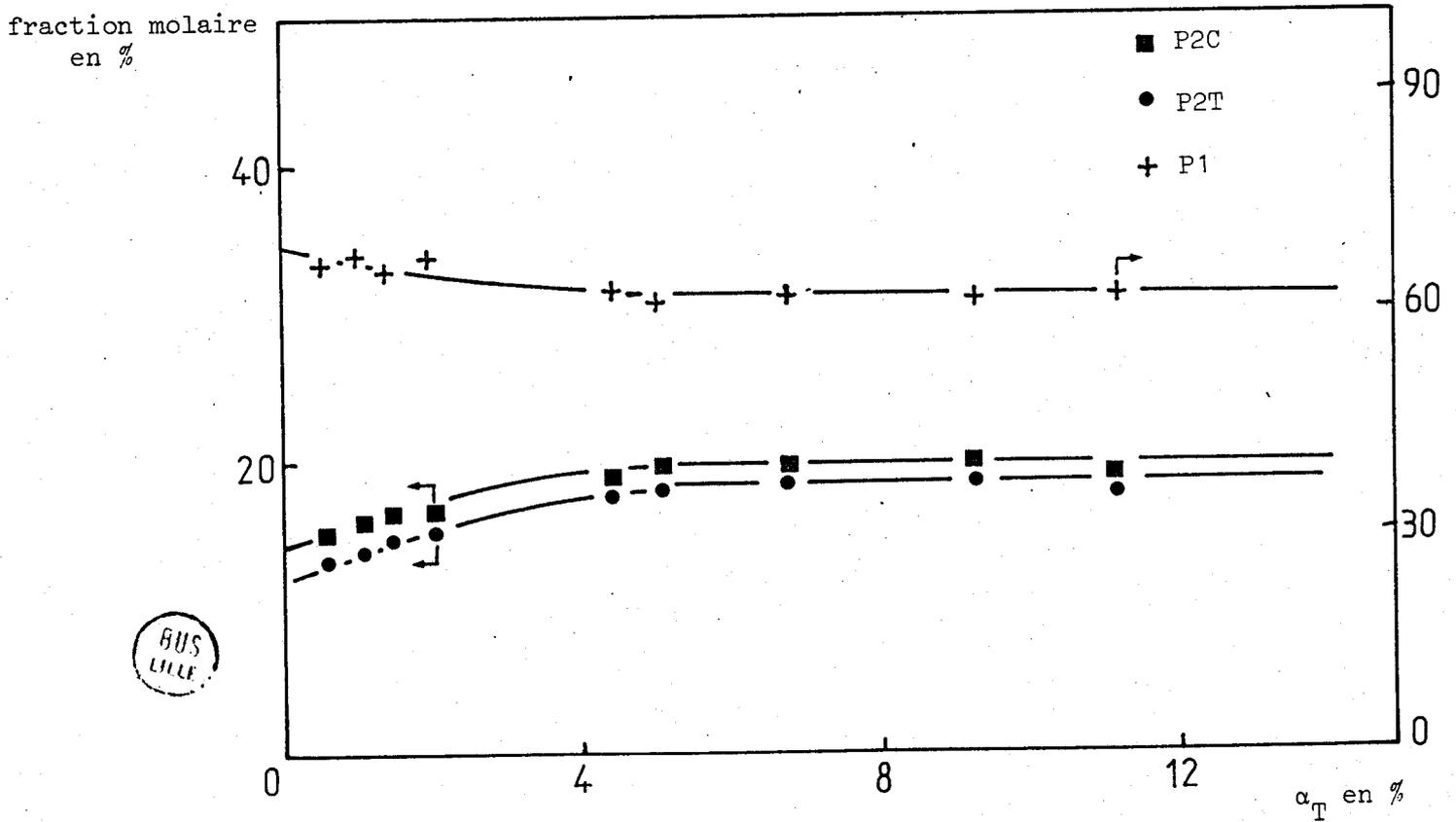


Fig. V.4. Hydrogénation du pentadiène-1,3- trans

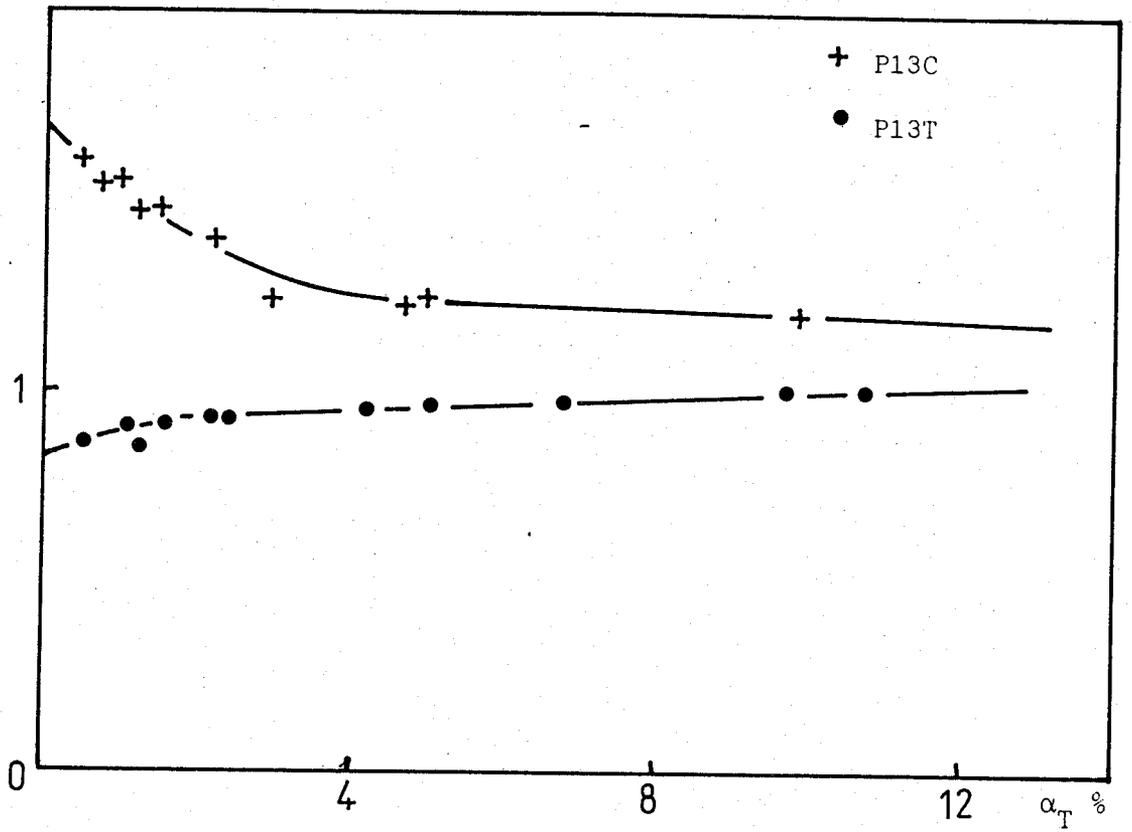


Fig. V.5. Evolution des rapports P2T/P2C.

fraction molaire
en %

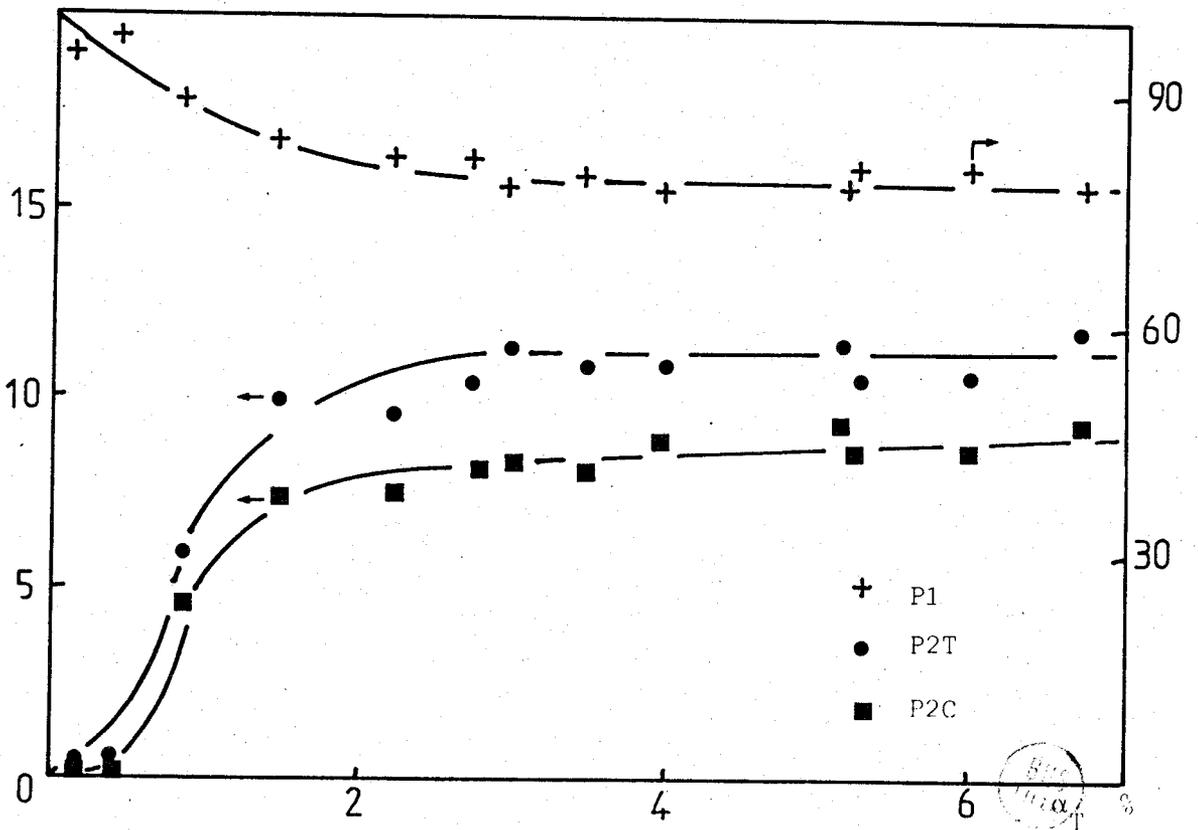


Fig. V.6. Hydrogénation du pentadiène-1,4.

A
ua

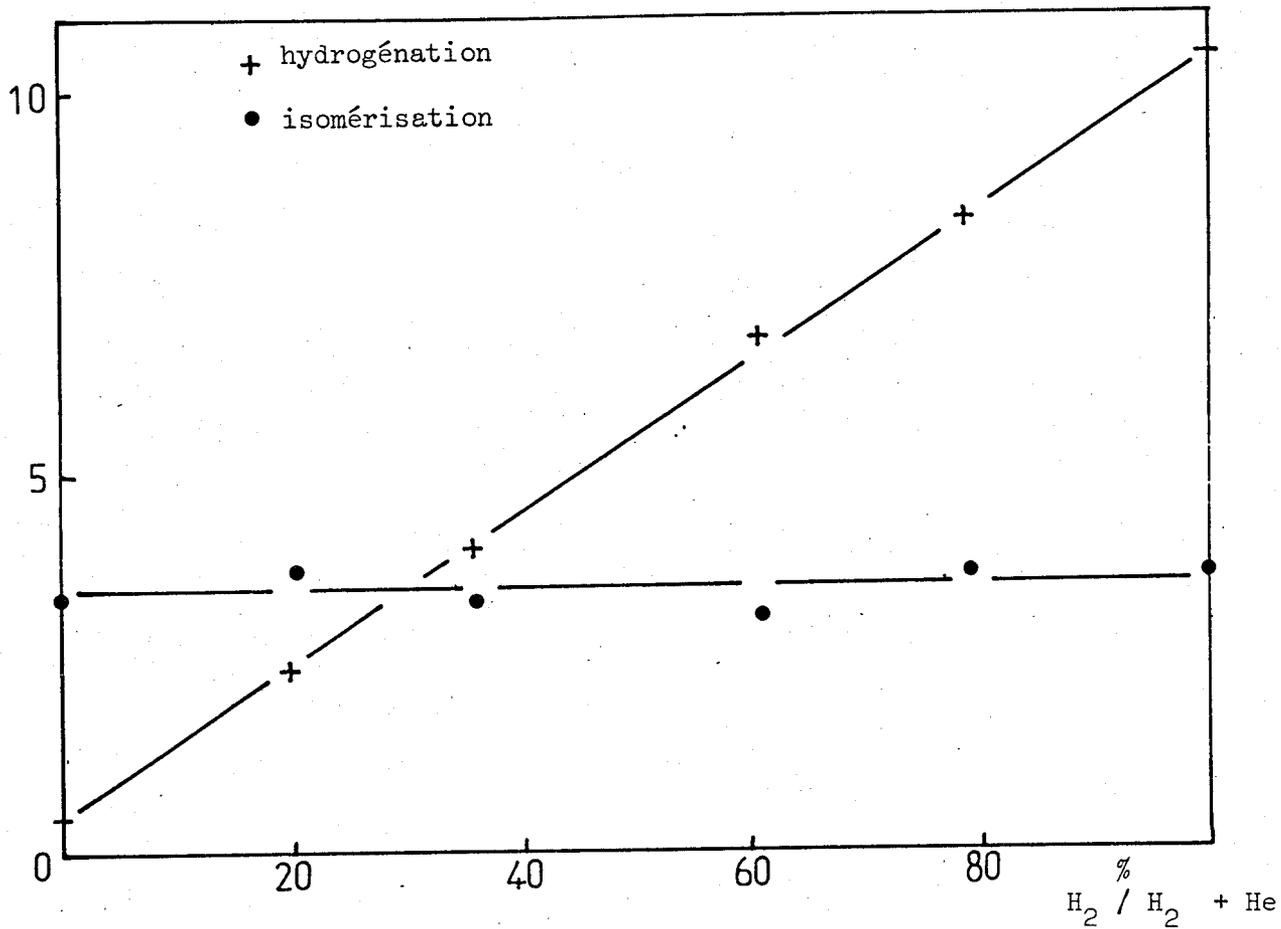


Fig. V.7. Réaction du pentadiène-1,3-trans en fonction la pression d'hydrogène.

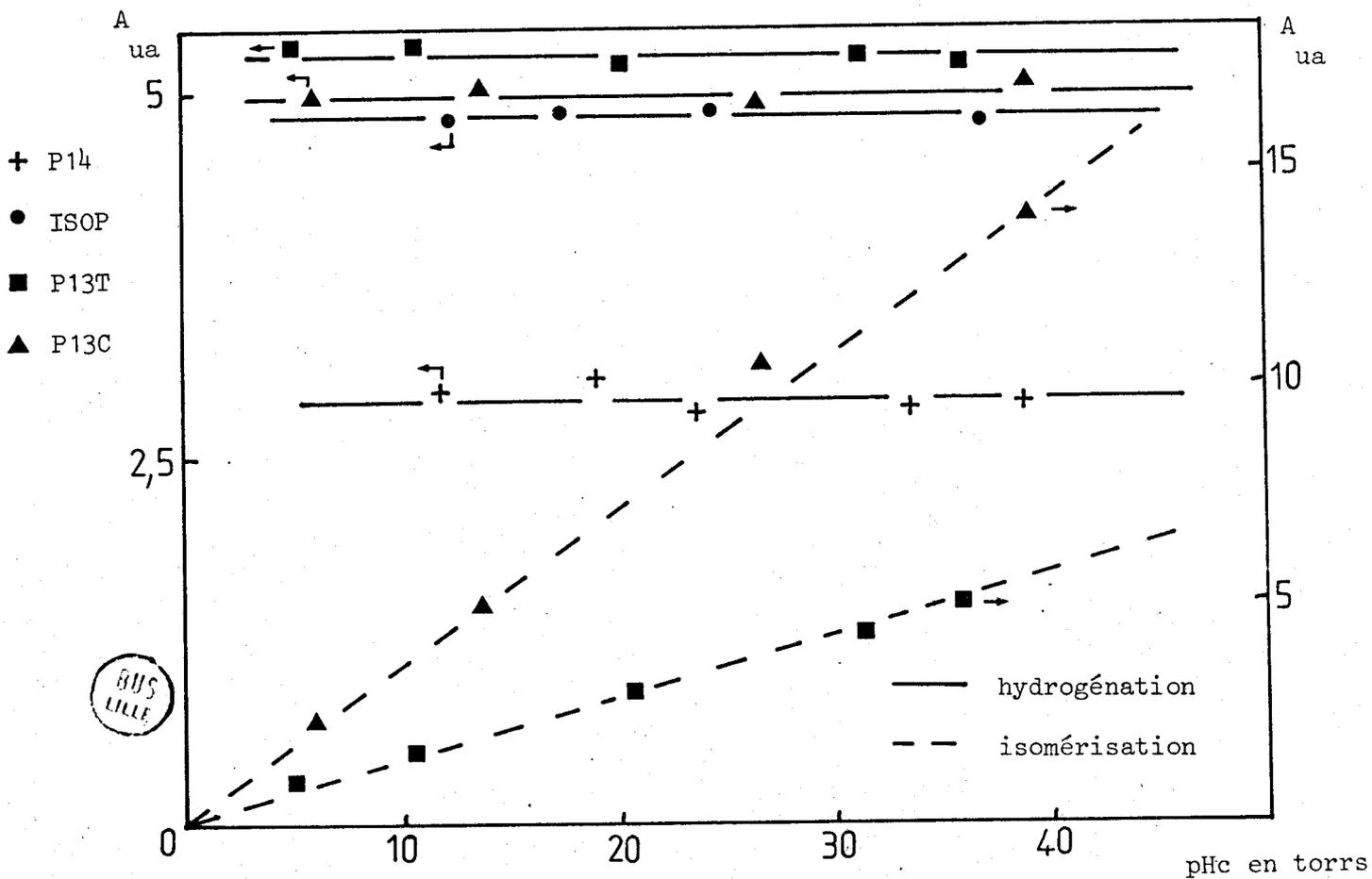


Fig. V.8. Réactions des pentadiènes en fonction de la pression d'hydrocarbure.



La faible activité d'hydrogénation pour $p_{H_2} = 0$ est due à l'existence des hydrogènes H^* que nous avons mis en évidence dans le chapitre III.

b) *Ordre par rapport à la pression d'hydrocarbure.*

Comme le montre la figure V.8, les activités d'hydrogénation des différents pentadiènes sont indépendantes de la pression d'hydrocarbure et l'ordre partiel est nul. Par contre, les vitesses d'isomérisation dépendent linéairement de p_{Hc} et correspondent à un ordre 1.

Par conséquent, compte tenu des résultats obtenus dans le chapitre III on peut raisonnablement penser que les vitesses d'hydrogénation et d'isomérisation sont respectivement de la forme :

$$v_{(H_2)} = k[H^*]^x[p_{Hc}]^0[p_{H_2}]^1$$

et

$$v_{(I)} = k'[H^*]^y[p_{Hc}]^1[p_{H_2}]^0$$

L'ordre 0 par rapport à la pression d'hydrocarbure pour l'hydrogénation indique par ailleurs que l'étape élémentaire limitative est due à l'insertion du ou des hydrogènes dans l'hydrocarbure ou encore à l'activation de l'hydrogène moléculaire. L'adsorption de l'hydrocarbure est donc forte et correspond à une étape rapide.

c) *Réactivité des différents hydrocarbures.*

Sur la figure V.8, nous pouvons constater que les activités d'hydrogénation des diènes conjugués (ISOP, P13T, P13C) sont voisines et que la structure de ces composés semble peu influencer ce qui s'explique très bien par une étape d'adsorption rapide. Tous les sites actifs sont alors occupés par l'hydrocarbure.

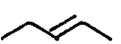
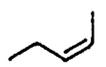
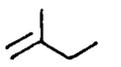
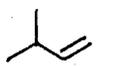
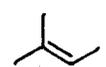
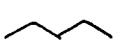
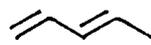
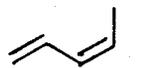
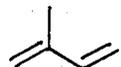
| molécule initiale | | hydrogénation | | | Isomérisation |
|---|---|---|---|---|----------------|
| type de produits | 1 |  |  |  | cis ↔ trans |
| | 2 |  |  |  | - |
| | 3 |  | | | double liaison |
|  | 1 | 9,8 | 10,8 | 10,4 | 5,8 |
|  | 1 | 9,1 | 9,2 | 8,5 | 4,1 |
|  | 2 | 9,9 | 13,7 | 12,7 | - |
|  | 2 | 8,5 | 10,2 | 15,0 | - |
|  | 3 | 7,4 | - | - | 8,9 - 9,1 |

Tableau V.1. Energies d'activation des différentes réactions des penta-diènes.



Par contre l'activité pour le pentadiène-1,4 est nettement plus faible et son comportement est à rapprocher de celui d'une oléfine.

En ce qui concerne les activités d'isomérisation, la différence en faveur de l'isomérisation cis \rightarrow trans, est logique car elle va dans le sens voulu par la thermodynamique.

d) *Sélectivité en oléfine.*

Dans tous les cas que nous avons étudiés pour des conversions allant jusqu'à 80 % la sélectivité en oléfine reste supérieure à 95 %. Cette sélectivité est généralement expliquée par une différence de force d'adsorption, l'oléfine ne pouvant être hydrogénée que lorsque la concentration en diène ne permet plus d'occuper tous les sites actifs.

4°) - Energies d'activation.

Les figures V.9 à V.13 représentent les droites d'Arrhénius que nous avons obtenues pour les différentes réactions d'hydrogénation et d'isomérisation et les énergies d'activation qui s'en déduisent sont rassemblées dans le tableau V.1.

Les valeurs obtenues sont faibles et sont du même ordre que celles trouvées en général sur les catalyseurs au cuivre (8, 9).

En résumé, on obtient :

pour l'hydrogénation $E_A = 9,6 \pm 1,2$ Kcal/mole

pour l'isomérisation cis \leftrightarrow trans $E_A = 5,0 \pm 0,9$ Kcal/mole

pour l'isomérisation de double liaison $E_A = 9,0 \pm 0,1$ Kcal/mole

pour les produits secondaires (hydrogénation plus isomérisation)

$E_A = 13,9 \pm 1,2$ Kcal/mole

Notons toutefois que la valeur de 9,6 Kcal/mole trouvée pour la réaction d'hydrogénation est plus faible que celles observées :

- sur les Cu/Al₂O₃ pour le cyclopentadiène 13,0 Kcal/mole (9)

- sur le Cu métallique pour le butadiène 13,5 Kcal/mole (8).

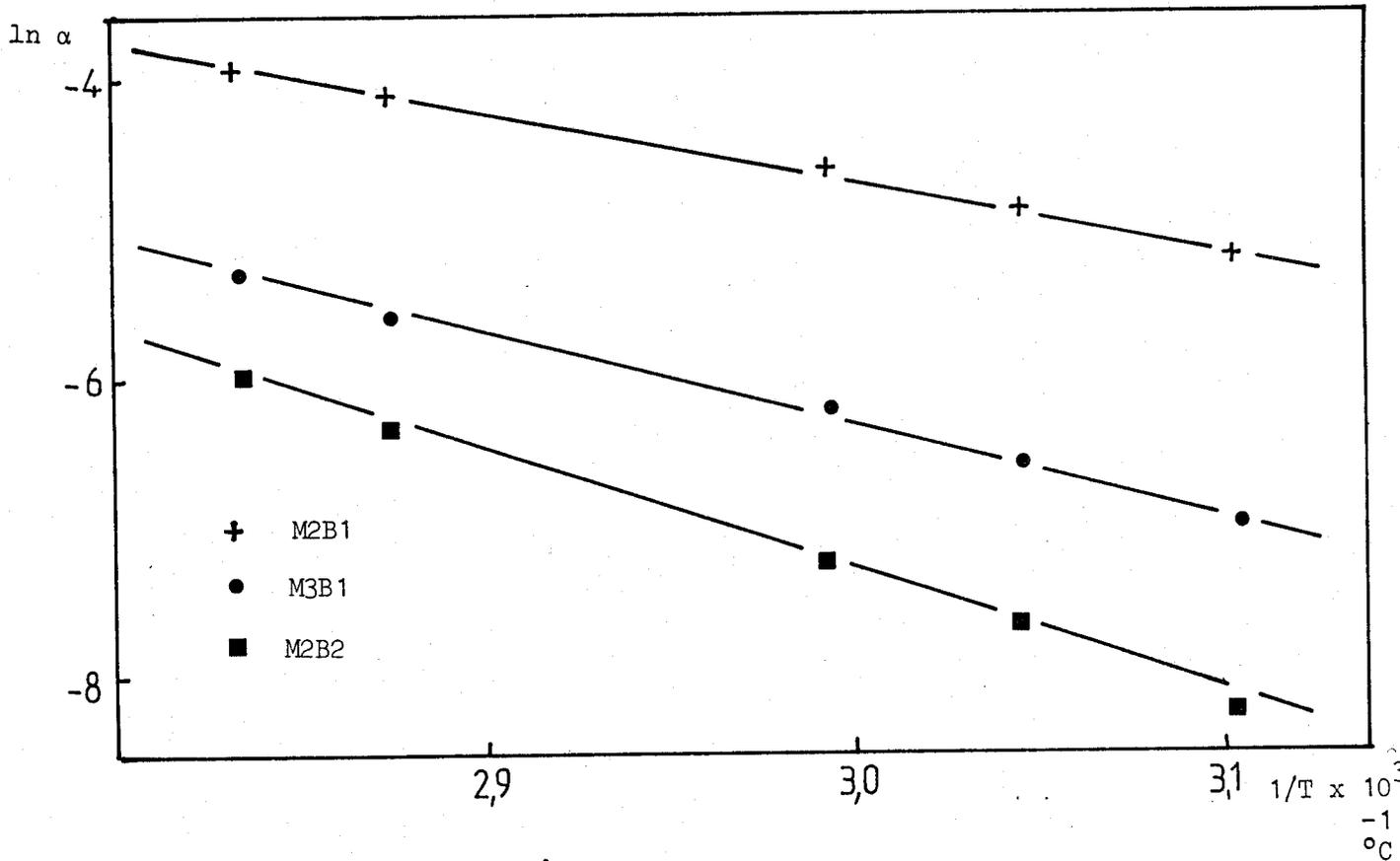


Fig. V.9. Droites d'Arrhénius pour les réactions de l'isoprène.

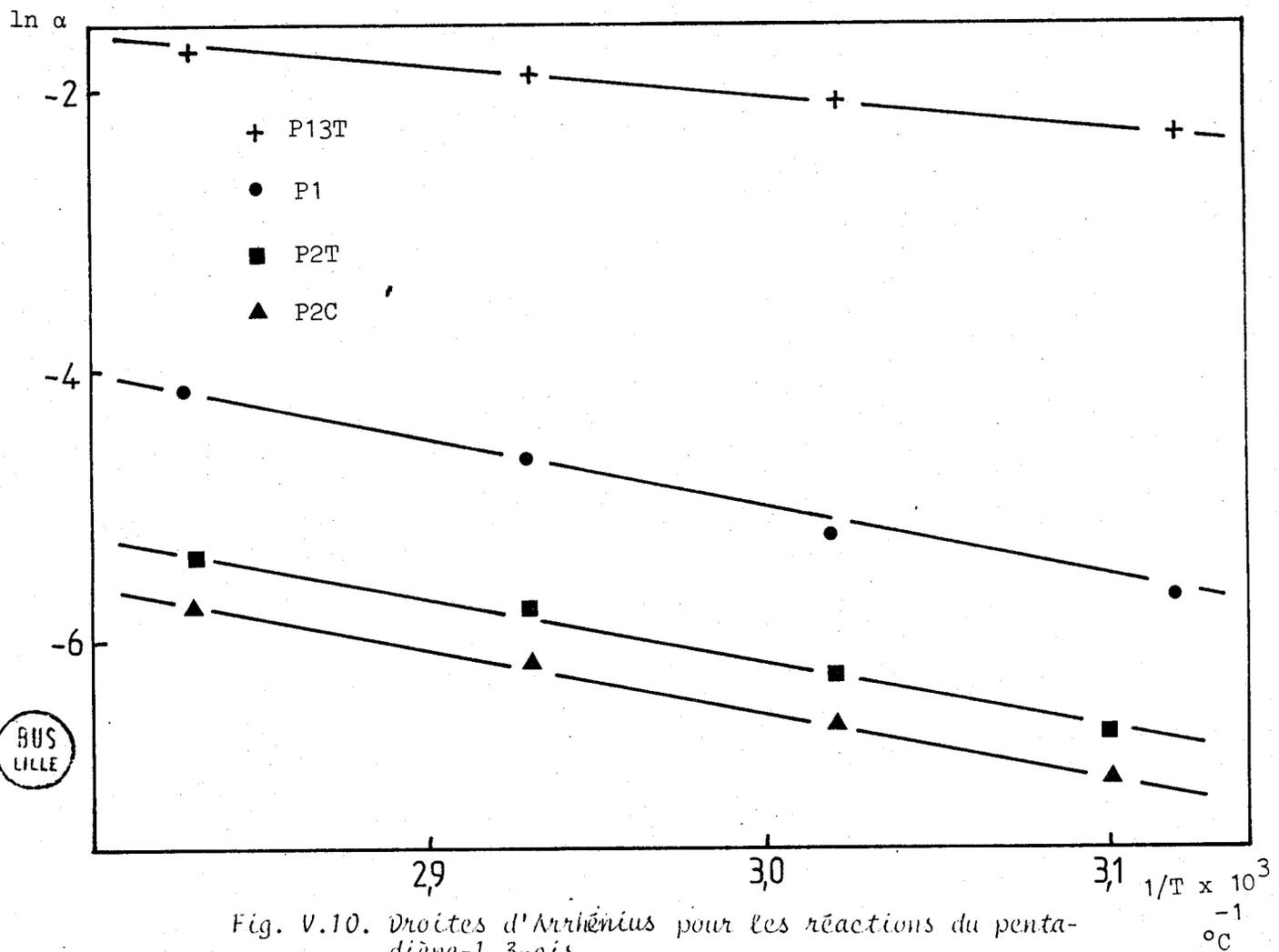


Fig. V.10. Droites d'Arrhénius pour les réactions du penta-diène-1,3-cis.



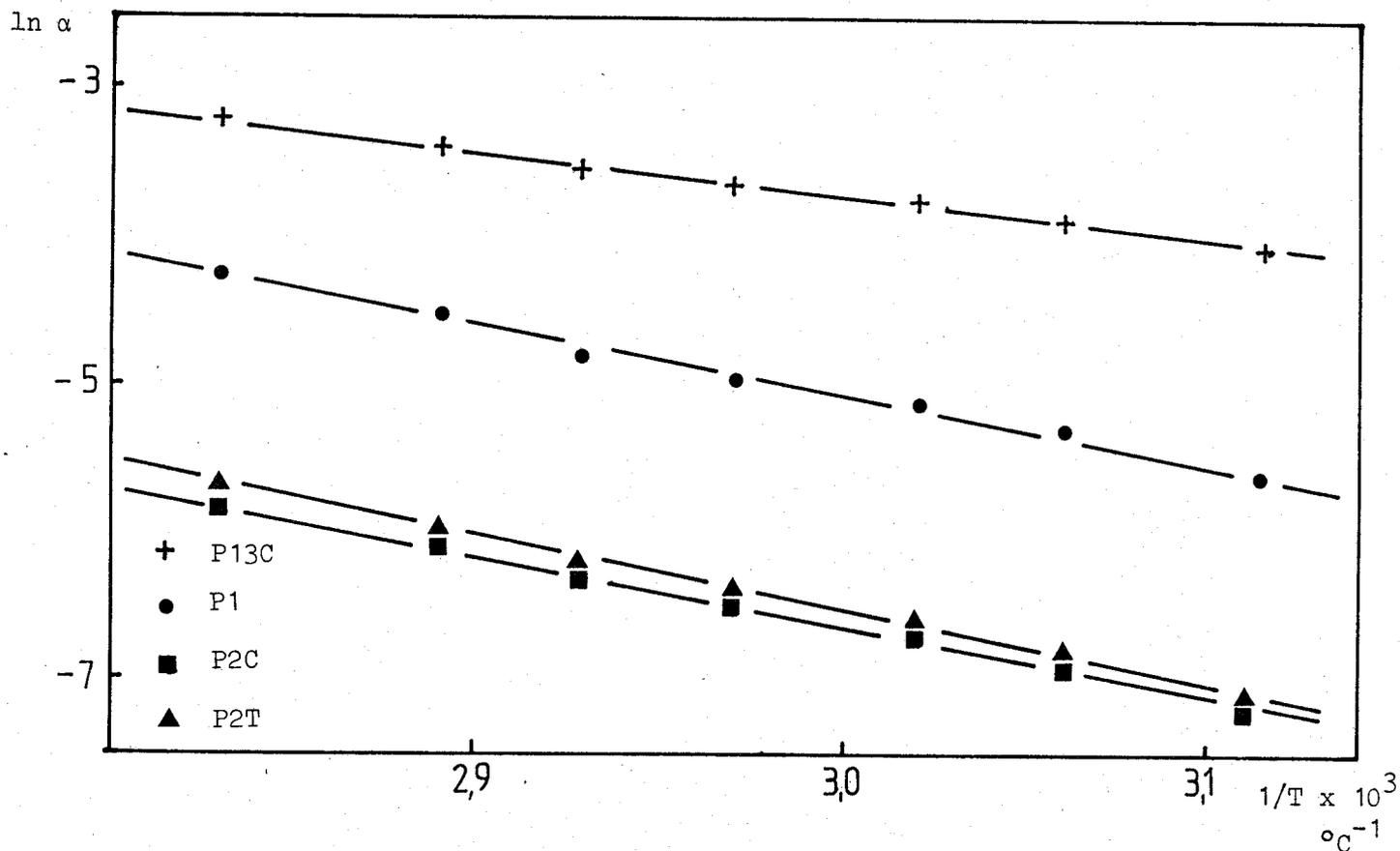


Fig. V.11. Droites d'Arrhénius pour les réactions du pentadiènes-1,3-trans.

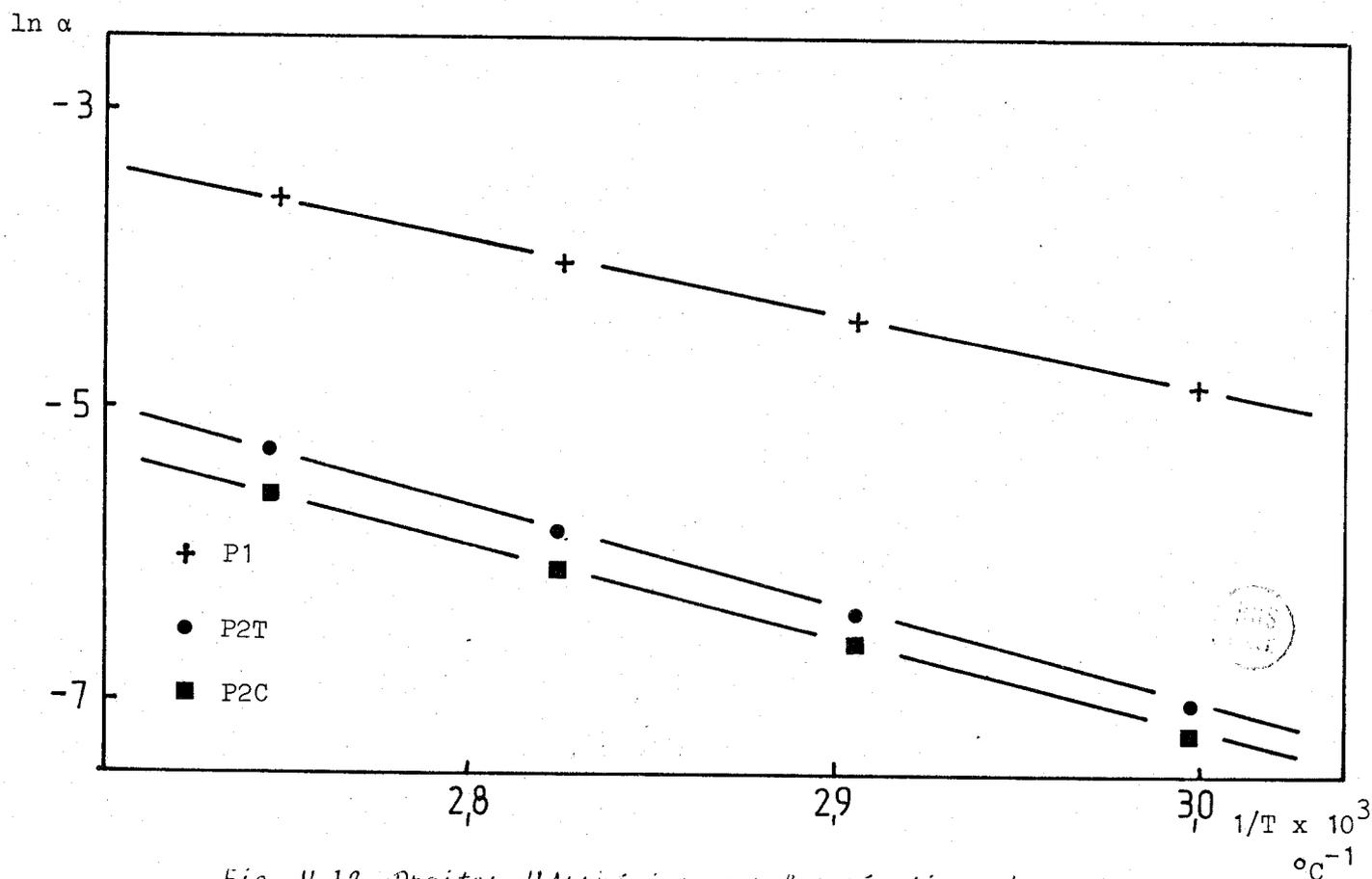


Fig. V.12. Droites d'Arrhénius pour les réactions du pentadiène-1,4.

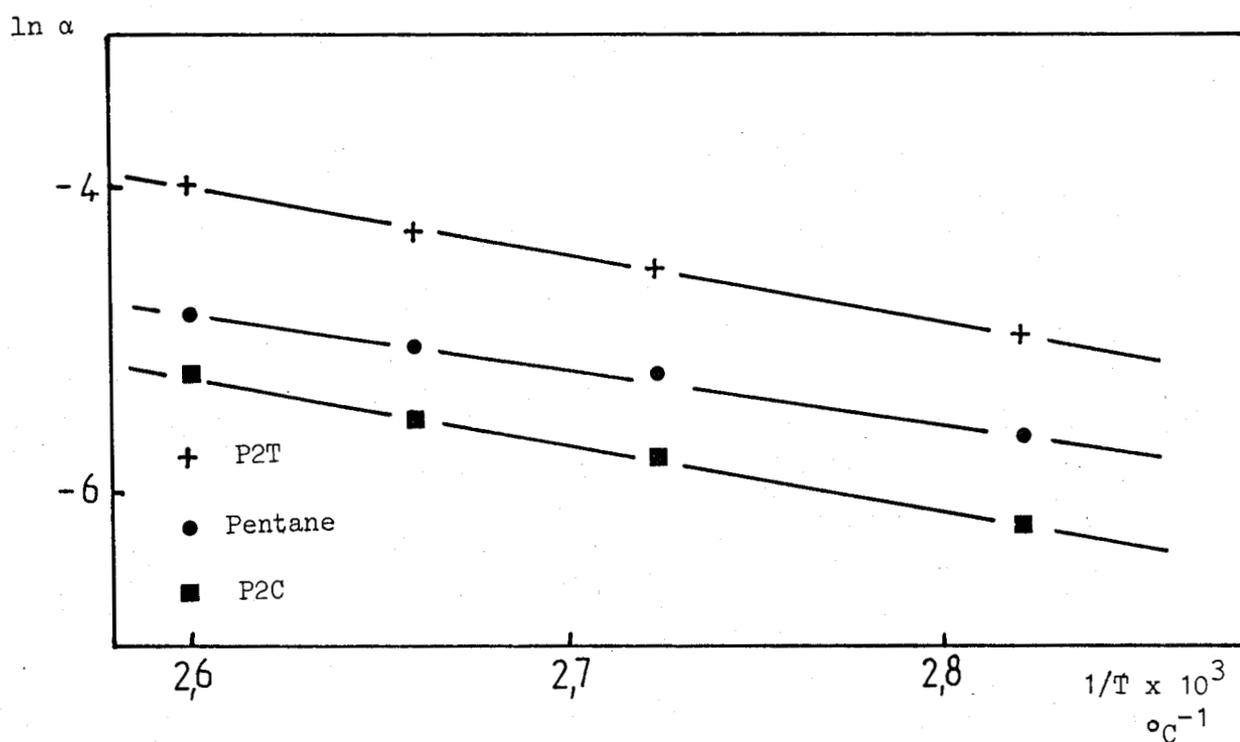


Fig. V.13. Droites d'Arrhênus pour les réactions du pentène-1.



Une variation analogue a été observée par GEUS et collaborateurs dans la réaction d'oxydation du CO sur les oxydes de cuivre supportés ou non : (11, 12)

| | | | |
|--------------------------------|------|-----------|--------------------|
| CuO (massique) | 15,4 | Kcal/mole | |
| Cu/SiO ₂ réoxidé | 15,2 | Kcal/mole | |
| Cu-Cr/SiO ₂ réoxidé | 8,0 | Kcal/mole | (Cu/Cr = 1 et 0,5) |

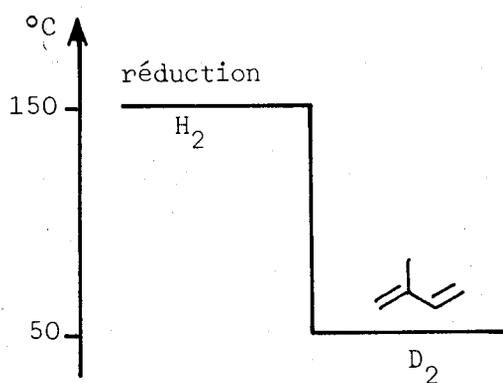
Cette différence a été interprétée par la formation de sites catalytiques particuliers contenant à la fois les ions cuivre et chrome.

Une telle interprétation abonde dans le même sens que les résultats obtenus dans le chapitre précédent où un site catalytique constitué de l'ion Cu⁺ dans un environnement octaédrique a été mis en évidence. Le rôle du chrome semble toutefois se limiter à la stabilisation de l'environnement du Cu⁺.

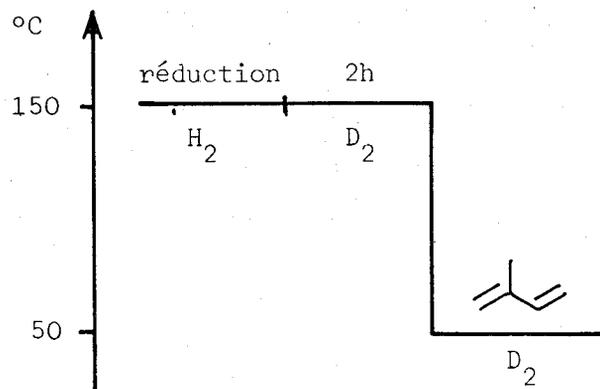
III - ÉTUDE DE MÉCANISME PAR TRAÇAGE ISOTOPIQUE.

Comme nous l'avons montré au cours du chapitre III, les espèces hydrogène H* interviennent dans le mécanisme d'hydrogénation. L'utilisation du deutérium comme atome traceur et sa localisation dans les produits de réaction doit permettre d'obtenir des renseignements sur la nature de l'intermédiaire semi-hydrogéné.

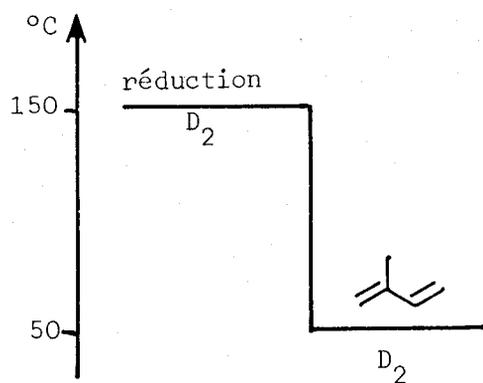
Cette étude a été effectuée à l'aide de l'isoprène et de catalyseurs plus ou moins deutérés. La localisation du deutérium a été effectuée sur les produits de 4 expériences (25 à 28). Les traitements des catalyseurs des expériences 25, 27, 28 sont respectivement les mêmes que ceux des expériences 13, 15 et 14. Le traitement de l'expérience 26 correspond au schéma V.1b. Dans ce cas le système obtenu correspond à un système intermédiaire à ceux des expériences 25 et 27 les hydrogènes H* et les OH étant partiellement échangés.



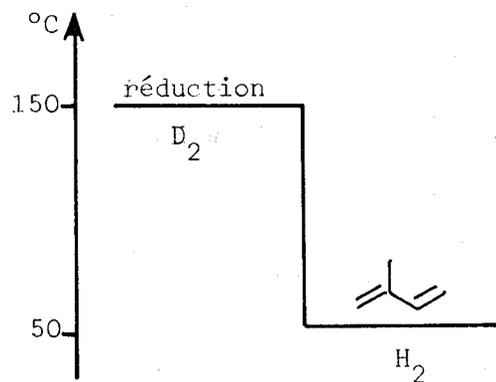
a) Expérience 25.



b) Expérience 26.



c) Expérience 27.



d) Expérience 28.

Schéma V.1. Traitements des catalyseurs.



En résumé pour chaque expérience nous avons :

| | |
|---------------|---|
| expérience 25 | H^* , OH , $D_2(g)$, H_{Hc} |
| expérience 26 | $H^* - D^*$, OH-OD , $D_2(g)$, H_{Hc} |
| expérience 27 | D^* , OD , $D_2(g)$, H_{Hc} |
| expérience 28 | D^* , OD , $H_2(g)$, H_{Hc} |

Dans le tableau V.2, nous avons résumé les taux de conversion ainsi que le nombre moyen de deutérium par type de molécule (\bar{n}) et par molécule hydrogénée (\bar{n}_D) obtenus pour chacune de ces expériences. Nous constatons que les \bar{n}_D sont analogues à ceux des expériences 13, 15 et 14 pour les expériences 25, 27, 28. Celui de l'expérience 26 correspond effectivement à un système partiellement échangé.

L'analyse des nombres moyen de deutérium (\bar{n}) montre que la présence d'atomes de deutérium est en général plus importante pour le methyl-2-butène-2 et plus faible pour le methyl-3-butène-1. Ceci s'explique par le fait que le methyl-2-butène-2 est un produit secondaire.

Par contre, il semble que la marque du methyl-3-butène-1 est moins modifiée par la réaction d'échange que celle du methyl-2-butène-1 ce qui suggère la formation d'un intermédiaire plus stable pour ce dernier. Le nombre moyen de deutérium (\bar{n}) du methyl-3-butène-1 dans l'expérience 28 est d'ailleurs supérieur à ceux des autres produits et confirme une moindre importance de la réaction d'échange.

1°) - Localisation du deutérium dans le methyl-3-butène-1.

Les résultats obtenus pour le methyl-3-butène-1 sont résumés dans le tableau V.3. On notera que dans tous les cas le deutérium est principalement introduit sur les carbones 3 et 4 ce qui était prévisible par une simple hydrogénation. Toutefois, dans l'expérience 25 c'est à dire

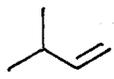
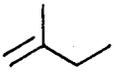
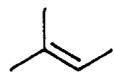
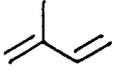
| Molécule | 25 | | 26 | | 27 | | 28 | |
|---|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| | α_i | \bar{n} | α_i | \bar{n} | α_i | \bar{n} | α_i | \bar{n} |
|  | 5,5 | 0,49 | 5,8 | 0,81 | 4,7 | 1,10 | 5,6 | 0,28 |
|  | 23,5 | 0,61 | 23,0 | 0,97 | 28,8 | 1,29 | 26,7 | 0,17 |
|  | 5,6 | 0,65 | 5,1 | 1,02 | 5,4 | 1,48 | 4,8 | 0,16 |
|  | 65,4 | 0,16 | 66,1 | 0,20 | 61,1 | 0,45 | 62,9 | 0,05 |
| α_T | 34,6 | | 33,9 | | 38,9 | | 37,1 | |
| \bar{n}_D | 0,90 | | 1,34 | | 2,00 | | 0,27 | |



Tableau V. 2.

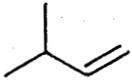
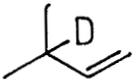
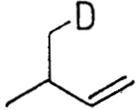
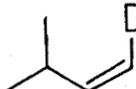
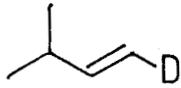
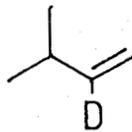
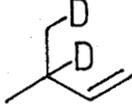
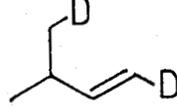
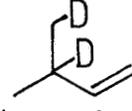
| Molécule | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|------------|------------|------------|------------|
|  | 51,0 ± 1,2 | 19,5 ± 1,7 | 13,1 ± 3,0 | 72,3 ± 3,5 |
|  | 16,9 ± 0,4 | 22,6 ± 0,3 | 9,2 ± 2,0 | 1,2 ± 0,3 |
|  | 14,0 ± 1,0 | 21,0 ± 1,6 | 23,4 ± 4,7 | 17,2 ± 2,8 |
|  | 8,8 ± 0,6 | 27,9 ± 0,9 | 3,1 ± 1,7 | 5,9 ± 1,9 |
|  | 7,8 ± 0,6 | 9,0 ± 1,1 | 4,6 ± 2,2 | 3,4 ± 2,4 |
|  | 1,5 ± 0,6 | - | trace | - |
|  | - | - | 12,9 ± 3,6 | - |
|  | - | - | 8,3 ± 4,0 | - |
| autres { 1D alkyle 1D vinyle } | - | - | trace | - |
|  (+1D vinyle) | - | - | 9,2 ± 4,0 | - |

Tableau V.3. Localisation du deutérium dans le méthyl-3-butène-1.



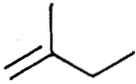
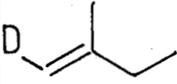
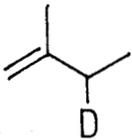
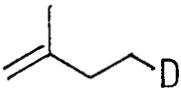
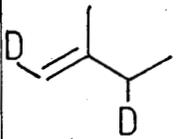
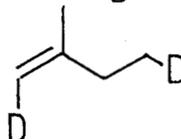
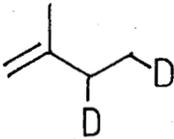
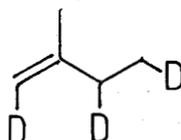
| Molécule | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|------------|------------|------------|------------|
|  | 39,3 ± 2,0 | 12,3 ± 1,0 | 8,6 ± 1,0 | 83,3 ± 3,0 |
|  | 13,3 ± 1,2 | 14,2 ± 1,2 | trace | - |
|  | 10,9 ± 0,8 | 42,3 ± 2,0 | 32,2 ± 1,8 | 9,1 ± 1,5 |
|  | 36,4 ± 2,0 | 21,9 ± 1,4 | 22,0 ± 2,1 | 7,6 ± 2,0 |
|  | - | - | 6,5 ± 3,0 | - |
|  | - | - | 4,4 ± 2,5 | - |
|  | trace | 9,2 ± 4,0 | 20,4 ± 1,6 | - |
|  | - | - | 4,1 ± 2,6 | - |



Tableau V.4. Localisation du deutérium dans le méthyl-2-butène-1.

en présence de H^* , c'est la position 3 qui est prépondérante alors qu'en présence de D^* (expériences 27, 28) c'est la position 4 qui est la plus importante. Ceci indique que le premier hydrogène introduit dans la molécule c'est à dire, l'hydrogène H^* intervient sur le carbone 4 du méthyl-3-butène-1 c'est à dire le carbone 1 de l'isoprène et laisse penser que l'intermédiaire principal est une espèce plus ou moins délocalisée. Les positions 1 et 2 correspondent manifestement à l'hydrogénation de molécules d'isoprène échangés. Les molécules non deutérées correspondent à un processus d'hydrogénation où la phase gaz n'intervient pas directement tout au moins dans l'expérience 25. Cette relative contradiction avec les autres expériences correspond en fait aux très importants effets isotopiques observés entre l'hydrogène et le deutérium (chapitre III).

2°) - Localisation du deutérium dans le méthyl-2-butène-1.

Le tableau V.4 résume les différentes positions occupées par le deutérium dans le méthyl-2-butène-1.

Dans l'ensemble les résultats sont analogues à ceux obtenus pour le méthyl-3-butène-1. Toutefois la position prépondérante du deutérium est sur le carbone 4 en présence de H^* et sur le carbone 3 en présence de D^* , ce qui indique que l'espèce H^* ou D^* est introduite sur le carbone 3. Ceci correspond à la formation d'un intermédiaire non délocalisé infirmant ainsi la conclusion obtenue avec le méthyl-3-butène-1.

3°) - Localisation du deutérium dans le méthyl-2-butène-2.

L'étude des aspects cinétiques des réactions d'hydrogénation a montré que ce produit est un produit secondaire de la réaction. La complexité des distributions et des positions du deutérium dans les produits primaires est encore augmentée par la réaction d'isomérisation et comme le montre le tableau V.5, aucune conclusion ne peut raisonnablement en être tirée sur le mécanisme.

4°) - Localisation du deutérium dans l'isoprène.

Cette localisation, résumée dans le tableau V.6, est significative de la réaction d'échange et montre que le deutérium est essentiellement introduit sur les carbones 3 et 4. L'existence d'intermédiaires délocalisés

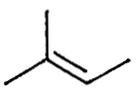
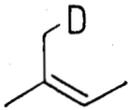
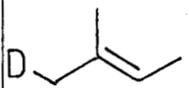
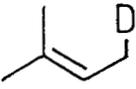
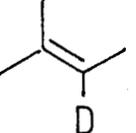
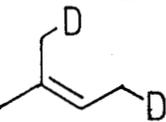
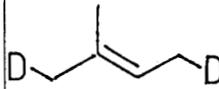
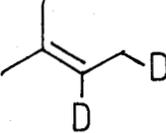
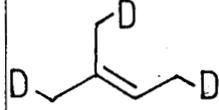
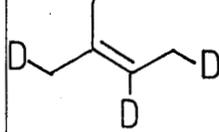
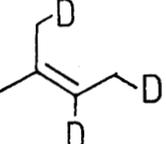
| Molécule | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|------------|------------|------------|------------|
|  | 35,1 ± 4,0 | 11,1 ± 3,4 | 9,8 ± 4,0 | 84,6 ± 5,6 |
|  | 29,8 ± 2,4 | 28,2 ± 1,5 | 16,4 ± 1,9 | - |
|  | 24,0 ± 2,1 | 24,3 ± 2,0 | 14,1 ± 2,0 | 6,1 ± 2,0 |
|  | 8,2 ± 1,2 | 20,0 ± 1,3 | 12,3 ± 1,4 | 9,4 ± 2,4 |
|  | 3,0 ± 2,0 | 3,2 ± 2,2 | 1,0 ± 0,6 | - |
|  | - | 6,4 ± 1,7 | 18,5 ± 3,6 | - |
|  | - | 5,9 ± 2,6 | 15,9 ± 4,0 | - |
|  | - | 0,9 ± 0,8 | 1,2 ± 0,7 | - |
|  | - | - | 2,5 ± 1,7 | - |
|  | - | - | 4,1 ± 3,6 | - |
|  | - | - | 4,3 ± 2,0 | - |

Tableau V.5. Localisation du deutérium dans le methyl-2-butène-2.

apparaît comme une confirmation de ce qui a été envisagé pour le méthyl-2-butène-1. On notera que la position 1 apparaît aussi comme une position d'échange mais de moindre importance. Cette différence entre les positions 1 et 4 est certainement dû à un effet stérique du méthyle analogue à celui invoqué pour la sélectivité M2B1/M3B1.

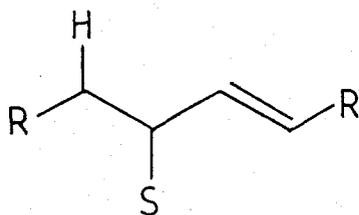
IV - NATURE DES INTERMÉDIAIRES DE LA RÉACTION D'HYDROGÉNATION.

1°) - Intermédiaires et effets pouvant intervenir dans l'hydrogénation.

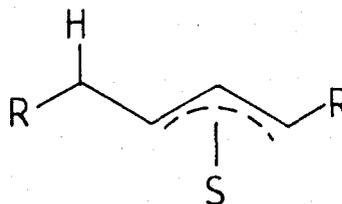
Selon TANAKA et OKUHARA (2), les caractéristiques des réactions d'hydrogénations peuvent être décrites, sur les catalyseurs oxydes, par des intermédiaires ioniques ou non ioniques. L'hydrogénation devrait être contrôlée par la basicité ou l'acidité de la surface si les espèces ioniques interviennent ; par contre, l'existence des espèces non ioniques sera déterminée par la nécessité d'une structure spécifique du site catalytique ("Structure requisite reaction").

Les différents intermédiaires plausibles pour un système diénique conjugué sont (2) :

l'intermédiaire σ -allyl



l'intermédiaire π -allyl

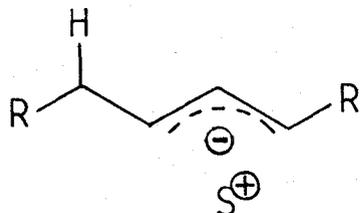


| Molécule | 25 | 26 | 27 | 28 |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| | 84,4 ± 2,8 | 79,7 ± 2,0 | 59,4 ± 1,5 | 95,2 ± 1,5 |
| | 14,7 ± 2,5 | 0 | 5,8 ± 1,6 | 0 |
| | 0 | 13,5 ± 1,8 | 18,5 ± 1,4 | 2,0 ± 1,4 |
| | 0,8 ± 2,7 | 6,8 ± 1,9 | 11,2 ± 1,7 | 2,8 ± 1,3 |
| | - | 0 | trace | - |
| | - | 0 | trace | - |
| | - | 0 | trace | - |
| | - | - | 1,4 ± 1,2 | - |
| | - | - | 0,9 ± 1,5 | - |
| | - | - | 2,7 ± 1,4 | - |



Tableau V.6. Localisation du deutérium dans l'isoprène.

le carbanion π -allyl associé
à son contre ion

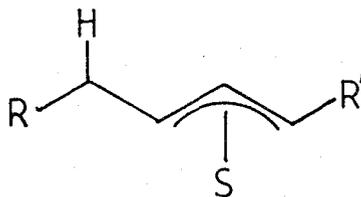


l'anion pentadiényle



La différence de comportement et de sélectivité que nous avons observé permet d'écarter ce dernier intermédiaire proposé par ADJAKLY (13) car dans ce cas tous les pentadiènes donneraient la même distribution des produits.

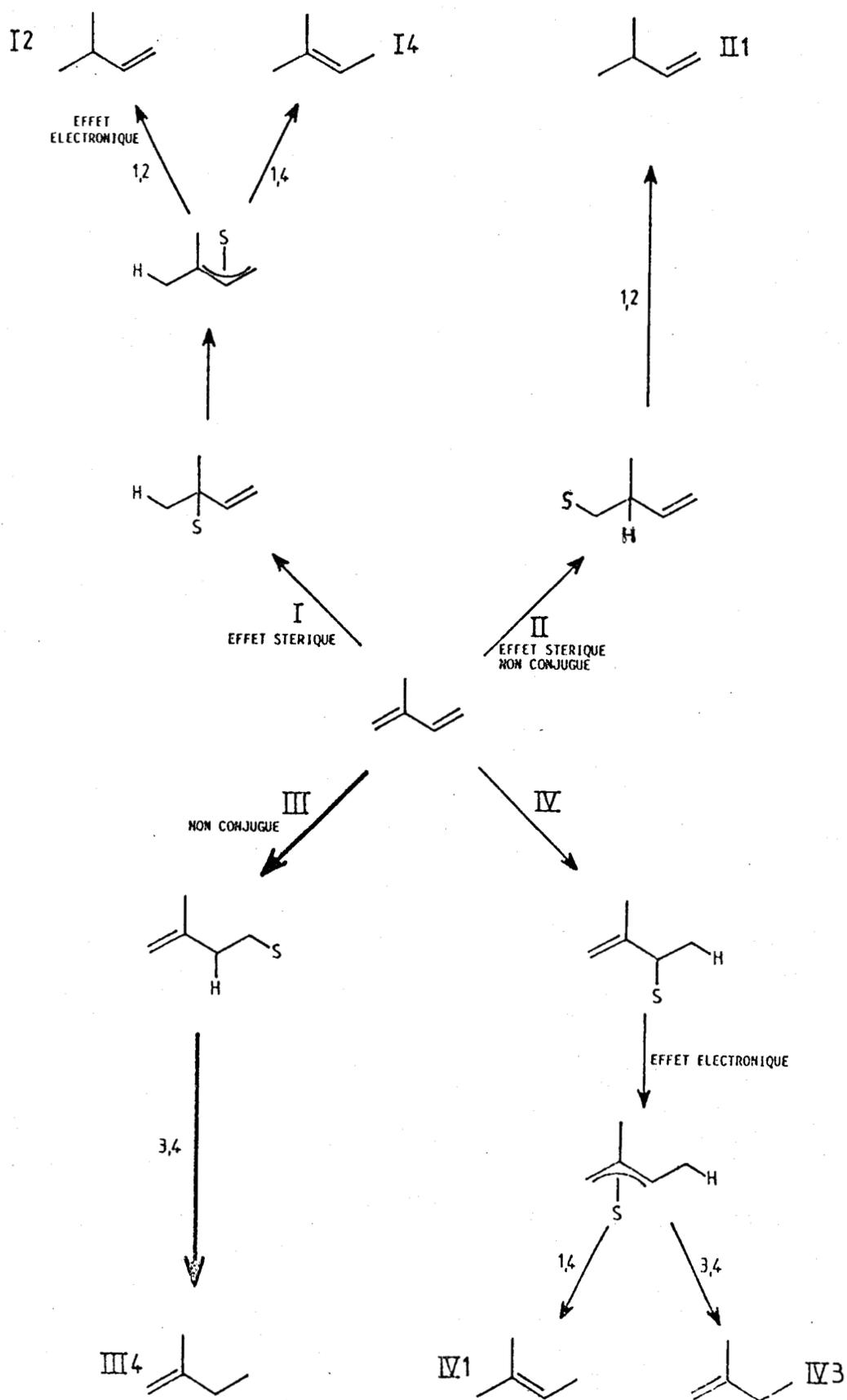
Généralement, dans les mécanismes proposés sur les oxydes une inter-conversion σ -allyl - π -allyl est utilisée. De plus, le choix entre les intermédiaires ioniques ou non ioniques ne pouvant être fait à priori, nous utiliserons la même notation pour le carbanion et l'intermédiaire π -allyl, soit :



Toutefois, avant d'analyser le schéma réactionnel des différents pentadiènes, il est nécessaire de citer les effets les plus importants pouvant modifier la sélectivité de la réaction.

Il s'agit :

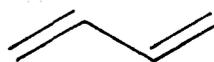
- de la conformation du diène et surtout de la conformation dans son état adsorbé. Les deux conformations possibles sont la conformations syn et anti.



Shéma V.2.



syn



anti

Le passage de la forme syn à la forme anti et inversement pour les différents intermédiaires fait intervenir une barrière de rotation qui peut varier de 10 à 18 Kcal/mole (14, 15)

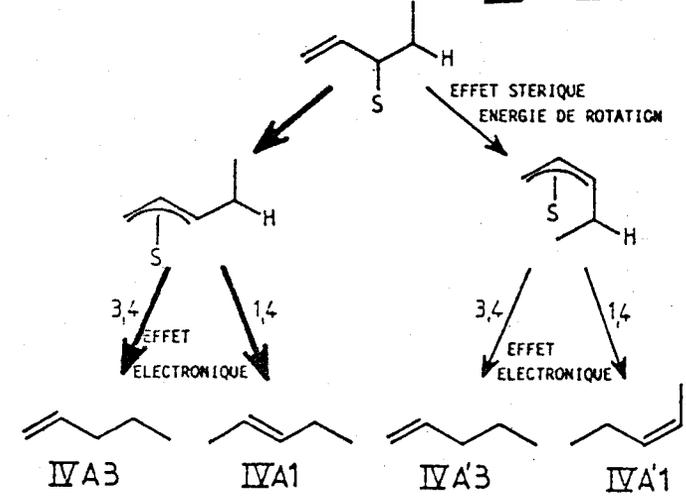
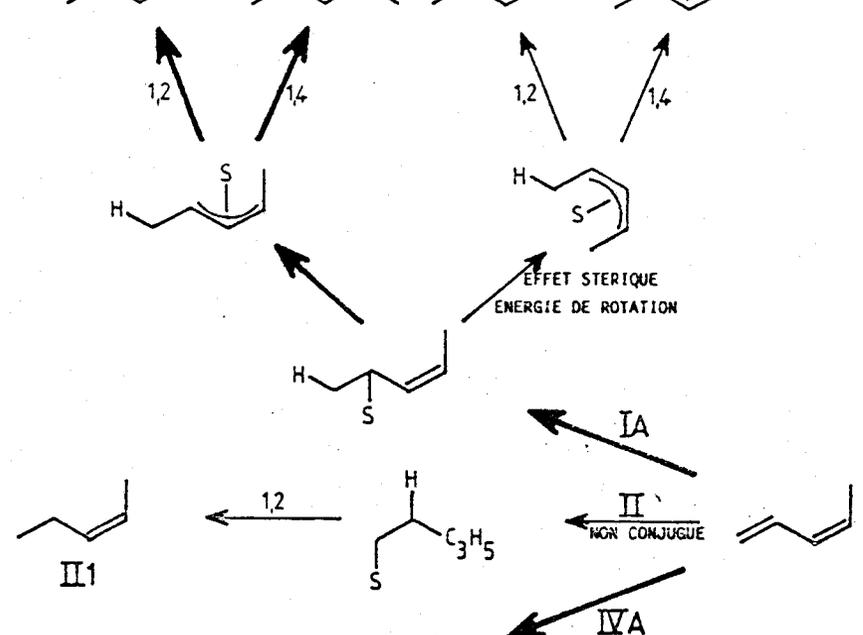
- d'un effet stérique du substituant, dû uniquement à sa taille. Ces effets sont généralement importants sur les catalyseurs oxydes et sont même prépondérants dans les réactions nucléophiles (6).
- d'un effet électronique du substituant. Cet effet provoque une modification de la densité électronique de la double liaison par conjugaison directe entre deux orbitales π $c=c$, par hyperconjugaison entre l'orbitale π localisée sur les atomes de carbone portant le substituant et les orbitales "pseudo π " de celui-ci et par une homoconjugaison entre l'orbitale π localisée sur les carbones non substitués et le substituant (6).

2°) - Schéma réactionnel de l'isoprène.

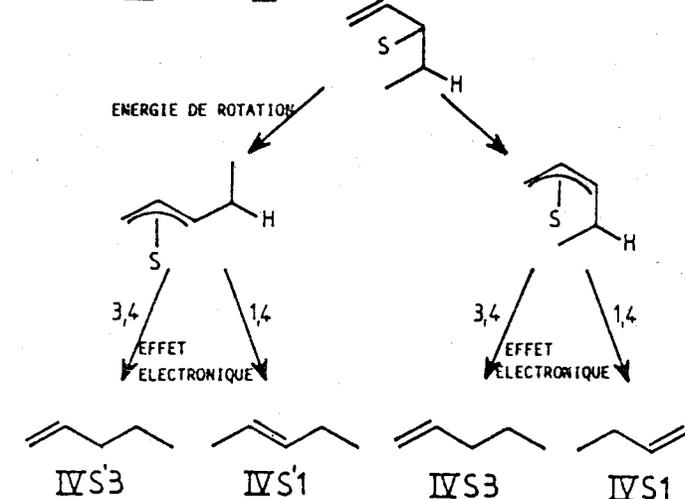
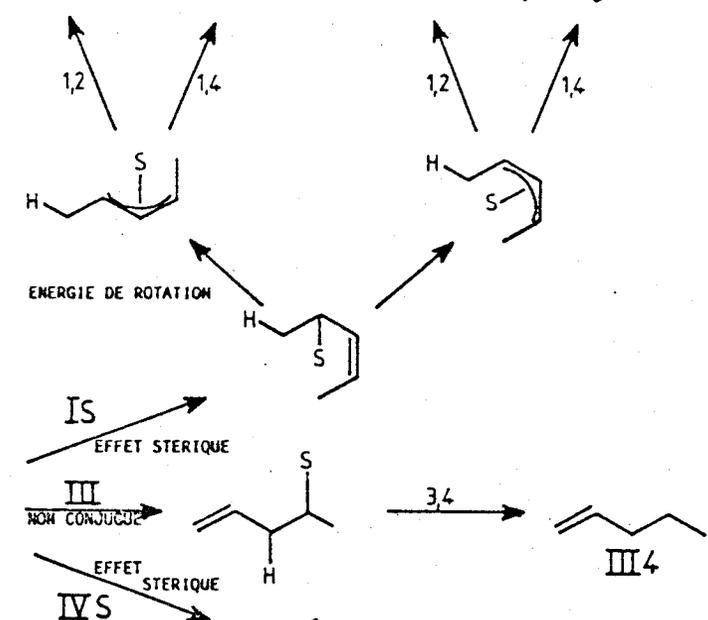
Le schéma V.2 résume les différentes possibilités d'hydrogénation de l'isoprène. Chaque produit peut être identifié à l'aide de deux chiffres : le chiffre romain correspond à la voie principale, c'est à dire au numéro du carbone sur lequel le premier hydrogène est introduit et le chiffre arabe à celui du carbone où est introduit le deuxième hydrogène.

Le produit principal de la réaction, le méthyl-2-butène-1 est obtenu par 2 voies : III.4 et IV.3. La voie IV.3 qui conduit à un intermédiaire délocalisé devrait être favorisée, mais deux faits laissent penser que l'effet électronique du méthyle destabilise cet intermédiaire : le produit IV.1 devrait être observé en quantité assez importante. Or ce produit est un produit secondaire et l'espèce H^* est principalement introduite en position III (voir II paragraphe 2). La voie prépondérante est donc la voie III, qui pourtant passe par un intermédiaire non délocalisé.

9115
 IA2 IA4 IA'2 IA'4



IS'2 IS'4 IS2 IS4



Shéma V.3.

Dans ce cas c'est l'effet électronique qui prédomine.

En ce qui concerne le méthyl-3-butène-1, dans les deux voies possibles intervient un effet stérique qui explique que ce produit est obtenu en moindre quantité que le méthyl-2-butène-1. La localisation du deutérium avait montré que l'hydrogène H* est préférentiellement introduit en position 4 ce qui est obtenu par la voie I. Dans ce cas c'est la non conjugaison de l'intermédiaire de la voie II qui explique ce phénomène. Enfin, au niveau de l'introduction du deuxième hydrogène un effet électronique donneur des deux méthyles favoriserait la formation du méthyl-3-butène-1. Ceci indiquerait que le premier hydrogène serait plutôt chargé négativement et que le deuxième serait plutôt chargé positivement.

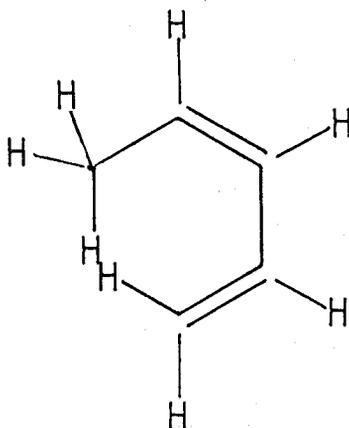
Les réactions de l'isoprène montrent dans l'ensemble que les effets, par importance décroissante, sur la sélectivité de la réaction sont :

- a) l'effet stérique
- b) l'effet électronique du méthyle
- c) la non-conjugaison de l'intermédiaire

3°) - Schéma réactionnel du pentadiène-1,3-cis.

Le schéma réactionnel du pentadiène-1,3-cis est représenté sur le schéma V.3. Dans ce schéma les mêmes hypothèses que pour l'isoprène ont été utilisées. Toutefois deux paramètres de plus ont été pris en compte. En effet, de par la nature de la molécule, l'adsorption des conformères conduit à des produits différents. Les lettres A et S sont alors ajoutés à l'identification du produit suivant que le conformères était respectivement sous forme anti et syn. Enfin, la rotation des intermédiaires conjugués est symbolisée par une apostrophe.

En tenant compte de l'importance des différents effets obtenus avec l'isoprène les voies I.S et IV.S peuvent être considérées comme négligeables. Un important effet stérique intervient en effet dans le conformère syn.



Les voies II et III apparaissent aussi comme des voies de moindre importance car elles conduisent à des intermédiaires non conjugués. En particulier la voie II conduit à la formation de pentène-2-cis ce qui va à l'encontre du rapport cis/trans observé (cis/trans = 0,59). Par conséquent, il apparaît que les voies principales sont les voies I.A et IV.A. Dans ces deux voies les produits de type A' peuvent être éliminés car non seulement l'existence de la barrière de rotation les défavorise mais surtout un effet stérique analogue à celui du conformère syn intervient. Par conséquent les produits principaux doivent être les produits IA2 IA4 et IVA3, IVA1.

Le produit expérimental le plus important est le pentène-1 ce qui indique que la voie IV.A est favorisée par rapport à la voie IA. Ceci peut s'expliquer par la plus grande stabilité de l'intermédiaire délocalisé en bout de chaîne favorisant ainsi l'introduction de l'hydrogène H* en position 4. L'hydrogène serait dans ce cas comme pour l'isoprène chargé négativement. Enfin au cours de l'introduction du deuxième hydrogène chargé positivement, le groupement ethyle favorise par un autre effet donneur la formation du pentène-1.

Le dernier aspect à discuter concerne la valeur du rapport cis/trans de 0,59. L'analyse de la voie IA montre qu'aucun effet particulier peut favoriser la formation de l'un ou l'autre des isomères du pentène-2. Cette voie doit donc conduire à un rapport voisin de 1. La formation de l'excès de pentène-2-trans ne peut donc se justifier que par la voie IVA

ce qui confirme l'hypothèse formulée pour expliquer la sélectivité en pentène-1.

4°) - Schéma réactionnel du pentadiène-1,3-trans.

Le schéma réactionnel du pentadiène-1,3-trans (schéma V.4) est certainement le plus complexe car les intermédiaires syn et anti peuvent se former sans qu'il y est d'effet stérique. Sur le vu de l'analyse du schéma réactionnel du pentadiène-1,3 cis et de l'isoprène les voies II et III peuvent être éliminées. De même la sélectivité en pentène-1 (produit principal) est expliquée par l'intermédiaire délocalisé en bout de chaîne qui favorise les voies IV.A et IV.S et par l'effet donneur du groupement ethyle.

La valeur du rapport cis/trans de 1,18 permet de tirer quelques conclusions supplémentaires. En effet, si nous considérons que la barrière énergétique de rotation n'intervient pas, les voies IV conduisent à un rapport de 1. Par conséquent, la valeur de 1,18 ne peut être obtenue que par la voie IV.S d'autant plus que les voies I favorisent l'isomère trans.

Par conséquent, la barrière de rotation intervient et permet d'éliminer les voies IA', IS' et IVA' et IVS'. Les pentènes sont donc formés par les voies IA, IS, IVA et IVS.

Les rapports obtenus par ces différentes voies montrent que les voies I conduisent à un rapport cis/trans inférieur à 1 et que seul la voie IV.S permet d'obtenir un rapport supérieur à 1. Ceci indique clairement que lorsqu'aucun effet stérique ne l'empêche, l'adsorption du diène se fait sous la forme syn plutôt que la forme anti. De plus cela montre que la répartition syn et anti des intermédiaires peut être différente de celle des diènes à l'état libre et qu'il faut se garder de conclusions hâtives sur l'utilisation des rapports cis/trans pour déterminer les importances relatives des hydrogénations en 1,2 ou en 1,4.

5°) - Schéma réactionnel du pentadiène-1,4.

Ce schéma est beaucoup plus simple que celui des autres pentadiènes. Il s'explique bien par les différents schémas proposés par BURWELL pour l'isomérisation et l'hydrogénation de l'hexène-1. (16).

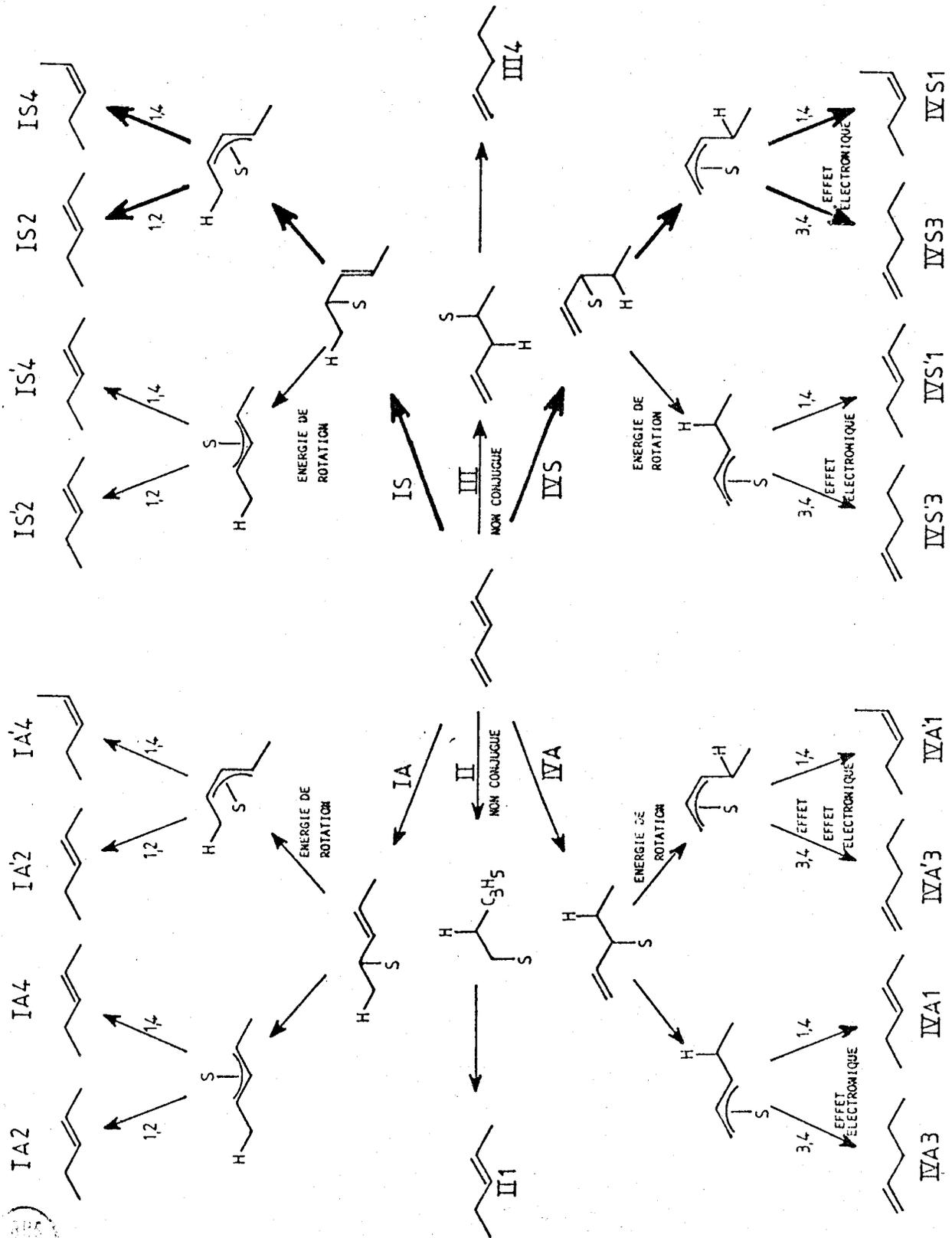


Schéma V.4.

6°) - Isomérisation cis-trans.

Si l'intervention des hydrogènes H^* a été montré dans le chapitre III, la nature du site actif n'a pas pu être déterminé avec précision et l'intervention de plusieurs sites a été avancée. Seule une étude spécifique à ce type de réaction en phase non hydrogénante permettra de proposer un schéma réactionnel. Pour l'instant la nature des intermédiaires invoqués pour l'hydrogénation permet de penser qu'une partie de l'isomérisation a lieu sur les mêmes sites catalytiques

7°) - Nature des intermédiaires.

L'étude de l'ensemble des schémas réactionnels des divers pentadiènes aussi bien du point de vue de la sélectivité que de la localisation du deutérium nécessitent l'intervention d'effets électroniques favorisant l'introduction d'un premier hydrogène de charge négative et un second de charge positive.

Ce résultat indique par conséquent une rupture hétérolytique de l'hydrogène qui sera discuté dans le cadre d'un modèle dans le chapitre suivant.

De plus les intermédiaires mis en jeu sont conjugués, et de conformation syn sauf si des effets stériques interviennent. L'effet non négligeable d'une barrière énergétique de rotation laisse penser qu'ils sont proches de la structure du carbanion π -allyl. Il s'agit par conséquent d'une réaction de type nucléophile ce qui est en bon accord :

- d'une part avec l'importance des effets électroniques et stériques. En effet P. Masclet et al. (6) ont montré en mesurant les constantes de complexation de l'équilibre diène- Ag^+ que ces effets sont prédominants dans les réactions nucléophiles.
- d'autre part, l'attaque nucléophile des systèmes cétoniques conjugués suggérée par J. JENCK et J.E. GERMAIN (17).
- enfin avec la faible valeur des chaleurs d'adsorption des gaz simples (< 10 Kcal) suggérant des interactions de type ionique plutôt que la formation de liaison covalente selon J. JENCK et J.E. GERMAIN (17).

V - CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous avons montré que le catalyseur de rapport Cu/Cr = 1 en ce qui concerne la sélectivité, l'ordre des réactions et les énergies d'activation se conduit de manière similaire aux catalyseurs classiques à base de cuivre. Par contre, nous avons montré que les intermédiaires principaux de la réaction sont analogues à des carbanions π -allyl.

La formation de ces intermédiaires ainsi que les sélectivités des réactions sont gouvernées par la conformation de la molécule, les effets stériques des substituants et des effets électroniques.

Enfin, un renseignement important à été obtenu en ce qui concerne l'activation de l'hydrogène. Celle-ci doit conduire à une rupture hétérolytique de la molécule.

L'ensemble de ces résultats ainsi que ceux des chapitres précédents doivent maintenant être analysés dans le cadre d'un modèle.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V

- 1 - S. SIEGEL
J. of Catalysis 30 139 (1973).
- 2 - K. TANAKA, T. OKUHARA
J. of Catalysis 65 1 (1980).
- 3 - P.W. SELWOOD
J.A.C.S. 92 39 (1970).
- 4 - R.L. BURWELL, G.L. HALLER, K.C. TAYLOR, J.F. READ
Adv. in Catalysis 20 1 (1969).
- 5 - J. HABER
Conference "*Surface Properties and Catalysis by non-metals*"
NATO ASI - Lille (1982).
- 6 - P. MASCLLET, G. MOUVIER, J.F. BOCQUET
J. de chimie physique 78 99 (1981)..
- 7 - Y. IMIZU, K. TANABE, H. HATTORI
J. of Catalysis 56 303 (1979).
- 8 - M.B. TAGHAVI, G.M. PAJONK, S.J. TEICHNER
J. of Colloid and Interface Science 71 451 (1979).
- 9 - E. NISHIMURA, Y. INOUE, I. YASUMORI
Bull..of Chem. Soc. Japan, 48 803 (1975).

- 10 - G. PAJONK, M.B. TAGHAVI, S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. France 5-6 983 (1975).
- 11 - J.W. GEUS
Conference "*Surface Properties and Catalysis by non-metals*"
NATO ASI, Lille , (1982)
- 12 - J. VAN DE MEIJDEN
Thèse - Utrecht (1981).
- 13 - F.S. ADJAKLY
Thèse docteur ingénieur - Lille (1976).
- 14 - G.C. BOND, P.B. WELLS
Adv in Catalysis 15 91 (1964).
- 15 - T.P. THOMPSON, W. FORD
J.A.C.S. 101 5459 (1979).
- 16 - R.L. BURWELL
J.C.S. 67 608 (1962)
- 17 - J. JENCK, J.E. GERMAIN
J. of Catalysis 65 141 (1980).

CHAPITRE VI

MODÉLISATION DU SITE CATALYTIQUE

ET

COMPARAISON AVEC LA CATALYSE HOMOGÈNE

I - INTRODUCTION.

L'interprétation de résultats expérimentaux et surtout leur analyse mécanistique se doit d'être faite dans le cadre d'un modèle. La plupart des modèles cinétiques ont été établis sur des catalyseurs métalliques par des approches limitées ne tenant que peu ou pas compte de l'état de surface :

- l'étude des ordres de réaction ne peut conduire avec certitude à un mécanisme spécifique. Certaines possibilités peuvent être écartées mais les tentatives d'interprétation en termes de théorie fondamentale s'avèrent en général décevantes (vitesse absolue de réaction par exemple (1,2)).
- les approches de mécanistique statistique sont limitées à des modèles d'une simplicité excessive et de nombreux phénomènes secondaires sont négligés (3, 4, 5). Ce type d'étude est de plus limité à de petites molécules telles que l'éthylène et le propène.

Toutefois le problème le plus critique de la catalyse hétérogène par opposition à la catalyse homogène, concerne la nature et la structure des états de transition, la concentration et la modification des sites catalytiques par l'adsorption qui sont autant de paramètres difficiles à cerner et où la grande complexité de la surface joue un rôle prépondérant. L'approche de ce problème s'est fortement développée ces dernières années avec l'utilisation de méthodes physico-chimiques d'analyse de surface. Bien que ces mesures soient effectuées dans des conditions généralement différentes de celle de l'activité catalytique (vide par exemple), l'emploi simultané de l'analyse du solide et des méthodes cinétiques a généralement abouti à un modèle cohérent du site catalytique (6,7).

Disposant de la plupart de ces informations, il paraît intéressant de proposer un modèle pour l'hydrogénation sélective des pentadiènes sur les catalyseurs Cu-Cr-O. Nous avons utilisé pour cela les critères énoncés par BOND (8) disant qu'un mécanisme est compris lorsque les 3 points suivants sont établis avec une probabilité raisonnable :

- a) la nature de toutes les espèces participant à la réaction
- b) le mode qualitatif de leur interaction contribuant de façon significative à la totalité des réactions
- c) les aspects quantitatifs de ces interactions exprimés en valeur relative et non sur une base absolue.

II - RAPPELS DES RÉSULTATS OBTENUS.

1°) - Les espèces hydrogènes H^* (Chapitre III).

Nous avons montré que dans les catalyseurs Cu-Cr-O coprécipités existent des espèces hydrogènes H^* réactives. Celles-ci peuvent hydrogéner un diène à 150° C sous atmosphère inerte ou bien être oxydées dès -110° C. Leur participation à la réaction catalytique a pu être mise en évidence à l'aide du traçage isotopique pour l'hydrogénation. Enfin, elles possèdent trois autres propriétés importantes :

- elles sont associées à la structure spinelle cubique dont le nombre d'ion cuivre en environnement octaédrique est conditionné par le précurseur oxyde.
- elles peuvent être échangées par le deutérium en phase gaz et leur concentration dépend de la pression d'hydrogène
- elles s'échangent avec les hydrogènes des groupements hydroxyles bien que leur nature soit différente.

2°) - Activité des catalyseurs (Chapitre IV).

Nous avons montré que l'activité des catalyseurs Cu-Cr-O est directement liée à la phase oxyde et non au cuivre métallique tout au moins pour le domaine de température étudié ($T < 100^\circ C$). Cette activité dépend linéairement de la concentration en Cu^{++} dans un environnement octaédrique. Cette concentration est conditionnée en particulier par la répartition des ions du spinelle cubique ou quadratique du précurseur oxyde.

Par ailleurs, l'activité initiale de ces catalyseurs dépend linéairement de la concentration des espèces H^* présentes dans le solide.

3°) - Mécanismes (Chapitre V).

Nous avons montré que la sélectivité des réactions s'explique dans son ensemble par des intermédiaires de type carbanions π -allyl. Les effets stériques et électroniques sont prépondérants et conditionnent l'importance des différentes possibilités réactionnelles. La formation de carbanions π -allyl implique que le premier hydrogène introduit dans le diène soit proche d'un ion hydrure et le deuxième d'un proton.

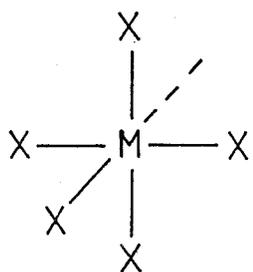
III - MODÉLISATION DU SITE CATALYTIQUE.

L'ensemble des résultats suggère que le site catalytique est constitué d'une paire Cu^+ , H^- , c'est à dire d'un hydrure de cuivre. GERMAIN (9) a d'ailleurs observé une surprenante similitude de comportement de l'hydrure de cuivre et du chromite de cuivre dans la réaction d'hydrogénation des énones. Les effets stériques et électroniques y sont importants et une attaque nucléophile du système conjugué est envisagée. La réactivité de nombreux hydrures des métaux de transitions est maintenant bien connue en catalyse homogène pour l'hydrogénation de substrats insaturés (10, 11, 12, 13). SIEGEL a d'ailleurs proposé un modèle pour les sites catalytiques de l'oxyde de chrome et l'oxyde de cobalt en se basant sur le comportement de catalyseur homogène au rhodium (14).

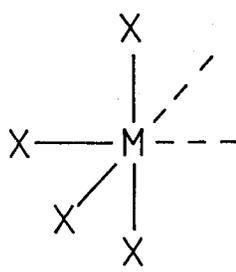
1°) - Modèle de Siegel (14).

Dans un premier temps SELWOOD a utilisé pour décrire les sites catalytiques le principe selon lequel l'insaturation de coordination est nécessaire pour l'activité catalytique (15).

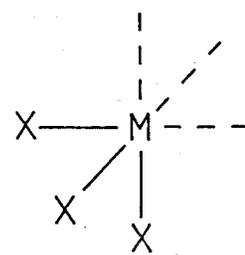
Il a donc défini trois types de sites présent sur l'oxyde de chrome.



Site A
1 insaturation

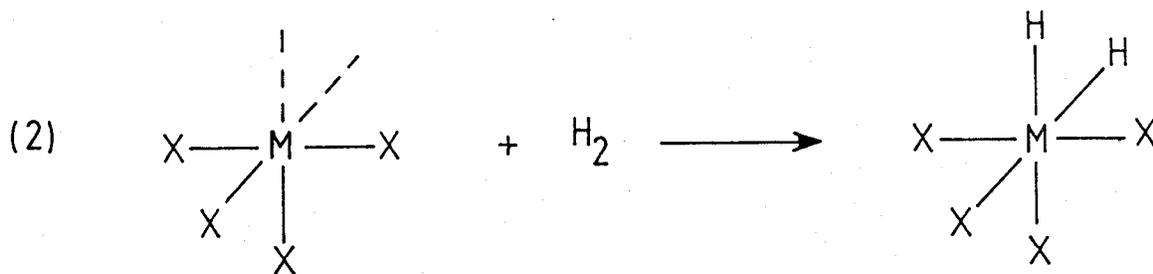
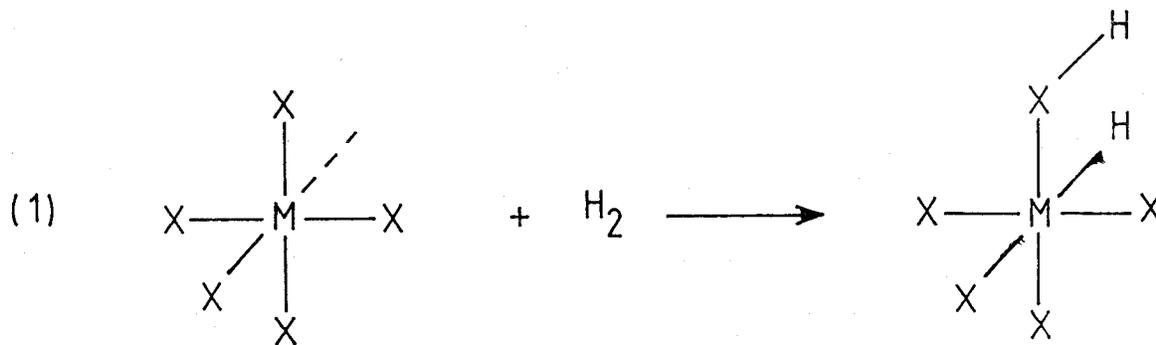


Site B
2 insaturations



Site C
3 insaturations

Par analogie avec le comportement des complexes du rhodium (Chlorotris (triphenylphosphine) rhodium (I) et hydridocarbonyltris (triphenylphosphine) rhodium (I)), la combinaison de l'hydrogène moléculaire peut se faire par deux voies :

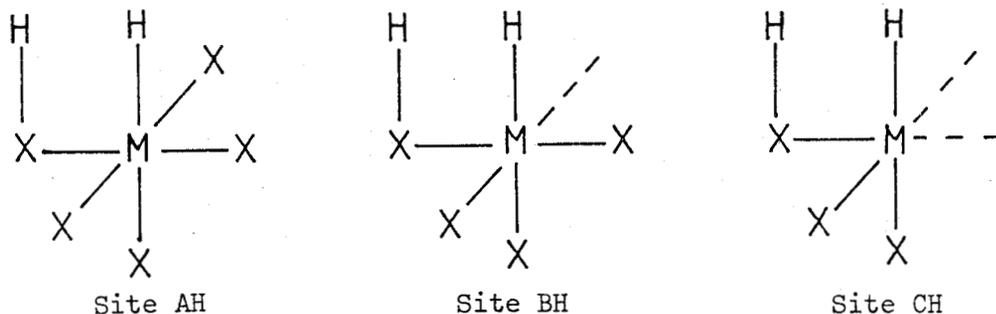


l'équation (1) représentant une dissociation hétérolytique et l'équation (2) une rupture homolytique

| | Désignation et représentation | | | | |
|---|-------------------------------|---|----|---|----|
| | A | B | BH | C | CH |
| réaction caractéristique | | | | | |
| adsorption de CO ou C ₂ H ₄ | + | + | + | + | + |
| adsorption de H ₂ | - | + | - | + | + |
| échange H ₂ - D ₂ | - | - | - | - | + |
| hydrogénation des alcènes | - | - | - | + | + |
| échange C ₂ H ₄ - D ₂ | - | - | - | + | + |
| isomérisation des alcènes ou échange C ₂ H ₄ - C ₂ D ₄ | - | - | + | - | + |

Tableau VI.1. Relation entre la structure des sites et leurs réponses aux réactions caractéristiques (14).

Dans le cas de la dissociation hétérolytique, trois types nouveaux de sites sont obtenus :



Notons que le site AH ne présente aucune insaturation et qu'il ne peut être actif catalytiquement.

SIEGEL suggère par conséquent que ces structures de surface peuvent être caractérisées par les réactions qu'elles engendrent. Cette classification est résumée sur le tableau VI.1

2°) - Applications et conséquences dans le cas du "chromite de cuivre".

a) *L'hydrogénation des diènes.*

Selon SIEGEL, l'hydrogénation se ferait sur les sites C et CH. L'ensemble des réactions est représenté sur le schéma VI.1. Il est intéressant de remarquer que l'introduction du proton pour donner l'oléfine peut se faire par deux voies distinctes :

- soit l'insertion d'un proton d'un groupement hydroxyle (1)
- soit par une rupture hétérolytique de l'hydrogène moléculaire (2).

Notons que sur un catalyseur réduit sous hydrogène, l'hydrogénation sous deutérium conduit principalement à des molécules non marquées (exp 13 tableau III.3) et que la voie 1 est surement favorisée.

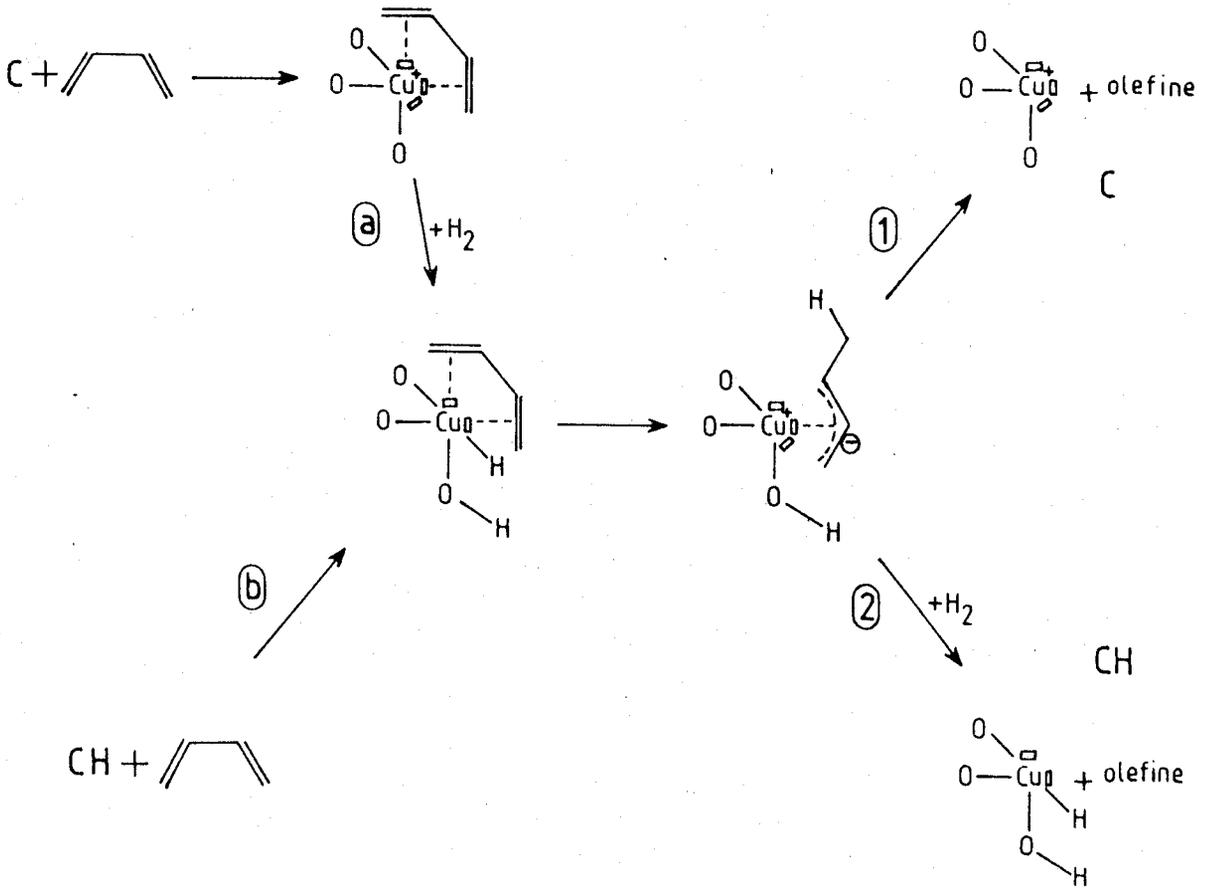


Schéma VI.1. Hydrogénation des diènes.

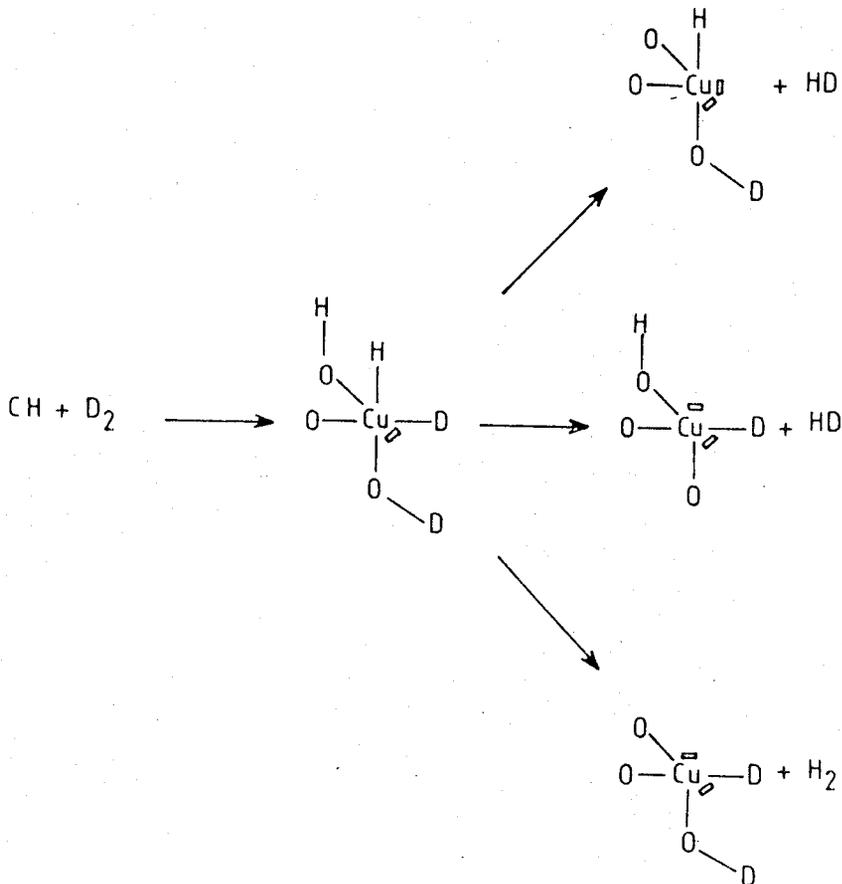


Schéma VI.2. Échange H^* , $H_2(g)$

C'est aussi cette voie qui explique l'hydrogénation à 150° C en absence d'hydrogène moléculaire.

b) Activation de la molécule d'hydrogène.

Ce modèle s'applique bien au cas de la rupture hétérolytique que nous avons envisagé précédemment. De plus, il permet d'expliquer les échanges de H^* avec la phase gaz (schéma VI.2) ainsi que l'effet de la pression d'hydrogène sur la quantité d' H^* .

Notons par ailleurs que dans le cadre de ce modèle la moitié des hydrogènes H^* sont des hydrures, l'autre moitié étant des protons. L'échange des hydrogènes H^* avec D_2O s'explique par un échange entre les hydrures et les protons. Ces derniers sont en effet facilement échangeables par l'eau lourde et un processus par recombinaison dissociation d'hydrogène moléculaire est alors suffisant comme le montre le schéma VI.3.

c) Réaction d'échange des diènes.

La réaction d'échange s'explique par un schéma analogue à celui de l'hydrogénation à la différence que le carbanion π -allyl cède ensuite un ion H^- au site. (Schéma VI.4).

Il faut toutefois remarquer qu'aucune corrélation entre les Cu^+ et la réaction d'échange n'a pu être obtenue et que comme pour l'isomérisation le mécanisme envisageable par le modèle n'est pas le seul possible (participation d'autres types de sites catalytiques : OH, Cu^0 etc ...).

d) Autres conséquences.

Ce modèle permet par ailleurs d'expliquer d'autres phénomènes.

- En RMN large bande, la faible mobilité des ions H^- dans l'hydrure de cuivre explique que leur signal ne peut être observé car celui-ci doit être très large.

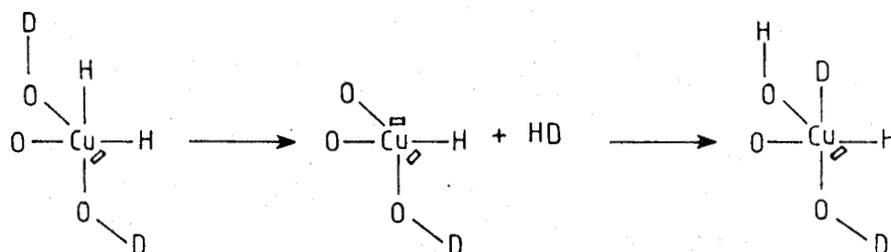


Schéma VI.3. Echange H^* , OH.

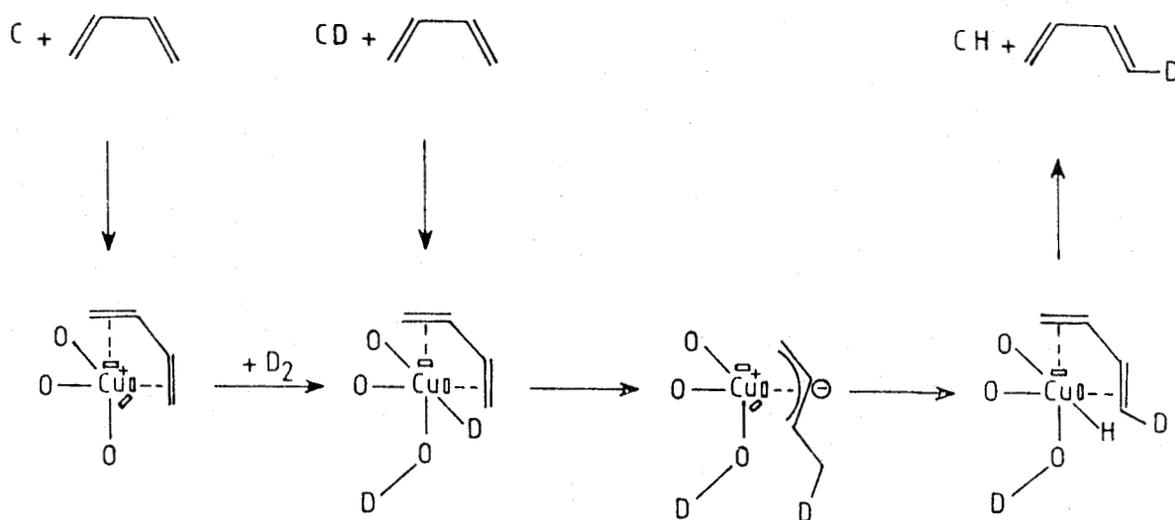


Schéma VI.4. Réaction d'échange des diènes.

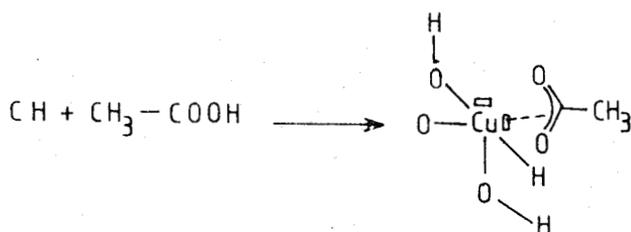
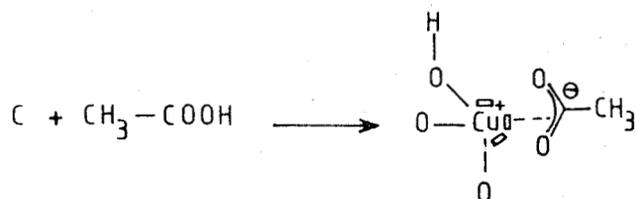


Schéma VI.5. Adsorption de l'acide acétique.



- En RPE, AISSI (16) observe une modification des largeurs de raies lorsque l'hydrogène H^* est oxydé mais aucune modification lorsque ce dernier est consommé par l'hydrocarbure : le Cu^+ est oxydé en Cu^{2+} par l'oxygène alors que selon le modèle de SIEGEL celui-ci n'est pas modifié par l'hydrocarbure.
- ADJAKLY (17) a montré que l'acide acétique est un poison du catalyseur. La formation de l'ion acétate très stable, bloque une insaturation des sites catalytiques rendant les sites C et CH analogues aux sites B et BH donc inactifs vis à vis de l'hydrogénation (Schéma VI.5).

IV - ANALOGIES ENTRE LA CATALYSE HOMOGÈNE ET LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE ,

De nombreuses études, dans des systèmes homogènes, ont été effectuées sur l'activation de l'hydrogène moléculaire par des complexes de métaux de transition. Elles ont souvent conduit à l'interprétation des mécanismes en particulier à la nature des intermédiaires et aux propriétés du métal lui-même. Ces systèmes constituent de ce fait de bonnes références vis à vis de la catalyse hétérogène. De plus, il faut noter que les bons catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation (Ru^0 , Co^0 , Ni^0 , Pd^0 et Pt^0) ont le même nombre d'électrons de valence que les ions métalliques actifs en catalyse homogène soit respectivement Pd^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ et Hg^{2+} . Les caractéristiques de l'activation de l'hydrogène semble liées aussi bien en homogène qu'en hétérogène à la configuration des électrons d (d^5 à d^{10}) et à l'affinité électronique des espèces catalytiques. Toutefois les ions Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} sont inactifs bien que leur configuration sont du type d^5-d^{10} . HALPERN a observé cependant que les ions possédant une activité hydrogénante étaient ceux capables de former des hydrures labiles (18). TAQUI KHAN et MARTELL suggère d'ailleurs que les complexes hydrures sont probablement des intermédiaires essentiels des réactions d'hydrogénation dans lesquels l'hydrogène agit en agent réducteur. (22).

Il s'avère donc intéressant de comparer le comportement du "chromite de cuivre" à un système homogène mettant en jeu des ions Cu^+ . La réaction la plus connue et qui a fait l'objet de nombreuses études est l'hydrogénation des quinones par l'acétate ou le salicylaldehyde cuivreux.

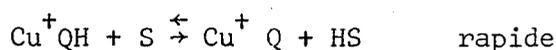
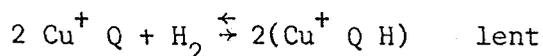
1°) - Description du système homogène.

Dès 1938, CALVIN (19) découvrit que l'acétate ou le salicylaldehyde cuivreux dissous dans la quinoline catalysait la réduction par l'hydrogène moléculaire de la p-benzoquinone ou de l'ion cuivrique.

La vitesse de réduction est relativement rapide à 100° C et la quantité d'hydrogène consommée est voisine de celle attendue par la stoechiométrie de la réduction de la quinone en semiquinone ou du Cu^{2+} en Cu^+ . Ensuite la consommation d'hydrogène s'arrête ou augmente plus lentement dans certaines conditions.

Du cuivre métallique finement divisé apparaît alors et l'hydrogène consommé à vitesse lente correspond à la réduction des Cu^+ .

Le mécanisme réactionnel a été décrit par CALVIN (20) puis par WELLER et MILLS (21) et correspond à :



où Q = quinoline, S = substrat (quinone ou Cu^{2+}).

L'espèce ($\text{Cu}^+ \text{Q H}$) a été assimilée de façon plus précise à un complexe de type hydrure (22).

2°) - Analogies du système homogène et du catalyseur hétérogène.

a) Les aspects cinétiques.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les différentes valeurs des ordres de réaction et des énergies d'activation. Nous pouvons constater que les deux systèmes ont des comportements analogues.

| | Cu-Cr-O hétérogène | sels cuivreux homogène | référence |
|--|-------------------------|---------------------------|-----------|
| ordre pp pH_2 | 1 | 1 | (19) |
| ordre pp substrat | diène 0 | quinone 0 | (19) |
| ordre pp à l'espèce active Cu-H | 1 | 1 | (23) |
| énergie d'activation de l'hydrogénation | 7,4 - 10,8 Kcal/mole | 14,3 - 15,3 Kcal/mole | (20, 24) |

De plus l'ordre 1 par rapport à l'hydrogène et 0 par rapport au substrat confirme la rupture hétérolytique de l'hydrogène au cours de son activation. En effet, selon KHAN et MARTELL (22), la rupture homolytique suit une cinétique d'ordre 3 (ordre 1 par rapport à l'hydrogène et ordre 2 par rapport au cation).

Par ailleurs DEMARCQ (25) ainsi que d'autres auteurs ont montré que sans réduction préalable du catalyseur, il existe une période d'induction qui a été attribuée à la réduction partielle du catalyseur. Le même effet a été observé dans le système homogène par WELLER et MILLS (24) qui a été interprété sans ambiguïté par la réduction du Cu^{2+} en Cu^+ . Cette réduction est autocatalytique c'est à dire que la formation de quelques Cu^+ est suffisante pour démarrer la réaction.

3°) - Conséquences de ces analogies.

La très grande similitude des deux systèmes laissent penser que certains résultats obtenus sur l'un d'eux peuvent être raisonnablement extrapolés à l'autre.

Ainsi la stabilité relative de l'hydrure de cuivre du catalyseur hétérogène peut être attribuée à un effet de la matrice oxyde et à un effet supplémentaire dû à l'adsorption du diène, analogue aux effets de ligandes et de solvant dans le complexe du système homogène.

Dans les complexes du Cu^{2+} , la présence d'une oléfine provoque préférentiellement la réduction de l'ion métallique et rend ceux-ci inactifs en hydrogénation. Il semble bien qu'il en est de même au niveau du catalyseur hétérogène.

V - CONCLUSION.

Nous avons montré dans ce chapitre que le site catalytique pouvait être modélisé et surtout qu'il est certainement analogue à un hydrure de cuivre. La comparaison avec la catalyse homogène ne peut que conforter cette idée par le comportement similaire du "chromite de cuivre" et de l'ion cuivreux en solution.

Il faut cependant remarquer que ces hydrures sont peu stables et que leur activité se situe dans un domaine de basse température en général inférieure à 150°C . Ceci implique que le comportement du "chromite" dans des conditions plus dures ($T > 150^\circ \text{C}$, $p_{\text{H}_2} > 1 \text{ atm}$) peut être radicalement différent. Le rôle du cuivre métallique dans ce cas n'est probablement plus négligeable.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VI

- 1 - K.J. LAIDLER
Discussions Farad. Soc. 8 47 (1950).
- 2 - H. EYRING, C.B. COLBURN, B.J. ZWOLINSKI
Discussions Farad. Soc. 8 39 (1950).
- 3 - J. HORIUTI
J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ. 7 163 (1959).
- 4 - J. HORIUTI
Proc. 2nd Inter. Congr. Catalysis - Paris - 1960.
- 5 - S. SIEGEL, G.V. SMITH
J.A.C.S. 82 6082 (1960).
- 6 - F. GARIN
Thèse d'Etat - Strasbourg - 1978.
- 7 - F.G. GAULT
Adv. in Catalysis 30 1 (1981).
- 8 - G.C. BOND, H.G. WELLS
Adv. in Catalysis 15 91 (1964).
- 9 - J. JENCK, J.E. GERMAIN
J. of Catalysis 65 141 (1980).

- 10 - P.G. OWSTON, J.M. PARTRIDGE, J.M. ROWE
Acta Crystallogr 13 246 (1960).
- 11 - S.J. LAPLACA, J.A. IBERS, W.C. HAMILTON
J.A.C.S. 86 2288 (1964).
- 12 - P.L. ORIOLI, L. VASKA
Proc. Chem. Soc. Londres - p. 333 (1962).
- 13 - L. KNOX, A.P. GINSBERG
Inorg Chem. 3 555 (1964).
- 14 - S. SIEGEL
J. of Catalysis 30 139 (1973).
- 15 - P.W. SELWOOD
J.A.C.S. 92 39 (1970).
- 16 - C.F. AISSI
Thèse d'Etat - Lille - 1983.
- 17 - F.S. ADJACKLY
Thèse Docteur Ingénieur - Lille - 1976.
- 18 - J. HALPERN
Collect. Pap. Symp. Coord. Chem. 351 (1964).
- 19 - M. CALVIN
Trans. Far. Soc. 34 1181 (1938).
- 20 - M. CALVIN
J.A.C.S. 61 2230 (1939).
- 21 - S.W. WELLER, G.A. MILLS
Adv. in Catalysis 8 163 (1956).

- 22 - M.M. TAQUI KHAN, A.E. MARTELL
Homogeneous Catalysis by Metal Complexes - Vol I -
Academic Press - 1974.
- 23 - L.W. WRIGHT, S. WELLER, G.A. MILLS
J. Phys. Chem. 59 1060 (1955).
- 24 - S. WELLER, G.A. MILLS
J.A.C.S. 75 769 (1953).
- 25 - D. DEMARCQ
Thèse de 3ème cycle - Lille - 1979.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'ensemble de notre travail a permis de montrer que :

- il préexiste dans les catalyseurs coprécipités à base de cuivre et de chrome des espèces hydrogènes intervenant dans les réactions d'hydrogénation sélective des diènes. La quantité de ces espèces dépend de la structure du précurseur oxyde et régit la vitesse initiale d'hydrogénation.

- L'activité des catalyseurs coprécipités n'est pas corrélable au cuivre métallique mais dépend linéairement des ions cuivreux en site octaédrique, dont la concentration est déterminée par le précurseur oxyde.

- Le site catalytique est un hydrure de cuivre dont le comportement est analogue à celui proposé en catalyse homogène. Sa structure a pu être modélisée par analogie aux sites proposés par Siegel sur les oxydes de chrome et de cobalt.

- La sélectivité de la réaction d'hydrogénation s'explique par des intermédiaires du type carbanions π -allyl. Les effets de conjugaison de l'intermédiaire, les effets stériques et les effets électroniques sont particulièrement importants et orientent la formation des produits.

- L'activation de l'hydrogène moléculaire se fait par un processus de rupture hétérolytique conduisant à la formation de l'hydrure $\text{Cu} - \text{H}$ à partir du Cu^+ et à la formation d'un groupement hydroxyle à partir des ions O^{2-} du réseau oxyde.

- Des échanges entre les ions hydrures d'une part et l'hydrogène moléculaire et les groupements hydroxyles d'autre part, ont lieu. Les phénomènes diffusionnels observés par deutération du solide font que l'on peut assimiler le fonctionnement du catalyseur à celui d'un "réservoir d'hydrogène".

- Les réactions d'isomérisation ne peuvent être expliquées que partiellement et seule une étude spécifique en absence d'hydrogène moléculaire et par traçage isotopique permettrait de répondre à ce problème.

Il ne faut cependant pas oublier que la faible stabilité des hydrures de cuivre limite le modèle que nous proposons à un domaine de température et de pression d'hydrogène relativement faible. Dans des conditions plus dures ($T > 150^{\circ} \text{C}$ et $p_{\text{H}_2} > 1 \text{ atm}$), le "chromite" est beaucoup plus réduit et son comportement pourrait alors être lié au cuivre métallique.



RESUME

Les réactions d'hydrogénation sélective des diènes a été étudiée sur des catalyseurs de type chromite de cuivre de structure et de rapport Cu/Cr différents.

Après avoir développé une procédure de localisation du deutérium par R.M.N. du proton dans les pentènes et l'isoprène, l'utilisation du traçage isotopique et de corrélations "activité-structure" a permis d'aboutir aux résultats suivants :

* Il préexiste, dans les catalyseurs coprécipités à base de cuivre et de chrome, des espèces hydrogène intervenant dans les réactions d'hydrogénation sélective des diènes. Leurs quantités dépend de la structure du précurseur oxyde et régissent la vitesse initiale d'hydrogénation.

* La sélectivité de la réaction s'explique par des intermédiaires de type carbanions π -allyl. Les effets de conjugaison sont particulièrement importants et orientent la formation des produits.

* L'activation de l'hydrogène moléculaire se fait par un processus de rupture hétérolytique et le fonctionnement du catalyseur peut être assimilé à un réservoir d'hydrogène.

* L'activité des catalyseurs est corrélable à des ions cuivreux en environnement octaédrique dont la concentration est déterminée par le précurseur oxyde.

L'ensemble de ces résultats, par analogie à la catalyse homogène, permet d'assimiler le site catalytique à un hydrure de cuivre.

MOTS - CLES

- CUIVRE. CHROMITE
- HYDROGENATION
- DEUTERIOGENATION
- DIENE