

SUR LA REACTION D'OXOSYNTHESE

par

G. NATTA, P. PINO et E. BEATI

En se basant sur des considérations thermodynamiques et sur des mesures cinétiques on émet quelques opinions sur le mécanisme probable de la réaction d'oxosynthèse avec le cobalt métallique comme catalyseur. Dans de larges intervalles de pression la réaction est de premier ordre relativement à la concentration des oléfines et d'ordre nul relativement à l'oxyde de carbone et à l'hydrogène.

On explique les cas où, selon les conditions de travail, la réaction de synthèse Fischer prévaut sur celle d'oxosynthèse.

GENERALITES

Dix ans se sont déjà écoulés depuis que le Dr Röhlen a découvert la réaction de synthèse des aldéhydes à partir d'oléfines, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, mais on connaît très peu de choses de son mécanisme intime. Reppe formula l'hypothèse que ce n'était qu'un cas particulier de la série des réactions de carbonylation, qu'il avait étudiées pour la synthèse des acides aliphatiques non saturés ou saturés, à partir de l'acétylène et du nickel tétracarbonyle, ou des oléfines à partir d'oxyde de carbone et d'eau. Il avait proposé, pour toutes ces réactions un mécanisme en deux temps : dans le premier on obtiendrait la fixation du CO à la liaison non saturée, avec formation de composés intermédiaires de la série de la cyclopropanone et de la cyclopropénone. Personne n'a réussi cependant, à démontrer un tel mécanisme avec la séparation des produits intermédiaires.

Adkins et Krsek (1) attribuèrent au catalyseur la formation d'un composé défini entre l'oxyde de carbone, le cobalt et l'hydrogène $[\text{Co}(\text{Co})\text{H}]$. Ils réussirent à effectuer la réaction en utilisant comme catalyseur, au lieu de cobalt métallique, du cobalt carbonyle préparé à l'avance qui en présence de CO et de H_2 , se transforme facilement en cobalt hydrocarbonyle (2).

Cette hypothèse, cependant, ne peut pas avoir de valeur générale, car, comme nous le verrons par la suite, la réaction peut se développer même dans des conditions où on peut exclure l'existence du cobalt hydrocarbonyle en quantités appréciables.

ETUDE EXPERIMENTALE ET DISCUSSION

Nos études cinétiques précédentes limitées tout d'abord à la réaction entre oléate de méthyle, oxyde de carbone et hydrogène, ont donné des résultats expérimentaux sur le développement de la réaction. On avait choisi ce composé, pour sa très basse tension de vapeur à la température de réaction (100-130°) afin d'éviter des inexactitudes dans la détermination de la concentration en phase liquide, due à une répartition de l'oléfine entre la phase vapeur et la phase liquide. Comme on pouvait le prévoir, ces recherches ont

démontré que la réaction d'oxosynthèse, quoique stoechiométriquement trimoléculaire, se développe par des réactions successives d'ordre inférieur.

On a en effet observé que la vitesse de réaction, entre de grandes différences de pression (de 75 à 150 atm.), n'est pas pratiquement influencée par la pression de la phase gazeuse. Elle apparaît d'ordre nul pour l'oxyde de carbone et l'hydrogène et du premier en ce qui concerne la concentration des oléfines.

La constante de la vitesse de réaction, calculée comme monomoléculaire, prend en effet des valeurs pratiquement égales entre 65 atm. ($K=1,55 \cdot 10^{-2}$) et 160 atm. ($K=1,61 \cdot 10^{-2}$). A des pressions inférieures on observe seulement une diminution sensible de la vitesse de réaction avec diminution de la pression partielle de CO. L'ordre apparent de la réaction, aux basses pressions semble légèrement supérieur à 1. On avait alors expliqué ce comportement, en supposant que la réaction s'effectuerait en deux temps successifs, stoechiométriquement bimoléculaires : le premier concernant l'addition de CO à l'oléfine et le deuxième relatif à la fixation de l'hydrogène. La première réaction, plus lente, déterminerait l'ordre apparent de la réaction complexe. On pouvait attribuer l'abaissement de l'ordre de la première réaction (stoechiométriquement bimoléculaire) à la forte adsorption de CO par le catalyseur qui serait saturé par CO même à des pressions partielles relativement faibles : de sorte que dans la phase gazeuse la vitesse de réaction dépendrait très peu de la pression partielle de CO. On connaît en effet plusieurs cas de réactions catalytiques d'ordre apparent nul, ou compris entre zéro et 1, lorsque la substance réagissante est fortement adsorbée par le catalyseur.

Ces résultats ont été obtenus, en travaillant en autoclave avec une très forte agitation, ce qui, permet de réduire le temps de diffusion des gaz réagissants de la phase gazeuse sur le catalyseur. Etant donné normalement que la cinétique de la diffusion correspond à une réaction du premier ordre, si l'on travaillait dans des conditions telles que la vitesse de diffusion de CO soit plus lente que celle avec laquelle il réagit, l'ordre de réaction, par rapport à CO, devrait être supérieur à zéro. Cela explique l'importance donnée par la Ruhr Chemie, à la pression, qui accélère le passage du CO de la phase gazeuse à la phase liquide. En travaillant au contraire avec des fortes agitations et, par conséquent, en empêchant l'action retardatrice de la réaction de diffusion.

COLORANTS AZOÏQUES DE LA SERIE DE LA 3 FURYL-PYRAZOLONE

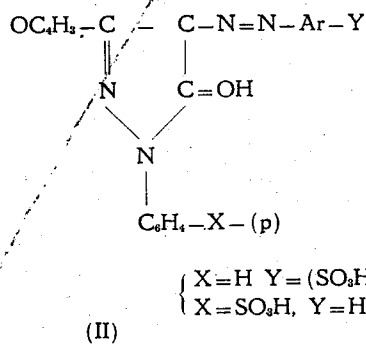
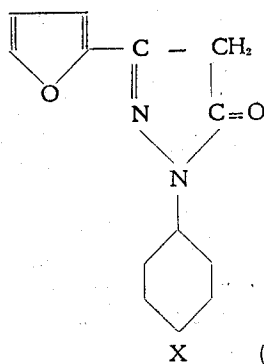
par

A. MANGINI et D. DAL MONTE

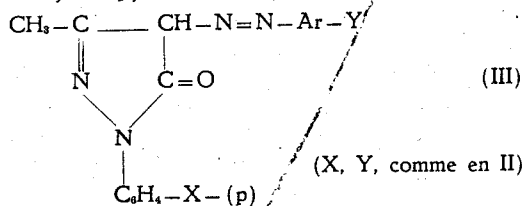
Préparation des azoïques non-sulfonés et sulfonés de la 1-phényl-3-furyl-pyrazolone, et recherches comparatives avec les azoïques de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone. On relève l'effet bathochrome plus intense du furyle par rapport au phényle, et l'application des azoïques furyl-sulfonés à la teinture de la laine et des furyl-azoïques non-sulfonés comme colorants pigmentaires.

Au cours des recherches générales qui sont poursuivies depuis longtemps à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Bologne, dans le champ des applications du

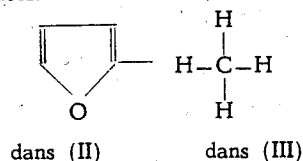
furfuryl, nous avons préparé récemment les azoïques fonés (II) de la 1-phényl - 3 furyl - pyrazolone ($X=H, SO_3H$)



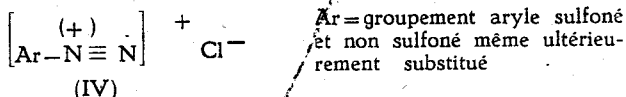
dans le but de comparer leurs propriétés chromatiques et tinctoriales, avec les composés analogues azoïques de la 1-phényl - 3 méthyl - pyrazolone (III)



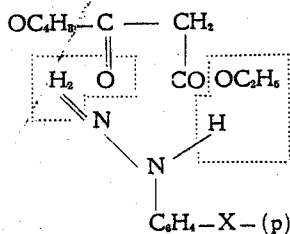
Les azoïques (II) se comportent comme les azoïques acides (III), et se prêtent à la teinture de la laine. Egalement à l'état de sels sodiques, ils sont en général moins solubles que les dérivés méthylés (III) analogues; coloration s'étend, selon le groupement aryle, du jaune-ocre au rouge-rubis; il importe plutôt de souligner le fait qu'ils sont toujours plus intensément colorés que les azoïques méthylés (III) : effet bathochrome plus intense du furyle par rapport au méthyle, causé par la présence des deux double liaisons conjuguées.



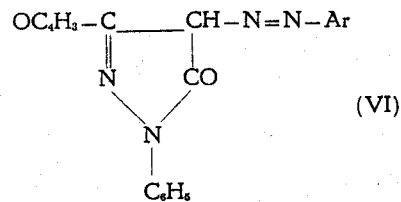
Les colorants azoïques (II) ont été préparés par copulation des diazoïques (IV)



avec la furyl-pyrazolone (I) obtenue, à son tour, suivant la synthèse pyrazolonique connue de l'ester furyl-acétique, (V) avec la phényl - hydrazine-p-sulfonée



Nous avons, en outre, préparé, suivant un procédé analogue, les azoïques non sulfonés (VI) en copulant furyl-pyrazolone (I) ($X=H$) - avec les diazoïques (Ar = aryle non sulfoné) -



Ces azoïques également insolubles sont plus intensément colorés que les dérivés méthylés ($C_6H_5O \rightarrow CH_3$) analogues

l'emploi des pressions supérieures à 70-80 atm. n'apporte aucun avantage, si l'on emploie des oléfines à basse tension de vapeur. Dans ce cas, il est possible d'effectuer la réaction même à des pressions inférieures 20 atm. (9), contrairement à ce que Röhlen avait supposé tout d'abord (4).

Tenant compte de l'hypothèse du mécanisme de réaction formulé par Adkins et Krsek, et en tenant compte de nos résultats cinétiques, ces derniers ne seraient pas en contradiction avec l'hypothèse que le catalyseur effectif est le « cobalt hydrocarbonyle », seulement dans le cas où l'on peut admettre que la concentration d'un tel composé ne change pas au cours de la réaction, c'est-à-dire qu'une fois formé, il se régénère rapidement par réaction avec CO et H₂, à mesure que ceux-ci sont cédés, par un processus plus lent, à l'oléfine.

Sans doute, en travaillant à haute pression la formation de l'hydrocarbonyle de cobalt (composé défini) peut expliquer une action importante de la catalyse. Nous avons, en effet, observé que la présence d'iodure de cobalt abrège les temps d'induction et accélère la réaction; et l'on sait, d'autre part, que les composés carbonyles (6) se forment plus facilement par l'action de CO sur les iodures de fer, cobalt et nickel que sur les métaux, même très fins.

Nous mêmes avons aussi observé que les éthers de vinyle ne réagissent pas en présence des catalyseurs au cobalt métallique, tandis qu'ils réagissent très facilement en présence d'iodure de cobalt (5). Cela s'explique par la formation des composés intermédiaires, tels que l'iodocarbonyle de cobalt CoI₂(CO) (6), qui pourraient exercer une action catalytique encore plus élevée que celle de l'hydrocarbonyle. Il y a cependant des faits qui devraient exclure la nécessité de la présence de l'hydrocarbonyle, composé défini, comme catalyseur.

Nos expériences d'oxosynthèse sur divers composés oléfiniques ont démontré que ce processus a lieu avec des catalyseurs au cobalt métallique même à des pressions partielles de CO de 5-10 atm. à des températures de 120-130°. Selon les travaux de Hieber, le cobalt hydrocarbonyle ne pourrait pas subsister dans de telles conditions.

D'ailleurs nous avons nous mêmes employé plusieurs fois le même catalyseur solide dans des expériences, successives à la Ruhr Chemie, à Oberhausen-Olten et après avoir filtré le cobalt métallique tout de suite après la réaction, on le réemployait jusqu'à cinquante fois au cours d'opérations ultérieures.

Dans le cas où l'oxosynthèse suit une hydrogénation on pourrait penser que le cobalt se régénère en se séparant par réduction de l'hydrocarbonyle (7); pourtant, on ne peut pas dire la même chose dans le cas d'une simple oxosynthèse sans une hydrogénation successive avec l'hydrogène seul. Dans ce cas, si le cobalt agissait sous la forme d'hydrocarbonyle il resterait en solution et ne pourrait pas être récupéré immédiatement par filtration.

En nous basant sur ces faits, nous estimons que dans ces conditions, on obtient la réaction surtout par la formation de produits d'adsorption activée de CO, de H₂ et de l'oléfine, sur la surface du catalyseur et que l'adsorption activée du CO est plus élevée que celle de l'oléfine.

Nous avons effectué des mesures d'adsorption en collaboration avec N. Agliardi. Elles nous ont démontré qu'à de hautes températures et à de basses pressions, auxquelles l'existence de l'hydrocarbonyle de cobalt doit être exclue, il subsiste une adsorption activée de CO, et une adsorption encore plus rapide de H₂, sur le catalyseur saturé de CO, que sur le catalyseur qui n'en contient pas. Il existe encore une adsorption activée par l'éthylène (inférieure à celle du CO) et irréversible.

On doit mettre cela en relation avec le fait que l'on rencontre fréquemment de très hautes adsorptions activées, même à des températures supérieures à celles où il peut exister un hydrocarbonyle de cobalt de composition définie.

En tout cas, on peut imaginer des mécanismes de la réaction d'oxosynthèse, par l'intermédiaire de produits d'adsorption de l'oléfine sur des catalyseurs solides (ou d'addition, dans le cas où l'on emploie l'hydrocarbonyle de cobalt), qui ne nécessitent pas la formation de dérivés de la cyclopropanone supposés par Reppe comme composés intermédiaires. Ces produits d'adsorption justifient, en outre, l'importance des facteurs stériques sur la possibilité et le cours de la réaction ainsi que la migration de la double liaison que l'on observe par exemple dans le cas de tétraméthyléthylène (8). Ce déplacement de la double liaison (en ce qui concerne la production de β -oléfine dans la déshydratation des alcools primaires), pourrait être expliqué par la réversibilité de la réaction d'oxosynthèse. Du point de vue thermodynamique la variation normale de l'énergie libre (ΔF) à la température à laquelle s'effectue pratiquement l'oxosynthèse, prend des valeurs légèrement positives, c'est-à-dire défavorables. Cependant, quoique l'effet de la pression élevée déplace l'équilibre vers la synthèse, on peut quand même attribuer à la réaction inverse d'appréciables vitesses de réaction (si l'on considère l'équilibre comme cinétique). La réversibilité de la réaction totale suppose la réversibilité des réactions partielles, et montre que si dans le cas de l'adsorption activée il est facile d'imaginer un mécanisme réversible, celui-ci paraît au contraire très peu probable dans le cas, où il se forme, comme composé intermédiaire, un composé défini de la série de la cyclopropanone. Il serait en effet très difficile d'admettre que, comme première phase de la réaction inverse, aurait lieu la déshydrogénation de l'aldéhyde avec la formation d'une cétone cyclique.

CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

En résumé, nous estimons que l'oxosynthèse est une réaction réversible qui a lieu avec les catalyseurs au cobalt métallique par phases successives dont la plus lente est de premier ordre au regard de la concentration de l'oléfine; nous estimons également que les phases successives ne comportent pas nécessairement la formation de composés définis, mais sont connexes à la formation de produits d'adsorption activée sur la surface du catalyseur solide.

Nous avons parlé de la réversibilité de la réaction de l'oxosynthèse : elle est clairement démontrée par la synthèse de l'aldéhyde propionique, que nous avons effectuée en présence de décaline. On remarque en effet que la réaction, conduite à basse pression (inférieure à 10 atm), a lieu de manière pratiquement complète lorsque la concentration de l'aldéhyde, dans la décaline se maintient basse. Au contraire, elle s'arrête lorsque, en continuant l'introduction de CO et de H₂ et d'éthylène dans l'appareil de réaction, on obtient de grandes quantités d'aldéhyde propionique.

On peut prévoir approximativement la valeur de la constante d'équilibre d'une telle réaction, en se basant sur les valeurs connues des variations d'énergie libre de formation des substances réagissantes qu'on peut tirer de la littérature.

En prenant pour :

$$\Delta F_{C_2H_4} = 10.010 + 9,2 T \ln T - 0,0026 T^2 - 51 T$$

$$\Delta F_{CO} = 26500 - 20,7 T$$

$$\Delta F_{CH_3CH_2CHO} = 44110 + 23,38 T \ln T - 0,0122 T^2 - 85,4 T$$

il en résulte, pour la réaction de synthèse de l'aldéhyde pro-

pionique, les valeurs suivantes de ΔF et de la constante d'équilibre en fonction de la température.

TABLEAU I

Valeurs de l'énergie libre et de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'aldéhyde propionique à différentes températures.

T	ΔF	K_P	K'_P
50	-6730	$3,5 \cdot 10^4$	—
75	-4674	$8,9 \cdot 10^2$	—
100	-709	$3,5 \cdot 10$	$1,7 \cdot 10^2$
125	-849	2,7	7,9
150	+1092	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$
175	+3062	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
200	+5060	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$

Comme il s'agit d'une réaction qui se produit avec de fortes contractions de volume il est également possible de l'effectuer avec des valeurs de ΔF positives pour quelques milliers de calories, si l'on travaille en haute pression. A basse température (100-125°) la réaction devrait s'amorcer même à la pression atmosphérique.

De telles grandeurs thermodynamiques nous aident à comprendre la raison pour laquelle l'oxosynthèse et la synthèse Fischer des hydrocarbures n'ont pas lieu pratiquement en même temps, bien que l'on emploie pour les deux réactions le même catalyseur au cobalt métallique, le même mélange de CO et de H₂ d'oléfines étant présent. Le tableau I nous montre que l'oxosynthèse peut donner de bons rendements à basses pressions (10-20 atm) seulement avec de hautes concentrations d'oléfines et, dans le cas des basses concen-

trations d'oléfines, seulement à haute pression. Dans la synthèse de Fischer on note une proportion plus élevée des produits oxygénés, en travaillant à haute pression.

La vitesse de réaction de l'oxosynthèse est beaucoup plus élevée que celle de la synthèse Fischer : nos essais ont en effet démontré que dans l'oxosynthèse sur l'octodécène 110° et 35 atm, on a une adsorption de plusieurs milliers cm³ de CO et de H₂ par heure et par cm³ de catalyseur, tandis qu'à la même température on a, dans la synthèse de Fischer, une vitesse pratiquement nulle. On doit atteindre des températures supérieures à 175°, pour observer, à pression moyenne, des adsorptions inférieures à une centaine de cm³ de CO de H₂ par heure. On peut déduire de ce fait, que la constante de vitesse de l'oxosynthèse pourrait atteindre, à la même température, des valeurs presque mille fois supérieures à celles de la synthèse de Fischer. Cela, à notre avis, c'est la raison pour laquelle dans les conditions où l'oxosynthèse est thermodynamiquement possible, cette réaction doit prévaloir même si elle est normalement accompagnée d'une diminution d'énergie libre plus faible, sur la synthèse Fischer.

BIBLIOGRAPHIE

1. ADKINS H. et KRESK G. *J. Amer. Soc.*, 1943, 70, 385.
2. HIEBER W., SCHULTEN H. et MARIN R. *Z. anorg. u. Chem.*, 1939, 240, 261.
3. NATTA G. et BEATI E. *Chim. e Ind.*, Milan, 1945, 2.
4. RÖHLEN O. *Chem. Zbl.*, 1941, 1354.
5. NATTA G. et PINO P. Travail présenté au XXIIe Congrès de Chimie Industrielle.
6. HIEBER W., BEHRENS H. et TELLER U. *Z. anorg. u. Chem.* 1942, 249, 26.
7. HIEBER W. Voir note 2.
8. WILLEMART A. *Bull. Soc. Chim. France.*, 1947, 152.
9. NATTA G. et BEATI E. *Br. italien*, n° 412.338. (8-8-47).