

## Etude de l'influence des conditions de réaction sur l'hydrogénéation de la $\beta$ -ionone en phase liquide catalysée par Pd/C

Naima Bouchry<sup>c</sup>, Jean-Pierre Aune<sup>a\*</sup>, Gisèle Coudurier<sup>b</sup>, Taoufiq Rais<sup>c</sup>

<sup>a</sup> URA CNRS 1410, Réactivité et catalyse ENSSPICAM,  
Campus Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>b</sup> Institut de recherches sur la catalyse, 2, avenue A-Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France  
<sup>c</sup> Département de chimie, Faculté des Sciences d'El Jadida, El Jadida, Maroc

(reçu le 16 mai 1994, accepté le 6 février 1995)

**Summary** – The liquid-phase catalytic hydrogenation of  $\beta$ -ionone has been carried out using Pd/C catalyst. The reaction products obtained upon reduction of  $\beta$ -ionone were *cis*-dihydroionone, dihydro- $\beta$ -ionone, tetrahydroionone, dihydro- $\alpha$ -ionone and small quantities of alcohols. Selectivity towards each product is not affected by the reaction conditions such as temperature (261-318 K), hydrogen pressure (0.11-0.53 MPa),  $\beta$ -ionone concentration (0.28-2.45 M) and the nature of the solvent. Under our working conditions, the order of the reaction with respect to the substrate is negative and the process is half an order in hydrogen pressure. The catalytic hydrogenation of  $\alpha$ -ionone has been carried out in the same conditions and the selectivity of dihydro- $\alpha$ -ionone reaches 76%. It appears that the conjugate ability of the system in  $\beta$ -ionone is responsible for the selectivity to the *cis*-dihydroionone (66%) obtained during the catalytic hydrogenation of the second product.

catalytic hydrogenation /  $\beta$ -ionone /  $\alpha$ -ionone / selectivity / Pd/C / apparent activation energy

### Introduction

La  $\beta$ -ionone (4-[2,6,6-triméthylcyclohex-1-ényl]but-3-én-2-one) **1** et ses dérivés obtenus par hydrogénéation sélective peuvent être utilisés comme synthons ou intermédiaires dans la synthèse de principes actifs dans l'industrie pharmaceutique, comme par exemple la synthèse de la vitamine A. Sur un plan fondamental, cette molécule présente un intérêt lié à l'existence de trois insaturations conjuguées dont la réactivité vis-à-vis de l'hydrogénéation doit être différente. Or il existe très peu de travaux fondamentaux concernant l'analyse et la compréhension des facteurs pouvant influencer la sélectivité de cette réaction en catalyse hétérogène.

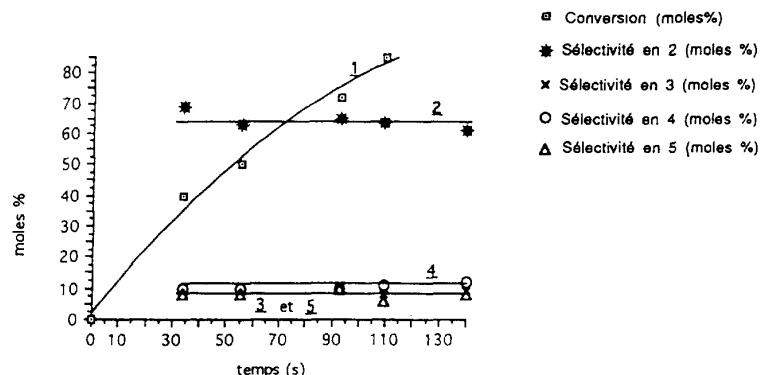
Dans une première étude [1], nous nous sommes d'abord intéressés à l'analyse du mélange réactionnel produit par hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone **1** (voir structures des composés sur la figure 2) en phase liquide catalysée par le Pd/C 5% dans des conditions identiques à celles utilisées par Filer [2]. Comme il l'indique, nous avons séparé le mélange réactionnel par CLHP semi-préparative en deux fractions A et B et montré par RMN  $^1$ H et  $^{13}$ C que si la fraction A contient la *cis*-dihydroionone **2**, la fraction B contient un mélange de cétones et non pas seulement la cétone **4**, comme il le décrit; nous avons alors mis au point une méthode plus

complète de séparation des produits du mélange réactionnel par CPG sur colonne capillaire polaire (OV225) et confirmé l'identification des composés du mélange par spectrométrie de masse et IRTF couplés à la chromatographie en phase gazeuse. Dans un souci de rigueur, nous avons préparé par des synthèses univoques les cétones **3** et **5** qui ont permis de confirmer nos attributions. Les résultats de cette étude analytique nous ont donc permis de montrer que l'hydrogénéation catalytique de la  $\beta$ -ionone **1** en phase liquide en présence du catalyseur commercial Pd/C 5% conduit non seulement à la formation des cétones **2** et **4** mais également à celles des cétones **3** et **5** et de traces d'alcools monoinsaturés.

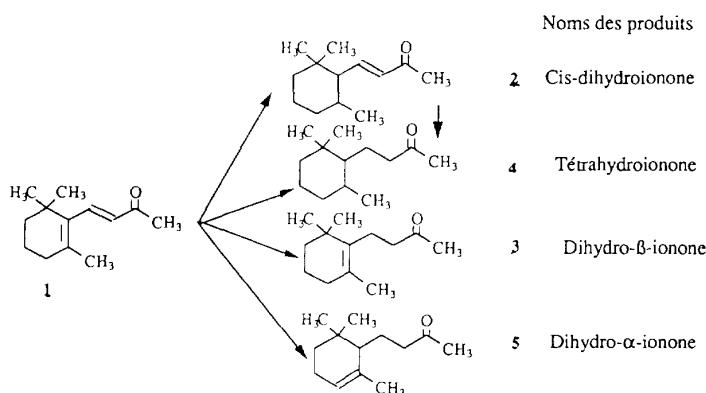
A partir de ces résultats qui nous ont conduit à établir un bilan différent de ceux décrits dans la littérature pour l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone **1**, avec des catalyseurs Pd/C [2, 3] ou en présence des catalyseurs différents [4-6], il nous a paru nécessaire d'étudier de façon complète cette réaction.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des conditions expérimentales (pression, température, concentration, masse de catalyseur et nature du solvant) en présence et en absence de freinage diffusionnel. Pour cela, nous avons dans un premier temps, étudié l'évolution de la composition du mélange réactionnel résultant de l'hydrogénéation de la

\* Correspondance et tirés à part



**Fig 1.** Evolution des sélectivités en fonction du degré d'avancement de la réaction.  $P_{H_2} = 0,11 \text{ MPa}$ ,  $C_{\beta\text{-ionone}} = 0,28 \text{ M}$  dans l'éthanol,  $T = 302 \text{ K}$ .



**Fig 2.** Schéma réactionnel de l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone en présence de Pd/C.

$\beta$ -ionone en fonction du degré d'avancement de la réaction pour une meilleure compréhension du schéma réactionnel.

La sélectivité de la réaction est comparée à celle obtenue lors de l'hydrogénéation de l' $\alpha$ -ionone dans les mêmes conditions.

## Résultats et discussion

### Caractérisation du catalyseur

Le catalyseur utilisé pour cette étude est Pd/C 5%. La texture est déterminée par l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K; la surface BET est de  $860 \text{ m}^2/\text{g}$ , la surface interne est de  $560 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce solide contient essentiellement des micropores et ne présente pas de mésopores de tailles supérieures à 16 nm.

La taille des particules de palladium, déterminée par chimisorption d'hydrogène à 298 K en utilisant la méthode de Benson [7], permet de calculer une aire métallique de  $133 \text{ m}^2/\text{g}$  de Pd correspondant à un diamètre moyen des particules de 3,7 nm.

L'observation directe par microscopie électronique à transmission, réalisée sur des coupes permet d'observer des particules de 2-3 nm et 10 nm à l'intérieur des grains, tandis que des particules de diamètres supérieurs se situent à l'extérieur des grains.

### Sélectivité de la réaction

Nous avons étudié l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone sous une pression initiale d'hydrogène de 0,11 MPa et 0,21 MPa dans l'éthanol à 302 K, la concentration initiale en  $\beta$ -ionone 1 étant de 0,28 M. L'étude de l'évolution de la composition du mélange réactionnel en fonction du degré d'avancement de la réaction montre que la sélectivité de la réaction est pratiquement constante jusqu'à 93% de conversion (fig 1).

Les sélectivités moyennes en *cis*-dihydroionone 2, dihydro- $\beta$ -ionone 3, tétrahydroionone 4 et en dihydro- $\alpha$ -ionone 5 sont respectivement de 66%, 8%, 10% et 6%. Ces résultats semblent montrer que les réactions conduisant à la formation des différents produits sont parallèles [8]. Cependant, on observe lorsque la totalité de la  $\beta$ -ionone est convertie, que le rendement en *cis*-dihydroionone 2 diminue et le rendement en tétrahydroionone 4 augmente tandis que les rendements en dihydro- $\beta$ -ionone 3 et en dihydro- $\alpha$ -ionone 5 changent peu (tableau I). De plus, lorsqu'on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à ce que la pression d'hydrogène dans le réacteur reste constante (temps 414 secondes, tableau I), le mélange réactionnel contient 73% de composé 4, 9% de composé 3 et des traces de 5, la cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée 2 ayant complètement disparu. L'alcool totalement saturé n'a pas été détecté dans le milieu réactionnel dans ces conditions. Ces observations nous

permettent de suggérer le schéma réactionnel présenté par la figure 2.

Il apparaît que dans ces conditions, le catalyseur Pd/C permet une hydrogénéation rapide de la double liaison endocyclique conjuguée pour former **2**, puis après un ralentissement de la réaction, l'hydrogénéation de la double liaison exocyclique se produit entraînant la formation de **4**. A l'arrêt presque complet de la réaction, le pourcentage de transformation de **3** est très faible et le composé **2** est complètement hydrogéné en **4**. La double liaison endocyclique de la  $\beta$ -ionone est donc hydrogénée préférentiellement dans ces conditions.

**Tableau I.** Evolution de la réaction d'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone en fonction du temps.

t (s)	1%	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
18	64	25	3	3	3	69	8	8	8
71	15	58	7	9	6	68	8	11	7
91	6	56	7	12	5	60	7	13	5
101	0	59	8	17	6	59	8	17	6
120	0	13	6	27	8	43	6	27	8
129	0	33	8	37	7	33	8	37	8
414	0	0	9	73	-	0	9	73	-

- Pd/C 5% (Aldrich); 120 mg, C <sub>$\beta$ -ionone</sub> = 0,28 M (10 cm<sup>3</sup> dans l'éthanol), 302 K, P<sub>H2</sub> = 0,21 MPa

- 1% est le pourcentage de  $\beta$ -ionone en moles et R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> sont les rendements en **2**, **3**, **4** et **5** exprimés en moles %

- S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub> sont les rendements ramenés à 100% de conversion.

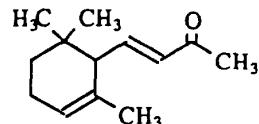
Les résultats rassemblés dans le tableau I permettent de constater qu'après hydrogénéation de la totalité de la  $\beta$ -ionone **1**, seule la *cis*-dihydroionone **2** contenant une liaison éthylénique conjuguée à un groupement carbonyle est hydrogénée, les doubles liaisons endocycliques des cétones **3** et **5** n'étant quasiment pas affectées. Ceci nous a conduit à supposer l'existence d'un intermédiaire polarisé stabilisé par la délocalisation d'électrons  $\pi$  des systèmes conjugués au groupement carbonyle.

Afin de conforter cette hypothèse, nous avons effectué l'hydrogénéation de l' $\alpha$ -ionone **6** dans des conditions similaires à celles utilisées pour l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone. Les données expérimentales sont rassemblées dans le tableau II.

Les résultats rassemblés dans le tableau II montrent que dans le cas de l' $\alpha$ -ionone il y a hydrogénéation préférentielle de la double liaison éthylénique conjuguée avec le groupement carbonyle, la cétone **5** étant formée avec une sélectivité de 76%, tandis que nous n'avons pas détecté de traces de la cétone conjuguée **2**.

Notons que le mélange réactionnel résultant de l'hydrogénéation de l' $\alpha$ -ionone contient en plus de la cétone **5**, le composé **4** qui est formé avec une sélectivité de 4% et un autre composé non détecté lors de l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone que nous n'avons pas identifié. De plus, on note que la vitesse initiale d'hydrogénéation de l' $\alpha$ -ionone est quatre fois plus faible que la vitesse d'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone.

L'ensemble de ces observations confirme que l'activation de doubles liaisons carbone-carbone des cétones **1**, **2** et **6** se fait avec la participation du groupement carbonyle [9]. Ceci permet de suggérer la formation d'un intermédiaire adsorbé sur les sites actifs du catalyseur



$\alpha$ -ionone **6**

**Tableau II.** Hydrogénéation de l' $\alpha$ -ionone P<sub>H2</sub> = 0,21 MPa, 302 K, 0,28 M et 120 mg Pd/C 5%.

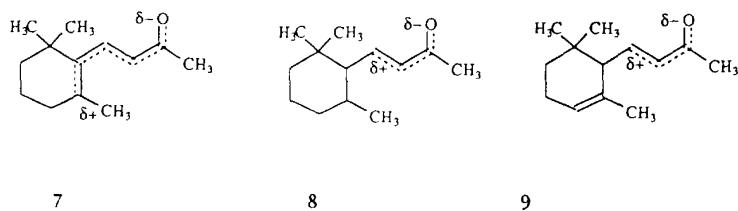
t (s)	conversion (moles %)	R <sub>5</sub> (moles %)
104	33	24
144	77	59
235	98	75
319	100	76

représenté par la forme mésomère correspondant à une délocalisation d'électrons  $\pi$  du système conjugué, la polarisation de cet intermédiaire résultant de l'effet électroattracteur du groupement carbonyle (fig 3).

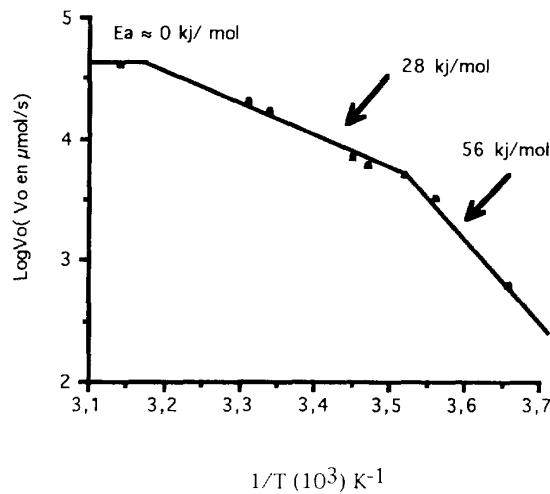
#### Etude de l'influence des conditions expérimentales sur la sélectivité de la réaction

La troisième étape de ce travail est consacrée à l'étude de la réaction en présence et en absence d'influence des phénomènes de transport afin de comprendre l'origine de la différence des sélectivités que nous avons obtenues avec celles décrites dans la littérature. En effet, les phénomènes de diffusion peuvent modifier la sélectivité d'une réaction complexe [10, 11]. Le catalyseur que nous avons utilisé présente, comme la majorité des catalyseurs commerciaux, une grande surface interne (560 m<sup>2</sup>/g) et il est connu qu'avec de tels catalyseurs, les réactifs ont tendance à diffuser à l'intérieur des pores [12]. D'autre part, le transport de l'hydrogène de la phase gaz à la phase liquide pourrait devenir une étape déterminante de la cinétique observée à cause du système d'agitation employé (décrit dans la partie expérimentale). Le meilleur moyen de s'assurer de l'absence de limitation diffusionnelle dans le domaine de température étudié est de tracer le diagramme d'Arrhénius. Nous l'avons réalisé sous une pression initiale de 0,53 MPa et une concentration initiale de 0,89 M. Les résultats obtenus montrent qu'à basses températures (273 K-284 K), l'énergie d'activation apparente est de 56 Kj/mol, traduisant un régime chimique, alors qu'entre 284 K et 310 K l'énergie d'activation apparente mesurée n'est plus que la moitié de celle précédemment observée (fig 4), ce qui traduit un freinage de la vitesse par la diffusion interne. La pente pratiquement nulle de la droite d'Arrhénius pour des température supérieures à 310 K est caractéristique d'une limitation de la vitesse par la diffusion externe [10-12]. Cela limite notre domaine expérimental.

Nous avons poursuivi l'étude de la réaction dans le domaine où se manifeste la diffusion interne et en régime chimique afin d'obtenir des renseignements supplémentaires sur le schéma réactionnel.



**Fig 3.** 7 : délocalisation d'électrons  $\pi$  dans la  $\beta$ -ionone. 8 : délocalisation d'électrons  $\pi$  dans la *cis*-dihydroionone. 9 : délocalisation d'électrons  $\pi$  dans l' $\alpha$ -ionone.



**Fig 4.** Diagramme d'Arrhenius entre 273 K et 318 K.  $P_{H_2} = 0,11 \text{ MPa}$ ,  $C_{\beta\text{-ionone}} = 0,89 \text{ M}$  dans l'éthanol, et 120 mg de Pd/C 5%.

Sous une pression de 0,205 MPa on trouve une énergie d'activation de 59 KJ/mol [13], du même ordre que celle trouvée précédemment, et nous avons vérifié que pour des masses de catalyseur inférieures à 80 mg, la droite traduisant la variation de la vitesse initiale en fonction de la masse de catalyseur passe par l'origine à 273 K [14]. La vitesse observée n'est donc pas limitée par la vitesse de transport d'hydrogène.

L'apparition du freinage par la diffusion interne à des températures supérieures à 284 K est confirmée par la variation de l'ordre apparent de la réaction par rapport à l'hydrogène : à 302 K l'ordre apparent par rapport à la pression initiale d'hydrogène est de 0,75 tandis qu'il est de 0,5 à 273 K. Or il est bien connu qu'en présence de freinage dû à la diffusion interne, une réaction d'ordre  $n$  a un ordre apparent égal à  $(n+1)/2$  [10, 11].

L'étude de l'influence de la concentration initiale est réalisée à 302 K sous 0,53 MPa et à 273 K sous 0,205 MPa; dans les deux cas, l'ordre par rapport à la  $\beta$ -ionone est nul pour des concentrations inférieures ou égales à 1 M et il est légèrement négatif (-0,3) pour des concentrations supérieures.

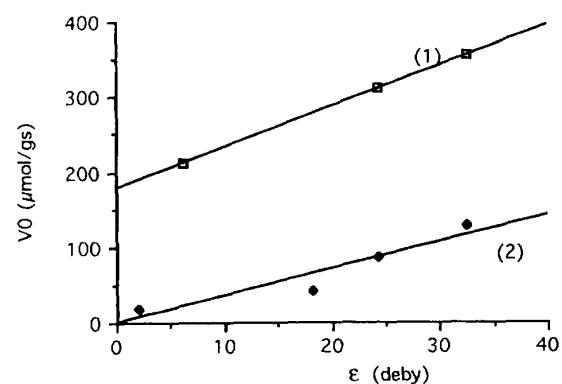
Ce résultat montre que la diffusion à l'intérieur des pores est limitante seulement pour l'hydrogène et que le mécanisme d'hydrogénéation implique l'adsorption des deux réactifs sur la surface du catalyseur selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood [11, 15]. L'ordre par rapport à l'hydrogène, de 0,5, caractérise l'adsorption de l'hydrogène avec dissociation [11, 15]. De même, l'ordre

nul par rapport au substrat est caractéristique d'une forte adsorption de l'oléfine sur la surface, ceci est en accord avec le mécanisme d'hydrogénéation des oléfines proposé par Polanyi et Horiuti [16]. Des résultats identiques ont été observés par Boudart [17]; cet auteur a trouvé dans le cas de l'hydrogénéation du cyclohexène en phase liquide en présence des catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pd/SiO<sub>2</sub>, un ordre de 0,5 par rapport à la pression d'hydrogène et un ordre nul par rapport à l'oléfine.

L'ordre négatif par rapport à la  $\beta$ -ionone pour des concentrations supérieures à 1 M est probablement dû à une saturation de la surface du catalyseur par l'oléfine; dans ce cas, l'hydrogène ne peut être adsorbé sur les sites actifs qu'en compétition avec l'oléfine [15].

Par ailleurs, les sélectivités observées sont identiques en présence et en absence de diffusion interne, les réactions parallèles conduisant à la formation des composés 2, 3 et 5 sont du même ordre par rapport à la pression initiale d'hydrogène [10, 11].

L'influence de la nature du solvant a également été étudiée; la vitesse initiale de la réaction d'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone augmente de façon linéaire avec la constante diélectrique du solvant (fig 5). Deux interprétations peuvent être proposées. La première en accord avec Marinas *et al* [18, 19], suppose l'existence d'un intermédiaire polarisé stabilisé par délocalisation d'électrons  $\pi$ , cette stabilisation étant augmentée par



**Fig 5.** Influence de la nature du solvant sur la vitesse initiale de l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone

(1) : MeOH ( $\epsilon = 32,6$ ), EtOH ( $\epsilon = 24,3$ ), Acide acétique ( $\epsilon = 6,1$ ). Les vitesses initiales de la réaction sont mesurées à 303 K sous 0,205 MPa [21].

(2) : MeOH ( $\epsilon = 32,6$ ), EtOH ( $\epsilon = 24,3$ ), 2-Propanol ( $\epsilon = 18,3$ ), Cyclohexane ( $\epsilon = 2,02$ ).

Les vitesses initiales sont mesurées à 273 K sous 0,205 MPa.

les solvants les plus polaires qui pourraient permettre une bonne séparation de charges. Ceci est en accord avec les résultats que nous avons observés lors de l'hydrogénéation de l' $\alpha$ -ionone, de la  $\beta$ -ionone et de la *cis*-dihydroionone. Cependant, l'énergie d'activation apparente  $E_a$ , mesurée en régime chimique dans le méthanol, du même ordre que celle trouvée dans l'éthanol, ne permet pas de confirmer l'existence de cet intermédiaire dans le schéma réactionnel. Nous pouvons aussi prendre en compte la possibilité de transfert d'hydrogène par les solvants les plus polaires; ces derniers peuvent réduire des atomes oxydés de palladium présents à la surface du catalyseur par transfert d'hydrogène, augmentant ainsi le nombre des sites actifs du catalyseur.

Notons que Sokol'skii [20], explique la diminution de réactivité par un blocage des centres actifs du catalyseur par les alcools de plus haut poids moléculaire. Contrairement aux travaux décrits par cet auteur, nous n'avons observé aucune différence de sélectivité due à la nature du solvant.

## Conclusion

L'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone **1** en présence de Pd/C conduit à la formation de la *cis*-dihydroionone avec une sélectivité de 66%. La dihydro- $\beta$ -ionone **3**, la tétrahydroionone **4** et la dihydro- $\alpha$ -ionone **5** sont également formées au cours de la réaction avec des sélectivités de 8%, 10% et 6% respectivement, et des alcools monoinsaturés sont aussi formés avec de très faibles rendements. Les sélectivités sont constantes jusqu'à 93% de conversion environ. Au delà, on observe une conversion de **2** en **4**, ce qui suggère un schéma réactionnel où les réactions conduisant à la formation des produits **2**, **3** et **5** sont parallèles et la réaction conduisant à la formation de **4** est le résultat d'une réaction parallèle puis consécutive.

Après la conversion de la totalité de la  $\beta$ -ionone, la cétone conjuguée **2** est hydrogénée jusqu'à sa disparition en tétrahydroionone **4** alors que le rendement en dihydro- $\beta$ -ionone **3** est peu modifié. Ceci permet de suggérer que l'hydrogénéation de la double liaison endocyclique est favorisée par la présence du système conjugué de la  $\beta$ -ionone, ce qui a été confirmé par le résultat obtenu lors de l'hydrogénéation de l' $\alpha$ -ionone qui conduit au composé **5** produit d'hydrogénéation de la double liaison exocyclique conjuguée au groupement cétone et ne permet pas l'obtention de la cétone  $\alpha,\beta$  insaturée **2**.

L'étude de l'influence de la pression initiale et de la concentration en présence et en absence de diffusion interne permet de conclure que les réactions conduisant aux produits **2**, **3** et **5** sont du même ordre par rapport à la pression d'hydrogène initiale.

Aucune des conditions expérimentales, dans le domaine étudié, (température, pression, concentration, masse de catalyseur) n'affecte la sélectivité de la réaction d'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone.

La vitesse de la réaction augmente de façon linéaire avec la constante diélectrique du solvant mais la sélectivité n'est pas modifiée.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Omarkulov [4-6]; cet auteur a étudié l'hydrogénéation catalytique de la  $\beta$ -ionone **1** en phase liquide dans l'éthanol sous une pression de 2,02 MPa à 303 K en

présence des catalyseurs à base de palladium déposé sur des supports oxydes minéraux et il a obtenu un mélange contenant la tétrahydroionone **4**, la dihydro- $\beta$ -ionone **3** et l'alcool totalement saturé. Cette différence peut être attribuée aux conditions expérimentales qui sont différentes à celles que nous avons utilisées (pression d'hydrogène en particulier) ou à la morphologie des particules des catalyseurs.

Allandrieu [3], en utilisant des conditions semblables à celles que nous avons utilisées obtiendrait le composé **3** avec une sélectivité de 83% en mélange avec **4**, nous avons montré que le protocole analytique utilisé par ces auteurs ne permet pas de séparer les produits **2**, **3** et **5** contenus dans le mélange réactionnel de l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone [1, 21].

## Partie expérimentale

### Réactifs

La  $\beta$ -ionone et l' $\alpha$ -ionone (Aldrich, 98%) sont utilisées sans purification préalable. L'éthanol est purifié par distillation sur éthylate de magnésium, le méthanol par distillation sur magnésium, l'isopropanol (pur pour analyse) est séché sur tamis moléculaire et le cyclohexane (spectrosol) sur  $\text{CaCl}_2$  avant utilisation. L'hydrogène (Air liquide) est utilisé directement sans purification. Le catalyseur utilisé est Pd/C 5% (Aldrich, ref 20-568-0).

### Caractérisation du catalyseur

La texture du catalyseur est déterminée par l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K.

Les mesures de chimisorption d'hydrogène sont réalisées à l'aide d'un appareil volumétrique classique à température ambiante sur le solide désorbé à 473 K pendant une nuit. Le nombre de moles d'hydrogène chimisorbées est déterminé selon la méthode de Benson [7] : après la détermination de la première isotherme, l'hydrogène absorbé est éliminé par désorption à 298 K pendant 30 min (pression résiduelle comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  torr) puis la seconde isotherme est déterminée.

L'analyse par microscopie électronique à transmission est effectuée par observation directe réalisée sur des coupes du catalyseurs. L'appareil est un Jeol JEM 100 CX ayant un pouvoir de résolution de 0,3 nm.

### Hydrogénéation catalytique

L'hydrogénéation sous pression de  $\text{H}_2$  est réalisée dans un réacteur en acier de  $100 \text{ cm}^3$  à l'intérieur duquel est placé un récipient cylindrique en pyrex du diamètre interne du réacteur. Le réacteur, placé dans un bain thermostaté, est relié à une entrée d'hydrogène permettant la purge du système avant la mise sous pression; la réaction est réalisée avec la vanne d'entrée d'hydrogène fermée. Le réacteur est muni d'un manomètre permettant la lecture de la pression dans le montage. Une sonde dans le milieu réactionnel permet la lecture de la température. L'agitation est assurée par un barreau aimanté triangulaire à base plate, de longueur égale au diamètre interne du récipient, la vitesse d'agitation étant de 800 rpm.

L'hydrogénéation est réalisée avec  $10 \text{ cm}^3$  (sauf pour l'étude de l'influence de la concentration où le volume de la solution est de  $5 \text{ cm}^3$ ) d'une solution de  $\beta$ -ionone (0,28 M-2,45 M) dans l'éthanol qui sont introduits dans le réacteur en présence d'une masse de catalyseur frais (120 mg à 302 K et  $\leq 80$  mg à  $T \leq 284$  K). Le réacteur est purgé plusieurs

fois par de l'hydrogène puis mis sous pression d'hydrogène (0,11 MPa-0,53 MPa).

L'évolution de la composition du mélange est mesurée par analyse du milieu réactionnel en fin de réaction : plusieurs essais sont effectués avec des conditions initiales identiques et des durées de réaction différentes.

Les vitesses initiales de la réaction d'hydrogénéation sont déterminées à partir de la diminution de la pression d'hydrogène en fonction du temps. La première partie de la courbe est linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99.

#### *Analyse du mélange réactionnel*

Les données analytiques détaillées permettant l'identification complète des différentes cétones formées au cours de la réaction d'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone 1 sont données dans la référence [1]. Elles ont été obtenues à l'aide des techniques analytiques suivantes :

##### • CLHP semi-préparative

La colonne est une Inter-chrom (IS.5-25.85) Intersfer 5 mm silice 60. Le détecteur est un réfractomètre différentiel Bishoff R.I 8110. La séparation est réalisée par injection de 60  $\mu$ L de mélange réactionnel dilué à 25% dans l'éluant. L'élution est assurée par un mélange hexane/acétate d'éthyle (95/5) avec un débit de 3 mL/min. Avant injection, le mélange analysé est débarrassé des produits très polaires par chromatographie sur colonne silice 60 (230-400 mesh).

##### • Chromatographie en phase gazeuse

L'appareil utilisé est un Girdel série 300 à ionisation de flamme muni d'une colonne 50% cyanopropylphénol/50% diméthyl polysiloxane (OV275, OHIO Valley, 30 m de longueur et 0,32 mm de diamètre). La programmation de température adoptée est une montée en température de 70°C à 130°C avec un gradient de 1°C/min. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium ( $P_{He} = 1$  bar). L'analyse quantitative est effectuée par étalonnage interne en utilisant le nitrobenzène ou la benzylidenacétone comme référence.

##### • Couplage chromatographie gaz-spectrométrie de masse

La colonne capillaire est une CP-WAX 52 (Chrompack) de 50 m de longueur et 0,25 mm de diamètre. La programmation de température comprend une montée de la température initiale de 70°C à 160°C avec un gradient de 1°C/min puis de 160°C à 200°C avec un gradient de 10°C/min, le gaz vecteur est l'hélium ( $P_{He} = 1$  bar).

##### • Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC100, AC200 et AC400. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm et mesurés par référence interne au signal du tétraméthylsilane.

##### • IRTF

L'analyse par spectroscopie IRTF est effectuée par couplage CPG-IRTF ; la colonne est une CP-WAX 52 de 50 m de longueur et 0,25 mm de diamètre. Les conditions utilisées sont identiques à celles du couplage CPG-SM.

#### Remerciements

Nous remercions le Docteur F Duprat pour de fructueuses discussions.

#### Bibliographie et notes

- 1 Bouchry N, Aune JP, article soumis, *Analisis* (1994)
- 2 Filer CN, Pugliese JC, Morrison JC, Ahern DG, *Org Prep Proced Int* (1981) 13, 140
- 3 Allandrieu C, Descotes G, Praly JP, Sabadie J, *Bull Soc Chim Fr* (1977), 519
- 4 Omakulov TO, Goncharova SV, Popov NI, *Vestn Akad Nauk Kaz SSR* (1989) 3, 63
- 5 Sokol'skii DV, Omakulov TO, Goncharova SV, *Izv Akad Nauk Kaz SSR, Ser Khim* (1986) 2, 10
- 6 Sokol'skii DV, Omakulov TO, Goncharova SV, Suyunbaev U, *Dokl Akad Nauk SSSR* (1986) 289, 913
- 7 Benson JE, Hwang HS, Boudart M, *J Catal* (1973) 30, 146
- 8 Bond GC, *Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications*, Atkins PW, Clarendon, 1987, p 48
- 9 Rylander PN, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic, New York, London 1967, p 111
- 10 Levenspiel O, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 1972, p 460
- 11 Satterfield CN, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Mc Graw-Hill, 1980, p 46 et p 318
- 12 Farrauto RJ, Hobson MC, Brungard NL in : *Catalysis of Organic Reactions : Relationship between Catalyst Characterisation and Performance*, Rylander PN, Greenfield H, Augustine RL, Dekker, New York, 1988, p 177
- 13 Le domaine de températures étant limité par le freinage diffusionnel, nous avons été obligés de déterminer l'énergie d'activation apparente dans un court intervalle de température, ce qui peut entraîner une erreur sur la valeur obtenue. Toutefois, les mesures ont été réalisées trois fois et l'erreur sur l'énergie d'activation apparente ne dépasse pas 5%
- 14 Alba A, Aramendia MA, Borau V, Jiménez C, Marinas JM, *J Catal* (1986) 98, 288
- 15 Bond GC, *Catalysis by Metals*, Academic, New York, 1962, p 229
- 16 Polanyi M, Horiuti J, *J Trans Faraday Soc* (1934) 30, 1164
- 17 Gonzo EE, Boudart M, *J Catal* (1978) 52, 462
- 18 Campelo JM, Garcia A, Luna D, Marinas JM, *J Catal* (1988) 113, 172
- 19 Bautista FM, Campelo JM, Garcia A, Guardeno R, Luna D, Marinas JM, *J Chem Soc Perkin Trans II* (1989), 493
- 20 Omakulov TO, Suyunbaev U, Goncharova SV, Sokol'skii DV, *Zh Fiz Khim* (1985) 59, 215
- 21 Pour comprendre l'origine de la différence constatée avec les résultats de la littérature [3], nous avons réalisé l'hydrogénéation de la  $\beta$ -ionone dans l'acide acétique et en présence de catalyseurs Pd/C avec différentes teneurs en palladium (10% et 3,75%), les sélectivités sont identiques à celles obtenues avec Pd/C 5%