

HYDROGENATION HOMOGENE
PAR LES COMPLEXES AU TITANE

Robert Stern, Gérard Hillion, Lucien Sajus

Division Recherches Chimiques de Base
Institut Français du Pétrole, 92. Rueil-Malmaison

(Received in France 31 January 1969; received in UK for publication 13 March 1969)

L'intérêt accordé aux catalyseurs d'hydrogénation homogène est encore récent. Ainsi peut-on s'expliquer que le titane ait été peu étudié. D'une façon générale l'activité hydrogénante du titane tant en catalyse hétérogène qu'en catalyse homogène est considérée comme assez faible.

Dans la polymérisation des oléfines par des catalyseurs Ziegler à base de titane l'hydrogène est un rupteur de chaîne qui agit en hydrogénolysant la liaison carbone-titane qui lie le métal au polymère. C'est ce fait qui a conduit BRESLOW (1) à hydrogéner des oléfines en présence de catalyseurs de type Ziegler en choisissant pour certains essais les sels de titane.

Ainsi avec le titanate d'isopropyl $Ti-(OCH(CH_3)_2)_4$ ou le dichlorodicyclopentadiényle titane $TiCl_2Cp_2$, en présence d'un alkylaluminium, $Al(C_2H_5)_3$ ou $Al(i-C_4H_9)_3$, engagés dans un rapport Al/Ti de 3,3 ou 1,2, BRESLOW hydrogène différentes oléfines linéaires ou cycliques avec des vitesses de l'ordre de 0,1 millimole d'oléfine par millimole de catalyseur et par minute à 25° et sous 3 kg/cm². Des catalyseurs du même type ont été décrits récemment par KALECHITS (2) qui utilise $TiCl_2Cp_2$ et $Al(C_2H_5)_3$ engagés dans un rapport variable ; avec le rapport optimum, Al/Ti = 6, il peut hydrogéner 10 millimoles d'oléfine en 10 minutes avec 0,125 millimole de titane ; il constate un effet favorable de l'oxygène. Des catalyseurs à base de $TiCl_2Cp_2$ réduit par des magnésiens avaient été décrits également comme catalyseurs de polymérisation d'oléfines puis d'hydrogénation d'oléfines par une équipe japonaise (3). Les vitesses obtenues étaient faibles.

Une autre série de travaux a été également menée par TAKEGAMI (4) ; les catalyseurs utilisés résultent de l'action de réducteurs du type hydrure d'aluminium sur des sels de métaux de transition, principalement le fer et le cobalt. Les vitesses obtenues sont inférieures aux valeurs données ci-dessus et les catalyseurs sont en outre très sensibles au défaut ou à l'excès de réducteur.

Comme le rapporte notre publication sur le cobalt (5) l'utilisation avec des sels de ce métal, d'hydrures d'aluminium substitués partiellement par des dérivés alkoxy permet de réaliser des catalyseurs très actifs. Des réducteurs analogues nous ont permis d'obtenir au départ de sels de titane, des catalyseurs, dont l'activité est au moins aussi grande que pour le cobalt et donc très supérieure aux résultats antérieurs.

Nous en rapportons ci-dessous un exemple détaillé. Dans un réacteur en verre, thermostaté et contenant une atmosphère d'hydrogène, on introduit successivement 88 cm³ d'heptane, 10 cm³ d'hexène 1 (80 millimoles), 1,2 cm³ d'une solution de LiAlH₂(O-tert-C₄H₉)₂ dans le tétrahydrofurane correspondant à une quantité absolue de 0,12 millimole de ce réducteur, puis 1 cm³ d'une solution benzénique de TiCl₂Cp₂ correspondant à 1,2 milligramme de titane soit 0,025 millimole. La vitesse observée à 20°C et sous 1,15 kg/cm² de pression d'hydrogène est de 1420 cm³ par minute ce qui correspond à une vitesse de 0,572 mole.l⁻¹.mn⁻¹ pour une concentration en titane de 0,25.10⁻³ mole.l⁻¹. Dans l'obtention de telles activités différents facteurs, outre la pureté des oléfines et des solvants utilisés, jouent un rôle important. Nous insisterons sur trois d'entre eux :

- la nature du sel de titane
- la nature du réducteur
- le rapport réducteur titane

bien que d'autres facteurs, température de réduction, température d'hydrogénation ou solvant aient aussi une certaine influence sur l'activité et la stabilité du catalyseur.

La nature du sel de titane

Les complexes indiqués dans le tableau I ont montré une activité en hydrogénation.

TABLEAU I

Hydrogénation d'oléfines à 20° et sous 1,15 kg/cm² d'H₂
avec le système Ti_{IV} + LiAlH₂(OtBu)₂

sel de titane	Q mmol.	10 ³ [C] _{Ti} mol.l ⁻¹	Al/Ti	oléfine	[C] _{oléf.} mol.l ⁻¹	S _{total} cm ³	cm ³ mn ⁻¹	v ₁ mol.l ⁻¹ .mn ⁻¹	conversion %
TiCp ₂ (OPh) ₂ ^a	0,025	0,25	5	hexène 1	0,8	100,4	1420	0,572	100
TiCp ₂ (OPh) ₂	0,050	0,76	4	hexène 1	1,23	65	3400	2,20	100
TiCp ₂ (OPh) ₂	0,050	1,11	6	hexène 1	1,07	45	3340	3,08	100
TiCp ₂ (OPh)Cl ^b	0,025	0,68	4	hexène 1	1,10	36,5	2040	2,32	100
TiCp ₂ (SPh) ₂ ^c	0,10	2,38	4	cyclopentène	0,95	42	290	0,29	100
TiCp ₂ Cl ₂ ^d	0,10	2,67	4	cyclopentène	1,10	37,5	1600	1,22	100
TiCp ₂ (OPh)Cl	0,10	2,44	4	cyclopentène	1,95	41	510	0,525	100
TiCp ₂ (OPh) ₂	0,10	2,67	3	cyclopentène	1,07	37,5	1210	1,34	100

Dans le tableau I, Q désigne la quantité de titane ; $[C]_{Ti}$ et $[C]_{oléf.}$ les concentrations en titane et oléfine ; S_{total} le volume total de solvant et d'oléfine ; A la vitesse d'hydrogénation en cm^3 par minute (cm^3 d'hydrogène à 20°C et 1 atm.), V la vitesse d'hydrogénation en mole de H_2 par litre de solution et par minute. Le solvant utilisé est l'heptane.

- a. Ce produit a été fabriqué par action de phénol sur $TiCl_2Cp_2$ en présence d'amidure de sodium et de triéthylamine en excès selon une modification de la méthode de ANDRA (6), PF = 139-141°C.
- b. Ce produit a été fabriqué selon la méthode de NESMEYANOV (7) par action de triéthylamine 0,017 mole sur une solution contenant 0,016 mole de phénol et 0,016 mole de $TiCl_2Cp_2$ dans le benzène à reflux, PF = 71°C.

C = 62,47	H = 5,04	O = 5,19	C1 = 11,5	observé
C = 62,60	H = 4,90	O = 5,22	C1 = 11,58	calculé

- c. Ce produit a été fabriqué par action de thiophénol sur $TiCl_2Cp_2$ en présence d'amidure de sodium en excès, PF = 260-262°C. Il n'a pu être recristallisé et son analyse était la suivante :

C = 63,62	H = 5,16	S = 17,7	observé
C = 66,5	H = 5,05	S = 16,15	calculé

- d. Cet essai a été effectué dans l'éther.

En général les hydrogénations sont achevées en 1 à 2 minutes et l'ordre par rapport à l'oléfine en cinétique courante est faible (entre 0 et 0,5). Le réducteur $LiAlH_2(OR)_2$ est fabriqué par action d'alcool tert-butyle sur $LiAlH_4$ dans l'éther ou le tétrahydrofuranne.

Avec l'acétylacétonate de titane et le titanate de butyle $Ti(OBu)_4$ par exemple, nous n'obtenons pas d'activité appréciable ce qui, dans les conditions opératoires utilisées, semble souligner l'avantage d'utiliser un dérivé de cyclopentadiényl-titane. Parmi ces dérivés eux-mêmes ceux comprenant l'anion phénoxy semblent les plus actifs.

Le réducteur

Les réducteurs essayés sont des hydrures d'aluminium substitués, le tétrahydroaluminat de lithium ou des dérivés de substitution de ce dernier obtenus par action d'alcools ou de phénols. Le tableau II indique une série de résultats obtenus sur $TiCl_2(Cp)_2$.

Les résultats obtenus avec d'autres réducteurs en particulier les magnésiens sont moins bons. Nous constatons que les réducteurs contenant des groupes alkoxy ou phénoxy sont excellents.

TABLEAU II

Hydrogénation du cyclopentène (2 mol.l^{-1}) dans l'heptane par $\text{TiCl}_2(\text{Cp})_2$ à 20°C et sous $1,15 \text{ kg/cm}^2$ d' H_2

réducteur	$10^3 [\text{C}]_{\text{Ti}}$ mol.l^{-1}	Al/Ti	vitesse $\text{mol.l}^{-1}.\text{mn}^{-1}$	conversion
LiAlH_4	2,96	2	0,118	i (c)
$\text{LiAlH}_2(\text{OR})_2$	2,50	2	0,460	100
$\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ ^b	1,08	25	0,557	100
$\text{LiAlH}(\text{OR})_3 + \text{AlH}_3$	0,733	30/15/1	0,485	100
$\text{LiAlH}(\text{OR}')_3$	3,14	4	0,580	100
$\text{LiAlH}_2(\text{OPh})_2$ ^a	1,17	3	1,94	100
$\text{AlH}_2(\text{OR})^a$	2,0	4	2,00	i (c)

R = (tert- C_4H_9) ; R' = CH_3 ; Ph = C_6H_5

a. Dans ces deux essais l'oléfine utilisée est l'hexène 1.

b. Cette hydrogénation est réalisée entre 15 et 5 kg à 60° .

c. i = incomplet. L'hydrogénation totale nécessite dans ce cas des réinjections de réducteur.

Stoéchiométrie

Nous avons pu constater que pour les réducteurs utilisés la stoéchiométrie Al/Ti avait une grande influence sur l'activité mais aussi sur la stabilité.

TABLEAU III

Hydrogénation de 10 cm^3 d'hexène 1 ($c = 1,78 \text{ mol.l}^{-1}$) dans 45 cm^3 de solvant avec $0,05 \text{ mmol.}$ de $\text{TiCp}_2(\text{OPh})_2$ ($c = 1,11.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) et différentes quantités de $\text{LiAlH}_2(\text{OtBu})_2$; le solvant est l'heptane

$\text{Ti}(\text{OPh})_2\text{Cp}_2$	Al/Ti	$\text{cm}^3 \text{ mn}^{-1}$	vitesse $\text{mol.l}^{-1}.\text{mn}^{-1}$
0,05	4	2520	2,38
0,05	6	3340	3,08
0,05	8	1980	1,79
0,05	10	1560	1,38

A titre d'exemple, les résultats obtenus pour un couple particulier et à diverses valeurs de ce rapport sont reportés dans le tableau III. Le rapport optimum est dans ce cas voisin de 6 ; cette valeur optimum est influencée par de faibles teneurs en eau des réactifs qui rendent nécessaire l'utilisation d'une plus grande quantité de réducteur.

Il faut noter que, dans le cas du titane, nous n'avons pas remarqué d'influence sensible de la séquence d'introduction des constituants du système catalytique dans le réacteur sur la vitesse d'hydrogénation.

En ce qui concerne la stabilité du catalyseur les systèmes utilisant des dérivés au titane du type $\text{TiCp}_2(\text{OPh})_2$ et $\text{TiCp}_2(\text{OPh})\text{Cl}$ sont apparus comme les plus favorables.

Activation des diverses oléfines

L'efficacité comparée de ces systèmes catalytiques a été étudiée sur différentes structures oléfiniques, cyclooléfiniques, oléfines internes ou terminales. On a pu noter en effet que ces catalyseurs n'activaient pas, de façon sensible, l'isomérisation de la position de la double liaison ; ainsi si on arrête l'hydrogénation d'hexène 1, réalisée dans les conditions mentionnées au tableau IV après 50 % d'hydrogénation, le mélange réactionnel contient alors 50 % d'hexane et environ 48 % d'hexène 1 pour seulement 2 % d'hexène 2. L'équilibre thermodynamique serait pourtant, dans ces conditions, favorable aux oléfines internes par rapport aux oléfines terminales. Des observations similaires ont été faites sur les oléfines ramifiées. La vitesse d'hydrogénation est, pour ces catalyseurs, très supérieure à la vitesse d'isomérisation. Les vitesses obtenues pour chaque oléfine dans des conditions de concentration identiques, et reportées dans le tableau IV, sont donc significatives de la structure de l'oléfine pure. Les rapports de vitesse obtenus sont assez semblables à ce que l'on observe généralement avec d'autres catalyseurs. L'oléfine α est plus réactive que l'oléfine interne ; les effets stériques sont nettement défavorables ; parmi les structures cycliques le cyclopentène et le cyclooctène sont plus réactifs que le cyclohexène.

Il faut souligner enfin que l'oxygène, les peroxydes et à un degré moindre l'eau et les alcools sont des poisons de ces systèmes catalytiques.

TABLEAU IV

Hydrogénation de diverses oléfines prises à une concentration de 1 mol.l^{-1} dans l'heptane (oléfine + heptane = 40 cm^3). Le catalyseur est $\text{TiCp}_2(\text{OPh})_2 + \text{LiAlH}_4(\text{OtBu})_2$ dans 2 cm^3 de benzène. Concentration en titane = $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; rapport Al/Ti = 3 ; T : 20°C ; $p_{\text{H}_2} = 1,15 \text{ kg/cm}^2$ d' H_2 . Les vitesses sont en $\text{mol.l}^{-1}.\text{mm}^{-1}$

cyclooctène	0,77	hexène 2	0,314
cyclohexène	0,065	méthyl 2 pentène 1	0,607
cyclopentène	0,75	2,3 diméthyl butène 1	0,025
hexène 1	1,22	2,3 diméthyl butène 2	0

En conclusion, il apparaît donc que les réducteurs utilisés dans ce travail, présentent, en raison de leur action très favorable sur l'activité hydrogénante de plusieurs métaux de transition (5), un grand intérêt pour les réactions d'hydrogénation. Leur emploi résout peut-être certaines des difficultés résultant de l'action coactivante de traces d'oxygène, d'eau ou d'alcool sur les catalyseurs d'hydrogénation préparés à partir d'aluminium alcoyle.

Il faut également souligner que, avec de tels réducteurs, le titane apparaît comme aussi actif que des métaux réputés pour leur activité hydrogénante tels que le cobalt. Ceci remet en cause les ordres d'activité proposés pour différents métaux en catalyse hétérogène ou en catalyse homogène, et en tout cas montre que de telles classifications n'ont de valeur que pour des conditions précises de préparation des catalyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.F. Sloan, A.S. Matlack et D.S. Breslow - J. Am. Chem. Soc., 85, 4014-4018 (1963)
- (2) I.V. Kalechits et V.G. Lipovich - Kinetics and Catalysis, 9, 16-19 (1968)
- (3) K. Shikata, K. Nishimo, K. Azuma et Y. Takegami - Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 365 (1965)
voir aussi K. Shikata, K. Nishimo et K. Azuma - Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 352 (1965)
et 68, 490 (1965)
- (4) Y. Takegami, T. Ueno et T. Fujii - Bull. Chem. Soc. Jap., 38, 1279 (1965)
- (5) R. Stern et L. Sajus - Tetrahedron Letters, 6313-6314 (1968)
- (6) K. Andra, J. of Organometal. Chem., 11, 567-570 (1968)
- (7) A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina, A.M. Berlin, A.S. Girshovich et G.V. Jhatalov - Izv. Akad. Nauk. SSSR, n° 12, 2146-2151 (1961)