

N° d'ordre : 611

50376
1984
70

50376.
4984.
70.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert HUBAUT

MECANISMES REACTIONNELS DE COMPOSES OXYGENES INSATURES LIES A LA PRESENCE DE RESERVOIR D'HYDROGENE DANS DES OXYDES CATALYSEURS A BASE DE CUIVRE



Soutenue le 21 mars 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	J.E.	GERMAIN	Président et Rapporteur
		J.P.	BONNELLE	Rapporteur
		M.	PECQUE	Rapporteur
		G.C.	BOND	Examineur
		P.	GENESTE	Examineur
		F.	PETIT	Examineur
		M.	DAAGE	Examineur
		M.	CORDIER	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. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
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. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
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. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
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. 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. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
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. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
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. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

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. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
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
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 MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
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. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
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
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A MYRIAM,

qui m'a toujours témoigné sa confiance.

A SANDRINE et FABRICE,

qui m'ont insufflé le courage nécessaire.

A mes Parents,

en gage de ma reconnaissance.

A mes Beaux-Parents.

A ma Famille.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. N° 458, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, Directeur de ce Laboratoire, pour son soutien et la totale confiance qu'il m'a constamment témoignée, me permettant de mener ce travail jusqu'à son terme.

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, Directeur du L.A. C.N.R.S. n° 231 et de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, m'a fait l'honneur d'accepter de présider le Jury de cette thèse et d'en être le rapporteur. Je lui présente, à cette occasion, mes hommages les plus respectueux.

Monsieur M. PECQUE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, à l'origine de ce travail, m'a souvent guidé et conseillé utilement. Il a bien voulu examiner attentivement ce mémoire. Je lui en suis très reconnaissant.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur le Professeur G.C. BOND, Directeur du Département de Chimie Industrielle de l'Université BRUNEL (Grande-Bretagne). Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à l'examen de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur P. GENESTE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, qui a accepté de participer à ce Jury.

Qu'il me soit permis de remercier également Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, pour sa participation au Jury et la sympathie qu'il m'a témoignée.

Monsieur CORDIER, Ingénieur au Centre de Recherches RHONE-POULENC à SAINT-FONS, a accepté de faire partie de ce Jury ; je l'en remercie vivement.

Enfin, Monsieur Michel DAAGE. Chargé de Recherches C.N.R.S. à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a bien voulu être membre de ce Jury ; qu'il en soit remercié ainsi que pour les nombreuses discussions fructueuses que j'ai pu avoir avec lui.

Les recherches présentées dans ce mémoire ont été rendues possibles grâce aux réalisations mécaniques et électroniques de Messieurs M. CLEMENT, P. VANDERHEYDEN et D. CLAEYS. Je tiens à leur exprimer mes plus vifs remerciements.

La préparation des catalyseurs a été assurée par Madame C. GUELTON ; qu'elle en soit, ici, remerciée sincèrement.

La réalisation pratique de ce mémoire est due à Madame N. STRATMAINS. Je veux lui signifier ma reconnaissance, ainsi qu'à Madame C. DESBONNET, qui a contribué à la réalisation des schémas et tableaux, et Madame L. SAINLEGER qui a assuré les travaux d'imprimerie et de mise en page.

La bonne ambiance du Laboratoire en général et de "l'équipe chromite de cuivre" en particulier m'a beaucoup aidé. J'en remercie tous les Collègues avec mention particulière à Madame G. WROBEL pour les enrichissantes discussions que j'ai eues avec elle à propos du solide.

Enfin, qu'il me soit permis d'exprimer, ici, ma profonde gratitude à Monsieur M. DAAGE qui a permis l'aboutissement de ces travaux, grâce à sa participation constante à mes recherches.

TABLE DES MATIERES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

	<u>Page</u>
INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	7
 <u>CHAPITRE I : LE CATALYSEUR D'HYDROGENATION Cu-Cr-O</u>	
I - INTRODUCTION.....	13
II - COMPOSITION ET STRUCTURE DES CATALYSEURS DITS "CHROMITE DE CUIVRE".....	14
A - Composition et structure des précurseurs oxydes...	14
B - Composition et structure des catalyseurs.....	15
III - NATURE DES SITES CATALYTIQUES.....	19
A - Rôle catalytique des espèces H*.....	19
B - Corrélacion structure-activité dans l'hydrogénation	19
C - Nature des intermédiaires.....	19
IV - HYDROGENATION DES COMPOSES INSATURES.....	20
A - Réactivité des mono-insaturés.....	20
B - Réactivité des poly-insaturés non conjugués.....	21
C - Réactivité des systèmes conjugués.....	21
V - CONCLUSION.....	23
A - Solide à l'état réduit.....	23
B - Substrats.....	24
BIBLIOGRAPHIE.....	25

.../...

.../...

**CHAPITRE II : HYDROGENATION DE CARBONYLES α , β ETHYLENIQUES
SUR CATALYSEURS Cu-Cr-O**

- SELECTIVITE FONCTIONNELLE
- SELECTIVITE MONO-HYDROGENATION

I - INTRODUCTION.....	31
II - CHOIX DES MODELES.....	34
III - HYDROGENATION DES COMPOSES MODELES.....	37
A - Molécules en phase gaz.....	37
1° - Mise en régime du catalyseur.....	37
2° - Hydrogénation des composés modèles.....	39
3° - Ordre par rapport aux réactifs.....	45
4° - Sélectivité fonctionnelle - Comparaison avec les diènes.....	45
B - Hydrogénation en phase liquide.....	47
1° - Hydrogénation du cinnamaldéhyde, du citral et de la cyclohexène-one.....	47
2° - Influence de la conjugaison dans l'addition-1,2...	51
C - Conclusion sur l'hydrogénation.....	53
IV - NATURE DES INTERMEDIAIRES - MECANISMES REACTIONNELS.....	53
A - Nature des intermédiaires.....	55
B - Mécanismes réactionnels.....	57
1° - Schéma réactionnel du crotonaldéhyde.....	59
2° - Schéma réactionnel de la méthacroléine.....	59
3° - Schéma réactionnel de la méthyl-vinyl cétone.....	63
V - SELECTIVITE MONO-DIHYDROGENATION - EMPOISONNEMENT DU CATALYSEUR.....	63
A - Sélectivité mono-dihydrogénation.....	63
B - Compétition entre aldéhyde- α , β éthylénique et alcool allylique.....	65
C - Hydrogénation de carbonyle saturé.....	67
D - Empoisonnement du catalyseur.....	67
VI - CONCLUSION.....	69
BIBLIOGRAPHIE.....	71

.../...

**CHAPITRE III : REACTIVITE DES ALCOOLS ALLYLIQUES SUR
CATALYSEUR Cu-Cr-O**

- HYDROGENATION
- ISOMERISATION
- HYDRODESHYDROXYLATION

I - INTRODUCTION.....	75
II - HYDROGENATION DES ALCOOLS ALLYLIQUES.....	75
A - Molécules en phase gaz.....	75
1° - Distribution des produits.....	75
2° - Evolution des activités au cours du temps.....	81
B - Molécules en phase liquide - Distribution des produits	83
1° - Alcools primaires et secondaires.....	83
2° - Alcools tertiaires.....	87
3° - Réactivité des alcools aromatiques.....	89
III - NATURE DES SITES ET MECANISMES REACTIONNELS.....	91
A - Sites actifs - Parallèle avec les diènes.....	91
B - Cas de l'hydrogénation - HYT -.....	93
C - Cas de l'isomérisation - I -.....	96
D' - Cas de l'hydrodéshydroxylation - HDDH-.....	97
IV - CONCLUSION.....	100
BIBLIOGRAPHIE.....	103

**CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU SUBSTRAT SUR LA
SELECTIVITE ISOMERISATION/HYDRODESHYDROXYLATION
APPLICATION AUX ETHERS-OXYDES**

I - INTRODUCTION.....	107
II - CHOIX DES MODELES.....	107
III - REACTIVITE ET DISTRIBUTION DES PRODUITS.....	109

.../...

...//...

A - Conformation transoïde.....	109
B - Substitution sur l'hétéro-atome.....	111
C - Position du groupe nucléofuge.....	111
D - Modèles cumulant les différents paramètres.....	111
IV - DISCUSSION DES RESULTATS.....	113
V - CONCLUSION.....	118
BIBLIOGRAPHIE.....	121

CHAPITRE V : INFLUENCE DU RESERVOIR A H*

- LA REACTION DE DESHYDROGENATION
- COMPARAISON AVEC LE CATALYSEUR Cu-Al-O

<u>PREMIERE PARTIE : LA REACTION DE DESHYDROGENATION.....</u>	125
I - INTRODUCTION.....	125
II - MISE EN EVIDENCE DU RESERVOIR.....	125
III - ETUDE PRELIMINAIRE DE LA DESHYDROGENATION.....	127
A - Influence de la structure du substrat.....	127
B - Influence de la pression en hydrogène moléculaire.....	131
C - Empoisonnement des sites responsables de la réaction de déshydrogénation.....	131
IV - ETUDE DE L'AUTO-CONSOMMATION DE L'HYDROGENE PRODUIT PAR UN ALCOOL ALLYLIQUE - PHENOMENE OSCILLANT.....	131
V - DISCUSSION.....	133
VI - CONCLUSION.....	134

.../...

.../...

<u>DEUXIEME PARTIE : COMPARAISON AVEC LE CATALYSEUR</u>	
Cu-Al-O.....	135
I - INTRODUCTION.....	135
II - REACTIONS CATALYTIQUES - DISTRIBUTION DES PRODUITS.....	139
A - Réactivité des alcools insaturés.....	139
B - Empoisonnement des sites actifs.....	139
III - DISCUSSION.....	140
IV - CONCLUSION.....	141
BIBLIOGRAPHIE.....	143

CHAPITRE VI : MODELISATION DES SITES CATALYTIQUES -
PARALLELE AVEC LA PHASE HOMOGENE

<u>PREMIERE PARTIE : MODELISATION DES SITES.....</u>	147
I - INTRODUCTION.....	147
II - MODELISATION DES SITES.....	148
A - Activation de l'hydrogène.....	151
B - Réaction d'hydrogénation - HYT -.....	155
C - Réaction d'hydrodéshydroxylation -HDOH-.....	155
D - Réaction d'isomérisation - I -.....	159
E - Réaction de déshydrogénation -DHYT -.....	159
III - CONSEQUENCE DE LA MODELISATION DES SITES.....	159
<u>DEUXIEME PARTIE : PARALLELE AVEC LA PHASE HOMOGENE....</u>	163
CONCLUSION DU CHAPITRE VI.....	166
BIBLIOGRAPHIE.....	167

.../...

.../...

CONCLUSION GENERALE..... 171

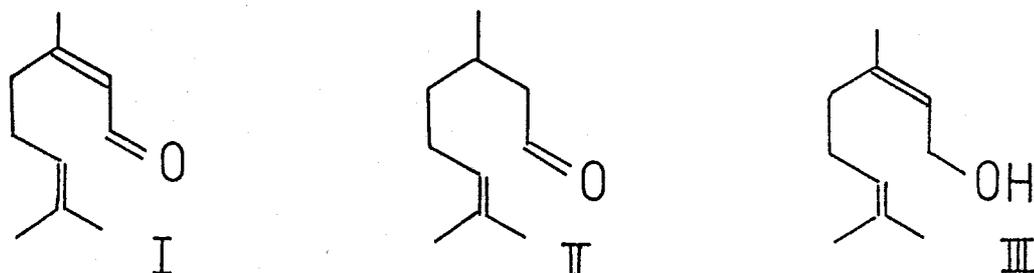
ANNEXE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 175

==00000000==

INTRODUCTION GENERALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

La sélectivité mono-dihydrogénation des molécules doublement insaturées présente un intérêt industriel important. La molécule de Citral (I) est, à cet égard, représentative. De nombreux travaux tendent, en effet, à obtenir, à partir de ce dérivé carbonyle éthylénique, le citronellal (II), matière première importante pour la synthèse de substances odorantes -tels l'hydroxycitronellal et le menthol- qui trouvent un très large usage dans l'industrie de la parfumerie : eau de cologne, déodorants....⁽¹⁾.



En général, cette sélectivité mono-dihydrogénation est fonction du type de substrat à hydrogéner et de la nature du catalyseur employé. Dans le cas des diènes, par exemple, les doubles liaisons éloignées se comportent comme si elles appartenait à deux molécules différentes. Elles réagissent conformément à la règle de LEBEDEV⁽²⁾, ceci d'après les résultats de MAUREL et TELLIER⁽³⁾. Cette sélectivité est également fonction de la pression d'hydrogène et du métal utilisé^(4,5), par exemple, le palladium présente une sélectivité plus grande que le nickel et que le platine⁽⁶⁾. L'introduction d'oxydes améliore nettement leur sélectivité dans le cas des diènes conjugués^(7,8).

Pour ce qui concerne le Citral (I), molécule de choix pour l'étude de la sélectivité monodihydrogénation, les métaux offrent une surprenante sélectivité, de l'ordre de 92 à 98%⁽⁹⁾ avec :



En utilisant du nickel supporté sur alumine, SOKOL'SKII trouve même plus de 99% de produit monohydrogéné⁽¹⁰⁾. Le cas des carbonyles- α,β éthyléniques -tel le citral- est plus complexe que celui des diènes car la sélectivité fonctionnelle est également en jeu. Si la plupart des métaux hydrogènent essentiellement la liaison π éthylénique^(11,12), le Cu Raney contenant du cadmium⁽¹³⁾, le platine contenant du fer^(14a) des sels de zinc^(14b) et le Ruthénium⁽¹⁵⁾ conduisent à l'alcool allylique (III). SOKOL'SKII et Coll. ont montré que l'adjonction d'oxyde -tel ZnO- à l'osmium⁽¹⁶⁾ ou au platine⁽¹⁷⁾ augmente la quantité d'alcool insaturé;

Les catalyseurs Cu-Cr-O dont la sélectivité en monohydrogénation des diènes conjugués ou conjugables est excellente (supérieure à 95%)^(18,19,20), sont relativement peu sélectifs dans le cas des carbonyles- α,β éthyléniques. Cette mauvaise sélectivité est d'ailleurs accentuée lorsque la pression d'hydrogène augmente⁽²¹⁾. Ces catalyseurs sont pourtant industriellement intéressants car peu onéreux et d'un usage aisé. Notre laboratoire a, par conséquent, entrepris une étude détaillée de ce type de catalyseur, basée sur une connaissance précise du solide -oxyde précurseur et état réduit^(22,23,24) - et de son action catalytique -activité, sélectivité, mécanisme et intermédiaires réactionnels^(18,19,20,25) -. Notre travail s'inscrit dans la continuité de cette étude et en particulier de l'hydrogénation des diènes conjugués. Nous avons donc abordé l'hydrogénation de composés oxygénés insaturés et tout particulièrement les C=O conjugués et les alcools allyliques. Ce mémoire sera donc présenté en 6 chapitres :

- Dans un premier chapitre, nous avons résumé les différents travaux publiés sur les chromites de cuivre et les résultats les plus significatifs obtenus dans l'hydrogénation de composés mono et polyinsaturés.
- Le second chapitre est consacré à la double sélectivité du catalyseur envers les composés carbonylés- α,β éthyléniques.
- Le troisième chapitre traite du cas particulier des alcools allyliques.

- Quelques réactions typiques des alcools insaturés ainsi que celles des éthers-oxydes ont été étudiées sur les solides Cu-Cr-O et font l'objet du quatrième chapitre.

- Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié la réaction de déshydrogénation et fait quelques essais avec un catalyseur voisin : l'oxyde mixte Cu et Al.

- Dans le dernier chapitre, enfin, nous avons tenté d'écrire une modélisation synthétique des mécanismes catalytiques et une comparaison avec les systèmes homogènes a été effectuée.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0000000 = -

- (1)a V.I. ISAGULYANTS
Synthetic Fragrances Izd. Akad. Nauk. Armen. SSR, Yerevan (1947).
- b J. DORSKY, R.F. TAVARES et W.M. EASTER
Br. Patent N° 1.340.409 (1973) .
- c D.V. SOKOL'SKII, A.M. PAK et E.I. TEN
Inventor's Certificate n° 420.608 (1974).
- (2) S.V. LEBEDEV, G.G. KOBLIANSKII et A.Q. YAKUBCHIK
J. Chem. Soc. 127, 417 (1925).
- (3)a R. MAUREL et J. TELLIER
Bull. Soc. Chim. Fr., 4191 (1968).
- b R. MAUREL et J. TELLIER
Bull. Soc. Chim. Fr., 4650 (1968).
- (4) C. MONTASSIER
Thèse de 3ème Cycle, n° 237, Poitiers (1969).
- (5) S. MITSUI, Y. SENDA et H. SAITO
Bull. Chem. Soc. Japan 39, 694 (1966).
- (6) R. MAUREL
Conférence Lyon, septembre 1975.
- (7) B. FUCKS et R.G. HABER
Tetrahedron Letters 1447 (1966).
- (8) G.C. BOND, G. WEBB, P.B. WELLS et J.C. WILLIAMS
Tetrahedron Letters 4297 (1967).

- (9)a A.M. PAK, D.V. SOKOL'SKII et S.R. KONUSPAEV
Kinet. Katal. 21, N° 3, 670 (1980).
- b A.M. PAK, D.V. SOKOL'SKII et M.A. GINZBURG
React. Kinet. Catal. Letter, Vol. 10, n° 1, 43 (1979).
- (10) D.V. SOKOL'SKII, A.M. PAK, M.A. GINZBURG et V.A. ZAVORIN
Kinet. Katal. 20, N° 3, 645 (1979).
- (11) S. MITSUI et A. KASAHARA
"The Chemistry of Alkenes" Ch. IV, p. 175 (1970). J.
ZABICKY, Ed. J. Wiley & Sons.
- (12) E. BREITNER, E. ROGINSKII et P.N. RYLANDER
J. Org. Chem. 24, 1855 (1959).
- (13) S. YADA, K. YAMAUCHI et S. KUDO
Catalyst 5, 2 (1963).
- (14)a W.F. TULEY et R. ADAMS
J. Am. Chem. Soc. 47, 3061 (1925).
- b P.N. RYLANDER, N. HIMELSTEIN et M. KILROV
Engelhard Ind. Techn. Bull. 4, 49, 131 (1963).
- (15) H.S. BROADBENT, G.C. CAMPBELL, W.J. BARTLEY et J.H.
JOHNSON
J. Org. Chem. 24, 1847 (1959).
- (16) A.M. PAK, S.R. KONUSPAEV, G.D. ZAKUMBAEVA et D.V. SOKOL'SKII
React. Kinet. Catal. Lett. 4, 339 (1981).
- (17) D.V. SOKOL'SKII, N.V. ANISIMOVA, A.K. ZHARMAGAMBETOVA et
A. VALIKHANOVA
React. Kinet. Catal. Lett. 17, 419 (1981).
- (18) A. DUFAU
Thèse de 3ème Cycle, n° 435, Lille (1974).
- (19) F.S. ADJAKLY
Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 184, Lille (1976).
- (20) D. DEMARCQ
Thèse de 3ème Cycle, n° 748, Lille (1979).
- (21) J. JENCK et J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 141 (1980).

- (22) A. D'HUYSSER
Thèse d'Etat, n° 534, Lille (1982).
- (23) G. WROBEL
Thèse d'Etat, n° 570, Lille (1983).
- (24) C.F. AISSI
Thèse d'Etat, n° 592, Lille (1983).
- (25) M. DAAGE
Thèse d'Etat, N° 573, Lille (1983).

--00000000--

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

LE CATALYSEUR D'HYDROGENATION Cu-Cr-O

CHAPITRE I

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

LE CATALYSEUR D'HYDROGENATION Cu-Cr-O

I - INTRODUCTION -

Les catalyseurs Cu-Cr-O, appelés classiquement "chromite de cuivre", sont employés en catalyse hétérogène depuis de nombreuses années⁽¹⁾ dans des réactions aux buts tout à fait différents.

Lorsqu'ils sont utilisés en oxydation -combustion de CO et d'hydrocarbures légers⁽²⁻⁶⁾, conversion de CO⁽⁷⁻¹²⁾, synthèse du méthanol^(13,14) - leur composition est celle du composé minéral, chromite de cuivre, CuCr_2O_4 . En hydrogénation, cette appellation devient tout à fait impropre. En effet, depuis les premières utilisations par ADKINSet Coll. [hydrogénation d'aldéhydes et de cétones⁽¹⁾, d'esters⁽¹⁵⁾, de dérivés azotés^(16,17)], jusqu'aux utilisations plus récentes de DUTTON et KORITALA⁽¹⁸⁻²²⁾ [hydrogénation d'huiles alimentaires], le rapport Cu/Cr est généralement plus élevé et voisin de l'unité.

Toutefois, si ces utilisateurs s'accordent sur la nécessité d'une activation par réduction du précurseur oxyde, ils divergent sur la nature du site catalytique⁽²³⁻²⁴⁾.

Par l'utilisation de nombreuses méthodes physico-chimiques, une meilleure caractérisation des solides a été obtenue⁽²⁵⁻³²⁾. Les catalyseurs obtenus par co-précipitation ont d'ailleurs

fait l'objet d'une étude détaillée dans notre laboratoire. C'est l'ensemble de ces travaux que nous avons résumé dans ce chapitre.

II - COMPOSITION ET STRUCTURE DES CATALYSEURS DITS "CHROMITE DE CUIVRE" -

A - Composition et structure des précurseurs oxydes -

Il existe une grande variété de "chromite de cuivre". Ces solides se différencient par :

- Le mode de préparation : imprégnation, co-précipitation, mélange mécanique.
- Les pourcentages relatifs de cuivre et de chrome.
- La présence ou l'absence d'additifs, tels le magnésium et le baryum.

Les catalyseurs obtenus par co-précipitation ont fait l'objet d'une étude très précise dans notre laboratoire. G. WROBEL⁽³³⁾ a étudié systématiquement les conditions de co-précipitation des hydroxydes et leur décomposition par calcination, et a retenu les conditions optima :

- Température de co-précipitation : $T_p = 60^\circ\text{C}$.
- Rapport atomique Cu/Cr : $0,5 < X < 1,7$.
- Température de décomposition des hydroxydes intermédiaires: $T_D = 370^\circ\text{C}$.

Dans ces conditions, des précurseurs homogènes sont obtenus. Ils sont constitués par une phase spinelle lacunaire, quadratique pour $\text{Cu/Cr} = 0,5$ et cubique pour les rapports $> 0,8$. A l'aide de mesures S.P.X. ⁽³⁴⁾, I.R. ⁽³³⁾ et de réflectance diffuse ⁽³³⁾, la répartition ionique de ces spinelles a été déterminée. Dans le tableau I.1, nous avons reporté les distributions de trois des composés étudiés. Nous pouvons y remarquer :

- La présence d'ions Cr^{3+} en site tétraédrique et d'ions Cu^{2+} en environnement octaédrique.
- La localisation d'ions Cr^{6+} en site octaédrique.
- L'existence de lacunes cationiques en position octaédrique.

COMPOSE (Cu/Cr)	FORMULES IONIQUES	FORMULES BRUTES
B(0,5)	$\text{Cu}_{0,81}^{2+}\text{Cr}_{0,19}^{3+} [\text{Cu}_{0,15}^{2+}\text{Cr}_{0,10}^{6+}\text{Cr}_{1,63}^{3+} \square_{0,12}]_4^{2-}$	$\text{Cu}_{0,96}\text{Cr}_{1,92}\text{O}_4$
C(1)	$\text{Cu}_{0,74}^{2+}\text{Cr}_{0,26}^{3+} [\text{Cu}_{0,58}^{2+}\text{Cr}_{0,47}^{6+}\text{Cr}_{0,57}^{3+} \square_{0,36}]_4^{2-}$	$\text{Cu}_{1,32}\text{Cr}_{1,32}\text{O}_4$
D(1,4)	$\text{Cu}_{0,74}^{2+}\text{Cr}_{0,26}^{3+} [\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Cr}_{0,57}^{6+}\text{Cr}_{0,25}^{3+} \square_{0,40}]_4^{2-}$	$\text{Cu}_{1,52}\text{Cr}_{1,08}\text{O}_4$

TABLEAU I.1. : COMPOSITION IONIQUE D'OXYDES Cu-Cr DE RAPPORT Cu/Cr VARIABLE
(ref.33)

N.B. : Les ions entre crochets sont en site octaédrique.

B - Composition et structure des catalyseurs -

Par réduction sous hydrogène à 150°C, le solide réduit, qui est le catalyseur, est biphasique. Il est alors constitué de cristallites de cuivre métallique supportés sur un spinelle lacunaire de symétrie cubique.

La distribution ionique a été déterminée de la même manière que pour les précurseurs oxydes et les groupements formulaires ainsi obtenus sont résumés dans le tableau I.2.

On peut y remarquer que :

- Une partie des ions Cu_A^{2+} est réduite en Cu^0 .
- Une partie des ions Cu_B^{2+} est réduite en Cu_B^+ .
- Les ions Cr^{6+} sont transformés en Cr^{3+} .
- La majeure partie des ions Cr_A^{3+} a migré en site octaédrique.

Expérience	nombre d'atomes H consommé par hydrogénation (H*/Cr)	Intégration des signaux RMN (H*/Cr)		nombre total d'H (H*/Cr)
		raie large	raie étroite	
I 2,7 g de catalyseur 3 charges d'isoprène 84 µl à 100° C pendant 16h puis O ₂ à 20° C	1ère charge 0,080 ± 0,003 2ème charge 0.035 ± 0.001 3ème charge 0.001 ± 0.001	0.8 ± 0.1	pas de raie étroite	0.116 ± 0.005
II 3 g de catalyseur O ₂ à 20° C	pas de charge d'isoprène	0.8 ± 0.1	0.12 ± 0.02	0.12 ± 0.02
III 3,5 g de catalyseur 1 charge d'isoprène 150 µl à 100° C pendant 16h puis O ₂ à 20° C	1ère charge 0.097 ± 0.004	0.8 ± 0.1	raie résiduelle 0.03 ± 0.01	0.127 ± 0.014

TABLEAU I.3

Dosage de l'hydrogène H* dans le catalyseur Cu/Cr = 1

COMPOSE	FORMULES
B	$0,52 \text{ Cu}^0 + \text{H}_{0,16}^* (\text{Cu}_A^{2+})_{0,29} (\text{Cu}_B^{2+})_{0,15} \text{Cr}_{1,92}^{3+} \text{O}_{2,79}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,9}$
C	$0,59 \text{ Cu}^0 + \text{H}_{0,16}^* (\text{Cu}_A^{2+})_{0,15} (\text{Cu}_B^{2+})_{0,31} (\text{Cu}_B^+)_{0,27} \text{Cr}_{1,32}^{3+} \text{O}_{1,97}^{2-} (\text{OH}^-)_{1,70}$
D	$(1,38-x) \text{Cu}^0, \text{H}_{0,09}^* (\text{Cu}_A^{2+})_x (\text{Cu}_B^+)_{0,14} \text{Cr}_{1,08-y}^{3+} \text{Cr}_y^{6+} \text{O}_{2-0,65}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,65}$

TABLEAU I.2. : COMPOSITION IONIQUE DES SOLIDES Cu-Cr-O A L'ETAT REDUIT (ref.33)

A = site tétraédrique

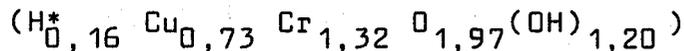
B = site octaédrique

De plus, ces solides sont pyrophoriques et le bilan thermogravimétrique obtenu par réoxydation laisse apparaître une consommation d'oxygène supérieure à celle attendue. A l'aide d'une étude R.M.N. large bande et de l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux, une espèce hydrogène H* réactive et différente des ions moléculaires OH⁻ a pu être mise en évidence dans ces catalyseurs⁽³⁵⁾. Notre solide à l'état réduit peut donc être assimilé à un réservoir d'hydrogène. FRIPIAT⁽³⁶⁾ a mis en évidence de tels réservoirs dans des catalyseurs type MoO₃ et V₂O₅. Ces "Bronzes" contiennent des quantités variables d'hydrogène réactif. Dans le cas précis de notre catalyseur Cu-Cr-O à l'état réduit, la R.M.N. large bande et la réaction avec l'isoprène ont permis de doser ces espèces hydrogène particulières insérées dans le spinelle (Tableau I.3.).

Les propriétés les plus importantes de ces espèces sont (ref.37) :

- Les H* sont associées à une structure spinelle cubique des oxydes mixtes de cuivre et de chrome et leur comportement est analogue à celui observé dans les bronzes.

La formule de ce bronze mixte a été déterminée par G. WROBEL :



soit : 0,12 H* par atome de Cr

ou 0,22 H* par atome de Cu ($\sim 0,6/Cu_B^+$)

ou 0,72 millimoles/g de catalyseur réduit à 150°C.

- 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 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 groupes hydroxyles (au nombre de 0,8 à 0,9 par atome de Cr, soit 5,9 millimoles par gramme de catalyseur réduit à 150°C).

- Les H* sont localisés dans la masse du catalyseur et un phénomène de diffusion (type épandage inverse ou rétro-spillover) intervient entre la masse et la surface.

L'ensemble de ces propriétés confirme que ce catalyseur se comporte comme un "réservoir". La meilleure activité du catalyseur C (Cu/Cr = 1) s'explique d'ailleurs par la présence plus importante de ces H* dans le solide.

III - NATURE DES SITES CATALYTIQUES -

A - Rôle catalytique des espèces H* -

En utilisant une technique de consommation dynamique du réservoir, L. JALOWIECKI et M. DAAGE ont montré que l'on pouvait contrôler et mesurer la quantité d'H*⁽³⁸⁾. Lorsque l'activité d'isomérisation cis-trans est mesurée avant et après consommation, une relation entre cette activité et le contenu du réservoir est obtenue. Ce résultat démontre que les espèces H* interviennent directement dans ce type de réaction.

A l'aide du traçage au deutérium, ils ont également montré que les H* interviennent directement dans l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés⁽³⁸⁾.

B - Corrélation structure-activité dans l'hydrogénation -

A l'état initial, R. BECHARA, G. WROBEL et M. DAAGE⁽³⁹⁾ ont montré qu'il y avait une corrélation linéaire entre l'activité et la quantité d'H* pour différents rapports Cu/Cr. Ceci confirme le rôle important de ces espèces hydrogène.

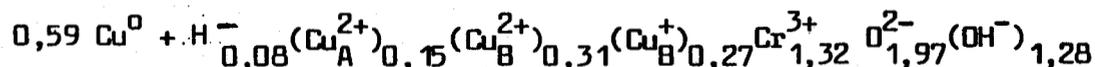
A l'état stationnaire, il existe une corrélation linéaire entre activité et concentration d'ions Cu⁺ en site octaédrique. Le site catalytique d'hydrogénation de notre catalyseur paraît être du type Cu_{octa}⁺, H*.

En ce qui concerne la réaction d'isomérisation, il n'apparaît d'autre relation linéaire pour l'activité qu'en 1/[OH]. Ce résultat implique que ces groupes hydroxyliques soient des poisons des sites d'isomérisation.

C - Nature des intermédiaires -

L'étude mécanistique de l'hydrogénation phase gaz montre que les effets électroniques et stériques ont une grande importance sur les produits obtenus dans l'hydrogénation de diènes conjugués. Ces résultats sont expliqués par l'existence de carbanions allyliques et suggèrent que le premier

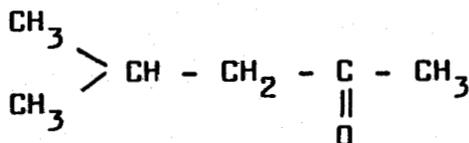
hydrogène introduit sur le substrat soit un hydrure H^- (37). La totalité du site catalytique serait donc $[Cu_{octa}^+, H^-]$ pour l'hydrogénation, soit un hydrure de cuivre dont le comportement est à rapprocher d'un tel catalyseur en phase homogène. L'activation de l'hydrogène moléculaire lors de la réduction du précurseur oxyde, interviendrait suivant un processus de rupture hétérolytique conduisant à la formation de l'hydrure cuivreux et d'un groupement hydroxyle à partir des ions O^{2-} du réseau oxyde. Des échanges rapides entre les ions hydrures et l'hydrogène moléculaire d'une part et les groupes OH d'autre part peuvent donc avoir lieu. Ces connaissances nous permettent d'affiner les formules proposées pour l'état réduit, puisque la moitié de la quantité totale notée H^* se trouve sous forme d'hydrure tandis que le reste est localisé dans les groupements hydroxyles. Soit pour le catalyseur noté C :



IV - HYDROGENATION DES COMPOSES INSATURES -

A - Réactivité des mono insaturés -

DUFAU⁽⁴⁰⁾ a montré que les monoènes ne s'hydrogènent pas si les conditions de travail sont trop douces ($T^\circ < 150^\circ C$, $P < 10$ bars). Le biallyle lui-même (hexadiène-1,5) se comporte comme un double monoène⁽⁴¹⁾, le myrcène  conserve intacte sa liaison double C_6-C_7 ⁽⁴²⁾. GERMAIN et Coll.⁽⁴³⁾ ont établi, sur un catalyseur HARSHAW proche du nôtre, une échelle de réactivité des liaisons insaturées isolées, à haute température et pression d'hydrogène moyenne. En prenant la méthyl-4 pentanone-2



comme modèle de référence, ces auteurs trouvent :



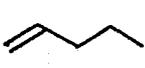
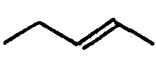
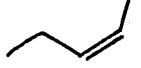
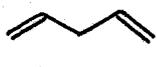
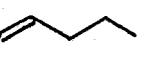
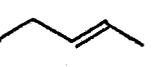
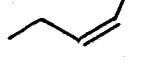
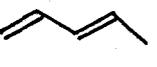
B - Réactivité des polyinsaturés non conjugués -

Les diènes-1,5 -tel le biallyle vu précédemment- se comportent en doubles monoènes et nécessitent des conditions dures pour s'hydrogéner. Les carbonyles insaturés, séparés par deux atomes de carbone au moins d'une liaison π éthylénique, respectent l'échelle de réactivité établie par GERMAIN sur mono insaturés.

C - Réactivité des systèmes conjugués -

Lorsque deux insaturations (diènes ou carbonyles éthyléniques) deviennent conjuguées ou conjugables en un pas, les résultats sont fondamentalement différents, tant pour l'activité que pour la sélectivité.

Les tableaux I.4, I.5 et I.6 résument les résultats obtenus à partir de diènes-1,3 et diènes-1,4.

Produits Réactant				t/C
	69	18	13	1.38
				t/C
	66	19	15	1.26

TABEAU I.4 - SELECTIVITE EN % OBTENU DANS L'HYDROGENATION DE DIENES CONJUGUES ET CONJUGABLES

Phase liquide -140°C - $P_{H_2} = 10$ atm. ; catalyseur : GIRDLER I 970 (ref. 44).

Ce qui paraît remarquable dans l'hydrogénation des diènes conjugués ou conjugables, c'est l'activité du catalyseur vis-à-vis de ces substrats.

Ces systèmes subissent, en effet, l'hydrogénation et l'isomérisation sous des conditions beaucoup plus douces que les mono insaturés. Force est de constater l'importance de la conjugaison possible, c'est-à-dire de l'état électronique de la molécule. La différence de comportement des diènes substitués différemment implique que l'encombrement stérique joue également un rôle non négligeable. L'importance de ces deux effets est davantage mis en évidence lorsque les insaturations sont de nature différente.

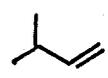
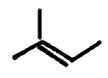
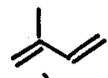
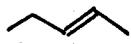
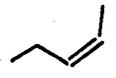
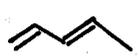
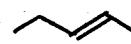
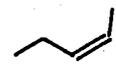
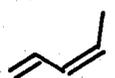
Produits Réactant				t/C
 Isoprène	85,1	6,9	8,0	-
				t/C
 Pentadiène-1,3t	59,9	18,9	21,2	0,89
				t/C
 Pentadiène-1,3c	67,0	18,6	14,4	1,29

TABLEAU I.5. - SELECTIVITE EN % OBTENU DANS L'HYDROGENATION DE DIENES CONJUGUES.

Phase gaz - $P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$; catalyseur C (ref. 37)

Les travaux de GERMAIN, sur carbonyles éthyléniques conjugués et non conjugués⁽⁴⁵⁾, indiquent même une totale inversion de la sélectivité selon qu'il s'agit du premier ou du second type de composé.

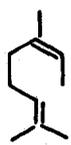
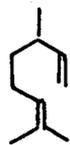
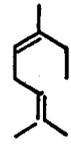
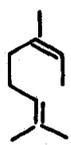
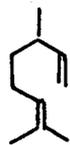
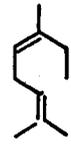
Produits					
Réactant	 (max)				
	13	71	6	15	8

TABLEAU I.6 - SELECTIVITE EN % OBTENU DANS L'HYDROGENATION DU MYRCENE.

Phase liquide -140°C - $P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$; catalyseur C (ref. 42).

V - CONCLUSION -

Les études qui ont été faites sur le solide Cu-Cr-O à l'état précurseur et à l'état réduit, ainsi que les essais d'activité et de sélectivité de ce catalyseur sur des modèles mono- et poly-insaturés, ont permis de déduire les différents rôles du solide et du substrat.

A - Solide à l'état réduit -

- Une espèce hydrogène H^* est introduite dans le catalyseur lors de la réduction du précurseur par dissociation hétérolytique de l'hydrogène gazeux. La moitié de cette espèce est sous forme hydrure, l'autre moitié sous forme proton associé à un oxygène du réseau.

- Les espèces H^* sont responsables de l'activité du catalyseur qui se comporte comme un "bronze" en stockant provisoirement ces entités dans la masse.

- L'activité initiale en hydrogénation est en relation linéaire avec les hydrures, l'activité stationnaire dépend directement du nombre de Cu^+ en site octaédrique. Le site actif d'hydrogénation est un ensemble $[\text{Cu}^+, \text{H}^-]$ semblable aux hydrures cuivreux utilisés en catalyse homogène.

- L'activité en isomérisation décroît lorsque le nombre des OH fixés sur le catalyseur augmente. Les sites d'isomérisation sont aisément empoisonnés par l'oxygène atmosphérique.

B - Substrats -

- Les composés mono-insaturés sont peu réactifs et ne s'hydrogènent que sous des conditions précises (t° et P_{H_2} élevées).

- Les aldéhydes sont hydrogénés plus rapidement que les cétones, elles-mêmes plus facilement hydrogénées que les oléfines.

- Les composés poly-insaturés, à insaturations éloignées se comportent comme les mono insaturés.

- Les systèmes conjugués présentent une réactivité exaltée.

- Les produits d'hydrogénation des systèmes insaturés conjugués dépendent essentiellement des effets stériques et électroniques. Les carbonyles- α, β éthyléniques perturbent la hiérarchie de la sélectivité.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) H. ADKINS et R. CONNORS
J. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).
- (2) W.L. MORGAN et R.J. FARRAUTO
J. Catal. 31, 140 (1973).
- (3) G.E. YUZEFOVITCH et R.P. GURA
React. Kinet. Catal. Lett. 6, 175 (1977).
- (4) Y.F. YU YAO et J.T. KUMMER
J. Catal. 46, 388 (1977).
- (5) W. HERTL et R.J. FARRAUTO
J. Catal. 29, 352 (1973).
- (6) A.D. TERESCHENKO, G.E. YUZEFOVITCH et V.M. VLASENKO
Kinet. Catal. 18 (6), 1481 (1977).
- (7) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER
Kinet. Catal. 10 (2), 294 (1969).
- (8) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER
Kinet. Catal. 10 (4), 862 (1969).
- (9) B. MIYA, F. HOSNINO et I. IWASA
J. Catal. 5, 401 (1966).
- (10) J. ESCARD, I. MANTIN et R. SIBUT-PINOTE
Bull. Soc. Chim. Fr. 3403 (1970).
- (11) V.I. SHARKINA, G.I. SALOMATIN et E.A. BOEVSKAYA
Kinet. Catal. 19 (6), 1598 (1978).

- (12) V.E. OSTROVSKII et A.A. DYATLOV
Kinet. Catal. 20 (4), 958 (1979).
- (13) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN et J.B. BULKO
J. Catal. 56, 407 (1979).
- (14) O. YU PRUDNIKOVA, O.V. MAKAROVA et T.M. YUR'IEVA
React. Kinet. Catal. Lett. 14 (4), 413 (1980).
- (15) H. ADKINS et K. FOLKERS
J. Am. Chem. Soc. 53, 1096 (1931).
K. FOLKERS et H. ADKINS
J. Am. Chem. Soc. 54, 1145 (1932).
- (16) B. WOJCIK et H. ADKINS
J. Am. Chem. Soc. 56, 2419 (1934).
- (17) K. SIGNAIGO et H. ADKINS
J. Am. Chem. Soc. 58, 709 (1936).
K. FOLKERS, J. Am. Chem. Soc. 58, 1558 (1936).
- (18) S. KORITALA et H.J. DUTTON
J. Am. Oil. Chem. Soc. 43, 86 (1966).
- (19) S. KORITALA et H.J. DUTTON
J. Am. Oil. Chem. Soc. 43, 556 (1966).
- (20) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON
Ibid. 50, 310 (1973).
- (21) S. KORITALA et C.R. SCHOLFIED
Ibid. 47, 262 (1970).
- (22) S. KORITALA
Ibid. 47, 463 (1970).
- (23) H. ADKINS, E.E. BURGOYNE et M.J. SCHNEIDER
J. Am. Chem. Soc. 72, 2626 (1950).
- (24) I. RABES et R. SCHENK
Z. Elektrochem. 52, 37 (1948).
- (25) E.E. RACHKOWSKII et G.K. BORESKOV
Kinet. Catal. 11, 1249 (1970).

- (26) E.G. DEROUANE, J.P. PIRARD; G.A. LHOMME, E. FABRY VOLDERS
Proc. Intern. Symp. Relations between Het. and Hom. Cat.
Phenomena, Elsevier, Amsterdam, p. 275 (1975).
- (27) J. HABER, S.A.M. EL KHATIB, H. PIEKARSKA-JADOWSKA
Bull. Acad. Pol. Sci. 25, 729 (1977).
- (28) J. HABER et H. PIEKARSKA-JADOWSKA
Bull. Acad. Pol. Sci. 26, 975 (1978).
- (29) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr. I, 285 (1978).
- (30) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
J. of Colloid and Interface Science 71, 451 (1979).
- (31) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN
J. Am. Oil. Chem. Soc. 56 (12), 974 (1979).
- (32) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN
J. Am. Oil. Chem. Soc. 56 (12), 987 (1979).
- (33) G. WROBEL
Thèse d'Etat n° 570, Lille (1983).
- (34) A. D'HUYSSER
Thèse d'Etat n° 534, Lille (1982).
- (35) C.F. AISSI
Thèse d'Etat n° 592, Lille (1983).
- (36) J.J. FRIPIAT
"Surface Properties and Catalysis by non-Metals", NATO,
série C, Ed. J.P. BONNELLE, B. DELMON et E.G. DEROUANE, p.
477 (1983).
- (37) M. DAAGE
Thèse d'Etat n° 573, Lille (1983).
- (38) L. JALOWIECKI, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Publication soumise à Applied Catalysis (1984).
- (39) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Communication O.T.A.N., Lille (1982).
- (40) G. DUFAU
Thèse de 3ème Cycle n° 435, Lille (1974).

- (41) F.S. ADJAKLY
Rapport D.E.A., Lille (1973).
- (42) D. DEMARCQ
Thèse de 3ème Cycle n° 748, Lille (1979).
- (43) J. JENCK et J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 133 (1980).
- (44) F.S. ADJAKLY
Thèse de Docteur-Ingénieur n° 184, Lille (1976).
- (45) J. JENCK et J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 141 (1980).

--=00000000==

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

HYDROGENATION DE CARBONYLES - α , β
ETHYLENIQUES SUR CATALYSEUR Cu-Cr-O

SELECTIVITE FONCTIONNELLE

SELECTIVITE MONO-DIHYDROGENATION

CHAPITRE II

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

HYDROGENATION DE CARBONYLES- α,β ETHYLENIQUES

SUR CATALYSEUR Cu-Cr-O

SELECTIVITE FONCTIONNELLE - SELECTIVITE MONO-DIHYDROGENATION

I - INTRODUCTION -

GERMAIN et Coll.⁽¹⁾ ont étudié l'hydrogénation de liaisons insaturées C=C et C=O sur un catalyseur Cu-Cr-O de rapport Cu/Cr proche de 1. Ces auteurs ont établi une échelle de réactivités relatives, prenant la méthyl-4 pentanone-2 (B) comme référence. A 185°C, sous 80 bars d'hydrogène, les vitesses relatives d'hydrogénation (rapports de compétition $R_{A/B}$) sont respectivement :

- . 3,5 pour les aldéhydes
- . 1 à 2 pour les cétones cycliques
- . 0,6 à 1,6 pour les cétones non cycliques et les n-oléfines
- . 0,3 à 0,6 pour les oléfines cycliques
- . 0,03 à 0,2 pour les oléfines tri-substituées.

Toutefois, dans l'hydrogénation de molécules polyinsaturées, trois cas peuvent être distingués :

- Diènes et carbonyles éthyléniques ni conjugués, ni conjugables. Ces molécules respectent l'échelle de GERMAIN et leur réactivité est normale⁽²⁾.

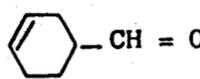
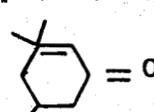
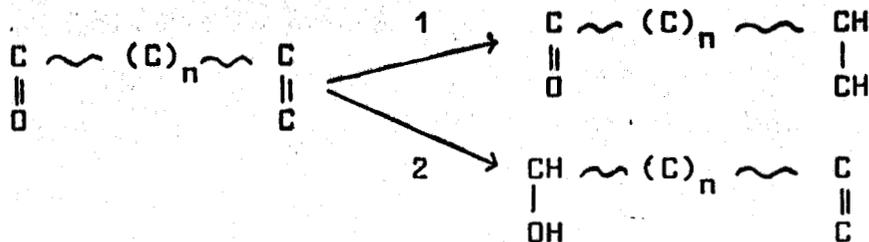
composé et conditions (%/bars)	τ conversion	Produits obtenus		
		Alcool allylique	cétone	Alcool saturé
Méthyl-6 heptène-5 one-2 ϕ vap (210/50) $c-c = c-c-c-c-c$ $\begin{array}{c} \\ c \end{array} \quad \begin{array}{c} " \\ o \end{array}$ a)	10 50	85 71	0,5 1,5	14,5 27,5
Méthyl-4 pentène-3 one-2 ϕ vap (164/50) $c-c = c-c-c$ $\begin{array}{c} \\ c \end{array} \quad \begin{array}{c} " \\ o \end{array}$ a)	10	6	78	16
Δ 3-cyclohexène carbaldehyde ϕ vap (210/50)  a)	61	65	1	34
Triméthyl-3,3,5 cyclohexène-2 one ϕ vap (235/50)  a)	35	0	15	85
Isoprène ϕ vap (40°/1)  b)	30	87	7	6
		Me-2butène-1	Me-2butène-2	Me-3butène-1

TABLEAU II.1.

réactivité $c = c/c = o$ d'un catalyseur Cu-Cr-O
 dans l'hydrogénation de

carbonyles éthyléniques (a : réf. 2)

et diènes conjugués (b : réf. 5)



La voie 2 est favorisée tant que $n \geq 2$. Lorsque les deux insaturations sont proches ($n < 2$), les résultats diffèrent notablement.

- Diènes conjugués ou conjuguables. Ces composés s'hydrogènent rapidement, la réactivité est exaltée et le résultat dépend du squelette : l'isoprène, à la conjugaison contrariée, respecte la règle de LEBEDEV⁽³⁾, les pentadiènes-1,3 fortement conjugués ne la respectent pas^(4,5).

- Carbonylés- α, β éthyléniques. La réactivité est également exaltée mais il y a inversion systématique de la réactivité de C=O par rapport à C=C⁽²⁾.

Ces résultats soulignent l'importance de la délocalisation des électrons π dans l'activité d'hydrogénation. Ce phénomène n'est d'ailleurs pas récent, KORITALA l'avait mis en évidence dans l'hydrogénation d'esters linoléique et linoléique⁽⁶⁾. GERMAIN pense qu'il pourrait s'agir d'une addition de type-1,4, bien que ce soit en contradiction avec les diènes conjugués où l'addition-1,2 (ou -3,4) prédomine. Cependant, cette hypothèse permet de conserver la cohérence de l'échelle de réactivité.

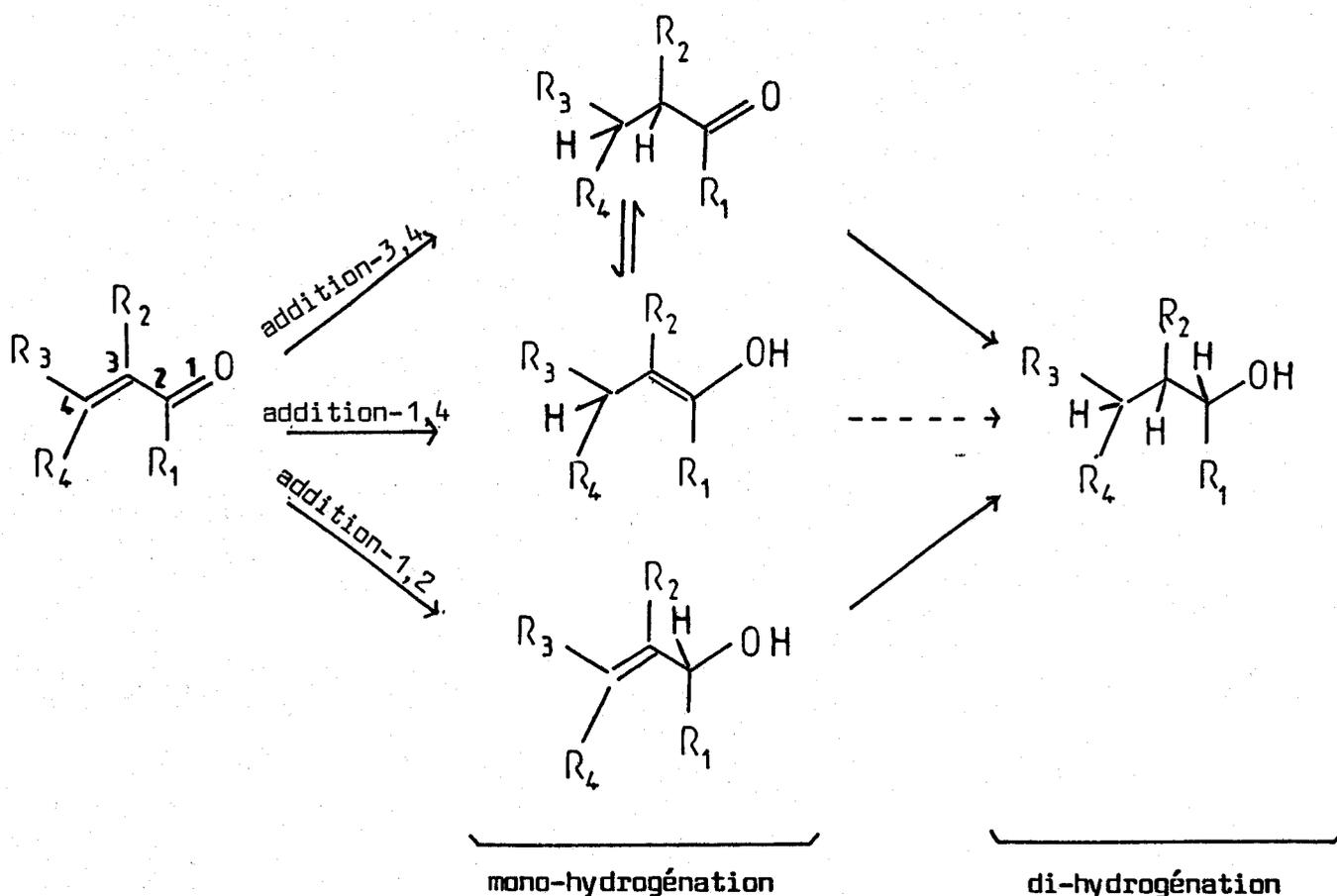
De plus, comme le montre le tableau II.1, la production d'alcool saturé à partir de composés carbonylés insaturés, n'est pas négligeable même à taux de conversion faible. Ceci indique que, contrairement aux diènes, la sélectivité en mono-hydrogénation n'est pas bonne. Ces composés carbonylés insaturés posent, par conséquent, un double problème.

- réactivité et sélectivité fonctionnelle
- sélectivité mono-dihydrogénation

C'est par l'utilisation de molécules modèles que nous avons tenté de préciser les effets intervenant dans ces réactions, en particulier ceux responsables des mauvaises sélectivités.

II - CHOIX DES MODELES -

L'ensemble des réactions peut être schématisé ainsi :



La grande réactivité des énols permet de penser que ceux-ci, obtenus par hydrogénation-1,4, se réarrangent par un processus prototropique bien connu. L'hydrogénation-1,4 constitue par conséquent une voie de formation des carbonyles saturés.

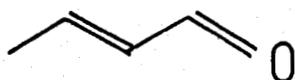
Dans l'étude mécanistique effectuée sur les diènes conjugués, il a été montré que la substitution par des groupes méthyles se traduit par différents effets⁽⁵⁾. Trois paramètres nous ont ainsi paru essentiels pour effectuer notre étude sur les dérivés oxygénés :

- Effets électroniques : Pris isolément, les carbonyles sont davantage réactifs que les éthyléniques. Les effets électroniques influent donc sur la réactivité. Ces effets ont déjà été mis en évidence dans le cas des diènes conjugués.

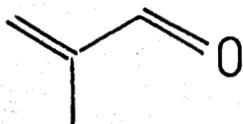
- Effets stériques : Les aldéhydes s'hydrogènent plus rapidement que les cétones. L'encombrement stérique joue un rôle important. Il est à noter que cette gêne -problème plus général de la catalyse hétérogène- peut se manifester au cours de deux étapes distinctes : adsorption du substrat et fixation du premier hydrogène⁽¹⁹⁾.

- Parallèle avec les diènes : Afin d'obtenir une comparaison avec les diènes, nous avons choisi des squelettes analogues

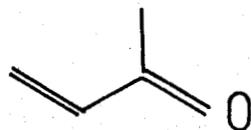
Notre étude porte donc, en phase gaz, sur l'hydrogénation des substrats suivants :



crotonaldéhyde ou buten-2 al



méthacroléine ou méthyl-2 propénal



méthyl-vinyl cétone ou méthyl-1 propénal

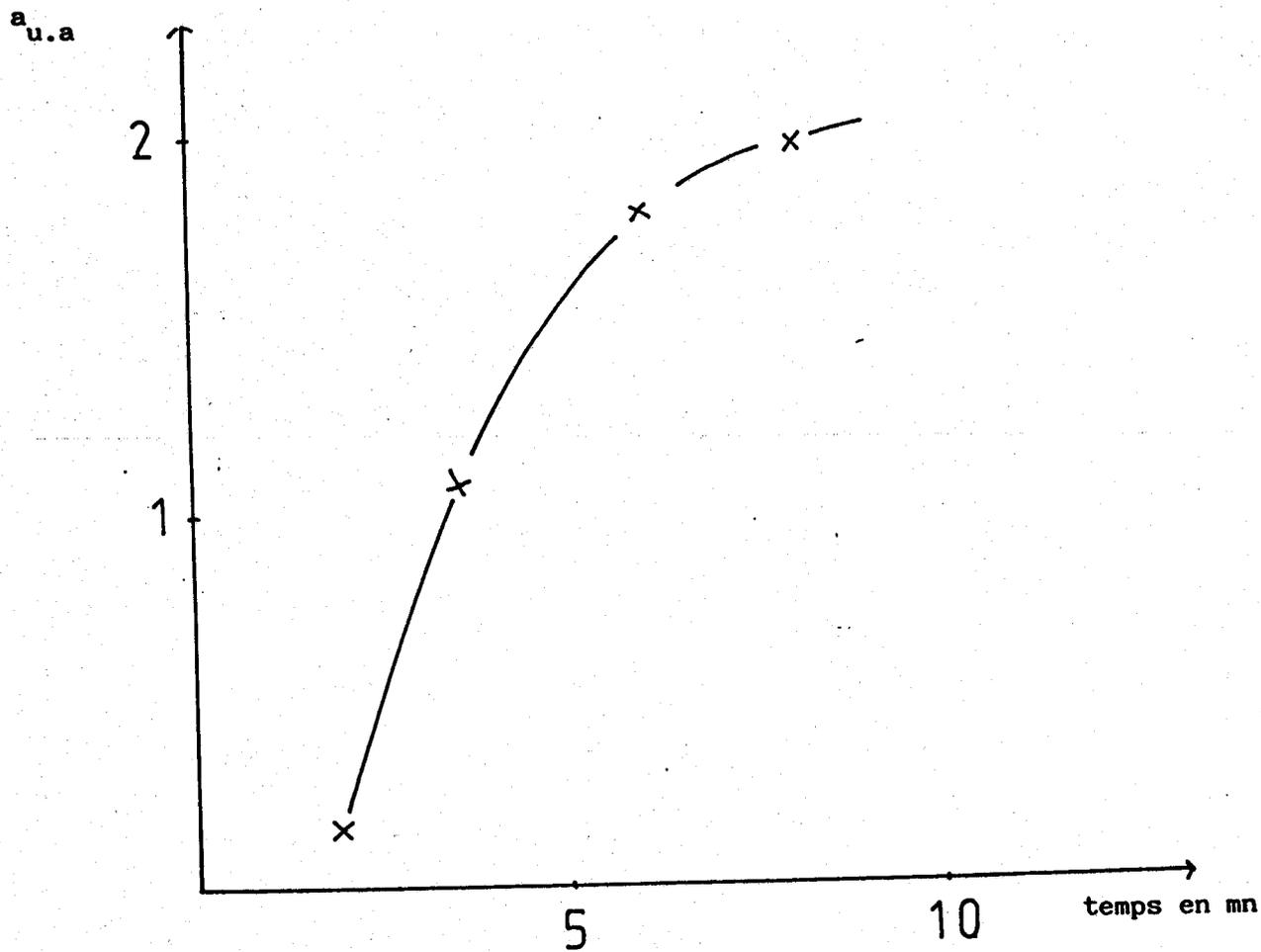
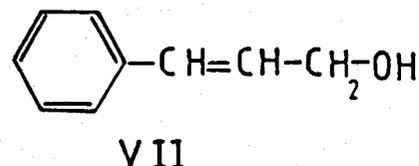
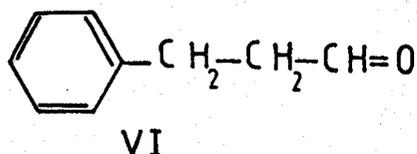
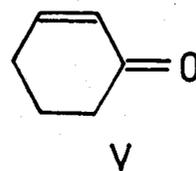
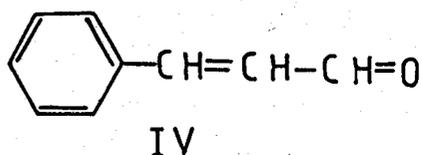


FIG. II.1

Evolution de l'activité "initiale" dans
l'hydrogénation du Méthyl-2 Propenal

$\tau < 1\%$

D'autre part, en phase liquide, le cinnamaldéhyde (IV) et la cyclohexène-2 one (V) ont été choisis car ils permettent d'étudier l'effet d'un substituant de type aromatique et l'effet d'une conformation bloquée du système conjugué. Enfin, le citral complète cette série de molécules modèles dans la mesure où ces composés sont utilisés industriellement. La sélectivité fonctionnelle de ces molécules a, en effet, fait l'objet de nombreuses études. Le résultat est fonction du catalyseur employé. En phase homogène, le citral (I) entraîne, par catalyse acide, une cyclisation rédhibitoire⁽⁷⁾. En phase hétérogène, les métaux conduisent, assez sélectivement, au citronellal (II)^(8,9,10), avec un effet promoteur des oxydes^(11,14). Le cinnamaldéhyde s'hydrogène en aldéhyde hydrocinnamique (VI) et en alcool cinnamique (VII)⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.



Toutefois, les sélectivités de ces composés ont été peu étudiées sur des oxydes mixtes de cuivre et de chrome.

III - HYDROGENATION DES COMPOSES MODELES -

A - Molécules en phase gaz -

1° - Mise en régime du catalyseur -

Les pourcentages relatifs des produits d'hydrogénation des diènes conjugués sont, en début de réaction, fonction du temps. L'activité "initiale" évolue vers une activité "stationnaire"⁽⁵⁾. Cette évolution est imposée par le solide et correspond à la mise en régime du catalyseur. Les groupes hydroxyles situés sur les sites Cu^+_{B} de surface sont labiles et

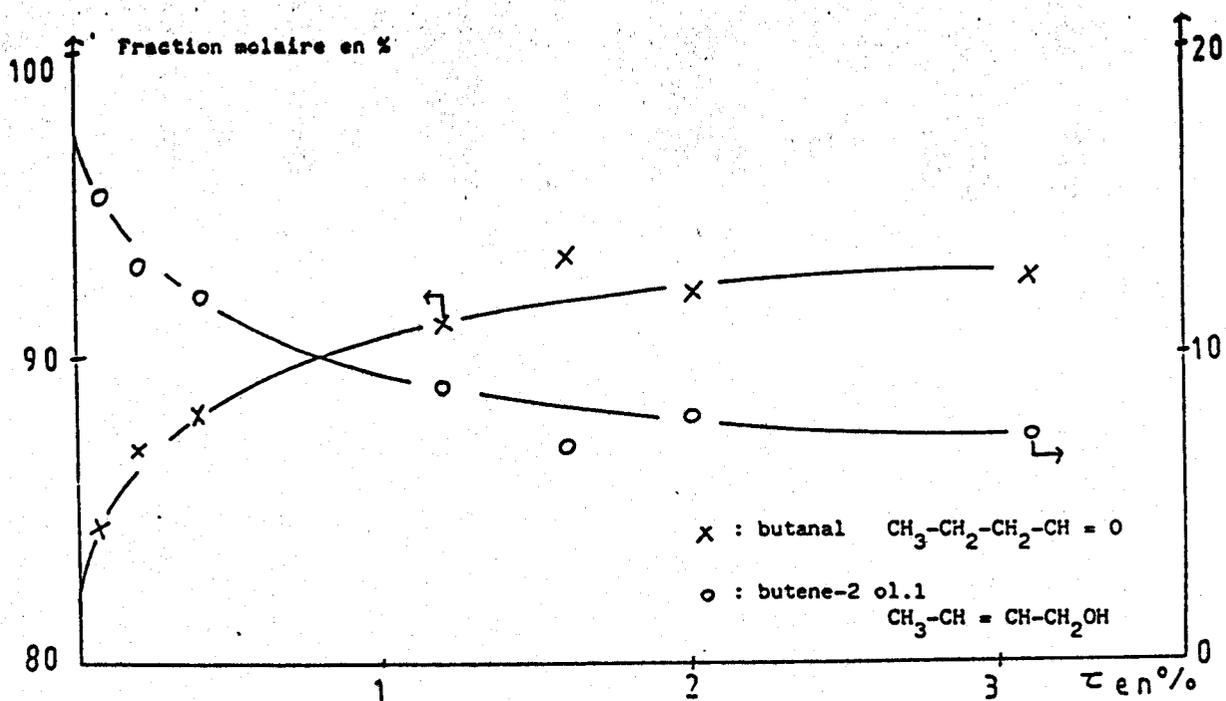


FIG. II.2

Hydrogénation du Crotonaldéhyde

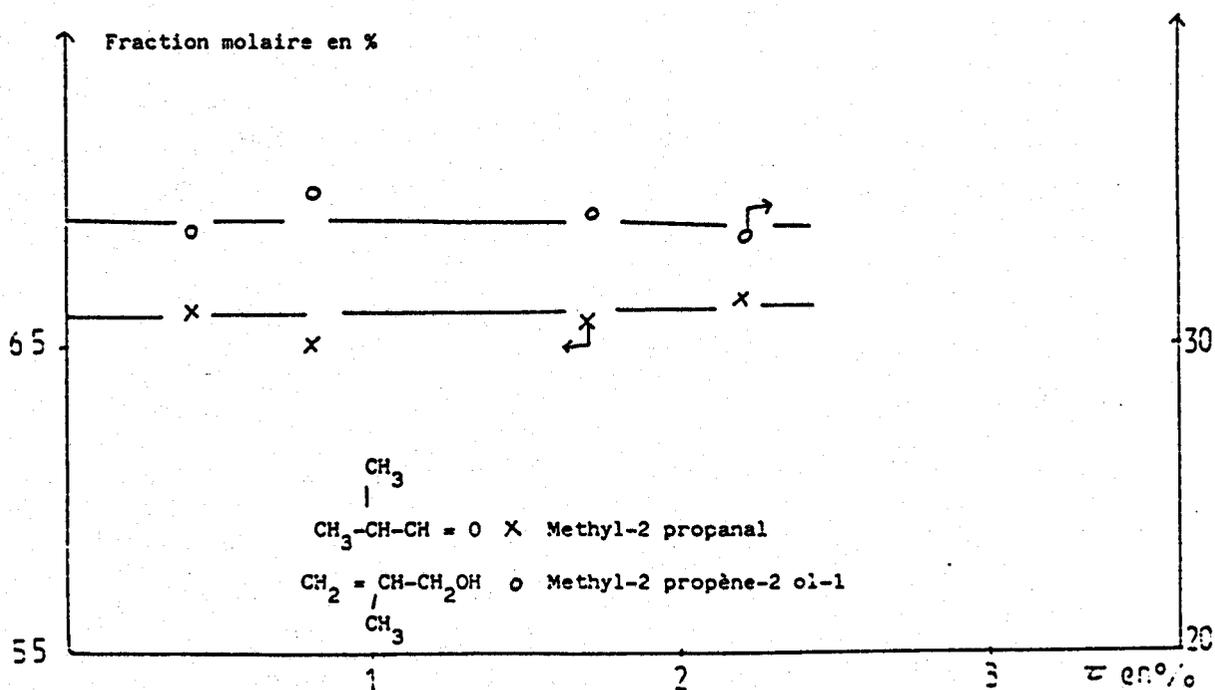


FIG. II.3

Hydrogénation du Methyl-2 propanal

facilement déplacés par le diène. L'activité en hydrogénation croît donc jusqu'à épuisement de ces groupements initialement présents dans le catalyseur pré-réduit. En ce qui concerne nos modèles, nous avons observé, pour de faibles taux de réactions une légère activation (Figure II.1), comme dans le cas des diènes⁽⁵⁾. Toutefois, pour des taux de quelques pour cent, c'est le phénomène inverse (désactivation) qui a lieu. Il semble qu'un produit primaire de l'hydrogénation du carbonyle- α insaturé, soit un "poison" du catalyseur. Ceci nous a amenés à effectuer une étude plus poussée au chapitre suivant. En dehors de cette étude spécifique, nous avons pris garde d'être toujours, quel que soit le taux de transformation, sur le palier d'activité stationnaire.

2° - Hydrogénation des composés modèles -

Sur les figures II.2, II.3 et II.4 sont respectivement représentées les évolutions des produits obtenus à partir du crotonaldéhyde, de la méthacroléine et de la méthyl-vinyl cétone. L'extrapolation à taux nul des pourcentages relatifs des produits de mono-hydrogénation du crotonaldéhyde donne 82% de butanal et 18% de butène-2 ol-1. L'aldéhyde saturé majoritaire peut provenir de l'addition-3,4 et (ou) de l'addition-1,4 ; [L'ensemble des substrats hydrogénés dans nos travaux, présentant cette même particularité, nous avons provisoirement appelé, de façon univoque, V_{x-4} l'ensemble des fractions molaires issues de ces deux voies]. L'alcool allylique provient exclusivement d'une addition-1,2. Soit, pour le crotonaldéhyde :

$$\frac{V_{x-4}}{V_{1,2}} \sim 4,5$$

La réaction d'hydrogénation de la méthacroléine donne, par extrapolation à τ nul : 66 à 70% d'isobutanal et 34 à 30% d'isobuténol, soit

$$\frac{V_{x,4}}{V_{1,2}} \sim 2 \text{ à } 2,5$$

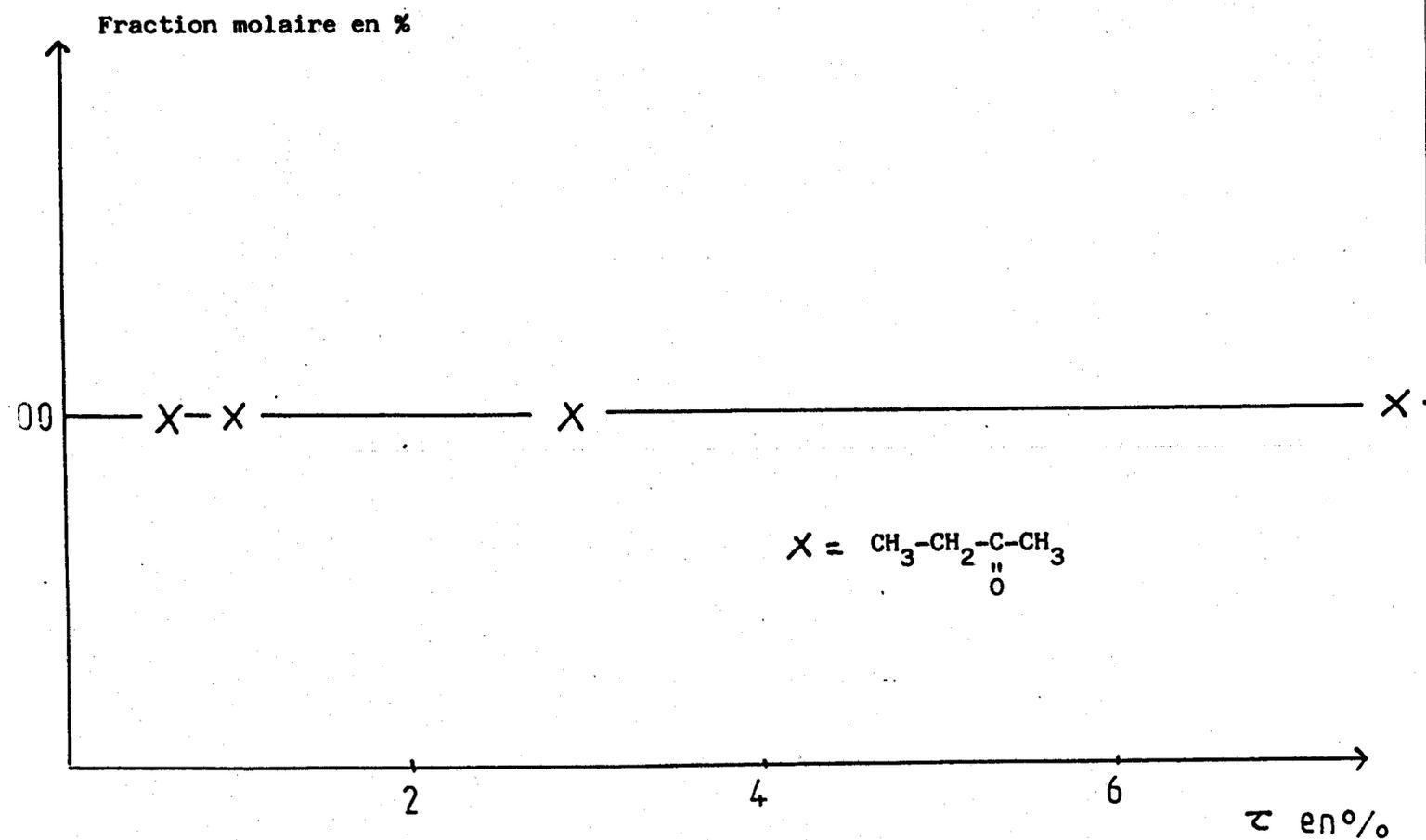


FIG. II.4

Hydrogénation de la méthyl-vinyl Cétone

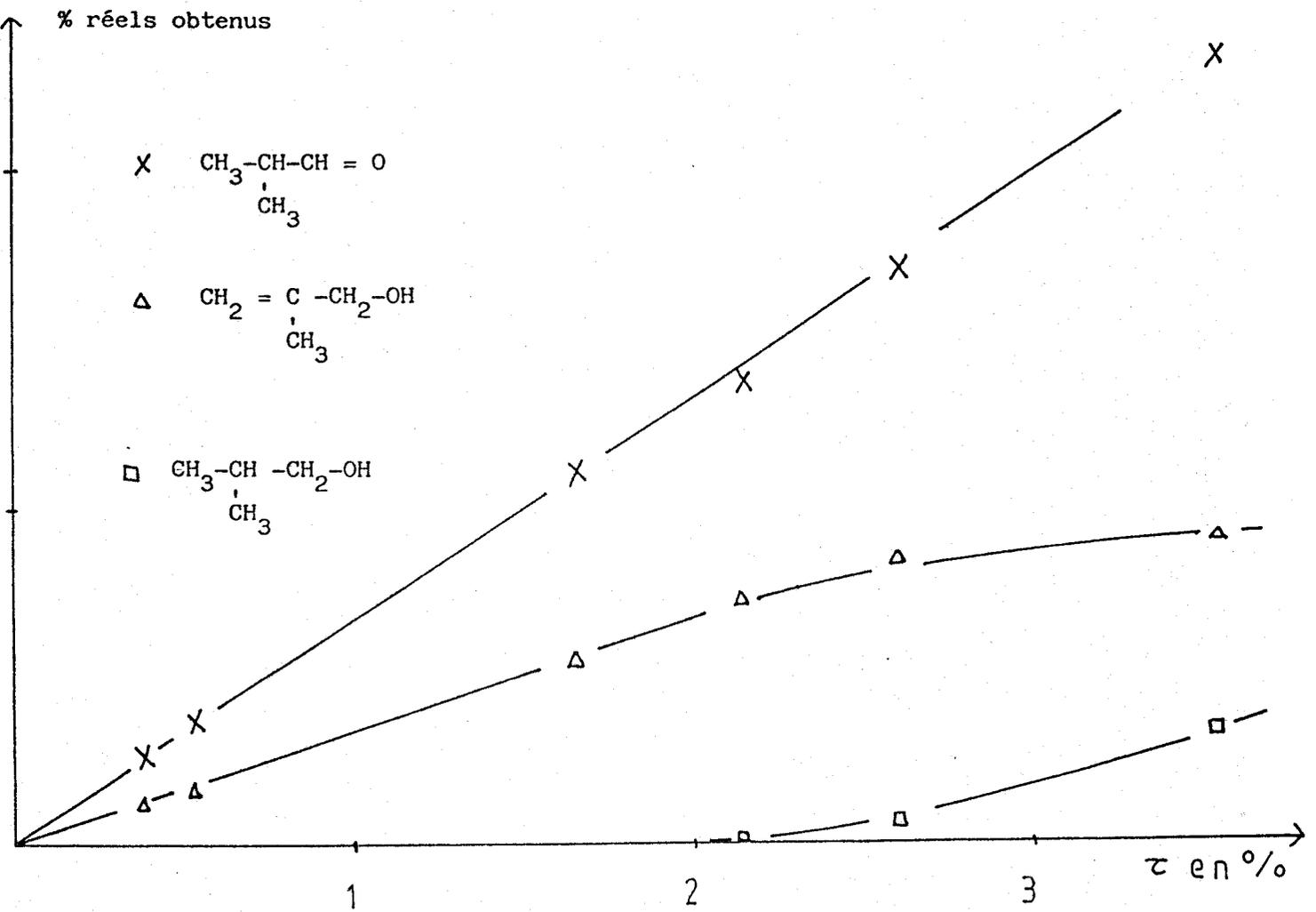


FIG. II.5

Hydrogénation du Methyl-2 propénal

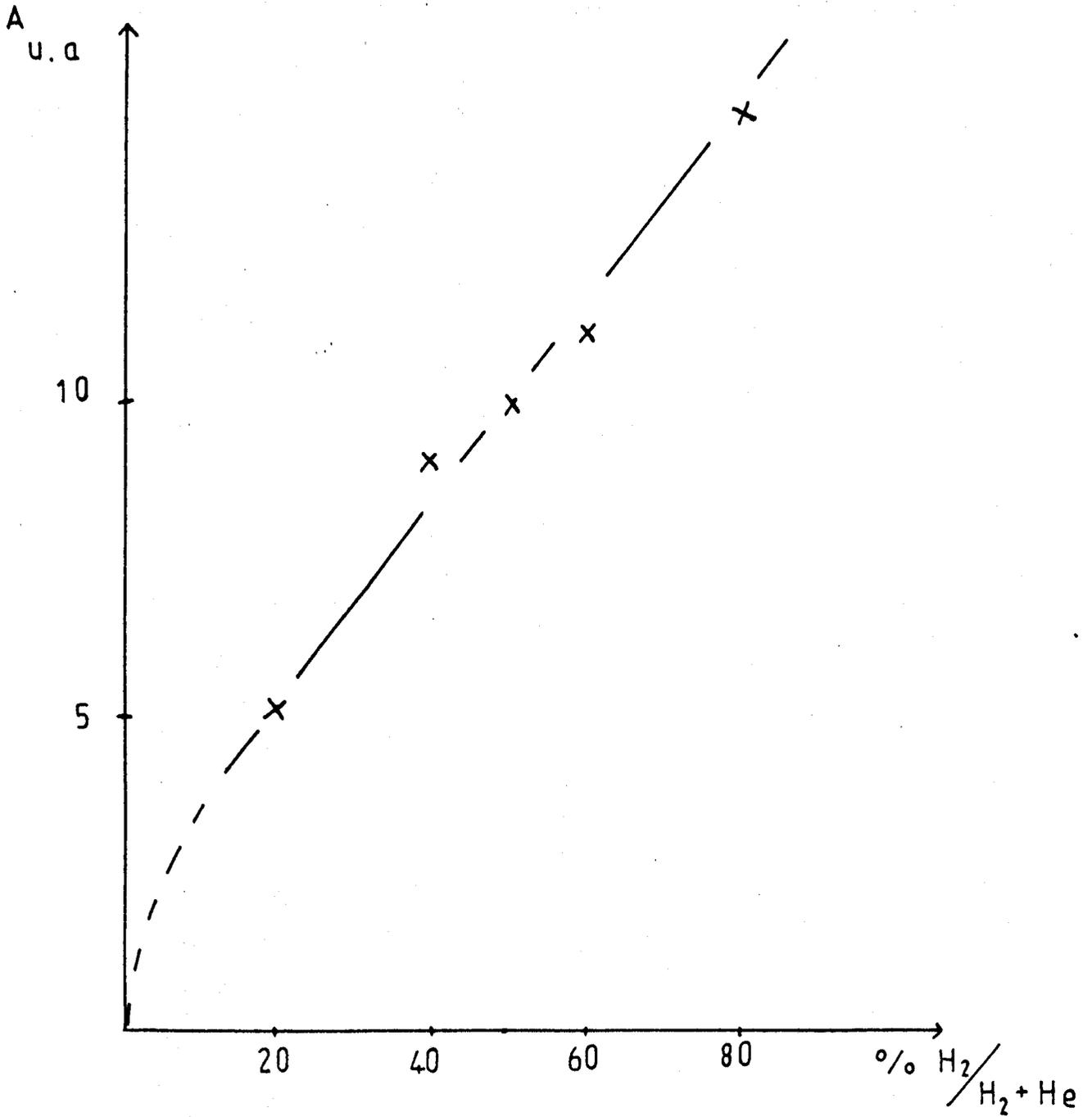


FIG. II.6

Réaction du crotonaldéhyde en fonction
de la Pression d'Hydrogène

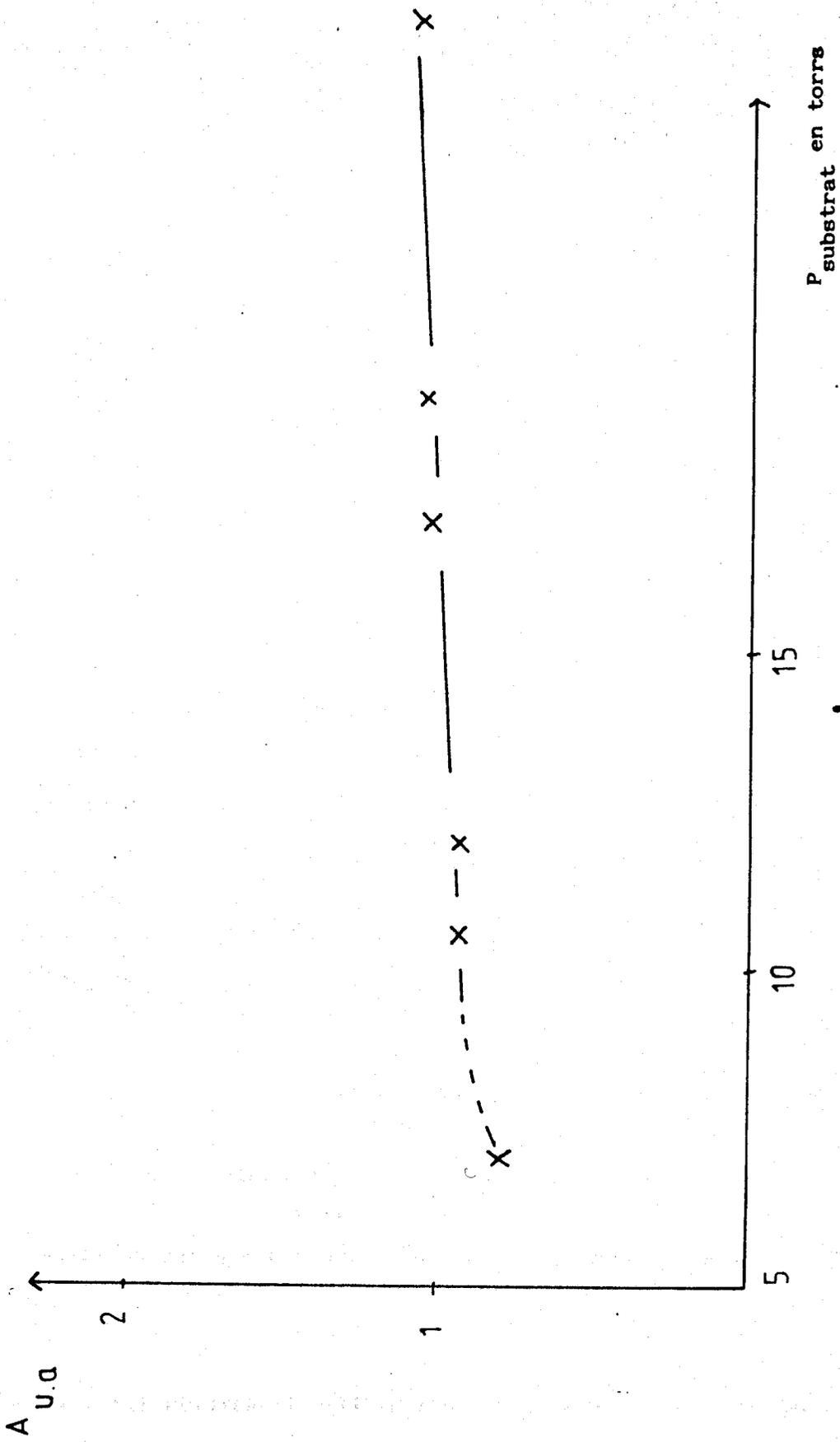


FIG. II.7

Réaction du crotonaldéhyde en fonction
de la Pression du substrat

$\frac{\text{2-methyl-1-butene} + \text{2-methyl-2-butene}}{\text{2-methyl-2-butene}} = 9$	$\frac{\text{2-methyl-3-pentenal}}{\text{2-methyl-3-pentanol}} = 8$
$\frac{\text{1-butene}}{\text{1,2-butadiene} + \text{2-butene}} \approx 2 \quad *$	$\frac{\text{2-pentenal}}{\text{2-pentanol}} = 4,5$
$\frac{\text{2-methyl-1-butene} + \text{2-methyl-2-butene}}{\text{2-methyl-2-butene}} = 0,25$	$\frac{\text{2-methyl-3-pentenal}}{\text{2-methyl-3-pentanol}} = 2$

TABEAU II.2

Comparaison des rapports d'hydrogénation $\frac{v_{x,4}}{v_{1,2}}$ à τ nul de diènes conjugués (réf. 5) et de carbonyles - α β éthyléniques à squelettes identiques - ♦ gaz

* Valeur approximative dans la mesure où on a négligé l'addition-1,4 généralement faible sur les diènes conjugués.

Le comportement de la méthyl-vinyl cétone diffère notablement des deux composés précédents. La méthyl-éthyl cétone est l'unique produit de mono-hydrogénation :

$$\frac{V_{x,4}}{V_{1,2}} = \infty$$

La sélectivité mono-dihydrogénation est de 100% pour les faibles valeurs des taux de conversion. Toutefois, dans certains cas, l'alcool saturé apparaît précocement comme produit secondaire de la réaction, comme le montre l'hydrogénation de la méthacroléine (Figure II.5).

3° - Ordre par rapport aux réactifs -

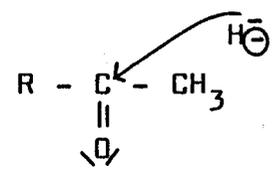
La figure II.6 montre que dans l'hydrogénation du crotonaldéhyde, nous avons trouvé un ordre par rapport à l'hydrogène proche de 0,6. Cet ordre, différent de 1, peu habituel dans de telles réactions⁽⁵⁾, trouvera son explication dans les paragraphes ultérieurs. L'ordre par rapport au substrat est logique et peu différent de 0 (Figure II.7).

4° - Sélectivité fonctionnelle - Comparaison avec les diènes -

L'analyse des résultats obtenus par mono-hydrogénation montre que cette sélectivité varie avec la structure du substrat et que l'évolution du rapport $V_{x,4}/V_{1,2}$ est similaire à celle observée sur les diènes⁽⁵⁾ (Tableau II.2). Nos modèles présentent l'avantage de permettre la distinction entre addition-1,4 et addition-3,4. Le sens identique des évolutions suggère que les effets stériques et électroniques aient des conséquences analogues dans les deux cas. Toutefois, il ne faut pas oublier que la présence de l'hétéroatome entraîne une polarisation plus importante dans la molécule, ce qui permet d'expliquer les écarts plus accentués pour nos modèles. L'examen des résultats obtenus en corrélation avec la structure de chaque substrat suggère trois remarques :

- La parfaite sélectivité fonctionnelle dans la mono-hydrogénation de la méthyl-vinyl cétone fait ressortir l'importance de l'encombrement stérique dans l'addition-1,2. Cet encombrement prend le pas sur les effets électroniques (effet inducteur des substituants du carbone fonctionnel en n° 2, effet mésomère du chromophore $\geq C = O$).

SIMONIKOVA⁽¹⁸⁾ montre que, dans le cas où l'adsorption d'une cétone est la phase lente, l'activité de l'hydrogénation augmente avec les effets donneurs des chaînes par accroissement du pourcentage ionique de la liaison $\pi C=O$. Le rôle prépondérant de l'encombrement stérique est plutôt le fait d'une attaque lente d'un hydrogène négatif (addition nucléophile) sur le carbone encombré :



Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour les diènes par DAAGE⁽⁵⁾ : l'attaque d'un hydrure sur un C_{sp^2} constitue la phase lente de la cinétique d'hydrogénation des dioléfines. Il semble qu'il en soit de même pour les carbonyles- α, β éthyléniques. L'effet stérique, réputé particulièrement sensible sur les catalyseurs cuivre supporté⁽¹⁹⁾, demeure prioritaire devant les effets électroniques simples.

- La similitude des rapports d'hydrogénation en -x,4 et -1,2 du crotonaldéhyde et de la méthacroléine, respectivement 4,5 et 2, ainsi que la prépondérance de l'effet stérique sur les effets électroniques simples précédemment démontrée, impliquent une faible probabilité d'attaque du H^- sur le carbone en position n° 3.

La présence en position 1 d'un hétéroatome, davantage électronégatif que le carbone, rend cette hypothèse tout à fait vraisemblable. Le carbone en position n°4

possède certainement un caractère positif plus conséquent que son voisin hybridé sp^2 . L'attaque initiale de l'hydrure se fait préférentiellement sur les carbones en positions 2 et 4.

- La présence d'un groupe méthyle sur le carbone n°4 (cas du crotonaldéhyde) ne paraît pas gênante : le rapport $V_{x,4}/V_{1,2}$ reste plus élevé pour cette molécule que pour la méthacroléine.

Ce résultat n'est pas en contradiction avec nos conclusions précédentes. MASCLET⁽²⁰⁾ a mis en évidence l'extrême importance de la délocalisation par conjugaison dans l'hydrogénation de diènes conjugués. DAAGE⁽⁵⁾ a également montré que, dans de tels cas, l'effet électronique est plus important que la gêne stérique. Il est probable que cette hiérarchie est davantage marquée encore dans les carbonyles- α,β éthyléniques. Le faible encombrement stérique situé sur ce Csp^2 n°4 du crotonaldéhyde (un seul substituant) est largement compensé par l'importante conjugaison des électrons π .

B - Hydrogénation en phase liquide -

1° - Hydrogénation du cinnamaldéhyde, du citral et de la cyclohexène-one -

Les faibles tensions de vapeur des molécules plus lourdes, permettant une généralisation des résultats précédents, imposent de travailler en phase liquide. CERVENY⁽²¹⁾ a parfaitement cerné les problèmes que pose l'hydrogénation en phase liquide et a mis au point une procédure à adopter afin d'être certain de mesurer les vitesses des actes catalytiques. Ce type d'hydrogénation permet de suivre l'évolution des produits sur la totalité des taux de réaction. La composition du mélange réactionnel en fonction de cette évolution est représentée sur les figures II.8 et II.9 pour le citral et le cinnamaldéhyde.

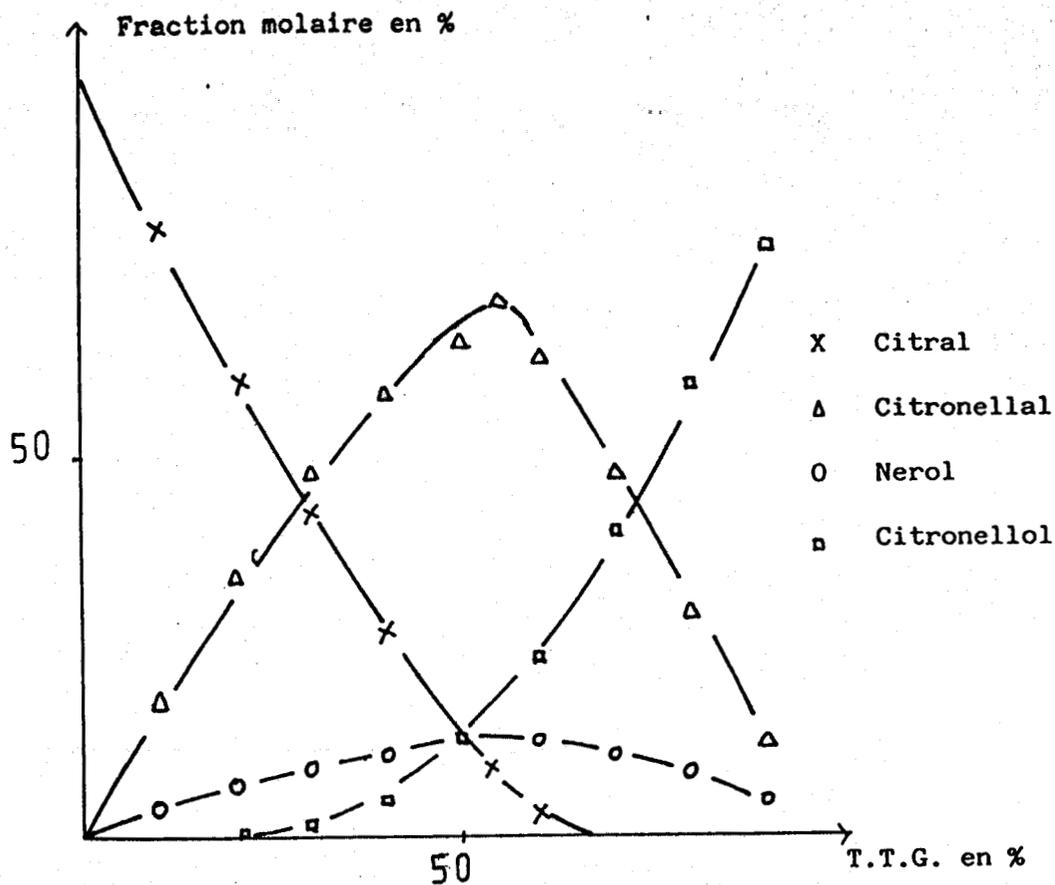


FIG. II.8

Hydrogénation du Citral
 φ liquide 140°C - P atm

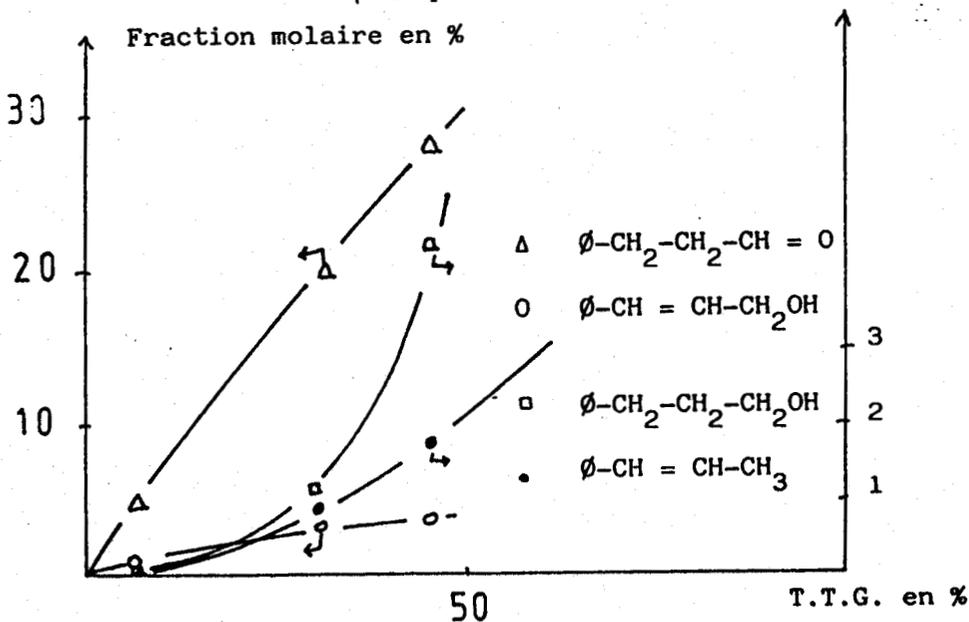


FIG. II.9

Hydrogénation de l'aldehyde Cinnamique

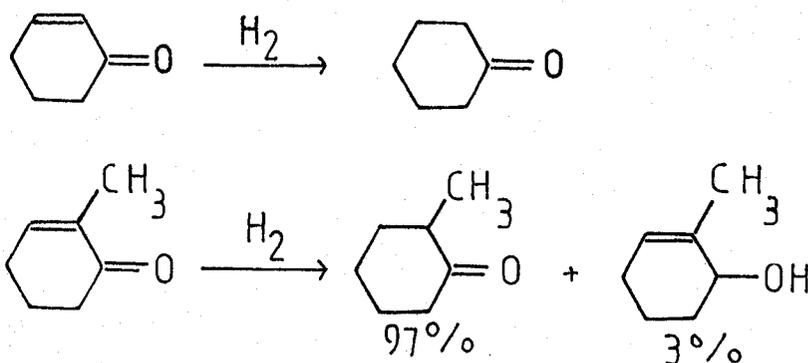
φ liquide 140°C - P atm

On remarque sur ces figures l'apparition précoce de produits secondaires de di-hydrogénation et de réaction de désoxygénation -alcool saturé et hydrocarbures aromatiques- confirmant la faible sélectivité mono-dihydrogénation des carbonyles- α, β éthyléniques. Les tangentes à l'origine nous permettent toutefois d'avoir accès au rapport de compétition $V_{x,4}/V_{1,2}$ du citral et du cinnamaldéhyde, soit 5 et 5 à 6 respectivement. L'arrivée très prématurée de produits secondaires est typique du cinnamaldéhyde (SABADIE et Coll.⁽¹⁶⁾ l'ont également observée sur catalyseurs au palladium) et rend délicat l'accès au rapport $V_{x,4}/V_{1,2}$. La cyclohexène-2 one, comme précédemment la méthyl-vinyl cétone, produit uniquement la cétone saturée correspondante par mono-hydrogénation;

Les résultats obtenus sur ces molécules plus complexes sont en bon accord avec ceux obtenus en phase gaz comme le montre le tableau comparatif (tableau II.3).

- La cyclohexène-2 one a un comportement identique à celui de la méthyl-vinyl cétone. L'introduction d'un groupe alkyle en position C₂ crée un encombrement tel sur cette position que le caractère positif de ce carbone semble totalement masqué.

GENESTE et Coll.⁽²²⁾ obtiennent le même type de résultat sur Pd supporté sur silice :



La 2-cyclohexénone s'hydrogène exclusivement en cyclohexanone. Seul le greffage d'un méthyle en C₂ fait apparaître quelques pour cent d'addition-1,2 en perturbant vraisemblablement la conjugaison de l'ensemble.

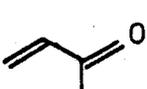
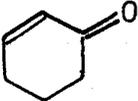
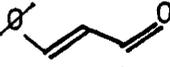
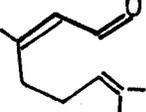
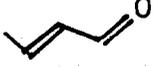
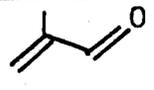
Modèle						
$\frac{V_{x,4}}{V_{-1,2}}$	∞	∞	5 à 6	5	4,5	2

TABLEAU II.3

Rapports d'hydrogénation -x,4 et -1,2

à τ nul pour différents substrats

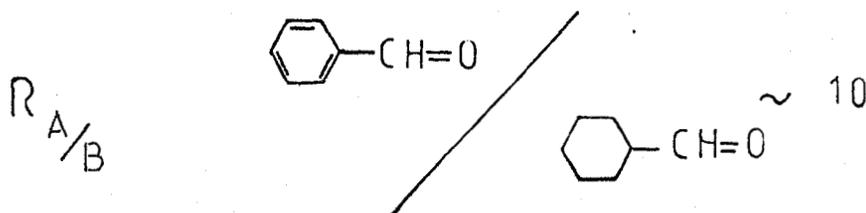
- Le peu d'influence qu'a l'introduction du groupe méthyle en position C₄ confirme la prépondérance de la conjugaison par rapport à l'encombrement stérique sur ce carbone.

- Le squelette propenal $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ permet une délocalisation importante des électrons π . Les moments dipolaires de la fonction carbonyle sont, en phase gaz, respectivement 2,73 Debyes et 3,04 pour le propanal et l'acroléine. L'attaque de l'hydrure sur le C n° 4 se fait d'autant plus que la conjugaison est accentuée [noyau \emptyset - (cinnamaldéhyde) davantage donneur par effet inducteur que le groupe isopropylique $\begin{matrix} \text{C} \\ | \\ \text{C} > \text{C} \end{matrix}$ - (citra) et que le groupe méthylique C- (crotonaldéhyde)].

Il ressort donc que la quantité de carbonyle saturé obtenu par hydrogénation-1,4 augmente avec l'intensité de la mésomérie sur l'ensemble de la molécule. Il est fort probable, par conséquent, que l'addition-1,4 en constitue la principale composante. Il est connu, par ailleurs, qu'en phase homogène, les aldéhydes- α, β éthyléniques et plus encore les cétones du même type subissent, de la part d'adducts nucléophiles, tels H-OH, RO-H, $>\text{N}-\text{H}$, des additions-1,4⁽²³⁾.

2° - Influence de la conjugaison dans l'addition-1,2

A l'inverse des monoènes, les dérivés carbonylés peuvent s'hydrogéner sous conditions relativement douces. Nous avons donc mis en compétition deux substrats ne pouvant donner lieu qu'à de l'hydrogénation-1,2, mais dont l'un est fortement conjugué et l'autre pas du tout. La figure II.10 montre que le rapport d'hydrogénation en compétition du benzaldéhyde et du formyl-cyclohexane est de l'ordre de 10 :



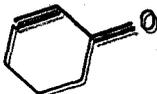
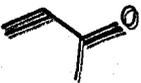
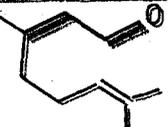
MODELE	EFFET SUR LA CONJUGAISON	EFFET INDUCTEUR SUR		ENCOMBREMENT STERIQUE SUR		TOTAL	$\frac{V_{1,4}}{V_{1,2}}$
		C ₄	C ₂	C ₄	C ₂		
	+++	+	-	-	++++	+ 6	∞
	++	o	-	o	++++	+ 5	∞
	+++	+	o	-	o	+ 3	5 à 6
	+++	++	o	--	o	+ 3	5
	+++	+	o	-	o	+ 3	4,5
	+	o	o	o	o	+ 1	2

TABLEAU II.4

Somme des effets positifs et négatifs favorisant l'addition -1,4

Cette valeur élevée du $R_{A/B}$ confirme que :

- La conjugaison joue un rôle non négligeable, même dans l'activité d'hydrogénation-1,2.
- L'effet mésomère simple est largement inférieur à la délocalisation sur plusieurs liaisons π .

C - CONCLUSION SUR L'HYDROGENATION -

La comparaison des rapports de vitesse d'hydrogénation à faible taux pour toute une série de modèles a permis de montrer que différents effets interviennent sur la sélectivité fonctionnelle.

Ces effets sont directement liés à la structure du substrat et correspondent à la séquence :

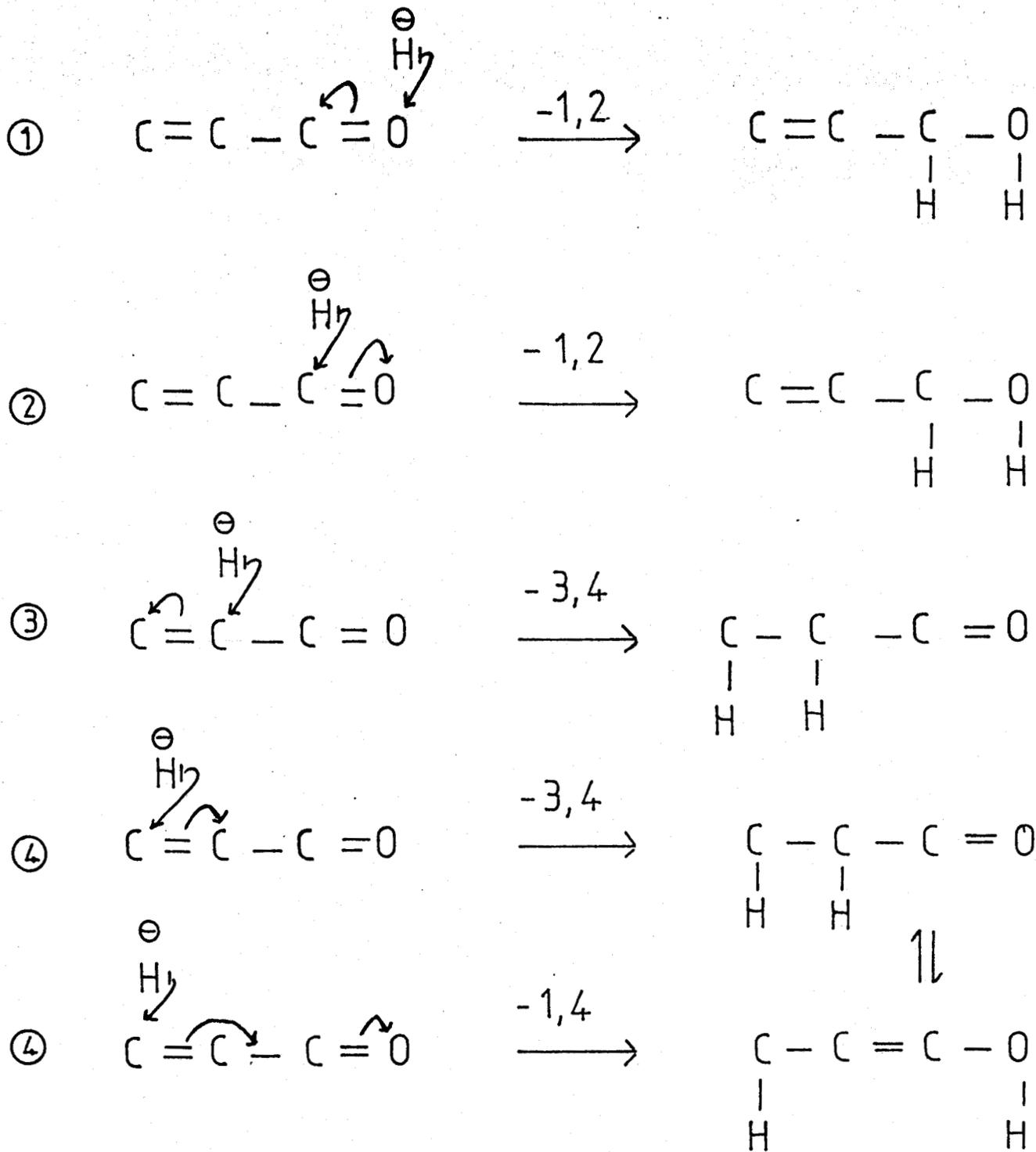
Encombrement C_2 \gg Conjugaison \gg Encombrement C_4 \gg Effect inductif

En associant respectivement des coefficients 4, 3, 2 et 1 et en modulant le coefficient relatif à la conjugaison, nous avons construit un tableau permettant de visualiser l'ensemble de ces effets et de les généraliser (Tableau II.4). La séquence proposée pour expliquer les résultats obtenus, voisine de celle observée avec les diènes⁽⁵⁾, confirme également la nature négative de l'hydrogène se fixant en premier (hydrure H^{\ominus}), dans la mesure où de tels effets sont caractéristiques de réactions nucléophiles.

IV - NATURE DES INTERMEDIAIRES - MECANISMES REACTIONNELS -

La fixation initiale de l'hydrure peut, en théorie, s'effectuer sur 4 positions. Le schéma II.1 résume ces différentes possibilités :

- L'attaque en position 1 est incompatible avec la forte polarisation de la liaison $>C = O$ de la



SCHEMA II.1

Possibilités d'attaques initiales de l'hydrure et résultat de monohydrogénation des carbonyles - α β éthyléniques

molécule, Polarisation due à l'hétéroatome fortement électronégatif.

- L'attaque en position 3, en partie pour la même raison que ci-dessus, mais aussi à cause de la faible incidence qu'a le greffage d'un groupe méthyle sur cette position, paraît être négligeable.

Les carbones, sièges préférentiels de l'attaque du H^- , sont donc en position 2 et 4.

- L'attaque en 2 est :

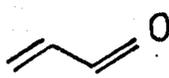
- . favorisée par une conjugaison affaiblie,
- . défavorisée par un encombrement stérique localisé sur cette position.

- L'attaque en 4 est :

- . favorisée par la conjugaison la plus importante possible. Si cette attaque initiale peut conduire à une addition globale -3,4 ou -1,4, nous avons montré, dans le précédent paragraphe, que cette dernière est vraisemblablement prépondérante ; elle a, de plus, le mérite d'être cohérente avec les résultats obtenus par GERMAIN⁽²⁾ et avec ceux observés par SEMMELHACK et Coll.⁽²⁴⁾ en phase homogène avec des hydrures de cuivre.

A - NATURE DES INTERMÉDIAIRES -

ADJAKLY⁽⁴⁾ et, après lui, DEMARCQ⁽²⁵⁾ ont été les premiers à postuler des intermédiaires anioniques dans les mécanismes réactionnels. Antérieurement à la connaissance de la fixation initiale d'un hydrure, ces auteurs proposaient la formation d'un anion pentadiényle par extraction d'un proton sur la molécule de départ. DAAGE⁽⁵⁾ a montré que les anions proviennent en réalité de l'attaque d'un H^- . Les intermédiaires réactionnels sont résumés dans le tableau II.5 ; les plus vraisemblables sont : les complexes σ (énolates covalents et localisés), les complexes π (énolates délocalisés : covalents ou

MOLECULE INITIALE SUPPOSEE = 

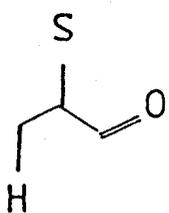
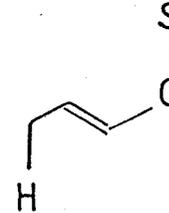
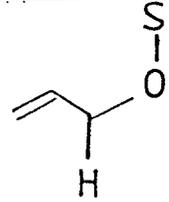
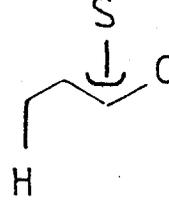
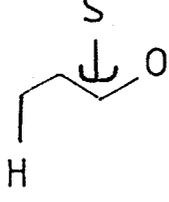
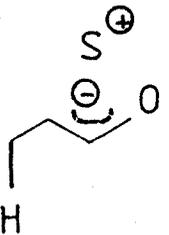
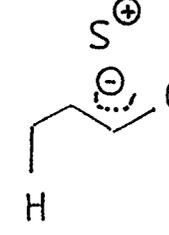
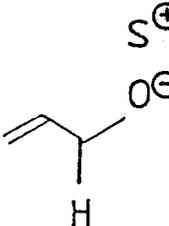
ADDITION INTERMEDIAIRE	Addition -3,4	Addition -1,4	Addition -1,2
Enolate covalent			
σ - alcoolate α éthylénique			
Enolate délocalisé covalent			
anion π - enolate délocalisé			
alcoolate α éthylénique ionique			

TABLEAU II.5

Intermédiaires possibles dans l'hydrogénation du modèle propenal.

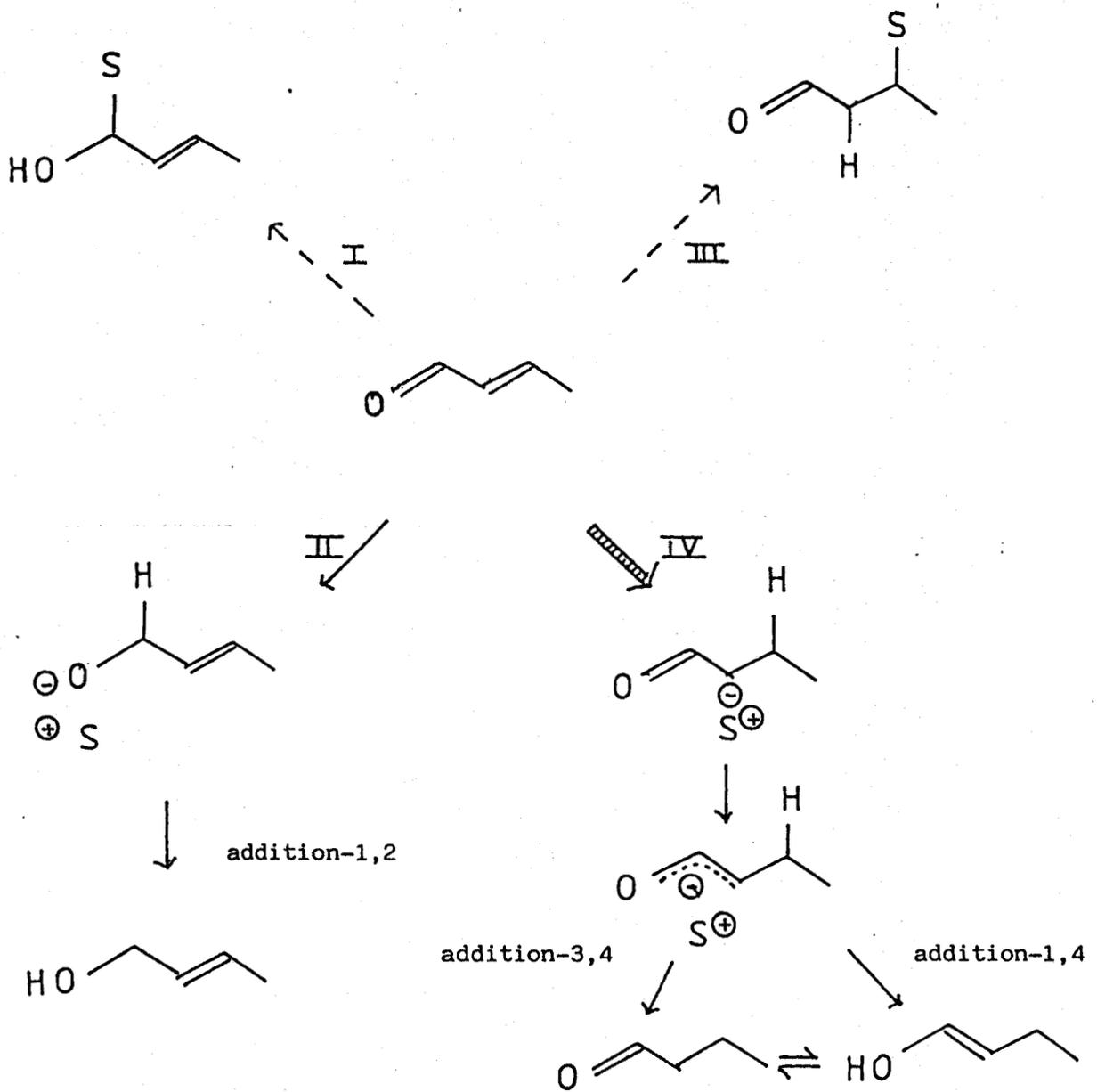
ioniques) et l'alcoolate allylique ionique associé à son contre-ion.

En ce qui concerne les diènes, dans les mécanismes proposés sur les oxydes, une interconversion σ -allyl \rightarrow π -allyl est utilisée. De plus, le choix entre les intermédiaires ioniques ou non-ioniques ne peut être fait à priori. TANAKA⁽²⁶⁾ pense que, sur ces catalyseurs oxydes, les espèces ioniques sont le résultat d'une hydrogénation contrôlée par la basicité ou l'acidité de la surface, tandis que la formation d'espèces non-ioniques nécessite une structure spécifique du site catalytique. Toutefois, dans le cas des diènes, il a été montré que, sur les catalyseurs Cu-Cr-O à sites d'hydrogénation bien spécifiques, les intermédiaires sont des carbanions allyliques⁽⁵⁾. La nature nucléophile marquée de l'oxygène dans les modèles que nous avons utilisés laisse penser que les intermédiaires sont, eux aussi, de type anionique. La faible valeur des chaleurs d'adsorption des gaz simples sur cuivre (< 10 Kcal.⁽²⁷⁾), enfin, suggère également des interactions de type ionique plutôt que la formation de liaison à caractère covalent accentué. Il est raisonnable de penser que les anions énolates (addition-1,4) et alcoolate (addition-1,2) sont les intermédiaires les plus probables. La plus grande stabilité de la forme alcoolate vinylique par rapport au carbanion étant peut-être l'explication de la plus grande importance de l'addition -1,4 par rapport à la -3,4.

B - MECANISMES REACTIONNELS -

Avant de discuter les schémas réactionnels des différents substrats, il faut rappeler brièvement les deux effets importants susceptibles d'entraîner des modifications de la sélectivité :

- Effet stérique du groupe méthyle : cet effet est généralement important sur catalyseurs oxydes et même prépondérant dans les réactions nucléophiles⁽²⁰⁾.
- Effet inducteur du groupe méthyle : cet effet provoque une modification de la densité électronique des doubles liaisons par conjugaison directe entre



SCHEMA II.2

Mécanisme réactionnel du crotonaldéhyde

deux orbitales π , par hyperconjugaison entre l'orbitale π , C=C ou C=O, des atomes de carbone portant le substituant et les orbitales "pseudo- π " de celui-ci, et par homoconjugaison entre l'orbitale π localisée sur les atomes non substitués et le substituant, l'importance décroissant dans l'ordre des effets décrits (20).

Les schémas réactionnels sont présentés et discutés tour à tour. Toutefois, la voie I improbable et la voie III négligeable n'apparaissent que pour mémoire sur le schéma relatif au crotonaldéhyde.

1° - Schéma réactionnel du crotonaldéhyde -

Le schéma II.2 représente les différentes voies d'hydrogénation du crotonaldéhyde. Les formes SYN et ANTI du trans crotonaldéhyde, conduisant aux mêmes produits finals, nous n'avons pas voulu introduire cette notion supplémentaire.

La voie IV est doublement favorisée :

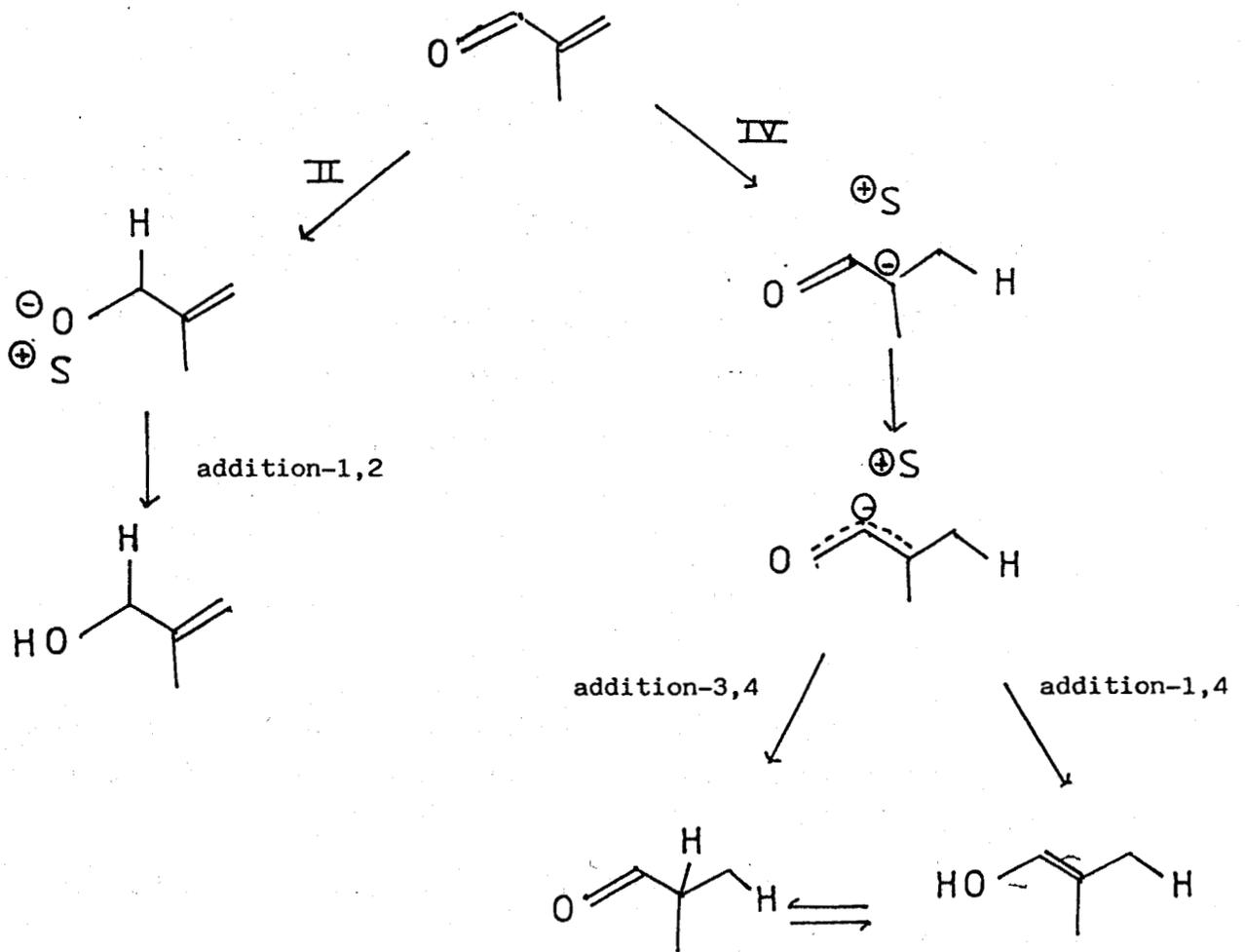
- . Conjugaison de la molécule initiale conférant au carbone n° 4 une charge positive supérieure à celle en C₂.
- . L'intermédiaire obtenu est lui-même conjugué (parallèle au π -allyl).

Ces effets électroniques compensent notablement la faible gêne stérique ressentie dans la première étape du mécanisme.

La voie II, non négligeable, justifie l'obtention de l'alcool allylique.

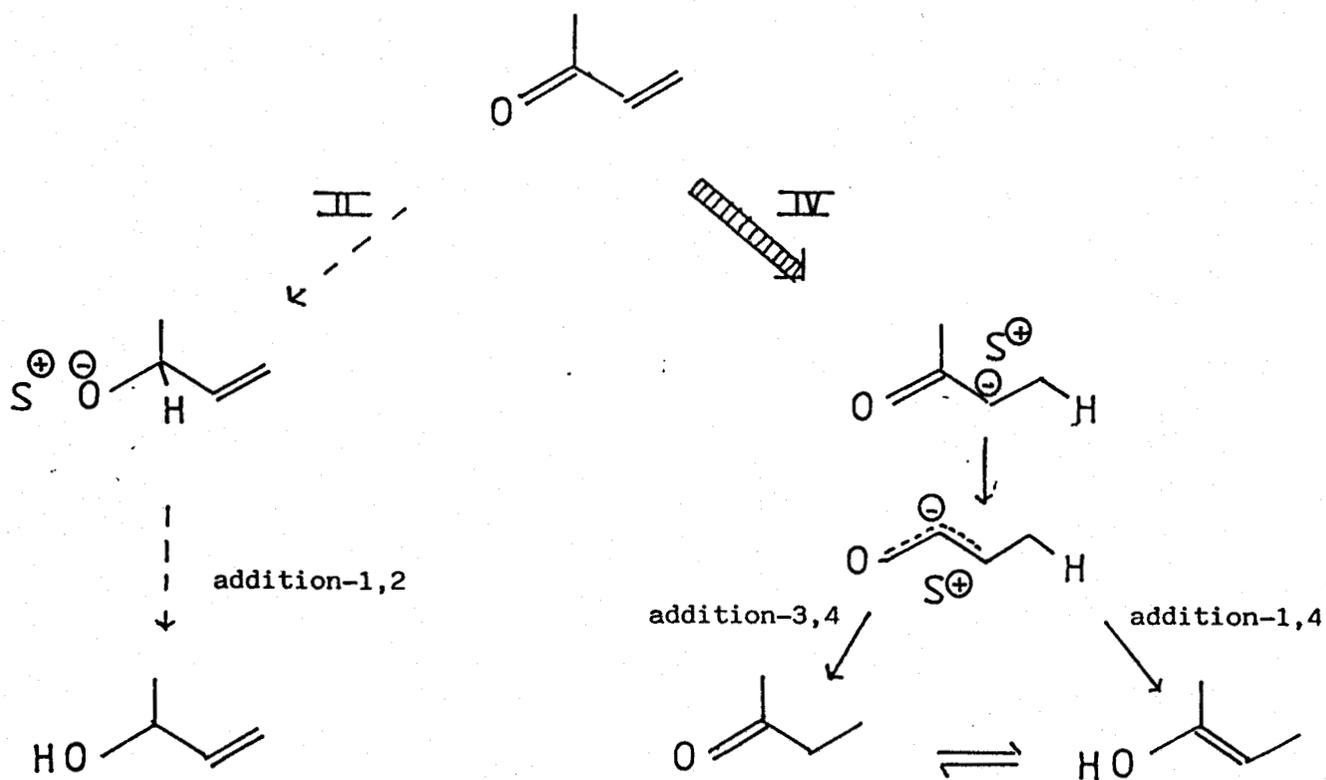
2° - Schéma réactionnel de la méthacroléine -

On voit, sur le schéma II.3, que l'effet donneur du méthyle sur le carbone en position 3 affaiblit la conjugaison globale de la molécule et diminue le rapport $V_{-1,4}/V_{-1,2}$. La présence de l'oxygène, élément fortement électronégatif, empêche cependant ce rapport de devenir inférieur à l'unité, comme



SCHEMA II.3

Mécanisme réactionnel de la Méthacroléine



SCHEMA II.4

Mécanisme réactionnel de la Méthyl-vinyl Cétone

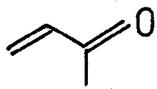
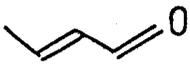
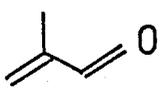
Modèle	T.T.G.	% -X,4	% -1,2	% Di Hy- drogénation	S %
	58	55	0	3	94,8
	49	44	1	4	91,8
	56	27,5	6	22,5	60

TABLEAU II.6

Sélectivité mono-dihydrogénation de substrat
en phase gaz à T.T.G. moyen

cela est observé chez les diènes⁽⁵⁾.

3° - Schéma réactionnel de la méthyl-vinyl cétone -

La présence du substituant méthyle sur le carbone en position 2 bloque totalement la voie II (schéma II.4). Les effets électroniques chargeant positivement ce carbone ne suffisent pas à contrebalancer l'encombrement stérique. La voie IV est la "voie royale", ce qui est en parfait accord avec les additions nucléophiles observées chez les cétones- α, β éthyléniques⁽²³⁾ en phase homogène.

V - SELECTIVITE MOND-DIHYDROGENATION - EMPOISONNEMENT DU

CATALYSEUR -

A - Sélectivité mono-dihydrogénation -

A l'inverse de ce qui est observé chez les diènes conjugués, la sélectivité mono-dihydrogénation des carbonylés- α, β éthyléniques est médiocre. Des produits de dihydrogénation apparaissent rapidement en phase gaz (Figure II.5) et en phase liquide (Figures II.7 et II.8). Le tableau II.6 reprend la distribution obtenue pour les différents modèles à des taux de transformation global (T.T.G.) voisins de 50%. Il est remarquable de constater, qu'en phase gaz, ces produits dihydrogénés sont en quantité d'autant plus élevée (S_{mono} d'autant plus faible) que le rapport V_{1-4}/V_{1-2} est petit. Ceci implique que l'alcool allylique, issu de l'addition -1,2 soit responsable, en partie, de cette mauvaise sélectivité.

Si l'excellente sélectivité des diènes conjugués [$S > 95\%$ jusqu'à des taux proches de 80%⁽⁵⁾] s'explique par un rapport des constantes d'adsorption : $k_{\text{diène conjugué}}/k_{\text{monoène}}$ très élevé; pour les carbonylés- α, β éthyléniques, les résultats obtenus à partir des modèles oxygénés suggèrent que le rapport $k_{\text{C=C-C=O}}/k_{\text{C=C-C-OH}}$ soit proche de l'unité. L'alcool allylique de ce point de vue, se rapprocherait davantage des composés di-insaturés conjugués. Nous avons, par conséquent, effectué une réaction en compétition directe de l'hydrogénation du citral et du nérol, l'alcool allylique correspondant.

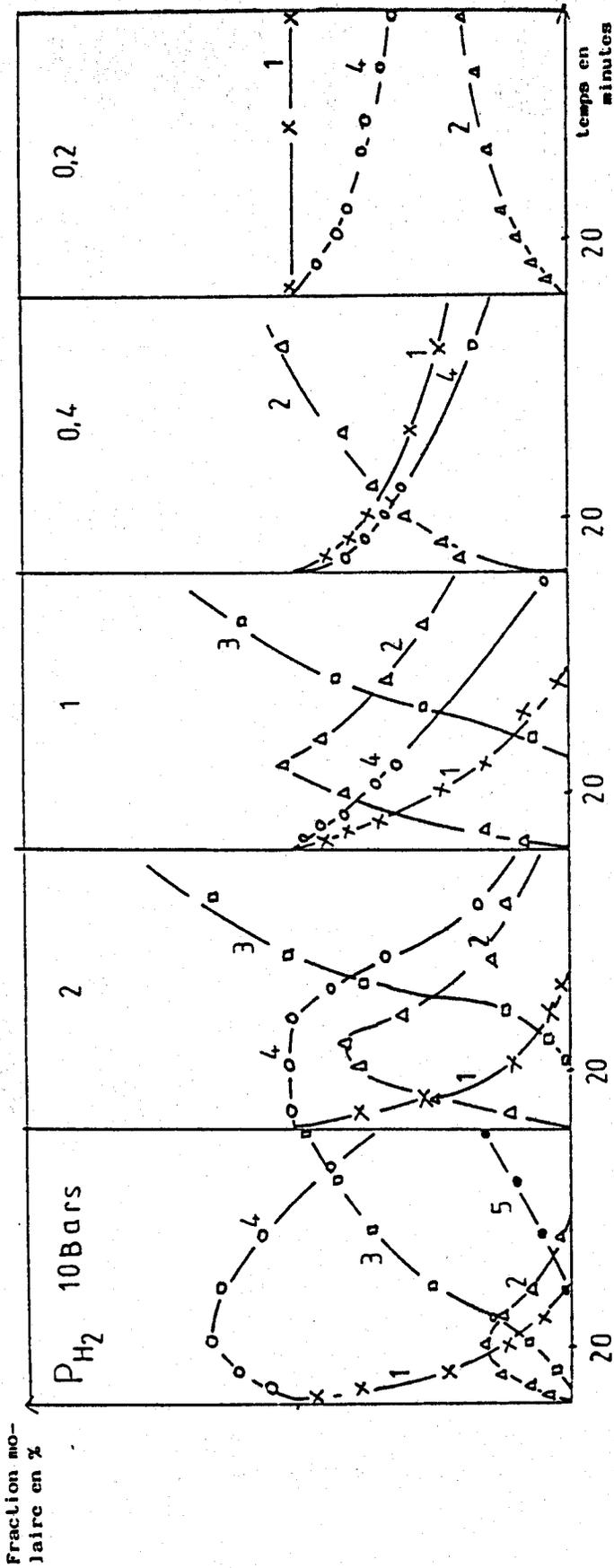
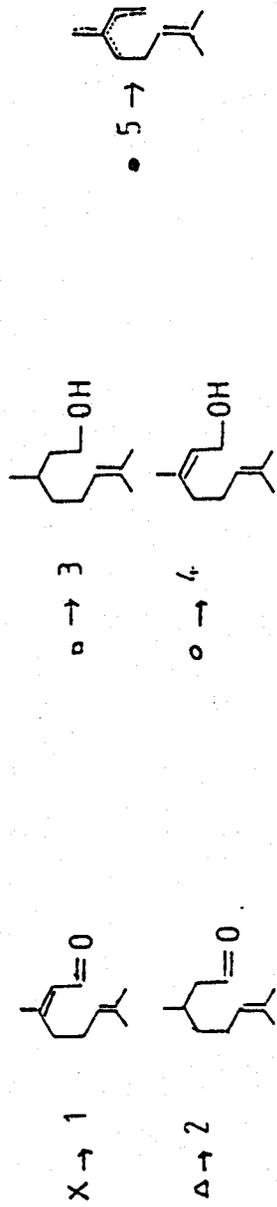


FIG. II.11

Hydrogénation en compétition Citral - Nerol sous différentes Pressions d'hydrogène

Phase liquide 140°C



B - Compétition entre aldéhyde- α,β éthylénique et alcool allylique -

La figure II.11 donne l'évolution d'un mélange équimoléculaire de ces deux composés hydrogénés sous différentes pressions d'hydrogène. L'ensemble des courbes obtenues montre que :

- Les vitesses d'hydrogénation varient dans le même sens que la pression d'hydrogène et deviennent pratiquement nulles pour des pressions très faibles. Ceci est en accord avec tous les résultats observés, en catalyse hétérogène, pour ce type de réaction (ordre par rapport à l'hydrogène différent de 0).
- La sélectivité mono-dihydrogénation est fonction de P_{H_2} : elle diminue en sens inverse de cette pression.
- L'alcool allylique s'hydrogène en alcool saturé mais subit également deux autres types de réaction : une isomérisation en citronellal, visible surtout aux faibles pressions en hydrogène, et une "hydrogénolyse" par rupture de la liaison C-O, perceptible aux fortes P_{H_2} .
- La disparition de l'alcool allylique se fait parallèlement à celle de l'aldéhyde conjugué. Les vitesses relatives dépendent de la pression du gaz réducteur et le rapport s'inverse pour $0,8 > P_{H_2} > 0,4$ bar. Ceci s'explique par l'isomérisation du nérol, indépendante de P_{H_2} , qui a lieu en même temps que l'hydrogénation et l'"hydrogénolyse", toutes deux fonction de la pression d'hydrogène.
- La compétition, précoce, entre carbonyle insaturé et alcool allylique et les nombreux devenir de ce dernier par réaction plus ou moins dépendante de la pression en hydrogène expliquent l'ordre trouvé au paragraphe III.A.3. Le véritable ordre est peu accessible.

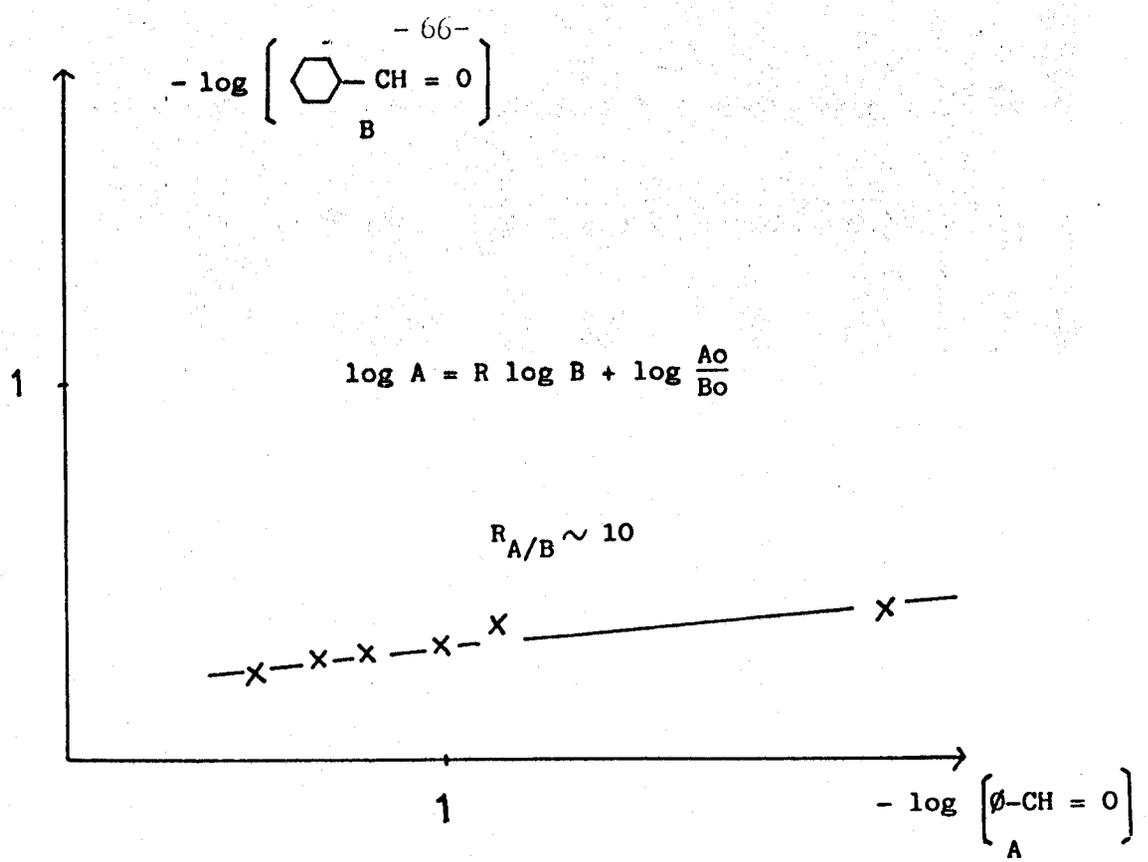


FIG II. 10

Compétition d'hydrogénation de
 $\text{p-CH} = \text{O}$ (A) et $\text{Cyclohexane ring}-\text{CH} = \text{O}$ (B)
 phase liquide 140°C - P atm

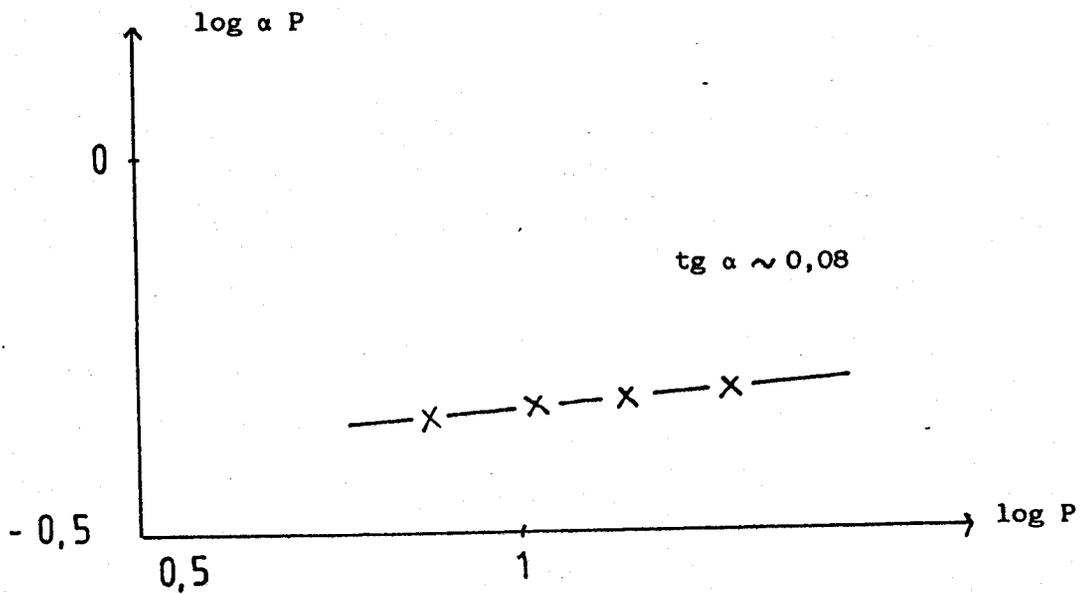


FIG. II.12

$$\text{LOG} (\alpha P) = f (\log P)$$

 ordre partiel par rapport au butanal

Ces résultats mettent en évidence le comportement tout à fait particulier des alcools- α,β insaturés et montrent la complexité des réactions de ces alcools.

Nous avons voulu, cependant, vérifier que les carbonyles saturés ne posent, quant à eux, aucun problème particulier.

C - Hydrogénation de carbonyle saturé -

L'hydrogénation du butanal $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ en phase gaz nécessite une température de réaction de l'ordre de 80°C . A pression partielle comparable, carbonyle- α,β éthylénique et diène conjugué réagissent dès 40°C . Ceci confirme la plus grande réactivité des systèmes conjugués. La figure II.12 montre que l'ordre par rapport au substrat est proche de 0. Le butanol est l'unique produit final. Les résultats sont identiques lorsque le citronellal est hydrogéné. Les carbonyles saturés se transforment lentement et exclusivement en alcool saturé.

D - Empoisonnement du catalyseur -

L'évolution de l'activité d'hydrogénation des alcools allyliques (Figure II.13) différente à la fois de celle des carbonyles insaturés (Figure II.1) et de celle des diènes conjugués⁽⁵⁾ montre que l'adsorption de ce substrat est forte sur le catalyseur Cu-Cr-O. L'activité décroît, en effet, sensiblement dans les premières minutes de la réaction avant d'atteindre une valeur constante. Cette baisse d'activité est le signe d'un empoisonnement des sites actifs d'hydrogénation. Cette adsorption est toutefois réversible à température plus élevée.

L'ensemble des résultats obtenus dans les quelques réactions effectuées sur ces alcools allyliques ont montré plusieurs faits :

- Hydrogénation en compétition avec les carbonyles- α,β éthyléniques (entraînant comme corollaire une mauvaise sélectivité mono-dihydrogénation).

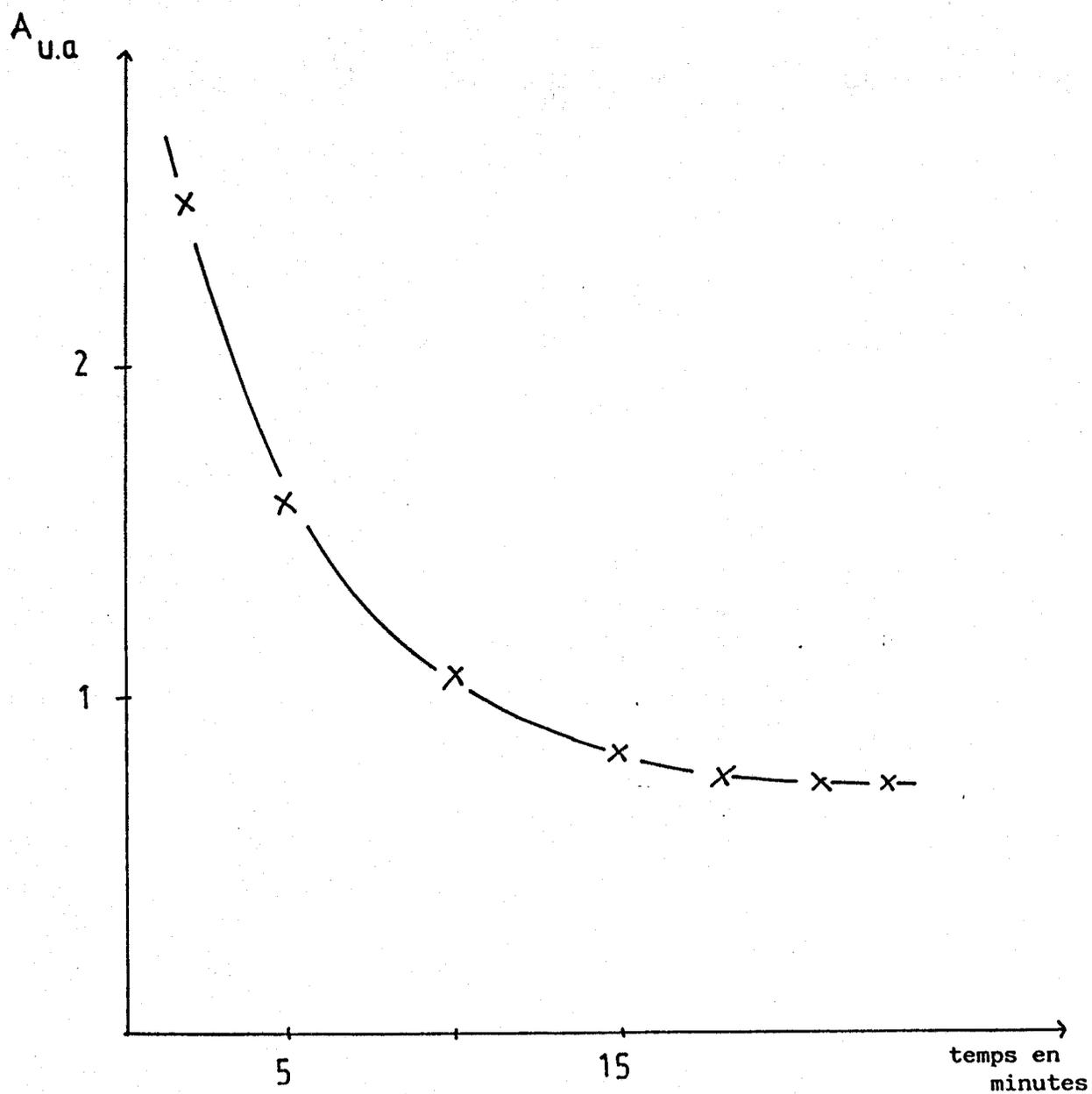


FIG. II.13

Activité d'hydrogénation du β Methallyl alcool

($\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$) en fonction du temps



Phase gaz - $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

- Isomérisation en carbonyle saturé.
- Coupure de la liaison C-O conduisant à des composés déshydroxylés.
- Empoisonnement important des sites d'hydrogénation, réversible à haute température.

Le comportement particulier de ces alcools justifie, par conséquent, une étude plus spécifique afin de mieux comprendre l'ensemble des réactions sur les composés carbonylés.

VI - CONCLUSION -

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'hydrogénation de carbonyles- α,β éthyléniques est, par bien des côtés, analogue à celle observée sur diènes conjugués. Cependant, l'introduction d'un hétéroatome dans la molécule se traduit par des effets plus marqués et a ainsi permis d'affiner l'ordre d'importance de ces derniers sur la sélectivité de la réaction :

- Les effets stériques sur le carbone en position 2 prennent le pas sur les effets électroniques (inductifs et mésomères) ; cas de l'hydrogénation d'une liaison π dont la conjugaison est affaiblie.
- Les effets électroniques délocalisés (conjugaison) sont plus importants que les encombrements stériques de la position 4 ; cas de l'hydrogénation d'une liaison π fortement conjuguée.
- La séquence de la hiérarchie des effets influant la position de l'attaque initiale de l'hydrure est :

Gêne en C₂ \gg Conjugaison \gg Gêne en C₄ \gg Effets électroniques simples

- La séquence précédente implique une addition -1,4 privilégiée par rapport à l'addition -3,4 et confirme l'interprétation donnée par GERMAIN⁽²⁾ :

"L'échelle des réactivités montre la spécificité du catalyseur, mais aussi les propriétés de la molécule hydrogénée puisque la sélectivité ne peut être assignée au seul catalyseur".

- Un minimum de conjugaison entraîne une réactivité supérieure de la molécule conjuguée même dans les cas d'addition -1,2.

- La faible sélectivité mono-dihydrogénation du catalyseur Cu-Cr-O vis-à-vis des carbonyles- α,β éthyléniques est attribuable à la formation d'un alcool allylique intermédiaire. Ce dernier se comporte, au niveau de l'adsorption, comme un composé polyinsaturé conjugué et entre en compétition avec la molécule initiale.

- L'alcool allylique intermédiaire est le siège de diverses réactions: Hydrogénation, isomérisation, coupure de la liaison C-OH. Il est également responsable de l'empoisonnement des sites actifs d'hydrogénation du catalyseur.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) J. JENCK et J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 133 (1980).
- (2) J. JENCK et J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 141 (1980).
- (3) S.V. LEBEDEV, G.G. KOBLIANSKII, A.Q. YAKUBCHIK
J. Chem. Soc. 127, 417 (1925).
- (4) F.S. ADJAKLY
Thèse de Docteur-Ingénieur n° 184, Lille (1976).
- (5) M. DAAGE
Thèse d'Etat n° 573, Lille (1983).
- (6) S. KORITALA
J. Am. Oil. Chem. Soc. 47, 463 (1970).
- (7) B.C. CLARK Jr., C.C. POWELL et T. RADFORD
Tetrahedron 33, 2187 (1977).
- (8) A.M. PAK, S.R. KONUSPAEV et L.D. ROZMANOVA
React. Kinet. Catal. Lett. 18 (3-4), 311 (1981).
- (9) D.V. SOKOL'SKII, A.M. PAK et M.A. GINZBURG
React. Kinet. Catal. Lett. 10 (1), 43 (1979).
- (10) P. THOMAS
Bull. Soc. Chim. Fr. 529 (1954).
- (11) D.V. SOKOL'SKII, A.M. PAK et S.R. KONUSPAEV
Kinet. Catal. 20 (4), 724 (1979).
- (12) D.V. SOKOL'SKII, A.M. PAK, M.A. GINZBURG et V.A. ZAVORIN
Kinet. Catal. 20 (3), 531 (1979).

- (13) D.V. SOKOL'SKII, N.V. ANISIROMA et A.K. ZHARMAGAMBETOVA
React. Kinet. Catal. Lett. 16 (4), 359 (1981).
- (14) D.V. SOKOL'SKII, N.V. ANISIROMA, A.K. ZHARMAGAMBETOVA et
A. VALIKHANOVA
React. Kinet. Catal. Lett. 17 (3-4), 419 (1981) .
- (15) J. SABADIE, I. SCHIFTER et J.E. GERMAIN
Bull. Soc. Chim. 7-8, 616 (1977).
- (16) G. DESCOTES et J. SABADIE
Bull. Soc. Chim. 9-10, 2133 (1975).
- (17) P.N. RYLANDER et N. HIMELSTEIN
Engelhard ind. Techn. Bull. 4, 131 (1963).
- (18) J. SIMONIKOVA, A. RALKOVA et K. KOCHLOEFL
J. Catal. 29, 412 (1973).
- (19) K. TANAKA, Y. TAKAGI, O. NOMURA et I. KOBAYASHI
J. Catal. 35, 24 (1974).
- (20) P. MASCLET, G. MOUVIER et J.F. BOCQUET
J. Chimie Physique 78, 99 (1981).
- (21) L. CERVENY et V. RUZICKA
Adv. in Catal. 30, 335 (1981).
- (22) P. GENESTE, M. BONNET et C. FROUIN
J. Catal. 64, 371 (1980).
- (23) H. NORMANT
Chimie Organique, Ed. MASSON (1963).
- (24) M.E. SEMMELHACK et R.D. STAUFFER
J. Org. Chem. 40, 3619 (1975).
- (25) D. DEMARCQ
Thèse de 3ème Cycle n° 748, Lille (1979).
- (26) K. TANAKA et T. OKUHARA
J. Catal. 65, 1 (1980).
- (27) D.O. HAYWARD
"Chemisorption and Reactions on Metallic Films", Vol. 1,
p. 258 (1971), Ed. J.R. ANDERSON.

CHAPITRE III

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

REACTIVITE DES ALCOOLS ALLYLIQUES
SUR CATALYSEUR Cu-Cr-O

HYDROGENATION

ISOMERISATION

HYDRODESHYDROXYLATION

CHAPITRE III

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

REACTIVITE DES ALCOOLS ALLYLIQUES SUR CATALYSEUR Cu-Cr-O

HYDROGENATION ISOMERISATION HYDRODESHYDROXYLATION

I - INTRODUCTION -

Les travaux décrits au chapitre précédent montrent que la sélectivité mono-dihydrogénation des carbonyles- α,β éthyléniques est médiocre sur les catalyseurs Cu-Cr-O contrairement à celle observée dans le cas des diènes conjugués. L'alcool saturé apparaît, en effet, à des taux de transformation bas. Cette mauvaise sélectivité est due, en partie, à la présence de l'alcool allylique, produit de mono-hydrogénation intermédiaire. Cet alcool insaturé peut, bien sûr, s'hydrogéner mais aussi s'isomériser et se déshydroxyler. D'autre part, il représente un poison pour les sites d'hydrogénation. Pour mieux cerner ces problèmes, une étude de ces intermédiaires -alcools insaturés- a été réalisée.

II - HYDROGENATION DES ALCOOLS ALLYLIQUES -

A - Molécules en phase gaz -

1° - Distribution des produits -

La figure III.1 donne la distribution des produits obtenus par action de l'hydrogène sur l'alcool crotylique en fonction des taux de conversion. A côté de l'alcool saturé,

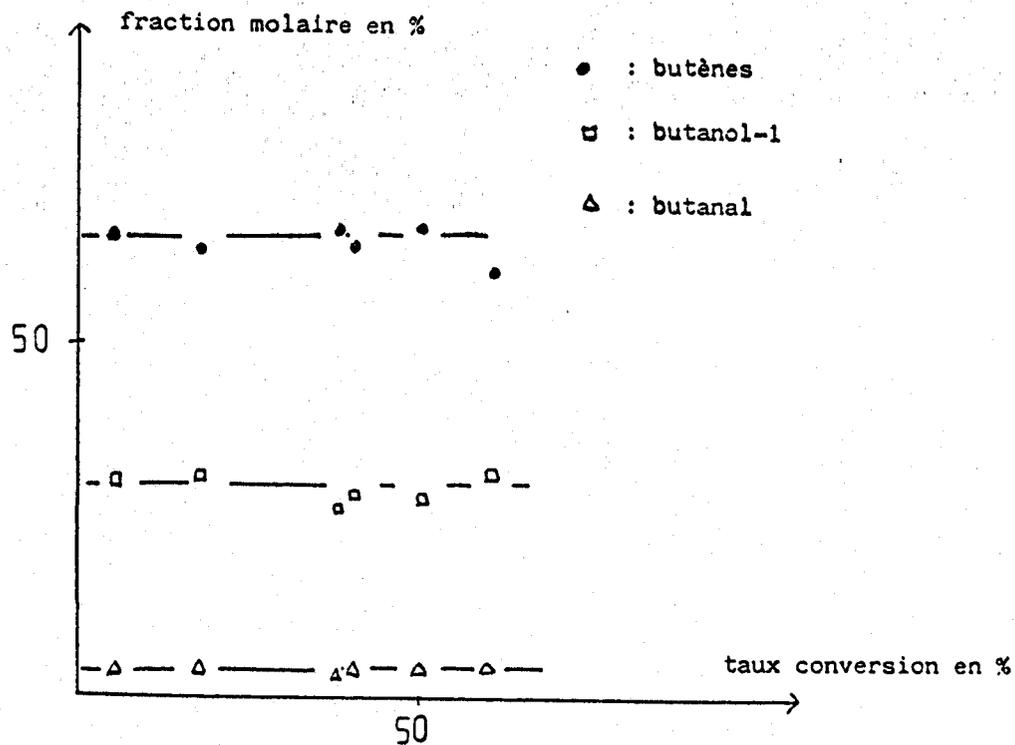


FIG. III.1

Réaction de l'alcool crotylique - ϕ gaz

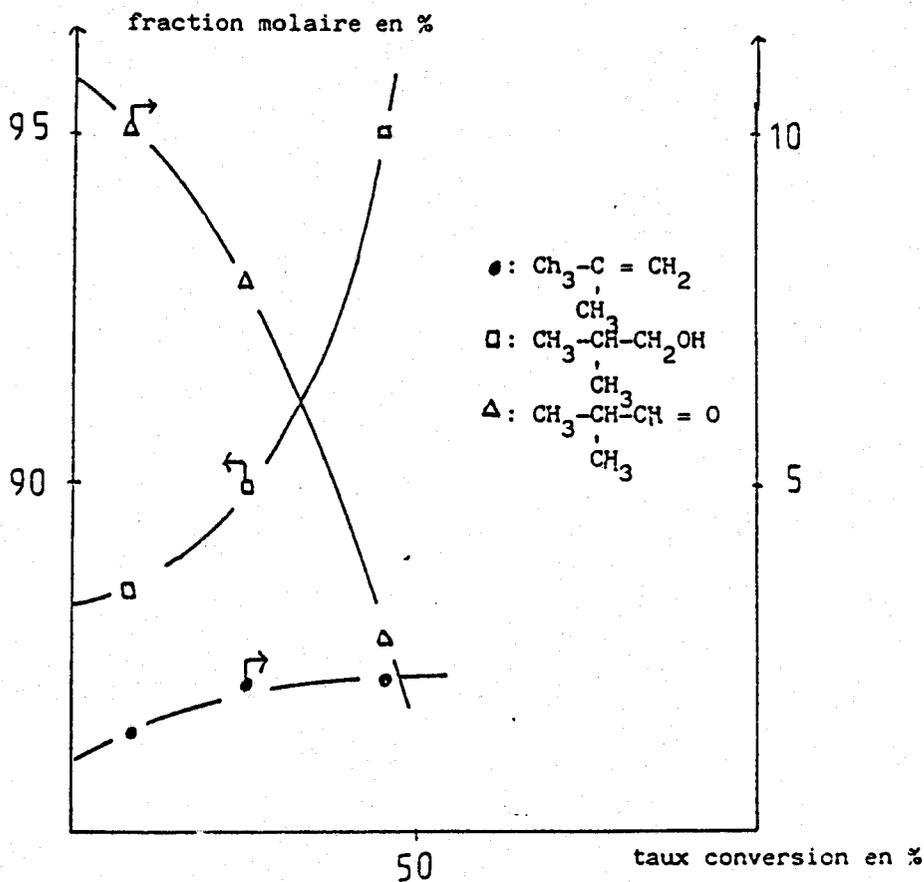
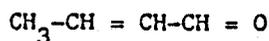


FIG. III.2

Réaction du 3 Methallyl - alcool - ϕ gaz $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$

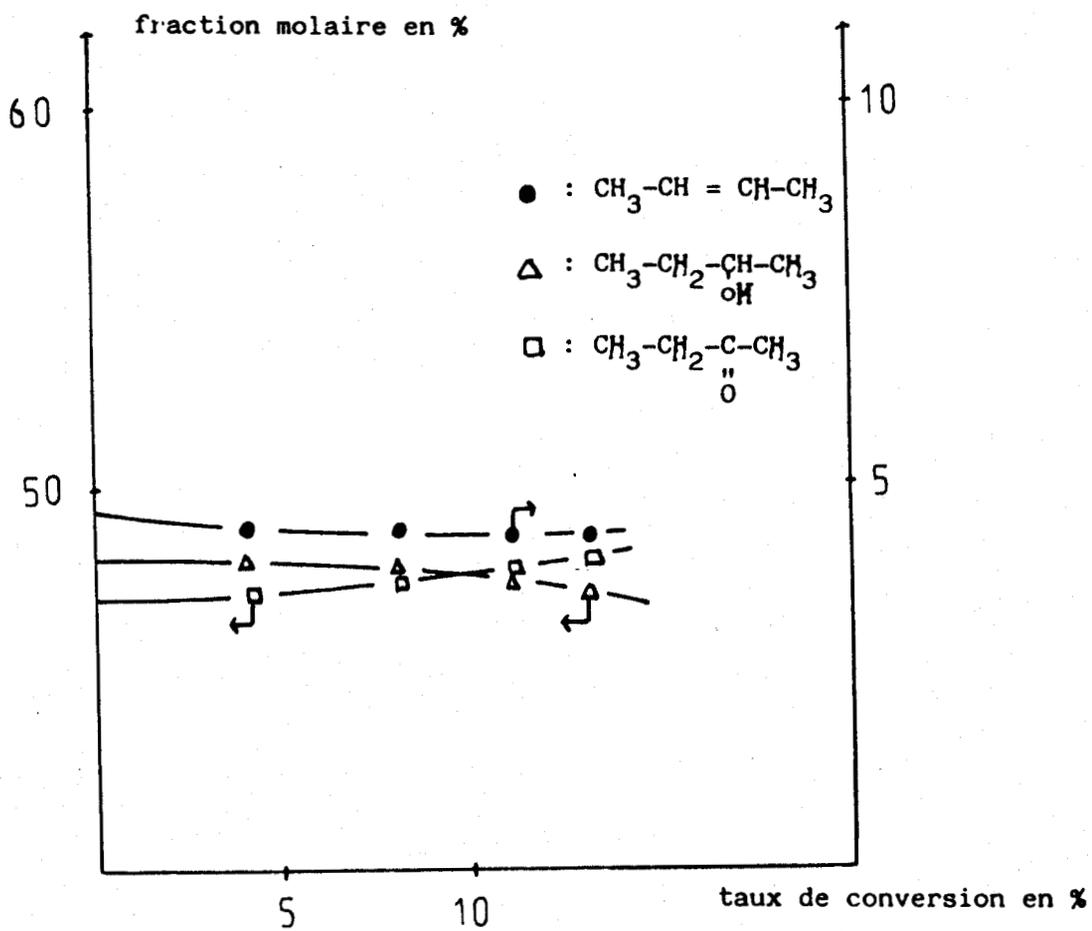
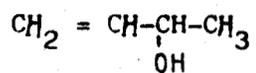


FIG. III.3

Réaction du Methyl-vinyl carbinol - ϕ gaz



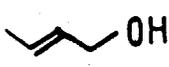
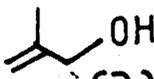
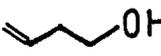
ALCOOL	T.T.G	% I	% HY T	% DOH			
				-ane	-ène.1	-ène.2 t	c
 (1)	100	4	30	Total = 66			
				18	77	2,9	1,9
 (2)	97,5	47	45	Total = 5			
				0,4	4	63	32
 (3)	90	2	85	Total = 2			
				-ane 10		-ène 90	
 (4)	86	0	85	Total = - 0,5			
				6	94	ε	ε

TABLEAU III.1

Taux de transformation global (T.T.G.) et pourcentages relatifs des produits obtenus lors de la réaction d'alcools éthyléniques - ♦ gaz

N.B. : L'écart à 100 % des produits indiqués provient de la réaction de deshydrogénation explicitée au Ch. V.

correspondant au produit d'hydrogénation, apparaissent deux autres composés : le butanal et le butène provenant respectivement d'une réaction d'isomérisation et d'une déshydroxylation. Trois chemins réactionnels parallèles existent donc simultanément. Le même phénomène est observé à partir du β -méthallyl alcool (Figure III.2) et du méthyl-vinyl carbinol (Figure III.3). Le Tableau III.1 reprend l'ensemble des résultats pour ces trois modèles à des taux de conversion importants. Le butène-3 ol-1 y a été ajouté, permettant ainsi d'observer l'influence de l'éloignement des fonctions ène et one sur la réactivité.

Ce tableau permet de tirer les conclusions suivantes:

- L'éloignement de la fonction alcool entraîne une baisse sensible de la réactivité et l'hydrogénation est la seule réaction qui subsiste (98,8% du butanol à partir du butène-3 ol-1(4)).

Ce résultat est identique à ceux obtenus à partir du pentadiène-1,4^(1,2). Le butène-3 ol-1 se comporte en substrat conjugable en un pas. La chute d'activité est due à l'éloignement des deux fonctions qui empêche la co-adsorption sur site unique et diminue, de plus, l'effet inducteur du groupe OH et donc k_{ads} de la fonction ène. Ce résultat est également semblable à celui observé par KRAUS⁽³⁾ sur Pd/charbon. Les alcools éthyléniques, tels $C=C-(CH_2)_n-\underset{\substack{| \\ OH}}{C}$ s'isomérisent d'autant moins que n est élevé :

I = 95%, 40%, 15% pour n respectivement égal à 0, 1 et 2.

- La quantité importante -47%- de méthyl-éthyl cétone obtenue à partir du méthyl-vinyl carbinol (2) à taux de transformation élevé, confirme le rôle de l'encombrement stérique. Cet encombrement se manifeste à la fois au niveau de l'étape d'adsorption et au cours de l'attaque initiale de l'hydrure.

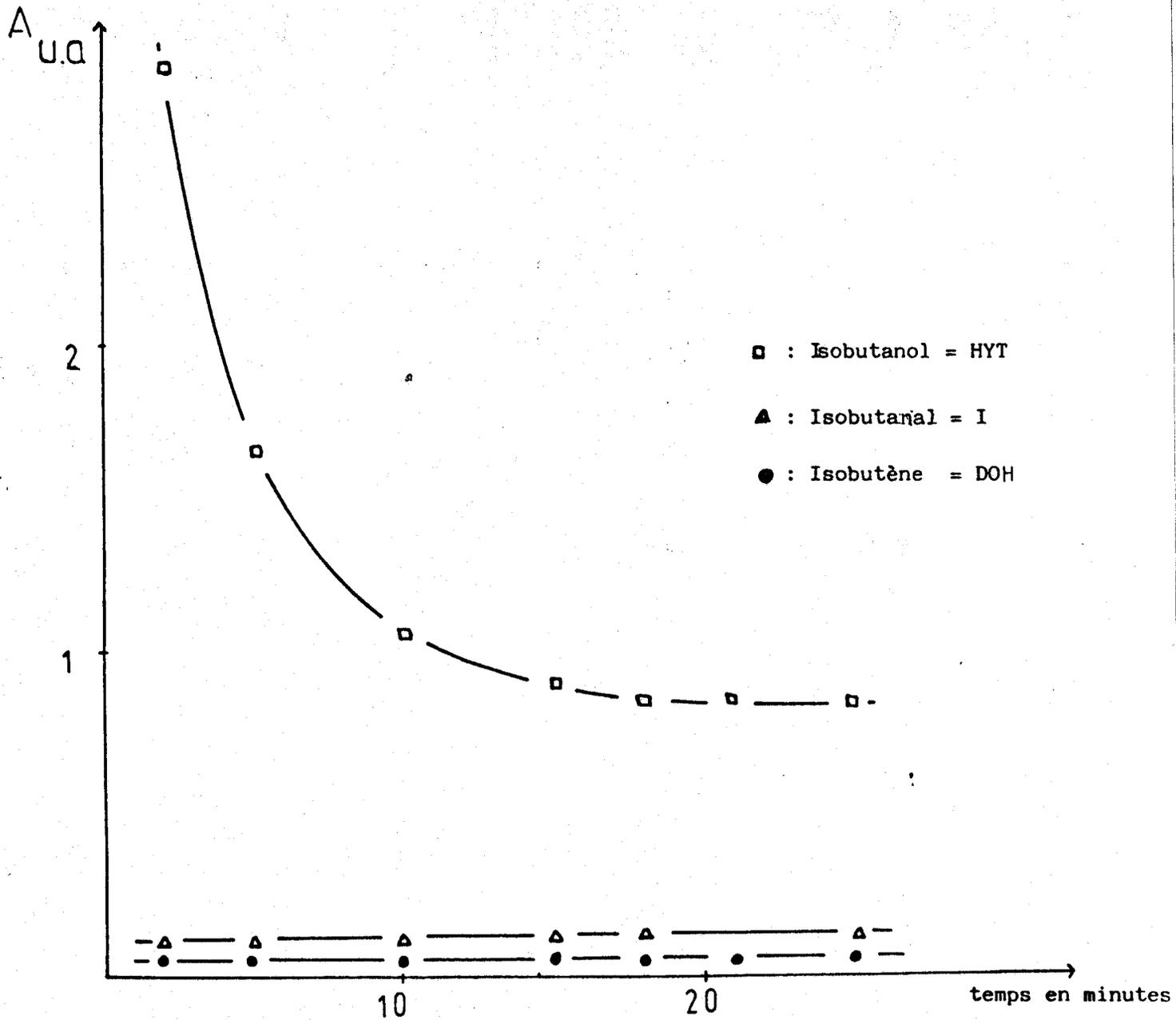
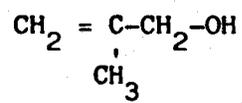


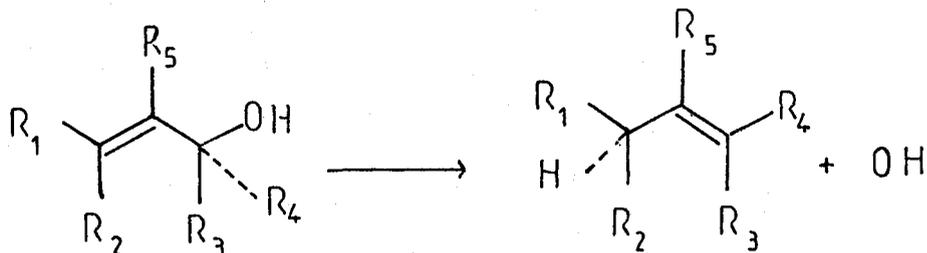
FIG. III.4

Evolution de l'activité initiale dans la réaction
du β Methallylalcool



L'importance de cet effet stérique a d'ailleurs parfaitement été illustrée par JENCK et GERMAIN⁽⁴⁾ qui ont trouvé une corrélation linéaire de pente 1 entre la réactivité relative I de huit méthyl cétones et E_S le coefficient de TAFT⁽⁵⁾.

- La réaction de deshydroxylation conduit à des alcènes. L'éthylénique majoritaire a subi une isomérisation de position par rapport à l'alcool initial. L'alcool crotylique (1) conduit essentiellement au butène-1, le méthyl-vinyl carbinol(2) au butène-2. Le schéma global de cette deshydroxylation est donc :



Il est à noter que cette deshydroxylation est plus conséquente à partir de l'alcool crotylique, qui est la molécule la plus conjuguée.

- Le butène-2 trans est l'isomère géométrique le plus abondant obtenu à partir du méthyl-vinyl carbinol. Le rapport trans/cis est peu différent de 2. Ce même rapport t/c est $\sim 1,5$ dans le cas de l'alcool crotylique.

2° - Evolution des activités au cours du temps -

L'activité "initiale" de la réaction d'hydrogénation décroît rapidement au cours du temps pour atteindre, en quelques minutes, une activité "stationnaire". Les activités d'isomérisation et de deshydroxylation restent constantes (Figure III.4). Il est donc évident que :

- Les sites d'hydrogénation sont différents des sites d'isomérisation (I) et de deshydroxylation (DOH).

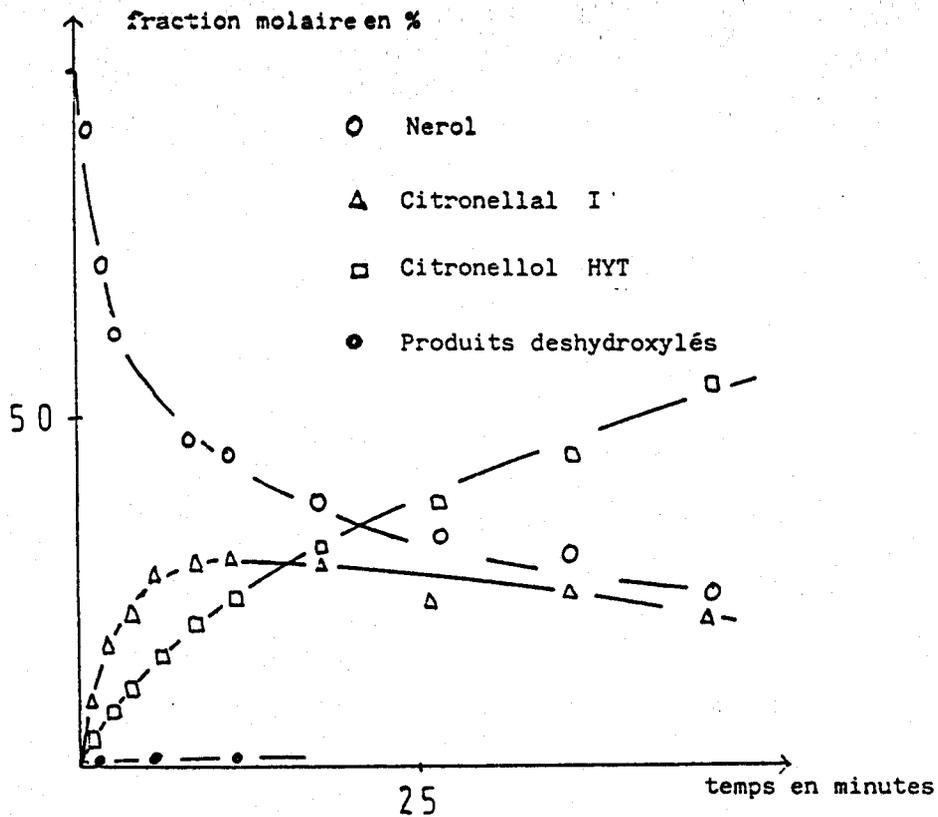


FIG. III.5
 Réaction du Nerol

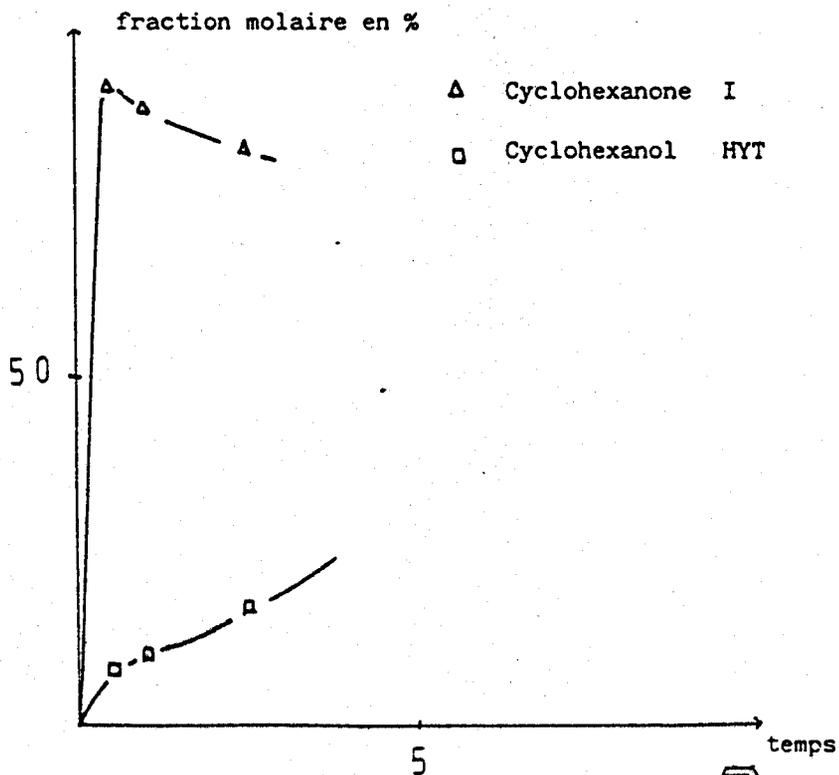
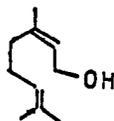
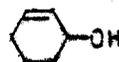


FIG. III.6 Réaction du cyclohexene - 2 ol



- Les sites d'hydrogénation sont facilement empoisonnés par les alcools allyliques. Nous avons vérifié que ces alcools insaturés sont seuls responsables de la baisse d'activité de la réaction d'hydrogénation en tentant vainement d'empoisonner les mêmes sites à partir d'alcools saturés. RYLANDER⁽⁶⁾ et GERMAIN⁽⁷⁾ observent les mêmes résultats à partir d'alcools respectivement allyliques et saturés.

B - Molécules en phase liquide - Distribution des produits -

1° - Alcools primaires et secondaires -

Les figures III.5, III.6 et III.7 représentent l'évolution des produits obtenus en phase liquide au cours de la réaction. Le nérol et le cyclohexène-2 ol donnent principalement de l'alcool saturé (hydrogénation) et du carbonyle saturé (isomérisation). L'alcool cinnamique présente deux différences importantes. Cet alcool aromatique se transforme en quantité non négligeable en aldéhyde insaturé (Figure III.7). Cet aldéhyde cinnamique issu d'une réaction de déshydrogénation (DHYT) atteint 30% des produits. Cette réaction de déshydrogénation a été observée sur la quasi totalité des alcools allyliques mais n'excédait pas quelques pour cent sur les autres modèles et explique d'ailleurs le faible écart à 100% du Tableau III.1. La réaction de déshydroxylation est également importante à partir de l'alcool cinnamique. La quantité de composés déshydroxylés est minime, tant à partir du nérol que du cyclohexène-ol et, ni ces composés, ni ceux issus de la réaction de déshydrogénation n'ont été reportés sur les Figures III.5 et III.6 afin de ne pas surcharger les graphiques. Toutefois, ces phénomènes apparaissent tout à fait typiques de notre catalyseur et nécessitent donc une étude plus approfondie qui sera présentée dans le chapitre suivant.

L'analogie entre les résultats obtenus en phase liquide et en phase gaz peut être résumée de la manière suivante :

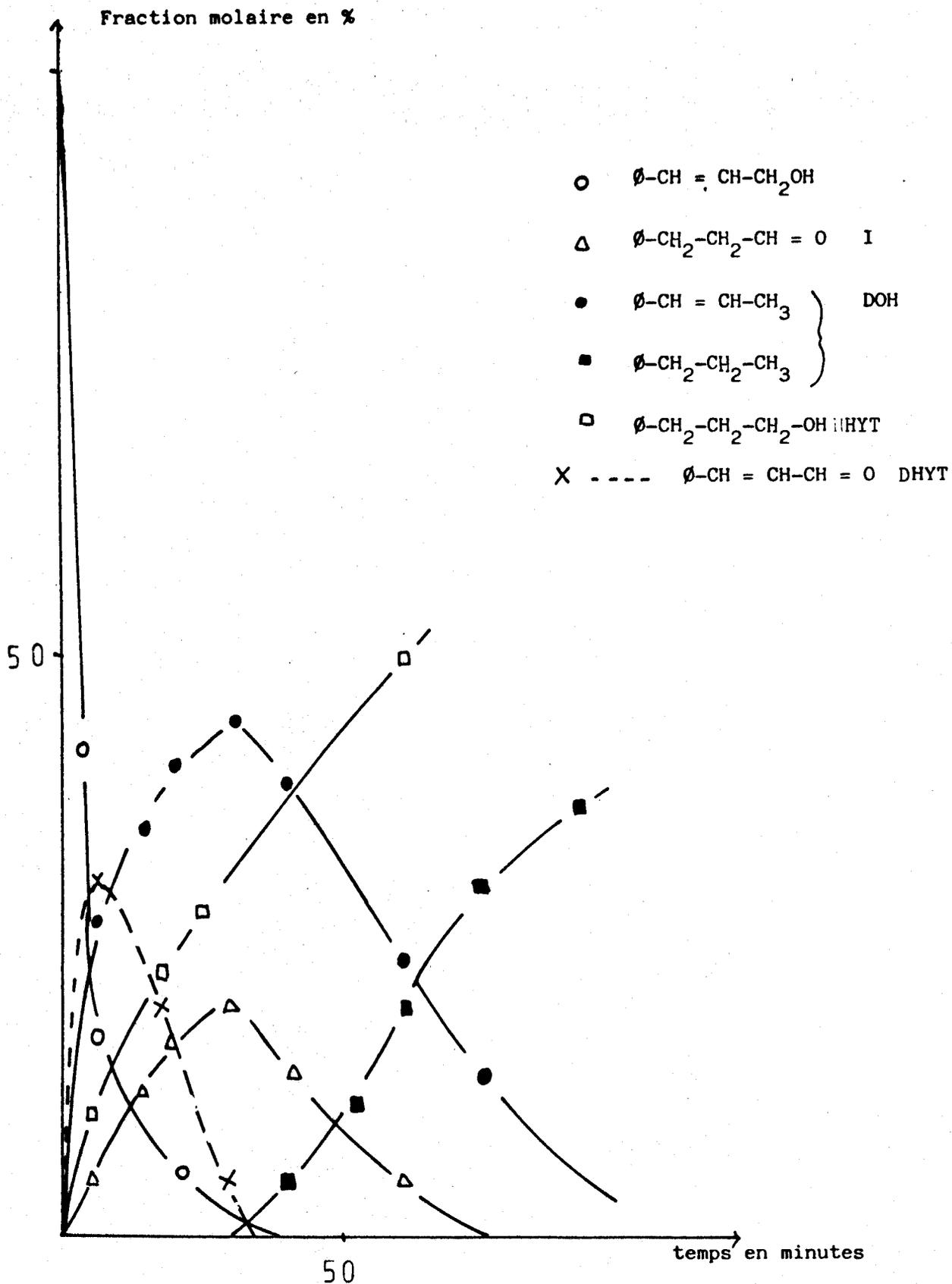
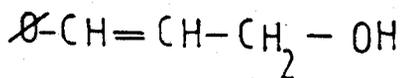


FIG. III.7

Réaction de l'alcool cinnamique



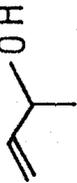
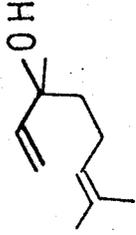
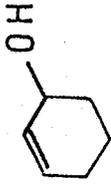
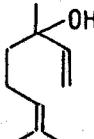
NOM	β - Methallyl alcool	Méthyl-vinyl carbinol	alcool crotylique	Nerol	alcool cinnamique	Linalool	cyclohexène - 2 ol
MODELE							
HYT / I + DOH	7,5	0,9	0,45	0,38	0,3	0,15	< 0,1

TABLEAU III.2

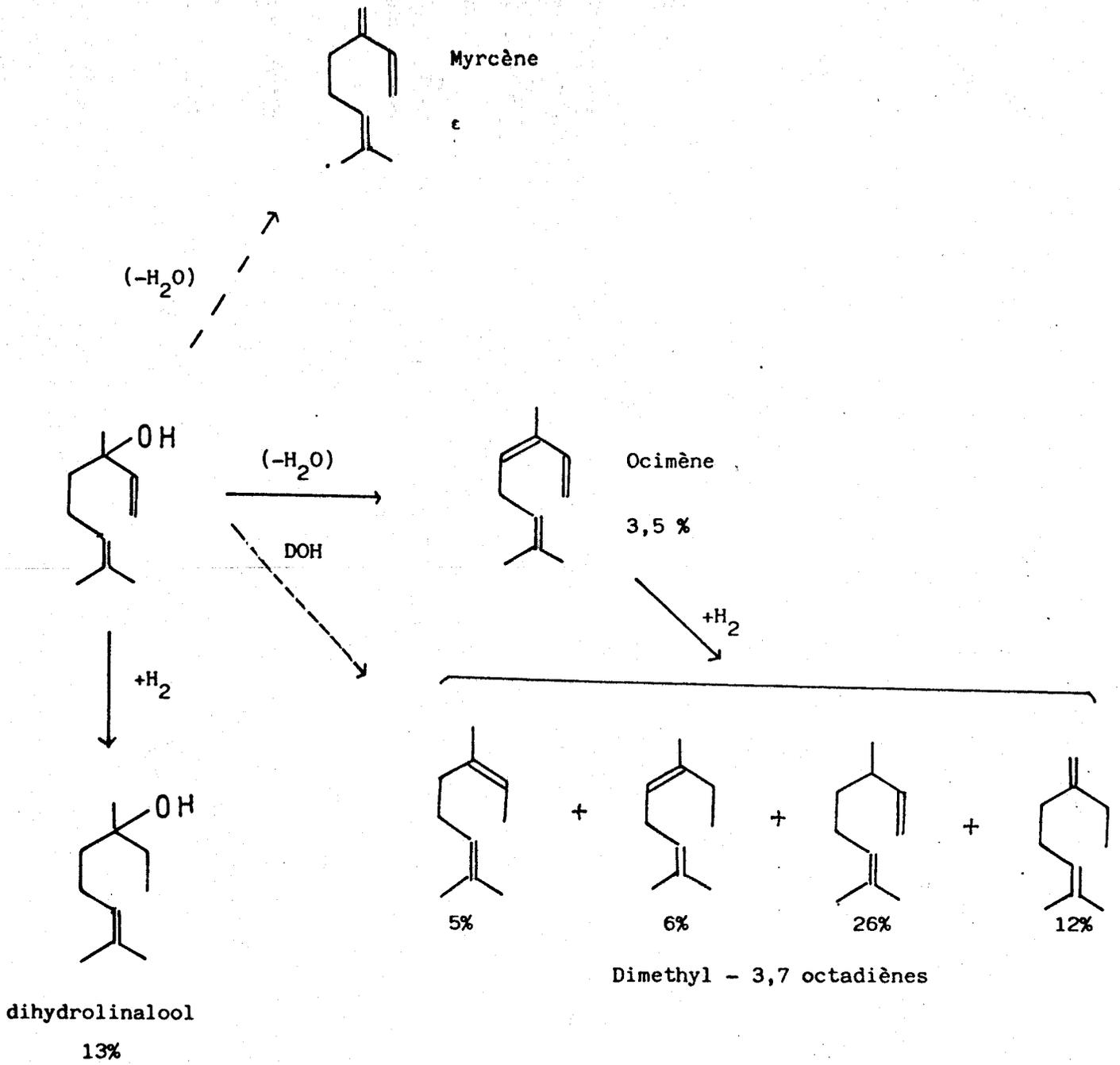
Rapport des activités initiales (à $t = 0$) de l'hydrogénation (HYT) et de l'isomérisation (I) et dehydroxylation (DOH) pour différents alcools allyliques

Trois voies, au moins, existent en parallèle et la structure du modèle oriente préférentiellement vers l'une ou l'autre de ces voies. Le Tableau III.2 permet de comparer les activités à taux nul ou activités initiales de chaque voie pour chacune des molécules utilisées. Les sites d'hydrogénation étant différents de ceux responsables des autres réactions, nous avons calculé les rapports d'activité initiale $HYT/[I+DOH]$, soit : hydrogénation/[isomérisation + déshydroxylation]. Ce tableau montre que l'augmentation de la "conjugaison" de la molécule de l'alcool allylique entraîne un accroissement de l'ensemble $[I + DOH]$. Une gêne importante de cette délocalisation (cas du β -méthallyl alcool) peut même faire basculer le rapport $HYT/[I + DOH]$. A la limite, une délocalisation rendue délicate, voire impossible (cas du butène-3 ol-1) entraîne quasi uniquement de l'hydrogénation. La structure spatiale particulière du cyclohexène-2 ol qui place le groupe OH en pseudo axial^(8,9), crée un "effet d'ancrage" important pour ces groupes⁽¹⁰⁾ et explique peut-être la faible réaction d'hydrogénation.

2° - Alcools tertiaires-

Le linalool,  est un alcool tertiaire et ne peut donc subir d'isomérisation. Ce composé aurait dû nous permettre de comparer directement les réactions d'hydrogénation et de déshydroxylation. La complexité de cette réaction est malheureusement telle, que cela est impossible (27 pics au moins sont séparés en C.P.V.). Toutefois les résultats obtenus (Figure III.8) font ressortir quelques traits essentiels :

- Le pourcentage maximum de produit d'hydrogénation (dihydrolinalool) obtenu est de l'ordre de 13%. C'est peu pour un éthylénique en bout de chaîne. De plus, le rapport HYT/DOH est faible (Tableau III.2). La déshydroxylation paraît être facile malgré une structure complexe.



SCHEMA III.1

Produits de réaction du Linalool

- Il se forme une quantité non négligeable (3,5%) de produit issu d'une déshydratation intramoléculaire (ocimène). De plus, la distribution finale en diènes et monoènes est proche de celle obtenue par DEMARCCQ⁽¹¹⁾ dans l'hydrogénation directe de ce triène. Il est probable, par conséquent, que les produits déshydroxylés proviennent, en partie, d'une déshydratation suivie d'hydrogénation. Cette hypothèse paraît d'autant plus vraisemblable que le produit attendu par déshydroxylation, le diméthyl-3,7 octadiène-2,6, n'est pas le produit principal. La formation préférentielle de l'ocimène par rapport au myrcène s'explique par la conjugaison plus importante du premier. Le schéma général III.1 résume les résultats obtenus sur le linalool.

3° - Réactivité des alcools aromatiques -

L'importance de la réaction de déshydroxylation dépend de plusieurs paramètres :

- Distance séparant la fonction alcool de l'insaturation éthylénique.
- Mobilité du groupe hydroxylique en fonction des effets électroniques sur la molécule.
- Adsorption simultanée par l'intermédiaire des électrons π éthyléniques et n de l'hétéroatome de la molécule.

Les alcools aromatiques permettent d'éliminer ces contraintes en conservant une activité suffisante à la molécule du substrat. Seule la réaction de déshydroxylation peut, en principe, avoir lieu sur de tels composés et, ainsi, être étudiée isolément. Le Tableau III.3 présente les résultats obtenus pour différents alcools. Ce tableau fait ressortir une

	(1)																				
Modèle	(2)		(3)	$\text{Ø}-\text{CH}-\text{CH}_3$ OH	(4)	$\text{Ø}-\text{CH}-\text{CH}$ OH CH ₃	(5)	$\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ OH	(6)	$\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ OH CH ₃	(7)	$\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ OH OH OH	(8)								
Produit		$\text{Ø}-\text{CH}_3$		$\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		$\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{CH}$ CH ₃ CH ₃		$\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		$\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$ CH ₃ CH ₃ CH ₃											
vitesse		100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	?	100 %	?	100 %											
		normale	normale	normale	normale	normale		lente		lente											

TABEAU III.3

Réaction d'alcools aromatiques

ultime fois l'importance de la conjugaison pour qu'ait lieu une réaction (conjugaison directe ou en un pas) : le cyclohexyl-carbinol (1), l'alcool di-hydro cinnamique (7) et le citronellol (8) ne sont le siège d'aucune réaction ; les alkyl-benzyl carbinols(5)(6) demandent des temps de réaction assez longs (plusieurs heures) ; les alkyl-phényl carbinols(3)(4) se déshydroxytent à des vitesses "normales" (plusieurs dizaines de minutes).

Les alcools précédents se transforment tous en quantité très faible (<1%) en alkyl benzylidène $\phi - \underset{|}{C} = \underset{|}{C} -$. Ces composés insaturés s'hydrogènent facilement en alkyl benzène mais à des vitesses autorisant peu de les envisager comme intermédiaires réactionnels uniques en état quasi-stationnaire (Tableau III.4). La déshydroxylation aisée de l'alcool benzylique (1) confirme d'ailleurs cette hypothèse.

TEMPS (mn)	% ETHYL BENZENE
1	20
3	40
7	71
8	96

TABLEAU III.4 : POURCENTAGE D'ETHYL BENZENE $\phi - CH_2 - CH_3$ OBTENU
DANS L'HYDROGENATION DU STYRENE $\phi - CH = CH_2$

III - NATURE DES SITES ET MECANISMES REACTIONNELS -

A - Sites actifs - Parallèle avec les diènes -

L'évolution ou la constance de l'activité "initiale" des réactions ayant lieu sur Cu-Cr-O à partir des alcools allyliques montre que l'hydrogénation d'une part et l'isomérisation et la déshydroxylation d'autre part se font sur des sites différents. PILLAI⁽¹²⁾ déduit la même chose d'une étude de l'isomérisation de l'alcool crotylique sur métal supporté.

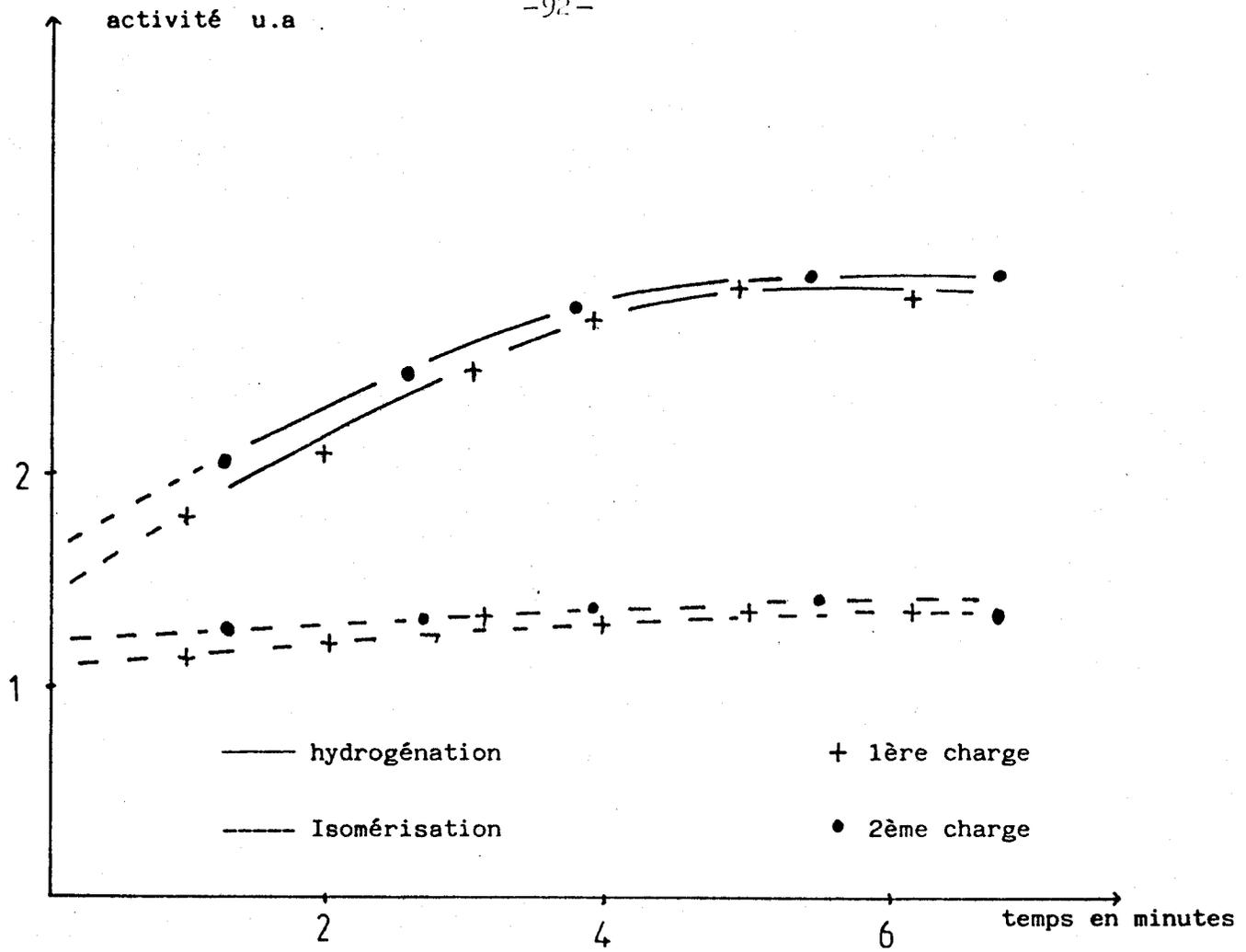


FIG. III.9

Evolution de l'activité de la réaction avec les diènes en fonction du temps (Réf. 2)
Mise en régime du catalyseur

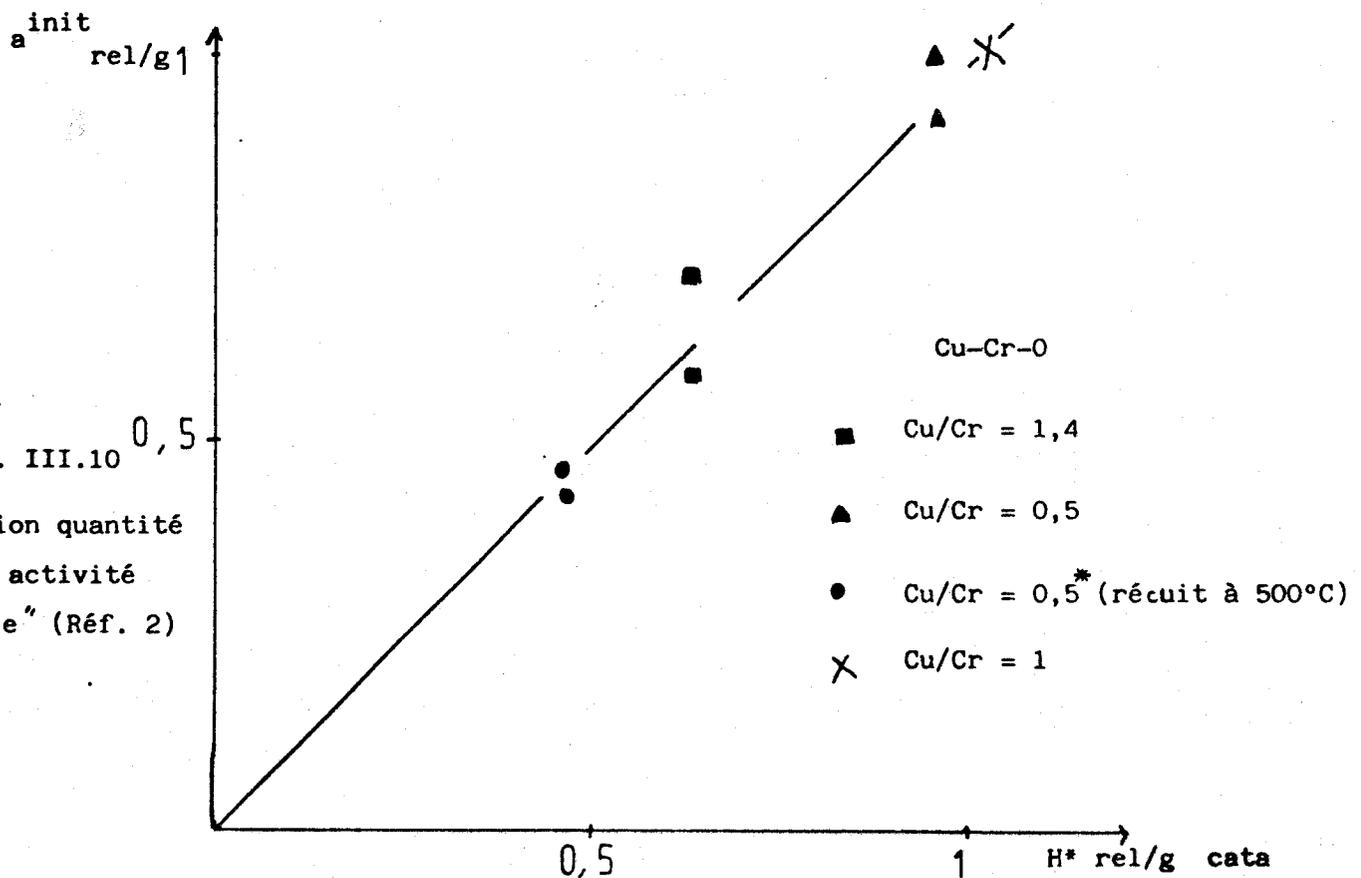


FIG. III.10

Corrélation quantité
H* et activité
"initiale" (Réf. 2)

BERANEK⁽¹³⁾ pense de même et propose des sites d'hydrogénation métalliques où s'effectuent des réactions bimoléculaires et des sites d'isomérisation situés sur la phase oxyde où ont lieu des réactions monomoléculaires.

Cette variation de l'activité initiale et la dualité des sites ont été étudiées dans le cas des diènes conjugués⁽²⁾. DAAGE trouve, dans la réaction de ces composés, une activité d'hydrogénation variable et une activité d'isomérisation trans \rightarrow cis constante (Figure III.9). L'activité "initiale" de l'hydrogénation est une fonction linéaire de la quantité des H* contenus dans le réservoir (Figure III.10), alors que l'activité en régime "stationnaire" est fonction de la concentration en ions Cu⁺ en site octaédrique (Figure III.11). L'activité de l'isomérisation décroît lorsque le nombre de OH fixés sur les sites augmente (Figure III.12). Il faut se rappeler, en outre, que ces groupes OH sont fixés aussi bien sur le cuivre que sur le chrome. Toutefois, ceux fixés sur le cuivre, contrairement à ceux fixés sur le chrome, sont labiles. Enfin, pour avoir une image à peu près complète de notre catalyseur, il faut savoir qu'il y a échange incessant des hydrogènes des H* et des groupes OH. DAAGE a montré que les sites d'hydrogénation sont des Cu⁺, H⁻. Ceux responsables de l'isomérisation seraient différents. Le cas particulier des alcools allyliques nous permet de conforter ces hypothèses et d'aller plus loin dans la localisation des sites responsables des diverses réactions.

B - Cas de l'hydrogénation - HYT -

C'est la réaction logiquement attendue pour expliquer la faible sélectivité observée dans l'hydrogénation des carbonyles- α,β éthyléniques. Cette réaction nécessite une adsorption forte de l'alcool allylique à température relativement basse. Cette fixation se fait vraisemblablement par l'intermédiaire des électrons π de la liaison éthylénique rendus mobiles par la proximité du groupe hydroxyle. Il est possible que les électrons n de l'hétéroatome participent à l'adsorption. Ces électrons libres sont homo allyliques et conjugables en

stat
a_{rel/m}²
oxyde

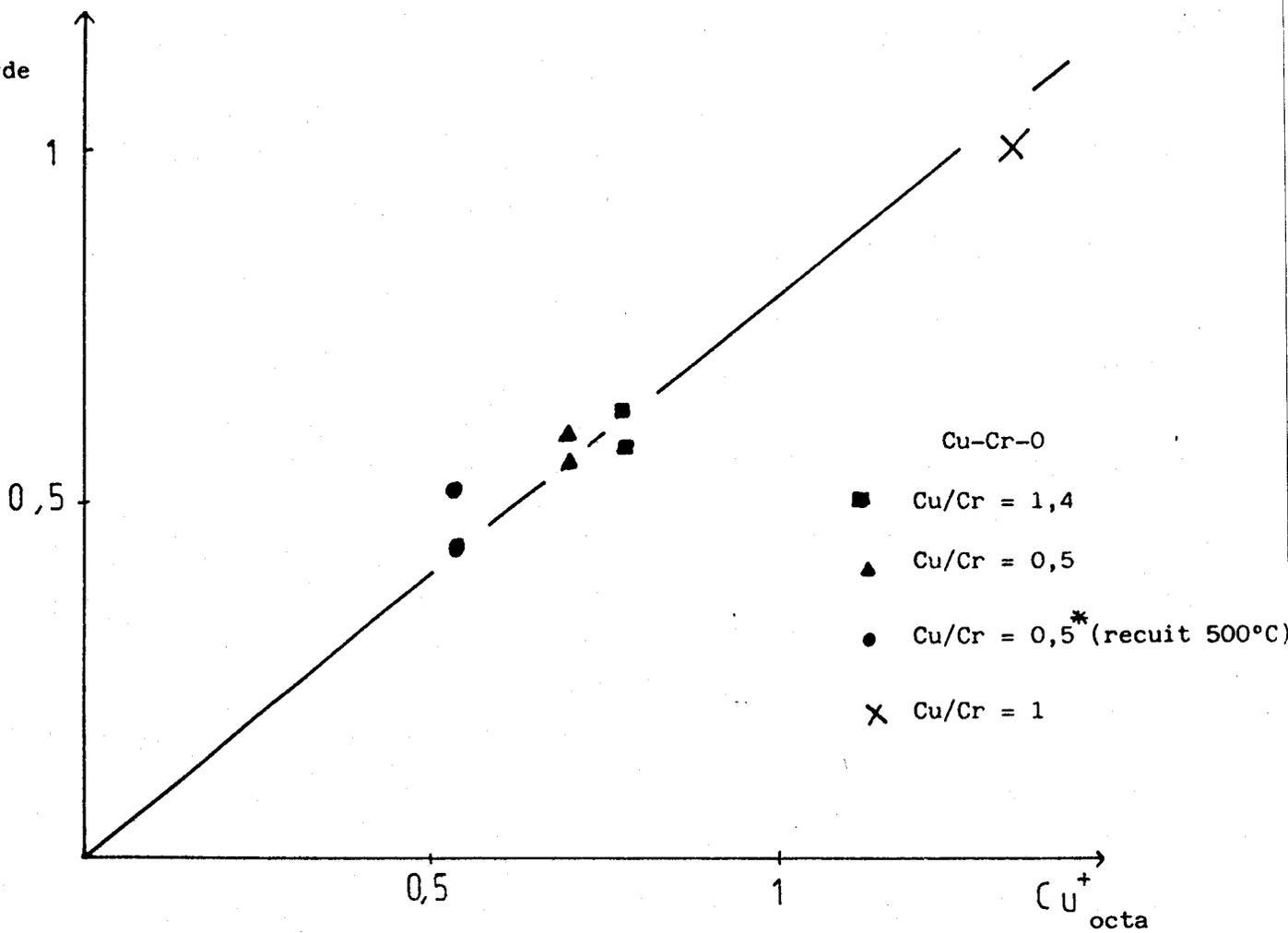


FIG. III.11

Corrélation entre l'activité "stationnaire"
et le nombre d'ion Cu^{+} en site octa (Réf. 2)

isom
a_{rel/m}²
oxyde

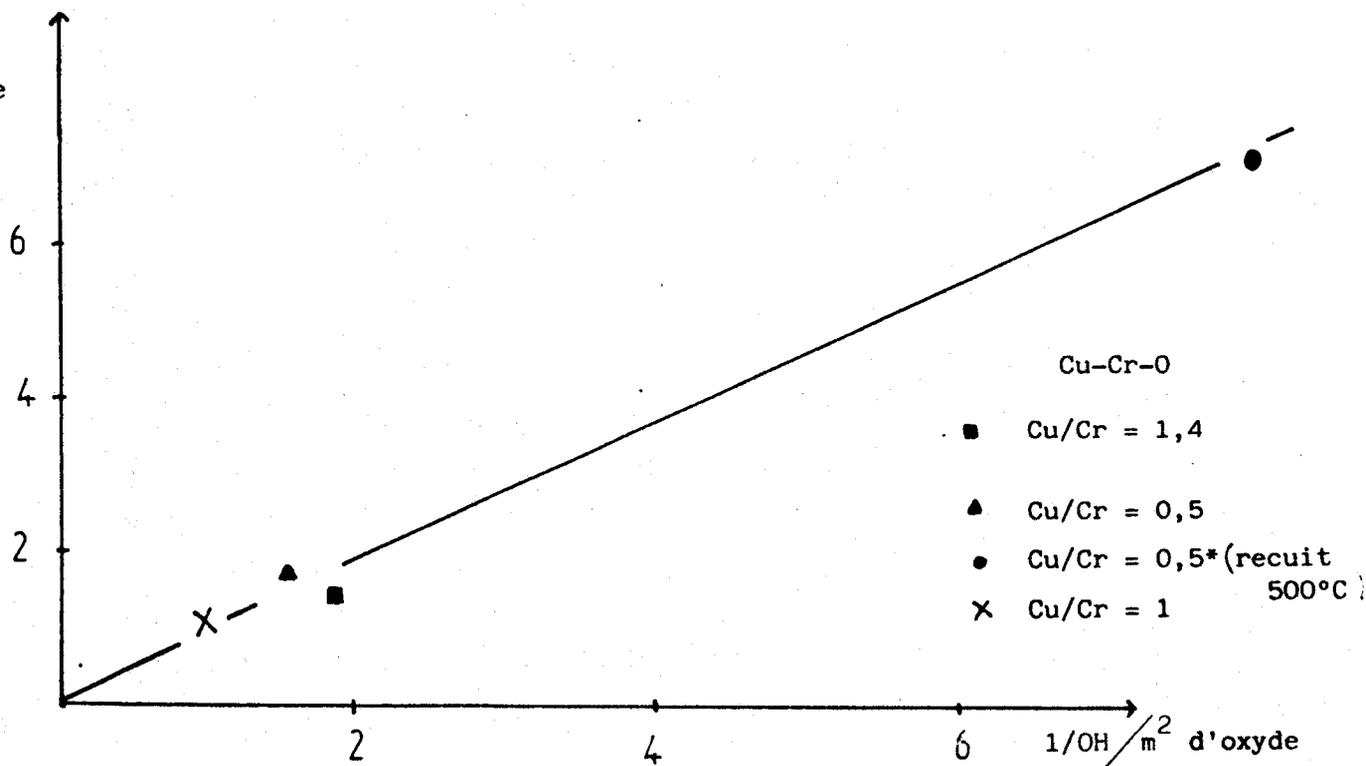


FIG. III.12

Isomérisation trans → cis (Réf. 2)

un pas. ADJAKLY⁽¹⁾ a montré que de telles conjugaisons -pentadiène-1,4 par exemple- entraînaient une bonne réactivité sur le "chromite de cuivre". Les alcools allyliques se comportent en molécules polyinsaturées conjuguées et sont de réactivité comparable à ces dernières.

Comme pour les diènes (Figure III.9), il y a évolution de l'activité "initiale" de la réaction d'hydrogénation (Figure III.4). Il apparaît toutefois une différence fondamentale entre les alcools allyliques et les diènes conjugués. On trouve $(a_{\text{initiale}})_{\text{HYT}} < (a_{\text{stat.}})_{\text{HYT}}$ pour ces derniers et l'inverse dans le premier cas. Cette différence est aisément explicable en prenant en compte les groupes OH labiles situés sur les ions Cu_g^+ . Ces groupes sont facilement déplacés par le diène, ce qui entraîne une augmentation de l'activité en début de réaction. Les alcools allyliques déplacent également ces hydroxyles, mais les groupes alkénoxyles les remplaçant, sont encore plus fortement liés.

Ces groupes -OR peuvent également se fixer sur d'autres sites Cu_g^+ non occupés par des groupes OH et l'activité décroît jusqu'à établissement d'un équilibre entre alcool insaturé adsorbé et alcool saturé désorbé. L'extrême sensibilité de ces sites à l'oxygène atmosphérique va bien dans le même sens. NACCACHE et Coll.⁽¹⁴⁾ attribuent l'empoisonnement à la formation de complexes, sels métalliques stables, fortement adsorbés. Les alcools insaturés conduisant, dans notre cas, à des alcoolates susceptibles de s'hydrogéner et de désorber en alcool saturé ou de rester partiellement adsorbés. Il est à noter que ces alcoolates métalliques peuvent également être formés à partir des carbonyles- α insaturés. ADJAKLY⁽¹⁾ a montré que l'acide acétique est lui-même un poison, DAAGE postule, pour ce dernier, la formation d'un complexe acétate et généralise la capacité d'empoisonnement à tout dérivé oxygéné "activé"⁽²⁾.

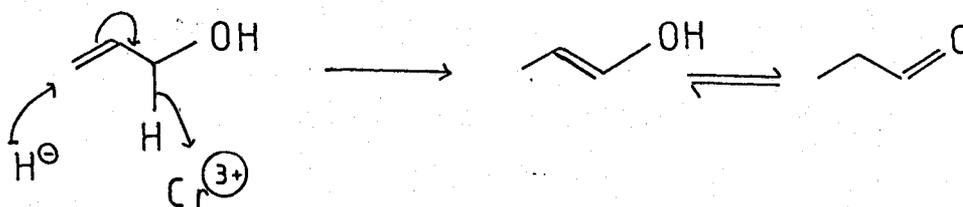
C - Cas de l'isomérisation-I -

L'isomérisation d'alcools insaturés est pratiquée sur catalyseurs oxydés depuis plus d'un demi-siècle^(15, 16) et sur métaux -Cu, Ni, Pd- depuis plus longtemps encore⁽¹⁷⁾. Ces réactions ont surtout été faites dans des buts de synthèses. Peu d'études cinétiques⁽¹⁸⁾ et surtout d'approches des sites actifs⁽¹³⁾ ont été effectuées.

S'il n'est pas exceptionnel d'observer une isomérisation sur notre solide réduit, aucun auteur n'a, à notre connaissance, signalé ce fait. Il est à noter que cette transformation de l'alcool allylique en carbonyle saturé entraîne une modification de la valeur des rapports réels d'hydrogénation $V_{1,4}/V_{1,2}$ des carbonyles éthyléniques pour des taux de transformation élevés. Toutefois, les valeurs des rapports initiaux restent valables et nous avons vérifié que l'étape de mono-hydrogénation-1,2 n'est jamais négligeable devant l'isomérisation des alcools insaturés obtenus.

L'activité constante en isomérisation trans \rightarrow cis des diènes et en isomérisation de position de la double liaison pour les alcools allyliques laisse penser que d'autres sites que les Cu^+ sont responsables de ce type de réaction. Les ions Cr^{3+} , réputés acides durs⁽¹⁹⁾, beaucoup plus durs que les ions Cu^+ , peuvent fixer les groupes OH plus fortement que ces derniers. Les diènes ne sont pas, ou peu, capables de les déplacer. La réaction d'isomérisation pourrait avoir lieu sur les sites non hydroxylés. L'activité évoluerait bien en sens inverse du taux d'hydroxylation de ces sites. En ce qui concerne les alcools allyliques, la réaction d'isomérisation se ferait sur ces mêmes sites Cr^{3+} . En effet, PILLAI et Coll.⁽¹²⁾ proposent différents mécanismes possibles pour cette réaction et, plus particulièrement, pour l'alcool allylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, sur nickel de Raney. Parmi ces mécanismes, ils postulent la formation d'espèce π allyl par extraction d'un hydrure par le métal [le nickel est réputé, en effet, être fortement électrophile et avoir une affinité pour les entités négatives⁽²⁰⁾].

Si ces auteurs ne retiennent finalement pas cet intermédiaire allylique, l'extraction d'hydrure par un ion très électrophile, tel Cr^{3+} , ne paraît pas impossible, d'autant que cette extraction est "aidée" par délocalisation des électrons π voisins, Cette délocalisation résultant de la fixation initiale d'un hydrure sur un Csp^2 . Le mécanisme d'isomérisation serait alors le suivant :



D - Cas de l'hydrodéshydroxylation-HDOH -

La réaction de rupture C-OH peu signalée sur le type de catalyseur utilisé dans ce travail est cependant assez typique des alcools insaturés sur métaux du groupe VIII. RYLANDER⁽⁶⁾ a montré que cette coupure ne se fait pas à partir des alcools saturés. Cette déshydroxylation présuppose une adsorption importante du substrat par le groupe hydroxyle et confirme le rôle essentiel des électrons n de l'hétéroatome. Les rapports trans/cis obtenus -voisins, de 1,5 à 2- sont à rapprocher de l'hydrogénation des pentadiènes-1,3 cis et trans^(1,2). Le rapport t/C est supérieur à 1 à partir du diène cis et inférieur à 1 pour le diène trans. Ceci implique que les formes cisoïdes ont tendance à donner un rapport t/C plus grand et abonde dans le sens de l'adsorption simultanée des fonctions ène et ol.

Le fait que, dans tous les cas de déshydroxylation d'alcool primaire et secondaire, l'éthylénique majoritaire obtenu soit isomère de position par rapport à l'alcool insaturé initial laisse prévoir une première étape semblable à celle qu'on observe dans l'addition-1,4 des dérivés carbonylés- α,β éthyléniques : l'addition d'un hydrure sur le carbone sp^2 à carac-

tère positif, suivi du déplacement des électrons π . Cette déshydroxylation est très importante sur l'alcool crotylique et l'alcool cinnamique, deux molécules fortement conjuguées. Il est donc raisonnable de postuler une isomérisation préalable pour cette réaction. Il s'agit en fait d'une hydrodéshydroxylation (HDOH).

L'étape initiale est commune aux réactions I et HDOH. La différenciation se situe au niveau de la seconde étape, par le départ de l'un des atomes ou groupe en position allylique (Schéma III.2). Le départ du groupe OH entraîne la formation d'un alcène dont la position de la liaison π a changé, celui de l'atome H formant un énol en équilibre tautomérique avec le carbonyle correspondant. Nous pensons qu'un tel mécanisme est concerté, ce qui explique la relative facilité du départ d'un hydrure dont il faut rappeler que le rayon ionique est peu différent d'un ^-OH et même d'un O^{2-} (respectivement 1,54 Å, 1,76 Å et 1,4 Å). Nous verrons, dans le chapitre V, que la structure des sites joue un rôle essentiel dans l'orientation du mécanisme (voie concertée ou non). Cette hypothèse est tout à fait cohérente avec la nature électrophile des sites que nous proposons. BURWELL⁽¹⁹⁾ a, en effet, montré la grande capacité des ions Cr^{3+} à fixer des groupes tels ^-OH , ^-OR ou ^-H . Ces ions sont, par ailleurs, connus pour isomériser facilement⁽²¹⁾.

L'obtention d'un éthylénique ne nécessitant pas une isomérisation préalable, dans le cas du linalool, laisse présager un mécanisme différent. Cette hypothèse est renforcée par la formation intermédiaire de produit de déshydratation intramoléculaire (Figure III.8). Cette réaction de déshydratation est classique sur métaux et se fait avec d'autant plus de facilité que la classe de l'alcool est élevée et le métal "acide"⁽²²⁾. Le linalool, alcool tertiaire, et le Cr^{3+} répondent à ces critères.

KRAUS⁽³⁾ montre également que la compétition entre les réactions d'isomérisation et de déshydratation, sur Pd supporté, tourne en faveur de cette dernière lorsque la classe des alcools insaturés augmente. PINES⁽²³⁾, enfin, établit claire-



ment la différence entre l'isomérisation squelettale et la déshydratation : pour obtenir du p-menthène à partir de menthol, il utilise des alumines basiques alors que des alumines acides conduisent à l'isomérisation. En ce qui concerne la déshydratation du linalool, il est vraisemblable que les O^{2-} de la phase oxyde jouent le rôle des sites basiques indispensables pour cette réaction.

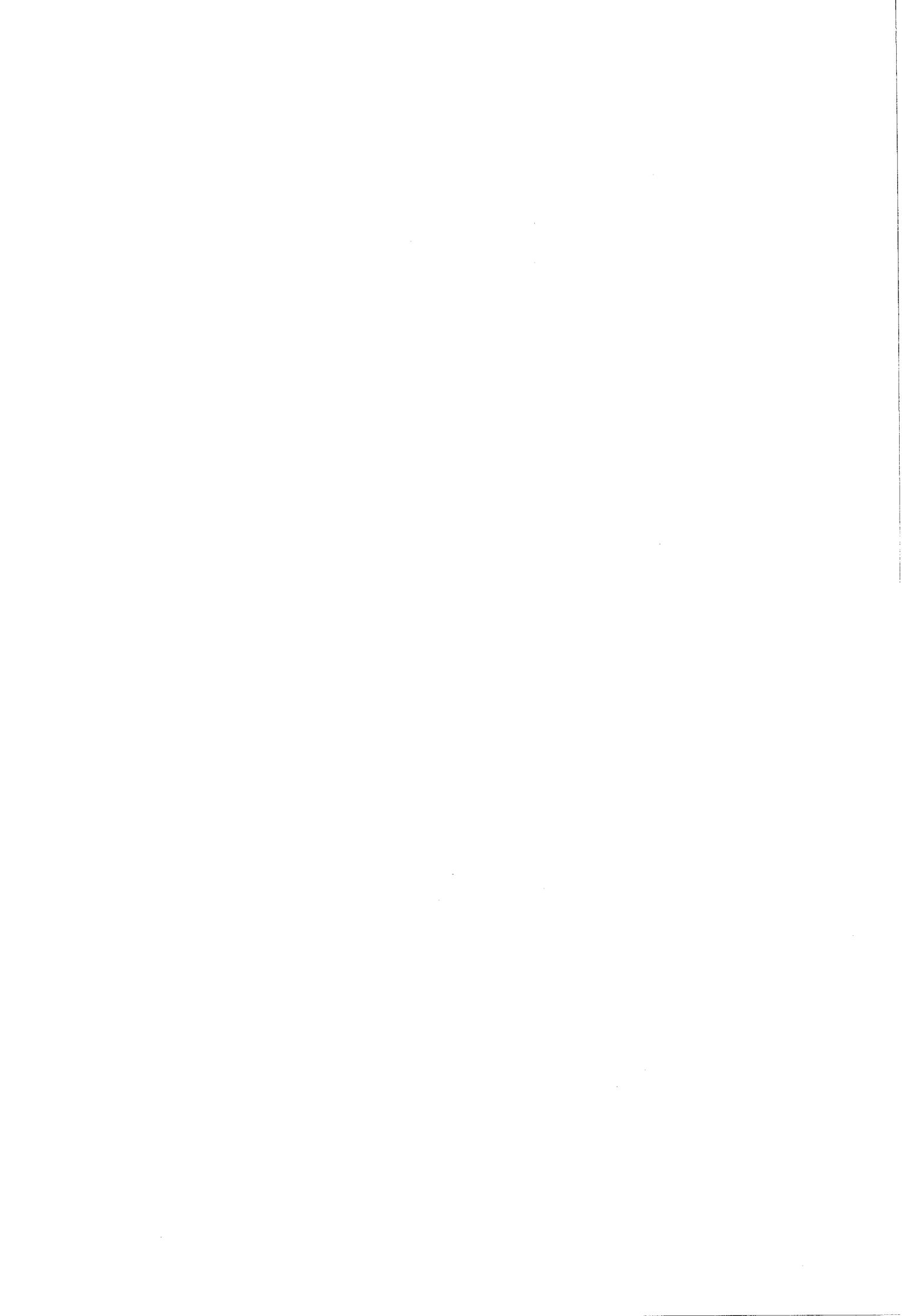
IV - CONCLUSION -

Nous avons montré dans ce chapitre que :

- Les alcools- α insaturés ont, vis-à-vis des catalyseurs Cu-Cr-O, une réactivité particulière notablement différente de celle des composés mono insaturés non alcooliques.
- Les alcools allyliques donnent lieu à trois réactions concurrentes : Hydrogénation (HYT), Isomérisation (I), Hydrodéshydroxylation (HDOH). La structure de la molécule, état électronique et encombrement stérique, oriente le résultat vers l'une de ces possibilités.
- Les réactions d'hydrogénation ont lieu sur les sites Cu^+ octaédrique, tandis que les réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation se feraient préférentiellement sur le site Cr^{3+} de la phase oxyde.
- Les sites d'hydrogénation sont facilement empoisonnés par fixation -réversible à haute température- d'alcools insaturés par formation d'alcoolates métalliques stables.
- Les réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation sont initialisées par une étape commune qui est la fixation d'un hydrure. L'éjection d'un groupe H^- -menant à l'isomérisation- ou d'un groupe OH^- -menant à HDOH- est fonction de la conjugaison et de la position spatiale du groupe hydroxyle.

- Les alcools de classe supérieure donnent lieu, préférentiellement, à une réaction de déshydratation, suivie d'une hydrogénation rapide de l'oléfine obtenue.
- Parallèlement aux trois voies précitées, il apparaît une réaction de déshydrogénation dont l'importance est fonction de la structure de la molécule.

--oooOooo--



BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) F.S. ADJAKLY
Thèse de Docteur-Ingénieur n° 184, Lille (1976).
- (2) M. DAAGE
Thèse d'Etat n° 573, Lille (1983).
- (3) M. KRAUS
Coll. Czech. Chem. Commun. 37, 460 (1972).
- (4) J. JENCK et J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 141 (1980).
- (5) R.W. TAFT
J. Amer. Chem. Soc. 74, 2729 (1952).
Ibid. 75, 4231 (1953).
- (6) P. RYLANDER
Catalytic Hydrogenation over Platinum metals, Academic Press (1967).
- (7) J. SABADIE, I. SCHIFTER et J.E. GERMAIN
Bull. Soc. Chim. 7-8, 616 (1977).
- (8) K.T. HANAYA
J. Chem. Soc. Japan 91, 82 (1970).
- (9) Y. SENDA, S. IMAIZUMI, S. OCHIAI et K. FUJITA
Tetrahedron 30, 539 (1974).
- (10) M.C. DART et H.B. HENBEST
J. Chem. Soc. 3563 (1960).
- (11) D. DEMARCQ
Thèse de 3ème Cycle n° 748, Lille (1979).

- (12) J.V.N. VARA PRASAD, A.G. SAMUELSON et C.N. PILLAI
J. Catal. 75, 1 (1982).
- (13) J. SIMONIK et L. BERANEK
J. Catal. 24, 384 (1972).
- (14) M. COUDURIER, G. WICKER-COUDURIER, C. NACCACHE et M.
VITAL-MATHIEU
Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 1121 (1969).
- (15) P.E. WESTON et H. ADKINS
J. Amer. Chem. Soc. 51, 2430 (1929).
- (16) R.M. FLID et N.S. PROSTAKOV
Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. 4, 19 (1953).
- (17) P. SABATIER et J.B. SENDERENS
Compt. Rend. 136, 983 (1902).
- (18) J. SIMONIK et L. BERANEK
Coll. Czech. Chem. Comm. 37, 353 (1972).
- (19) R.L. BURWELL Jr., G.L. HALLER, K.C. TAYLOR et J.F. READ
Adv. in Catalysis 20, 1 (1969).
- (20) S. MITSUI, K. HEBIGUCHI et H. SAITO
Chem. Ind. 1764 (1967).
- (21) a R.V. LEVINA, L.A. DERENDYAEVA et A.A. FAINZIL'BERG
Zh. Obshch. Khim. USSR 16, 817 (1946).
b J. TURKEVITVH et R.K. SMITH
J. Chem. Phys. 16, 466 (1948).
- (22) a H. PINES et C.N. PILLAI
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3270 (1961).
b I. MANASSEN et H. PINES
"Proceedings, 3rd International Congress on Catalysis,
Amsterdam, p. 845 (1964).
North Holland, Amsterdam (1965).
c F. CORREA, R. NAKAMURA, R.E. STIMSON, R.L. BURWELL et
D.F. SHRIVER
J. Amer. Chem. Soc. 102, 5112 (1980).
- (23) H. PINES
J. Catal. 78, 1 (1982).

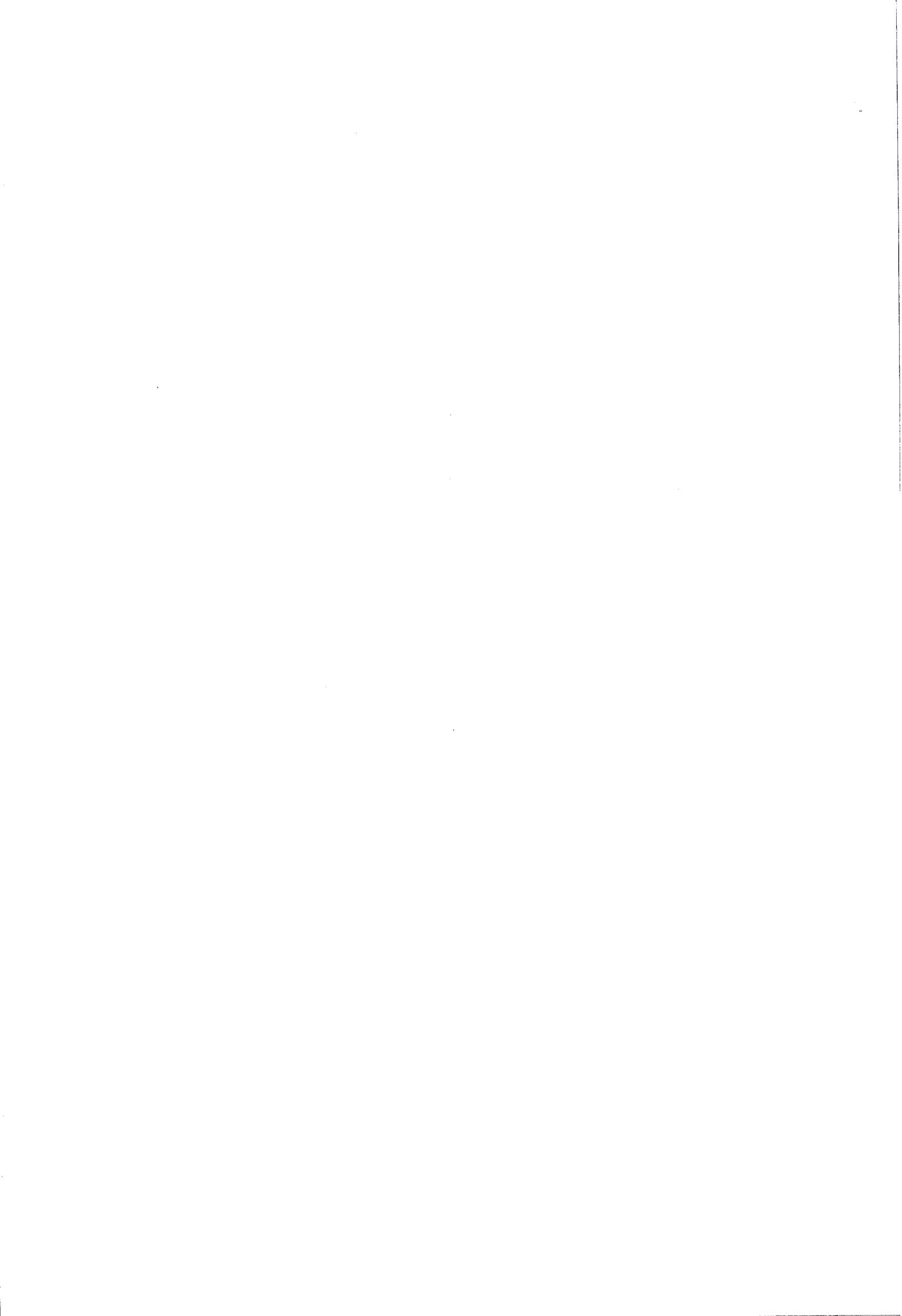
CHAPITRE IV

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU SUBSTRAT
SUR LA SELECTIVITE

ISOMERISATION/HYDRO DESHYDROXYLATION

APPLICATION AUX ETHERS-OXYDES



CHAPITRE IV

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU SUBSTRAT SUR LA SELECTIVITE

ISOMERISATION/HYDRO DESHYDROXYLATION

APPLICATION AUX ETHERS-OXYDES

I - INTRODUCTION -

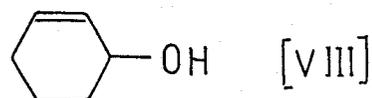
Les résultats obtenus dans le chapitre précédent tendent à montrer que les réactions d'isomérisation (I) et d'hydrodés-hydroxylation (HDOH), dont les alcools allyliques sont le siège, ont une étape initiale commune. L'étape responsable de la sélectivité I/HDOH est, par conséquent, ultérieure à celle-ci. De ce fait, la conformation de la molécule adsorbée, ainsi que celle de l'intermédiaire anionique résultant de cette étape commune, apparaissent comme un facteur important de la sélectivité. Il semble donc intéressant d'étudier ces réactions en utilisant des modèles dont la conformation est partiellement ou totalement bloquée ou dont la substitution sur l'hétéroatome varie. D'autre part, l'étude de modèles non déshydratables devrait permettre de confirmer ou d'infirmer le mécanisme d'hydrodés-hydroxylation.

II - CHOIX DES MODELES -

Les différents paramètres favorisant l'isomérisation ou l'hydrodés-hydroxylation sont les suivants :

- Position du groupe nucléofuge -groupe qui se détache de la molécule initiale- par rapport au site

catalytique : le mécanisme proposé, concerté ou non, suppose le départ d'un groupe OH^- ou d'un H^- en seconde étape. Cette extraction dépend de l'orientation spatiale de ces entités. Si la conformation de la molécule est telle qu'elle ne permet pas l'adsorption de l'hétéroatome sur le catalyseur, la réaction s'orientera vers une isomérisation par départ de l'hydrure. Le cyclohexène-2 ol [VIII], dont la conformation est bloquée sous forme transoïde, doit confirmer cette hypothèse .

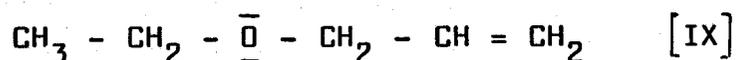


- Substitution sur l'hétéroatome : la substitution de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle par un alkyle entraîne deux conséquences importantes au niveau de la réactivité de la molécule :

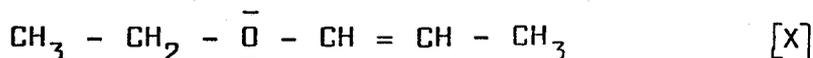
. Le groupe alkoxy-OR, moins bon nucléofuge qu'un hydroxyle, doit défavoriser légèrement la réaction d'HDOR.

. Les doublets électroniques disponibles sur l'hétéroatome ont un caractère nucléophile plus important, suite à l'effet inducteur donneur de l'alkyle. Les éthers-oxydes sont donc davantage basiques, au sens de LEWIS⁽¹⁾ et doivent favoriser l'adsorption de cet hétéroatome.

L'étude de l'éther-oxyde d'éthyle et d'allyle [IX] devrait donc permettre d'estimer l'importance relative de ces deux effets contraires sur la sélectivité I/HDOH .



- Forme "Enolique" stable : les éthers oxydes présentent, par ailleurs, un avantage sur les alcools. La forme "Enolique" -groupe oxygéné en position vinylique- existe de manière stable et permet l'étude de l'influence de la position de la double liaison. L'éther-oxyde d'éthyle et de propényle [X], et le butène-3 ol-1 [XI], ont été choisis pour cette étude :

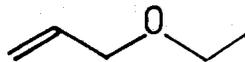


- Déshydratation impossible : les éthers-oxydes cycliques permettent de cumuler les effets précédents -groupe alkoyle, forme cisoïde bloquée, basicité accentuée, forme énolique stable-. De plus, ils ont l'avantage de conserver le groupe nucléofuge rattaché par l'autre bout de la chaîne. Malheureusement, ils ont l'inconvénient de présenter un encombrement stérique non négligeable. Le 2-5 dihydrofuranne [XII] à structure plane déformée doit défavoriser l'adsorption simultanée de la double liaison et de l'oxygène malgré le caractère nucléophile marqué de ce dernier et la conformation cisoïde bloquée (Schéma IV.1). Le 2-3 dihydrofuranne [XIII] possède, en plus, la forme énolique stable.

III - REACTIVITE ET DISTRIBUTION DES PRODUITS -

A - Conformation transoïde -

Le cyclohexène-2 ol 1 [VIII] conduit essentiellement à une réaction d'isomérisation (Figure III.6). La plus faible réactivité de la cyclohexanone intermédiaire confirme le fait, maintenant bien établi, de la réactivité spéciale des alcools allyliques. Parallèlement à cette isomérisation apparaît une réaction de déshydrogénation (environ 5 à 6%).



T°	TTG	% HDOR	% I	% HYT
60° C	3,7	2,1	ε	1,5
100° C	9,5	7,5	0,5	1,4
150° C	37,9	30,5	3,5	3,9

TABLEAU IV.1

Distribution des produits obtenus à partir de l'ether oxyde d'ethyle et d'allyle [IX] en phase gaz.

NOM	Alcool crotylique	Alcool cinnamique	Méthyl-vinyl carbinol	β Méthallyl alcool	Nerol	Cyclohexène-2 ol
MODELE						
HDOH/I	15	6	0,1	0,09	0,05	0,01

TABLEAU IV.2

Rapports DOH/I pour différents alcools allyliques

B - Substitution sur l'hétéroatome -

L'éther-oxyde d'éthyle et d'allyle [IX] est nettement moins réactif que les alcools allyliques. Des températures plus élevées sont nécessaires pour obtenir des T.T.G. convenables (Tableau IV.1). A 150°C le rapport HYT/I+HDOR est d'environ 0,07 et il y a 8 fois plus d'hydrodésalkoxylation (HDOR) que d'isomérisation. La HDOR est donc la voie principale.

C - Position du groupe nucléofuge -

1° - Position en β -butène-3 ol-1 -

Le Tableau III.1 indique, pour ces composés, une réactivité inférieure à celle des alcools allyliques. De plus, la réaction d'hydrogénation existe pratiquement seule.

2° - Position en α - position allylique -

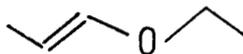
Les études effectuées au chapitre précédent ont fait ressortir la réactivité particulière des alcools α insaturés. Ces composés donnent lieu, simultanément, à plusieurs réactions différentes. Le Tableau IV.2 donne la valeur du rapport HDDH/I pour chacun des modèles. Il ressort de ce tableau que les molécules les plus conjuguées donnent les rapports les plus élevés.

3° - Position géminée - forme "énol" -

La réactivité de l'éther-oxyde d'éthyle et de propényle [X] est extrêmement faible, même à température élevée (Tableau IV.3).

D - Modèles cumulant les différents paramètres -

Les dihydrofurannes [XII] et [XIII] sont des modèles intéressants car ils permettent d'observer l'influence de plusieurs paramètres à la fois. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV.4. On y remarque :



T°	TTG	% HDOR	% HYT
60° C	0,3	0,2	0,1
100° C	0,3	0,1	0,2
150° C	1,1	0,6	0,5

TABLEAU IV.3

Réactivité de l'éther oxyde d'éthyle et de propényle[X] à différentes températures - φ gaz

Modèle	T°	TTG	% HDOR	% I	% HYT
 [XII]	60° C	47	1,2	37	8,7
	100	81,4	5,4	57	19
 [XIII]	60	ε	ε		ε
	100	21,5	1,5		20

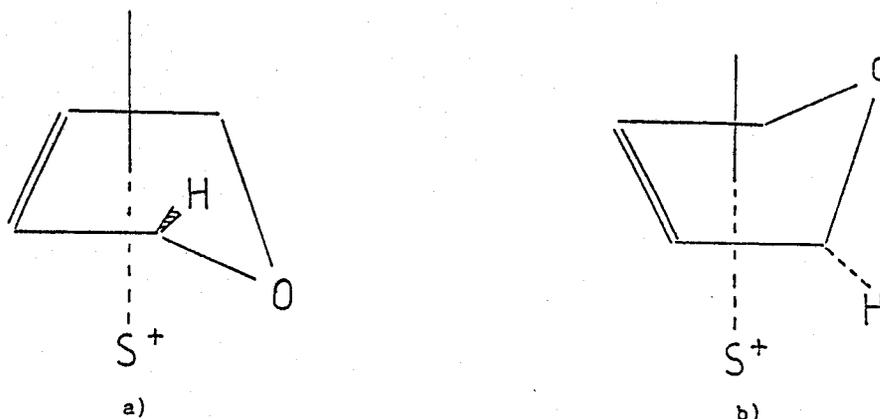
TABLEAU IV.4

Distribution des produits obtenus à partir des Dihydrofuranes- φ gaz

- Une isomérisation importante mais non exclusive lorsque l'oxygène est en position allylique et la molécule bloquée en conformation cisoïde.
- Une hydrogénation plus importante qu'à partir des éthers-oxydes linéaires ou des alcools allyliques à conformation transoïde bloquée.
- Une hydrodésalkoxylation sensiblement plus faible qu'avec les éthers-oxydes linéaires, mais non nulle comme dans le cas des molécules à conformation transoïde bloquée.

IV - DISCUSSION DES RESULTATS -

A priori, le rapport I/HDOH dépend à la fois de la structure (effets électroniques), des substituants (effets stériques) et de la conformation (adsorption du groupe nucléofuge) de la molécule. En ce qui concerne les effets électroniques, on voit sur le Tableau IV.2, que la réaction d'hydrodésalkoxylation des alcools est, en général, d'autant plus importante que la conjugaison de la molécule est élevée. L'adsorption du groupe oxygéné est alors plus forte et la rupture de la liaison C-O plus facile. L'éther-oxyde d'éthyle et d'allyle [IX], bien qu'ayant une réactivité globale plus faible, donne des résultats qui vont dans le même sens (Tableau IV.1). Cet éther-oxyde a un effet d'ancrage plus marqué et la réaction d'HDOR est nettement privilégiée. A un T.T.G. de 10%, on obtient déjà 15 fois plus d'hydrodésalkoxylation que d'isomérisation, soit le même ordre de grandeur que l'alcool crotylique (Tableau IV.2). La "basicité" de l'éther-oxyde apparaît comme un effet important compensant la légère diminution du caractère nucléofuge du groupe alkoxy. La faible activité en hydrogénation de ce même éther-oxyde en particulier et des éthers oxydes allyliques en général peut s'expliquer par le caractère nucléophile plus fort des oxygènes. Les groupes alkoxy sont vraisemblablement des poisons plus tenaces que les groupes OH et ne désorbent pas, même à température élevée.



SCHEMA IV.1

Encombrement stérique du 2,5 dihydrofuranne [XII] créé par

- a) la fonction oxygénée allylique
- b) l'hydrogène allylique

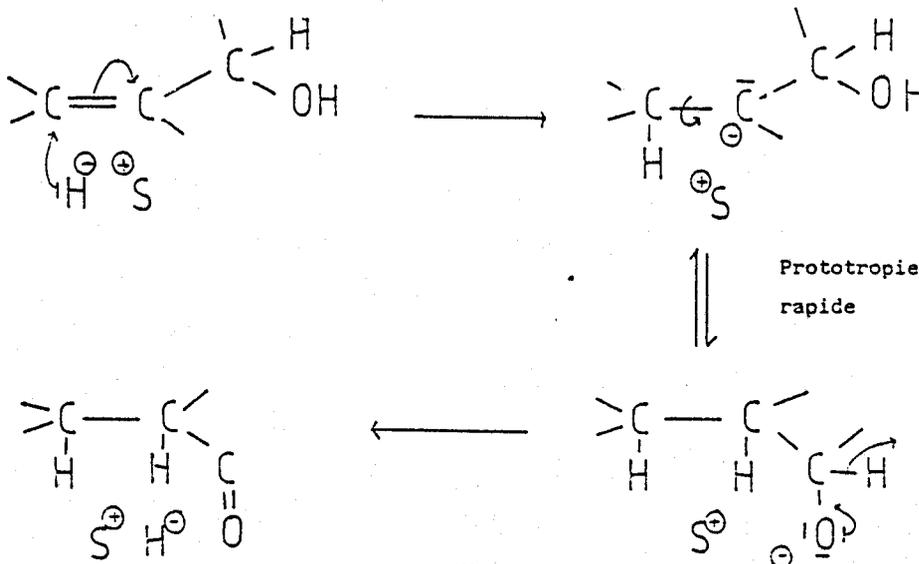


SCHEMA IV.2

Encombrement stérique créé par le groupe hydroxyle en "pseudo-axial"

sur la molécule de cyclohexène -2 ol 1

- a) groupe OH côté catalyseur
- b) groupe OH côté opposé au catalyseur

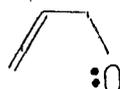


SCHEMA IV.3

Mécanisme d'isomérisation par Carbanion

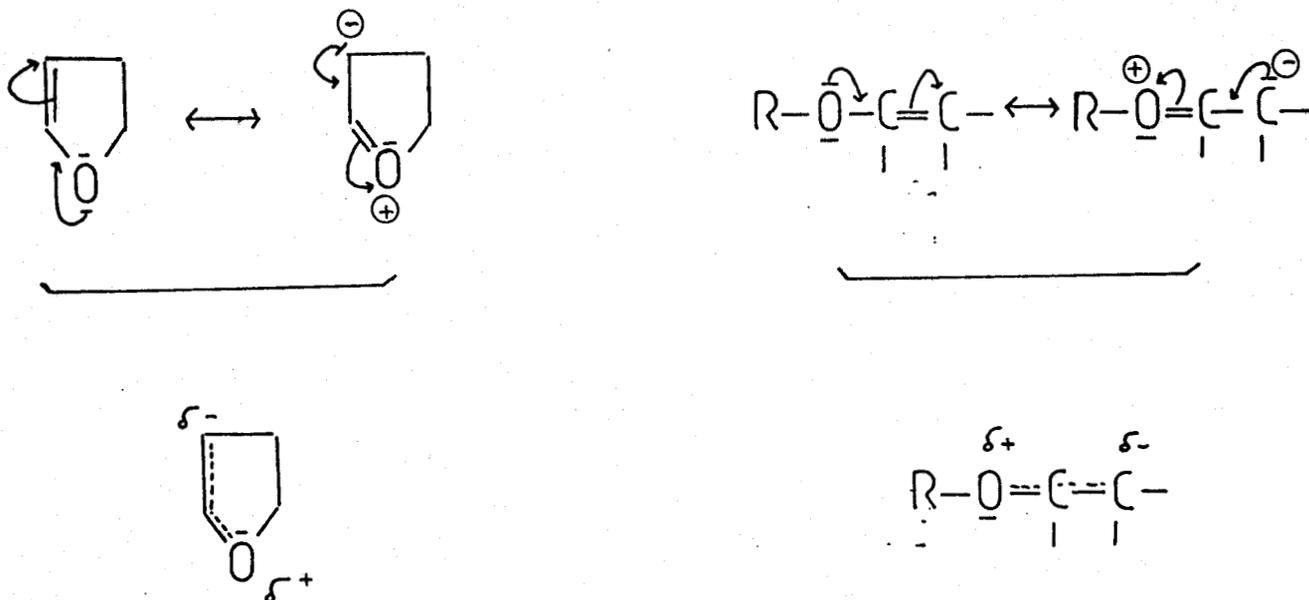
Par ailleurs, le mécanisme concerté postulé au chapitre précédent nécessite une co-adsorption de la liaison π éthylénique et du groupe nucléofuge ou, pour le moins, une orientation telle que ce groupe puisse être capté par un site catalytique. La conformation cisoïde semble donc indispensable pour ce type de mécanisme. Les résultats obtenus avec le cyclohexène-2 ol-1 vont dans le sens de cette hypothèse. En effet, le groupe OH de cet alcool a une orientation préférentielle en pseudo-axial^(2,3) ; or, MITSUI et Coll.⁽⁴⁾ pensent que, pour de telles molécules, la possibilité d'adsorption simultanée des électrons π de la liaison éthylénique et des électrons n de l'hétéroatome dépend de la compétition entre l'effet d'ancrage (nucléophilie du groupe OH) et de l'encombrement stérique. Sur catalyseur métallique à caractère acide -tel le Nickel- c'est l'effet d'ancrage qui l'emporte⁽⁵⁾ (Schéma IV.2). Toutefois, si l'adsorption simultanée est possible sur catalyseur métallique à sites monovalents voisins, la conformation transoïde exclut toute possibilité de co-adsorption sur site polyvalent unique. L'absence de réaction d'HDOH à partir du cyclohexène-2 ol-1 va bien dans le sens d'un mécanisme concerté pour cette réaction. Elle nécessite une conformation cisoïde du type :

une coadsorption sur site actif.



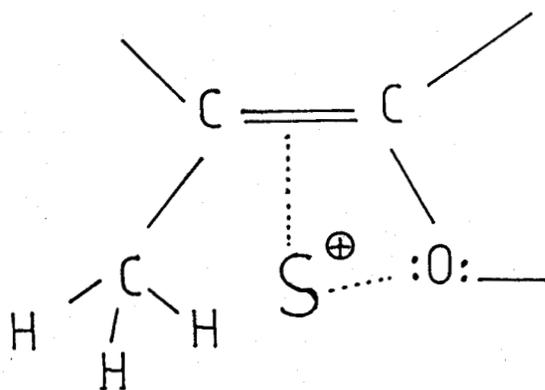
permettant

Cependant, il semble que la réaction d'isomérisation reste possible. Le mécanisme concerté doit favoriser cette réaction, mais ne paraît pas indispensable. Il peut y avoir formation d'un carbanion intermédiaire. La faible stabilité d'un tel carbanion laisse penser qu'il y a un réarrangement rapide de ce dernier en alcoolate (Schéma IV.3). Le site Cr^{3+} n'apparaissant pas comme un site hydrogérant, cet alcoolate n'a d'autre possibilité que d'évoluer vers un carbonyle en cédant un hydrure au site catalytique. Ce processus est analogue à celui envisagé dans le cas de la déshydrogénation étudiée au chapitre suivant. Les deux types de mécanisme ont été postulés par ailleurs et BROUWER⁽⁶⁾ montre que le mécanisme concerté ou "Hydrogen Switch" est favorisé à chaque fois que la conformation le permet.



SCHEMA IV.4

Isovalence d'éthers-oxydes vinyliques



SCHEMA IV.5

Encombrement stérique gênant la co-adsorption
molécule éther oxyde éthyle-propényle[X]

L'absence de produit d'hydrogénation du cyclohexène-2 ol-1 peut également provenir de l'impossibilité d'une co-adsorption des deux couples d'électrons disponibles sur site unique. Il suffit pour s'en persuader de se souvenir de l'importance de la conjugaison dans les réactions d'addition-1,4 des carbonyles- α,β éthyléniques où la conformation cisoïde prédomine.

Dans cet ordre d'idée, d'ailleurs, le -2,5 dihydrofuranne [XII], à conformation cisoïde bloquée, permet de nouveau la co-adsorption des insaturations et on voit effectivement réapparaître, simultanément, les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésalkoxylation (Tableau IV.4). La réaction d'isomérisation reste toutefois majoritaire, vraisemblablement à cause de la non planéité du cycle qui entraîne, à la fois, une diminution de la conjugaison et un encombrement stérique côté rentrant (Schéma IV.1). L'existence de la HDDH semble donc bien liée à la conformation cisoïde d'une part et à la conjugaison globale de la molécule d'autre part, Ces deux contraintes étant en rapport direct avec la concertation du mécanisme.

Dans tous les cas, mécanisme concerté ou anionique, la position allylique est indispensable pour que les réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation puissent avoir lieu. Les alcools homoallyliques-butène-3 ol-1 [XI] et les éthers-oxydes vinyliques-2,3 dihydrofuranne [XIII] ne donnent pratiquement lieu qu'à une réaction d'hydrogénation confirmant la nécessité d'isomérisation préalable pour I et HDDH.

La faible réactivité des éthers-oxydes vinyliques et le peu d'HDOR obtenue à partir de ces molécules confirment également l'importance du rôle joué par le doublet électronique de l'hétéroatome dans ce type de réaction. Ces éthers-oxydes ont, en effet, une conjugaison isovalente qui les rend moins réactifs parce que moins nucléophiles au départ (Schéma IV.4). La HDOR est fortement atténuée. La réaction d'hydrogénation peut tout de même avoir lieu sur les sites Cu^+ moins liants avec une activité globale plus faible. La géométrie de l'éther oxyde d'éthyle et de propényle [X], isomérisation cis, entraîne toutefois un encombrement stérique qui empêche l'adsorption de ce composé, même sur site Cu^+ et explique son inactivité quasi-totale (Schéma IV.5).

Des essais d'hydrogénation du furanne n'ont malheureusement pas abouti, même à des températures voisines de 200°C. Il semble que notre catalyseur ne soit pas, aux pressions d'hydrogène basses, suffisamment actif pour vaincre l'énergie de résonance de cet aromatique. D'ailleurs, les cycles benzéniques restent également vierges de toute hydrogénation dans nos molécules d'alcools benzyliques (Chapitre III). Il n'est pas impossible, d'autre part, qu'un second phénomène vienne se greffer. Sur un catalyseur Cu-Cr-O, WOCJIK⁽⁷⁾ n'obtient que de l'alcool furfurylique à partir du furfuraldéhyde, alors que l'utilisation du nickel de Raney conduit à l'alcool tétrahydrofurfurylique. SEO et CHON^(8,9) ont également vainement tenté d'hydrogéner le cycle furannique sur catalyseurs Cu-Cr-O et des zéolithes tels Pd-CuY et Ni-CuY. Ces auteurs pensent qu'il y a interaction entre les ions cuivriques, présents dans chacun de ces catalyseurs, et le cycle. Ces interactions créent des complexes de transfert de charge tout à fait stables et neutres, les charges positives du métal neutralisent les charges négatives des cycles carbonés. Il s'établit alors une "protection" du cycle. Il est possible que les ions Cu^{++} de notre catalyseur aient les mêmes effets. Il est même possible que tous les ions présents agissent de même, les complexes du Cr^{3+} étant également très stables. Ceci expliquerait en partie le manque de réactivité du furanne et des cycles benzéniques. RUPERT⁽¹⁰⁾ a montré que ce type d'interaction est fréquent sur les composés aromatiques.

Il semble donc, malheureusement, que le catalyseur Cu-Cr-O ne puisse être utilisé de manière efficace dans les problèmes d'hydrotraitement.

V - CONCLUSION -

Nous avons pu montrer dans ce chapitre que :

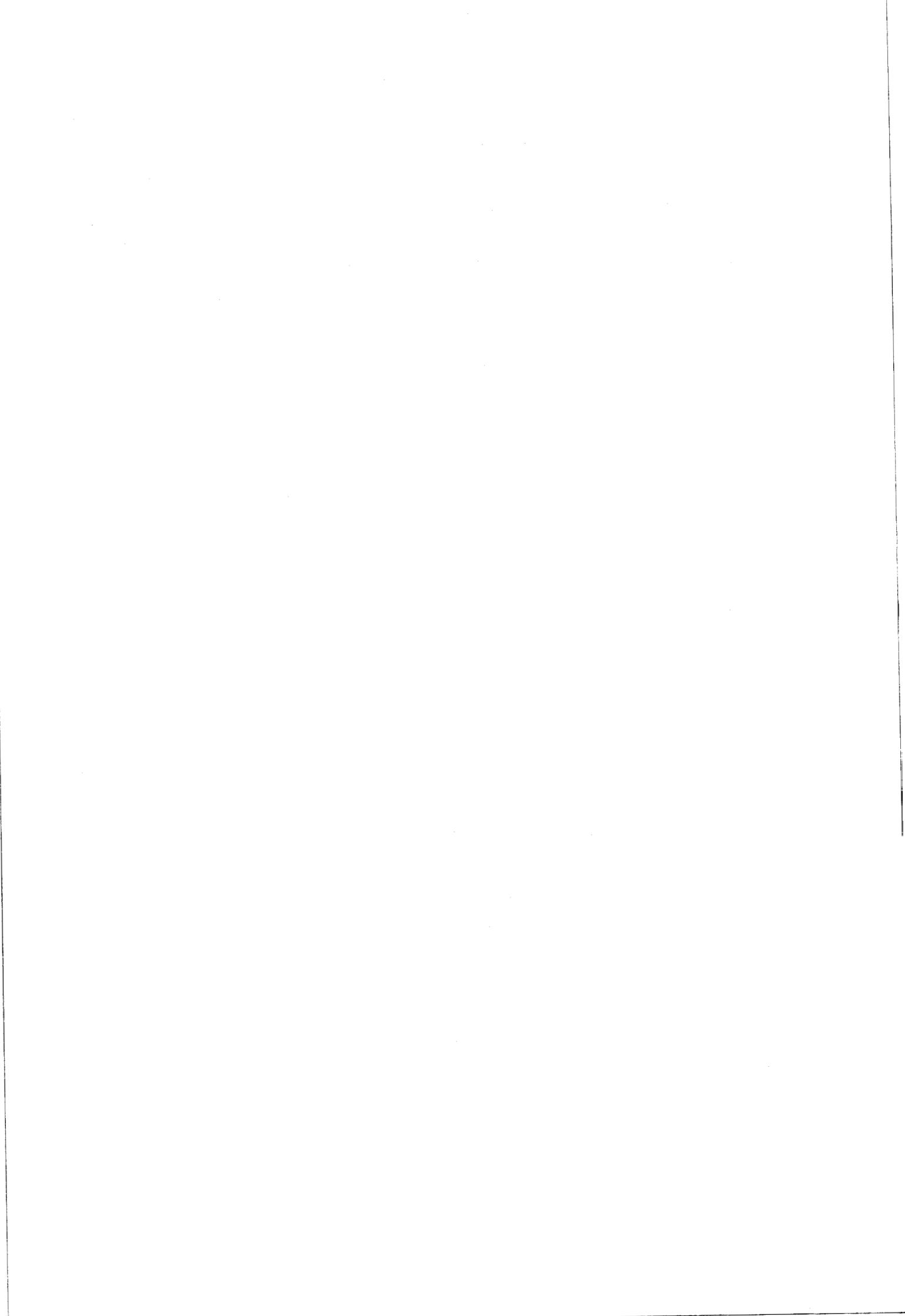
- Les réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation ou d'hydrodésalkoxylation sont typiques des composés oxygénés dont l'hétéroatome est en position allylique.

- la réaction d'HDOH ou d'HDOR nécessite impérativement une conformation cisoïde permettant une co-adsorption de la liaison éthylénique et des doublets libres de l'hétéroatome. Cette réaction procède d'un mécanisme concerté.

- La réaction d'isomérisation, favorisée par la forme cisoïde, qui entraîne une concertation du mécanisme, peut se faire à partir d'une conformation transoïde par formation intermédiaire d'un carbanion.

- La réaction d'hydrogénation des dérivés oxygénés insaturés peut avoir lieu pour des composés dont les fonctions sont situées en position géminée, α ou β l'une de l'autre.

--oooOooo--



BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) H. NORMANT
"Chimie Organique" (1963), Ed. MASSON
- (2) S. MITSUI, K. HEBIGUCHI et H. SAITO
Chem. Ind. (London) 1764 (1967).
- (3) Y. SUGI, A. NANBU et S. MITSUI
Shokubai (Catalyst) 12, 67 (1970).
- (4) S. MITSUI, M. ITO, A. NANBU et Y. SENDA
J. Catal. 36, 119 (1975).
- (5) M.C. DART et H.B. HENBEST
J. Chem. Soc. 3563 (1960).
- (6) D.M. BROUWER
J. Catal. 1, 22 (1962).
- (7) B.H. WOJCIK
I/EC 40, 210 (1948).
- (8) G. SEO et H. CHON
J. Catal. 67, 424 (1981).
- (9) H. CHON, G. SEO et B.J. AHN
J. Catal. 80, 90 (1983).
- (10) J.P. RUPERT
Phys. Chem. 77, 784 (1973).

--0000000--

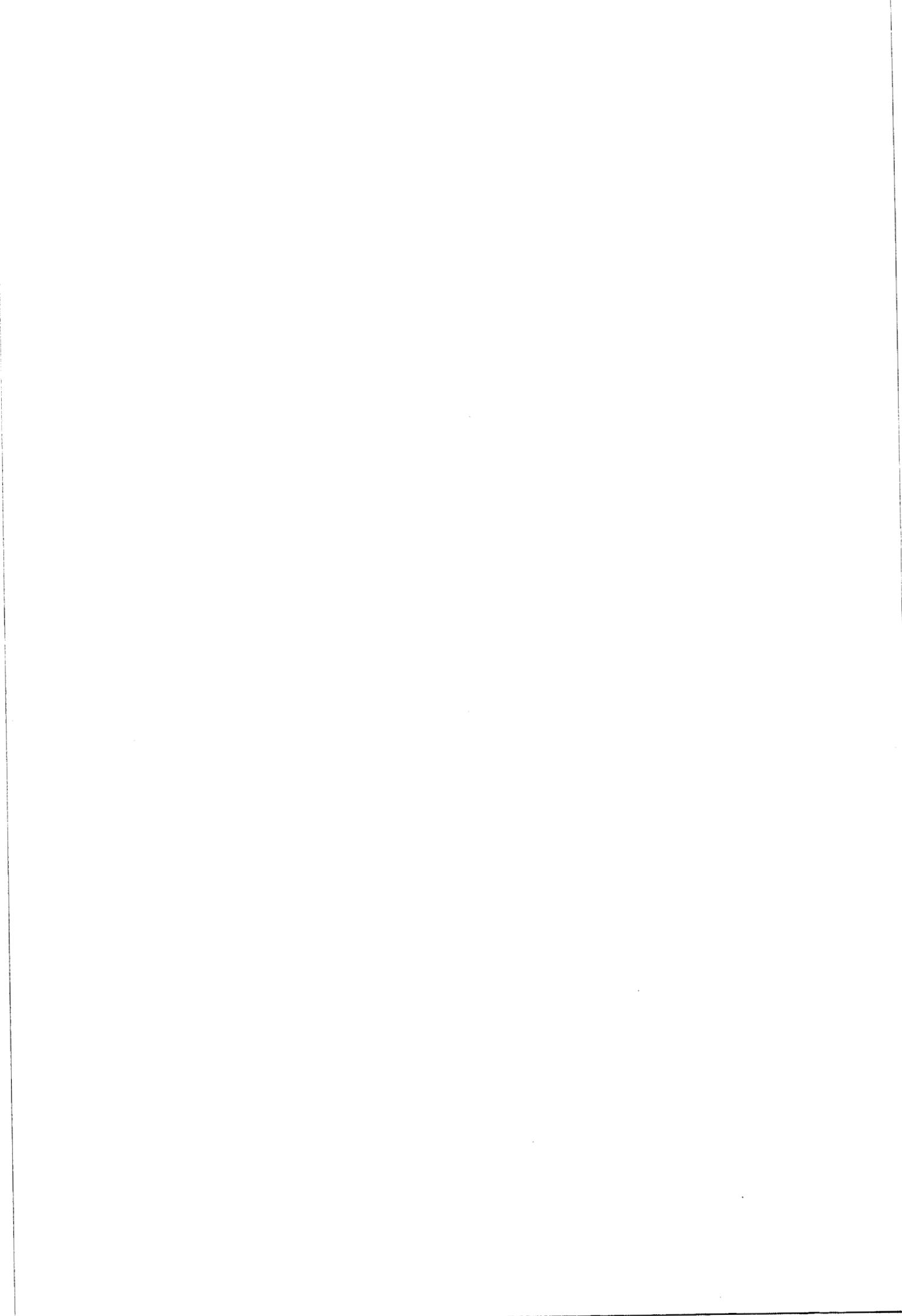
CHAPITRE V

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

INFLUENCE DU RESERVOIR A H*

LA REACTION DE DESHYDROGENATION

COMPARAISON AVEC LE CATALYSEUR Cu-Al₂O₃



CHAPITRE V

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PREMIERE PARTIE : LA REACTION DE DESHYDROGENATION

I - INTRODUCTION -

Les chapitres précédents ont révélé l'existence d'une réaction de déshydrogénation (DHYT) à partir des alcools allyliques. Cette réaction est plus conséquente en phase liquide et constitue même une des voies principales de transformation de l'alcool cinnamique. Le catalyseur Cu-Cr-O étant assimilable à un réservoir d'hydrogène, il nous a semblé intéressant de tenter de remplir ce réservoir à l'aide de ces alcools insaturés.

II - MISE EN EVIDENCE DU RESERVOIR -

L. JALOWIECKI⁽¹⁾ a étudié la nature et l'importance de la réserve en hydrogène que peut constituer le catalyseur. Il ressort de son étude que la quantité d'H* contenue dans le solide à l'état réduit peut être dosée à l'aide de l'hydrogénation d'un diène conjugué sous atmosphère inerte à 150°C. Cette quantité est mesurée par l'intégrale de la courbe d'activité de l'hydrogénation en fonction du temps (Figure V.1). La figure V.2 montre la variation de l'activité en fonction de la concentration résiduelle des espèces H* dans la masse. La forme de cette courbe a été attribuée à un phénomène de diffusion de la masse vers la surface, soit un "rétro-spillover".

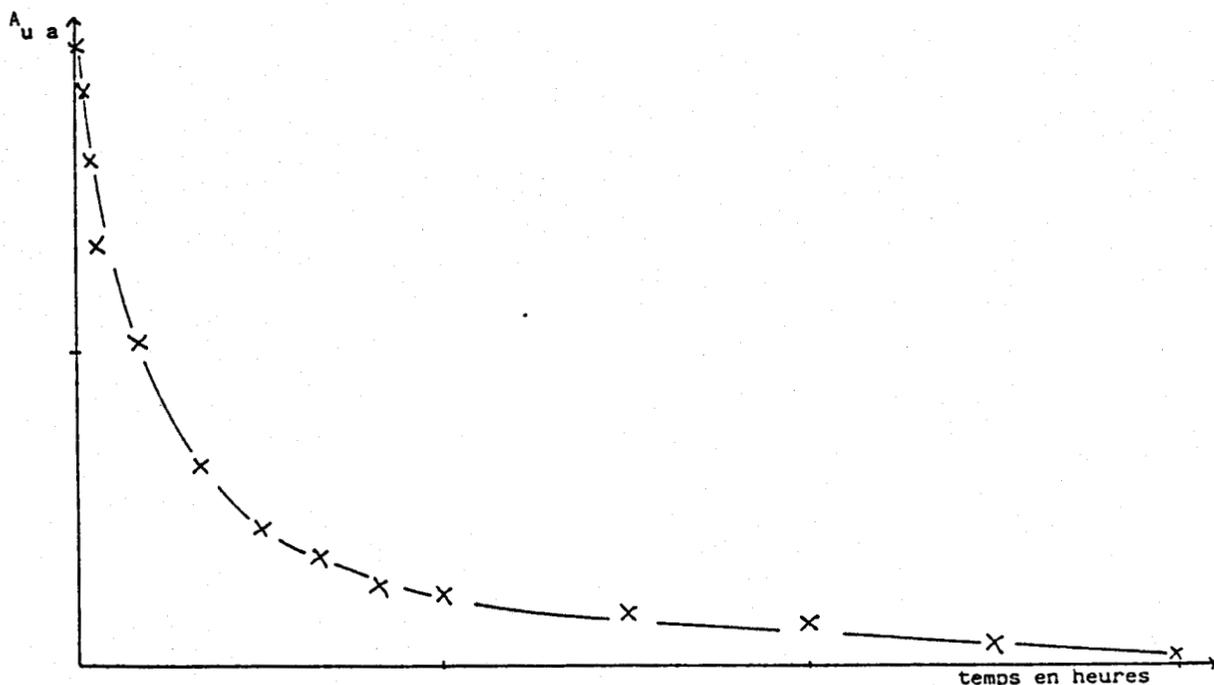


FIG. V.1

Activité d'hydrogénation du diène en fonction du temps sous atmosphère inerte - 150° C - (Réf. 1)

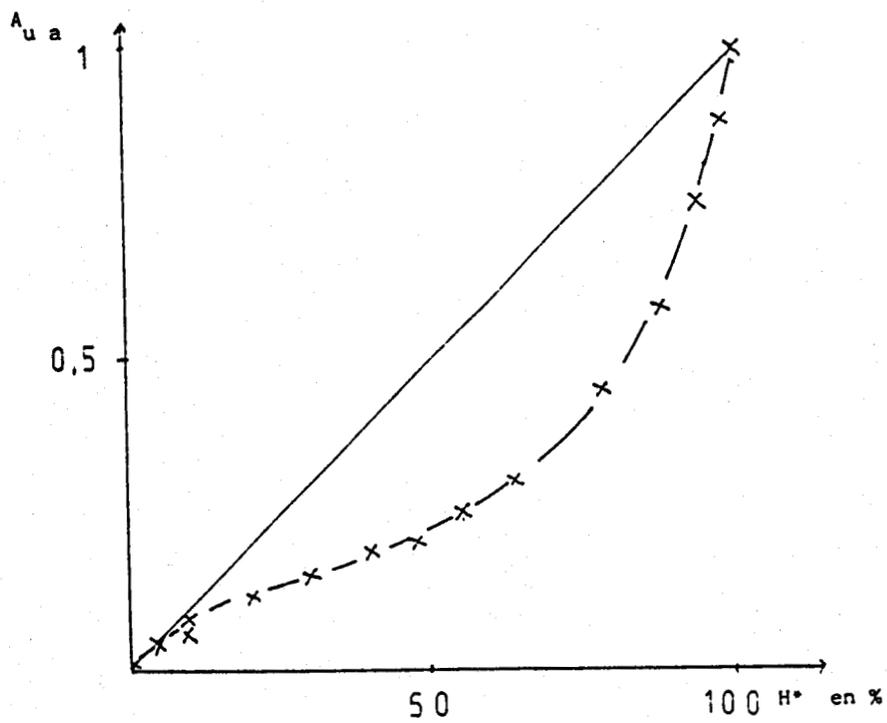


FIG. V.2

Activité d'hydrogénation de diène en fonction de la concentration en H+

D'autre part, lorsque le solide pré-réduit à 150°C sous hydrogène, est "vidé" de ses H* par consommation à l'aide d'un diène sous atmosphère d'hélium, ces H* peuvent être régénérés intégralement en masse et en surface par l'hydrogène moléculaire dès 40°C. Les sites catalytiques ne sont pas empoisonnés par la consommation.

Il faut rappeler, enfin, que ni la réaction d'hydrogénation, ni la réaction d'isomérisation trans → cis des diènes n'ont lieu sur un catalyseur ne contenant pas d'espèces H*⁽²⁾.

A l'aide de la consommation par le diène, il est donc possible de contrôler précisément le contenu en hydrogène du catalyseur.

III - ETUDE PRELIMINAIRE DE LA DESHYDROGENATION -

A - Influence de la structure du substrat -

L'importance de la réaction de déshydrogénation semble dépendre fortement de la structure du substrat original. Le Tableau V.1 indique le pourcentage absolu de composé déshydrogéné obtenu sous pression atmosphérique d'hydrogène à partir d'un certain nombre d'alcools. Ce tableau met en évidence :

- La double nécessité de la présence d'une liaison éthylénique et de sa position allylique.
- L'accroissement de la déshydrogénation dans l'ordre inverse de la conjugaison de l'alcool (l'alcool cinnamique ne s'inscrit toutefois pas dans cette échelle).
- La variation en sens inverse de la DHYT d'une part et des réactions I et HDOH d'autre part. La première réaction semble liée au caractère "acide" du substrat, rupture $\text{RO} \text{---} \text{H}$, les secondes, au caractère "basique", rupture $\text{R} \text{---} \text{OH}$ et $\text{R}' \text{---} \text{H}$.

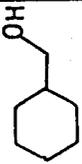
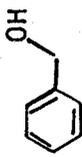
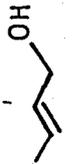
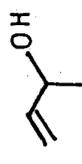
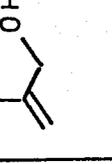
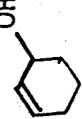
Modèle									
% DHYT	0	3	2	0,4	1	1,2	5	6	30

TABLEAU V.1

Quantité absolue de produit de deshydrogénation
obtenu à partir de différents alcools

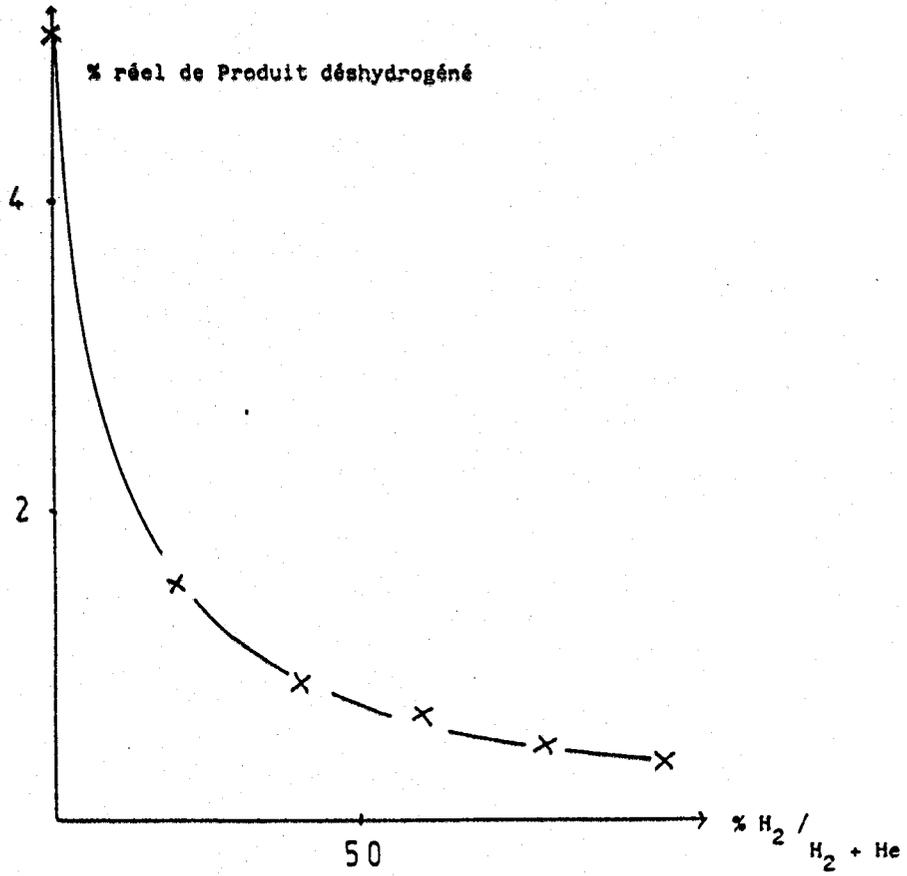


FIG. V.3

Quantité de produit déshydrogéné
obtenue à partir de l'alcool crotylique

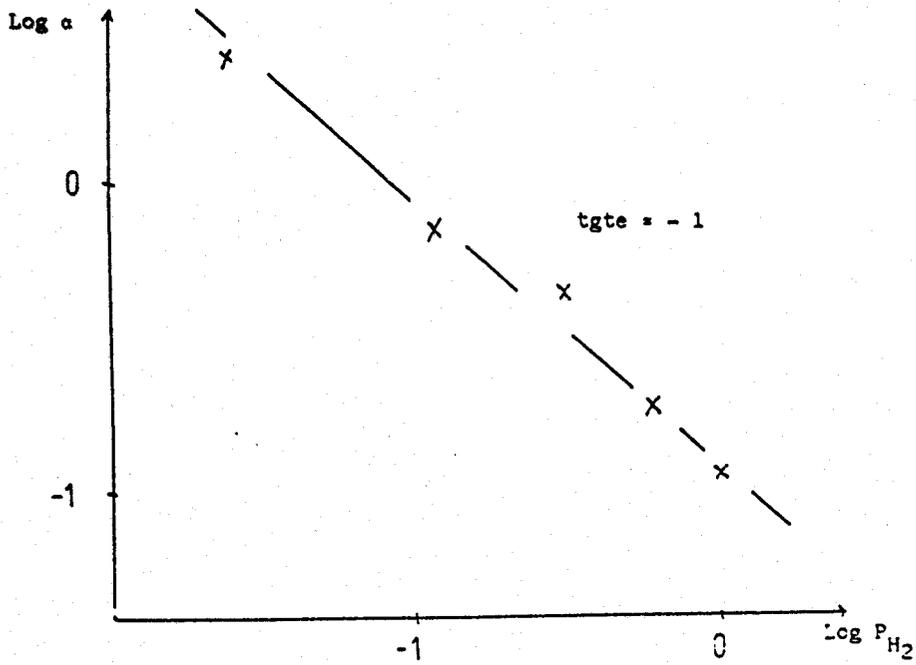


FIG. V.4

Ordre partiel par rapport à H₂

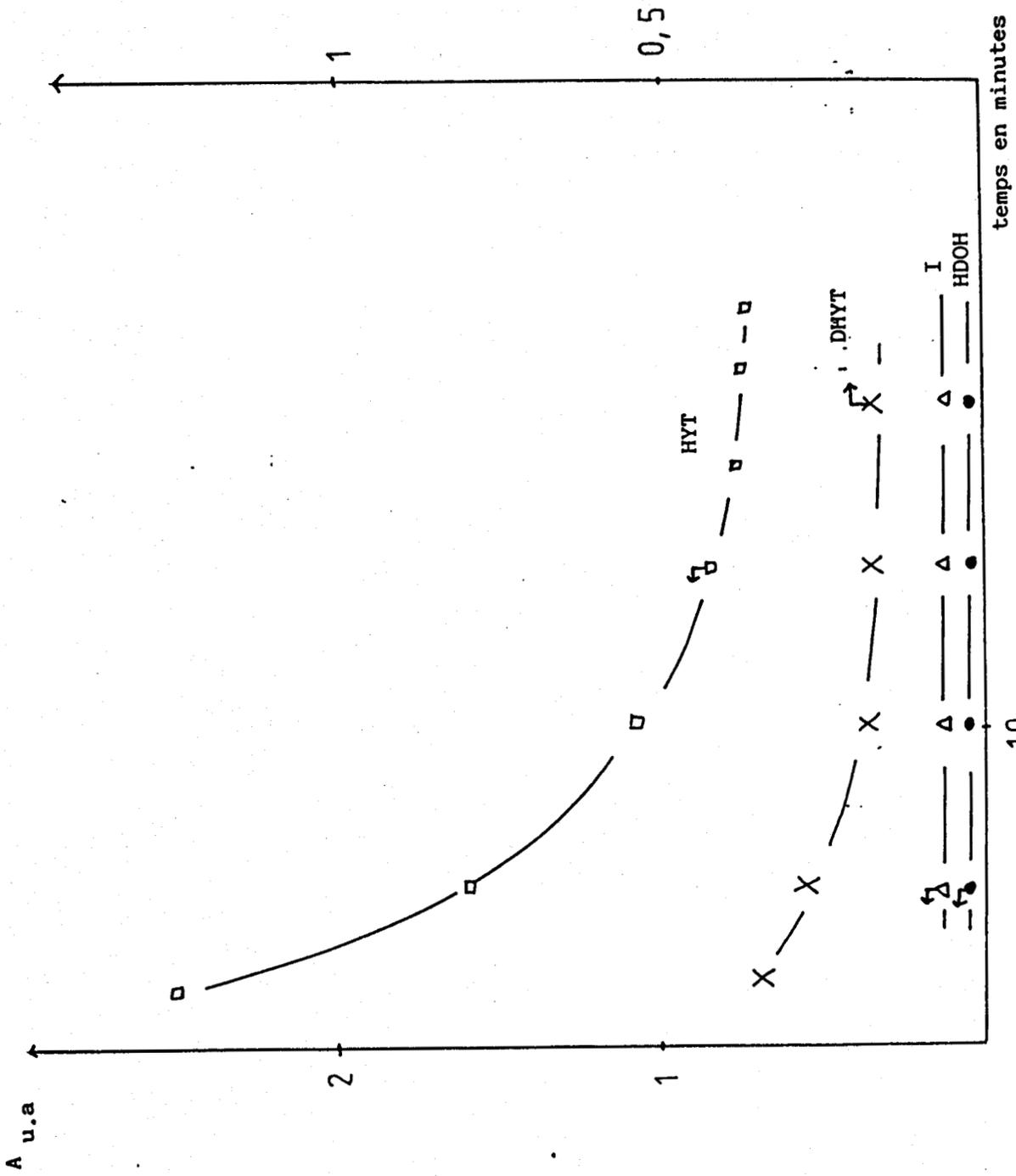


FIG. V.5

Empoisonnement au cours du temps des différents sites actifs

B - Influence de la pression en hydrogène moléculaire -

Les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation dépendent, habituellement, de la pression en hydrogène. La figure V.3 montre que la quantité de crotonaldéhyde obtenue à partir de l'alcool crotylique augmente lorsque la pression d'hydrogène diminue. L'ordre partiel par rapport à H_2 est égal à -1 (Figure V.4).

C - Empoisonnement des sites responsables de DHYT -

La réaction de déshydrogénation étant une fonction inverse de la conjugaison de l'alcool allylique de départ, il était raisonnable de penser que les ions Cu_B^+ sont également les sites responsables de cette réaction. La figure V.5 montre que l'empoisonnement des sites en cause, s'il n'est pas nul, reste faible et d'allure plus proche de celle relative aux réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation que de celle de l'hydrogénation. Il apparaît donc prématuré d'attribuer de manière non ambiguë cette réaction aux sites Cu_B^+ plutôt qu'aux sites Cr^{3+} .

IV - ETUDE DE L'AUTO-CONSOMMATION DE L'HYDROGENE FOURNI PAR UN ALCOOL ALLYLIQUE - PHENOMENE OSCILLANT -

Dans la mesure où l'alcool α insaturé, producteur d'hydrogène par déshydrogénation, est auto-consommateur de cet hydrogène, l'ensemble des réactions ayant lieu sur le catalyseur doit rester quasiment constant au cours du temps. C'est cette régularité que nous avons voulu vérifier. La figure V.6 décrit les surprenants résultats observés. S'il y a bien auto-consommation des hydrogènes fournis par l'alcool allylique, les réactions consommatrices -HYT et HDOH- et la réaction d'isomérisation suivent un rythme périodique; bien que la réaction d'hydrogénation semble devenir rapidement linéaire. L'évolution de l'alcool allylique est en opposition de phase avec l'apparition de ces produits. Ce phénomène oscillant peut être qualifié "d'effet SIPHON". Il semble bien, en

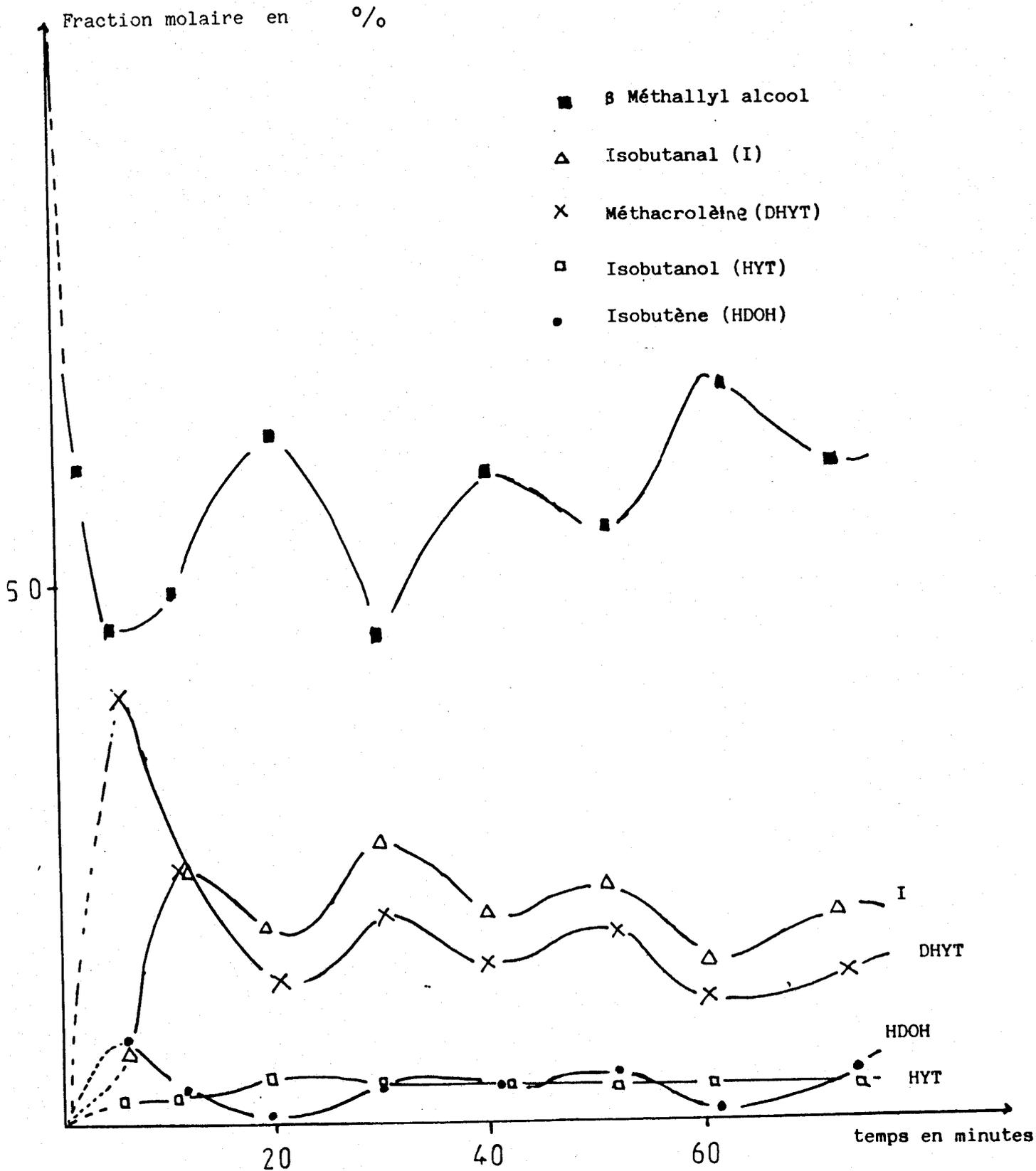


FIG. V.6

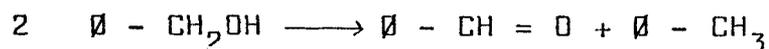
Phénomène oscillant

Réaction du β Méthallyl alcool sur un catalyseur "vide" sous atmosphère inerte

effet, qu'un minimum d'H* soit nécessaire pour initier les réactions. La "vidange" du réservoir se fait alors brusquement, puis c'est de nouveau l'attente du seuil minimum avant le siphonnage suivant. La Figure V.6 montre cependant que la quantité de produits déshydrogénés est constamment supérieure à la sommation des produits issus d'une consommation.

V - DISCUSSION -

La réduction de liaisons multiples à l'aide de molécules organiques, productrices d'hydrogène en présence de catalyseur, est connue comme "hydrogénation catalytique par transfert"⁽³⁾. Ces transferts ont essentiellement été réalisés sur métaux de transition^(3,4). Récemment, quelques publications ont décrit ces transferts sur oxydes métalliques⁽⁵⁾. Les produits finis sont fonction de la source d'hydrogène⁽⁶⁾. Les alcools insaturés sont fréquemment utilisés dans ce but. L'alcool benzylique, par exemple, conduit en présence d'alumine à une réaction de disproportionation :



PILLAI et Coll.⁽⁷⁾ démontrent que le transfert d'hydrure se fait directement d'une molécule à une autre par le relais du catalyseur sans passage par la phase gaz. MARINAS et Coll.⁽⁸⁾ utilisent le méthyl-2 propène-2 ol pour hydrogéner l'aldéhyde benzoïque sur Pd/Al₂O₃. Le catalyseur Cu-Cr-O que nous utilisons, étant un réservoir à hydrogène potentiel, il est tout à fait logique d'observer ce phénomène de transfert à partir des alcools allyliques.

L'importante différence entre les quantités de produits déshydrogénés et de produits hydrogénés peut provenir, entre autres, de la polymérisation partielle des substrats. BURWELL a montré que si la vitesse d'hydrogénation de dérivés insaturés est plus rapide que celle de la polymérisation sous atmosphère d'hydrogène, c'est l'inverse qui est observé sous atmosphère inerte⁽⁹⁾. Il est également possible qu'il y ait stocka-

ge d'une certaine quantité d'H* dans le catalyseur. De plus, le déphasage observé entre DHYT et HYT confirme la faible probabilité de la disproportionnation.

D'autre part, le phénomène oscillant fortement amorti pour l'hydrogénation associé au faible empoisonnement des sites de déshydrogénation suggère que cette réaction de DHYT s'effectue sur d'autres sites que ceux responsables de HYT : les ions Cu_8^+ . Il est par conséquent raisonnable de penser que la déshydrogénation a lieu sur les sites où se font les réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation : les ions Cr_3^{3+} .

Enfin, le phénomène oscillatoire apparaît comme une confirmation de la nature dynamique de l'état de surface qui a été mise en évidence par L. JALOWIECKI et M. DAAGE⁽¹⁰⁾.

VI - CONCLUSION -

Nous avons mis en évidence, dans cette partie, une réaction de déshydrogénation qui a lieu à partir des alcools insaturés. Cette réaction obéit à un certain nombre de règles:

- Elle est l'exclusive des alcools insaturés en position allylique.
- Elle varie en sens inverse de la conjugaison de la molécule.
- Elle est directement concurrente des réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation.
- L'ordre partiel par rapport à l'hydrogène moléculaire est égal à -1.
- Les sites responsables de cette réaction, peu sensibles à l'empoisonnement, sont vraisemblablement les ions Cr_8^{3+} .
- Le réservoir d'hydrogène peut être partiellement régénéré.

DEUXIEME PARTIE : COMPARAISON AVEC LE CATALYSEUR Cu-Al-O

I - INTRODUCTION -

Dans le catalyseur Cu-Cr-O, les ions Cr^{3+} en environnement octaédrique sont responsables des réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation ainsi, vraisemblablement, que de la réaction de déshydrogénation. Les ions Cu_O^+ sont eux, actifs pour l'hydrogénation. Il nous a semblé que quelques essais sur un catalyseur conservant les seconds sites mais dont les premiers sont différents - tel le Cu-Al-O- pourraient être intéressants. L'aluminate de cuivre a un certain nombre de points communs avec le chromite :

- Les ions cuivriques en environnement octaédrique, dans la phase oxyde, peuvent être réduits en Cu_O^+ ⁽¹⁾.
- Il y a des cations Al^{3+} en site octaédrique, mais aussi en site tétraédrique⁽²⁾.
- Le solide réduit est également un réservoir d'hydrogène possédant les mêmes propriétés (diffusion masse → surface) que son homologue à base de chrome. Toutefois, sa capacité en hydrogène est environ dix fois moindre⁽³⁾.

Il y a aussi des différences non négligeables :

- Un ion Al^{3+} de rayon ionique inférieur au Cr^{3+} , respectivement 0,56 Å et 0,61 Å⁽²⁾.
- Des sites tétraédriques aussi stables, donc en nombre identique, que les sites octaédriques pour le cation Al^{3+} (4,5).

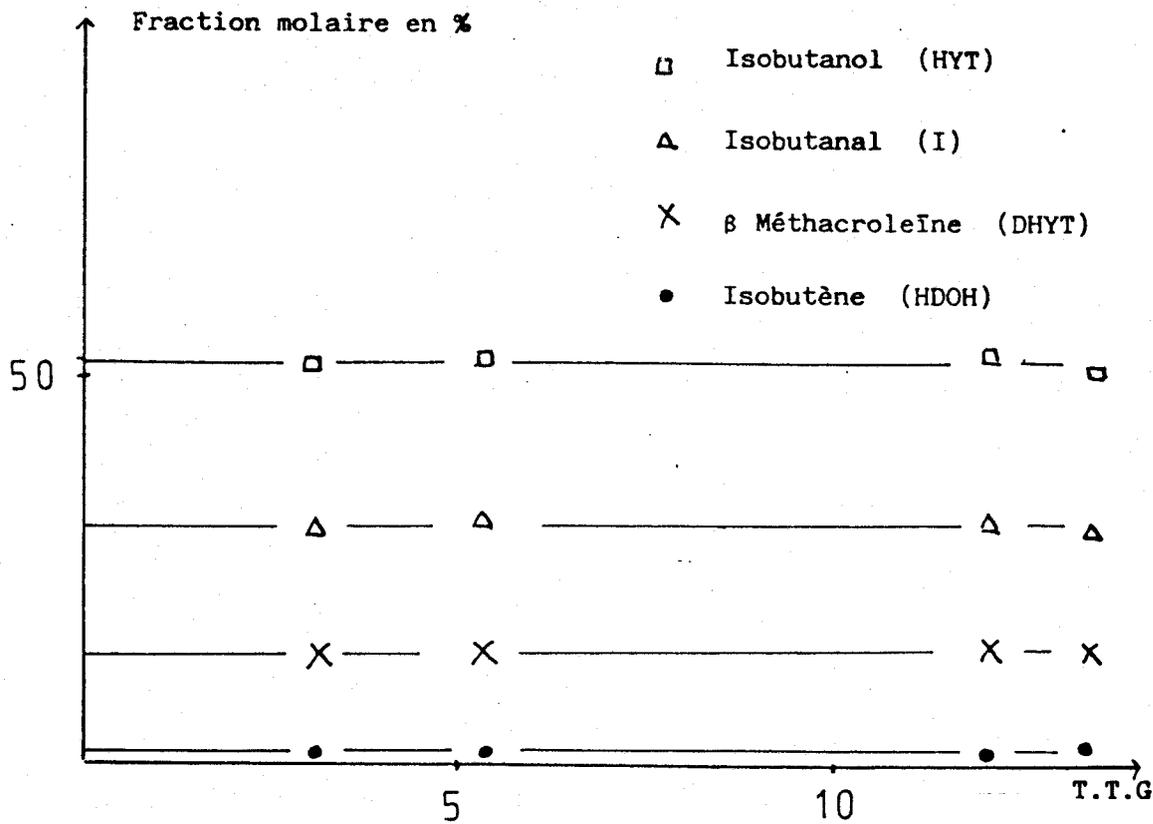


FIG. V.7

Réaction du β méthallyl alcool - Cu-Al-O -

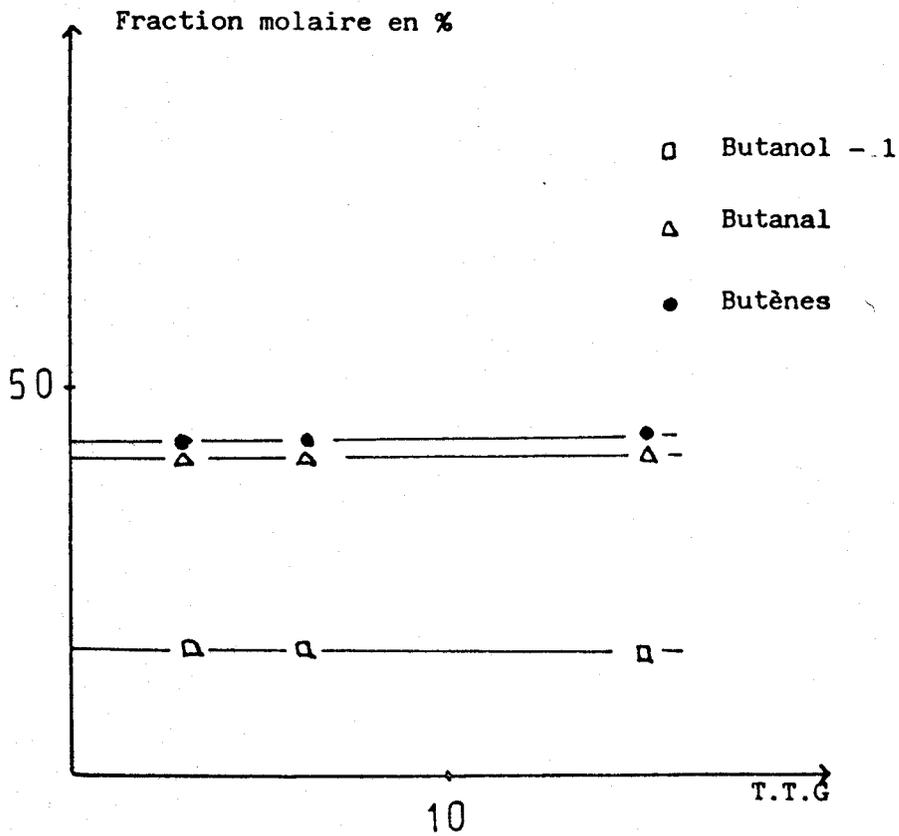


FIG. V.8

Réaction de l'alcool crotylique - Cu-Al-O -

Débit H ₂ CC/m	30	100
HDOH	1,3	4,8
I	2,2	ε
DHYT	5,9	4,3
HYT	90,5	90,9

TABLEAU V.2

Fraction molaire en pourcent des produits obtenus
à partir du butène -3 ol-1 θ° : 101° C - φ gaz

		$\left\{ \frac{\text{HYT}}{[\text{I} + \text{HDOH}]} \right\}_i$	$\left\{ \frac{\text{HDOH}}{\text{I}} \right\}_i$
C=C-CH ₂ -OH - C	Cu-Cr-O	7,5	0,09
	Cu-Al-O	1,5	0,03
C-C=C-C-OH	Cu-Cr-O	0,45	15
	Cu-Al-O	0,2	1,05

TABLEAU V.3

Comparaison des rapports initiaux
sur les catalyseurs Cu-Cr-O et Cu-Al-O
sur le β Méthallyl alcool et l'alcool crotylique

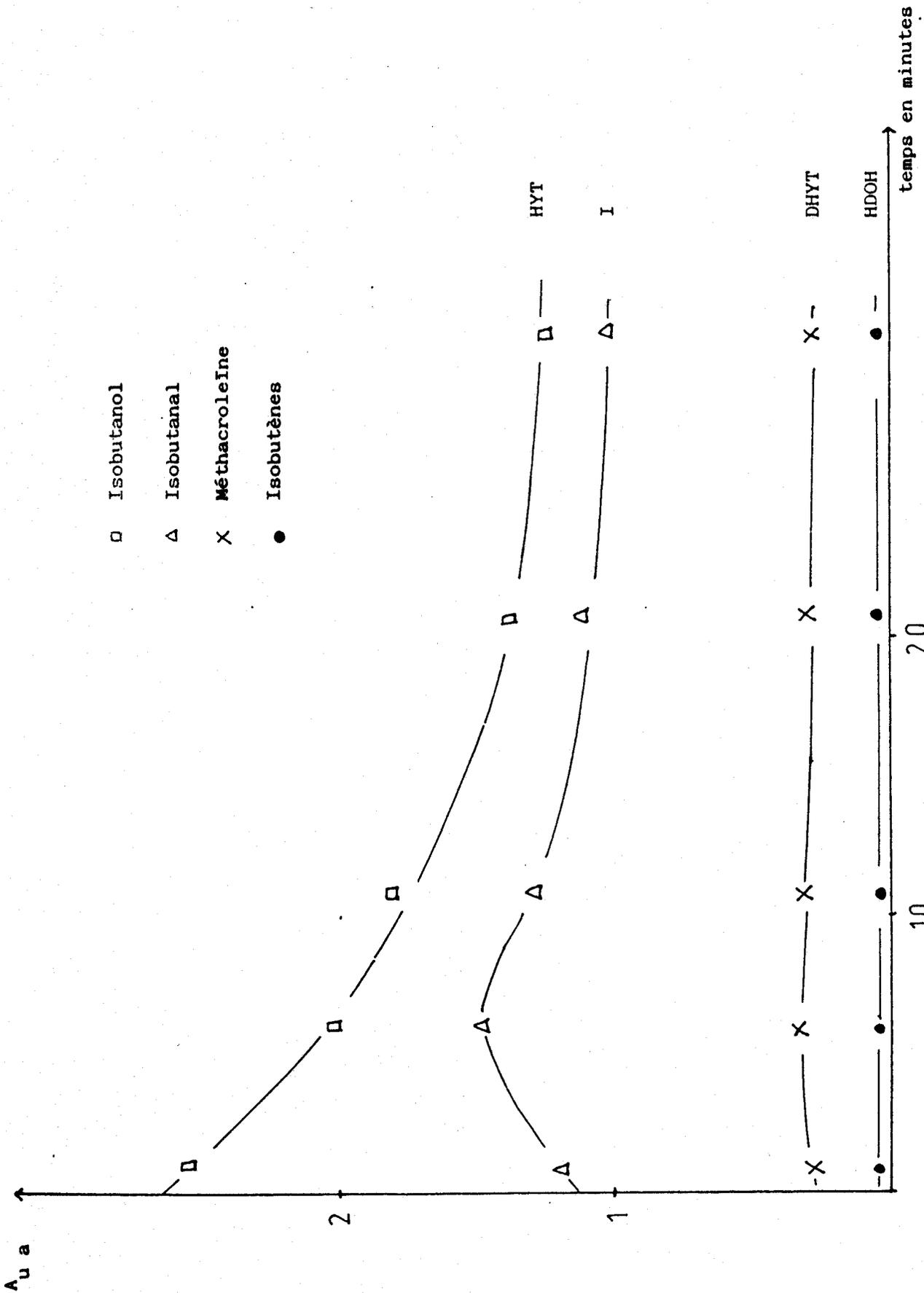


FIG. V.9

Empoisonnement des sites actifs sur Cu-Al-O, Réaction du β méthallyl alcool

- Un ion Al^{3+} plus acide -donc plus attiré par les ligandes- que Cr^{3+} .

Ces différences peuvent induire des propriétés intrinsèques nouvelles au sein du catalyseur et les réactions effectuées sur des substrats identiques doivent donc différer -au moins qualitativement- sur ces deux catalyseurs.

II - REACTIONS CATALYTIQUES - DISTRIBUTION DES PRODUITS -

L'activité globale du catalyseur Cu-Al-O est constamment plus faible que celle de Cu-Cr-O. Les températures réactionnelles ont dû être relevées sensiblement. Nous éviterons donc d'effectuer des comparaisons directes des activités entre les deux types de catalyseur et nous nous contenterons de comparer leurs sélectivités.

A - Réactivité des alcools insaturés -

Le Tableau V.2 montre que la réaction d'hydrogénation du butène-3 ol-1, alcool homoallylique, est la voie principale -sinon unique- de transformation des alcools conjugables en un pas.

L'extrapolation à τ nul des produits de réaction du β méthallyl alcool (Figure V.7) et de l'alcool crotylique (Figure V.8) montre une importante diminution de la réaction d'hydrodéshydroxylation parallèlement à une augmentation sensible de l'isomérisation. Bien que les comparaisons avec le catalyseur Cu-Cr-O soient à faire avec extrême prudence, on peut tout de même ressortir du Tableau V.3 des tendances similaires pour l'évolution des différents rapports $HYT/[I+HDOH]$ et $HDOH/I$ sur chacun des catalyseurs.

B - Empoisonnement des sites actifs -

Les courbes d'empoisonnement des sites actifs de l'aluminate de cuivre, à partir du β méthallyl alcool (Figure V.9) sont semblables à celles observées sur le "chromite de cuivre" (Figure III.5). Les sites d'hydrogénation sont, en partie,

sensiblement et rapidement empoisonnés par l'alcool allylique. Cet empoisonnement affecte les ions Cu_B^+ présents dans les deux catalyseurs. Les sites de déshydrogénation et d'isomérisation sont, quant à eux, légèrement activés dans les premiers instants, puis restent inchangés. Cette activation, si elle existe, n'est pas décelable pour la HDDH eu égard au faible pourcentage de réaction obtenu. Les sites Al_B^{3+} , comme les Cr_B^{3+} , sont peu sensibles aux poisons. Il est possible, par ailleurs, que dans le cas du catalyseur Cu-Al-O, la réduction du précurseur oxyde se poursuive quelque peu en présence du substrat. BURWELL⁽⁶⁾ a écrit que l'activation de l'alumine est beaucoup plus délicate que celle des oxydes de chrome.

III - DISCUSSION -

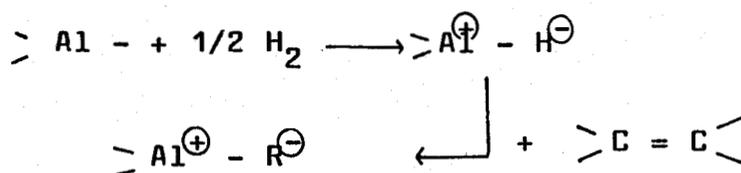
Les quelques résultats obtenus sur Cu-Al-O permettent, par comparaison au Cu-Cr-O, de déduire que :

- L'activité globale diminue fortement en accord avec tous les résultats obtenus sur ce type de catalyseur⁽⁶⁾. Cette baisse sensible est attribuable en partie à une aire spécifique plus faible.
- La réaction d'hydrogénation a lieu sur les ions Cu_B^+ . HELLER et Coll.⁽⁷⁾ montrent que l'alumine est inactive en hydrogénation jusqu'à des températures de l'ordre de 350°C.
- La réaction d'hydrodéshydroxylation a lieu sur les ions Al^{3+} , comme le montrent les courbes d'empoisonnement des sites actifs. Comme dans le cas du "chromite", cette HDDH ne procède pas de la séquence déshydratation-hydrogénation, puisque cette réaction est beaucoup moins importante avec le catalyseur Cu-Al-O alors que l'oxyde d'aluminium est réputé actif en déshydratation⁽⁸⁾. Il apparaît donc que sur Al^{3+} , la HDDH est défavorisée.

- La réaction d'isomérisation devient une voie importante. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sur l'alumine, Al_2O_3 , qui est un catalyseur connu pour donner lieu aisément à ce type de réaction⁽⁹⁾. CVETANOVIC et Coll.⁽⁹⁾ montrent même qu'elle peut avoir lieu par mécanisme concerté (Switch hydrogen) mais aussi par carbanion.

- Les ions Al^{3+} sont donc capables d'engendrer des hydrures -type H-Al-OH-. BURWELL parle même de similitude entre les oxydes de chrome et d'aluminium⁽⁶⁾. On peut, à cet égard, établir un parallèle avec les catalyseurs de ZIEGLER⁽¹⁰⁾, $Al(R_3)$, qui sont issus de la combinaison :

$Al + H_2 + C_n H_{2n}$ par les réactions successives



Il faut noter, au passage, que ces alkylures d'aluminium peuvent être, avantageusement, remplacés par des hydrures métalliques (NaH , $NaBH_4$, $AlLiH_4$)⁽¹¹⁾.

IV - CONCLUSION -

L'étude effectuée sur le catalyseur Cu-Al-O nous a permis de montrer que les réactions, dont les alcools allyliques sont le siège, sont identiques à celles qui prennent place sur le Cu-Cr-O. Les modes d'interaction des sites actifs sont semblables sur les deux catalyseurs, mais la spécificité de chacun d'eux entraîne des sélectivités différentes.

- Les ions Cu_g^+ sont responsables de l'hydrogénation des alcools insaturés.

- Les ions Al_{octa}^{3+} sont les sites où s'effectuent : isomérisation, hydrodéshydroxylation et déshydrogénation.

- La réaction d'isomérisation est favorisée par rapport à la HDOH, contrairement à ce qu'on observait sur Cu-Cr-O.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PREMIERE PARTIE

- (1) L. JALOWIECKI
Thèse de Troisième Cycle, Lille (1984).
- (2) M. DAAGE
Thèse d'Etat n° 573, Lille (1983).
- (3) G. BRIEGER et T.J. NESTRICK
Chem. Rev. 74, 567 (1974).
- (4) N.A. CORTESSE et R.F. HECK
J. Org. Chem. 44, 1876 (1979).
- (5)a T. YAMAGUCHI et J.W. HIGHTOWER
J. Am. Chem. Soc. 99, 4201 (1977).
b T. YAMAGUCHI et H. SHIMA
Chem. Lett. 899 (1979).
- (6) Y. NAKANO, T. YAMAGUCHI et K. TANABE
J. Catal. 80, 307 (1983).
- (7) M. JAYAMANI et G.N. PILLAI
J. Catal. 82, 485 (1983).
- (8) M.A. ARAMENDIA, V. BORAU, C. JIMENEZ et J.M. MARINAS
React. Kinet. Catal. Lett. 19 (1,2), 233 (1982).
- (9) R.L. BURWELL Jr., G.L. HALLER, K.C. TAYLOR et J.F. READ
Adv. in Catalysis 20, 1 (1969).
- (10) L. JALOWIECKI , M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Applied Catalysis (soumis pour publication).

--00000000--

DEUXIEME PARTIE

- (1) R.M. FRIEDMAN, J.F. FREEMAN et F.W. LYTTLE
J. Catal. 55, 10 (1978).
- (2) A.F. WELLS
"Structural Inorganic Chemistry", 3rd ed., p. 457 et
464, Oxford Univ. Press London et New-York (1962).
- (3) L. JALOWIECKI
Thèse de Troisième Cycle, Lille (1984).
- (4) A.J. LEONARD, F. VAN CANWELAERT et J.J. FRIPIAT
J. Phys. Chem. 71, 695 (1967).
- (5) L.M. PLYASOVA et L.M. KEFELI
Kinet. Catal. 6, 975 (1966).
- (6) R.L. BURWELL Jr., G.L. HALLER, K.C. TAYLOR et J.F. READ
Adv. in Catalysis 20, 1 (1969).
- (7) S.G. HINDIN et S.W. HELLER
Adv. in Catalysis 9, 70 (1957).
- (8) H. PINES
J. Catal. 78, 1 (1982).
- (9) S. OGASAWARA et R.J. CVETANOVIC
J. Catal. 2, 45 (1963).
- (10) K. ZIEGLER
Justus Liebigs Annln Chem. 629, 1 (1960).
- (11) J.E. GERMAIN
"Catalytic Conversion of Hydrocarbons", p. 201, Academic
Press, London et New-York (1969).

--=00000000==

CHAPITRE VI

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

MODELISATION DES SITES CATALYTIQUES

PARALLELE AVEC LA PHASE HOMOGENE



CHAPITRE VI

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PREMIERE PARTIE : MODELISATION DES SITES

I - INTRODUCTION -

L'une des principales difficultés de la catalyse hétérogène consiste à corréler les résultats expérimentaux, observés à partir de modèles tests, avec la nature des sites actifs du catalyseur utilisé. Parmi les problèmes que rencontre l'expérimentateur, la modification des sites en régime dynamique par adsorption plus ou moins irréversible des substrats ou par simple vieillissement, n'est pas le moindre. Par ailleurs, il est établi que les oxydes métalliques et, plus encore, les oxydes mixtes, ont une complexité accrue. Toutes ces raisons font que la plupart des modèles cinétiques ont été établis sur catalyseurs métalliques simples et à partir de molécules tests petites. Cependant, les méthodes physico-chimiques récentes et la finesse des nouvelles possibilités d'analyses quantitatives permettent, de plus en plus, d'accéder à des catalyseurs complexes et des modèles plus complets. Notre travail s'inscrit dans ce dernier contexte. Nous avons tenté, à la lumière des résultats obtenus par le groupe d'étu-

de du solide-catalyseur appartenant à la même formation C.N.R.S. ⁽¹⁻⁴⁾, à partir de modèles simples ⁽⁵⁻⁷⁾ et de méthode de marquage au deutérium ⁽⁴⁾, de cerner les sites actifs du catalyseur Cu-Cr-O par le biais de molécules oxygénées.

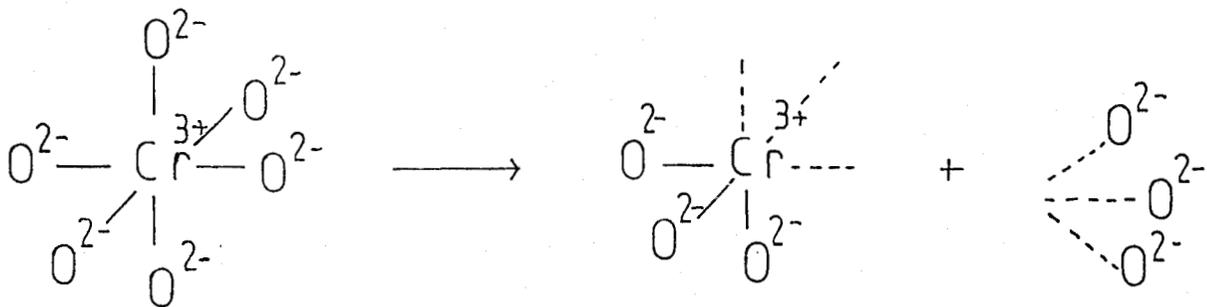
BOND ⁽⁸⁾ postule qu'un mécanisme peut être d'autant mieux approché que :

- La nature de toutes les espèces réactives est connue.
- Les interactions entre ces espèces et le catalyseur sont établies.
- La compétition entre les différentes réactions parallèles est quantifiée.

Chacun des trois points ci-dessus étant, dans notre cas, très soigneusement analysé, nous pouvons proposer un mode d'action de notre catalyseur.

II - MODELISATION DES SITES -

Il est établi, depuis plus d'une décennie que l'activité catalytique d'un site ionique repose sur le principe de l'insaturation de coordination de l'élément constituant ce site. SELWOOD ⁽⁹⁾ propose pour l'oxyde de chrome des sites provenant d'une fracture du cristal entraînant un ion Cr^{3+} en environnement octaédrique possédant 1, 2 ou 3 vacances et les sites vacants correspondants.

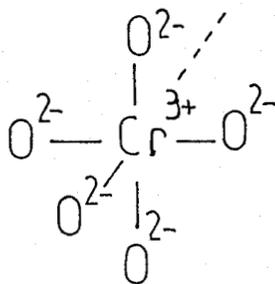


Site Cr^{3+} antérieurement à la fracture

Site $Cr^{3+}[A_3]$ après fracture
(ex. de 3 vacances)

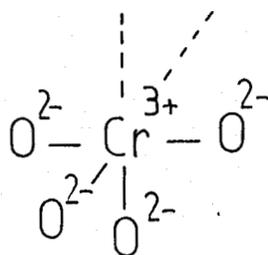
Site vacant après fracture

Trois sites différents peuvent être engendrés selon l'importance de la fracture :



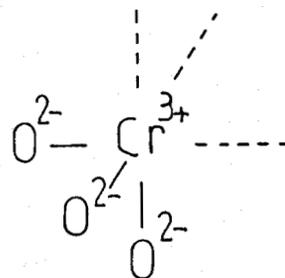
Site A

(une insaturation)



Site B

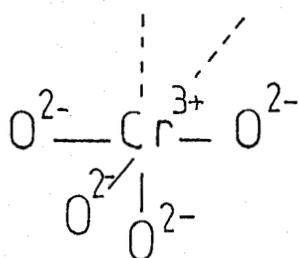
(deux insaturations)



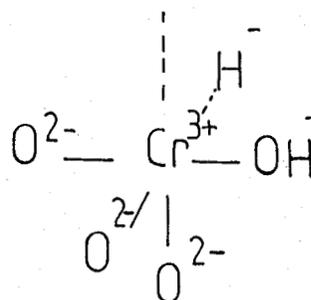
Site C

(trois insaturations)

Par analogie avec le comportement des complexes du rhodium en catalyse homogène⁽¹⁰⁾, on peut écrire, pour chacun de ces sites A, B et C, une combinaison de l'hydrogène moléculaire par rupture homolytique ou hétérolytique. Cette dernière coupure a fermement été établie sur notre catalyseur⁽⁴⁾. Chaque site A, B, C conduit à un site actif catalytiquement AH, BH, CH.



Site B



Site BH

SIEGEL⁽¹¹⁾ a proposé une classification où apparaît la relation entre la structure du site et la réponse que cela entraîne face à une réaction caractéristique (Tableau VI.1).

	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	-	-	+	-	+

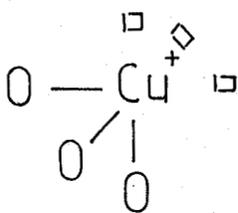
Tableau VI.1. Relation entre la structure des sites et leurs réponses aux réactions caractéristiques (11).

Pour ce qui concerne les catalyseurs Cu-Cr-O⁽¹²⁾ et Cu-Al-O⁽¹³⁾, il a été montré que les ions Cu⁺, Cr³⁺ et Al³⁺ existent en environnement octaédrique et donc, dans les états AH, BH et CH pour les solides réduits. Nous proposons, en fonction de ces états, un mode d'action des sites catalytiques pour chacune des réactions ayant lieu sur ces catalyseurs.

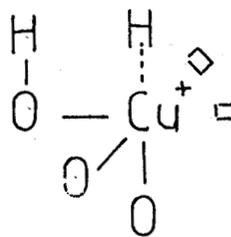
A - Activation de l'hydrogène -

L. JALOWIECKI et M. DAAGE ont montré que la totalité des sites Cu_B⁺ est insuffisante pour stocker l'ensemble des hydrogènes fournis par la phase gaz⁽¹⁴⁾. Les ions Cr³⁺ sont donc capables également de fixer les H*. En réalité, ces hydrogènes se situent dans des lacunes anioniques du solide et, par conséquent, le nombre de ces H* est fonction de la température de calcination du précurseur oxyde. Toutefois, les ions Cr³⁺ ne sont pas capables d'activer l'hydrogène à la température de réduction choisie (150°C) et les ions cuivreux servent vraisemblablement de relais.

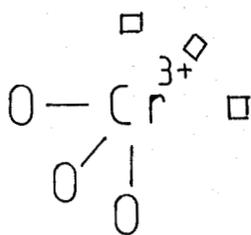
En tout état de cause, pour le cuivre et le chrome, les sites CH et C sont présents dans le solide réduit :



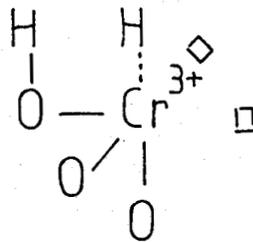
Site C (cuivre)



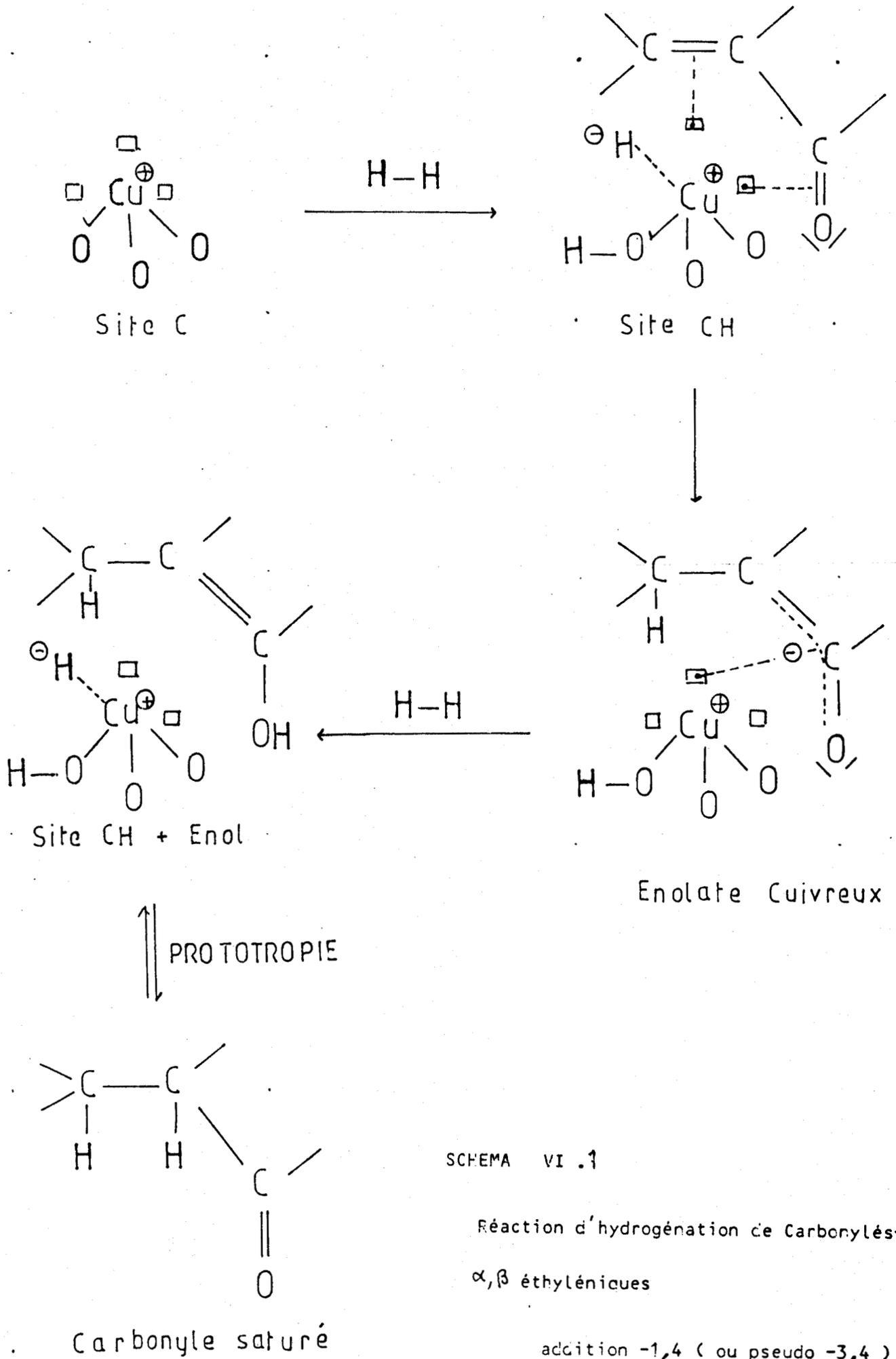
Site CH (cuivre)



Site C (chrome)

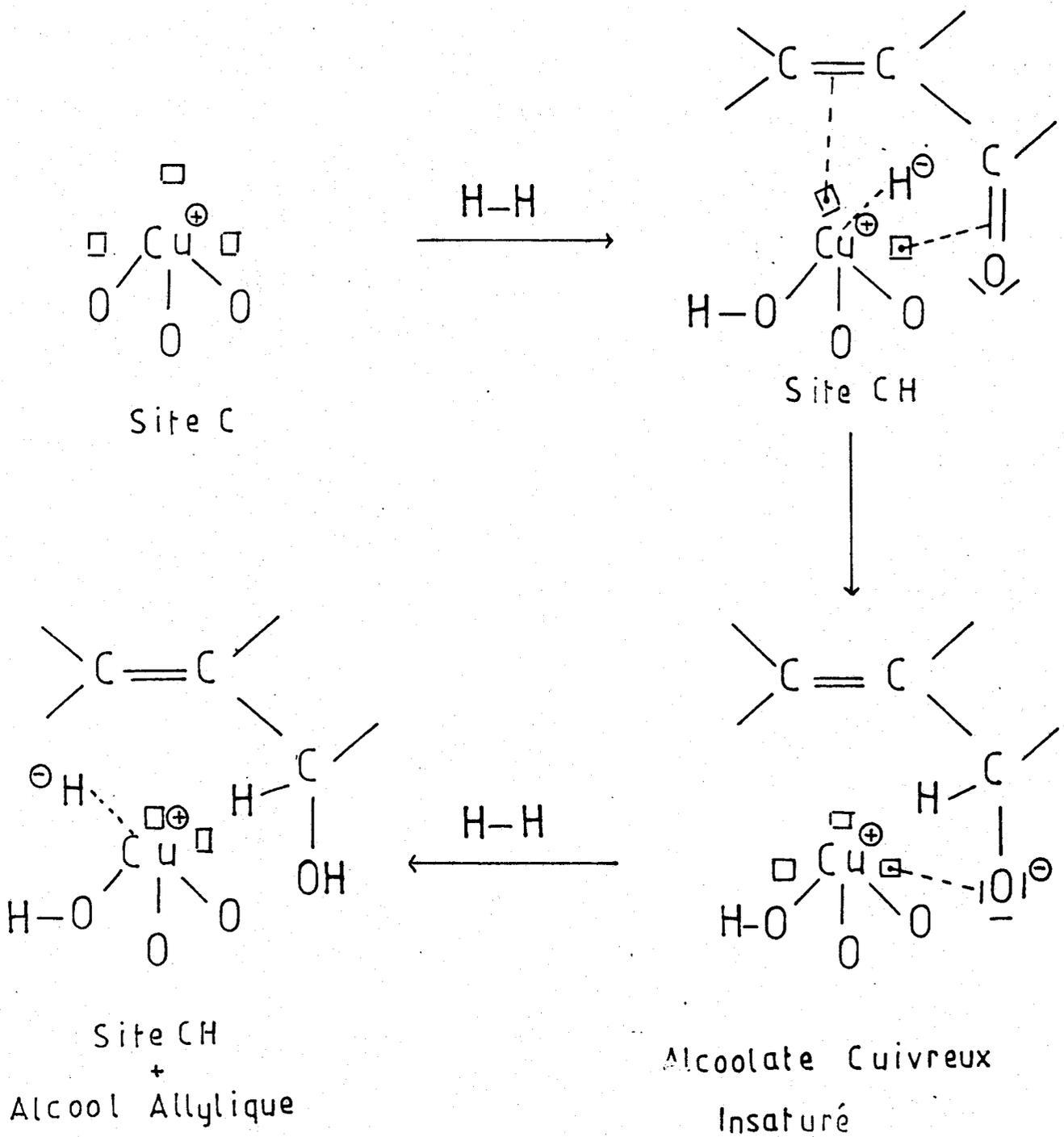


Site CH (chrome)



SCHEMA VI .1

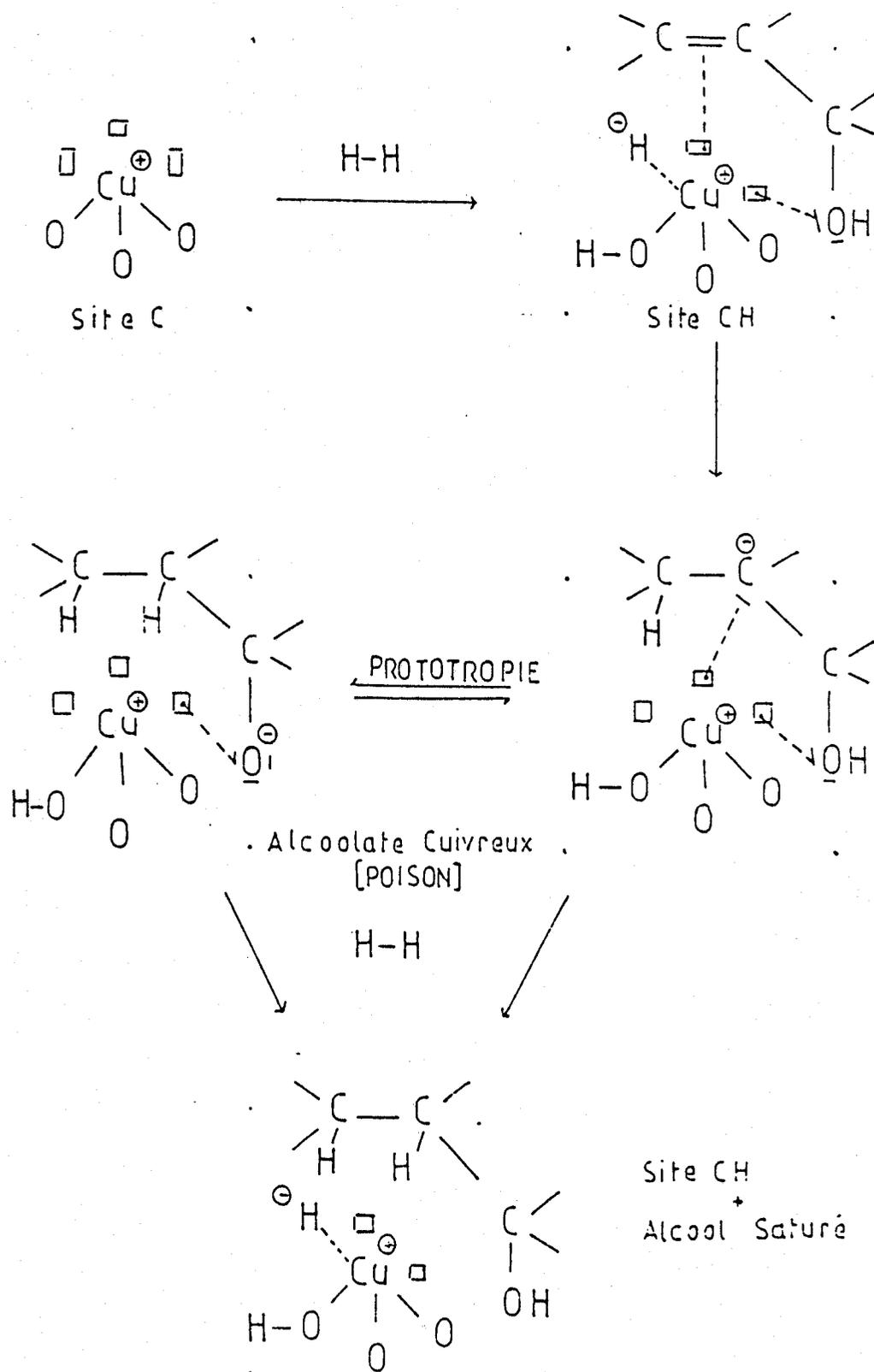
Réaction d'hydrogénation de Carbonylés-
 ,  éthyléniques



SCHEMA VI . 2

Reaction d'hydrogenation de Carbonylés - α,β éthyléniques

Addition -1,2



SCHEMA VI . 3

Réaction d'hydrogénation d'Alcool Allylique

B - Réaction d'hydrogénation - HYT -

Il faut rappeler que cette réaction prend place sur les sites cuivreux et que la conformation cisofide du substrat la favorise. Selon SIEGEL, seuls les sites C et CH sont capables d'hydrogéner.

1° - Carbonylés- α , β éthyléniques -

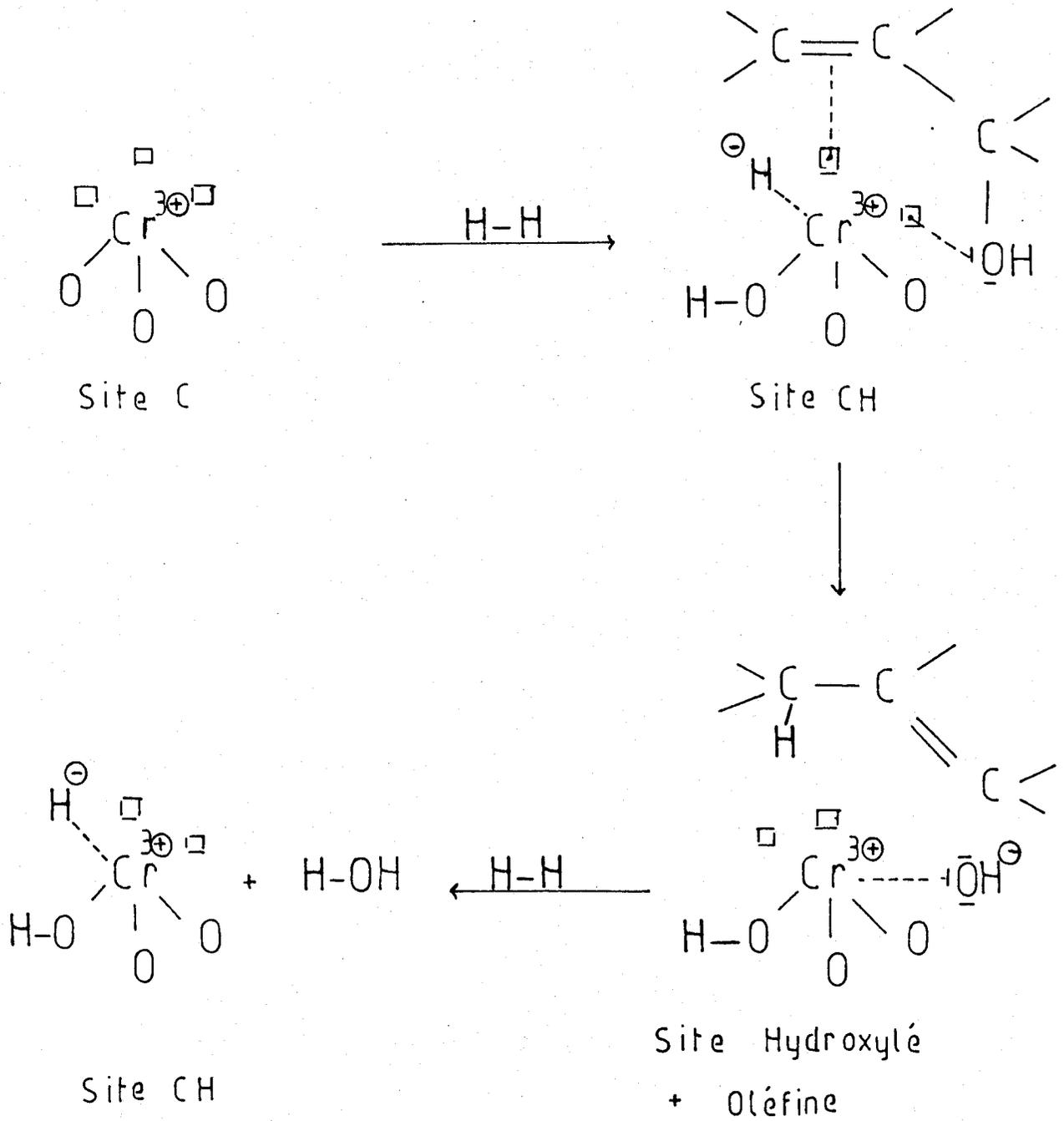
Les carbonylés- α , β éthyléniques donnent lieu à deux types d'addition : l'addition-1,4 (ou pseudo-3,4) qui conduit à un énol par l'intermédiaire d'un énolate cuivreux (Schéma VI.1); une prototropie rapide transforme cet énol en carbonyle saturé ; l'addition-1,2 qui aboutit à la formation d'un alcool allylique en passant par un alcoolate cuivreux α éthylénique (Schéma VI.2).

2° - Alcools allyliques -

L'hydrogénation de ces composés donne un alcool saturé comme produit unique. Un sel cuivreux -carbanion, alcoolate- sert d'intermédiaire. L'alcoolate métallique reste en partie adsorbé sur les sites d'hydrogénation et diminue l'activité de ces sites (empoisonnement) (Schéma VI.3).

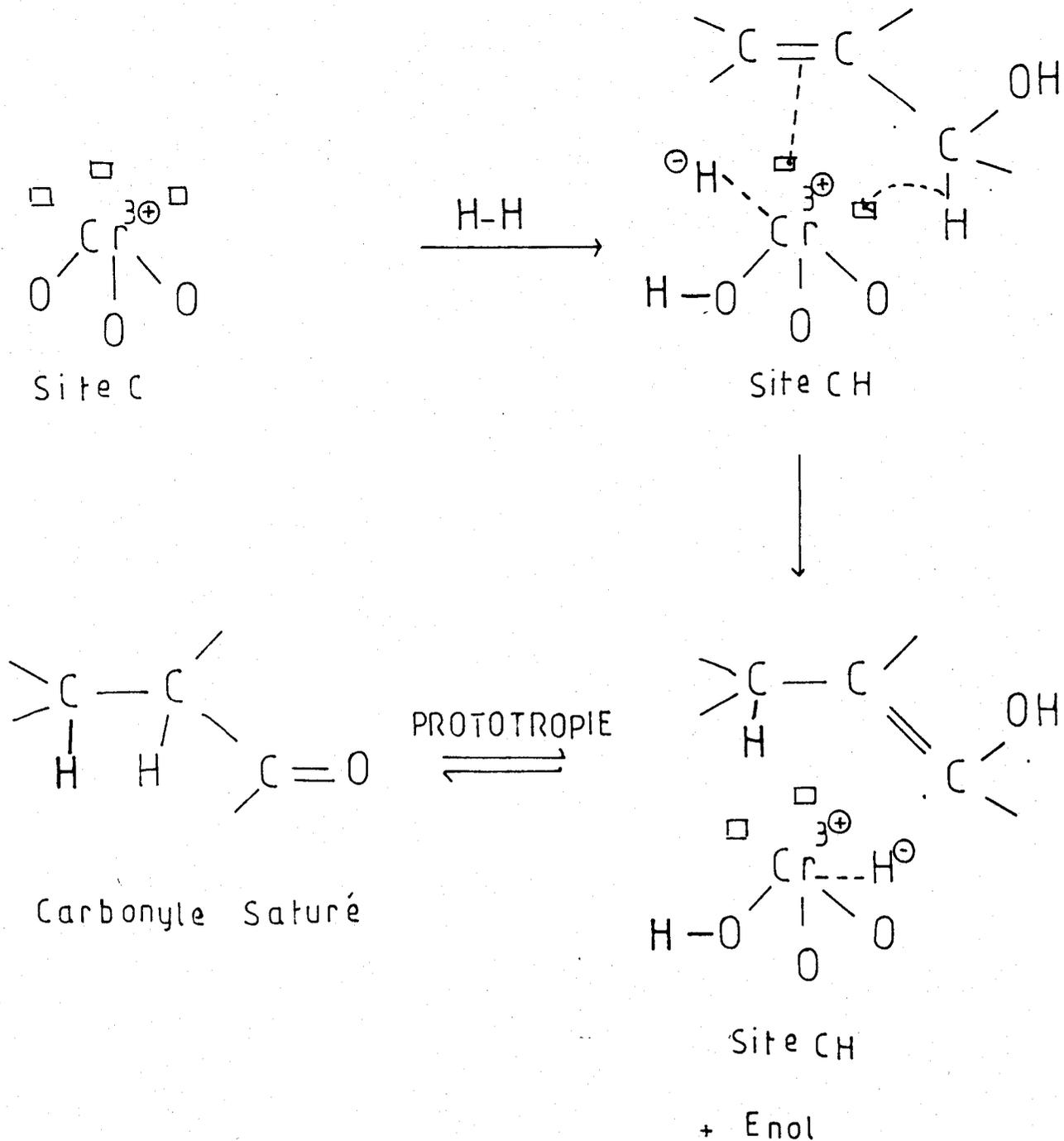
C - Réaction d'hydrodéshydroxylation - HDOH -

Cette réaction a lieu sur les ions Cr^{3+} et Al^{3+} et procède d'un mécanisme concerté qui nécessite impérativement une conformation cisofide s'adsorbant sur site CH uniquement. Ce mécanisme concerté entraînant, en effet, la formation d'un complexe bidentate réclame deux insaturations préalablement à toute adsorption du substrat (Schéma VI.4). Les sites ioniques issus de cette réaction HDOH évoluent vers un nouveau site CH. Cette évolution peut se faire par différentes voies, par exemple, la désorption d'une molécule d'eau. Il faut se souvenir, en effet, qu'il y a nécessairement une mobilité non négligeable des groupes hydroxyles sur le catalyseur ("saturé" en OH) puisque les sites hydroxylés ne sont pas empoisonnés.



HEMA VI . 4

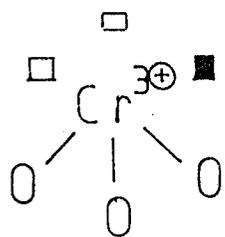
Réaction d'hydrodeshydroxylation d'Alcool Allylique
(Mécanisme concerté)



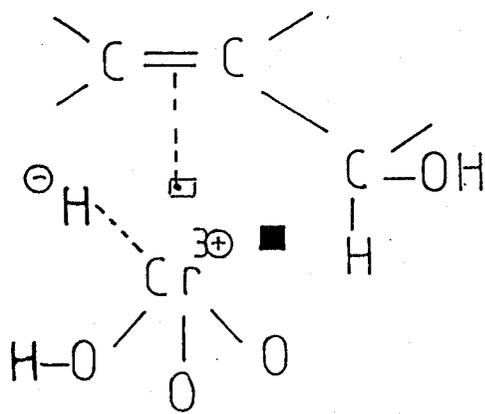
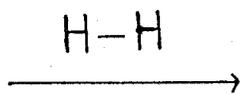
SHEMA VI . 5

Réaction d'Isomérisation d'Alcool Allylique

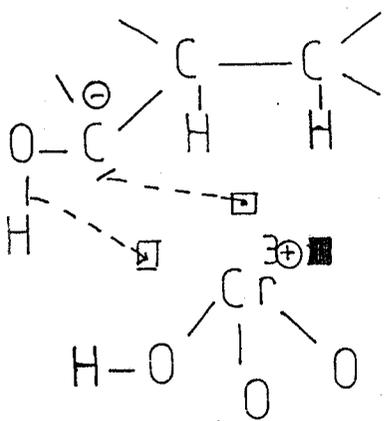
(Mécanisme Concerté)



Site C [■ = □]
ou B [■ = O]

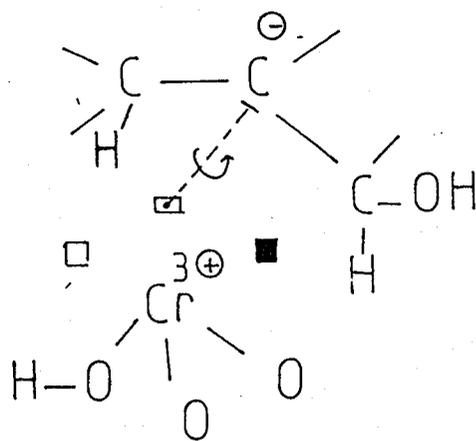


Site CH [ou BH: ■]

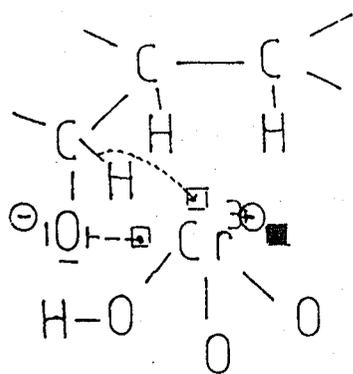


Carbanion

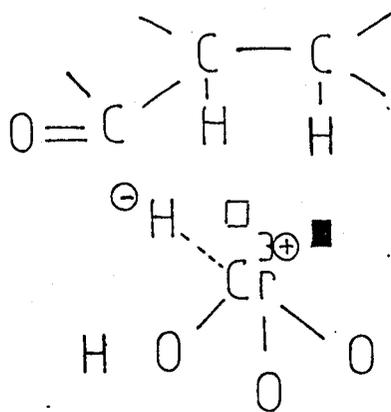
Rotation +
PROTOTOPIE



PROTOTOPIE



Oxanion



Site CH [ou BH: ■]
+ Carbonylé Saturé

HEMA VI . 6

Réaction d'Isomérisation d'Alcool Allylique

(Mécanisme par Carbanion)

D - Réaction d'isomérisation - I -

Cette réaction s'effectue également sur les Cr^{3+} et Al^{3+} , mais l'état CH n'est pas indispensable. Si la conformation cisoïde est préférable (mécanisme concerté - Switch Hydrogen), le passage par un carbanion est aussi possible. Ce mécanisme est envisageable sur site BH selon SIEGEL⁽¹¹⁾.

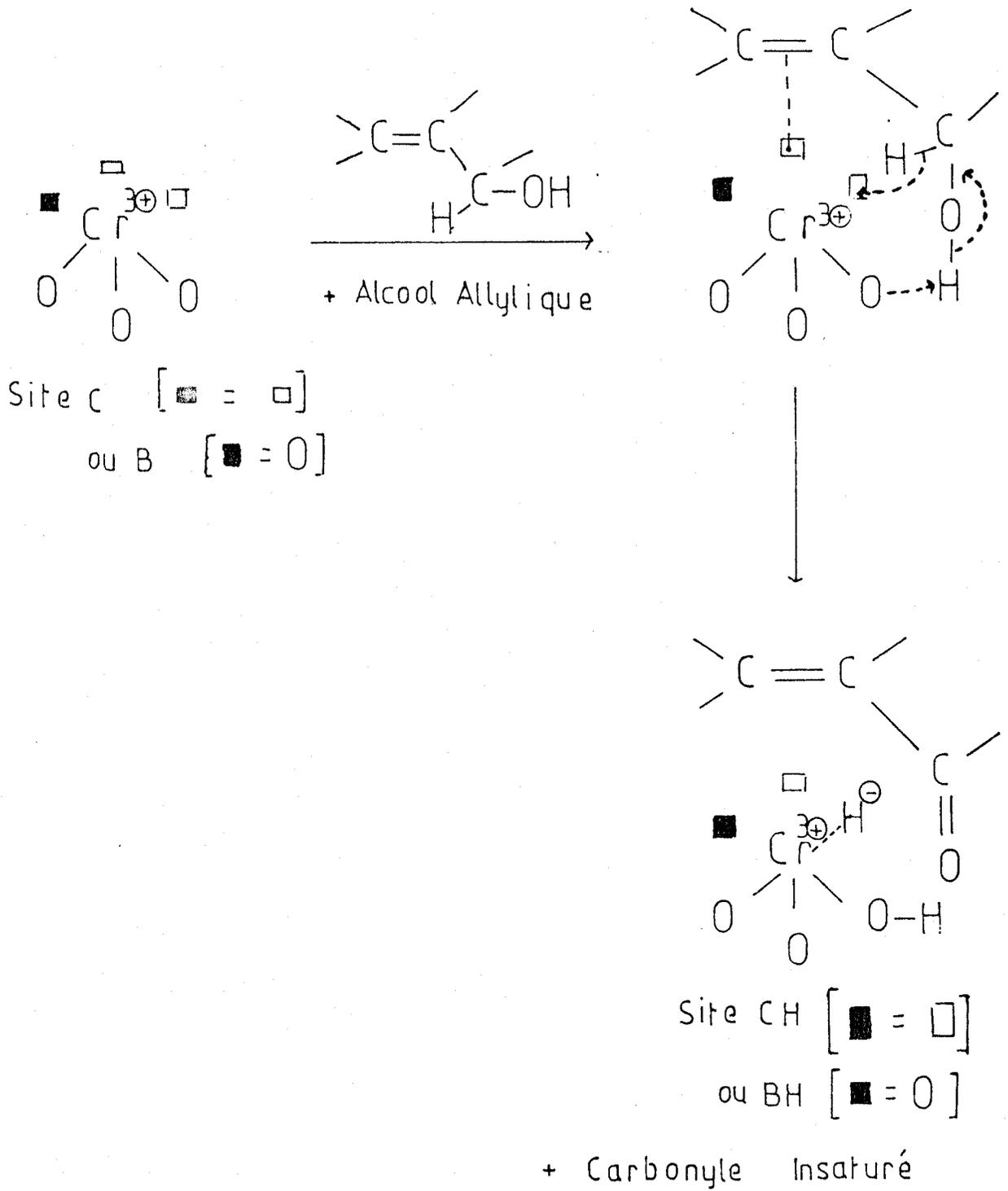
Le mécanisme proposé par BURWELL⁽¹⁵⁾ sur oxyde de chrome -extraction d'un proton par un oxygène de la phase oxyde- n'est pas compatible avec l'évolution de l'activité en isomérisation en fonction de $1/\text{OH}^-$ et nous n'avons donc retenu que le mécanisme impliquant la fixation initiale d'un hydrure sur le substrat. Les schémas VI.5 et VI.6 illustrent les mécanismes concerté et carbanionique respectivement.

E - Réaction de déshydrogénation - DHYT -

Cette réaction prend vraisemblablement place sur les ions Cr^{3+} et Al^{3+} mais en priorité sur ceux ne possédant pas d'hydrogène, c'est-à-dire les sites B et C (Schéma VI.7). L'étape initiale est l'extraction du proton hydroxylique par un oxygène de la phase oxyde.

III - CONSEQUENCE DE LA MODELISATION DES SITES -

Le mécanisme de la réaction d'isomérisation s'effectue soit par concertation, soit par intermédiaire anionique. La voie concertée nécessite des sites CH capables de créer des complexes bidentates stables (théorie du champ des ligandes). Les sites BH, capables d'engendrer des complexes monodentates sont, par contre, suffisants pour isomériser une liaison π en passant par un carbanion. La diminution sensible de la réaction d'hydrodéshydroxylation, réaction qui nécessite impérativement la présence de sites CH, parallèlement à l'augmentation importante de la réaction d'isomérisation observée sur catalyseur Cu-Al-O, peut s'expliquer par un changement du rapport sites CH/sites BH dans ce solide comparé à celui existant dans le catalyseur Cu-Cr-O. L'aluminate de cuivre a probablement

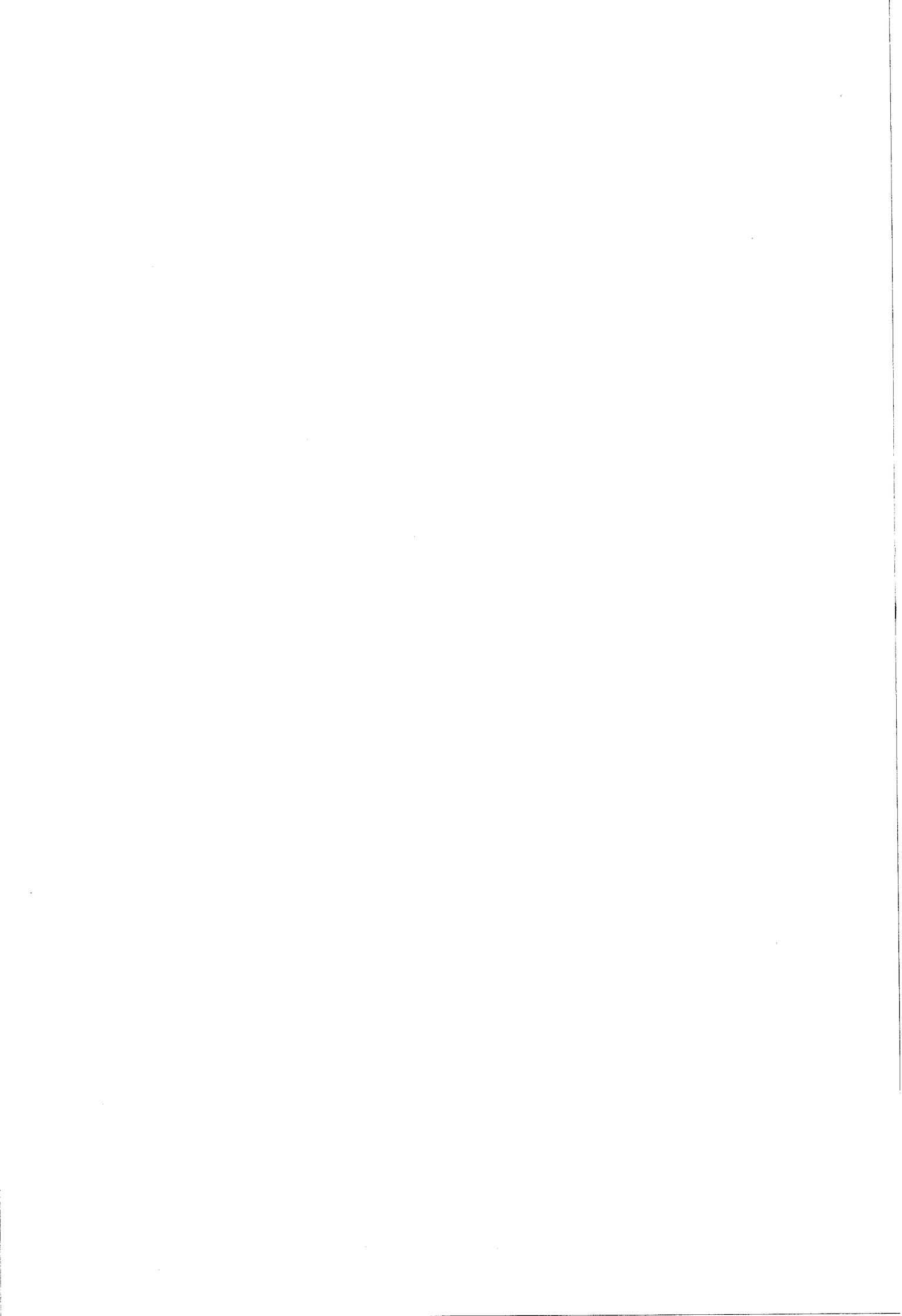


HEMA VI . 7

Réaction de déshydrogénation d'Alcool Allylique

davantage d'ions Al^{3+} octaédriques dans l'état BH que le "chrome de cuivre" n'a de Cr^{3+} dans le même état. L'aluminate favorise, par conséquent, l'isomérisation de position par passage par un carbanion.

--oooOooo--

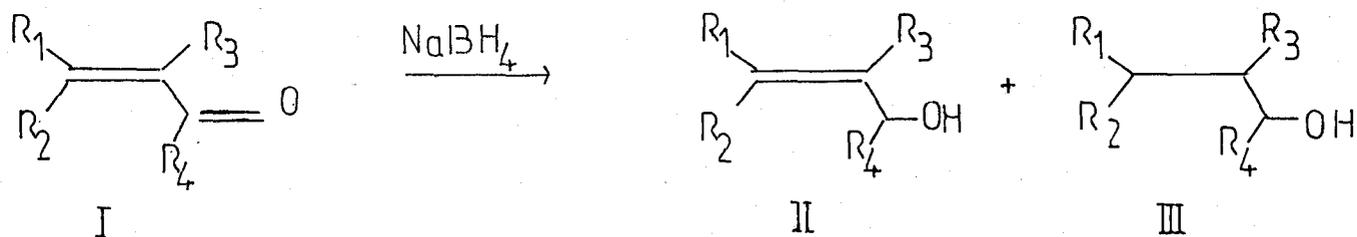


DEUXIEME PARTIE : PARALLELE AVEC LA PHASE HOMOGENE

Les éléments capables d'activer l'hydrogène, tant en phase homogène qu'en phase hétérogène, possèdent une configuration électronique externe située entre d_5 et d_{10} ; encore, cette propriété ne suffit-elle pas, car l'activité catalytique est également reliée au nombre d'électrons de valence. HALPERN⁽¹⁾ remarque que tout ion capable de former un hydrure labile doit être un excellent catalyseur d'hydrogénation. Il est de fait que les complexes hydrures sont des intermédiaires efficaces pour ce type de réaction⁽²⁾.

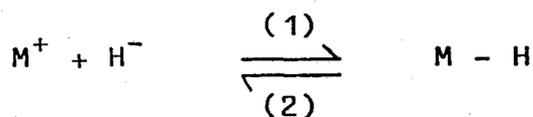
On peut rapprocher ces faits de ce qu'on observe en solution dans les hydrogénations par voie chimique. Les carbonyles- α, β éthyléniques sont réduits par tout système capable de générer de l'hydrogène (dont l'état électronique est variable et reste, la plupart du temps, à définir) -tels Na/NH_3 ⁽³⁾, Zn/HCl ⁽⁴⁾-. Toutefois, ces milieux fortement marqués (acides ou basiques) donnent naissance à de nombreuses réactions secondaires. BIRCH⁽⁵⁾ a montré que le citral, par exemple, ne pouvait pas être hydrogéné sélectivement de cette façon car l'hydrogénation s'accompagne de décarbonylation. CLARK⁽⁶⁾ trouve, en milieu riche en protons, une cyclisation du citral en p-menthène. Aussi, préfère-t-on utiliser des complexes de métaux de transition dont la plupart engendrent des hydrures métalliques⁽⁷⁾. OJIMA et KOGLURE⁽⁸⁾ obtiennent une sélectivité de 97% en addition -3,4 dans l'hydrogénation du citral en utilisant un rhodium hydrosilané [$\text{Et}_3\text{SiH} - (\text{Ph}_3\text{P})_3 \text{RhCl}$] ou directement des hydrures métalliques. DAAGE⁽⁹⁾ établit un parallèle intéressant entre "chromite de cuivre" et les sels

cuivreux capables de réduire la quinone en semi-quinone et dresse un tableau des similitudes existant entre ces deux types de catalyseur. SEMMELHACK et Coll.⁽¹⁰⁾ montrent que les hydrures de cuivre favorisent, en phase homogène, l'addition-1,4 sur les cétones- α, β éthyléniques. JOHNSON et RICKBORN⁽¹¹⁾ obtiennent des quantités équivalentes d'alcools insaturés II et saturés III par action de NaBH_4 sur des cétones α insaturées I :



WHEELER et CHUNG⁽¹²⁾ obtiennent, par action de AlLiH_4 sur le même type de composé, de l'alcool saturé III principalement, mais observent également une réaction d'isomérisation de l'alcool allylique II.

La similitude des résultats obtenus en phase homogène avec des hydrures métalliques -notamment les hydrures doubles- et ceux obtenus en phase hétérogène avec les deux catalyseurs Cu-Cr-O et Cu-Al-O , nous permet de pousser plus loin l'analogie. Nous pensons que ces oxydes mixtes se comportent catalytiquement, à l'état réduit, comme des hydrures doubles type Cu-H , Cr-H et Cu-H , Al-H . Toutefois, ces oxydes présentent un avantage supplémentaire puisque le rôle de chaque cation est spécifique. L'un de ceux-ci engendre des réactions d'hydrogénation et privilégie l'addition-1,4 ; l'autre est à l'origine des réactions d'hydrodéshydroxylation, d'isomérisation et de déshydrogénation. Cette spécificité est vraisemblablement due à l'équilibre général de type :



où M^+ est le cation métallique. Lorsque l'équilibre est dé-

placé vers la droite, sens (1), les réactions possibles ont un caractère réversible par rapport à l'hydrure ; c'est-à-dire que le métal cédant son hydrure aura une forte tendance à en récupérer un autre rapidement. C'est le cas des métaux très "acide dur", tels le chrome et l'aluminium, qui favorisent les réactions d'isomérisation, de déshydrogénation, mais aussi d'hydrodéshydroxylation où l'hydrure est substitué par un groupe hydroxyle. Inversement, le déplacement de l'équilibre vers la gauche, sens (2), donne aux réactions un caractère irréversible ; c'est-à-dire que le métal peu "acide" cède facilement son hydrure et ce, d'autant plus, que ce métal est capable d'activer l'hydrogène moléculaire -c'est le cas du cuivre-.

--oooOooo--

CONCLUSION DU CHAPITRE VI

--0000000--

La modélisation des sites a permis de schématiser chacune des réactions ayant lieu sur nos catalyseurs Cu-Cr-O et Cu-Al-O. Une comparaison avec les hydrures métalliques actifs en phase homogène permet de proposer une généralisation des oxydes mixtes en les considérant, au niveau du comportement catalytique, semblables à des hydrures doubles capables d'activer différents types de réaction.

Ces "hydrures doubles" ne sont, cependant, accessibles que moyennant un certain nombre de contraintes :

- Existence de cations en environnement octaédrique.
- Existence de lacunes anioniques dans le catalyseur permettant le stockage d'espèces hydrogène particulières.
- Existence d'un certain nombre d'insaturations sur chacun des sites actifs cationiques.

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

PREMIERE PARTIE

- (1) A. D'HUYSSER
Thèse d'Etat n° 534, Lille (1982).
- (2) G. WROBEL
Thèse d'Etat n° 570, Lille (1983).
- (3) C.F. AISSI
Thèse d'Etat n° 592, Lille (1983).
- (4) M. DAAGE
Thèse d'Etat n° 573, Lille (1983).
- (5) G. DUFAU
Thèse de 3ème Cycle n° 435, Lille (1974).
- (6) F.S. ADJAKLY
Thèse Docteur-Ingénieur n° 184, Lille (1976).
- (7) D. DEMARCQ
Thèse 3ème Cycle n° 748, Lille (1979).
- (8) G.C. BOND et H.G. WELLS
Adv. in Catalysis 15, 91 (1964).
- (9) P.W. SELWOOD
J. Am. Chem. Soc. 92, 39 (1970).
- (10)a J.A. OSBORN, F.H. JARDINE, J.F. YOUNG et G.C. WILKINSON
J. Chem. Soc. 1711 (1966).
b F.H. JARDINE et J.A. OSBORN
J. Chem. Soc. A, 1574 (1967).
- (11) S. SIEGEL
J. Catal. 30, 139 (1973).

- (12) A. D'HUYSSER, G. WROBEL et J.P. BONNELLE
Nouveau Journal de Chimie 6(9), 437 (1982).
- (13) R.M. FRIEDMAN, J.J. FREEMAN et F.W. LYTTLE
J. Catal. 55, 10 (1978).
- (14) L. JALOWIECKI, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Applied Catalysis, soumis pour publication.
- (15) R.L. BURWELL Jr., G.L. HALLER, K.C. TAYLOR et J.F. READ
Adv. in Catalysis 20, 1 (1969).

--00000000--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

DEUXIEME PARTIE

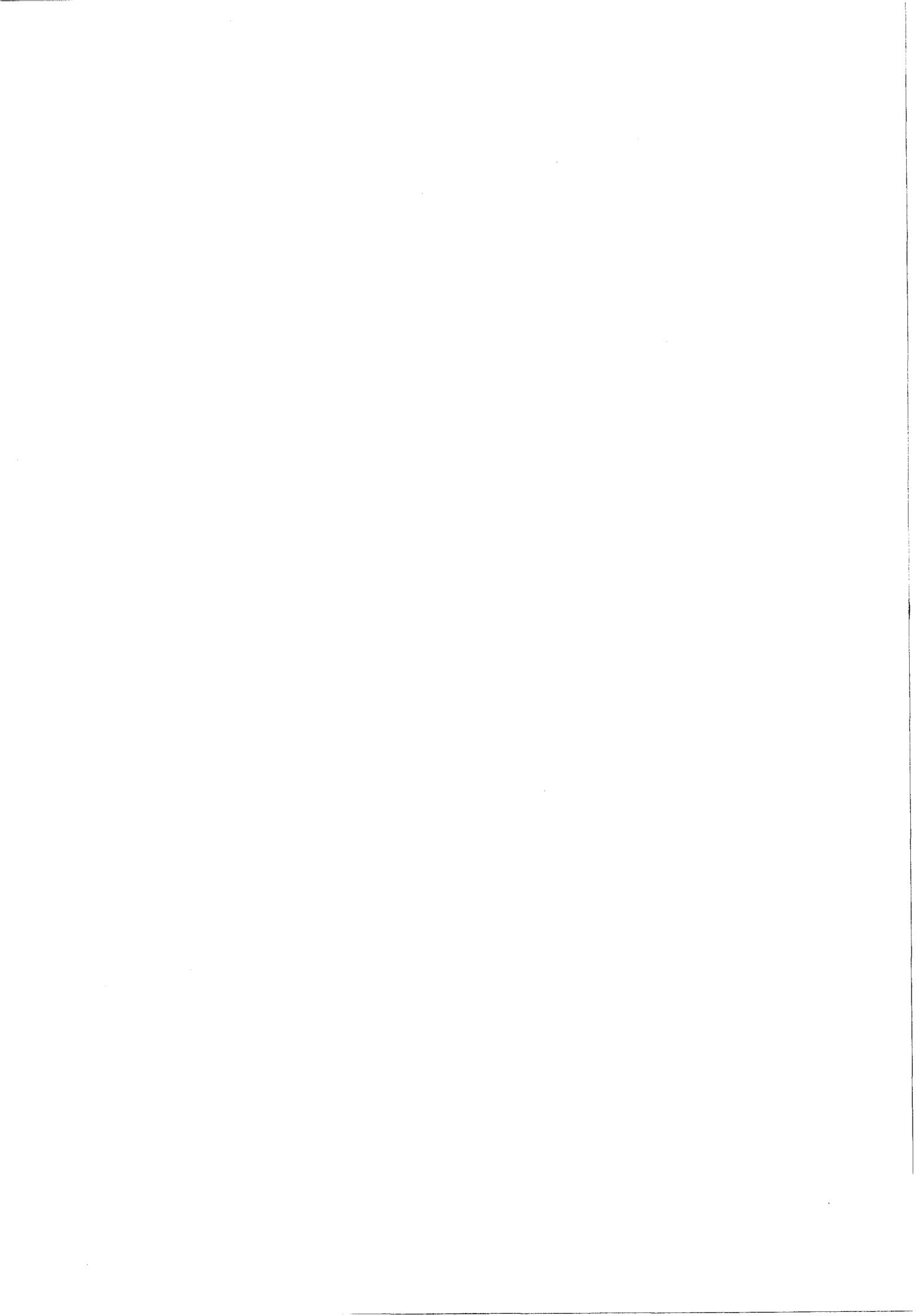
- (1) J. HALPERN
"Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis, North-Holland, Amsterdam (1965).
- (2) M.M. TAQUI-KHAN et A.E. MARTELL
Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Vol. I, Academic Press (1974).
- (3) A.J. BIRCH
Quart. Rev. Chem. Soc. 4, 69 (1950).
H. SMITH
"Organic Reactions in Liquid Ammonia", R.L. Augustine, Ed. Marcel Dekker, New York (1968).
- (4) J.G. BUCHANAN et P.D. WOODGATE
Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 522 (1969).
- (5) A.J. BIRCH et K.A.M. WALKER
J. Chem. Soc. (C), 1894 (1966).
- (6) B.C. CLARK Jr., C.C. POWELL et T. RADFORD
Tetrahedron 33, 2187 (1977).
- (7) M.E. VOL'PIN et I.S. KULOMNIKOV
Russ. Chem. Rev. 38, 273 (1969).
- (8)a I. OJIMA, M. NIHONYANAGI et Y. NAGAI
Chem. Comm. 938 (1972).
b I. OJIMA et T. KOGURE
Tetrahedron Letters 49, 5085 (1972).

- (9) M. DAAGE
Thèse d'Etat n° 573, Lille (1983).
- (10) M.E. SEMMELHACK et R.D. STAUFFER
J. Org. Chem. 40, 3619 (1975).
- (11) M.R. JOHNSON et B. RICKBORN
J. Org. Chem. 35, 1041 (1970).
- (12) J.W. WHEELER et R.H. CHUNG
J. Org. Chem. 34, 1149 (1969).

--=00000000=--

CONCLUSION GENERALE

--0000000--



Le travail de toute une équipe a permis de montrer que le catalyseur à matrice Cu-Cr-O, utilisé à des fins d'hydrogénation, est un bronze d'hydrogène. Le réservoir se remplit par accumulation d'espèces hydrogène à l'intérieur des lacunes anioniques du solide. La réserve est utilisable à volonté par épandage inverse (rétro-spillover) de la masse vers les éléments métalliques de la surface, de la phase oxyde à l'état réduit, de ces éléments hydrogène qui réagissent sous la forme hydrure. Les éléments métalliques, en réalité sous forme ionique bien définie et en environnement particulier, sont les sites actifs des diverses réactions qui prennent place sur le catalyseur.

La réaction d'hydrogénation a lieu sur les ions cuivreux en site octaédrique, Cu_B^+ ; les réactions d'isomérisation, d'hydrodéshydroxylation et de déshydrogénation sur les ions Cr^{3+} dans le même environnement, Cr_B^{3+} .

La fixation d'un H^- sur le substrat organique constitue la phase lente initiale du mécanisme de chacune de ces réactions.

L'hydrogénation des dérivés carbonyles- α, β éthyléniques procède principalement d'une addition-1,4, mais s'effectue également par addition-1,2. Les quantités respectives des produits obtenus -dérivé carbonylé saturé et alcool allylique- dépendent de plusieurs paramètres dont la hiérarchie a été mise en évidence :

Effet stérique sur C N°2 \gg Conjugaison \gg Effets électroniques simples \gg
Effet stérique sur C N°4

Les alcools allyliques sont de véritables poisons des sites d'hydrogénation. Ces alcools α insaturés sont toutefois hydrogénables et peuvent également s'isomériser, s'hydrodéshydroxyler et même se déshydrogéner sur les sites Cr_B^{3+} . La compétition entre isomérisation et déshydroxylation est di-

rectement liée à la conjugaison de la molécule de substrat. L'hydrodéshydroxylation nécessite impérativement une conformation cisoïde et s'effectue par un mécanisme concerté. Lorsque cela est possible, l'isomérisation procède du même mécanisme (Switch Hydrogen), mais peut avoir lieu également par l'intermédiaire d'un carbanion si la conformation du substrat, ou le nombre de vacances du site actif, l'imposent.

Il a été montré, par ailleurs, que ces alcools allyliques sont "producteurs d'hydrogène", et le processus -vidange, remplissage, vidange- de tout ou partie du réservoir obéit à un cycle.

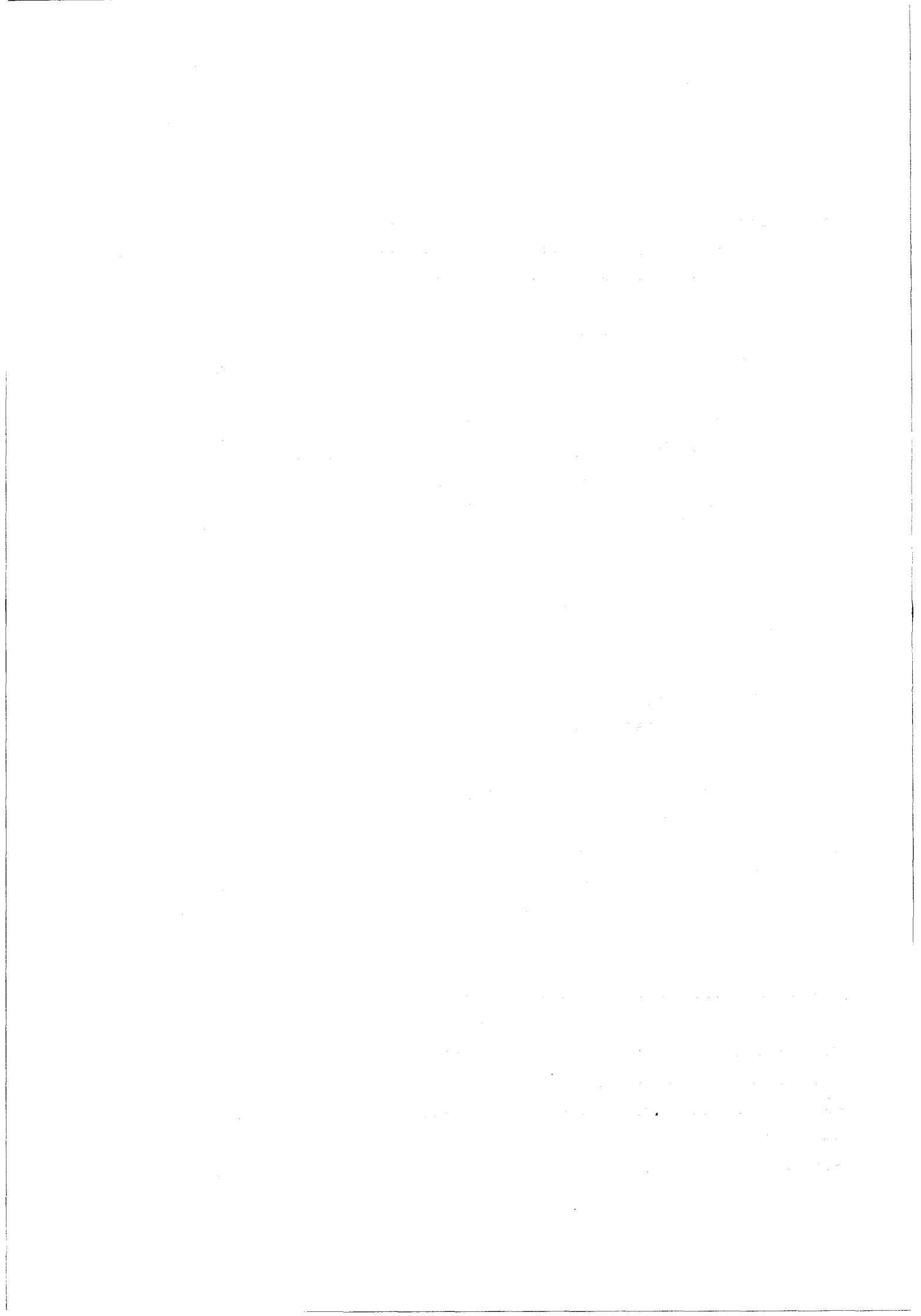
En dernier lieu, une courte étude sur un catalyseur Cu-Al-O nous a permis d'établir un parallèle avec la catalyse en phase homogène et de déterminer que les oxydes mixtes, réservoirs d'hydrogène se comportent, à l'état réduit et du point de vue catalytique, comme des hydrures doubles dont chaque cation est plus particulièrement responsable de telle ou telle réaction.

--ooo0ooo--

ANNEXE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

--0000000--

I - MONTAGES CATALYTIQUES - REACTIONS ET ANALYSES -

A - Réactions catalytiques phase gaz -

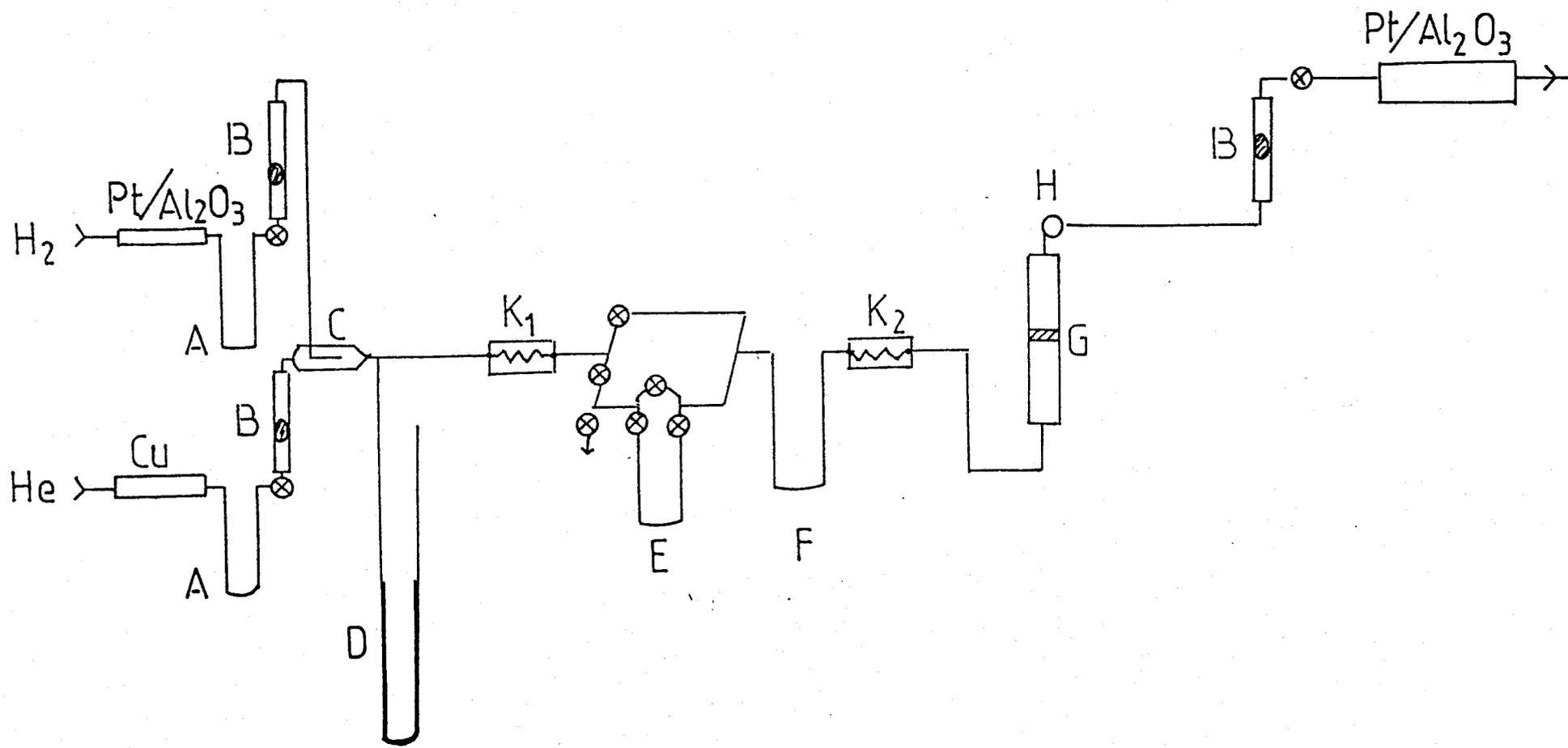
1° - Montage -

Les réactions catalytiques sont effectuées à pression constante d'hydrocarbure dans un système à flux exempt de graisse (Schéma E.1). Les produits, injectés en E, sont préalablement dégazés sous pression réduite à -195°C (présence d'oxygène prohibée), puis entraînés dans un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant dont la température, régulée, a été choisie en fonction de la pression de vapeur en substrat désirée. Ces vapeurs passent sur le lit catalytique et sont récupérées par une seringue à gaz à travers le septum. Le passage du composé organique est contrôlé par un catharomètre situé avant le réacteur. Le signal obtenu est proportionnel à la tension de vapeur du substrat.

2° - Conditions opératoires -

Les différents paramètres pouvant être changés sont :

- La température réactionnelle du four.
- La pression partielle du substrat.
- Le débit du gaz réducteur et donc, le temps de contact du composé organique sur le catalyseur.
- Les proportions relatives en hydrogène et en hélium dans la phase gaz.



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 microréacteur à impulsion
 H septum
 ⊗ vannes ou robinets rotatifs

SCHEMA E.1

Montage catalytique Phase gaz

Les conditions standard de travail permettant la comparaison entre substrats différents sont :

Température du four : 45-50°C pour les faibles
taux de réaction.

60°-70°C pour les taux
élevés.

Pression partielle substrat : 8 à 10 torrs

Débit hydrogène : 60 cc/mn

La quantité de substrat introduite a toujours été suffisante pour atteindre les activités stationnaires. La masse de catalyseur utilisée est de 70 mg pour le solide Cu-Cr-O et 100 mg pour Cu-Al-O.

3° - Processus expérimental -

Les précurseurs oxydes sont activés sous atmosphère d'hydrogène (débit : 45 cc/mn) pendant environ 15 heures à 150°C (Cu-Cr-O) ou 300°C (Cu-Al-O).

B - Réactions catalytiques phase liquide -

1° - Montage -

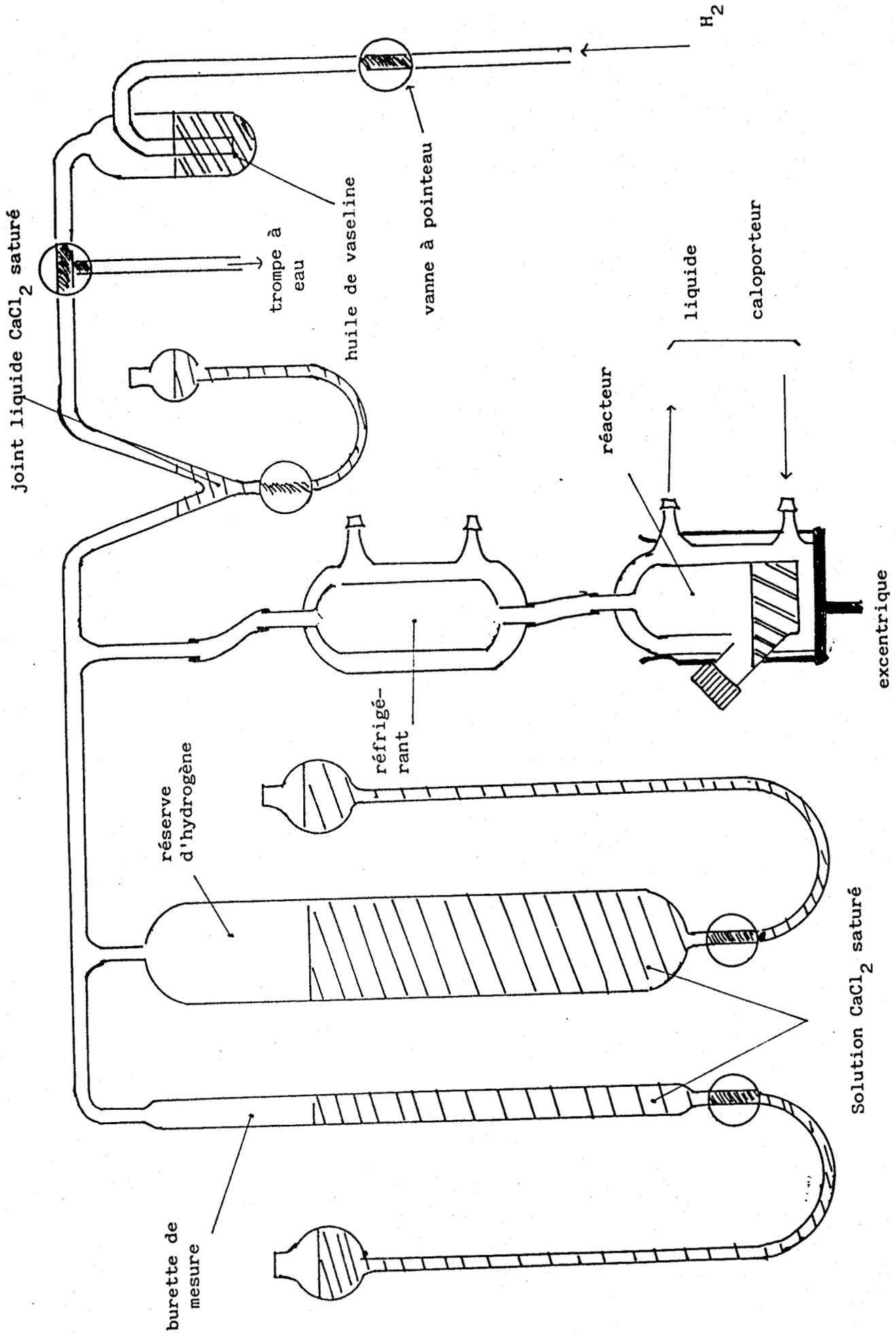
Il s'agit d'un appareillage classique d'hydrogénation en phase liquide permettant le travail sous basses pressions comprenant : (Schéma E.2)

- Un réacteur thermostaté à tubulure latérale permettant la prise d'échantillon à travers un septum.

- Un réfrigérant évitant la variation de la quantité initiale de produit par évaporation.

- Des burettes à gaz permettant le suivi de la consommation en hydrogène.

- Des annexes indispensables pour les étapes successives de purge et de remplissage des gaz.



SCHEMA E.2 Montage catalytique Phase liquide

2° - Conditions opératoires -

Les réactions ont été effectuées en diluant environ 0,5 cc de substrat organique dans 5 cc de décaline. La température est gardée constante à 140°C. La quantité de catalyseur introduite est de l'ordre de 300 mg.

3° - Processus expérimental -

Les solides non réduits sont préalablement "séchés" sous atmosphère d'azote à 140°C durant une nuit, puis réduits par l'hydrogène moléculaire à la même température selon une procédure mise au point par DEMARCQ⁽¹⁾.

C - Analyse des produits -

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.). Les appareils et les colonnes utilisés sont fonction de la série de substrat étudiée :

1° - Appareil "GIRDEL" série 75 - GIRAVION DORAND -

. Séries crotonaldéhyde, Méthacroléine, Méthyl-vinyl cétone et alcools correspondants :

Carbowax 20 M (100 m - capillaire)

T° four : 150°C

$P_{N_2} = 0,7$ bar

. Série citral et alcool correspondant :

Carbowax 20 M (100 m - capillaire)

T° four : 150°C

$P_{N_2} = 1$ bar

. Série cyclohexène-one (ol) :

Carbowax 20 M (100 m - capillaire)

T° four : 150°C

$P_{N_2} = 0,7$ bar

. Série cinnamaldéhyde et alcools correspondants :

Colonne S.E. 30 à 15%-5m

T° four : 180°C

$P_{N_2} = 1,2$ bars

. Série aldéhydes et alcools aromatiques :

Colonne P.P.G. 50 m (capillaire)

T° four : 130°C

$P_{N_2} = 0,7$ bar

. Linalool :

Colonne squalanne (100 m - capillaire)

T° four : 90°C

$P_{N_2} = 1,8$ bars

2° - Appareil VARIAN 2400 -

. Séries éthers-oxydes linéaires et cycliques :

Colonne Carbowax 20 M 15% 3m

Programmation T°

$Q_{N_2} = 25$ ml/mn.

III - ORIGINE ET CARACTERISATION DES PRODUITS -

A - Catalyseurs -

1° - Phase gaz -

Le catalyseur Cu-Cr-O de rapport Cu/Cr = 1 a été préparé par technique de co-précipitation des hydroxydes de cuivre et de chrome par l'ammoniaque⁽²⁾, puis séchage à l'étuve (80°C) du précipité vert sombre obtenu. Le précipité sec est ensuite broyé, tamisé et décomposé 4 heures sous flux d'azote sec à 370°C.

G. WROBEL⁽²⁾ a caractérisé ce catalyseur à l'aide de différentes techniques et a proposé les distributions ioniques du précurseur oxyde et du catalyseur à l'état réduit (Chapitre I). Ce dernier présente en outre :

- aire spécifique : 77,2 m²/g
- aire métallique : 5,4 m²/g
- aire oxyde : 71,8 m²/g
- taille moyenne des cristallites de Cu_o = 170 Å

Le catalyseur Cu-Al-O est obtenu par la même technique de précipitation à partir des nitrates de cuivre et d'aluminium, le solide obtenu est recuit à 800°C et présente, à l'état réduit, une aire spécifique de l'ordre du m²/g.

2° - Phase liquide -

Il s'agit d'un catalyseur dont le précurseur oxyde est à l'état pulvérulent. Il est fourni par GIRDLER Catalyst Division of Chenetron Chemicals (Référence T. 970). Ce précurseur oxyde a une composition élémentaire :

Cu	Cr	Mn	O
40,2%	32,6%	3,1%	24,1%

soit un rapport atomique Cu/Cr ~ 1. Son aire spécifique (B.E.T.) est de 37 m²/g.

B - Produits organiques -

La totalité des substrats organiques utilisés est disponible commercialement. Les produits fournis avec un haut degré de pureté (>99%) ont été utilisés directement, les autres composés ont subi une rectification sous pression atmosphérique ou réduite dans une colonne adiabatique de 50 cm remplie d'anneaux de Raschig. Le citral est un mélange

45-55 Néral (forme cis), Géraniel (forme trans). Le crotonaldéhyde et l'aldéhyde cinnamique sont sous forme trans.

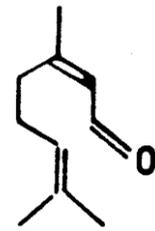
BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. DEMARCO
Thèse de 3ème Cycle n° 748, Lille (1979).
- (2) G. WROBEL
Thèse d'Etat n° 570, Lille (1983).

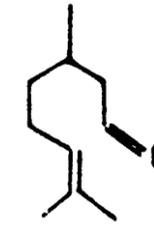


--00000000--

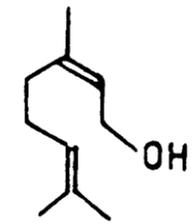
TABLEAU RECAPITULATIF DES PRINCIPALES FORMULES



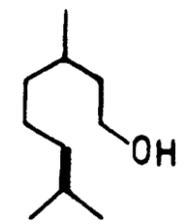
Citral



Citronellal



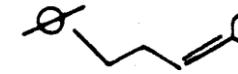
Nérol



Citronellol



Cinnamaldéhyde



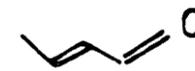
Dihydro-cinnamaldéhyde



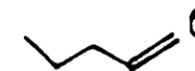
Alcool cinnamique



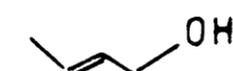
Phényl-3 propanol-1



Crotonaldéhyde



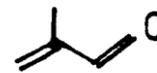
Butanal



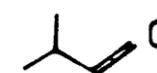
Butène-2 ol-1



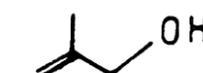
Butanol-1



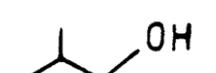
Méthacroléine



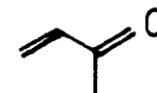
Méthyl-2 propanal



Méthyl-2 propénol



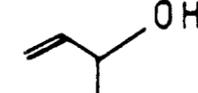
Méthyl-2 propanol



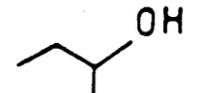
Méthyl-vinyl cétone



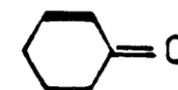
Butanone-2



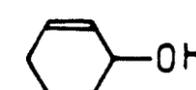
Méthyl-vinyl carbinol



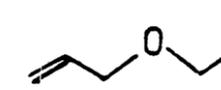
Butanol-2



Cyclohexène-2 one



Cyclohexène-2 ol



éther oxyde d'éthyle et d'allyle



dihydro-2,5 furanne

RESUME

Le catalyseur à matrice Cu-Cr-O est, à l'état réduit, un bronze d'hydrogène dont la réserve est utilisable à volonté par rétro-spillover. L'hydrogénation de dérivés α - β , éthyléniques s'effectue par addition-1,4 et addition-1,2. La sélectivité mono-dihydrogénation de ces composés est médiocre. L'alcool allylique issu de l'hydrogénation-1,2 en est le principal responsable. Cet alcool insaturé, à l'origine d'un empoisonnement des sites actifs en hydrogénation, est le siège de 4 réactions simultanées :

- une réaction d'hydrogénation,
- une réaction d'isomérisation dont le mécanisme est concerté ou carbanionique selon la position spatiale du groupe nucléofuge,
- une réaction d'hydrodéshydroxylation qui ne se fait que lorsque le système allylique à une conformation cisoïde,
- une réaction de déshydrogénation qui permet, en absence d'atmosphère d'hydrogène, de fournir des hydrures au réseau.

L'ion cuivreux, Cu^+ , en environnement octaédrique, associé à un hydrure est responsable de la réaction d'hydrogénation.

L'ion chromite, Cr^{3+} , dans le même environnement et le même type d'association, est responsable des réactions d'isomérisation, d'hydrodéshydroxylation et de déshydrogénation.

Une courte étude sur un oxyde Cu-Al et un parallèle avec la phase homogène permet de considérer, du point de vue catalytique, ces oxydes mixtes comme des hydrures doubles dont chaque cation joue un rôle spécifique.

MOTS CLEFS

- Oxyde mixte de Cu.
- Carbonylés- α , β éthyléniques.
- Sélectivité fonctionnelle.
- Sélectivité mono-dihydrogénation.
- Alcools allyliques.