

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29 mars 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 4 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, établissement de caractère scientifique, technique et industriel. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Lucile Arnaudet et Gérard Folcher.

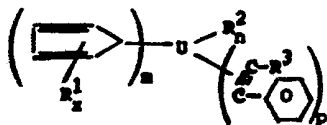
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Brevatome.

⑤4 Nouveaux composés d'uranium, leur procédé de préparation et leur utilisation comme catalyseurs pour l'hydrogénation de composés organiques insaturés.

⑤7 Nouveaux composés d'uranium, leur procédé de préparation et leur utilisation comme catalyseurs pour l'hydrogénation de composés organiques insaturés.

Les composés d'uranium répondent à la formule :



dans laquelle R¹ représente un groupe alkyle, R² représente un groupe alkyle, R³ représente un groupe alkyle ou un groupe aryle, x est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 5, m est égal à 1, 2 ou 3, n est égal à 0, 1 ou 2, p est égal à 1 ou 2, à condition que m + n soit égal à 3.

Ils peuvent être utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation de composés organiques tels que les oléfines, de préférence en solution dans un solvant organique tel que le tétrahydrofuranne.

Nouveaux composés d'uranium, leur procédé de préparation
et leur utilisation comme catalyseurs pour l'hydrogénation
de composés organiques insaturés

5 La présente invention a pour objet de nouveaux composés d'uranium, un procédé pour leur préparation et leur utilisation comme catalyseurs pour l'hydrogénation de composés organiques insaturés, notamment d'oléfines.

10 Les procédés d'hydrogénation des oléfines font généralement appel à la catalyse hétérogène et utilisent des catalyseurs d'hydrogénation à base de métaux précieux sur des supports inertes.

15 Bien que ces procédés de catalyse hétérogène soient très utilisés industriellement et donnent de bons résultats, on s'intéresse maintenant aux techniques de catalyse homogène utilisant des complexes solubles pour trouver des solutions aux problèmes d'hydrogénation nécessitant une certaine sélectivité.

20 En effet, les mécanismes intervenant dans la catalyse homogène mettent en jeu des interactions entre l'oléfine et un métal au sein d'un complexe en solution, et la nature du métal comme la structure du complexe sont des éléments déterminants pour l'évolution de la réaction. Généralement, les métaux utilisés
25 dans ces complexes sont des métaux de transition de la série d, en particulier les métaux de la série du platine et du palladium.

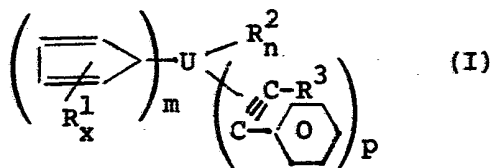
30 Cependant, l'emploi de tels métaux présente certains inconvénients en raison de leur prix très élevé et de leur rareté.

Aussi, on a envisagé l'emploi d'autres métaux et depuis quelques années, on s'est intéressé aux composés d'uranium dans un bas degré d'oxydation car on a découvert que, bien que les propriétés de l'uranium
35 soient très éloignées de celles des métaux précieux,

De plus, l'uranium est facile à mettre en oeuvre, il est très bon marché à l'état appauvri et il est disponible sous une forme très pure car l'industrie nucléaire exige un haut degré de pureté.

De même, les composés usuels de l'uranium tels que $(C_5H_5)_3UCH_3$, $(C_5H_5)_3UCl$ ou $(C_8H_8)_2U$ n'interagissent pas avec les molécules à activer, car ils sont, soit trop stables, soit saturés en coordination. Aussi, on a recherché d'autres composés d'uranium plus difficiles à préparer en raison de leur instabilité, en particulier des dérivés d'uranium trivalents, solubles dans des solvants organiques, ce qui n'est pas le cas des dérivés d'uranium du type $(C_5H_5)_3U$.

Les composés d'uranium III, selon l'inven-
25 tion, répondent à la formule :



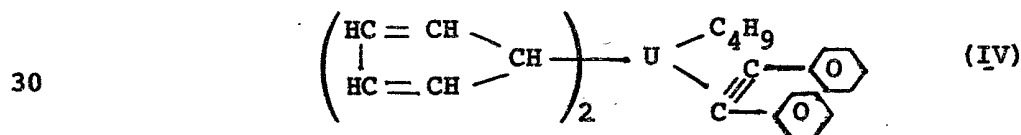
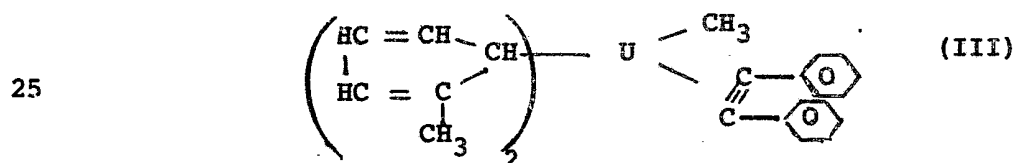
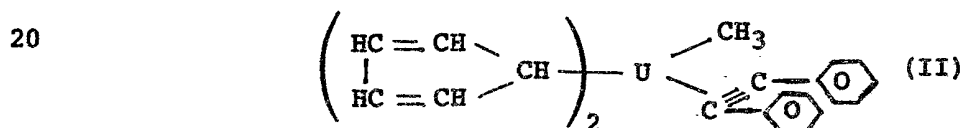
30 dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle, R^2 représente un groupe alkyle, R^3 représente un groupe alkyle ou un groupe aryle, x est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 5, m est égal à 1, 2 ou 3, n est
35 égal à 0, 1 ou 2, p est égal à 1 ou 2, à condition que

m + n soit égal à 3.

Dans les composés de l'invention, on a une interaction entre l'atome d'uranium et le dérivé acétylénique de formule $C_6H_5-C\equiv C-R^3$, ce qui est tout à fait inattendu, car aucun autre dérivé d'uranium, ni aucun élément du groupe f ne présente la capacité de fixer un composé acétylénique par liaison π .

Grâce à cette interaction, on peut créer en solution une espèce catalytiquement active pour l'hydrogénation des oléfines. Cette propriété a déjà été observée dans le cas du titane, comme cela est illustré par le brevet américain 3 920 745. Toutefois, il était peu probable que l'uranium puisse être activé ainsi, car il est réputé ne pas réagir avec les dérivés acétyléniques.

A titre de composés d'uranium répondant à la formule (I) précitée, on peut citer les composés de formules suivantes :



L'invention a également pour objet un procédé de préparation de composés d'uranium répondant à la formule (I).

Ce procédé consiste à faire réagir un composé d'uranium de formule : $(C_5H_5-xR^1_x)_3UCl$ dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle et x est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 5, avec un composé de lithium de formule LiR^2 dans laquelle R^2 représente un groupe alkyle, et un dérivé de l'acétylène de formule $C_6H_5-C\equiv C-R^3$ dans laquelle R^3 représente un groupe alkyle ou aryle.

Lors de cette réaction, on a tout d'abord une fixation du groupe alkyle R^2 sur le composé d'uranium IV, puis il se produit une réduction de l'uranium et l'on obtient un dérivé d'uranium III de formule $(C_5H_5-xR^1_x)_2UR^2$. Après cette réaction, le composé d'uranium III est capable de fixer une ou deux molécules du dérivé acétylénique et l'on obtient ainsi le composé d'uranium de formule (I).

Cette réaction est généralement effectuée dans un solvant constitué par un composé organique comportant au moins une fonction éther-oxyde, par exemple dans du tétrahydrofurane ou de l'éther éthylique. On obtient ainsi le composé de l'invention dissous dans ce solvant, mais on peut l'isoler par des techniques classiques, par exemple, par évaporation du solvant.

Dans l'invention, les radicaux alkyle R^1 , R^2 et R^3 sont généralement des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 5 atomes de carbone, par exemple les radicaux méthyle, butyle, propyle, i-propyle. Les radicaux aryle susceptibles d'être utilisés sont les radicaux phényle, naphtyle, tolyle, xylyle, etc... Par ailleurs, il est possible d'utiliser dans l'invention, des composés dans lesquels les deux groupes cyclopentadiényle fixés sur l'atome d'uranium sont différents, l'un seulement des deux groupes ayant par exemple un atome d'hydrogène substitué par un groupe alkyle. Ainsi, l'uranium peut être rendu chiral et on

peut obtenir une sélectivité optique sur les molécules à hydrogéner.

5 Les composés de l'invention, en solution dans un solvant constitué par un composé organique comportant au moins une fonction éther-oxyde tel que le tétrahydrofuranne ou l'éther éthylique, peuvent être utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation des composés organiques insaturés, par exemple des oléfines.

10 On suppose que, dans ce cas, la première étape qui se produit tout d'abord est une hydrogénation du dérivé acétylénique fixé sur l'atome d'uranium et que ce dérivé cède alors la place dans la sphère de coordination de l'uranium à l'oléfine qui sera à son tour
15 activée, puis hydrogénée. Ainsi, dans ce catalyseur, la sphère de coordination de l'uranium est déjà occupée par plusieurs ligands : cyclopentadiényle, alkyle dont on peut faire varier la structure de manière à déterminer la géométrie du site de coordinence et obtenir
20 ainsi une spécificité importante.

Aussi, l'invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation de composés organiques insaturés, qui consiste à faire réagir au moins une oléfine avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant le composé de formule I. Avantageusement, le catalyseur est constitué par une solution de ce composé
25 dans un solvant constitué par un composé organique comportant au moins une fonction éther-oxyde, tel que le tétrahydrofuranne ou l'éther éthylique.

30 Le composé utilisé comme solvant doit être inerte vis-à-vis des produits présents pour la réaction ; la réaction d'hydrogénation peut être effectuée à la température ambiante, et à la pression atmosphérique.

35 Les composés organiques insaturés qui peuvent être hydrogénés par le procédé de l'invention sont

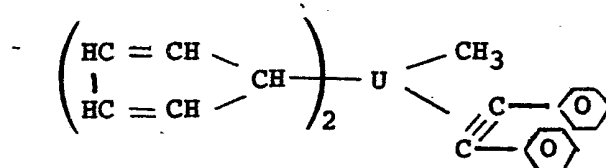
des composés à insaturation éthylénique ou acétylénique ne réagissant pas avec le catalyseur, par exemple des oléfines comme l'éthylène, le propylène, etc..., des dioléfiniques comme le butadiène, l'isoprène, le phénylbutadiène, etc...

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE 1

a) - préparation d'un catalyseur à base de $(C_5H_5)_2UCH_3(C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5)$.

On dissout 1 g de $\left(\begin{array}{c} HC = CH \\ | \quad \diagup \\ HC = CH \end{array} - CH \right)_3 - UCl$ (Cp_3UCl) dans 10 ml de tétrahydrofurane (THF); On ajoute ensuite 130 mg de $LiCH_3$ et on soumet le milieu réactionnel à une agitation. Après 1 h d'agitation, on ajoute au milieu réactionnel 0,34 g de diphenylacétylène et l'on obtient ainsi un catalyseur contenant le composé d'uranium :



La structure de ce composé a été vérifiée par RMN.

b) - Hydrogénation de l'éthylène.

On introduit de l'éthylène dans 200 cm³ de la solution obtenue dans l'étape a) sous une pression partielle de 13,5 kPa. On piège alors à l'azote liquide pour retenir l'éthylène dans la solution, puis on introduit de l'hydrogène sous une pression partielle de 13,5 kPa et on laisse revenir à la température ambiante.

On analyse par chromatographie le gaz dégagé et on constate qu'au bout de 2 h, la moitié de l'éthy-

lène a été convertie en éthane. En fin d'opération, on vérifie par résonance magnétique nucléaire que le catalyseur est resté intact.

Exemple 2

5 On utilise le même catalyseur que dans l'exemple 1 et on introduit dans un volume de 250 cm³ de la solution de catalyseur l'éthylène sous une pression partielle de 13,5 kPa, on piège à l'azote liquide et on introduit ensuite de l'hydrogène sous une pression partielle de 54 kPa. On laisse revenir à la température ambiante et on constate par analyse chromatographique que tout l'éthylène a été transformé en éthane au bout de 2 h.

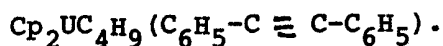
Exemple 3

15 Dans cet exemple, on utilise le même catalyseur que dans l'exemple 1 et on réalise l'hydrogénation du propylène dans les mêmes conditions en utilisant une pression de propylène de 13,5 kPa et une pression d'hydrogène de 13,5 kPa. Au bout de 2 h, la moitié du propylène a été transformée en propane.

Exemple 4

a) - Préparation d'un catalyseur à base de $(C_5H_5)_2UC_4H_9(C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5)$.

25 On dissout 1 g de Cp_3UCl dans 10 ml de THF, puis on ajoute à la solution 384 mg de LiC_4H_9 et on soumet à une agitation. Au bout d'une heure d'agitation, on ajoute 0,34 g de diphénylacétylène et l'on obtient ainsi une solution contenant :



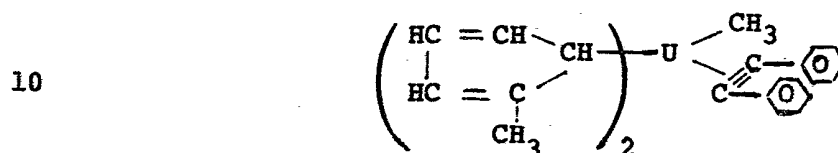
30 b) - Hydrogénation de l'éthylène

On réalise l'hydrogénation de l'éthylène, en utilisant le catalyseur dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1. Au bout de 2 h, on constate que la moitié de l'éthylène a été hydrogénée en éthane.

Exemple 5

a) - Préparation d'un catalyseur à base de $(C_5H_4CH_3)_2UCH_3(C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5)$.

On prépare tout d'abord $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ en faisant réagir $(C_5H_4CH_3)Na$ sur du tétrachlorure d'uranium dans du tétrahydrofuranne. On dissout alors 1g de $(C_5H_4CH_3)_3UCl$ dans 10 ml de THF et on ajoute 130 mg de $LiCH_3$. On soumet à une agitation et au bout d'une heure d'agitation, on ajoute 0,34 g de diphénylacétylène. On obtient ainsi une solution de :



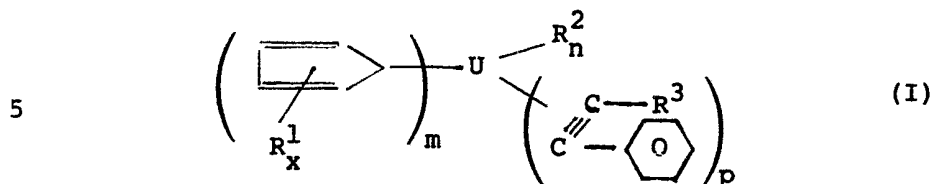
dans du tétrahydrofuranne.

b) - Hydrogénation de l'éthylène

On utilise ce catalyseur dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 pour réaliser l'hydrogénation de l'éthylène et au bout de 2 h la moitié de l'éthylène a été transformée en éthane.

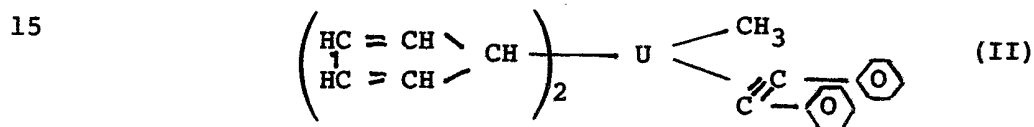
REVENDEICATIONS

1. Composé d'uranium répondant à la formule :

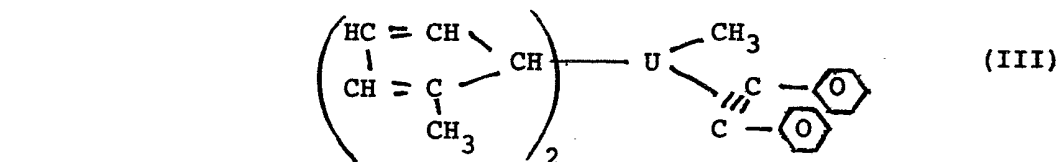


10 dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle, R^2 représente un groupe alkyle, R^3 représente un groupe alkyle ou un groupe aryle, x est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 5, m est égal à 1, 2 ou 3, n est égal à 0, 1 ou 2, p est égal à 1 ou 2, à condition que $m+n$ soit égal à 3.

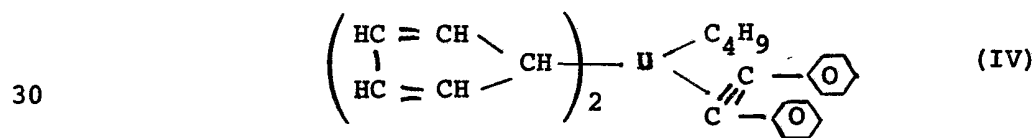
2. Composé selon la revendication 1, répondant à la formule :



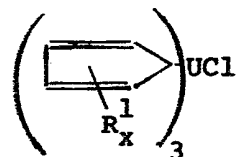
3. Composé selon la revendication 1, répondant à la formule :



4. Composé selon la revendication 1, répondant à la formule :



5. Procédé de préparation d'un composé d'uranium selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé d'uranium de formule :

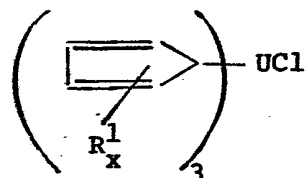


5 dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle et x est
 égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 5 avec un
 composé de lithium de formule LiR^2 dans laquelle R^2
 représente un groupe alkyle, et un dérivé de l'acétylène
 10 de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-R}^3$, dans laquelle R^3 représente
 un groupe alkyle ou aryle.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction dans un solvant constitué par un composé organique comportant au moins une fonction éther-oxyde.

15 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant est du tétrahydrofuranne ou de l'éther éthylique.

8. Catalyseur pour l'hydrogénation de composés organiques insaturés, caractérisé en ce qu'il est
 20 constitué par le produit de la réaction de composés de
 formule :



25 LiR^2 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CR}^3$ dans lesquelles R^1 et R^2 représentent un groupe alkyle, R^3 représente un groupe alkyle ou aryle et x est égal à 0 ou est un nombre entier allant de 1 à 5, dans un solvant constitué par un composé organique comportant au moins une fonction éther-oxyde.

30

9. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que x est égal à 0, R^2 représente CH_3 et R^3 représente C_6H_5 .

5 10. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que x est égal à 0, R^2 représente C_4H_9 et R^3 représente C_6H_5 .

11. Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que x est égal à 1, R^1 représente CH_3 , R^2 représente CH_3 et R^3 représente C_6H_5 .

10 12. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le solvant est du tétrahydrofuranne.

13. Procédé d'hydrogénation d'un composé organique insaturé, caractérisé en ce qu'il consiste à
15 faire réagir au moins un composé insaturé avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un composé d'uranium selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué par une
20 solution de ce composé d'uranium dans un solvant constitué par un composé organique comportant au moins une fonction éther-oxyde.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le solvant est l'éther éthylique ou
25 le tétrahydrofuranne.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le composé organique insaturé est une oléfine.