

Preliminary communication

Oxydation catalytique de l'octène-1 en présence de complexes de rhodium(III) ou de palladium(II) associés à des acides phosphomolybdovanadiques et au dioxygène

Bassam El Ali, Jean-Marie Brégeault* et Jacques Martin

*Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Cinétique Chimique;
 1, rue Guy de la Brosse 75005 - Paris (France)*

(Reçu le 1er février 1987)

Abstract

Chlororhodium(III) complexes with heteropolyacids $\text{HPA} \equiv \text{H}_{3+n} [\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$ catalyze the oxidation by molecular oxygen of oct-1-ene to octan-2-one in alcoholic solvents with alcohol cooxidation (T 60 °C).

The $\text{PdSO}_4/\text{HPA}/\text{water-THF}/\text{O}_2$ catalyst system shows the highest activity at room temperature for this ketonization.

Plusieurs systèmes ont été proposés pour oxyder catalytiquement des oléfines terminales en vue d'obtenir les méthyle-cétones correspondantes. Les monographies récentes présentent le bilan de ces travaux [1–6]. Tous les systèmes utilisant les hétéropolyacides sont à base de palladium(II) [7–9].

Les données de la bibliographie [10,11] et les travaux entrepris dans notre laboratoire [12] nous ont amenés à mettre en oeuvre un nouveau système catalytique à base de chlorocomplexes de rhodium, par exemple " $\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ", associés à des acides phosphomolybdovanadiques (HPA) en milieu alcoolique.

Un autre système catalytique avec les précurseurs " PdSO_4/HPA " en milieu aqueux et utilisant le tétrahydrofurane (THF) ou l'oxyde de diéthyle (Et_2O) comme cosolvants, permet de conduire des processus de cétonisation à température ambiante avec une très bonne sélectivité et un bon rendement.

Résultats et discussion

Le système " Rh^{III} (ou $\text{Rh}^{\text{I}})/\text{HPA}/\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH}/\text{O}_2$ ". Les hétéropolyacides (HPA) utilisés appartiennent à la famille d'acides formulés $\text{H}_{3+n} [\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$. Les préparations de ces cocatalyseurs aboutissent à un sel de sodium ou à un mélange de sels. Le mode opératoire décrit dans les brevets [13] nous permet de proposer comme formule " $\text{HNa}_6 [\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}], 10\text{H}_2\text{O}$ ".

Tableau 1
Oxydation de l'octène-1 catalysée par le système "Rh^{III} (ou Rh^I)/HPA/R¹R²CHOH/O₂"

Exp.	Temps (h)	Précurseurs ^a (mol l ⁻¹)	Solvants	Rendement ^b en octanones		Sélectivité ^c (%)	Octènes (%) (Σ octènes = 100)						
				%	$\frac{\text{mol}}{\text{mol Rh}}$		$\frac{\text{mol}}{\text{mol O}_2}$	1	2	trans	cis	3	4
1	22	1/HPA (0.02/0.015)	EtOH	65	65	1.3	99	43	34	17	6	-	-
2	24	1/HPA (0.02/0.02)	EtOH	61.5	52	1.1	99	45	33	17	4	1	1
3	24	1/HPA (0.02/0.04)	EtOH	60	60	1.3	99	47	31	10	5	1	1
4	24	1/HPA (0.03/0.02)	EtOH	75	50	1.1	99	35	41	21	3	-	-
5	23	1/HPA (0.05/0.02)	EtOH	66	27	0.9	98	17	55	24	4	-	-
6	17	1/HPA (0.03/0.02)	Propanol-2	52	31	1.1	97	17	50	28	5	-	-
7	22	1/HPA (0.03/0.02)	t-BuOH	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	23	2/HPA (0.015/0.02)	EtOH	17	-	-	99	88	7	5	-	-	-
9	20	3/HPA (0.015/0.02)	EtOH	8	-	-	99	72	18	6	4	-	-
10	22	4/HPA (0.03/0.02)	EtOH	10	-	-	99	70	19	6	5	-	-

^a 1 = "RhCl₃.3H₂O"; 2 = [Rh(CO)₂Cl]₂; 3 = [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂; 4 = HRhCl₂[P(n-C₄H₉)(C₆H₅)₂]₃. HPA = "HN_aC₆[PM₀V₄O₄₀].xH₂O". Conditions de réaction: T = 60 °C; octène-1 = 1.5 cm³ (~ 2.40 mol l⁻¹); solvant 2.5 cm³; systèmes monophasiques. ^b Détermination par CPV en utilisant un étalon interne (*ortho*-dichloro-benzène) introduit après la fin de la réaction [12]. ^c Octanone-2/Σ octanones.

Parmi les quatre précurseurs au rhodium que nous avons considérés (Tableau 1), " $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " conduit aux meilleures performances (Tabl. 1, exp. 1-6). Par contre, les complexes du rhodium(I): $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ et $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ ont une activité très médiocre (Tabl. 1, exp. 8 et 9).

L'oxydation de l'octène-1 par le système catalytique " $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ "/HPA permet d'obtenir une sélectivité très élevée en octanone-2 ($\approx 99\%$), un bon rendement ($\approx 75\%$) pour un nombre de cycles catalytiques proche de 50 (Tabl. 1, exp. 4). Ceci montre l'efficacité des HPA qui accroissent l'activité du précurseur " $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ". Les conditions opératoires sont relativement douces: température proche de 60°C , pression d'oxygène égale à 1 atmosphère.

Le choix de l'éthanol comme solvant est nécessaire à l'obtention d'un système catalytique. Il permet de solubiliser l'octène-1 et vraisemblablement de créer des entités actives [10b,12]. Tous les solvants qui ne possèdent pas la fonction alcool (primaire ou secondaire) ont conduit à un blocage total ou à un ralentissement très marqué de l'oxydation de l'oléfine terminale étudiée (Tabl. 1, exp. 7).

Des essais en vue de déterminer le rapport optimal des concentrations $[\text{Rh}^{\text{III}}]/[\text{HPA}]$ ont été effectués. La variation de la concentration en HPA n'améliore pas sensiblement le rendement en octanone-2 et ne modifie pas le taux d'isomérisation de l'oléfine non transformée lorsqu'il s'agit du même précurseur " $\text{HNa}_6[\text{PMo}_3\text{V}_4\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ " (Tabl. 1 exp. 1-3). Une concentration initiale plus forte en rhodium(III) dans le système catalytique se répercute sur le rendement en méthyle-cétone; de plus le taux d'isomérisation de l'oléfine restante augmente (Tabl. 1, exp. 4-5).

Donc, à un rapport optimal des concentrations $[\text{Rh}^{\text{III}}]/[\text{HPA}]$ (0.03/0.02 mol l^{-1}) (Tabl. 1, exp. 4) correspondent une sélectivité maximale ($\approx 99\%$) et un rendement assez élevé (75%) en octanone-2.

Il est à remarquer que l'emploi des HPA ne permet pas de s'affranchir de la présence de ligands chlorés dans ces systèmes catalytiques à la différence de ceux mettant en jeu le palladium(II) (vide infra). Un précurseur sans halogénure (Br^- ou Cl^-), tel que $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$, est quasiment inactif.

D'autre part, le rapport mol octanone-2/mol O_2 est voisin de l'unité. Ce bilan laisse prévoir le développement de processus d'oxydation concurrents. En effet, les analyses effectuées par couplage chromatographie en phase vapeur-spectrométrie de masse (CPV/SM) traduisent l'existence de réactions secondaires entre les produits formés et l'alcool: pour l'essentiel, l'acétaldéhyde, l'acétate d'éthyle, le diéthyle acétal et d'autres produits minoritaires non identifiées. Il y a donc cooxydation de l'alcool pris comme solvant.

Cette étude montre que certains chloro-complexes de rhodium(III), tel que " $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", associés aux HPA, sont des précurseurs efficaces pour l'oxydation des oléfines terminales.

Le système " $\text{PdSO}_4/\text{HPA}/\text{eau} + \text{tétrahydrofuranne}/\text{O}_2$ ". L'autre système catalytique qui a retenu notre attention est celui qui met en oeuvre le sulfate de palladium PdSO_4 et le même HPA. Les réactions d'oxydation des oléfines terminales par ce procédé ont l'avantage de s'effectuer à température ambiante (20°C), sous pression atmosphérique d'oxygène et en l'absence de ligands chlore ou brome, ce qui devrait exclure a priori l'un des processus d'isomérisation possible de l'oléfine terminale via les hydrido-chloro (ou bromo) complexes [14]. Le cocatalyseur HPA (0.120 mol l^{-1}) est en solution aqueuse. La réaction s'effectue en présence de

Tableau 2
Oxydation de l'octène-1 catalysée par le système "PdSO₄/HPA/H₂O + THF/O₂"

Exp.	Temps (h)	Précurseurs ^a (mol l ⁻¹)	Cosolvants	Rendement ^c en octanones		Sélectivité ^d (%)	Octènes (%) (Σ octènes = 100)			
				%	mol/mol Pd		1	2	3	4
1	58	1/HPA (0.01/0.120)	THF	75	34	99	trans	cis	cis + trans	18
2	27	1/- (0.01)	THF + H ₂ O ^b	18	8	98.5	1	0.5	0.5	-
3	70	1 + HPA (0.01 + 0.120)	THF	86	41	99.5	18	7	9.5	3
4	60	1/HPA (0.01/0.120)	Et ₂ O	57	29	99	70	17.5	6	5
5	22	1/HPA (0.01/0.120)	Propanol-2	63	26	94	21	31	13	26

^a 1 = PdSO₄; HPA = "HN₂[PMo₈V₄O₄₀].10H₂O". Conditions de réaction: T = 20 °C; octène-1 = 0.5 cm³ (3.18 mmol); cosolvant 2.0 cm³; HPA (solution) 4.0 cm³ (0.120 mol l⁻¹); systèmes biphasiques. ^b THF 2.0 cm³, H₂O 4.0 cm³. ^c Détermination par CPV en utilisant un étalon interne (*ortho*-dichlorobenzène) introduit après la fin de la réaction [12]. ^d Octanone-2/Σ octanones.

tétrahydrofuranne (THF) comme cosolvant. Ce système biphasique permet de résoudre les difficultés dues aux problèmes de transfert de phase avec les systèmes eau-oléfine. Les premiers résultats expérimentaux mettent en évidence une sélectivité très grande et un bon rendement (Tabl. 2, exp. 1,3).

La régénération du cocatalyseur (HPA) peut être effectuée après séparation de la phase organique et traitement de la solution aqueuse (T 75°C; $p(\text{O}_2)$ 1 atm.). Après régénération, l'activité est encore très élevée, la sélectivité en octanone-2 reste maximale ($\approx 99.5\%$), le rendement élevé (86%) et le taux d'isomérisation de l'octène non transformé très faible même après 70 heures sous oxygène (Tabl. 2, exp. 3).

En substituant le diéthyl-oxyde (Et_2O) au THF comme cosolvant, le système catalytique PdSO_4 (0.01 mol l^{-1})/HPA (0.120 mol l^{-1}) montre une sélectivité comparable en faveur de la méthyle-cétone, mais le rendement et le nombre de cycles sont plus faibles (Tabl. 2, exp. 4). L'utilisation d'isopropanol n'a amélioré ni la sélectivité en octanone-2, ni le rendement (Tabl. 2, exp. 5).

La présence de HPA est nécessaire pour promouvoir le système catalytique (Tabl. 2, exp. 2 et 3). Des expériences complémentaires sont entreprises pour mieux appréhender le mécanisme. Rappelons que l'oxydation de l'octène-1 en systèmes biphasiques peut s'effectuer au voisinage de 85°C selon un système Wacker modifié présenté par Matveev et al. [7,15]. Nos résultats suggèrent que l'utilisation de cosolvants (THF, Et_2O) peroxydables facilite l'une des étapes de réoxydation du palladium(0) ou de la forme réduite de HPA: " $\text{H}_2\text{-HPA}$ ". Notons qu'un effet bénéfique du THF a été mis en évidence dans les processus de carboxylation des oléfines par Alper et al. [16], avec les précurseurs " $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{HCl}$ ".

Le système " $\text{PdSO}_4/\text{HPA}/\text{H}_2\text{O} + \text{THF}/\text{O}_2$ " est l'un des plus efficaces pour la cétonisation des oléfines terminales à température ambiante avec l'oxygène moléculaire. Il reste néanmoins à résoudre le problème du contrôle de l'isomérisation de l'octène-1 non oxydé, cette dernière réaction étant encore un processus concurrent de celui de l'oxydation. Elle pourrait s'effectuer selon un nouveau mécanisme mettant en jeu des intermédiaires ion carbonium-palladium cationiques [17] tels que:



Des essais en vue de confirmer ou d'infirmer cette proposition et afin de valoriser ce système catalytique pour des substrats polyfonctionnels sont en cours. Il apparaît que l'introduction contrôlée de l'oléfine peut permettre de favoriser le processus de cétonisation au dépens de l'isomérisation.

Références

- 1 R.A. Sheldon et J.K. Kochi, *Metal Catalysed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
- 2 P.M. Henry, *Palladium Catalysed Oxidation of Hydrocarbons*, D. Reidel, Dordrecht, 1980.
- 3 H. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 734.
- 4 B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, (1983) 345.
- 5 J. Muzart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1986) 65.

- 6 K.I. Matveev et I.V. Kozhevnikov, *Kinet. Katal.* (traduction en anglais) 21 (1980) 855.
- 7 K.I. Matveev et I.V. Kozhevnikov, *Kinet. Katal.* (traduction en anglais), 21 (1980) 1189.
- 8 H. Ogawa, H. Fujinami, K. Taya et S. Teratani, *Bull. Chem. Soc., Japon*, 57 (1984) 1908.
- 9 S.F. Davison, B.E. Mann et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1223.
- 10 (a) B.R. James et M. Kastner, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1698; (b) H. Mimoun, M. Mercedes Perez Machirant et I. Sérée de Roch, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5437.
- 11 K. Urabe et Y. Izumi, *Séminaire sur l'Activité Catalytique des Polyoxoanions*, Shimoda, Japon, 28-30 Mai 1985; C.L. Hill et D.A. Bouchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5148 et réf. citées.
- 12 J. Martin, C. Martin, M. Faraj et J.-M. Brégeault, *Nouv. J. Chim.*, 8 (1984) 141; M. Faraj, J.-M. Brégeault, J. Martin et C. Martin, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) C23; M. Faraj, J. Martin, C. Martin, J.-M. Brégeault et J. Mercier, *J. Mol. Catal.*, 31 (1985) 57; C. Martin, M. Faraj, J. Martin, J.-M. Brégeault, J. Mercier, J. Fillaux et P. Dizabo, *J. Mol. Catal.*, 37 (1986) 201; J.-M. Brégeault, M. Faraj, J. Martin et C. Martin, *Nouv. J. Chim. sous presse*.
- 13 (a) K.I. Matveev, N.B. Shitova, Z.P. Pai, V.F. Odyakov, O.K. Akmalova, M.H. Ulrich, L.I. Kuznetsova, T.A. Basalaeva, A.V. Rummyantsev, L.P. Shadrin et M.M. Dzhalalova, *Brevet britannique*, 1 508 331; *Chem. Abstr.*, 90 (1979) 38531r; (b) T.P. Murtha, *Brevet U.S.* 4,507,507, Phillips Petroleum Company.
- 14 R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, Londres, 1985, p. 19.
- 15 M. Čihova, M. Hrusůvsky, J. Voitko et K.I. Matveev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16 (1981) 383.
- 16 H. Alper, J.B. Woell, B. Despeyroux et D.J.H. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1983) 1270.
- 17 A. Sen et T.W. Lai, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4036.