

Journal of Organometallic Chemistry, 308 (1986) 241-252
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

DIMERISATION DE MONOOLEFINES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU NICKEL ET DU COBALT GENERES ELECTROCHIMIQUEMENT

H. MASOTTI, J.C. WALLET, G. PEIFFER *,

*Laboratoire des Organophosphorés, Faculté des Sciences et Techniques, Rue Henri Poincaré,
13397 Marseille Cedex 13 (France)*

F. PETIT, A. MORTREUX,

*Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA CNRS 402, ENSC Lille, BP 108,
59652 Villeneuve D'ASCQ Cedex (France)*

et G. BUONO

Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13 (France)

(Reçu le 14 octobre 1985)

Summary

Dimerization of olefins was performed with NiL_2X_2 and CoL_2X_2 complexes by an electrochemical reduction process under controlled cathodic potential. The influence of several parameters (choice of anode, supporting electrolyte, ligand, temperature and pressure) was studied in order to increase the dimer production and selectivity. In the case of ethylene, with nickel-based catalysts, 2-butenes are formed selectively with a turn-over number of 12 000 within 50 h. With propylene as substrate methylpentenes are the main products, in which case the reaction rate appears to be two orders of magnitude lower than with ethylene under identical conditions. Although less active, cobalt-based catalysts show an unusual behaviour, as they are particularly selective for 1-butene production (> 90%).

Résumé

La dimérisation de monooléfines (éthylène et propylène) a été réalisée électrochimiquement à partir de complexes du type NiL_2X_2 et CoL_2X_2 . L'espèce active est créée par électrosynthèse à potentiel cathodique imposé. L'influence de divers paramètres a été abordée (anode, sel de fond, ligand, température et pression) afin d'analyser la sélectivité en dimères. Dans le cas de l'éthylène, sur catalyseurs à base de nickel, une optimisation de la réaction conduit essentiellement au *cis* et

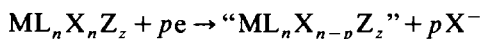
* A qui toute correspondance doit être adressée.

trans butène-2 avec un nombre de rotation global de 12 000 au bout de 50 h. En ce qui concerne le propylène, on obtient principalement des méthylpentènes mais avec une réactivité 100 fois plus faible. Bien que moins actifs, les catalyseurs à base de cobalt électrogénérés ont un comportement inhabituel dans la mesure où ils présentent une sélectivité remarquable en butène-1 (> 90%).

I. Introduction

Les travaux relatifs à la dimérisation des monooléfinés par catalyse chimique utilisant des complexes du nickel sont importants et bien connus [1]. Ils mettent en oeuvre un sel métallique, un réducteur organoaluminique et le plus souvent un ligand phosphoré au sein d'un solvant généralement de type aromatique. Le même type de réaction a été mis en oeuvre récemment pour réaliser la même réaction sur catalyseurs à base de cobalt [2].

Devant l'importance de ces études, et dans le but d'éviter la manipulation toujours délicate de réducteurs, nous avons transposé le procédé catalytique classique en électrocatalyse par le biais d'une génération électrochimique de l'entité active. Cette technique présente l'avantage d'un contrôle précis du degré d'oxydation du métal.



D'un point de vue très général, un grand nombre de travaux portant sur l'étude de complexes en milieu organique ont été abordés [3] mais peu d'applications sont connues à ce jour. Le premier à utiliser cette procédure a été Lehmkuhl [4]; celui-ci a réalisé la cyclodimérisation du butadiène à l'aide de "nickel nu" créé dans le tétrahydrofurane par électroréduction à intensité constante de l'acétylacétonate de nickel entre deux électrodes d'aluminium en présence de bromure de tétrabutylammonium et de phosphine.

Plus récemment, la cyclodimérisation sélective des diènes conjugués [5] a été menée en générant l'espèce "Fe(NO)₂" par électrosynthèse à potentiel cathodique imposé, tout comme la synthèse de carbènes du tungstène a ouvert une nouvelle voie à des catalyseurs de métathèse [6]. Par ailleurs, une étude fondamentale récente a permis la mise au point de conditions électrochimiques de synthèse de catalyseurs de dimérisation des α oléfines sur catalyseurs à base de nickel [7].

En ce qui nous concerne, nous avons mené une étude d'optimisation de la synthèse électrochimique de ces mêmes espèces actives en dimérisation, à partir des complexes NiCl₂L₂: l'étude de la sélectivité en dimères a été développée en fonction des divers paramètres de la réaction: nature du complexe, de l'anode, du sel de fond, température et pression. Par suite, une extension du procédé a été mise au point à partir de complexes à base de cobalt du type CoX₂L₂.

II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse des complexes NiL₂X₂

Ils sont obtenus selon le mode opératoire préconisé par Venanzi [8]; celui-ci consiste à faire réagir sous atmosphère inerte NiCl₂.6H₂O sur la phosphine en présence d'éthanol absolu.

En ce qui concerne le dichloro (diméthoxy-1,2 éthane) nickel(II), il est synthétisé de la manière suivante: dans un tricol surmonté d'un réfrigérant et d'un système d'agitation, on introduit 2 moles (331 g) de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, un litre de diméthoxyéthane et 4.4 moles (652 g) d'orthoformiate de triéthyle. Le mélange est porté à reflux pendant 2 h. Après refroidissement le solide orangé (417 g, rendement 95%) formé, est recueilli sous azote, rincé par du pentane et séché sous atmosphère inerte.

II.2. Synthèse du complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

Ce complexe a été synthétisé selon le protocole expérimental décrit précédemment, en opérant sous atmosphère d'argon: 1.70 g (7.1×10^{-3} mole) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 10 ml d'éthanol absolu. On ajoute cette solution dans 30 ml d'une solution de 3.75 g (14.2×10^{-3} mole) de triphénylphosphine portée à reflux, maintenu pendant 1 h. Le précipité $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ bleu intense est filtré, lavé à l'éther de pétrole, et séché sous vide. Rendement 70%.

II.3. Dimérisation des oléfines

Les opérations qui suivent ont été réalisées dans l'ordre indiqué. Après avoir placé les électrodes préalablement décapées à l'acide chlorhydrique puis rincées à l'acétone et séchées sous vide, on ferme le réacteur. On introduit sous atmosphère inerte 90 ml de solvant (carbonate de propylène) contenant 4.5×10^{-4} mole de catalyseur, 4.5×10^{-3} mole de sel de fond et 1 ml d'étalon interne (pentane dans le cas de l'éthylène, hexane pour le propylène). On isole de réacteur et on introduit l'oléfine à la pression désirée. Après équilibre, on impose le potentiel que l'on maintient jusqu'à ce que l'intensité ne varie pratiquement plus. On coupe alors le courant et on laisse se poursuivre l'agitation.

L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie gazeuse à 25°C sur colonne capillaire de 100 m garnie de squalane.

En fin de réaction, à l'ouverture du réacteur on observe la formation de 2 couches, la couche supérieure étant constituée par les produits de dimérisation.

II.4. Choix des électrodes

L'électrode de travail est une grille de platine cylindrique de 50 mm de hauteur et 42 mm de diamètre.

L'électrode auxiliaire est un cylindre en métal de très grande pureté (> 99.99%) de 50 mm de hauteur et de 20 mm de diamètre. Les métaux testés ont été le nickel, le fer, le titane, l'aluminium et le zinc. Le zinc s'avérant le plus performant, une électrode de diamètre supérieur (35 mm) a alors été utilisée.

L'électrode de référence est de type $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (Tacussel), le fil d'argent plongeant dans une solution saturée de chlorure de tétrabutylammonium dans le carbonate de propylène. Cette électrode est en contact avec le milieu réactionnel par l'intermédiaire d'un pont électrolytique permettant de travailler sous pression.

III. Résultats

III.1. Etudes voltampérométriques des sels précurseurs

Le comportement électrochimique de complexes du type NiL_2X_2 a été largement décrit par ailleurs [7,9,10].

TABLEAU 1

INFLUENCE DE LA PRESSION D'ÉTHYLÈNE (Conditions expérimentales: $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.5×10^{-4} mole pour 90 ml de carbonate de propylène, T 25°C, t 24 h, E -850 mV, anode en zinc)

P (bar)	Nombre de rotation (NR) ^a	B_1 (%)	tB_2 (%)	cB_2 (%)
1	200	6	58	36
3	875	7	57	36
5	2200	7	65	28
10	5450	15	59	26

^a On définit le nombre de rotation NR par le rapport: $\text{NR} = \frac{\text{nombre de moles de butènes formées}}{\text{nombre de moles de catalyseur utilisées}}$

Quant au complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, en présence de perchlorate de tétrabutylammonium dans le carbonate de propylène, celui-ci se réduit en deux étapes correspondant à deux potentiels de demi vague respectivement égaux à -0.78 et -1.70 V par rapport à une électrode au calomel saturée.

III.2. Dimérisation de l'éthylène et du propène sur catalyseurs au nickel

Nous avons choisi le potentiel de deuxième vague pour traiter les opérations en présence de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Différents facteurs ont été étudiés: pression de travail, nature de l'anode, nature du sel de fond et température; nous avons alors interprété leur influence sur le taux de conversion en dimères et la sélectivité en butènes.

III.2.1. Influence de la pression d'éthylène. Nous avons fait varier la pression d'éthylène de 1 à 10 bar dans des conditions similaires à savoir: anode en zinc, potentiel imposé -850 mV, sans sel de fond à 25°C par 24 h. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de pression favorise la dimérisation, la sélectivité n'étant par contre que faiblement affectée (Tableau 1, Fig. 1).

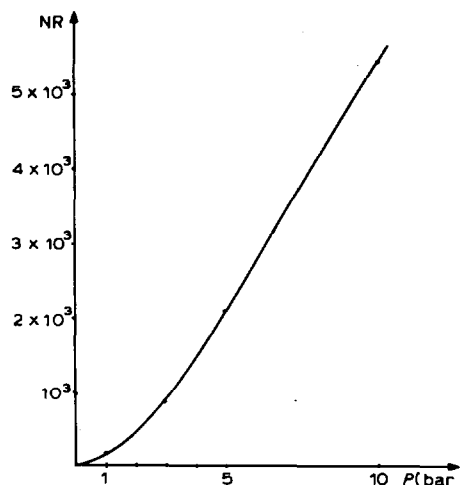


Fig. 1. Dimérisation de l'éthylène catalysée par $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Influence de la pression. T 24°C, t 24 h, E -850 mV, anode en zinc.

TABLEAU 2

INFLUENCE DU MÉTAL ANODIQUE (Conditions expérimentales: P 5 bar, T 25°C, TBAP 4.5×10^{-3} mole, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.5×10^{-4} mole pour 90 ml de carbonate de propylène, t 24 h)

Métal	E_C (mV)	NR	B_1 (%)	tB_2 (%)	cB_2 (%)
Ni	-850	65	75	8	17
Fe	-850	76	51	29	20
Ti	-850	86	51	15	34
Al	-850	100	55	19	26
Cd	-850	670	9	60	31
Zn	-850	762	8	59	33
Zn		315	9	66	25

Il est à noter que la réaction poursuivie sur 50 h conduit à un nombre de rotation de 12 000.

Par la suite et pour standardiser nos résultats, nos réactions ont été effectuées sous 5 bar.

III.2.2. Influence du métal constituant l'anode. La nature du métal constituant l'anode était déterminante, tant sur l'aspect activité que sélectivité. Ceci apparaît nettement au vu du Tableau 2.

Le zinc est le métal qui présente la meilleure réactivité et c'est avec une anode de ce type que nous avons alors poursuivi notre étude.

La réduction du complexe de nickel pouvant être obtenue par un processus chimique [11], une étude a été réalisée sans passage de courant. On observe un nombre de rotation global de 315 en 24 h avec une sélectivité comparable au processus électrochimique. On peut donc considérer l'action du zinc dans le cas de l'électrolyte à potentiel imposé comme la somme de deux termes: l'un à caractère chimique, l'autre à caractère électrochimique tel que:

$$NR_{\text{global}} = NR_{\text{ch.}} + NR_{\text{élec.}}$$

III.2.3. Influence du sel de fond. En tenant compte des résultats précédents, nous avons comparé l'influence de divers électrolytes supports: (a) le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) et le perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP) très souvent utilisés par suite du faible pouvoir coordinant de l'ion perchlorate; (b) le chlorure de tétrabutylammonium (TBACl) afin d'étudier l'influence de l'ion chlorure. Enfin une expérience sans sel de fond a été réalisée.

Les résultats regroupés (Tableau 3) montrent que la présence d'ions chlorures dans le milieu en concentration au moins dix fois supérieure à celle du complexe est défavorable à la dimérisation.

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA NATURE DU SEL DE FOND (Conditions expérimentales: $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.5×10^{-4} mole, sel de fond 4.5×10^{-3} mole dissous dans 90 ml de carbonate de propylène, P 5 bar, T 25°C, t 24 h, ΔE -850 mV. Anode en zinc)

Sel de fond	NR	B_1 (%)	tB_2 (%)	cB_2 (%)
TBAP	840	9	67	23
TEAP	62	11	63	26
TBACl	0	-	-	-
Sans	2200	7	65	28

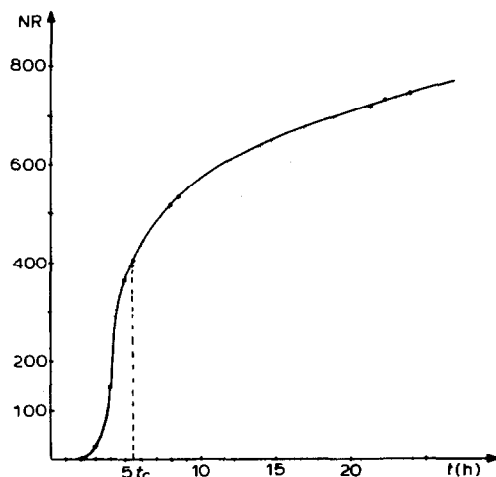
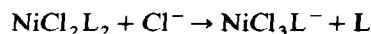


Fig. 2. Dimérisation électrochimique de l'éthylène. Influence du temps de réaction. $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.5×10^{-4} mole, TBAP 4.5×10^{-3} mole dans 90 ml de carbonate de propylène, T 25°C, P 5 bar, ΔE -850 mV Anode en zinc.

Il a été montré en effet que $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ est un accepteur d'ions chlorures [7,9,10]



NiCl_3L^- ne subissant pas de réduction au potentiel imposé. Un autre point important à souligner est le nombre de rotation élevé (2200) obtenu en l'absence de sel de fond. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Hugues [12] lors de la dimérisation électrochimique du butadiène et au cours de la cyclodimérisation de dioléfines [13].

III.2.4. Influence du temps de réaction. Si l'on étudie la formation globale des dimères en fonction du temps, on obtient une courbe qui présente le profil indiqué Fig. 2. Cette courbe se caractérise par 3 parties: (1) Une période d'induction de durée variable selon la nature du métal de l'anode. (2) Une période de grande vitesse de réaction (pente élevée) sur laquelle se situe le point d'inflexion correspondant à la vitesse maximale de dimérisation. (3) Une période de propagation (pente douce) qui se poursuit après coupure du courant (celle-ci intervient lorsque 2 moles d'électron ont été consommées).

A la fin de la période d'induction le butène-1 est le produit majoritaire. Cette observation confirme que pour de faibles taux de conversion de l'éthylène, le butène-1 peut être obtenu sélectivement [14]. L'isomérisation du butène-1 en *cis* et *trans* butène-2 intervient alors assez rapidement pour atteindre un état d'équilibre au bout de 5 h environ comme le confirme du reste la Fig. 3.

Le tracé de l'intensité en fonction du temps montre que deux cas sont à considérer selon la nature de l'anode.

Avec les anodes en fer, titane, aluminium et nickel, l'intensité décroît très rapidement en fonction du temps, par contre, dans le cas d'une anode en zinc, l'intensité après avoir diminué, passe rapidement par un maximum pour décroître ensuite (Fig. 4). Dans ces deux cas, en présence d'un électrolyte-support, le temps au

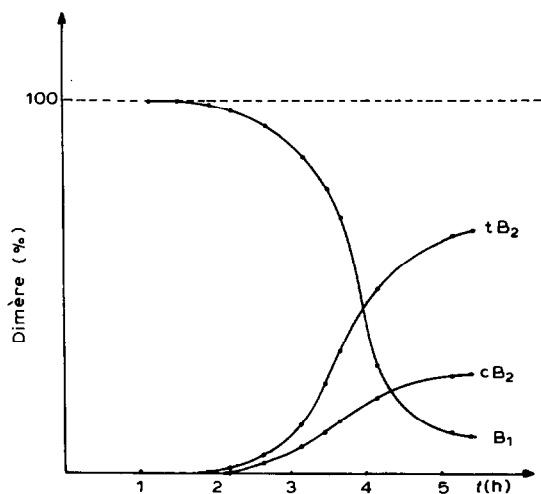


Fig. 3. Etude de la sélectivité des butènes en fonction du temps. $NiCl_2(PPh_3)_2$ 4.5×10^{-4} mole, TBAP 4.5×10^{-3} mole dans 90 ml de carbonate de propylène, ΔE -850 mV, T 25°C, P 5 bar, Anode en zinc.

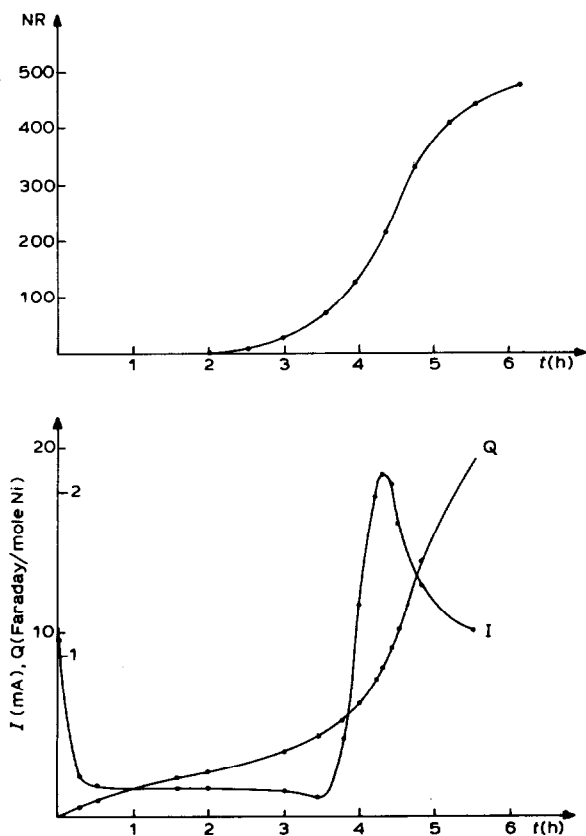


Fig. 4. Dimérisation électrochimique de l'éthylène. (a) Variation du nombre de rotation global des butènes. (b) Variation de l'intensité et de la quantité d'électricité $NiCl_2(PPh_3)_2$ 4.5×10^{-4} mole, TBAP 4.5×10^{-3} mole dans 90 ml de carbonate de propylène, ΔE -850 mV, T 25°C, P 5 bar, Anode en zinc.

TABLEAU 4

INFLUENCE DE LA NATURE DU LIGAND (Conditions expérimentales: NiCl_2L_2 4.5×10^{-4} mole dans 90 ml de carbonate de propylène, T 25°C, P 5 bar, t 24 h, anode en zinc)

Complexes	E_C (mV)	$\text{NR}_{24\text{h}}$	B_1 (%)	tB_2 (%)	cB_2 (%)
$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	-850	2200	7	65	28
$\text{NiCl}_2(\text{PnBu}_3)_2$	-1270	232	11	61	28
$\text{NiCl}_2(\text{PnBu}_3)_2$	-1800	44	55	30	15
$\text{NiCl}_2(\text{dppe})^a$	-1150	220	39	15	46
$\text{NiCl}_2(\text{DME})^a$	-850	-			
$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	insoluble dans le carbonate de propylène				

^a dppe = diphénylphosphinoéthane; DME = diméthoxyéthane.

bout duquel la vitesse de formation des butènes est maximale, correspond à une quantité d'électricité équivalente à une mole d'électron pour un ion Ni^{II} et confirme donc les résultats antérieurs obtenus dans ce contexte.

La vitesse maximale de dimérisation correspond au nombre maximum d'espèces susceptibles de participer à la dimérisation. Mais ces mêmes espèces sont également utilisées pour l'isomérisation, laquelle est d'autant plus importante que la concentration en butènes est plus élevée. Ceci expliquerait alors le fléchissement constaté pour la valeur de la vitesse.

En l'absence de sel de fond, à la température de 25°C, le maximum d'intensité est moins accentué, ceci s'observe également pour d'autres complexes NiCl_2L_2 .

Toutes ces observations sont en accord avec les résultats antérieurs obtenus sur le même système [7].

III.2.5. Influence de la température. Tous les essais précédents ont été effectués à 25°C. Afin d'étudier l'influence de la température sur la vitesse de réaction, nous avons réalisé des essais respectivement à 0 et 50°C dans des conditions expérimentales identiques. Les résultats obtenus confirment l'effet favorable de ce facteur. En effet, les nombres de rotation déterminés sur 24 h sont respectivement de 1350 à 0°C, 2200 à 25°C et 2800 à 50°C. La sélectivité n'est toutefois pas affectée. Nous ne sommes pas allés au-delà de 50°C car des travaux antérieurs ont montré qu'à des températures supérieures, on constate une désactivation du catalyseur [15].

III.2.6. Influence de la nature du complexe. Nous avons utilisé dans ce type de réaction divers complexes de type NiL_2Cl_2 . Pour les systèmes étudiés, quelque soit la nature de L, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ est le plus performant (Tableau 4).

Devant les difficultés rencontrées pour accéder à certains complexes de type NiX_2L_2 , nous avons entrepris de réaliser "in situ" des réactions d'échange de ligands à partir de $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ très soluble dans le carbonate de propylène. Quelque soit le système utilisé $\text{NiCl}_2(\text{DME})/2\text{L}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $n\text{-PBu}_3$, dppe) on obtient des résultats comparables à ceux décrits dans le Tableau 4.

III.2.7. Dimérisation du propylène. Celle-ci a été réalisée dans des conditions identiques à celles utilisées pour l'éthylène. La température est maintenue à 50°C, la pression à 5 bar, l'anode est en zinc et la cathode en platine, le potentiel imposé de -850 mV.

La réactivité observée est beaucoup plus faible que celle obtenue pour l'éthylène. Le nombre de rotation global n'est que de 200 au bout de 24 h. Ceci est un fait assez général et a déjà été décrit par ailleurs dans des réactions catalytiques où le

TABLEAU 5

DIMÉRISATION DU PROPYLÈNE (Conditions expérimentales: $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.5×10^{-4} mole dans 90 ml de carbonate de propylène, T 50°C, P 5 bar, t 24 h)

Dimères	Phase gaz (%)	Phase liquide (%)
Méthyl-4 pentène-1	2	1.1
<i>cis</i> Méthyl-4 pentène-2	6.1	4.3
Diméthyl-2,3 butène-1	14.8	9.9
<i>trans</i> Méthyl-4 pentène-2	32.7	25.7
Méthyl-2 pentène-1	0.08	0.06
<i>trans</i> hexène-3	13.5	13.9
<i>cis</i> hexène-3	0.4	—
<i>trans</i> Hexène-2	4.2	5.8
Méthyl-2 Pentène-2	23	34.2
<i>trans</i> Méthyl-3 pentène-2	0.4	0.6
Σ n-hexènes	21	24
Σ méthyl pentènes	64	66
Diméthyl-2,3 butène-1	15	10

complexe du nickel était réduit par voie chimique [2,16]. Les courbes caractéristiques $i = f(t)$ et $\text{NR} = f(t)$ sont tout à fait similaires à celles de l'éthylène. Le processus électrochimique est donc en tout point comparable. A l'ouverture du réacteur on observe deux phases, la phase supérieure étant constituée par les produits de dimérisation insolubles dans le carbonate de propylène.

L'analyse par chromatographie phase gaz sur colonne capillaire garnie de squalane des phases gazeuse et liquide conduit aux résultats regroupés dans le Tableau 5.

III.3. Dimérisation de l'éthylène et du propène sur catalyseurs à base de cobalt

Les catalyseurs à base de cobalt ont été relativement peu étudiés pour la dimérisation des monooléfinés [2,17,18]. Cependant, eu égard à leur mode de génération, qui implique la mise en oeuvre d'un sel de cobalt réduit par un organoaluminique, il nous a semblé judicieux d'utiliser la même technique électrochimique pour générer les espèces catalytiques. L'étude qui suit aura donc pour objet de réaliser la synthèse d'espèces au cobalt par voie électrochimique, et d'étudier l'influence de divers paramètres choisis parmi ceux précédemment vus sur le nickel, vis à vis de l'activité et de la sélectivité en dimérisation des α oléfines.

III.3.1. Mise en évidence de la réaction. Pour se rapprocher le plus possible des conditions chimiques de synthèse du catalyseur, à savoir associer un sel de cobalt avec un réducteur organoaluminique, le complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a été réduit à potentiel imposé (-1.7 V/ECS) dans le carbonate de propylène, en présence d'une anode en aluminium, sous une pression d'éthylène de 5 bar, à température ordinaire. La Fig. 5 présente l'évolution de la quantité de dimères formée au cours du temps pendant et après l'électrolyse, celle-ci nécessitant environ 3 à 4 h pour assurer le passage de $2e^-$ /mole de cobalt. Sur cette même figure ont été transcrites de manière parallèles les sélectivités en butènes.

On constate que l'activité semble relativement stable pendant 6 à 7 h mais décroît fortement par la suite pour devenir nulle après 10 h de réaction. Cependant, alors que toutes les études réalisées précédemment [17,18] sur catalyseurs à base de cobalt générés chimiquement mettaient en évidence la formation quasi sélective de butènes-2

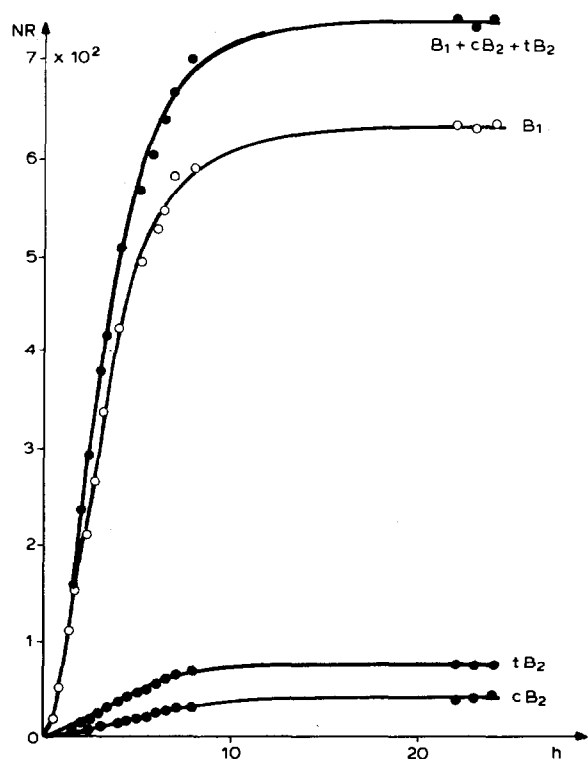


Fig. 5. Evolution de l'activité et de la sélectivité en dimérisation de l'éthylène. Conditions expérimentales: identiques à celles du Tableau 6, avec anode en aluminium. La présence de bromure d'éthyle permet d'augmenter la conversion globale d'un facteur 2.

(> 95%), il est remarquable d'observer dans ce cas une régiosélectivité totalement inversée: le butène-1, formé à 90%, ne subit aucune réaction d'isomérisation sur ces espèces électrogénérées, à l'inverse des catalyseurs à base de nickel.

III.3.2. Influence de la nature de l'anode. Dans le cas de la catalyse au nickel [10], la nature de l'anode joue un rôle prépondérant quant à la vitesse de dimérisation: nous avons donc fait varier ce paramètre au cours de cette catalyse au cobalt. Les résultats obtenus concernant la dimérisation de l'éthylène sont consignés dans le Tableau 6.

TABLEAU 6

DIMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE (Conditions expérimentales: $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.9×10^{-3} mole; TBAP 8×10^{-3} mole; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 0.7×10^{-3} mole; carbonate de propylène 80 cm^3 ; P 5 bar; T 20°C ; t 8 h; coulométrie $2F/\text{Co}$)

Métal	NR	Butène-1 (%)	Butène-2 <i>trans</i> (%)	Butène-2 <i>cis</i> (%)
Ni	4000	44.1	38.4	17.5
Al	720	90	7	3
Ti	20	100	—	—
Cu	30	95	3	2
Zn	ε	—	—	—

TABLEAU 7

DIMÉRISATION DU PROPYLENE (Conditions expérimentales: $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.9×10^{-3} mole; TBAP 8×10^{-3} mole; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$: 0.7×10^{-3} mole; carbonate de propylène 80 ml; P 5 bar; T 20°C; t 8 h)

Dimères	Phase liquide (%)
Méthyl-4 pentène-1	22.6
Méthyl-2 pentène-1	18.4
Trans méthyl-4 pentène-2	14.0
Méthyl-2 pentène-2	13.0
Diméthyl-2,3 butène-1	11.5
<i>cis</i> -Méthyl-4 pentène-2	8.0
<i>cis</i> -Hexène-2	6.0
Hexène-3	3.2
Hexène-1	2.3
Diméthyl-2,3 butène-2	1.0
Σ n-hexènes	11.5
Σ méthyl pentènes	76
Diméthyl-2,3 butènes	12.5

Les résultats obtenus avec les anodes en zinc, cuivre, titane sont compatibles avec l'hypothèse selon laquelle la solubilisation anodique de ces métaux provoquerait une réduction des cations obtenus au potentiel de réduction imposé. Ce processus entre en compétition avec la réduction du complexe qui de ce fait ne pourrait donner les espèces attendues. Ceci n'est pas le cas de l'anode en aluminium, Al^{3+} ne se réduisant pas à ce potentiel.

L'anode en nickel fournit la meilleure activité, mais il est vraisemblable que le nickel solubilisé par oxydation participe également à la réaction par un processus d'échange de ligand avec le cobalt. Il est d'ailleurs à noter que la sélectivité en butène-1 est intermédiaire entre celle observée avec les autres anodes (> 90%) et celle précédemment notée sur catalyseurs au nickel (< 10%). L'aluminium nous apparaît donc comme le métal de choix dans cette réaction, puisqu'il allie une bonne activité à une sélectivité remarquable en butène-1.

III.3.3. Dimérisation du propène (Tableau 7). Dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, le propène présente une réactivité beaucoup plus faible, puisqu'avec une anode en aluminium, le nombre de rotation au bout de 8 h n'est que de 40. On peut néanmoins observer que contrairement à la dimérisation sur catalyseurs à base de nickel, si les α oléfines ne représentaient qu'environ 15 à 20% des hydrocarbures en C_6 , leur sélectivité est supérieure à 50% dans le cas du cobalt. Cette observation confirme le caractère régiosélectif et non isomérisant des espèces électrogénérées à partir de $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

IV. Conclusion

Par électroréduction à potentiel imposé le complexe NiCl_2L_2 dans le carbonate de propylène conduit à des espèces actives en dimérisation de l'éthylène. L'optimisation de la réaction montre que l'utilisation d'une anode en zinc sans sel de fond à 50°C sous pression élevée conduit à des nombres de rotation élevés (> 10 000) et des sélectivités en *cis* et *trans* butènes-2 supérieures à 90%, eu égard au pouvoir isomérisant des espèces actives. Une extension de cette technique au complexe

$\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a permis de montrer qu'il était possible de générer des espèces remarquablement sélectives en butène-1 (> 90%). Compte tenu du comportement particulier de ces catalyseurs électroréduits comparativement à leurs homologues obtenus par voie chimique (sélectivité en butène-1 < 5%), il va de soi que la recherche de conditions électrochimiques de synthèse de catalyseurs homogènes présente un attrait de tout premier ordre que nous nous efforçons de généraliser [19].

Bibliographie

- 1 P.W. Jolly et G. Wilke, *The organic chemistry of nickel* 2, 1, Academic Press, New York, 1975.
- 2 F. Petit, H. Masotti, G. Peiffer et G. Buono, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 273.
- 3 D. De Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine et M. Gross, *Electrochimica Acta*, 23 (1978) 1247.
- 4 (a) H. Lehmkuhl, *Synthesis*, 377 (1973) 7; (b) H. Lehmkuhl et W. Leuchte, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) C30.
- 5 D. Huchette, B. Thery et F. Petit, *J. Mol. Catal.*, 4 (1978) 433.
- 6 M. Gilet, A. Mortreux, J.C. Folest and F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3876.
- 7 S. Sibille, J. Coulombeix, J. Perichon, J.M. Fuchs, A. Mortreux et F. Petit, *J. Mol. Catal.*, 32 (1985) 239.
- 8 L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1958) 719.
- 9 G. Bontempelli, F. Magno, S. Chiavon et M. de Nobili, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2288.
- 10 M. Troupel, Y. Rollin, C. Chevrot, F. Pfluger et J.F. Fauvarque, *J. Chem. Res.*, 50 (1979) S; M, (1979) 61.
- 11 I. Colon, US Patent 4334081, 1982.
- 12 W.B. Hughes, *J. Org. Chem.*, 26 (1971) 4073.
- 13 A. Mortreux, J.C. Bavay et F. Petit, *Nouv. J. Chim.*, 4 (1980) 671.
- 14 J.D. Mc Clure et K.W. Barnett, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 385.
- 15 D. Commereuc, H. Chauvin, C. Leger et J. Gaillard, *Revue de l'IFP*, 37 (1982) 639.
- 16 K.J. Cavell et A.F. Masters, *J. Chem. Res.*, 5 (1983) 72.
- 17 C. Mata, *Chem. and Ind.*, (1965) 223.
- 18 L.S. Pu, A. Yamamoto and S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968) 7170.
- 19 A. Mortreux and F. Petit, *J. Applied Cat.*, à paraître.