

TELOMERISATION DU BUTADIENE PAR LES ALCOOLS FLUORES
CATALYSEE PAR LES COMPLEXES DU PALLADIUM

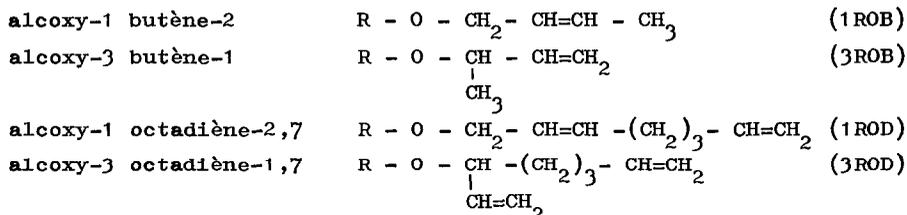
*
*
* Martine PERREE-FAUVET et Yves CHAUVIN

Adresse actuelle : Institut de Chimie des Substances Naturelles
CNRS, 91190 Gif sur Yvette (France)

**Institut Français du Pétrole, 92502 Rueil-Malmaison(France)

(Received in France 28 May 1975; received in UK for publication 10 November 1975)

La télomérisation du butadiène par les alcools et les phénols catalysée en phase homogène par les complexes du palladium a déjà fait l'objet de nombreux travaux (1) à (7). Elle conduit, en proportions variables, aux composés suivants:



L'étude de cette réaction a été limitée jusqu'à présent au phénol et au méthanol et, à un moindre degré, à l'éthanol. Nous nous sommes proposés d'examiner le comportement des alcools fluorés de formule générale R_fCH₂OH; leur acidité devant faciliter leur réactivité, nous pouvions espérer obtenir de cette façon des éthers aliphatiques mixtes à longue chaîne, constitués d'un enchaînement hydrogéné à double liaison terminale et d'un enchaînement fluoré. De par leur structure, de tels composés devraient posséder des propriétés tensio-actives.

RESULTATS

Les alcools mis en oeuvre sont :

1e trifluoro-2,2,2 éthanol CF₃CH₂OH, 1e 1H, 1H, 5H-octafluoropentanol-1 CHF₂-(CF₂)₃-CH₂OH et 1e 1H, 1H, 7H-dodécafluoroheptanol-1 CHF₂-(CF₂)₅-CH₂OH.

Nous avons choisi pour catalyseur, un système favorisant la formation d'alcoxy-octadiènes, en l'occurrence: chlorure palladeux-triphénylphosphine-phénate de sodium dans les rapports molaires PdCl₂/PPh₃ = 1/3 à 4, PdCl₂/C₆H₅ONa = 1/10 avec butadiène/alcool = 3 et butadiène/PdCl₂ = 800 pour CF₃CH₂OH et 400 pour les 2 autres alcools. La réaction est effectuée sans solvant entre 40°C et 130°C sous pression autogène.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après.

TÉLOMÉRIISATION DU BUTADIÈNE PAR LES ALCOOLS FLUORÉS

ROH	Système ^{a)} Catalytique	Temp. °C	C ^{b)} ROH %	Produits de réaction (% poids)						
				1ROB	3ROB	1ROD	3ROD	OCT ^{c)}	VCH ^{d)}	non identifiés
CF ₃ CH ₂ OH	A	130	100	5,3	7,0	42,7	19,4	15,3	7,6	2,7
	A	100	80	3,0	4,1	58,5	20,5	4,6	3,1	6,2
	A	80	90	1,1	0,6	79,8	13,0	1,2	2,6	1,7
	A'	60	100	-	-	80,7	9,0	3,3	3,1	3,9
	B	60	100	-	-	89,6	4,8	1,4	4,2	-
CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ OH	A	120	95	-	-	58,0	18,7	3,9	3,1	16,3
	A	80	80	-	-	66,4	17,8	3,5	2,4	9,9
	B	60	100	-	-	71,7	11,5	2,5	3,1	11,2
	B	40	100	-	-	60,7	11,0	-	6,0	22,3
CHF ₂ (CF ₂) ₅ CH ₂ OH	A	130	40	6,8	9,6	16,9	12,4	26,8	6,1	21,4
	A	100	60	7,8	12,2	34,6	16,4	10,8	2,9	15,3
	E	60	70	0,8	3,1	55,8	12,6	6,5	5,9	15,3
	B	40	75	-	-	67,0	11,5	5,8	4,2	11,5

a) Système catalytique (mmoles) ; A = PdCl₂(0,5) PPh₃(2) C₆H₅ONa (5) ; B = PdCl₂(0,5) PPh₃(1,5) C₆H₅ONa (5).

b) C = conversion

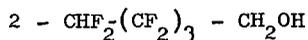
c) OCT = octatriène 1,3,7

d) VCH = vinyl-4 cyclohexène-1.

1 - CF₃CH₂OH

Le trifluoroéthanol s'est montré particulièrement réactif. La réaction a lieu jusqu'à un degré d'avancement élevé à des températures inférieures à celles qui sont nécessaires à la télomérisation du butadiène par le méthanol par exemple. A 60°C, la réaction est quantitative en moins d'une heure et les seuls télomères formés sont les alcoxyoctadiènes: 80,7% d'éthoxy-1 octadiène-2,7 et 9,0% d'éthoxy-3 octadiène-1,7 dans les produits. Le taux d'éthoxy-1 octadiène-2,7 peut atteindre près de 90% si l'on réduit la quantité de phosphine.

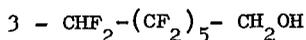
L'élévation de la température au-delà de 80° a pour effet de diminuer le taux de conversion de l'alcool, d'augmenter la proportion de l'éthoxy-3 octadiène au détriment de l'éthoxy-1 octadiène et de faire apparaître dans les produits de réaction des éthoxybutènes dont le taux atteint 12,3% à 130°C. Au delà de 80°C se forment également des dimères et trimères du butadiène (en particulier du vinyl-4 cyclohexène et de l'octatriène-1,3,7) et des composés non identifiés.



La télomérisation du butadiène par l'octafluoropentanol s'effectue moins rapidement que par le trifluoroéthanol. La conversion de l'alcool est cependant totale à basse température : à 60°, il se forme 83,2% d'alcoxyoctadiènes dont 71,7% d'alcoxy-1 octadiène-2,7.

La somme des alcoxyoctadiènes est sensiblement constante entre 40 et 120° (de l'ordre de 80%) et on observe la même variation du rapport alcoxy-1 octadiène-2,7/alcoxy-3 octadiène-1,7 en fonction de la température qu'avec le trifluoroéthanol.

Dans l'intervalle de température où nous avons travaillé (de 40 à 120°), il ne se forme pas d'alcoxybutènes.



La formation de télomères à partir de cet alcool ne se fait avec des rendements importants qu'à basse température. En effet si la réaction a lieu au-dessus de 80°C, les alcoxyoctadiènes formés se décomposent en octatriène-1, 3,7 et alcool de départ. (La thermolyse des alcoxyoctadiènes en présence de phosphine constitue un mode de préparation de l'octatriène (5)).

A basse température la période d'induction est longue et la vitesse de réaction très faible, mais on peut obtenir des rendements élevés en télomères: 78,5% d'alcoxyoctadiènes dont 67% d'alcoxy-1 octadiène-2,7 à 40°C, après 10 heures de réaction.

D'une façon générale la variation du rapport molaire butadiène/alcool entre 2 et 6 a peu d'effet sur la nature et la répartition des télomères.

DISCUSSION

La télomérisation du butadiène par les alcools fluorés peut donc être réalisée avec de bons rendements lorsque la température reste au voisinage de 60°C. Les rendements semblent meilleurs pour le trifluoroéthanol et moins bons lorsque la chaîne s'allonge. Le produit majoritaire est, dans tous les cas, l'alcoxy-1 octadiène-2,7.

Les très bons résultats que nous avons obtenus avec les alcools fluorés comparés à ceux généralement atteints avec les alcools hydrogénés, peuvent être attribués essentiellement au caractère nucléophile très fort de l'ion Rf O^- .

Le mécanisme de cette réaction fait appel, selon la littérature, à des intermédiaires π -allyliques (pour une discussion récente voir(7)). Les alcoxybutènes et alcoxyoctadiènes se formeraient par des voies parallèles par attaque nucléophile de l'alcool respectivement sur les complexes mono- et bis- π -allyliques.

L'augmentation du taux des alcoxybutènes en fonction de la température peut être attribuée en partie au fait que la concentration en butadiène en phase liquide diminue lorsqu'on élève la température. L'élévation de la température ainsi que du rapport PPh_3/Pd favoriseraient l'isomérisation du groupe fonctionnel allylique de l'éther $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ en $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OR})-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$. Le fait que la conversion de l'alcool soit plus faible lorsqu'on élève la température, résulte vraisemblablement d'une désactivation plus rapide du catalyseur en palladium métal.

Remerciements

Nous remercions M. G. LANCHEC pour son aide dans la partie expérimentale et Mme. D. LANCHEC pour la séparation chromatographique des produits de réaction

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - S. TAKAHASHI, T. SHIBANO et N. HAGIHARA, Tetrahedron Letters, 1967, 2451.
- 2 - S. TAKAHASHI, H. YAMAZAKI et N. HAGIHARA, Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, 41, 254.
- 3 - S. TAKAHASHI, T. SHIBANO et N. HAGIHARA, Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, 41, 454.
- 4 - E.J. SMUTNY, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 6793.
- 5 - E.J. SMUTNY, H. CHUNG, K.C. DEWHIRST, W. KEIM, T.M. SHRYNE et H.E. THYRET, Amer. Chem. Soc. Div. Inorg. Chem. Minneapolis meeting, Prepr. 1969, B100, B112.
- 6 - J. TSUJI, Acc. Chem. Res., 1973, 6, 8.
- 7 - D. COMMEREUC et Y. CHAUVIN, Bull. Soc. Chim., 1974, n°3-4, 652.