

CYCLODIMERISATION DES DIENES CONJUGUES
PAR ELECTROCATALYSE

E. Le Roy et F. Petit*

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, ERA CNRS 070458

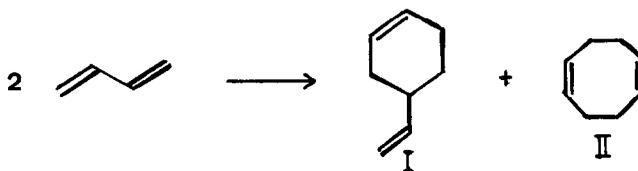
J. Hennion et J. Nicole

Laboratoire de Chimie Analytique

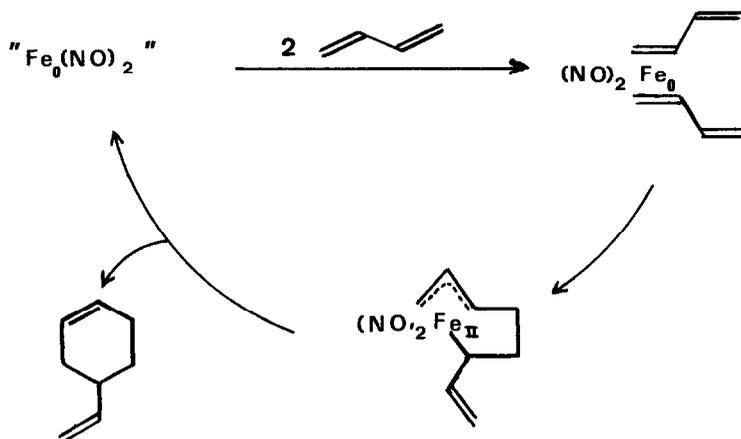
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq

(Received in France 30 March 1978; received in UK for publication 9 May 1978)

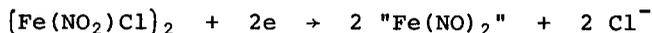
De nombreux catalyseurs à base de métaux de transition cyclodimérisent en phase homogène les diènes conjugués ; des hydrocarbures vinylcyclohexéniques et cyclooctadiéniques sont généralement obtenus en quantité majoritaire.¹



Certains systèmes permettent néanmoins la formation quasi exclusive des dérivés insaturés du type I. Ainsi les associations " $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl})_2$ + Réducteur chimique", génératrices de l'entité "Fer Dinitrosyle" à 14 électrons catalysent sélectivement cette cyclodimérisation²⁻⁹ que l'on explique par un mécanisme faisant intervenir un couplage oxydant suivi d'une élimination réductrice interne.



Puisque l'espèce catalytique " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " est issue d'une réaction d'oxydo-réduction, il nous a paru intéressant de la préparer par électrolyse du dimère du chlorure de dinitrosyl fer en présence de diènes conjugués.



COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl})_2$

Les courbes voltampérométriques sont tracées à une électrode tournante en platine et à une électrode en aluminium ; les systèmes Ag/Ag^+ , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ ou $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ pouvant constituer l'électrode de référence car ils présentent une bonne réversibilité dans les solvants utilisés (diglyme, carbonate de propylène).

A l'électrode en platine, en présence ou non de diène, les phénomènes sont indépendants de la nature du solvant. Le dimère du chlorodinitrosylfer présente deux vagues de réduction successives dont les paliers sont nettement différenciés (tableau I). A des potentiels nettement plus négatifs, on observe uniquement la vague de réduction de l'électrolyte.

Tableau I : Etude voltampérométrique de $(\text{Fe}(\text{NO}_2)\text{Cl})_2$. Valeur des potentiels de demi-vague.

Solvant	$E_{1/2}^1$ (mV)	$E_{1/2}^2$ (mV)	Electrode de référence
Diglyme	540	50	$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ en solution saturée
Carbonate de	- 740	- 1070	Ag/Ag^+ $2,5 \times 10^{-2}$ M
	375	55	$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (a) en solution saturée
Propylène	- 75	- 295	$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ (b) 0,2 M

(a) La présence de chlorure conduit à la formation lente de AgCl_2^- ^{10,11}, sa stabilité est cependant suffisante pour la durée des expériences.

(b) La dismutation des ions mercureux provoque de légères variations de potentiel ^{12,13}.

Puisqu'avec une électrode en aluminium, les vagues de réduction sont mal définies et interfèrent avec celles du solvant, l'électrode en platine sera par suite choisie comme cathode.

A une électrode de platine, l'oxydation du sel de fond NBU_4ClO_4 donne dans le carbonate de propylène des radicaux ClO_4^{\cdot} ¹⁴ qui transforment l'espèce " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " en Fe^{+++} . En revanche, l'aluminium qui s'oxyde en ions Al^{+++} facilement solvatables, à des potentiels moins positifs que l'oxydation de l'électrolyte constituera donc l'anode.

CYCLODIMERISATION ELECTROCATALYTIQUE

Compte tenu des résultats de la voltampérométrie, l'électrolyse à potentiel contrôlé de $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl})_2$ semblait possible avec une cathode en platine et une anode en aluminium en présence d'environ 100 cm³ de solvant.

Dans le diglyme ($\epsilon_r^{25} = 4$), la solubilité limitée du sel de fond NBU_4ClO_4

($c = 6.10^{-2}M$) et la présence du diène conjugué en quantité importante rendent la solution trop résistante. Dans ces conditions, le palier de la seconde vague ne peut être atteint car la tension ΔV entre la cathode et l'anode excède 100 volts et le rendement maximal en cyclodimères ne dépasse donc jamais 5 %. Par contre, lorsque l'on opère dans le carbonate de propylène de constante diélectrique beaucoup plus élevée ($\epsilon_r^{25} = 64,4$), on peut facilement travailler sur le palier précité car ΔV est toujours inférieure à 5 volts et les diènes conjugués se cyclodimérisent alors aisément à la température ambiante (Tableau II).

Tableau II : Cyclodimérisation des diènes conjugués dans le carbonate de propylène en présence du fer dinitrosyle synthétisé électrochimiquement.

Diène conjugué	(Diène) ₀ (Mole l ⁻¹)	(Fe ₂ (NO) ₄ Cl ₂) ₀ (m Mole l ⁻¹)	Temps (h)	Rendement électrochimique (%)	Taux de conversion (%)	Potentiel imposé (a) (mV)	Electrode de Référence
BUTADIENE	1,24	3,22	4	45	84	- 100	Ag/AgCl/Cl ⁻
	2,36	2,75	5	65	55	- 600	Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻
	3,28	3,20	3	61	85	- 100	Ag/AgCl/Cl ⁻
	6,49	2,31	5	-	74 (b)	- 1500	Ag/Ag ⁺
ISOPRENE	2,3	5,55	5	22	3	200 (c)	Ag/AgCl/Cl ⁻
	2,5	10	5	-	31	0	Ag/AgCl/Cl ⁻
	2,8	6,26	5	50	57 (b)	- 400	Ag/AgCl/Cl ⁻
	4,5	11	5	58	31 (b)	- 100	Ag/AgCl/Cl ⁻

(a) Les électrodes utilisées lors de l'électrolyse sont de surface et de forme différentes de celles utilisées en voltampérométrie. Il s'en suit donc un léger décalage vers les potentiels plus négatifs (200 mV). (b) Apparition de deux couches, la supérieure contient environ 80 % de cyclodimères, 20 % de monomère et des traces de solvant. (c) Correspond au 1er palier.

CONCLUSION

A partir du complexe (Fe(NO)₂Cl)₂, nous avons donc pu réaliser l'électrosynthèse de l'entité catalytique "Fer Dinitrosyle" et effectuer ainsi en sa présence la cyclodimérisation sélective des diènes conjugués en dérivés vinylcyclohexéniques. L'optimisation de cette électrocatalyse est actuellement en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P.W. JOLLY et G. WILKE, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, vol. 2, (1975)
- 2) J.P. CANDLIN et W.H. JANES, *J. Chem. Soc.*, 1856, (1968)
- 3) J.P. CANDLIN et W.H. JANES, *Brit. Pat.* 1 148 177, (1966)
- 4) C.L. MYERS, *U.S. Pat.* 3 767 593, (1969)
- 5) P.L. MAXFIELDS, *U.S. Pat.* 3 377 397, (1965)
- 6) P.L. MAXFIELDS, *U.S. Pat.* 1 535 936, (1966)
- 7) I. TKATCHENKO, *J. Organometal. Chem.*, 124, C 39, (1977)
- 8) I. TKATCHENKO, *Fr. Pat.* 2 225 401, (1973)
- 9) F. PETIT, *Fr. Demande* 77 35 924, (1977)
- 10) J.P. SCHARFF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 413, (1972)
- 11) A. CAIOLA, H. GUY et J.C. SOHM, *Electrochimica Acta*, 15, 555, (1970)
- 12) H.J. Mc COMSEY et M.S. SPRITZER, *Anal. Letters*, 3 (8), 427, (1970)
- 13) H. BARAK et I. FRIECD, *J. Electroanal. Chem.*, 27, 167, (1970)
- 14) J. COURTOT et M'L'HER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, 1631, (1970)