

CYCLODIMERISATION SELECTIVE DES DIOLEFINES-1,3 CATALYSEE PAR "Fe(NO)₂"
 GENERE PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE FeCl₃ EN PRESENCE DE NO

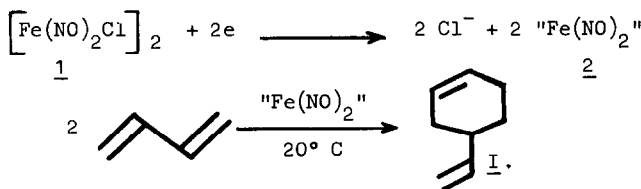
D. Huchette, J. Nicole et F. Petit*

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée

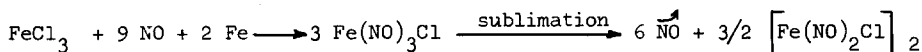
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

At room temperature, the selective cyclodimerisation of -1,3 diolefins is catalyzed by the "Fe(NO)₂" moiety, prepared by an electrochemical reduction of FeCl₃ in the presence of NO.

La cyclodimérisation sélective et quantitative des diènes conjugués en dérivés vinylnocyclohexéniques peut être effectuée à l'aide de l'entité catalytique "Fer Dinitrosyle" 2, obtenue par réduction chimique¹⁻⁶ ou électrochimique du dimère du chlorure de dinitrosylfer, 1⁷⁻⁸.



Quoiqu'améliorée par les chercheurs de la Phillips Petroleum⁹, la synthèse du complexe précurseur, 1, initialement préconisée par Hieber¹⁰, demeure toujours longue et laborieuse et conduit à partir des chlorures de fer à des rendements non quantitatifs ($\epsilon \ll 50\%$)



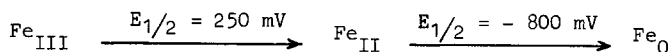
Par suite, il nous a semblé judicieux de préparer directement l'espèce transitoire "Fe(NO)₂" par électrosynthèse. Pour ce faire, une électrolyse à potentiel contrôlé de FeCl₃ a été réalisée à la température ambiante dans le carbonate de propylène en présence de NO et de dioléfine-1,3.

ETUDE VOLTAMPÉROMÉTRIQUE

Les courbes voltampérométriques sont obtenues à l'électrode de platine tournante; le système Ag/AgCl/Cl⁻(10⁻²M) constituant l'électrode de référence.

Indépendamment des conditions opératoires (absence ou présence de NO et de sel dissous NBu₄⁺ClO₄⁻, 5.10⁻²M), Fe_{III}(10⁻³M) ne donne dans le carbonate de propylène qu'une seule vague de réduction correspondant au passage Fe_{III} → Fe₀. Toutefois l'introduction de NO rend le potentiel de demi-vague moins négatif (E_{1/2} NO = - 400 mV > E_{1/2} = - 800 mV).

La réduction des espèces Fe_{III} se fait toujours en deux stades



sauf dans un milieu carbonate de propylène - $\text{NBu}_4^+ \text{ClO}_4^-$, exempt de NO , dans lequel une seule vague correspondant au passage $\text{Fe}_{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{II}}$ apparaît. Il semble donc qu'une assez forte concentration en ions ClO_4^- provoque la réoxydation de Fe_{II} formé en très faible quantité à l'électrode. On constate d'ailleurs qu'initialement, en présence de ClO_4^- ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), le Fe_{II} s'oxyde en Fe_{III} .

CYCLODIMERISATION ELECTROCATALYTIQUE

Au vu des résultats de la voltampérométrie, l'électrosynthèse de " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " à partir de FeCl_3 semblait donc possible dans le carbonate de propylène en utilisant une cathode en platine ou en fer et une anode attaquable (Fe, Al). Celle-ci a donc été entreprise, à la température ambiante, en présence de diène conjugué et généralement sans perchlorate de tétrabutylammonium puisque l'action de ce dernier se révèle néfaste. Les résultats relatifs à la cyclodimérisation de l'isoprène sont résumés dans le tableau I ; l'influence de la nature des électrodes et du rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{NO}}$ y est particulièrement mentionnée.

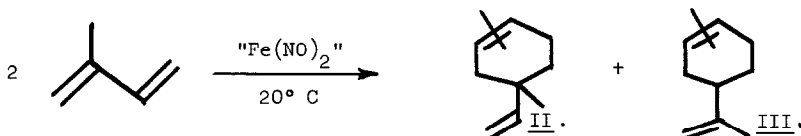


Tableau I : Cyclodimérisation de l'isoprène dans le carbonate de propylène (90 cm^3) en présence de " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " synthétisé électrochimiquement à partir de FeCl_3 et NO .

Electrodes	FeCl_3 (mMole)	Diène (Mole)	$\frac{\text{NO}}{\text{Fe}}$	Etapes de ré- duction. Durée	Potentiel imposé (mV)	Taux de conversion (%)	$\frac{[\text{II}]}{[\text{III}]} (x)$
Cathode Pt Anode Al	0,54	0,30	2	1 (3h)	-700	26	12,3
Pt Al	0,54	0,30	6	1 (3h)	-700	40	12,3
Pt $\text{Fe}_p^{(b)}$	0,55	0,30	1	1 (3h)	-700	9	12,3
Pt Fe_p	0,535	0,30	2	2 $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{h} \\ 3\text{h} \end{array} \right.$	+200 -1400	65	12,3
Pt Fe_p	0,54	0,30	4	2 $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{h} \\ 3\text{h} \end{array} \right.$	+ou-200 -1400	71	12,4
Pt Fe_p	0,53	0,30	6	2 $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{h} \\ 3\text{h} \end{array} \right.$	+ou-200 -1400	82	12,4
Pt Fe_p	0,545	0,30	$\infty^{(a)}$	2 $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{h} \\ 3\text{h} \end{array} \right.$	+200 -1400	1	-
$\text{Fe}_G^{(c)}$ Fe_G	0,52	0,30	6	1 (3h)	-700	45	12,3
Pt Fe_p	0,52	0,30	6	1 (3h)	-700	50	12,4

(a) Bullage continu de NO

(b) Fe_p = Fer en plaque

(c) Fe_G = Grille en fer

(x) La composition du cyclodimérisat est déterminée par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'une colonne capillaire de 50 m garnie de squalane ou de polypropylène glycol.

Il est remarquable de noter que cette électrocatalyse permet la condensation quasi quantitative de l'isoprène (16,7 g de diène transformé en 4 h dans 90 cm³ de carbonate de propylène) en vinyl-4 diméthyl -1 et -2,4 cyclohexène alors qu'en l'absence de l'entité catalytique "Fe(NO)₂" une telle conversion n'est atteinte, dans des conditions opératoires similaires, qu'au prix d'une inversion de la sélectivité et de l'emploi de températures plus élevées (T = 145° C , τ = 76 %, $\frac{[II]}{[III]} = 0,17$).

Ce résultat est d'autant plus intéressant que les cyclodimères formés s'avèrent facilement récupérables puisque difficilement solubles dans le milieu réactionnel ils se séparent en tant que phase supérieure (80 % de II + III, 20 % d'isoprène, traces de solvant) au dessus du carbonate de propylène dès que le taux de transformation est supérieur à 30 %.

Des manipulations similaires ont été faites dans 90 cm³ de carbonate de propylène sans NBu₄⁺ ClO₄⁻ avec du butadiène pur. Elles ont permis l'obtention de vinyl-4 cyclohexène, I.

Electrodes	FeCl ₃ (mMole)	Butadiène (Mole)	NO Fe	Etape de réduction. Durée	Potentiel imposé(mV)	Taux de conversion (%)
Pt Fe _G	0,54	0,325	6	1 (3h)	-700	98
Pt Fe _G	0,53	0,945	6	1 (3h)	-700	75

Dans le tableau III sont finalement consignés les résultats portant sur une coupe pétrolière C₄ issue d'un vapocraqueur, préalablement débarassée de ces hydrocarbures alléniques et acétyléniques (1 %) par hydrogénation sélective. Celle-ci a été cyclodimérisée avec un excellent rendement en vinyl-4 cyclohexène, I ; les autres hydrocarbures restant inaltérés

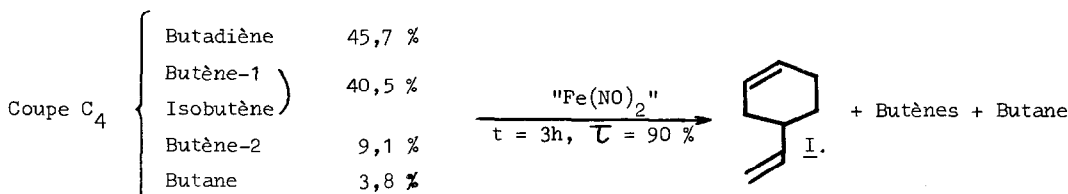


Tableau III : Cyclodimérisation électrocatalytique d'une coupe C₄ issue d'un vapocraqueur.

Electrodes	FeCl ₃ (mMole)	Masse de coupe C ₄ (g)	NO Fe	Etape de réduction. Durée	Potentiel imposé(mV)	Taux de conversion (%)
Pt Fe _G	0,53	27	6	1 (3h)	-700	62,2
Pt Fe _G	0,54	56,6	6	1 (3h)	-700	90

Une valorisation de ces coupes est donc possible puisque l'oligomérisation du butadiène qu'elles contiennent conduit à la formation du vinyl-4 cyclohexène, matière première potentielle utilisable dans la synthèse du styrène.

CONCLUSION

La cyclodimérisation sélective et quantitative des dioléfines-1,3 en dérivés vinylcyclohexéniques, catalysée par une entité "Fer dinitrosyle", générée électrochimiquement dans un milieu carbonate de propylène exempt de sel dissous est facilement réalisable. Quelle que soit la nature des électrodes, les meilleurs résultats découlent d'une électrolyse à potentiel contrôlé de FeCl_3 effectuée en une ou deux étapes, en présence d'une quantité de NO telle que $\frac{\text{NO}}{\text{Fe}} \approx 6$.

Indépendamment de la nature de la cathode (Pt, Fe), la substitution de l'aluminium par le fer en tant qu'anode se révèle des plus bénéfiques. Ce gain d'activité peut s'expliquer par une augmentation de la concentration en espèce catalytique provoquée par la formation de Fe_{II} qui après coordination avec NO viennent se réduire à la cathode.

REMERCIEMENTS

Tous nos remerciements vont au Centre National de la Recherche Scientifique et à la Société CDF Chimie pour leur soutien financier.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) C.L. MYERS, Brevet U.S. 3 767 593, (1969)
- 2) P.L. MAXFIELD, Brevet U.S. 3 377 397, (1965)
- 3) P.L. MAXFIELD, Brevet U.S. 1 535 936, (1966)
- 4) I. TKATCHENKO, J. Organometal. Chem., 124, C 39 (1977)
- 5) I. TKATCHENKO, J. Mol. Catalysis, 4, 163, (1978)
- 6) D. HUCHETTE, B. THERY et F. PETIT, J. Mol. Catalysis, 4, 433 (1978)
- 7) E. LE ROY, F. PETIT, J. HENNION, et J. NICOLE, Tetrahedron Lett., 2403 (1978)
- 8) D. BALLIVET-TKATCHENKO, M. RIVECCIE et N. EL MURR, XIXe Int. Conf. on Coordination Chemistry Prague, Proc II, p. 9, (1978)
- 9) P.L. MAXFIELD, Brevet U.S. 3 481 710 (1969)
- 10) W. HIEBER et J.S. ANDERSON, Z. Anorg. Allg. Chem., 211, 132 (1933)

(Received in France 8 November 1978)