ELECTROCARBOXYLATION D'HALOGENURES AROMATIQUES SUBSTITUES PAR DES FONCTIONS CETONE, NITRILE OU ESTER EN PRESENCE DE COMPLEXE NICKEL-BIPYRIDINE

Démo KOITA*, Mahy DIAW*, Oumar SOCK*, Monique HEINTZ**
et Jean-Yves NEDELEC**

*Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires, Ecole Supérieure Polytechnique, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, BP 5085 Dakur-Fann, SENEGAL **Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique, CNRS, 2 rue Henri Dunant, 94320, Thiais France

(Recu le 16 - 02 - 2000 - Accepté le 14 - 04 - 2001)

Abstract: Combining the sacrificial anode process and the use of nickel-bipyridine complexes performed the electrocarboxylation of aryl halide compounds substituted with ketone, nitrile or ester groups. Constant current electrolyses were carried out in dimethylformamide in an undivided cell. The expected aryl carboxylic acids were obtained with good yields. The few amount of nickel (11)-2,2'-bipyridine complex used and the value of cathode potential (-1.2V/SCE) indicate a catalytic mechanism that involves the Ni(11)/Ni(0) transition.

Key words: electrocarboxylation; sacrificial anode process; aryl halide compounds; nickel-bipyridine complex.

I - INTRODUCTION

Le couplage électrochimique d'halogénures organiques avec le dioxyde de carbone par la méthode à anode soluble pour la synthèse d'acides carboxyliques a donné des résultats généralement satisfaisants pour une large gamme de réactifs [1]. Cependant, avec des halogénures aromatiques substitués par des groupements cétone, nitrile ou ester sur le noyau, le rendement en acide est faible : dans le meilleur des cas on obtient environ 40% d'acide par rapport au produit initia![2].

En vue d'améliorer le résultat de l'électrocarboxylation desdits composés, des catalyseurs à base de nickel ont été ciblés. Il est en effet connu que des complexes de métaux à bas degré d'oxydation tels le palladium ^[3], le nickel ^[4] ou le cobalt ^[5] permettent d'activer des substances aromatiques halogénées.

Dans le cas du nickel dont les complexes ont été employés dans cette étude, c'est le complexe nickel-bipyridine (Ni/bpy) de stœchiométrie (I/I) qui est utilisé comme catalyseur. Il est en effet apparu d'après les travaux antérieurs [6,7] consacrés au comportement des complexes Ni/bpy dans des stœchiométries variables, que le complexe (1/1) est celui qui permet d'avoir une activité significative vis-à-vis d'une large gamme de substances organiques halogénées (aliphatiques, aromatiques, benzyliques, etc.). L'entité activante est alors le Ni(0)bpy [6,7]. Cependant, compte tenu de sa réactivité, ce dernier ne peut être accessible par les méthodes chimiques usuelles de préparation. Par contre, son obtention peut être réalisée directement dans la solution par une simple réduction électrochimique qui concerne sélectivement le cation du précurseur catalytique initialement introduit dans la solution de synthèse sous forme de NiBr₂bpy.

L'association de la méthode à anode soluble avec l'utilisation de complexes nickel-2,2'-bipyridine nous a permis d'enregistrer de très bons résultats au cours de l'électrocarboxylation de molécules aromatiques substituées par les groupements précités.

Afin d'éprouver l'efficacité de cette combinaison pour ce type de synthèse, une série d'études a été entreprise pour faire ressortir l'influence de la nature de l'anode consommable.

Dans ce travail, nous présentons les résultats des électrosynthèses d'acides arylcarboxyliques à partir de chloroacétophénones, de la chlorobenzonitrile et de chlorobenzoates de méthyle, par association de la méthode à anode soluble avec l'emploi de complexes de nickel (II)-2,2'-bipyridine en milieu N,N-Diméthylformamide (DMF).

II - ANNEXE EXPERIMENTALE

Les sels de nickel (II) utilisés dans ce travail comme précurseurs catalytiques sont associés au ligand bipyridine. Nous avons procédé à la synthèse de NiBr₂bpy par précipitation dans l'éthanol d'un mélange équimolaire de bromure de nickel et de bipyridine.

Le solvant utilisé est le DMF d'origine commerciale. Il est conservé sous atmosphère d'azote et rendu conducteur au cours des électrolysynthèses par le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (NBu₄BF₄), également d'origine commerciale.

La cellule électrochimique est une cellule sans diaphragme munie d'une anode soluble (barreau cylindrique) en magnésium ou en aluminium. La cathode est en mousse de nickel. Le système est alimenté par un courant de dioxyde de carbone d'origine commerciale, à pression atmosphérique. La cellule est en général immergée dans un bac d'eau et la température est maintenue à 5°C.

Afin de corréler les résultats des électrosynthèses avec ceux de la littérature en ce qui concerne le mécanisme de la catalyse, le potentiel de la cathode, rapporté à l'électrode au calomel saturé, est suivi pendant tout la durée des manipulations au moyen d'un millivoltmètre KEITHLEY. L'électrode de référence est un fil d'argent plongé dans un milieu DMF + NBu₄BF₄ contenu dans un compartiment muni d'un fritté.

Le déroulement de la réaction de carboxylation est suivi par un prélèvement régulier d'échantillons analysés par chromatographie en phase gazeuse (DANI 86.10).

A la fin des manipulations, l'acide est récupéré en général sous forme de son ester méthylique.

Pour cela, on évapore d'abord la solution d'électrolyse grâce à m évaporateur rotatif HEIDOLPH wB 2000. Le résidu sec obtenu est traié par une solution de méthanol chauffée à reflux en présence d'acide sulfurique pour transformer ArCOOH en ArCOOCH₃. L'estérification a été parfois directement conduite dans le DMF, en traitant la solution

d'électrolyse par l'iodure de méthane en présence de carbonate de calcium à 50°C pendant 2 heures.

La purification de l'ester obtenu est réalisée par séparation sur une colonne de silice, par une phase mobile constituée de pentane ou d'éther utilisés purs ou mélangés.

La récupération sous forme d'acide est obtenue en traitant le résidu sec par une solution de NaOH 1N. La solution aqueuse, qui contient ArCOO⁻, est acidifiée par HCl 1N jusqu'à pH = 1. L'acide est alors extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée avec MgSO₄ puis évaporée pour isoler l'acide.

L'identification des produits a été réalisée par les techniques d'infrarouge, de RMN 1H et de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie masse.

III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau I rappelle les résultats en électrolyse directe, de l'électrocarboxylation des molécules aromatiques concernées par cette étude, dans le DMF, avec une anode consommable en magnésium [2].

TABLEAU I: Carboxylation électrochimique d'halogénures aromatiques (sans catalyseur).

Réactifs (ArX)	QEa	ArX consommé (%)	Ar-COOH	Аг-Н (%)с
p-chloroacétophénone	2	50	50	45
o-chlorobenzonitrile	2	60	65	10
p-chlorobenzoate de méthyle	2	80	0	100

a : quantité d'électricité consommée (en Faraday par mole de ArX initial)

b : rendement en acida isolé par rapport à ArX consommé

c : rendement en ArH par rapport à ArX consommé

3.1 Conditions expérimentales

Solvant: DMF (30 ml); Electrolyte support: NBu₄Br: 300mg; ArX: 3g ou 3ml; Anode: Mg; Température: 5°C; Cathode: cylindre de mousse de nickel; Intensité du courant: 0,2 A.

Les résultats enregistrés à ce niveau révèlent une transformation partielle des molécules de départ quand on a fait passer deux moles d'électrons par mole de réactif initial. Ils se caractérisent par un rendement en acide moyen pour l'électrolyse de la para-chloroacétophénone et de l'ortho-chorobenzonitrile alors que pour le para-chlorobenzoate de méthyle, on assiste à sa réduction directe en benzoate de méthyle.

Les résultats obtenus dans le cadre de la présente étude (tableau II) montrent que, toutes choses égales par ailleurs, la conversion de la para-chloroacétophénone et de l'ortho-chlorobenzonitrile devient pratiquement totale en présence du précurseur catalytique NiBr₂bpy en milieu DMF.

Les lignes 1 et 2 relatives à l'électrolyse de la para-chloroacétophénone à deux températures différentes, révèlent que dans l'intervalle considéré, le taux de conversion est peu affecté par la température. Par contre, la nature des produits obtenus et leur distribution montrent que pour l'opération envisagée, il est préférable de travailler à basse température. Ce résultat peut être lié en partie à la variation de la solubilité du dioxyde de carbone avec ce paramètre. Il resson par ailleurs que la diminution de la solubilité du gaz, ajoutée à l'augmentation de la température expérimentale, favorisent la réaction de dimérisation et une chute du rendement faradique.

Les lignes 2 et 3 établissent que les résultats obtenus avec l'anode de magnésium sont légèrement meilleurs que ceux obtenus avec celle d'aluminium. Cette tendance est confirmée pour l'électrolyse de l'ortho-chlorobenzonitrile (lignes 5 et 6).

Ainsi, les meilleurs résultats ont été enregistrés à basse température avec une anode consommable de magnésium.

Dans ces conditions, l'efficacité de la combinaison entre la méthode à anode soluble et l'utilisation de complexe NiBr₂bpy, pour des composés difficiles à carboxyler en électrolyse directe, a pu être étendue avec succès aux cas de chlorobenzoates de méthyle (lignes 7 et 8).

TABLEAU 2 : Carboxylation électrochimique d'halogénures aromatiques en présence du complexe NiBr2bpy

č	,	3	8	100		,		Or Inig	methyle	٥
30		3	87	IW)	4	^		2		٥
8		8	70	100	2	S	-1,2	de Mg	benzoate	7
65c		ŏ	88	æ	2	5	.1,2	Ą.	o-chlorobezzonitrile	6
လွင		L	92	8	2	S	-12	Mg	o-chlorobenzonitrile	۷.
ğ	,	ē	8	,00	2	, ch	-I,2	Mg ou Al	o-chloroacélophénore	4
806		U	5	100	2	\$	-1,2	Mg	p-chioroacétophénone	Ç.
8		v	8	5	2	5	-1,2	Al	p-chloroacétophénone	2
ş	35	120	\$) 00	2	25	-1,2	Mg ou Al	p-chloroacétophénone	_
	Ą.	Ar-H	AT-COOH							
(%)		5	(%)	(%)						
3108		ઙૼ	(CPG)	(CPG)	∞ {	G G	VRCS	THOUSE .	NEACH	u audin
Acide	000	ia reac	Produits de la réaction	ATX consommé	9	Temperature	Portonia	Anode	Disort?	

- a : quantité d'électricité consommée (en Faraday par mote de ArX initial)
- b : rendement en acide Isolé sous forme d'ester par rapport à la quantité théorique résultant du bilan matière
- c : produit isolé sous forme d'ester
- * on obtient en réalité un mélange de deux acides : HOOC

Conditions expérimentales : Solvant : DMF (40 ml) ; Electrolyte support : NBu₄BF₄ (0,6 mmole) ; Anode : Mg ou Al ; Cathode : Cylindre de mousse de nickel (diamètre : 3 cm; hauteur 3 cm) ; Intensité du courant : 0,2 A; Catalyseur : NiBr₂bpy (0,75 mmole) ; Barbotage de CO₂ à Patm; Halogénure aromatique : 14,5 mmoles.

On rappelle qu'en électrolyse directe, le rendement en acide est nul dans le cas du para-chlorobenzoate de méthyle [2].

En électrolyse directe, la réduction électrochimique des halogénures aromatiques résulte de la succession des réactions suivantes [8]:

$$ArX^{\bullet} + e^{-} \longrightarrow ArX^{\bullet}$$
 E_1

Ce radical-anion ArX est la plupart des cas très instable et se décompose rapidement au voisinage de l'électrode en le radical et l'anion correspondants :

$$ArX$$
 \xrightarrow{k} Ar $+ X$ \xrightarrow{k} Ar $+ e$ \xrightarrow{k} Ar \xrightarrow{k} E_2 ; avec E_2 supérieur à E_1

Pour certains composés, la valeur de la constante de vitesse fait que la réaction de décomposition du radical-anion ne se déroule pas au niveau de la cathode, mais au sein de la solution.

La formation du radical favorise la formation des produits de dimérisation (Ar-Ar) ou d'hydrogénation (ArH) selon [9,10]:

$$Ar^{\bullet} + Ar^{\bullet} \longrightarrow ArH$$

L'anion Ar- conduit au composé ArH et, en présence de dioxyde & carbone, éventuellement au carboxylate ArCOO:

$$Ar^{-} + H^{+} \longrightarrow ArH$$

$$Ar^{-} + CO_{2} \longrightarrow ArCOO^{-}$$

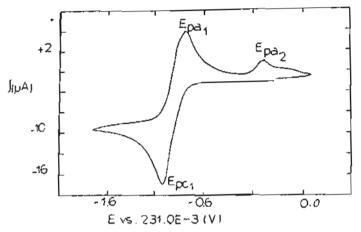
Les radicaux ou les protons H⁺ peuvent provenir du solvant ou de l'eau résiduelle qu'il contient. L'eau est présente dans le solvant DMF à une concentration minimale de l'ordre de 2.10-3 M [11].

En présence de complexe NiBr₂bpy, on constate que l'augmentation significative du taux de conversion des halogénures aromatiques pendant les électrosynthèses s'accompagne du maintien du potentiel de la cathode à -1,2 V/ECS. La réaction de réduction directe de l'halogénure aromatique qui s'effectue en général à des potentiels inférieurs à -1,8 V/ECS (à - 1,82 V pour la para-chloroacétophénone ^[7]), est ainsi évitée à la cathode. Il est en effet admis qu'au potentiel de -1,2 V/ECS, le complexe NiBr₂bpy est réduit en Ni(0)bpy selon le schéma ^[12]:

$$Ni(II)$$
 \longrightarrow $Ni(0)$ (1)

Le comportement électrochimique du complexe NiBr₂bpy en milieu DMF sous atmosphère inerte d'argon U est représenté sur la figure 1. On y observe le système rapide correspondant à NiBr₂bpy/Ni(0)bpy (Epc1 = -1,14V/ECS et Epa1 = -0,94V/ECS). Le pic à -0,32V correspond à l'oxydation de Ni(0) libre provenant de la réaction de dissociation de Ni(0)bpy après sa formation.

FIGURE 1: Voltampérométrie cyclique du complexe NiBr₂bpy 2x10⁻² M sur une microélectrode d'or



Conditions expérimentales : Solvant : DMF ; Electrolyte support : NBu₄BF₄ : 10⁻¹M ; vitesse de balayage des potentiels : 100 mV/s

Le potentiel où intervient la transition (1) ne semble dépendre ni de la nature du solvant, ni de celle du ligand associé au cation [12-14].

La formation de l'entité Ni(0)bpy, fortement activante, donne lieu à une réaction d'addition oxydante avec le réactif aromatique halogéné :

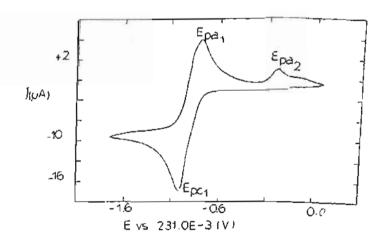
La figure 2 illustre le comportement électrochimique du complexe NiBr₂bpy en présence de la para-chloroacétophénone sous atmosphère d'argon U. On observe toujours la transition NiBr₂bpy/Ni(0)bpy à E'pc₁=Epc₁=-1,14V suivie d'un pic à E'pc₂=-1,34V, correspondant à la réduction du ArNiXbpy formé. De ce fait, on comprend la diminution de l'intensité du pic de réoxydation de Ni(0)bpy à E'pa1 = Epa1=-0,94V. Le couple de pics E'pc₃=-1,64V et E'pa₃=-1,48V correspond au système monoélectronique rapide bpy/bpy ^[12].

Ainsi, l'intermédiaire ArNiXbpy débute une autre séquence de réactions qui, en présence de dioxyde de carbone aboutit à la formation de l'acide arylearboxylique. Ce schéma est conforme au mécanisme proposé par Amatore et al. [9], dans le cas de la carboxylation du bromure de phényle en présence du complexe nickel-triphénylphosphine (NiBr₂(PPh₃)₂).

En conclusion, l'association de la méthode à anode soluble avec l'utilisation de complexe nickel-2,2'-bipyridine nous a permis d'augmenter de façon significative le taux de conversion de para-chloroacétophénones, de l'ortho-chlorobenzonitrile et de chlorobenzoates de méthyle.

La teneur en complexe nickel-2,2'-bipyridine utilisé par rapport à l'halogénure aromatique (1 : 10). l'établissement et le maintien du potentiel de la cathode pendant toute la

FIGURE 2: Voltampérométrie cyclique du complexe NiBr₂bpy 2x10⁻² M sur une microélectrode d'or en présence de para-chloroacétophénone 2x10⁻² M



Conditions expérimentales: Solvant: DMF; Electrolyte support: NBu₄BF₄: 10⁻¹M; Vitesse de balayage des potentiels: 100 mV/s durée de l'électrolyse à -1.2V/ECS, potentiel correspondant à la transition NiBr₂bpy/Ni(0)bpy, permettent d'envisager valablement un processus catalytique faisant intervenir Ni(0)bpy. Ce processus catalytique correspondrait à la réaction d'addition oxydante de l'halogénure aromatique sur le Ni(0)bpy. Les compléments d'étude électroanalytique en cours nous permettront de mieux préciser les mécanismes mis en jeu.

BIBLIOGRAPHIE

- O. SOCK, M. TROUPEL and J. PÉRICHON, Tetrahedron Letters, (1985).
 1509
- [2] M. HEINTZ, O. SOCK, C. SABOUREAU and J. PÉRICHON, Tetrahedron, (1988), 44, 1601
- [3] S. TORII, H. TANAKA, T. HAMATANI, K. MORISAKI, A. JUTAND, F. FFLUGER, J. F. FAUVARQUE, Chem. Lett (1986), 169
- [4] M. TROUPEL, Y. ROLLIN, C. CHEVROT, F. PFLUGER et J. F. FAUVARQUE, J. Chem. Research, (1979), (M) 601, (S) 50
- [5] A. A. ISSE, A. GENNARO and E. VIANELLO, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1996), 1613
- [6] M. TROUPEL, Y. ROLLIN, O. SOCK, G. MEYER and J. PÉRICHON. New J. Chem, (1986), 10, 593
- [7] O. Sock, Doctoral d'état, Université Paris XII, 1986
- [8] C. P. Andrieux, J. M. Savéant et D. Zann, Nouv. J. Chimie, (1984), 8, 107
- [9] F. M'HALLA, J. PINSON et J. M. SAVÉANT, J. Am. Chem. Soc., (1981), 102, 4120.
- [10] C. AMATORE, F. M'HALLA et J. M. SAVÉANT, J. Electroanal. Chem., (1981), 123, 219
- [11] D. M. LA PERRIÈRE, W. F. CARROLL, B. C. WILLETT, E. C. TORP et D. G. PETERS, J. Am. Chem. Soc., (1979), 101, 7561
- [12] M. TROUPEL, Y. ROLLIN, O. SOCK, G. MEYER, J. PÉRICHON, NOUV. J. Chim., (1986), 10, 593
- [13] C. AMATORE AND A. JUTANO, J. Electroanl. Chem. (1991), 306, 141
- [14] M. DURANDETTI, M. DEVAUD and J. PÉRICHON, New J. Chem., (1996), 20, 659.