50376
1978
73

N° d'Ordre : 218

50376
1978
73

THESE

PRESENTEE A LA

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Etienne LE ROY

Ingénieur E.N.S.C.L.

ETUDE DE LA CYCLODIMERISATION DES DIENES CONJUGUES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES SOLUBLES ISSUS DE LA REDUCTION CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DU DICHLOROTETRANITROSYLDIFER

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE Section de SCIENCES LILLE

Soutenue le 29 Septembre 1978 devant la Commission d'Examen

M. J.P. BEAUFILS : Président

M. F. PETIT : Rapporteur

M. J. NICOLE : Examinateur

M. M. BLANCHARD, M. Y. CHAUVIN : Membres Invités

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

Ce travail a été entrepris dans le Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

La D.G.R.S.T. l'a financé par l'octroi d'une bourse de 3ème cycle.

Le C.N.R.S. a apporté sa contribution matérielle sous forme d'une action thématique programmée portant sur l'utilisation physique et chimique de l'électricité.(ATP 3089).

En hommage à

Monsieur le Professeur F. PETIT

qui a inspiré et guidé ce travail.

Que Monsieur Francis PETIT, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide amicale et efficace qu'il m'a toujours apportée lors de l'exécution de ce travail, qu'il a inspiré et dirigé avec une bienveillante attention.

Ma gratitude est acquise à Monsieur Jacques NICOLE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui a bien voulu guider mes premiers pas dans le domaine de l'électrochimie.

Je remercie Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS, Professeur à l'Université de Lille I, d'avoir accepté d'assurer la présidence de ce Jury.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur Michel BLANCHARD, Directeur de l'Institut des Sciences et Techniques de Poitiers, et de Monsieur Yves CHAUVIN, de l'Institut Français du Pétrole, et leur suis très reconnaissant d'avoir bien voulu siéger à ce Jury.

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire pour leur amitié et leur coopération.

Que le personnel technique de l'Institut Universitaire de Technologie de Lille soit aussi remercié pour avoir permis la réalisation matérielle de cette thèse.

UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. R.DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, COORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS

MM. R.DEFRETIN, M. PARREAU, M. LOMBARD

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

M. M.MIGEON

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURRIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique

M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de la Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques

M. HOUDART René	Physique
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MALAUSSENA DE PERSO Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSENBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques

M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Françis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
Mme ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

- PLAN -

I - INTRODUCTION

II - CYCLODIMERISATION CATALYTIQUE DES DIENES CONJUGUES

1. Etude bibliographique

1.1. Catalyseurs partiellement sélectifs 4

1.1.1. Au nickel

1.1.2. Au fer

1.2. Catalyseurs sélectifs 7

1.2.1. Au nickel

1.2.2. Au cobalt

1.2.3. Au fer

1.2.3.1. $Fe(NO)_2(CO)_2$

1.2.3.2. $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + réducteurs

2. Protocole expérimental

2.1. Rampe et réacteur 12

2.1.1. Rampe

2.1.2. Réacteur

2.2. Réactifs et catalyseurs 13

2.2.1. Solvants

2.2.2 Diènes

2.2.3. Catalyseur : $[Fe(NO)_2Cl]_2$

2.3. Mise en oeuvre d'une cyclodimérisation 14

2.3.1. Conditions expérimentales

2.3.2. Analyse des produits de la réaction

2.3.3. Identification des dimères

2.3.4. Interprétation des résultats

3 - Identification des dimères

3.1. de l'isoprène 16

3.1.1. Analyse du cyclodimérisat
3.1.2. Identification des dimères L et L'
3.1.3. Identification de X_T

3.2. des pipérylènes 19

3.2.1. Analyse du dimérisat
3.2.2. Identification des diènes I et III
3.2.3. Identification des diènes II et IV
3.2.4. Identification des diènes V et VI

3.3. du diméthyl-2,3 butadiène 25

3.4. du norbornadiène 27

4 - Optimisation des systèmes catalytiques

4.1. $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + métaux carbonyles 29

4.1.1. La masse catalytique
4.1.2. La concentration en réducteur
4.1.3. La quantité de $[Fe(NO)_2Cl]_2$
4.1.4. La température
4.1.5. La dilution
4.1.6. La nature du solvant
4.1.7. La nature du réducteur
4.1.8. Interprétation : formation de l'espèce active catalytique

4.2. $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + bis (cyclooctadiène-1,5) nickel 36

4.2.1. La température
4.2.2. La quantité de réducteur
4.2.3. La concentration en espèce active
4.2.4. Le temps de séjour
4.2.5. La dilution
4.2.6. Interprétation : formation de l'espèce active catalytique

4.3. Conclusion 40

5 - Interprétation de la formation des cyclodimères

5.1. Cyclodimérisation de l'isoprène 42

5.1.1. Etude du cycle catalytique
5.1.2. Formation des cyclodimères de l'isoprène

5.2. Cyclodimérisation des pipérylènes 46

5.2.1. Formation des cyclodimères :
catalyse par $[Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(CO)_4$
- à partir du pipérylène cis pur
- à partir du pipérylène trans pur
- à partir du mélange de pipérylènes

5.2.2. Approche cinétique à 90°C
5.2.3. Discussion des résultats

5.3. Cyclodimérisation du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 53

5.4. Cyclodimérisation du norbornadiène 54

III - CYCLODIMERISATION ELECTROCATALYTIQUE DE DIENES CONJUGUES

1. Avant-propos

2. Recherche des conditions d'électrolyse du complexe $[Fe(NO)_2Cl]_2$

2.1. Le choix du solvant 56

2.1.1. Le solvant et l'électrolyte support
2.1.2. Domaine d'électroactivité du solvant

2.1.2.1. Limite anodique
2.1.2.2. Limite cathodique

2.2. Le tracé des courbes $i = f(V_i)$: voltampérométrie 58

2.2.1. Montage électrique
2.2.2. L'électrode de travail

2.2.2.1. Electrode tournante
2.2.2.2. Electrode d'aluminium

2.2.3. L'électrode auxiliaire

2.2.4. L'électrode de référence

2.2.4.1. $Ag/AgCl/Cl^-$

2.2.4.2. $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$

2.2.4.3. Ag/Ag^+

2.2.5. Le tracé des courbes $i = f(V_c)$

2.3. Coulométrie : électrolyse à potentiel imposé 61

3. Electrocatalyse

3.1. Protocole expérimental 63

3.1.1. Mise en oeuvre d'une cyclodimérisation électrochimique

3.1.2. Calcul du rendement électrochimique

3.2. Influence du potentiel imposé à l'électrode de travail 64

3.3. Influence de la nature du diène 65

3.4. Influence de la concentration en $[Fe(NO)_2Cl]_2$ 65

3.5. Influence de la concentration en diène 68

3.6. Influence de la concentration en électrolyte support 68

3.7. Conclusion

IV - CONCLUSION 71

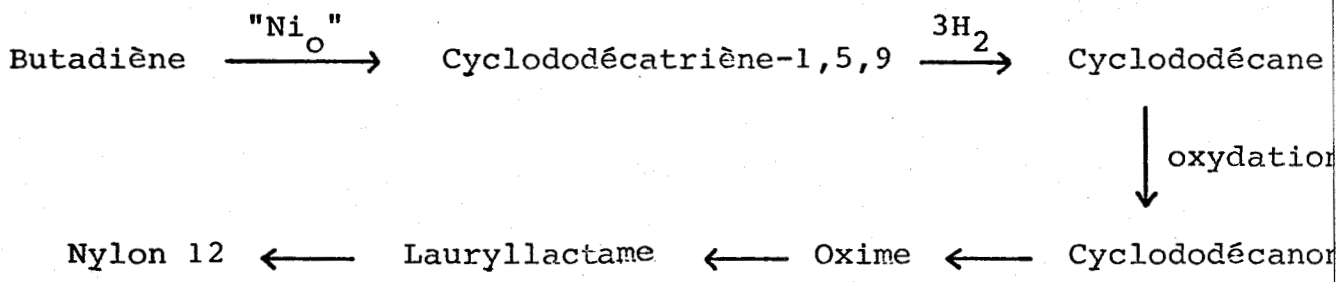
V - PARTIE EXPERIMENTALE 73

BIBLIOGRAPHIE 80

INTRODUCTION

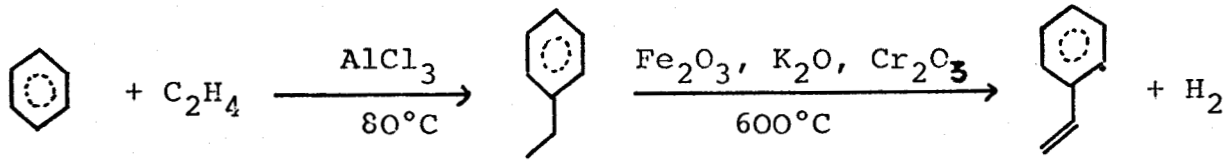
INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'oligomérisation du butadiène fait l'objet d'importants travaux de recherche dont certains ont déjà partiellement abouti. On citera par exemple, l'utilisation d'un trimère du butadiène dans la synthèse du nylon 12.



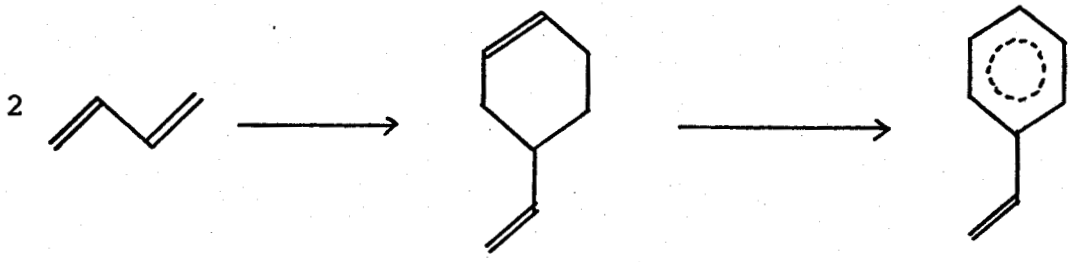
Par ailleurs, chacun sait que le styrène est un monomère important entrant dans la fabrication de nombreuses matières plastiques. En dehors de sa polymérisation en polystyrène, il est notamment utilisé dans la synthèse des copolymères tels que le caoutchouc synthétique SBR (styrène, butadiène, rubber) et le SAN (styrène, acrylonitrile). On a également recours à lui dans la composition de résines terpolymères : ABS (acrylonitrile, butadiène, styrène) et MBS (métacrylate de méthyle, butadiène, styrène).

A l'heure actuelle, cet hydrocarbure est obtenu essentiellement par déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène, produit par la réaction de Friedel et Crafts "benzène-éthylène".



Or depuis le début de la crise pétrolière de 1972, le prix du benzène n'a cessé de croître ; il s'en est suivi un renchérissement notable du prix de revient du styrène ainsi fabriqué.

La synthèse précitée risque alors d'être concurrencée par un autre procédé faisant appel à l'aromatisation du vinyl-4 cyclohexène produit par la cyclodimérisation catalytique du butadiène [1] [2].



à condition toutefois, que le prix du butadiène ne subisse qu'une hausse modérée comparativement à celui du benzène.

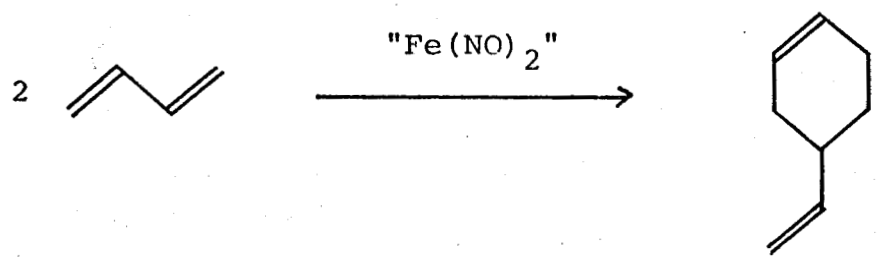
Cette seconde voie d'accès au styrène serait d'autant plus intéressante si l'on parvenait à cyclodimériser sélectivement le butadiène contenu dans les coupes pétrolières C_4 issues des vapocraqueurs, en laissant inaltérés les autres hydrocarbures insaturés. Cela éviterait une distillation extractive coûteuse de ce diène.

Coupe C_4 CdF Chimie (Carling)	Butènes	C^1_4	(45,7 %)
	Butanes	C^0_4	(5,1 %)
	Butadiène	C^2_4	(48,3 %)
	Acétyléniques	C^3_4	(0,8 %)

$C^i_4 (i \neq$

De nombreux systèmes catalysant la cyclodimérisation du butadiène ont été découverts. Parmi eux, les complexes renfermant le coordinat "nitrosyle" semblent être les plus performants [3].

A partir de ces données, la recherche d'associations "Dichlorotétranitrosyldifer + Réducteur" génératrices de l'entité catalytique "$Fe(NO)_2$" responsable de la cyclodimérisation sélective et quantitative du butadiène a été entreprise dans le laboratoire.



Celle-ci a permis la découverte de nouvelles combinaisons catalytiques parmi lesquelles le couple " $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(COD)_2$" s'est avéré le plus performant puisqu'il transforme, dès la température ambiante, le butadiène des coupes C_4 en vinyl-4 cyclohexène tout en laissant les autres hydrocarbures inaltérés[18].

Pour accéder au mécanisme réactionnel, en vue d'optimiser le procédé et de trouver d'autres systèmes catalytiques solubles ou supportés, il faudrait avoir recours à des butadiènes deutérés ou marqués au ^{14}C. Afin d'éviter ces manipulations coûteuses et souvent délicates, nous avons préféré étudier en détail la cyclodimérisation de butadiènes plus ou moins méthylés (isoprène, pipérylènes...) le groupement CH_3 faisant office de marque.

Dans le cadre de ce travail, l'essentiel de mes efforts a donc porté sur l'étude de la cyclodimérisation catalytique de diènes conjugués, ayant un nombre de carbone supérieur à 4, en phase homogène, à l'aide de l'entité "Fer dinitrosyle" préparée par réduction chimique et électrochimique du dichlorotétranitrosyldifer.

II CYCLODIMERISATION CATALYTIQUE

DES DIENES CONJUGUES

I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

"Les catalyseurs homogènes de cyclodimérisation"

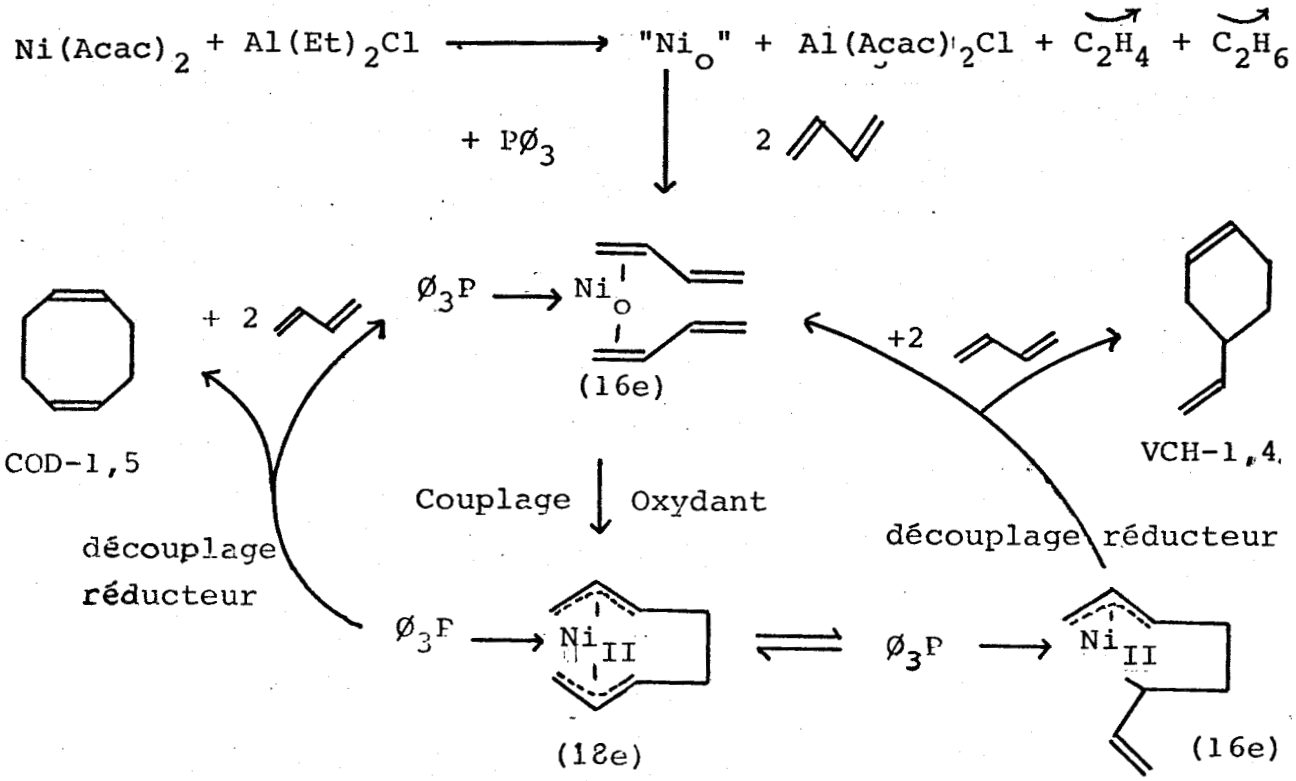
Les différents procédés existants, qui conduisent à la cyclodimérisation du butadiène, peuvent être divisés en deux groupes : d'une part ceux qui donnent une sélectivité partielle en vinyl-4 cyclohexène, et d'autre part, ceux qui le fournissent quantitativement.

1.1. Catalyseurs partiellement sélectifs

1.1.1. Au nickel

Les systèmes catalytiques sont ou dérivent de ceux découverts par G. Wilke et Coll.[4][5][6]. Ils sont formés, soit par l'association d'un métal zérovalent ("Ni_o)" avec des ligands L donneurs de deux électrons (phosphines, phosphites...) soit par la combinaison en milieu organique d'un sel de métal de transition appartenant à la triade Fe, Co, Ni et d'un réducteur (organoaluminique) en présence d'un coordinat du type L.

On a par exemple :



Dans cette cyclodimérisation, Wilke a introduit le concept de "nickel nu" (Bared Nickel) qui est en fait un nickel au degré d'oxydation zéro (10 e de valence) stabilisé temporairement par le butadiène.

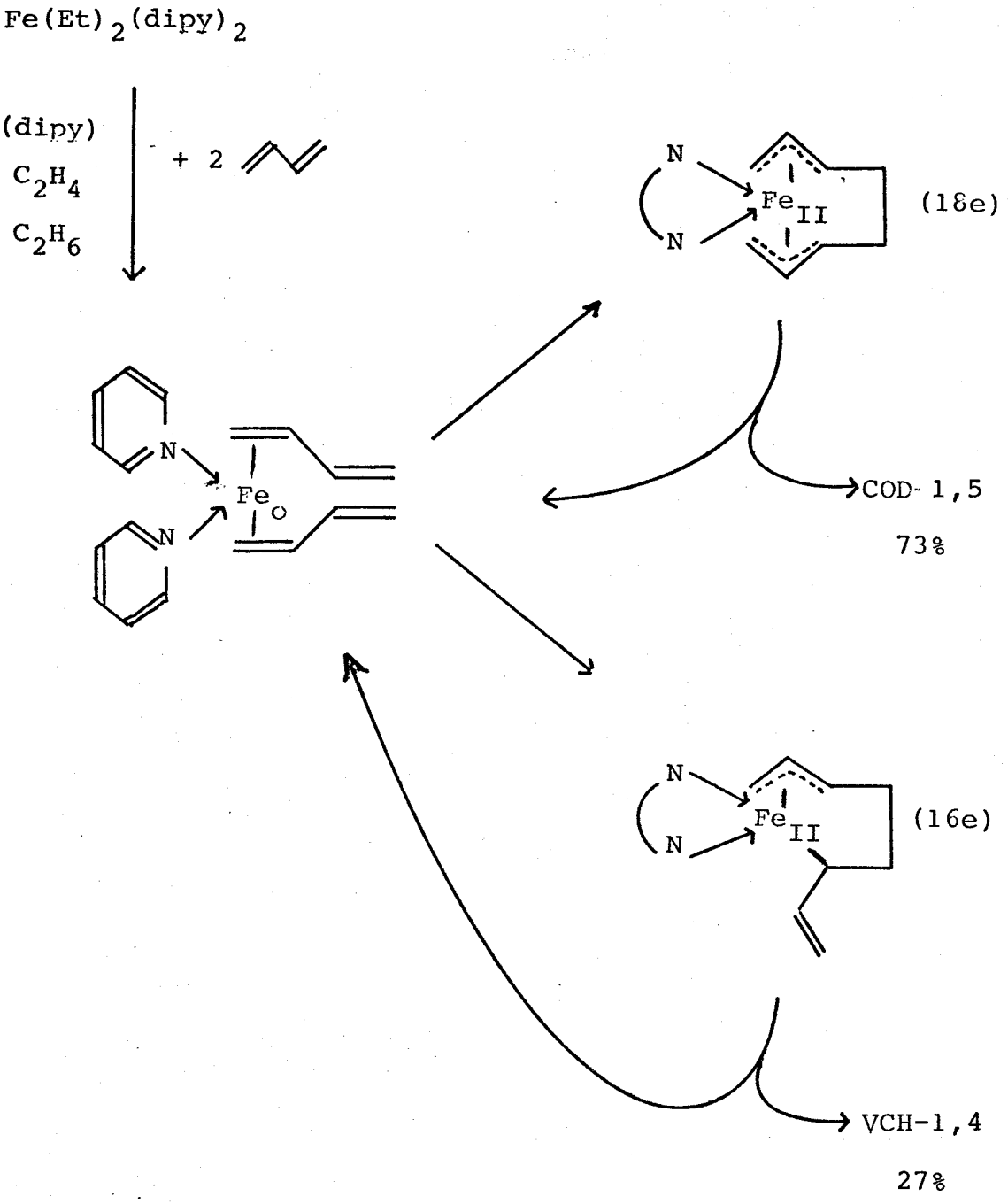
Chacune des espèces ci-dessus, prise sans ses coordinats "butadiène" possède un nombre d'électrons de valence égal ou inférieur à 12, on peut donc postuler qu'un système catalytique à 12 électrons a toutes les chances de dimériser les diènes conjugués, quand les espèces catalytiques mises en jeu obéissent à la règle des 16 ou 18 électrons émise par Tolman. Toutefois la sélectivité en un dimère dépendra de la nature et du nombre de coordinats non labiles, associés au sité métallique ; ces ligands influent de par leurs effets stériques et électroniques sur la configuration du métal et sur la structure de la chaîne C_8 formée par couplage oxydant.

1.1.2. Au fer

Par action d'acétylacétonate de fer III, d'éthanolate de diéthylaluminium, de dipyridyle en solution dans l'éther éthylique, Yamamoto et Coll. ont préparé le diéthyl bis (dipyridyl) fer [7].

La décomposition thermique de ce composé organométallique dans le benzène conduit, en présence d'un excès d'α, α' dipyridyle, à la formation d'un mélange de complexes zérovalents du fer, présentant des propriétés catalytiques vis à vis de l'oligomérisation des diènes conjugués[7][8].

$$2\ Fe(Et)_2\ (dipy)_2 \xrightarrow[C_6H_6]{dipy} Fe(dipy)_2 + Fe(dipy)_3 + 2\ \overset{\frown}{C_2H_4} + 2\ \overset{\frown}{C_2H_6}$$



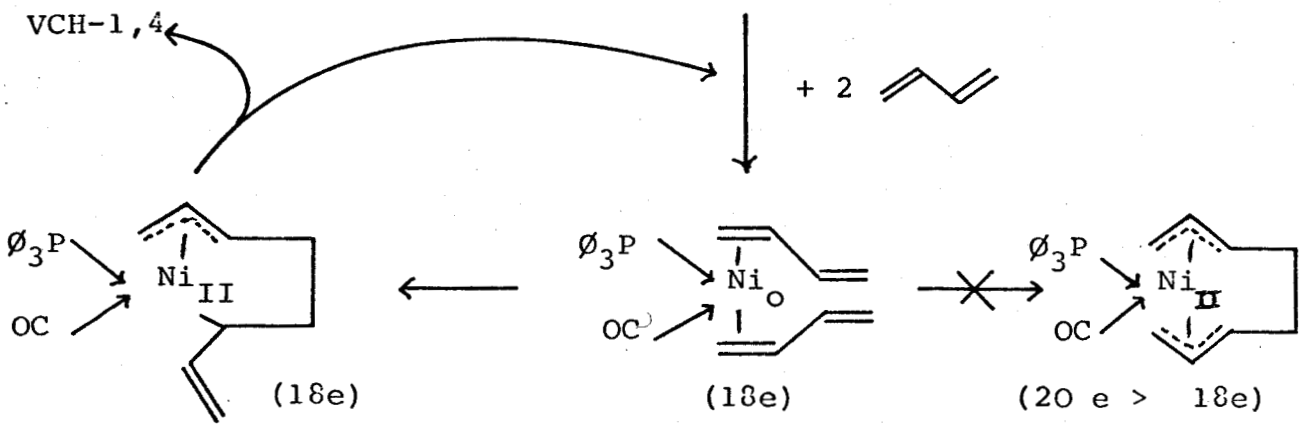
1.2. Catalyseurs sélectifs

1.2.1. Au nickel

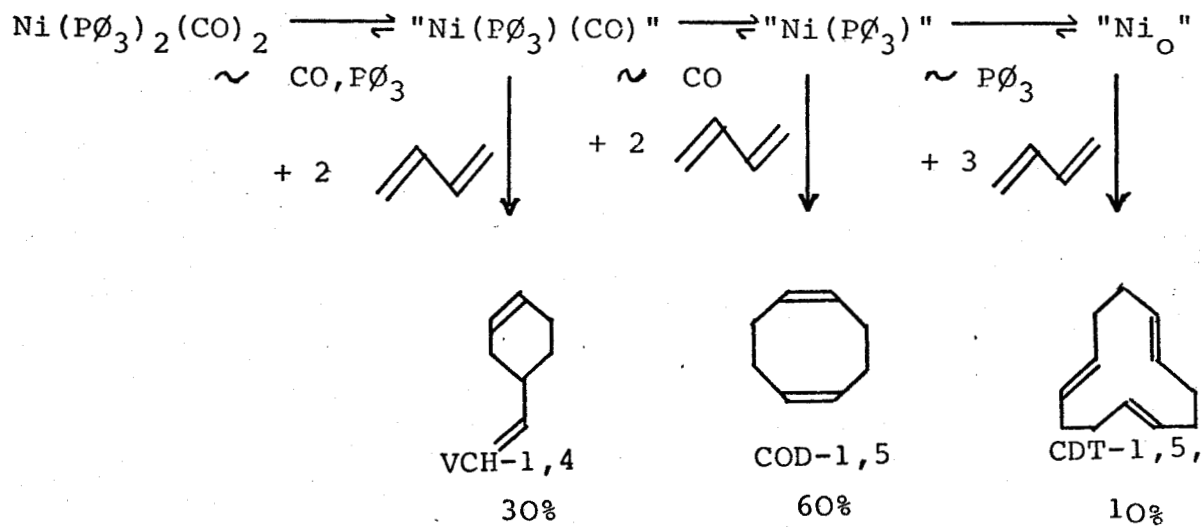
Si au système catalytique "Ni_o - $P\emptyset_3$" de Wilke, on ajoute de l'oxyde de carbone (CO/Ni = 1) , ce second coordinat empêche, de par sa présence, la formation de l'une des espèces allyliques. La règle de Tolman interdit en effet, la formation d'espèce active catalytique ayant un nombre d'électrons supérieur à 18.

$$Ni(acac)_2 + Al(Et)_2Cl + P\emptyset_3 \xrightarrow[\text{ou CO}]{P\emptyset_3} \text{"} \begin{matrix} P\emptyset_3 \\ Ni_o \\ OC \end{matrix} \text{"} + Al(acac)_2Cl + \overrightarrow{C_2H_4} + \overrightarrow{C_2H_6}$$

(14 e)

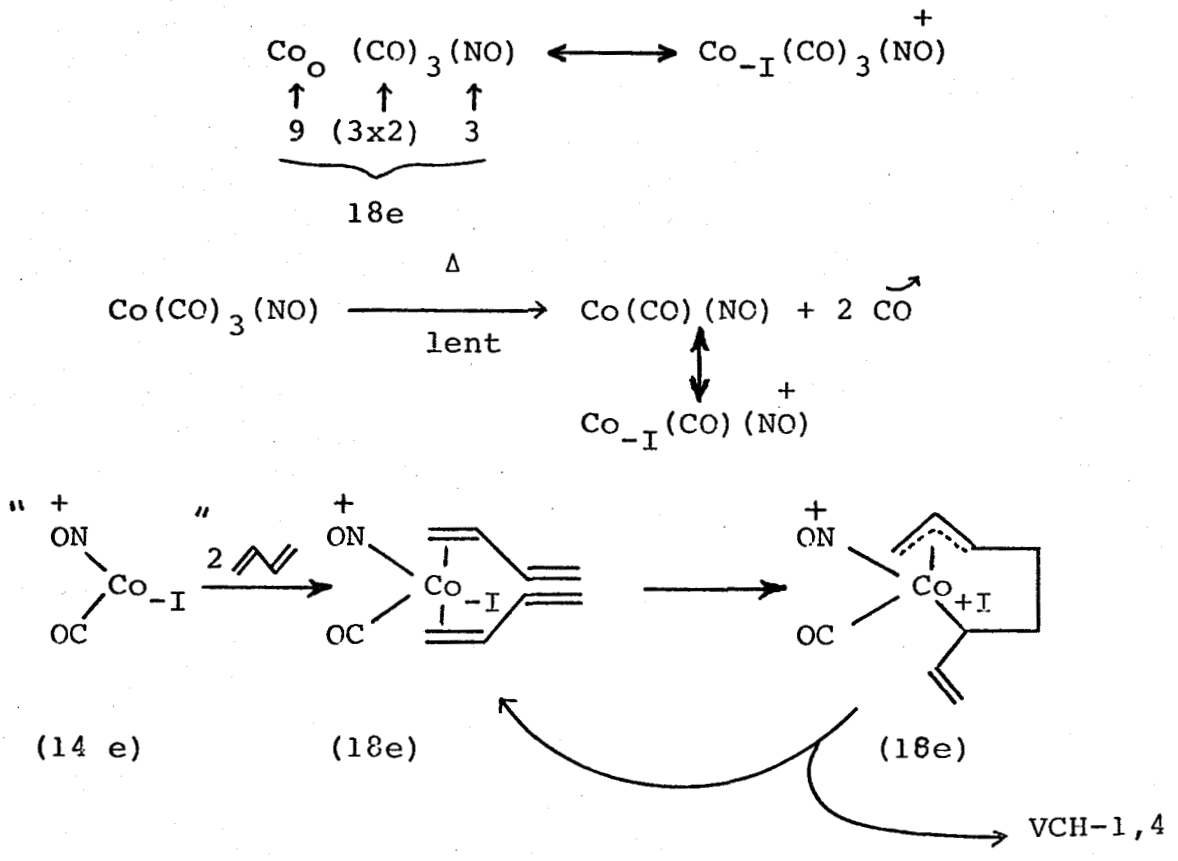


Le dicarbonyl bis (triphénylphosphine) nickel donne à 115°C un mélange composé de VCH-1,4, COD-1,5 et CDT-1,5,9 lorsqu'on oligomérise le butadiène dans le benzène [9] [10].



En opérant sous faible pression d'oxyde de carbone, on peut favoriser la formation de l'entité "carbonyl (triphénylphosphine) nickel" à 14 e, et par conséquent celle du vinyl-4 cyclohexène [10][11].

1.2.2. Au cobalt



Par chauffage, le nitrosyltricarbonylcobalt donne naissance à l'espèce active "Co(CO)(NO)" en perdant deux molécules d'oxyde de carbone. Cette entité catalytique, dont le métal est au degré d'oxydation - I, possède aussi 14 électrons et de ce fait, cyclodimérise sélectivement, mais lentement les diènes conjugués [12].

Les complexes organométalliques pouvant fournir des espèces actives à 14 électrons paraissent donc susceptibles de transformer le butadiène en VCH-1,4.

1.2.3. Au fer

Les composés de coordination conduisant à une sélectivité totale en VCH contiennent souvent un ou plusieurs coordinats "nitrosyle".

Bien entendu, les catalyseurs nitrosylés concernés, sont tous précurseurs d'intermédiaires à 14 électrons, responsable de la cyclodimérisation quantitative du butadiène en vinylcyclohexène.

1.2.3.1. $Fe(NO)_2(CO)_2$

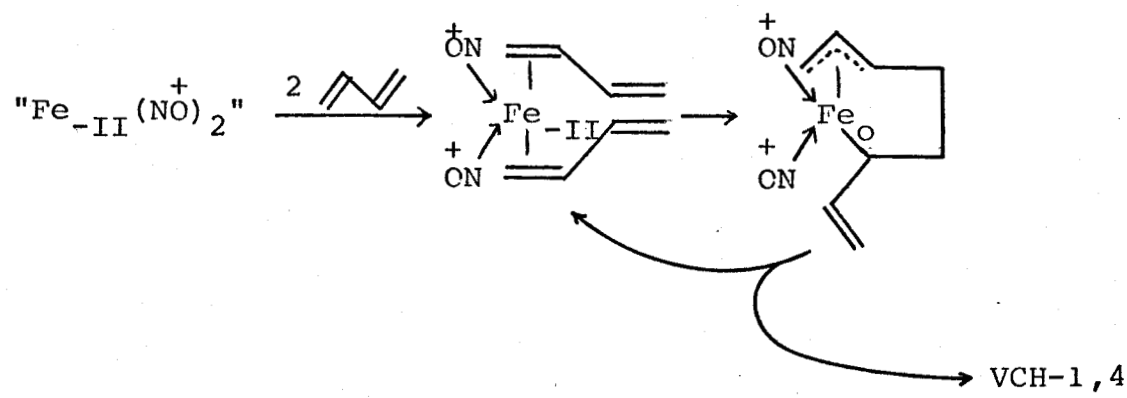
Le dicarbonyldinitrosylfer, complexe à 18 électrons peut perdre deux molécules d'oxyde de carbone sous l'action de la chaleur [12].

$$\underset{\substack{8\ (2x2)\ (2x3)\\ 18e}}{Fe(CO)_2(NO)_2} \longleftrightarrow \underset{\substack{10\ (2x2)\ (2x2)\\ 18e}}{Fe_{-II}(CO)_2(NO)_2^{+}}$$

$$Fe(CO)_2(NO)_2 \rightleftharpoons \underset{14e}{"Fe(NO)_2"} + 2\ \overrightarrow{CO}$$

En se référant au système catalytique de Wilke, on constate que l'entité "$Fe_{-II}(NO)_2^{+}$", isostère de "$Ni_o(P\emptyset_3)(CO)$", peut être le départ du cycle catalytique.

$$"Fe_o(NO)_2" \longleftrightarrow "Fe_{-II}(NO)_2^{+}"$$



1.2.3.2. $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + réducteurs

$$Fe_{+I}(NO)_2Cl^- \longleftrightarrow Fe_{-I}(\overset{+}{NO})_2Cl^-$$

$$\uparrow\ \uparrow\ \uparrow \qquad\qquad \uparrow\ \uparrow\ \uparrow$$

$$7\ (2x3)\ 2 \qquad\qquad 9\ (2x2)\ 2$$

$$15e \qquad\qquad 15e$$

La réduction du dichlorotétranitrosyldifer permet l'obtention de l'entité "$Fe(NO)_2$" responsable de la cyclodimérisation des diènes conjugués.

Les réducteurs peuvent être :

- d'origine minérale, tels que $LiAlH_4$, $NaBH_4$ [13]

$$2\ (Fe_{-I} + e \rightleftharpoons Fe_{-II})$$

$$H^- \rightleftharpoons H^+ + 2e$$

$$2\ Fe_{-I} + H^- \rightleftharpoons 2\ Fe_{-II} + H^+$$

D'où $[Fe(NO)_2Cl]_2 + NaBH_4 \rightleftharpoons 2"Fe(NO)_2" + NaCl + HCl + 1/2\ \overset{\frown}{B_2H_6}$

$[Fe(NO)_2Cl]_2 + LiAlH_4 \rightleftharpoons 2"Fe(NO)_2" + LiCl + HCl + Al\ H_3$

- d'origine (pseudo) organique, tels que les organoaluminiques [13].

$[Fe(NO)_2Cl]_2 + Al(Et)_2Cl \rightleftharpoons 2\ "Fe(NO)_2" + AlCl_3 + \overset{\frown}{C_2H_4} + \overset{\frown}{C_2H_6}$

Un brevet indique que les organomagnésiens, cadmiens, sodés, zinciques... conviennent également [14][15].

- d'origine organométallique

Tkatchenko utilise des systèmes bimétalliques formés par action d'halogénure de dinitrosyl métal sur des carbonyl-

métallates [16].

Par exemple, l'association : (dichlorotétranitrosyldifer + nitrosyltricarbonylferrate de sodium) :

$$\left[Fe_{-I}(\overset{+}{NO})_2\right]^+ Cl^- + Na^+\left[Fe_{-II}(CO)_3(\overset{+}{NO})\right]^- \xrightarrow{-NaCl} "(NO)_2Fe\text{-}Fe(CO)_3NO"$$

$$"(NO)_2Fe \text{---} Fe(CO)_3(NO)" \longrightarrow "Fe_{-II}(\overset{+}{NO})_2" + Fe_{-I}(CO)_3(\overset{+}{NO})$$

D'autres composés anioniques ($NaCo(CO)_4$, $Na_2Fe(CO)_4$) et covalents tels que $Ni(CO)_4$ [17] d^{10} à 18 électrons permettent aussi de réduire $[Fe(NO)_2Cl]_2$ et conduisent ainsi à la formation de fer dinitrosyle.

De nouveaux réducteurs chimiques ont été testés au laboratoire. Certains ne sont actifs qu'à 80°C :

$Cr(C_6H_6)(CO)_3$, $[Fe(C_5H_5)(CO)_2]_2$, $Co(CO)_3(NO)$, $[Co(P\emptyset_3)(CO)_3]_2$, $Co(C_5H_5)(CO)_2$, $Co_2(CO)_8$ [3], d'autres le sont à température ambiante : $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ [18], métaux nus au sens de Wilke (Mn, Fe, Ni, Co) préparés par action du triéthylaluminium sur l'acétylacétonate métallique et stabilisés par du butadiène [3] [19].

Parmi tous les systèmes à base de fer dinitrosyle, il est bon de savoir qu'en présence d'alcènes, seules les associations $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + Métaux carbonyles et $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(COD)_2$ cyclodimérisent efficacement le butadiène en vinyl-4 cyclohexène.

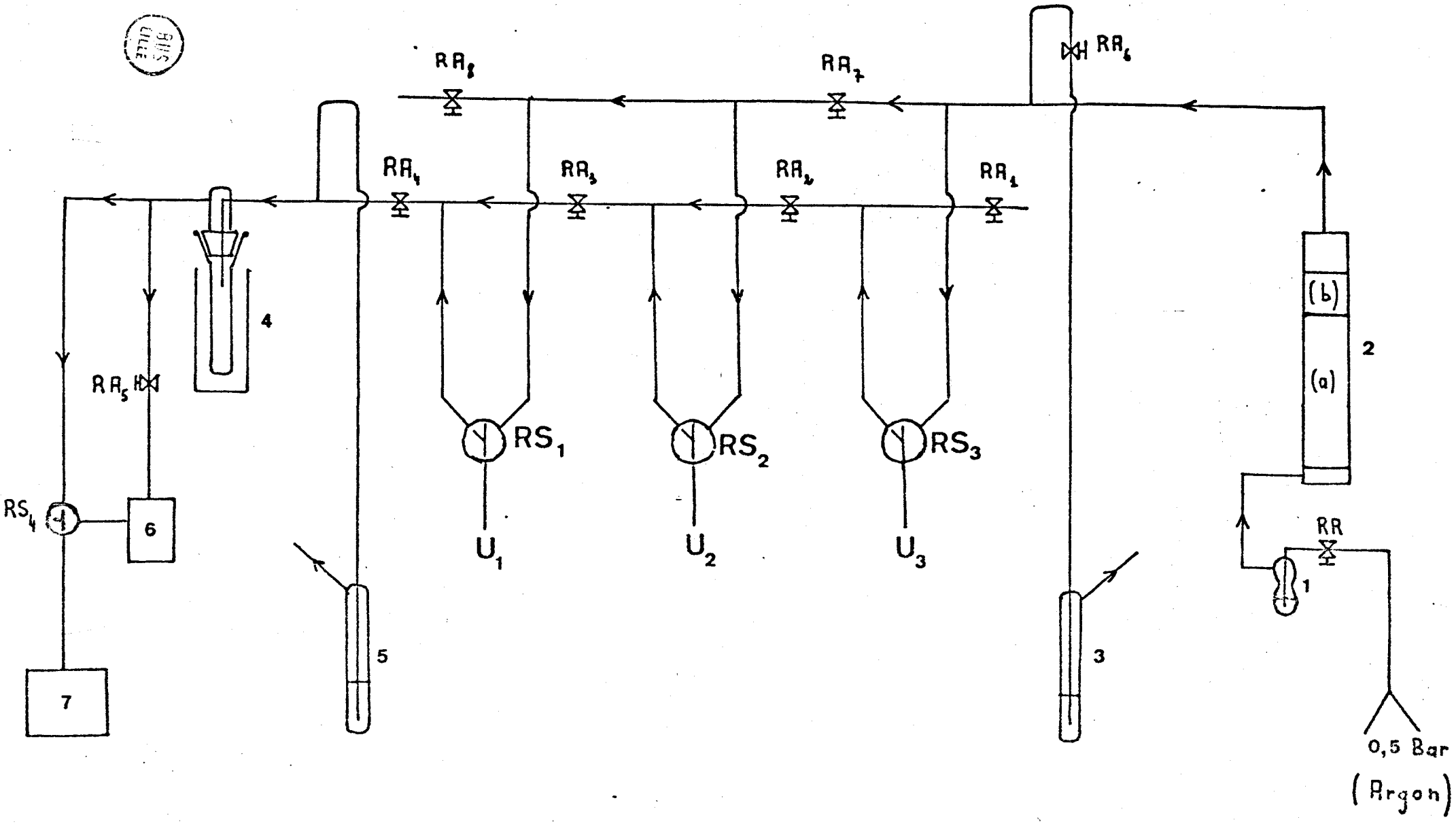


FIGURE 1 : Rampe mixte "gaz inerte- vide"

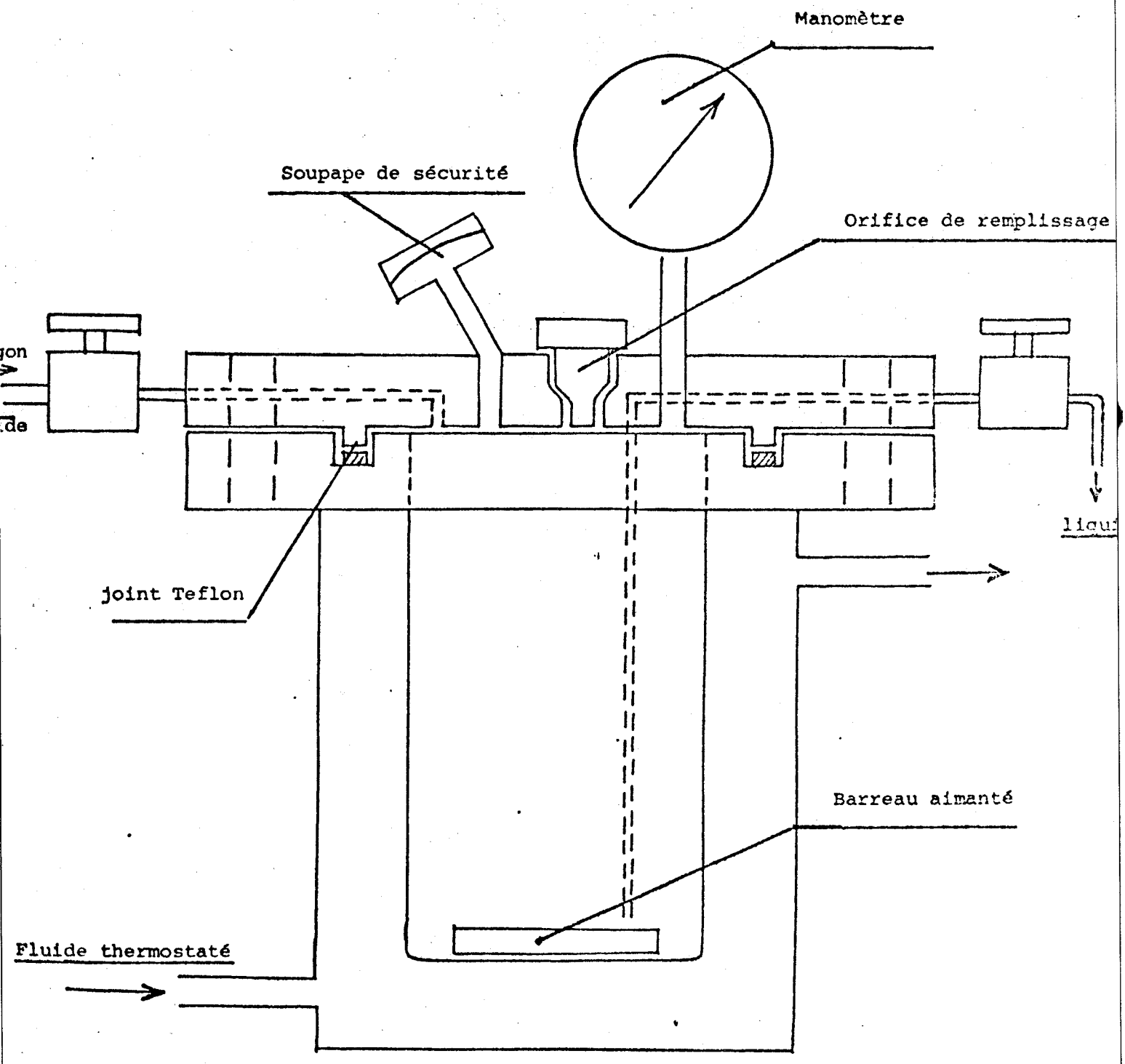
FIGURE 1 : LEGENDE

1. Bulleur (huile de vaseline) permettant d'apprécier le débit de gaz inerte (argon ou azote U de l'Air Liquide)
2. Colonne désséchante ((a) tamis moléculaire 4Å-Merck - (b) gel de silice avec indicateur coloré de saturation- Prolabo)
3. Soupape à mercure (pour assurer une pression permanente d'argon)
4. Piège (azote liquide)
5. Manomètre (mesure du vide)
6. Pompe à vide secondaire (diffusion de mercure) avec by-pass par RS_4 et RA_5
7. Pompe à vide primaire (à palettes- Beaudouin type 1099)

RA. Robinets d'arrêt (utilisés principalement pour la localisation de fuites éventuelles)

RR. Robinet de réglage du débit de gaz inerte

RS. Robinets de sélection (3 voies en Y) permettant de brancher le circuit utilisé (U) soit sous vide soit sous courant de gaz inerte, indépendamment des autres circuits.



BUS LILLE

FIGURE II : Autoclave

2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1. Rampe et réacteur

2.1.1. Rampe

Toutes les synthèses de catalyseur ainsi que la charge des réacteurs s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe composée d'une ligne à vide et d'une autre à azote (fig. 1).

2.1.2. Réacteur

Les cyclodimérisations sont faites dans des autoclaves en acier inoxydable (fig. 2), de 320 cm^3 de capacité, pouvant supporter une pression maximale de 50 bars et munis d'une soupape de sécurité (25 bars), d'un manomètre (0-10 bars) d'un orifice susceptible d'être obstrué par un bouchon molleté, d'une vanne d'entrée ou de sortie des gaz, d'une prise d'échantillons pour liquides. Une double enveloppe assure la circulation d'un fluide caloporteur provenant d'un bain thermostaté. L'agitation est assurée magnétiquement. Les cyclodimérisations à basse température et sous faible pression sont effectuées dans un tube de Schlenk muni d'un bouchon en caoutchouc à jupe rabattable, d'un robinet d'entrée ou de sortie des gaz. Un fond plat facilite l'agitation magnétique.

2.2. Réactifs et catalyseurs

2.2.1. Solvants

Après dépéroxydation par passage sur alumine basique Woelm superactivée, les solvants (toluène, THF, diglyme...) sont distillés sur sodium puis conservés sous atmosphère inerte dans des ballons de stockage.

2.2.2. Diènes

Les pipérylènes (cis 28 %, trans 72 %), les isomères purs, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le norbornadiène et l'isoprène sont d'abord dépéroxydés, distillés sous pression normale sur colonne Vigreux, dégazés sous vide, et finalement saturés d'azote juste avant usage.

L'isoprène (99 %) utilisé pour les mesures cinétiques subit le même traitement, mais est de plus distillé sur une colonne Nester Faust NFT 51 à bande tournante (80 plateaux théoriques). Le butadiène (Air Liquide) et la coupe C_4 (fournie par CdF Chimie) sont dissous dans le solvant à -15°C avant utilisation.

2.2.3. Catalyseur $[Fe(NO)_2Cl]_2$

Le dichlorotétranitrosyldifer est préparé selon un mode opératoire voisin de celui proposé par Hieber [20].

$$FeCl_2 + Fe + 6\ NO \xrightarrow{CH_3OH} 2\ Fe(NO)_3Cl \longrightarrow [Fe(NO)_2Cl]_2 + 2\ \overrightarrow{NO}$$

$FeCl_3$ anhydre (au lieu de $FeCl_2$) et du fer en poudre sont dissous dans le THF (au lieu du méthanol) à reflux. Après barbotage de NO et évaporation du solvant, $[Fe(NO)_2Cl]_2$ est obtenu par sublimation sous vide poussé.

L'oxyde d'azote est synthétisé par action du sulfate ferreux sur le nitrite de sodium en milieu sulfurique [21]

$$2\ FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2\ NaNO_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2Na\ HSO_4 + 2H_2O + 2\ \overrightarrow{NO}$$

et séché sur potasse en pastilles avant usage.

2.3. Mise en oeuvre d'une cyclodimérisation

2.3.1. Conditions expérimentales

Chaque essai a été effectué selon le protocole qui suit :

1) Dégazage puis remplissage d'azote de l'autoclave (2 à 3 fois)

2) Introduction des réactifs sous flux de gaz inerte, dans l'ordre suivant : $[Fe(NO)_2Cl]_2$ à l'aide d'une tulipe, ou en solution, réducteur, solvant, s'il y a lieu), diène

3) Fermeture du réacteur sous courant d'azote

4) Branchement sur un bain thermostaté et mise en route de l'agitation magnétique.

Pour les cyclodimérisations préparatives, nous avons opéré avec un rapport molaire $\frac{[\text{diène}]}{[Fe(NO)_2Cl]_2}$ voisin de 200.

2.3.2. Analyse des produits de la réaction

Des prises périodiques d'échantillons de la phase liquide sont effectuées et analysées par CPV.

En fin de réaction, le réacteur est refroidi rapidement sous courant d'eau et le catalyseur détruit par injection d'isopropanol. Après introduction d'une quantité rigoureusement pesée de paracymène servant d'étalon interne pour le calcul de la quantité des produits formés, le cyclodimérisat est analysé par chromatographie en phase vapeur.

2.3.3. Identification des dimères

Après distillation sur colonne Vigreux permettant la séparation du monomère n'ayant pas réagi, le cyclodimérisat est fractionné sur colonne à bande tournante. Les différents dimères recueillis sont ensuite purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse ou liquide.

Par spectroscopie IR et de RMN, il est souvent possible d'établir leur structure. Dans le cas de dérivés cyclohéxèniques facilement aromatisables, ceux-ci sont d'abord hydrogénés, soit partiellement sur Nickel de Raney, soit totalement sur Platine d'Adams, puis déshydrogénés sur Pt/Al_2O_3.
Les spectres des arènes obtenus permettent alors leur identification.

2.3.4. Interprétation des résultats

Le taux de conversion est exprimé par :

$$\tau = 100 \times \frac{\text{masse de cyclodimères obtenue}}{\text{masse de diène introduite}}$$

Lors de l'étude cinétique de la cyclodimérisation de l'isoprène, nous nous sommes intéressés à la vitesse initiale de réaction exprimée par la pente de la tangente à l'origine à la courbe $\tau = f(t)$.

3- IDENTIFICATION DES DIMERES

3.1. de l'isoprène

3.1.1. Analyse du cyclodimérisat

La cyclodimérisation est effectuée dans un volume de toluène égal à celui du diène, avec un rapport $\frac{[\text{Diène}]}{[Fe(NO)_2Cl]_2} = 200$ et $\frac{[Fe(NO)_2Cl]_2}{[\text{réducteur}]} = 0,5$ pendant 3 heures.

La chromatographie analytique en phase gaz révèle la présence d'au moins trois dimères dans le catalysat : X_T, L et L' (cf tableau I)

Tableau 1 : Composition des cyclodimérisats : catalyse par $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + réducteur

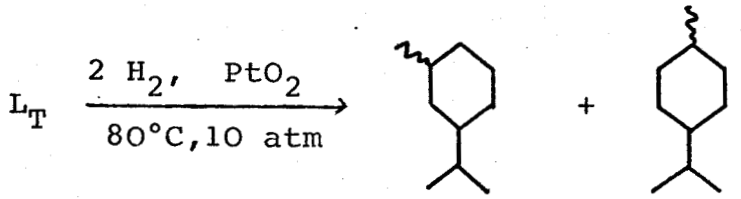
Réducteur	80°C				13°C		
	τ(%)	X_T(%)	L(%)	L'(%)	τ(%)	X_T(%)	L+L'(%)
$Fe(CO)_5$	> 95	89	4,5	6,5	ε	-	-
$Ni(CO)_4$	> 95	89	4,5	6,5	ε	-	-
$Ni(COD-1,5)_2$	32	89	4,5	6,5	>98	93	6,8
Thermique	0	-	-	-	0	-	-

3.1.2. Identification des dimères L et L'[22]

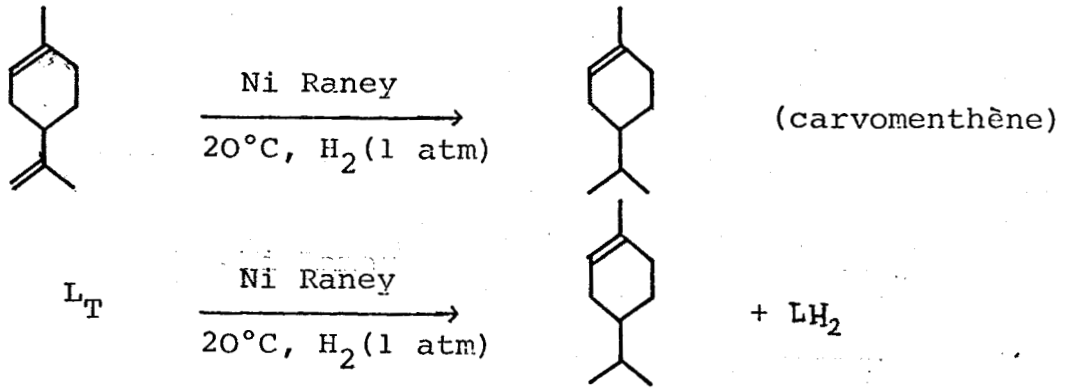
L' a même temps de rétention chromatographique sur plusieurs colonnes capillaires (polypropylèneglycol, polyphényléther,

squalane) que le limonène.

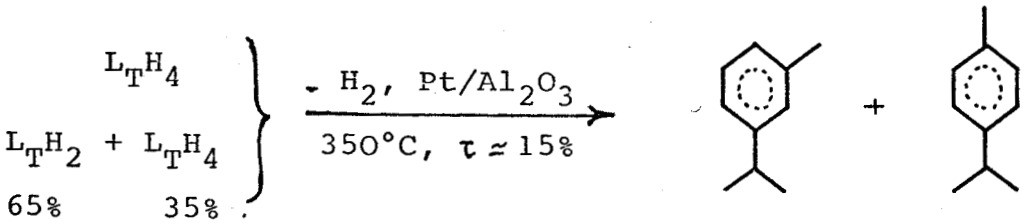
L' hydrogénation totale de L_T sur platine d'Adams donne 4 saturés (le mélange est noté L_TH_4) ayant les mêmes propriétés chromatographiques que les méta et paramenthanes.



L' hydrogénation partielle de L_T donne un mélange L_TH_2 composé de deux oléfines dont l'une a même temps de rétention chromatographique que celui d'un échantillon authentique de carvomenthène, obtenu par réduction catalytique du limonène.

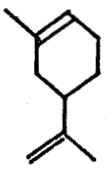


Les déshydrogénations catalytiques de L_TH_4 ou du mélange L_TH_2 + L_TH_4 sur Pt/Al_2O_3, donnent deux aromatiques identifiés par CPV comme étant les méta et paracymènes.



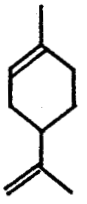
Nous pensons donc attribuer à L et L' les formules suivantes :

L :



méthyl-2 isopropényl-4 cyclohexène

L' :



méthyl-1 isopropényl-4 cyclohexène (limonène)

3.1.3. Identification de X_T [22]

X_T a un spectre de RMN dont l'analyse révèle la présence de quatre protons éthyléniques (6 ppm >δ>4,5 ppm) d'un méthyle non dédoublé (δ = 1 ppm) et d'un méthyle allylique (δ = 1,7 ppm)

L' hydrogénation totale de X_T sur platine d'Adams fournit 4 saturés (X_TH_4)

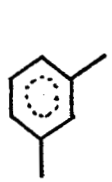
$$X_T \xrightarrow[80°C,\ 10\ atm]{2\ H_2,\ PtO_2} X_TH_4$$

X_T est donc le mélange d'au moins deux hydrocarbures diéniques X et X', inséparables par CPV sur colonne capillaire garnie de squalane ou de polypropylèneglycol. Une analyse effectuée à 150°C sur une colonne de 6 m garnie d'alumine imprégnée de KCl(10%) confirme cette hypothèse (X : 30%, X' : 70%).

L' hydrogénation partielle de X_T donne un couple d'oléfines X_TH_2 composé de XH_2 et $X'H_2$, dosables par CPV.

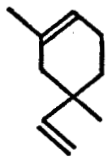
$$X_T \xrightarrow[20°C,\ 1atm]{H_2,\ NiR} X_TH_2$$

Dans les mêmes conditions que celles décrites précedemment, un mélange $X_TH_2 + X_TH_4$ se déshydrogène très difficilement en donnant du méta et du paraxylène et un autre produit non identifié noté Z.

$$X_TH_2 + X_TH_4 \xrightarrow[\tau < 10\%]{H_2,\ Pt/Al_2O_3} \text{  } + \text{ } + Z$$

A la suite de ce travail, nous avons pensé attribuer à X ou à X', les structures de vinyl-4, diméthyl-1,4 ou 2,4 cyclohéxène.

De plus, l'étude de Nazarov et Coll.[23] sur la dimérisation thermique de l'isoprène nous a permis, par comparaison chromatographique des composés XH_2 et $X'H_2$, d'identifier avec certitude X et X'

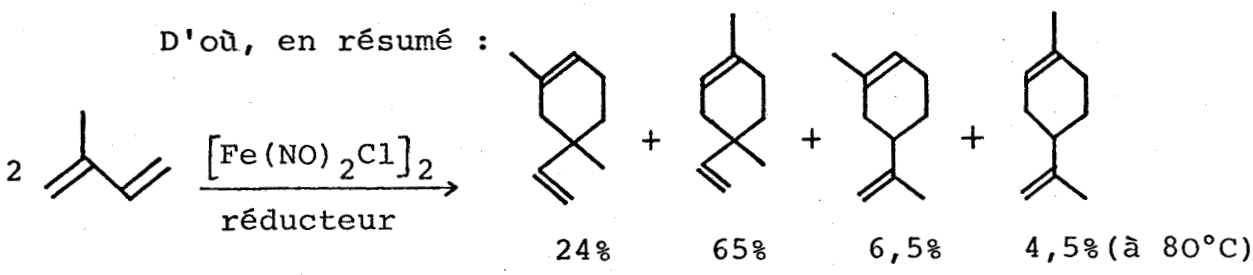
X : 

vinyl-4 diméthyl-2,4 cyclohexène

X' :

vinyl-4 diméthyl-1,4 cyclohexène

D'où, en résumé :



3.2. des pipérylènes

3.2.1. Analyse du dimérisat

La cyclodimérisation des pipérylènes est effectuée sans solvant, les différentes concentrations sont fixées par les rapports : $\frac{[\text{Diène}]}{[Fe(NO)_2Cl]_2} = 200$ et $\frac{[Fe(NO)_2Cl]_2}{[\text{réducteur}]} = 0,5$

Quelque soit le réducteur utilisé, la chromatographie analytique en phase gaz du catalysat révèle la présence d'au moins 12 produits. Nous n'avons tenté d'identifier que ceux dont la teneur est supérieure à 3 %.

Dans les conditions expérimentales précedemment définies, nous avons réalisé la cyclodimérisation du pipérylène cis pur, du pipérylène trans pur ainsi que celle d'un mélange cis-trans (28/72%)

- à 90°C à l'aide du système catalytique $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + Ni(CO)
- à 20°C à l'aide du système catalytique $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + Ni(COD)

Les compositions des différents dimérisats sont regroupés dans le tableau II.

Tableau II : Cyclodimérisation des pipérylènes catalysée par $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + Réducteur.
Composition du catalysat.

Réducteur	Thermique	$Fe(CO)_5$ ou $Ni(CO)_4$						$Ni(COD\text{-}1,5)_2$		
Température	90°C	90°C						20°C		
Diène	cis 28% trans 72%	cis 28% trans 72%		cis		trans		cis 28% trans 72%	cis	trans
Temps	15 h	3 h	15 h	3 h	15 h	3 h	15 h	15 h	15 h	15 h
τ (%) / Dimère	0	11	35	9	25	11	40	11	10	12
I	-	7	6,2	-	-	13,6	10	-	-	-
II	-	-	-	-	-	-	-	24	-	41
III	-	3,3	3,3	38,8	42,5	-	-	-	-	-
IV	-	-	-	-	-	-	-	5	79	-
V	-	18,6	20,5	44,3	53,5	-	-	12	20	-
VI	-	62	62,6	-	-	70,5	81	47	-	56

BIU LILLE

3.2.2. Identification des diènes I et III

Le squelette de ces dimères, obtenus à partir des pipérylènes cis ou trans purs est établi à partir de leurs spectres IR et de RMN :

- RMN du dimère I.
  - . 1 CH_3 à δ = 0,95 ppm (singulet)
  - . 1 CH_3 à δ = 1,0 ppm (doublet : J_{CH_3-H} = 7 cps)
  - . Massif d'intensité 5 pour $2 > \delta > 1,5$ ppm
  - . Massif d'intensité 5 pour $5,5 > \delta > 4,7$ ppm

- RMN du dimère III.
  - . 1 CH_3 à δ = 0,95 ppm (doublet : J_{CH_3-H} = 7 cps)
  - . 1 CH_3 à δ = 1,0 ppm (doublet : J_{CH_3-H} = 7 cps)
  - . Massif d'intensité 5 pour $2,5 > \delta > 1,2$ ppm
  - . Massif d'intensité 5 pour $6,0 > \delta > 4,7$ ppm

- IR des dimères I et III.
  - - HC = CH_2 : [ν (C=C) : 1645 cm^{-1}, $\gamma(CH_2)$: 910 cm^{-1}]
  - - HC = CH - cis : [ν (C=C) : 1660 cm^{-1} pour I, γ(CH) : 690 cm^{-1}
    1650 cm^{-1} pour III

Ces diènes sont donc des diméthylvinylcyclohexènes. La déshydrogénation des hydrocarbures saturés correspondants conduit au même composé aromatique dont les spectres sont identiques à ceux d'un échantillon authentique de diméthyl-1,2 éthyl-3 benzène.

Les dimères I et III sont donc probablement des stéréoisomères du diméthyl-3,4 vinyl-5 cyclohexène, quoique la constante de couplage nulle de l'un des méthyles du diène I demeure inexpliquée.

Les spectres précités ne permettent pas de déterminer leur stéréochimie. Cependant compte tenu que :

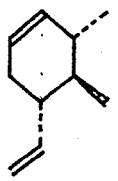
- L'ordre d'élution chromatographique sur colonne capillaire squalane des diméthyl-1,2 éthyl-3 cyclohexanes est le suivant : trans-trans, trans-cis, cis-trans et cis-cis, ces deux derniers n'étant

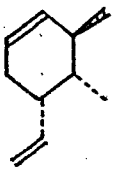
pas séparés [24].

- Le produit de réduction du dimère I a un temps de rétention plus petit que son homologue issu du dimère III

la stéréochimie de l'hydrocarbures I pourrait donc être trans-trans ou trans-cis, celle de III ne pouvant pas être trans-trans.

De plus, les mécanismes de formation exposés au paragraphe 5.2.1. nous incitent à attribuer les configurations trans-trans et trans-cis diméthyl-3,4 vinyl-5 cyclohexène aux cyclodimères I et III.

I : 

III : 

3.2.3. Identification des diènes II et IV

On ne les obtient en quantité appréciable que lors de la dimérisation des pipérylènes cis ou trans purs, catalysée par le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel à la température ambiante.

Leur identification n' a pu être menée à bien faute d'en posséder des quantités suffisantes. Cependant, l'examen de leurs spectres IR, Raman et de RMN indique que les hydrocarbures II et IV sont des isomères géométriques cis-trans.

- Le spectre de masse du produit IV (à 15 eV) met en évidence une masse molaire égale à 136, caractéristique d'un dimère du pipérylène

- Les spectres de RMN du proton de ces deux produits indiquent une grande symétrie de la molécule.

RMN des dimères II et IV

- Massif d'intensité 10 à δ = 2,25 ppm
- Massif d'intensité 6 à δ = 5,35 ppm

- Les spectres IR de ces deux produits sont très semblables entre eux et similaires au spectres Raman correspondants.

On y remarque en particulier l'absence des pics caractéristiques de groupements "méthyle" et de doubles liaisons monosubstituées.

En revanche, ils mettent en évidence la présence de doubles liaisons disubstituées.

. IR : ν (C=C) à 1657 cm^{-1} (produits II et IV)

cis : γ(CH) à 710 cm^{-1} (produits II et IV)

trans : γ(CH) à 970 cm^{-1} (produit II uniquement)

. Raman : ν (C=C) à 1657 cm^{-1} (produits II et IV)

épaulement vers 1667 cm^{-1} (produit II uniquement)

- L'hydrogénation totale d'une très faible quantité de dimère II, en solution dans le cyclohexane, sur platine d'Adams, n'a pas permis de déterminer avec certitude le degré d'insaturation de la molécule.

L'hydrocarbure saturé obtenu est chromatographiquement différent du n-décane et du cyclodécane.

Son spectre de RMN n'est composé que d'un seul massif à δ = 1,32 ppm

Une équipe du laboratoire poursuit actuellement cette étude inachevée.

3.2.4. Identification des diènes V et VI

Les produits ayant servi à leur identification sont issus de la cyclodimérisation des isomères cis ou trans purs du pipérylène.

Les spectres de RMN de ces dimères présentent des caractéristiques voisines.

- RMN du dimère V.

. 1 CH_3 à δ = 0,95 ppm (doublet J_{CH_3-H} = 7 cps)

. 1 CH_2 à δ = 1,60 ppm

. 1 CH_3 allylique à δ = 1,65 ppm

. Massif d'intensité 4 pour $2,3 > \delta > 1,8$ ppm

. Massif d'intensité 4 pour $5,6 > \delta > 5,2$ ppm

- IR du dimère V.

-HC=CH- : ν (C=C) : 1660 cm^{-1}

cis : β (CH) : 1357 cm^{-1}, γ(CH) : 740 cm^{-1}

- IR du dimère VI.

- HC=CH : ν (C=C) : 1655 cm^{-1}

cis : β(CH) : 1357 cm^{-1}, γ(CH) : 740 cm^{-1}

trans : β (CH) : 1310 cm^{-1}, γ(CH) : 980 cm^{-1}

L'hydrogénation totale de chacun de ces diènes donne respectivement les hydrocarbures saturés V H_4 et VI H_4; séparables par CPV. Leur déshydrogénation conduit au même arène dont les caractéristiques spectrales sont :

- RMN de l'aromatique

. 1 CH_3 à δ = 0,95 ppm (triplet)

. 1 CH_2 à δ = 1,65 ppm (sextuplet)

. 1 CH_3 à δ = 2,25 ppm (singulet)

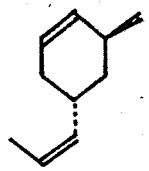
. 1 CH_2 à δ = 2,50 ppm (triplet)

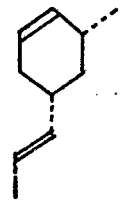
. Massif d'intensité 4 à δ = 6,9 ppm

- IR de l'aromatique.

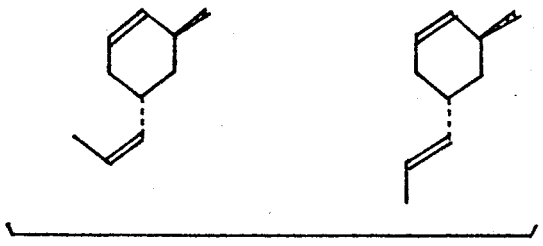
Aromatique disubstitué (1615 cm^{-1}, 1595 cm^{-1}, 1490 cm^{-1})
en protons méta (890 cm^{-1}, 790 cm^{-1}, 700 cm^{-1}).

Ces diènes sont donc des méthyl-3(propène-1)yl-5 cyclohexènes. Bien que la stéréochimie de ces deux cyclodimères soit certainement différente (les hydrocarbures saturés correspondants l'étant), les spectres précités ne permettent pas de la préciser. Cependant, une généralisation du mécanisme de formation des dimères I et III impliquerait la configuration trans pour le diène V et cis pour le diène VI.

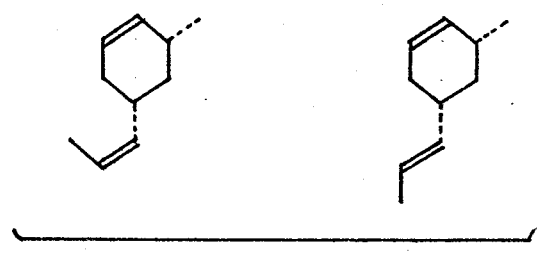
V : 

VI : 

Il est bon de signaler que, dans le cas d'une cyclodimérisation croisée des pipérylènes cis et trans, le mécanisme précedemment évoqué impliquerait la présence d'un substituant "(propène-1)yl" trans si la liaison π-allyle se forme sur une molécule de pipérylènes cis, et cis dans le cas contraire. Il est donc probable que les produits isolés dans ce cas soient des mélanges, non séparables par CPV.



V



VI

3.3. du diméthyl-2,3 butadiène

L'intérêt de cette étude réside surtout dans le fait que la conformation cisoïde du diméthyl-2,3 butadiène est pratiquement interdite.

Les cyclodimérisations sont effectuées dans les mêmes conditions que celles des pipérylènes, pendant 15 heures et ne conduisent qu'à un seul dimère. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.

Tableau III : Cyclodimérisation du diméthyl-2,3 butadiène catalysée par $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + réducteur. Composition du catalysat

Réducteur	$Fe(CO)_5$ ou $Ni(CO)_4$	$Ni(COD\text{-}1,5)_2$
T °C	80	20
τ %	25	2

- Le spectre de RMN de ce produit met en évidence :

  . 1 CH_3 à δ = 0,90 ppm (singulet)

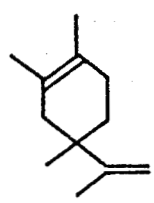
  . 3 CH_3 à δ = 1,5 ppm (singulet)

  . 1 CH_2 à δ : 1,62 ppm

  . Massif d'intensité 4 pour 2,0 > δ > 1,7 ppm

  . Massif d'intensité 2 pour δ = 4,5 ppm

Il s'agit, sans ambiguité possible du triméthyl-1,2,4 isopropenyl-4 cyclohexène.



BUS LILLE

3.4. du norbornadiène

Quoique le bicyclo(2.2.1) heptadiène-2,5 ne soit pas un diène conjugué, il nous a semblé intéressant d'en étudier la cyclodimérisation.

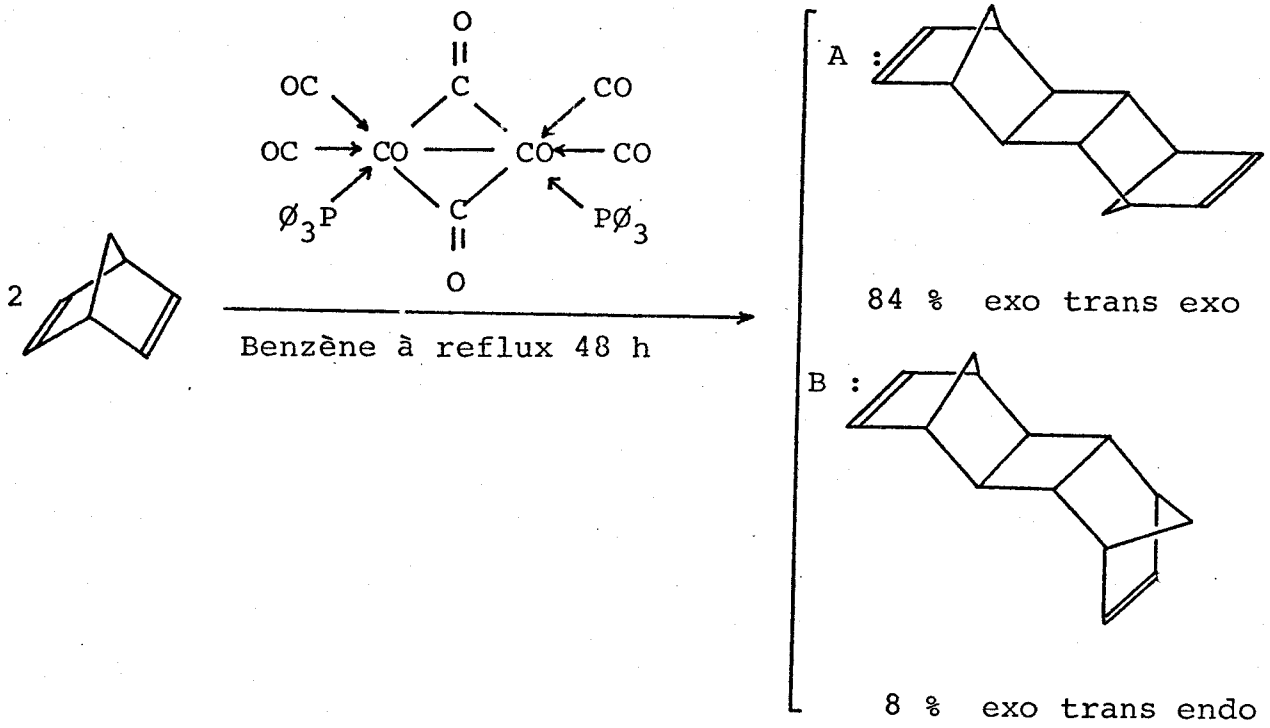
Les conditions réactionnelles sont analogues à celles employées lors de la cyclodimérisation des pipérylènes, seul le temps de séjour a été ramené à 3 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.

Tableau IV : Cyclodimérisation du norbornadiène catalysée par $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + réducteur. Composition du catalysat

Réducteur		$Fe(CO)_5$ ou $Ni(CO)_4$	$Ni(COD\text{-}1,5)_2$
T°C		90°C	20°C
τ %		> 95	50
Dimère	A %	84	87
	B %	16	13

Le dimère A est obtenu pur par cristallisation fractionnée du dimérisat dans l'acétone. Le produit B est purifié à partir des eaux mères par chromatographie en phase liquide.

Les hydrocarbures A et B ont respectivement des spectres de RMN identiques à ceux de l'exo trans exo et exo trans endo pentacyclo $[8,2,1,1^{4.7}, o^{2.9}, o^{3.8}]$ tétradécadiènes-5,11 obtenus par Arnold et Coll.[25] lors de la cyclodimérisation du norbornadiène catalysée par l'hexacarbonyl bis(triphénylphosphine) dicobalt .


2
OC
OC
CO
CO
CO
CO
Ø3P
PØ3
O
C
C
O
Benzène à reflux 48 h
A :
84 % exo trans exo
B :
8 % exo trans endo

BUS LILLE

4. OPTIMISATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES

Nous nous sommes proposés d'étudier les paramètres influençant la cyclodimérisation de l'isoprène catalysée à :

- 70°C par le couple $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + Métal carbonyle mis au point par I. Tkatchenko[17].
- la température ambiante par son homologue $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ que nous avons récemment découvert.[3][18]

Une fois optimisés, ces deux systèmes catalytiques seront finalement comparés.

4.1. $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + métaux carbonyles

Comme les réducteurs $Fe(CO)_5$ et $Ni(CO)_4$ ont des comportements très similaires vis à vis de $[Fe(NO)_2Cl]_2$, nous n'avons reporté dans ce mémoire que l'étude du couple $[Fe(NO)_2Cl]_2$ +$Ni(CO)_4$.

L'influence sur la vitesse initiale de cyclodimérisation de l'isoprène des paramètres suivants : masse catalytique, concentration en réducteur, et en $[Fe(NO)_2Cl]_2$, température, dilution, nature du solvant et du réducteur, a été entreprise.

4.1.1. La masse catalytique

Les travaux réalisés permettent de constater que la vitesse V_o est une fonction croissante de la concentration en espèce active (figure III).

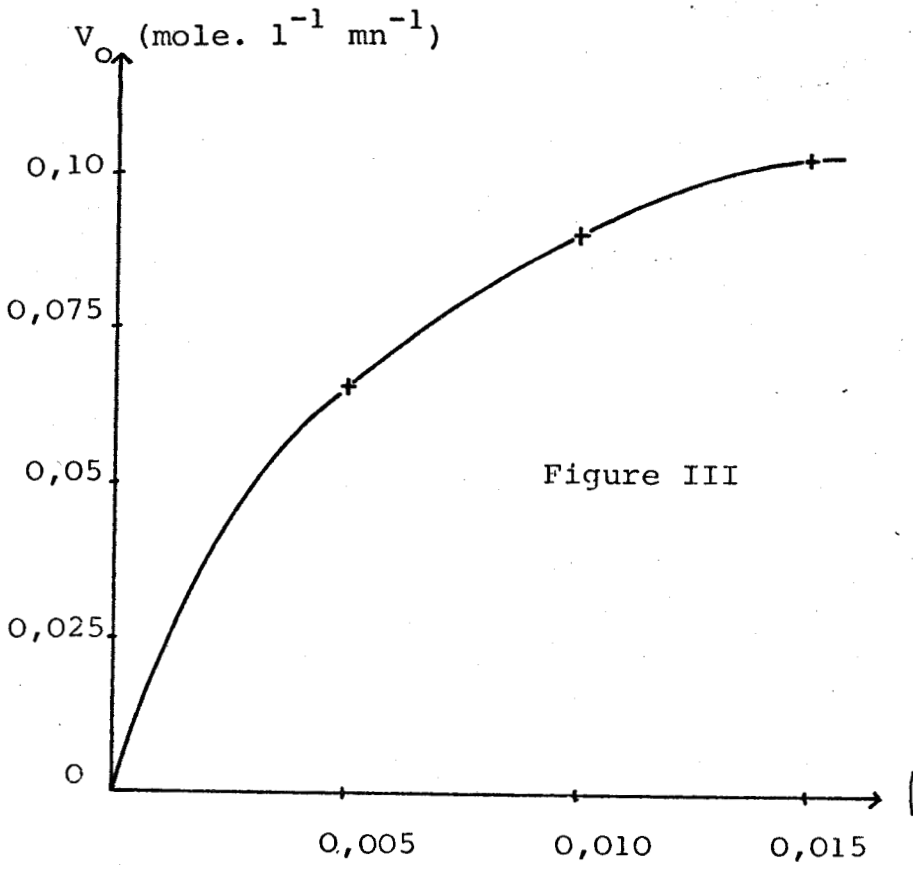


Figure III

Conditions expérimentales:

Isoprène : 20 cm^3

Solvant : 20 cm^3 diglyme

Température : 70°C

$\frac{[Fe(NO)_2Cl]_2}{[Ni(CO)_4]} = 0,5$

4.1.2. La concentration en réducteur

Nous avons ensuite fait varier la concentration en $Ni(CO)_4$ tout en maintenant les autres paramètres constants et constaté que V_o augmente lorsque $Ni(CO)_4$ croît. (figure IV).

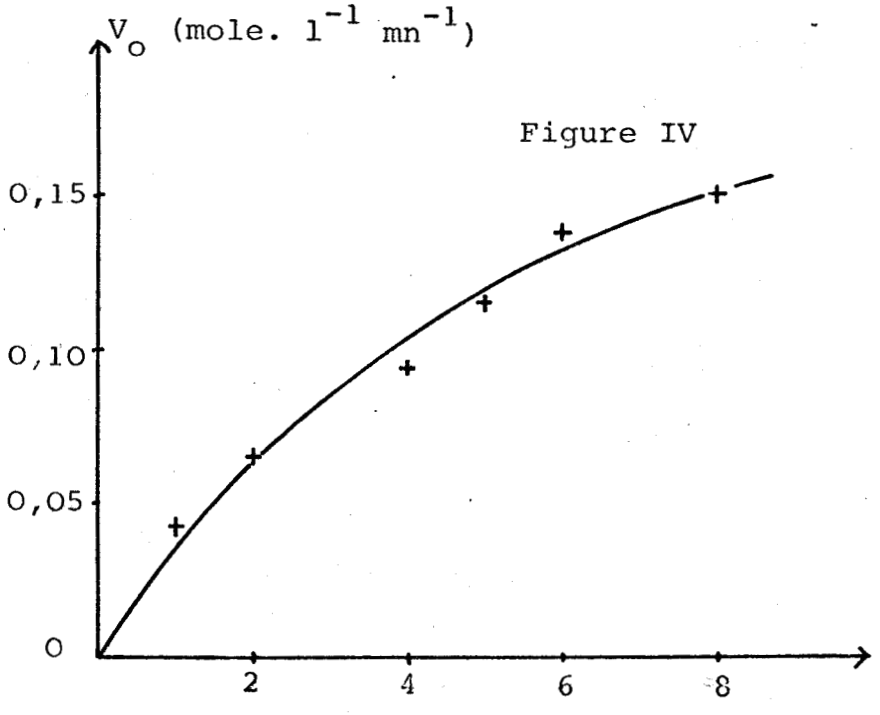


Figure IV

Conditions expérimentales :

Isoprène : 20 cm^3

Solvant : 20 cm^3 diglyme

Température : 70°C

$[Fe(NO)_2Cl]_2$: $5x10^{-3}$ mole/l

BUS LILLE

4.1.3. La quantité de $[Fe(NO)_2Cl]_2$

Ainsi que le montre la figure V, la vitesse V_o diminue sensiblement lorsque la concentration en $[Fe(NO)_2Cl]_2$ croît.

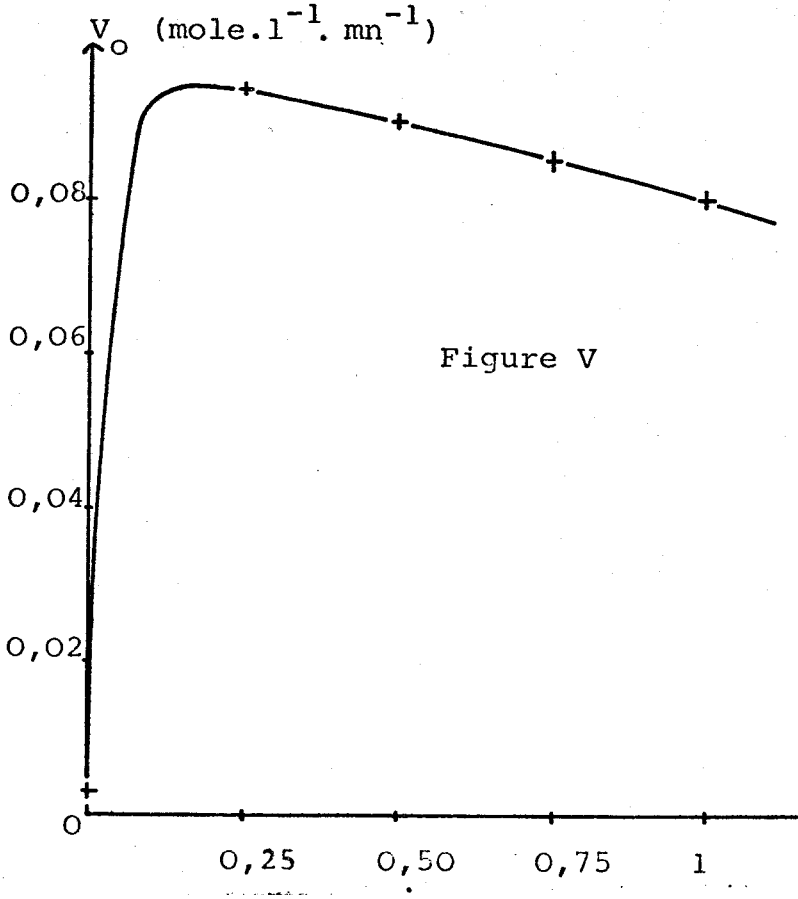


Figure V

Conditions expérimentales :

Isoprène : 20 cm^3

Solvant : 20 cm^3 diglyme

Température : 70°C

$[Ni(CO)_4]$:

2×10^{-2} mole/l

4.1.4. La température

La vitesse initiale de cyclodimérisation augmente avec la température (figure VI). Le graphe d'Arrhénius $Ln V_o = f\ (\frac{1}{T})$ (figure VII) permet d'obtenir l'énergie d'activation apparente de la réaction. Celle-ci est voisine de 19,5 kcal/mole, quel que soit le réducteur utilisé.

On peut donc prévoir par extrapolation de cette courbe que le système précité ne sera pratiquement pas actif à la température ambiante. L'expérience l'a d'ailleurs confirmé.

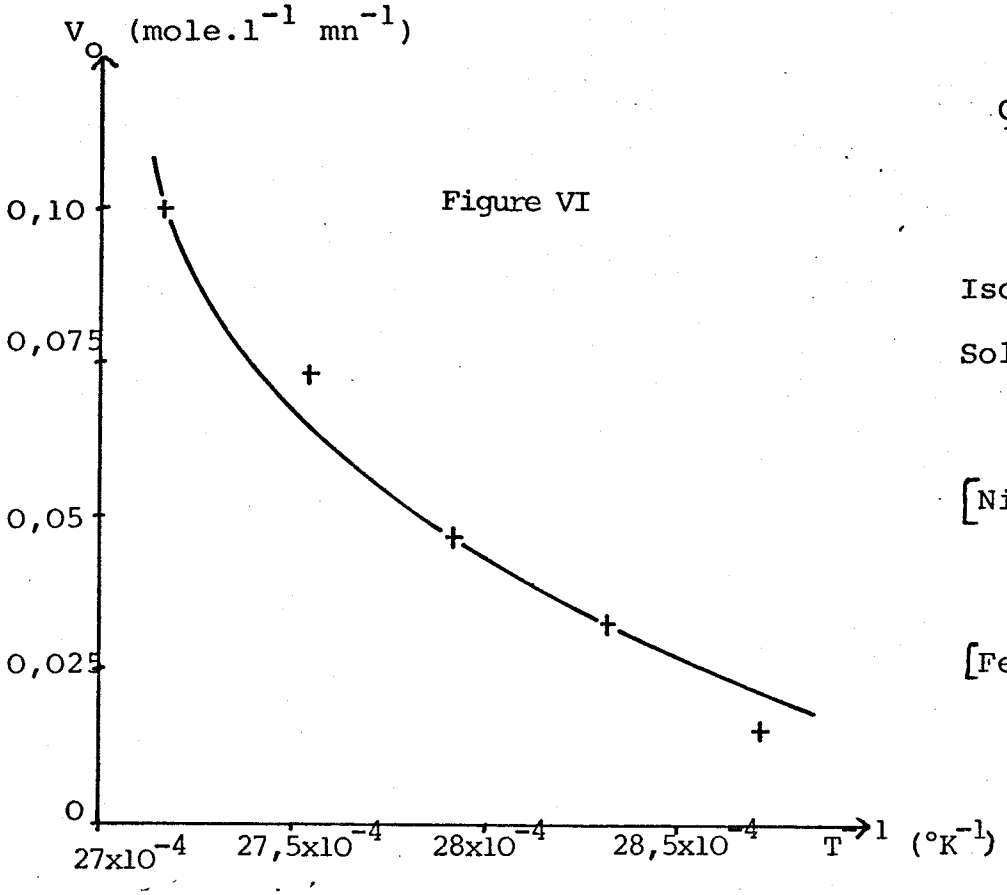


Figure VI

Conditions expérimentales:

Isoprène : 20 cm^3

Solvant : 20 cm^3 diglyme

$[Ni(CO)_4]$: 10^{-2} mole/l

$[Fe(NO)_2Cl]_2$: $5\ 10^{-3}$ mole/l

$65 < T < 80°C$

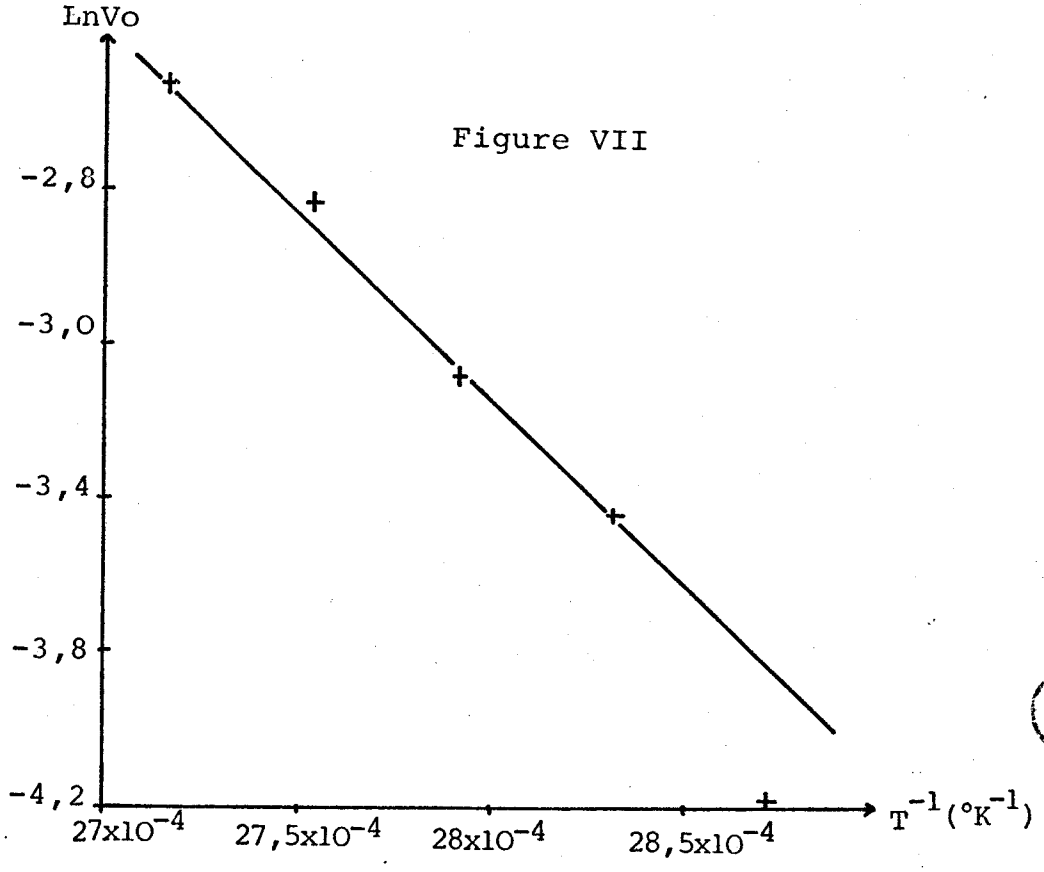


Figure VII

BNS LILLE

4.1.5. La dilution

L'influence de la dilution est matérialisée par la figure VIII.

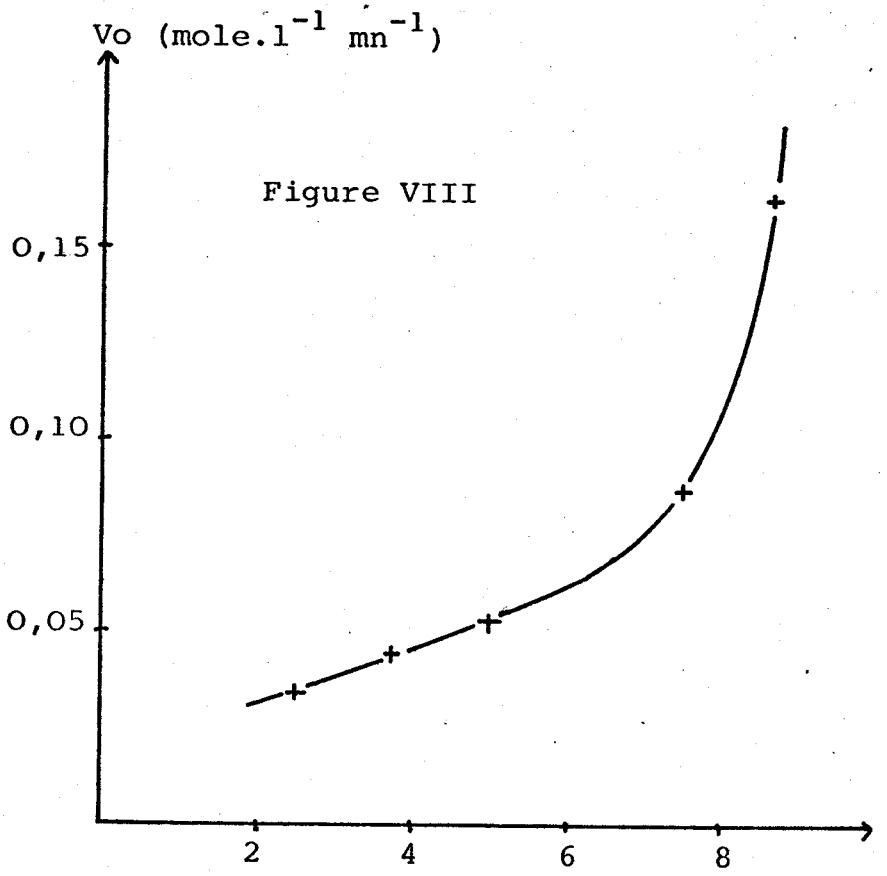


Figure VIII

Conditions expérimentales :

Volume total : 40 cm^3

Solvant : diglyme

$[Ni(CO)_4] = 10^{-2}$ mole/l

$[Fe(NO)_2Cl]_2 = 5 \times 10^{-3}$ mole/l

Température : 70°C

4.1.6. La nature du solvant

Des essais de solvants effectués avec les systèmes $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $M(CO)_n$ permettent d'affirmer que l'emploi de solvant polaire accélère la réaction. Un doublement de la vitesse initiale est ainsi constaté lorsque l'on remplace le toluène par du diglyme.

4.1.7. La nature du réducteur

Dans un domaine de température voisin de 80°C, le couple catalytique $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(CO)_4$ se révèle environ trois fois plus performant que son homologue $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Fe(CO)_5$ (tableau V).

Tableau V : Comparaison des activités de $Ni(CO)_4$ et $Fe(CO)_5$

T°C	v_o ($Ni(CO)_4$) (mole l^{-1}. mn^{-1})	v_o ($Fe(CO)_5$) (mole. l^{-1}. mn^{-1})
75	47×10^{-3}	12×10^{-3}
80	82×10^{-3}	26×10^{-3}

Conditions expérimentales :

Isoprène : 20 cm^3 [réducteur] : 5×10^{-3} mole/l

Solvant : 20 cm^3 diglyme $[Fe(NO)_2Cl]_2$: $2,5 \times 10^{-3}$ mole/l

4.1.8. Interprétation : formation de l'espèce active catalytique

Puisque les propriétés réductrices de $Fe(CO)_5$ et $Ni(CO)_4$ n'apparaissent qu'à des températures supérieures à 60°C, domaine de labilité d'une ou plusieurs molécules d'oxyde de carbone, force est d'admettre que l'intermédiaire catalytique responsable de la cyclodimérisation des diènes conjugués sera engendrée par une réaction d'oxydoréduction entre le dimère du chlorure de dinitrosylfer et une espèce métallique carbonylée insaturée.

$$Fe_I + Ni_o \longrightarrow Fe_o + Ni_I$$
$$(Fe_{-I} + Ni_o \longrightarrow Fe_{-II} + Ni_I)$$

Si l'espèce "$Fe(NO)_2$" à 14 électrons, isostère de $Ni(P\emptyset_3)(CO)$ proposée par Wilke, est l'entité recherchée(*), sa formation pourrait s'expliquer par la suite de réactions :

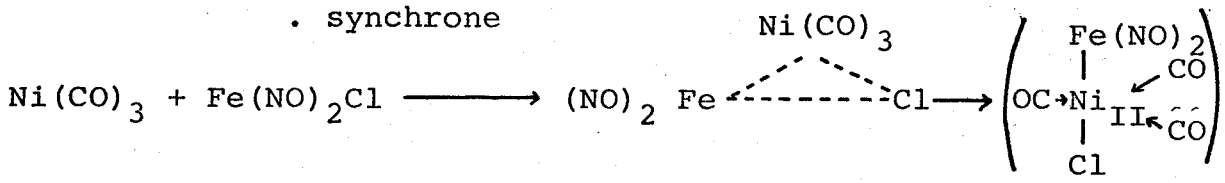
(*) Hypothèse probable puisque Tkatchenko a montré que, par action de $P\emptyset_3$ dans le milieu réactionnel, il est possible d'isoler le complexe $Fe(NO)_2(P\emptyset_3)_2$ (26).

- Décomposition thermique du métal carbonyle[27]

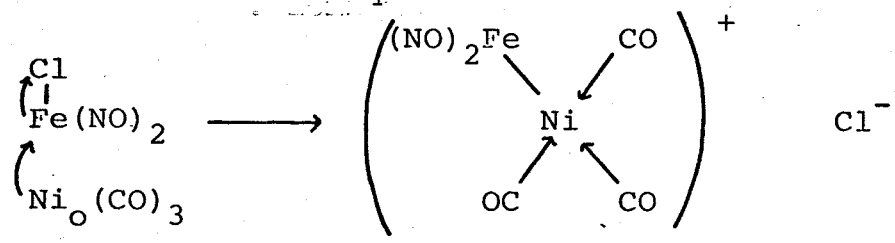
$$Ni(CO)_4 \xrightleftharpoons{\sim CO} Ni(CO)_3 \xrightleftharpoons{\sim CO} Ni(CO)_2 \xrightarrow[[Ni]]{\sim 2CO} Ni \searrow$$

- Addition oxydante synchrone ou ionique de $Fe(NO)_2Cl$

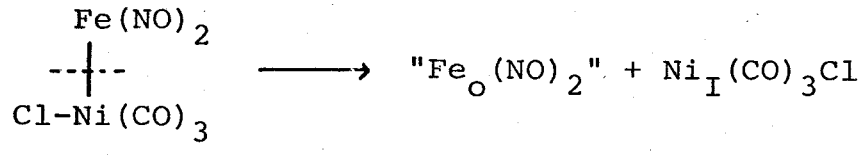
. synchrone



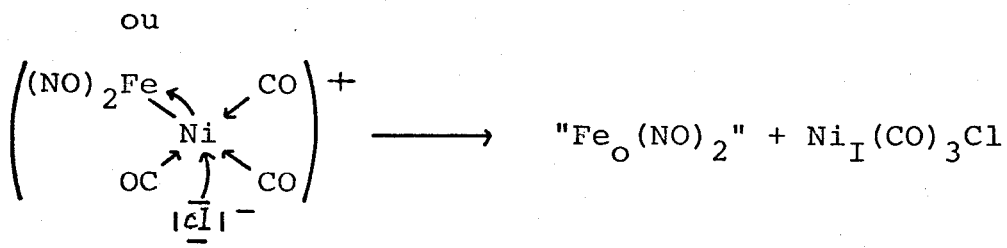
. ionique



. Rupture de la liaison métal-métal



ou



. Dismutation de $Ni(CO)_3Cl$

$$Ni(CO)_3Cl \longrightarrow 1/2\ Ni \searrow + 1/2\ NiCl_2 + 3\ CO \nearrow$$

Les meilleurs résultats obtenus par l'emploi de solvants polaires rendent plus plausible un mécanisme ionique ; l'utilisation bénéfique d'un excès de réducteur plaidant en faveur d'une addition oxydante équilibrée.

Par ailleurs, la plus grande activité cyclodimérisante du couple (Fe-Ni) vis à vis de son homologue (Fe-Fe) peut s'expliquer par le fait que la liaison $(CO)_3Ni-CO$ est plus fragile

que $(CO)_4Fe\text{-}CO$, comme l'a affirmé Basolo[27].

Quant à la diminution de vitesse observée lors de l'augmentation de la concentration en dichlorotétranitrosyldifer, seule une recombinaison entre espèces actives peut éventuellement l'expliquer.

4.2. $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + bis (cyclooctadiène-1,5) nickel

Sauf indication contraire, les taux de conversion correspondent à des temps de séjour d'une demi-heure.

4.2.1. La température

La figure IX montre clairement que le taux de conversion passe par un maximum situé au voisinage de 13°C.

Cette température sera toujours utilisée par la suite.

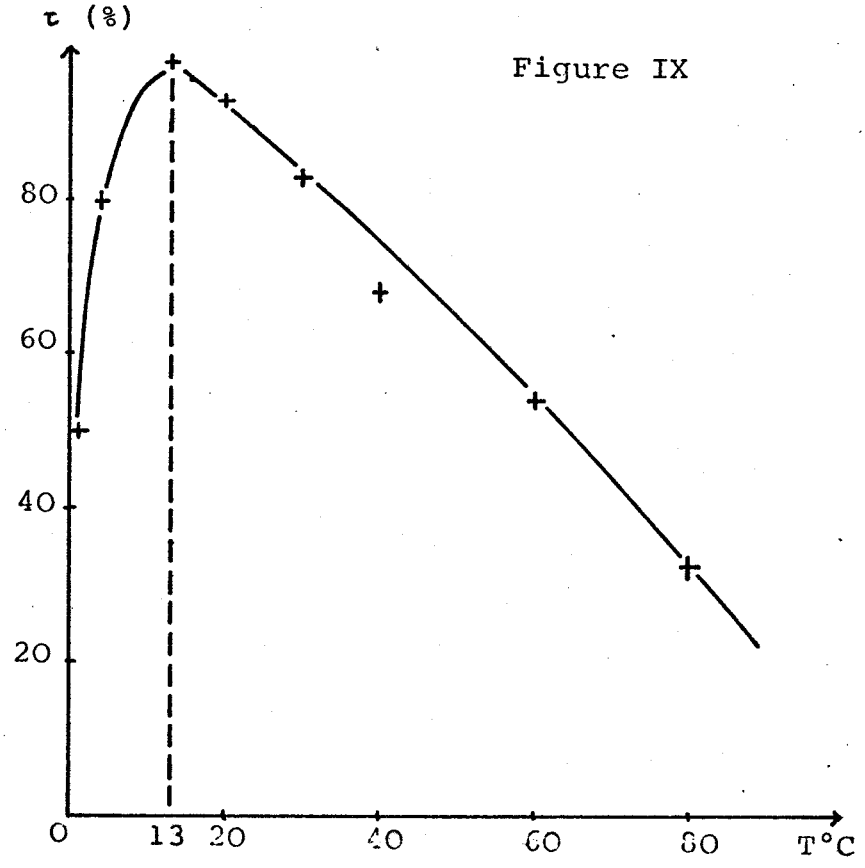


Figure IX

Conditions expérimentales :

isoprène : 20 cm^3

solvant :

20 cm^3 toluène

$[Fe(NO)_2Cl]_2$:

14×10^{-3} mole/l

$Ni(COD\text{-}1,5)_2$:

28×10^{-3} mole/l

Temps de séjour :

3 heures

4.2.2. La quantité de réducteur[28]

Les essais effectués sans solvant à 13°C indiquent que l'activité catalytique est optimale lorsque $\frac{[Fe(NO)_2Cl]_2}{Ni(COD\text{-}1,5)_2}$ est voisin de 0,5, ainsi que le montre la figure X.

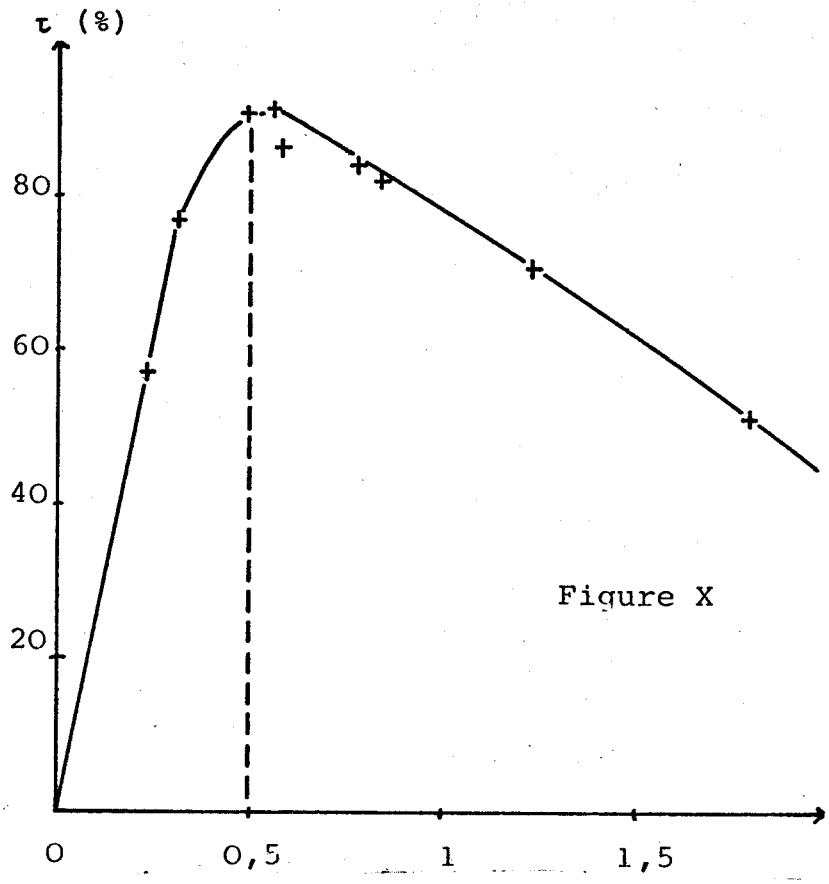


Figure X

Conditions expérimentales :

isoprène : 20 cm^3

$[Fe(NO)_2Cl]_2$: 3×10^{-2} mole/l

Température : 13°C

4.2.3. La concentration en espèce active

Cette étude a été faite en gardant le rapport $\frac{[Fe(NO)_2Cl]_2}{Ni(COD\text{-}1,5)_2}$ égal à 0,5, par :

- variation des masse de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ et $Ni(COD\text{-}1,5)_2$, à volume constant
- ou diminution de la concentration en catalyseur par augmentation du volume d'isoprène

La similitude des courbes obtenues (figure XI) tend à prouver que la cyclodimérisation de l'isoprène est catalysée par une entité active soluble dans le milieu réactionnel.

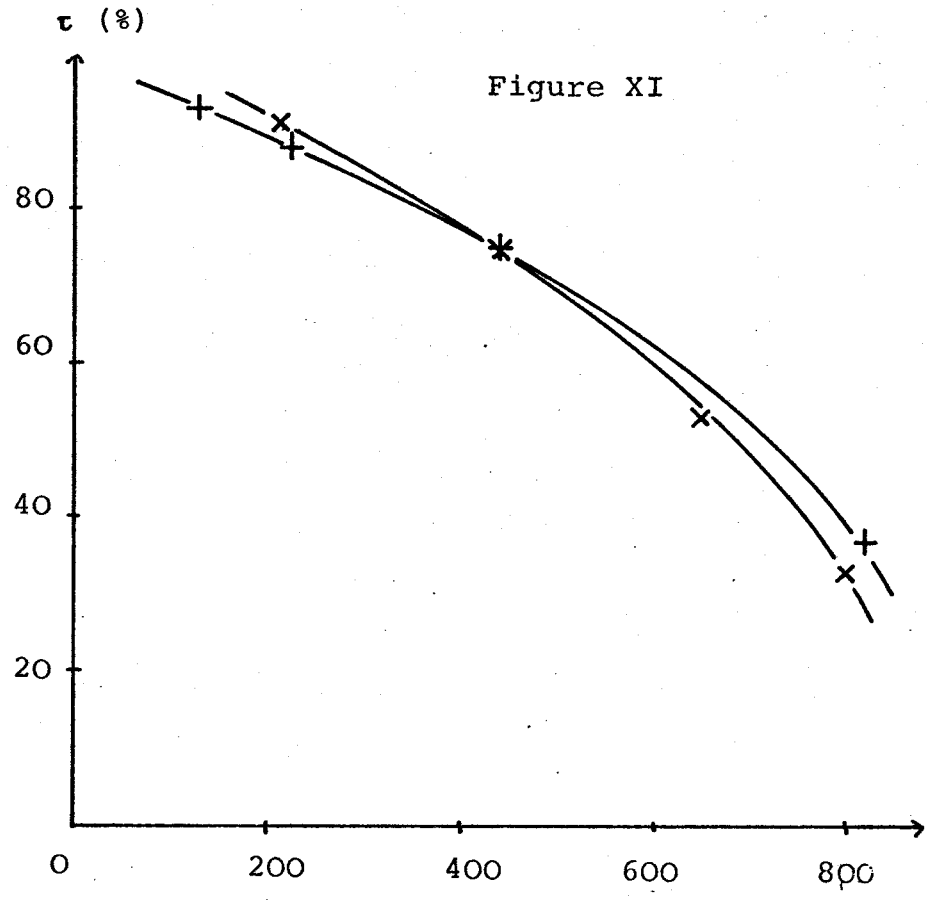


Figure XI

Conditions expérimentales:

+ volume d'isoprène constant, égal à 20 cm^3

x masse de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ constante, égale à 350 mg

Température : 13°C

4.2.4. Le temps de séjour

L'allure de la courbe $\tau = f(t)$ (figure XII) montre que la réaction de cyclodimérisation est totale.

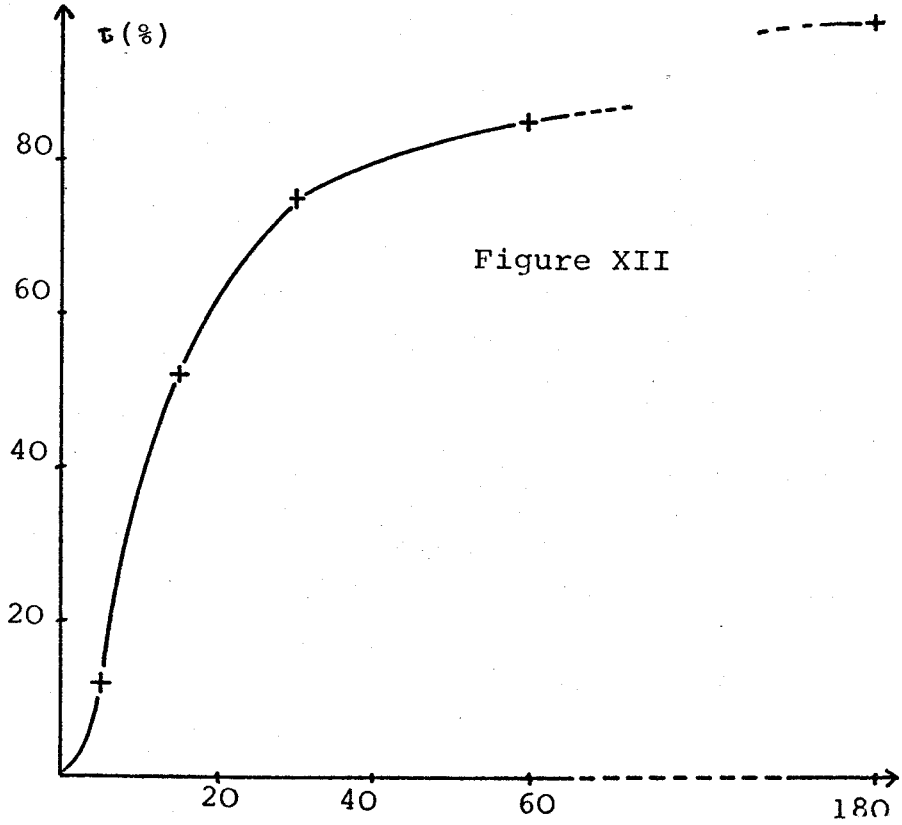


Figure XII

Conditions expérimentales :

isoprène : 20 cm^3

$[Fe(NO)_2Cl]_2$: 25×10^{-3} mole/l

$[Ni(COD\text{-}1,5)_2]$: 5×10^{-2} mole/l

Température : 13°C

BUS LILLE

4.2.5. La dilution

L'influence de la concentration en diène est analogue à celle observée lors de catalyse à l'aide des couples $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $M(CO)_n$ (paragraphe 4.1.5.)

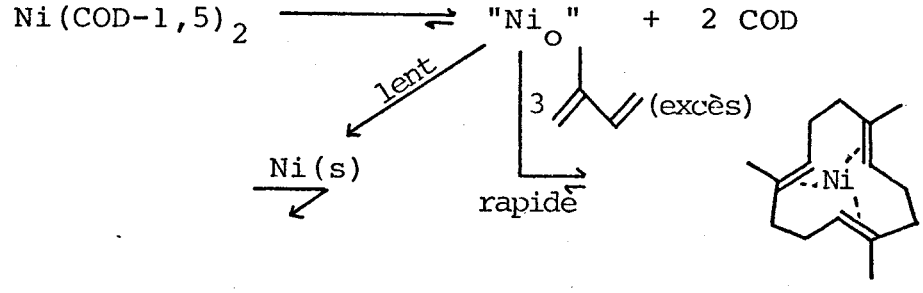
4.2.6. Interprétation : formation de l'espèce active catalytique

Compte tenu :

- qu'en l'absence de diène, une suspension de bis (cyclooctadiène-1,5) nickel dans le toluène libère, à la température ambiante, du cyclooctadiène détectable par chromatographie en phase gazeuse et précipite du nickel métallique

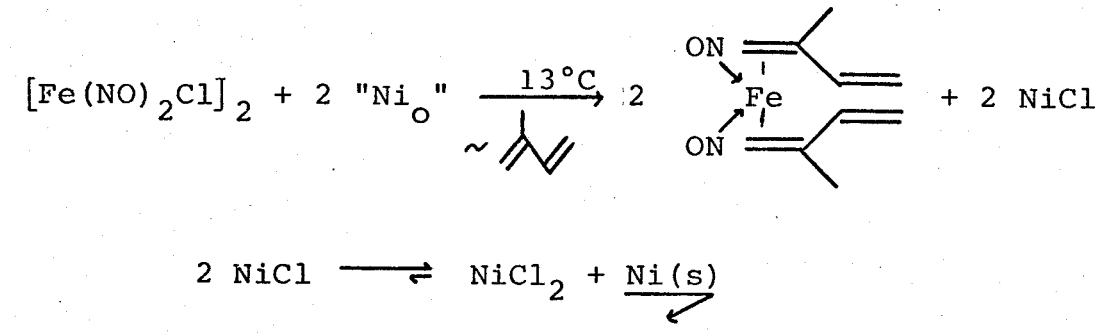
- que l'addition d'isoprène au $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ provoque l'apparition d'une coloration rouge sang caractéristique de la formation d'un complexe $Ni(h^6 - C_{15}H_{21})$ (4) (5) (6).

Il est probable que l'espèce réductrice de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ soit du nickel zéro stabilisé par la présence de diène :



Le taux de conversion optimum observé à 13°C correspond probablement à un maximum de concentration en "Ni_o", une température supérieure risquant de favoriser la précipitation de nickel métallique inactif. L'emploi, comme réducteur, de la poudre de nickel conduit en effet à la température ambiante, à des taux de transformation qui n'excèdent jamais 10 %, quel que soit le temps de séjour.

Une réaction d'oxydo réduction donne ensuite naissance à l'entité catalytique "fer dinitrosyle".



$$2\ NiCl \rightleftharpoons NiCl_2 + \underline{Ni(s)}$$

La mise en évidence analytique de chlorure de nickel II et de nickel métallique étayent cette hypothèse.

Comme les meilleurs résultats sont obtenus avec le rapport $\frac{[Fe(NO)_2Cl]_2}{Ni(COD\text{-}1,5)_2} = 0,5$ (figure X), la réaction :

$$1/2\ [Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(COD\text{-}1,5)_2 \longrightarrow "Fe(NO)_2"$$

apparait irréversible.

Cependant, dans l'état actuel de nos travaux, il est difficile d'interpréter le fait que la vitesse de cyclodimérisation diminue en présence d'un excès de $Ni(COD\text{-}1,5)_2$.

L'enregistrement potentiométrique de la réaction d'oxydo-réduction permet également de conclure que cette réaction est rapide puisque, dans les conditions expérimentales généralement utilisées, le potentiel diminue rapidement dès la mise en présence des réactifs, se stabilise au bout de 5 minutes, et reste finalement stationnaire.

4.3. Conclusion

La réduction du dichlorotétranitrosyldifer par les métaux carbonyles ou par le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel conduit certainement à la même entité catalytique.

Cependant, le couple $[Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(CO)_4$ est inactif à la température ambiante, car l'activité réductrice du nickel carbonyle n'est sensible qu'au dessus de 60°C. La formation de l'espèce active nécessite de plus un excès de $Ni(CO)_4$, puisque la réaction d'oxydo-réduction génératrice de "$Fe(NO)_2$" semble être équilibrée.

Le couple $\left[Fe(NO)_2Cl\right]_2$ + $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ est, quant à lui actif dès la température ambiante et présente une activité catalytique maximale lorsque les deux partenaires sont en proportions stoechiométriques.

A la vue de ces résultats, il ne fait aucun doute que le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel est un réducteur du dimère du chlorure de dinitrosylfer beaucoup plus performant que les métaux carbonyles d'autant que sa faible tension de vapeur rend son utilisation moins dangereuse que $Ni(CO)_4$ ou $Fe(CO)_5$.

Quoique le coût de sa synthèse n'ait pas encore été définitivement fixé, il fait actuellement l'objet d'une étude approfondie de la part de la Société CDF Chimie en vue d'une éventuelle utilisation industrielle sur les plateformes pétrolières de Carling et de Dunkerque.

5. INTERPRETATION DE LA FORMATION DES CYCLODIMERES

5.1. Cyclodimérisation de l'isoprène

5.1.1. Etude du cycle catalytique

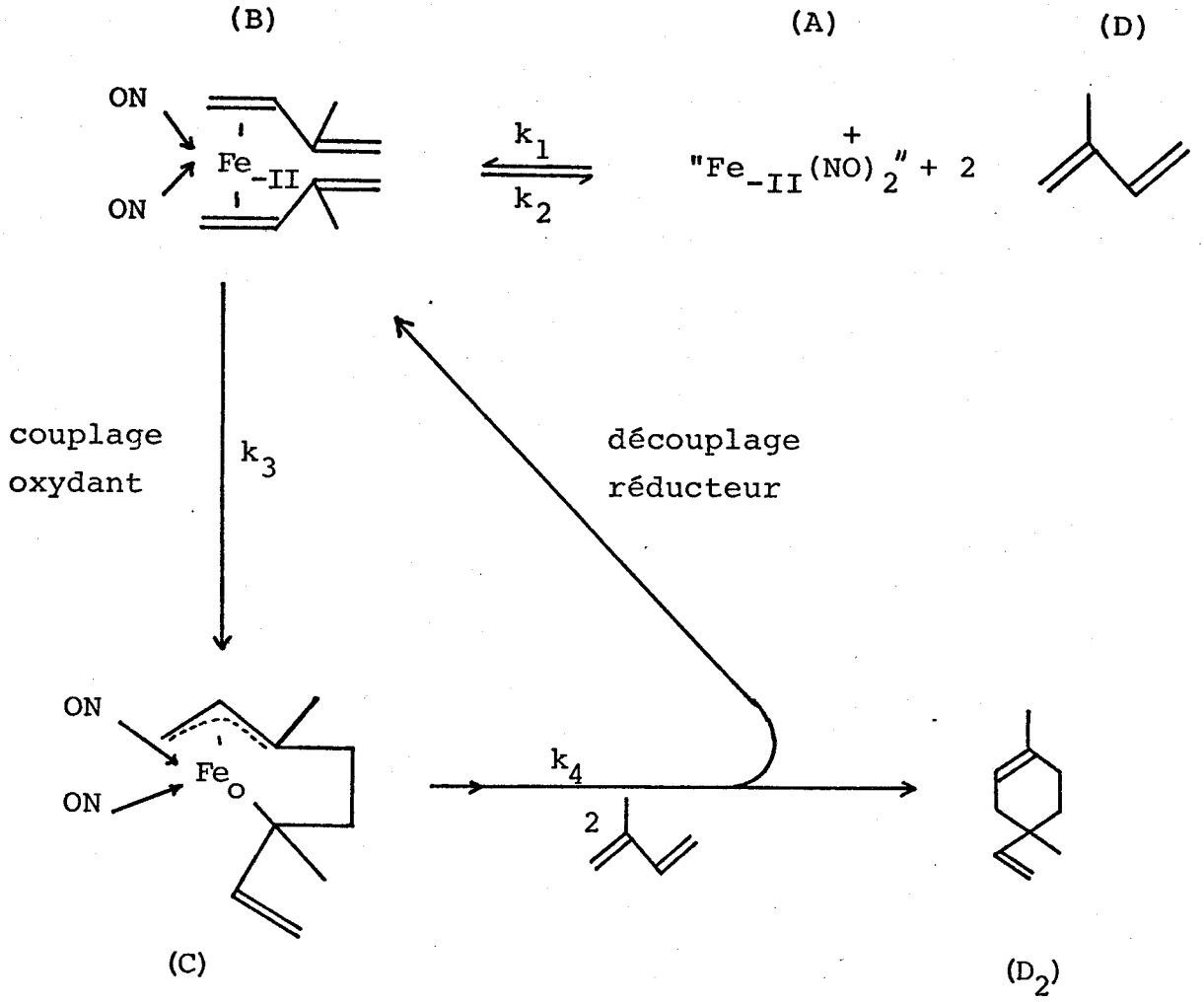
La réaction de réduction de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ par $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ étant rapide et pratiquement quantitative, une étude cinétique très sommaire s'est avérée possible.

Une fois l'espèce "$Fe(NO)_2$" formée, celle-ci est provisoirement stabilisée par deux molécules de diène et donne ensuite lieu, par couplage oxydant, à la formation de la chaîne C_8 coordinée au métal par une liaison π-allyle et une σ . Par action du diène, elle est finalement régénérée par découplage réducteur, et les cyclodimères apparaissent, le cycle catalytique pouvant ensuite se poursuivre.

Puisqu'expérimentalement, la composition du catalysat est indépendante du taux de transformation de l'isoprène, la formation des quatre cyclodimères apparaît comme étant issue de réactions parallèles, globalement irréversibles (*)

(*) Nous n'avons en effet jamais pu obtenir en présence du système catalytique le monomère, ni d'isomères en $C_{10}H_{16}$ à partir de l'un des cyclodimères purs.

La formation de l'un d'entre eux peut donc être schématisée comme suit :



Cinétiquement, on pourrait donc avoir :

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2 [B] - k_1 [A] [D]^2$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \left(k_1 [A] + k_4 [C]\right)[D]^2 - (k_2 + k_3)[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3 [B] - k_4 [C] [D]^2$$

$$\frac{d[D_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} = k_4 [C] [D]^2$$

BUS LILLE

Si l'on suppose que l'étape de stabilisation de l'espèce active est un équilibre rapide et que l'étape de découplage réducteur est une réaction lente, il est alors possible d'appliquer le principe de l'état pseudo-stationnaire aux espèces A, B et C :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 0$$

d'où

$$\begin{cases} k_1 [A] [D]^2 = k_2 [B] \\ k_3 [B] = k_4 [C] [D]^2 \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} [B] = \dfrac{k_4}{k_3} [C] [D]^2 \\ [A] = \dfrac{k_2 k_4}{k_1 k_5} [C] \end{cases}$$

La réaction d'oxydoréduction étant totale, $[Fe(NO)_2Cl]_2$ est quantitativement réduit au bout d'un temps t voisin de cinq minutes (cf. potentiométrie). Si l'on désigne par $[F]_o$ sa concentration initiale, la conservation de l'entité fer dinitrosyle s'exprime alors par :

$$[F]_o = [A] + [B] + [C] = \frac{k_1k_3 + k_2k_4 + k_1k_4 [D]^2}{k_1k_3} [C]$$

d'où $$[C] = \frac{k_1k_3 [F]_o}{k_1k_3 + k_2k_4 + k_1k_4 [D]^2}$$

et $$-\frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1k_3k_4 [F]_o [D]^2}{k_1k_3 + k_2k_4 + k_1k_4 [D]^2}$$

$$-\left[\frac{k_1k_3 + k_2k_1}{k_1k_3k_4 [D]^2} + \frac{1}{k_3} \right] d[D] = 2 [F]_o \, dt$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$([D]_o - [D]) \left[\left(\frac{1}{k_4} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \right) \times \frac{1}{[D]_o [D]} + \frac{1}{k_3} \right] = 2 [F]_o (t-t_o)$$

Deux constantes cinétiques ont pu être chiffrées à partir des trois points expérimentaux définis ci-dessous. D'après l'étude potentiométrique, ils correspondent tous à une réduction de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ supérieure à 90%.

$$[F]_o = 0{,}025 \text{ mole.l}^{-1}$$

$$\begin{cases} t_o = 300s \\ [D]_o = 8{,}93 \text{ moles.l}^{-1} \end{cases} \quad \begin{cases} t_1 = 900s \\ [D]_1 = 5{,}13 \text{ moles.l}^{-1} \end{cases} \quad \begin{cases} t_2 = 1800s \\ [D]_2 = 2{,}75 \text{ moles.l}^{-1} \end{cases}$$

On obtient le système :

$$\frac{1}{k_3} = 2{,}91 \text{ s} \quad \text{d'où } k_3 = 0{,}34 \text{ s}^{-1} \text{ à } 13°C$$

$$\frac{1}{k_4} + \frac{k_2}{k_1 k_3} = 228 \text{ s. mole}^{-2} \text{ l}^{-2}$$

$$\text{ou} \quad \frac{k_3}{k_4} + \frac{k_2}{k_1} = 77{,}5 \text{ mole}^2.\text{l}^2$$

$$\text{or} \quad \frac{k_2}{k_1} = K = \frac{[A][D]^2}{[B]} \text{ , constante de stabilité de l'espèce "Fe(NO)}_2\text{".}$$

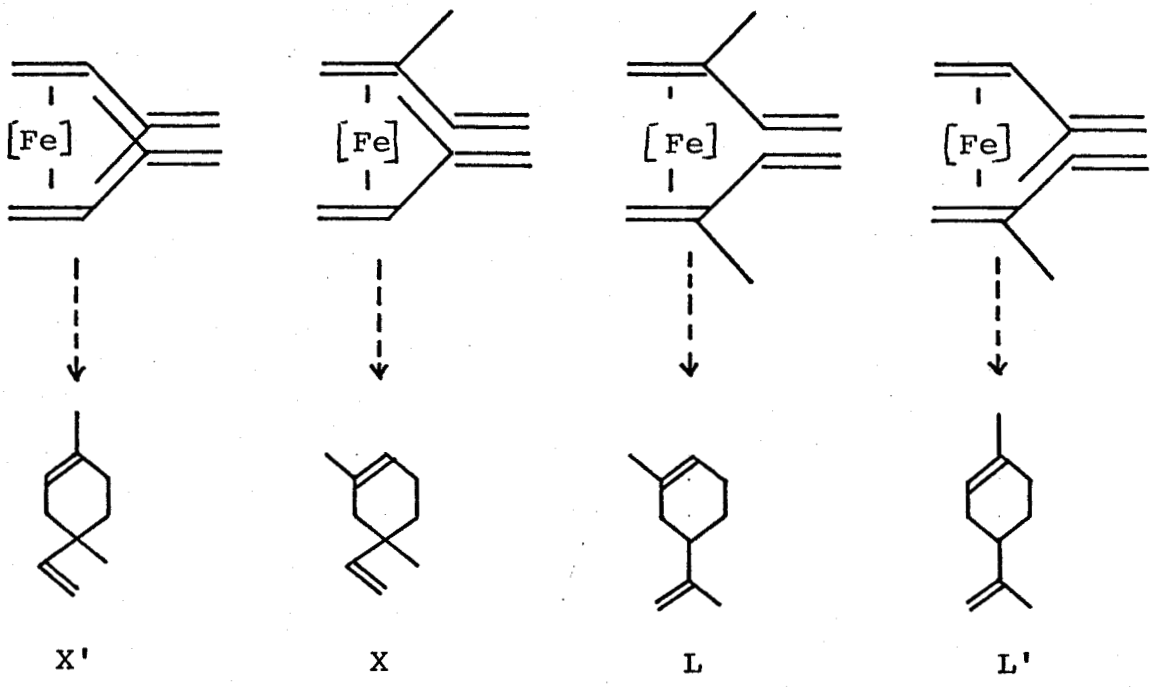
Vu le degré d'insaturation de cette entité, elle est certainement fugace et de ce fait très réactive, la constante K est donc probablement négligeable devant le rapport $\frac{k_3}{k_4}$, k_4 s'avère par suite calculable.

$$k_4 = 4{,}4 \times 10^{-3} \text{ l}^2. \text{ mole}^2. \text{ s}^{-1} \text{ à } 13°C$$

Les résultats numériques obtenus ne contredisent pas les hypothèses initialement avancées et permettent de penser que l'étape lente de la cyclodimérisation de l'isoprène est certainement la réaction de découplage réducteur.

5.1.2. Formation des cyclodimères de l'isoprène

Les quatre cyclodimères identifiés dans le catalysat s'expliquent par le fait que la coordination du diène donne lieu à la formation initiale de quatre complexes π-oléfiniques différents.



Des considérations stériques laissent à penser que leurs constantes d'équilibre de formation K^{-1} sont du même ordre de grandeur ; la teneur du catalysat en chaque cyclodimère dépendrait alors essentiellement de la constante de vitesse k_4 relative à la réaction de découplage réducteur. Il va de soit qu'une telle hypothèse devra faire l'objet d'un bon nombre de vérifications tendant à montrer son bien fondé.

5.2. Cyclodimérisations des pipérylènes

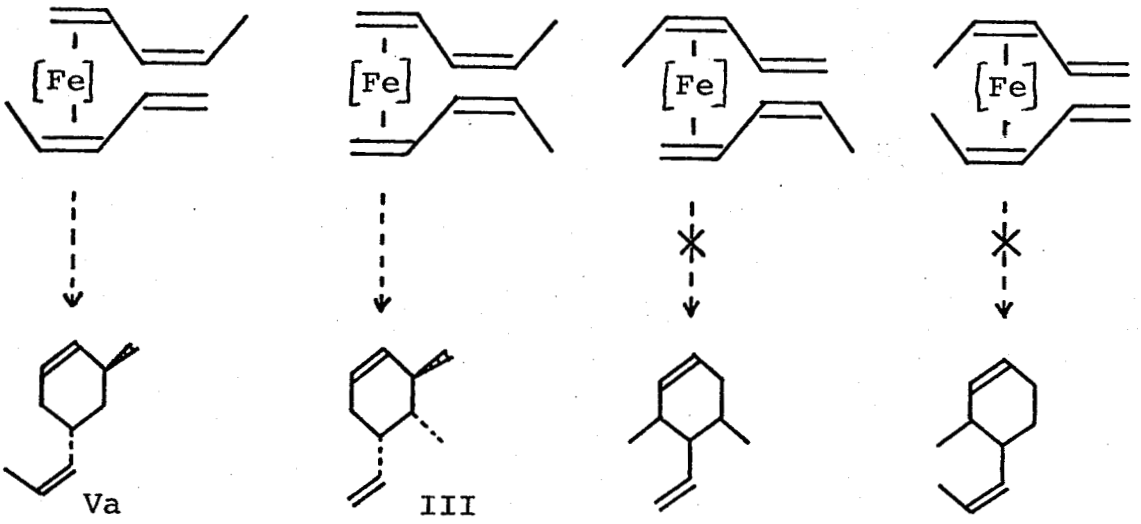
Elles ont été à la fois effectuées à partir de :

- pipérylène cis pur
- pipérylène trans pur
- d'un mélange de pipérylène (cis-trans 28/72)

5.2.1. Formation des cyclodimères : catalyse par $[Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(CO)_4$

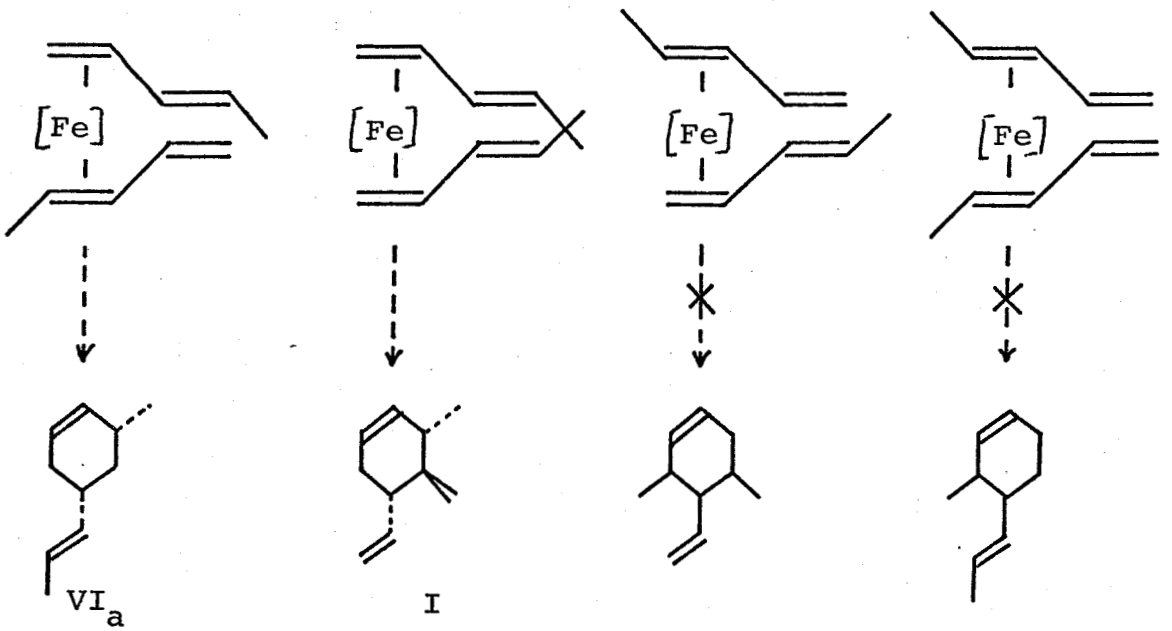
Le mécanisme proposé lors de la cyclodimérisation de l'isoprène peut être transposé aux pipérylènes ; les produits en $C_{10}H_{16}$ susceptibles d'être formés sont regroupés ci-dessous.

- A partir du pipérylène cis pur



Va (formé) — III (formé) — (non formé) — (non formé)

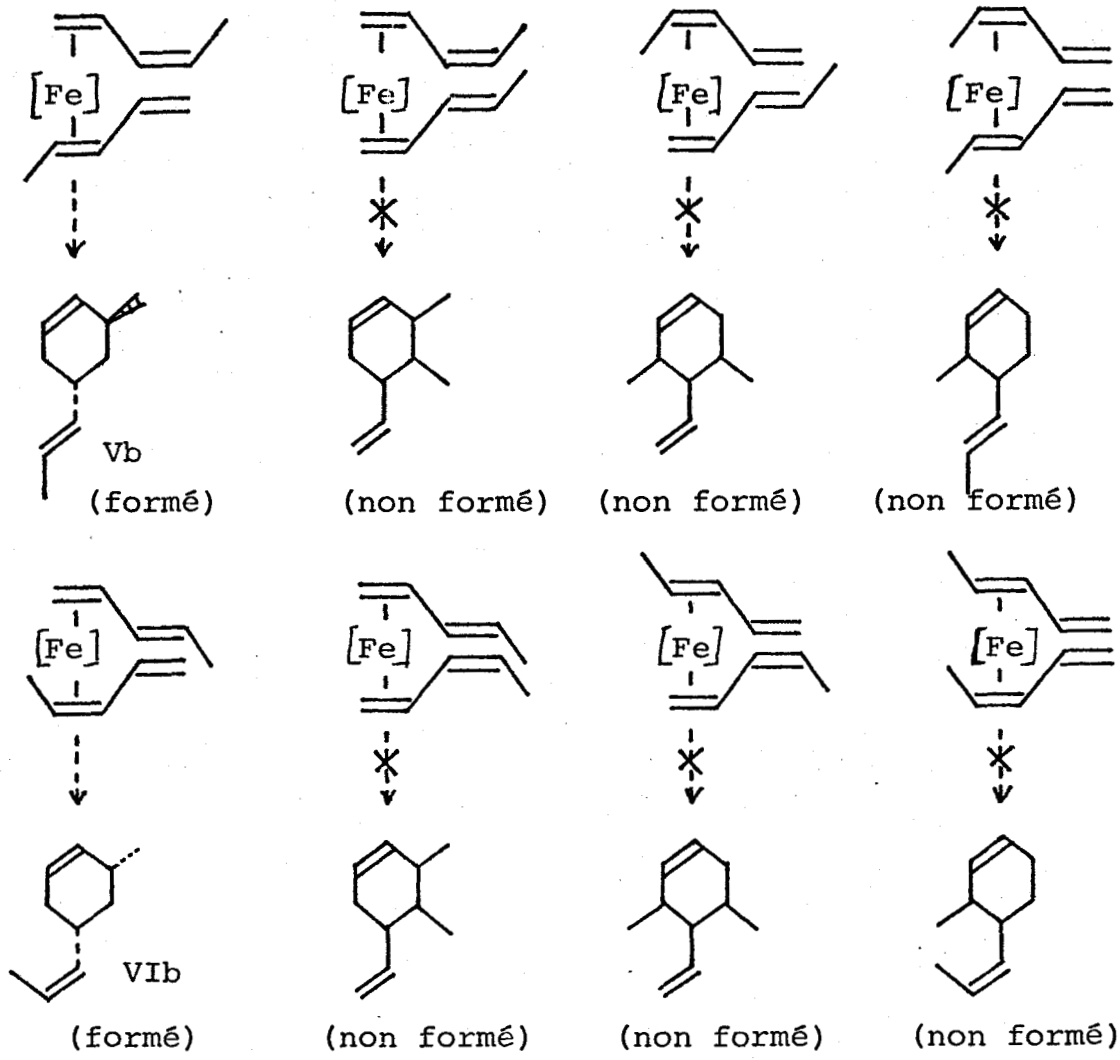
- A partir du pipérylène trans pur



VI_a (formé) — I (formé) — (non formé) — (non formé)

LILLE

- A partir d'un mélange de pipérylènes



5.2.2. Approche cinétique à 90°C

Dans le tableau VI sont consignées les vitesses initiales de formation des cyclodimères obtenus à 90°C lors des catalyses par $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(CO)_4$ à partir :

- de pipérylène cis pur $[C]_o$ = 10 moles/l
- de pipérylène trans pur $[T]_o$ = 10 moles/l
- d'un mélange de pipérylènes $[C]_o$ = 2,8 moles/l $[T]_o$ = 7,2moles/l

Tableau VI : Vitesses initiales V_o (en mole/l.mn) de formation des cyclodimères

V_o de — Monomère initial	Cis + trans	Cis pur	Trans pur
I	0,35	0	0,83
III	0,20	1,94	0
V_a	1,14	2,21	0
V_b		0	0
VI_a	3,78	0	4,31
VI_b		0	0

BUS LILLE

Si k et k' désignent respectivement les constantes de vitesse de formation des produits d'association cis + cis ou trans + trans et cis + trans ; on aura :

- Lors des associations trans + trans

$$V_{oI} = k_1 [T]_o^2 = 100\, k_I = 0,83.10^{-3} \quad \text{d'où } k_I = 8,3.10^{-6} \text{ l/mole.mn}$$

- Lors des associations cis + cis

$$V_{oIII} = k_{III} [C]_o^2 = 100\, k_{III} = 4,31.10^{-3} \rightarrow k_{III} = 19,4.10^{-6} \text{ l/mole.mn}$$

- Lors des associations cis + trans

$$V_{oI} = k_1 [T]_o^2 + k'_I [T]_o [C]_o = 51,8\, k_I + 20,2\, k'_I = 0,35.10^{-3}$$

$$V_{oIII} = k_{III} [C]_o^2 + k'_{III} [T]_o [C]_o = 7,8\, k_{III} + 20,2\, k'_{III} = 0,20.10^{-3}$$

d'où $k'_I = 0$ et $k'_{III} = 2,4.10^{-6}$ mole/l.mn

entraînant $k'_1 << k_I$ et $k'_{III} << k_{III}$

Lors de la cyclodimérisation croisée des pipérylènes cis-trans, les diènes I et III sont donc respectivement les adduits du trans et cis pipérylènes purs. Cette constatation quoiqu'apparemment évidente nous conforte quant à la plausibilité du mécanisme avancé. On supposera donc ensuite que les diènes Va et VIa ne prennent naissance qu'à partir des pipérylènes cis et trans purs et que Vb et VIb ne sont issus que des associations cis-trans.

Ceci étant posé, on aura donc :

- à partir du pipérylène cis pur :

$$V_{o_{Va}} = k_{Va} \; [C]_o^2 = 100\, k_{Va} = 2{,}21.10^{-3}$$

- à partir du pipérylène trans pur :

$$V_{o_{VIa}} = k_{VIa} \; [T]_o^2 = 100\, k_{VIa} = 4{,}31.10^{-3}$$

- à partir du mélange cis-trans :

$$V'_{o_V} = V'_{o_{Va}} + V'_{o_{Vb}} = k_{Va} \; [C]_o^2 + k'_{Vb} \; [T]_o \; [C]_o$$

$$1{,}14.10^{-3} = 7{,}8\, k_{Va} + 20{,}2\, k'_{Vb}$$

$$V'_{o_{VI}} = V'_{o_{VIa}} + V'_{o_{VIb}} = k_{VIa} \; [T]_o^2 + k'_{VIb} \; [T]_o \; [C]_o$$

$$3{,}78.10^{-3} = 51{,}8\, k_{VIa} + 20{,}2\, k'_{VIb}$$

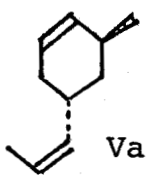
De cet ensemble d'égalités, on déduit la valeur (en mole/l.mn) des constantes de vitesse. A savoir :

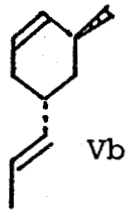
$$k_{Va} = 2{,}21.10^{-5} \qquad k'_{Vb} = 4{,}79.10^{-5} \qquad \frac{k'_{Vb}}{k_{Va}} = 2{,}10$$

$$k_{VIa} = 4{,}31.10^{-5} \qquad k'_{VIb} = 7{,}67.10^{-5} \qquad \frac{k'_{VIb}}{k_{VIa}} = 1{,}80$$

La composition des fractions V et VI provenant de la cyclodimérisation croisée est ainsi calculable

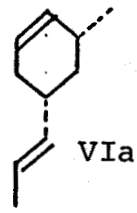
$$V \begin{cases} Va = 32{,}3\ \% \\ Vb = 67{,}7\% \end{cases} \qquad VI \begin{cases} VIa = 35{,}7\% \\ VIb = 64{,}3\% \end{cases}$$

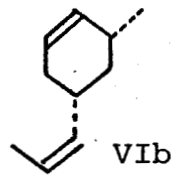

Va


Vb

inséparables par CPV

V


VIa


VIb

inséparables par CPV

VI

La composition du cyclodimérisat exprimée dans le tableau II (p. 20) peut donc être reprise et détaillée comme suit :

Tableau VII : Teneur relative en cyclodimère

Cyclodimère (%) / Temps de séjour (h)	I	III	Va	Vb	VIa	VIb
3 (τ = 11 %)	7	3,3	6	12,6	22,1	39,9
15 (τ = 35 %)	6,2	3,3	6,6	13,9	22,3	40,2

Conditions expérimentales : Diène (cis 28%, trans 72%)

$$\frac{\text{Diène}}{[Fe(NO)_2Cl]_2} = 200$$

$$\frac{Ni(CO)_4}{[Fe(NO)_2Cl]_2} = 2 \qquad \left([Fe(NO)_2Cl]_2\right)_o = 5 \times 10^{-2} \text{ mole/l, T=90°C}$$

5.2.3. Discussion des résultats

Compte tenu que l'entité "$Fe(NO)_2$" est :

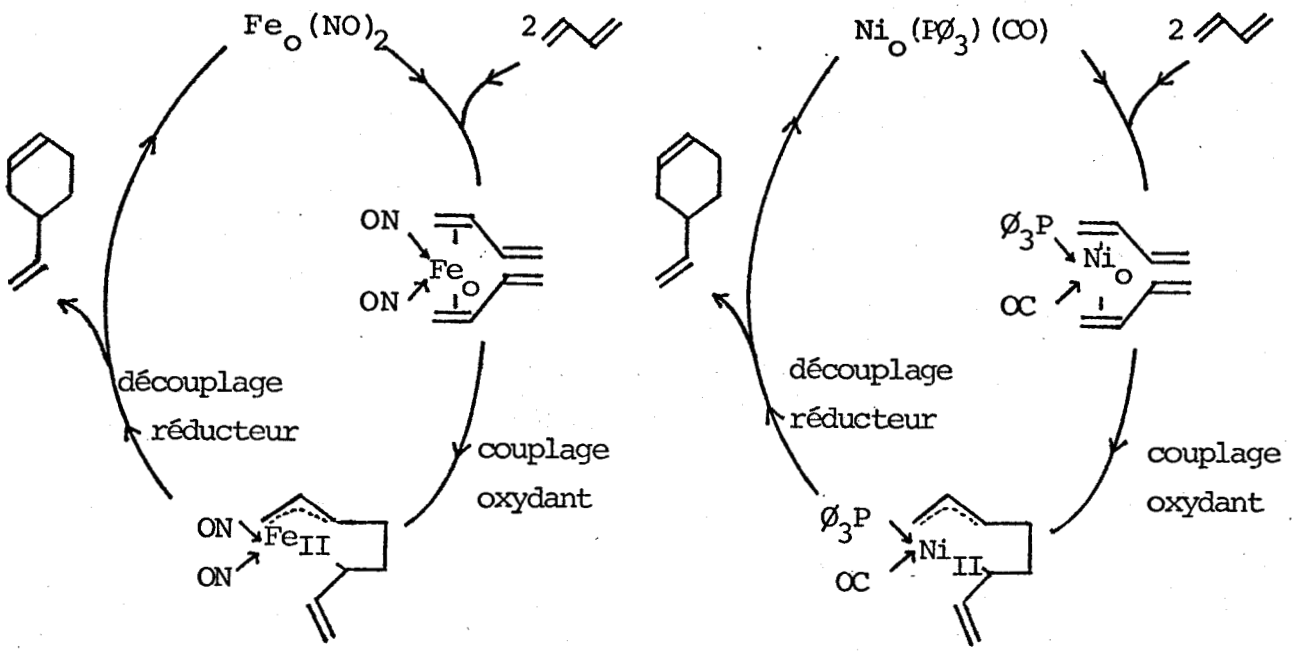
- supposée être responsable de la cyclodimérisation catalytique des diènes conjugués en dérivés cyclohexéniques

- isostère de $Ni_o(P\emptyset_3)(CO)$

$Fe_o(NO)_2 \leftrightarrow Fe_{-II}\ (NO^+)_2$ analogue à $Ni_o\ (P\emptyset_3)\ (CO)$

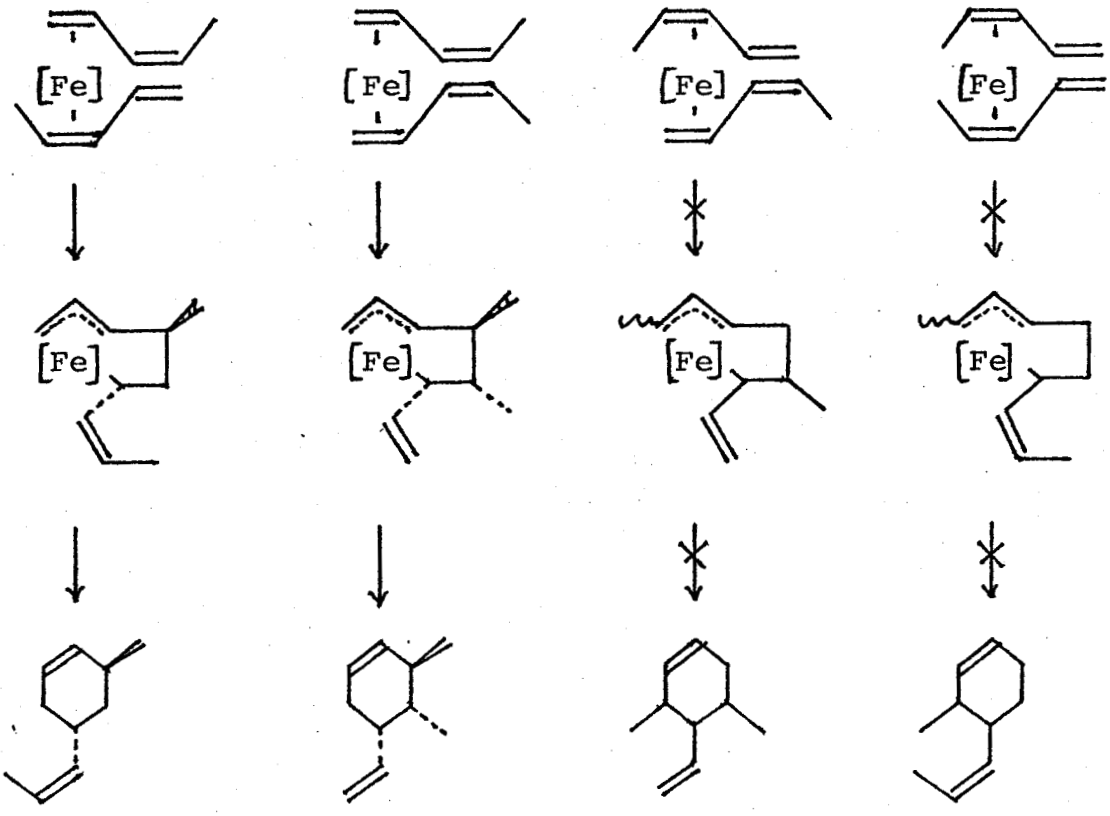
10e 2x2e — 10e 2e 2e

La formation des produits peut s'expliquer par un mécanisme en tout point analogue à celui émis par G. WILKE lors de ses travaux sur l'oligomérisation du butadiène.



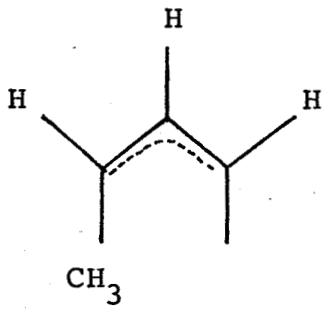
Ce schéma permet aussi de prévoir l'existence des quatre diènes en $C_{10}H_{16}$ effectivement produits par cyclodimérisation de l'isoprène. (page 46).

Cependant, son application aux pipérylènes ne rend pas compte de l'ensemble des produits formés. On constate par exemple qu'au cours de la cyclodimérisation des monomères cis ou trans n'apparaissent pas les diméthyl-3,5 vinyl-4 cyclohexènes ni les méthyl-3 (propène-1) yl-4 cyclohexènes.

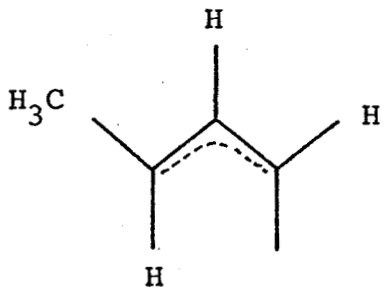


Va III

Leur absence ne peut s'interpréter que par l'impossibilité qu'ont les complexes intermédiaires π-crotyl (syn ou anti) à se former lors de la réaction de couplage oxydant.



anti π-crotyl

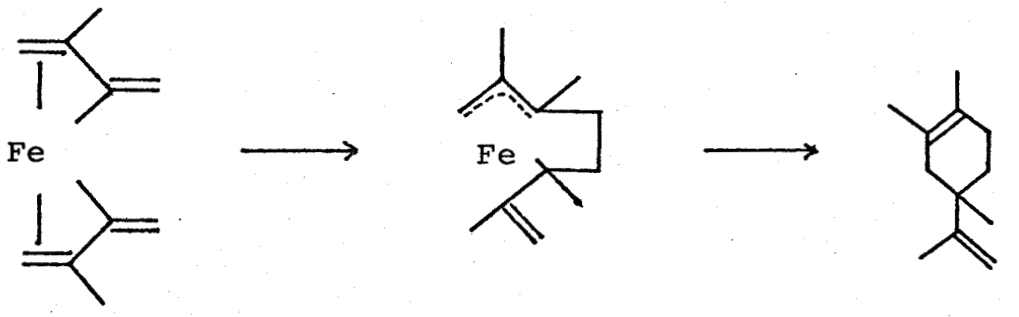


syn π-crotyl

Le fait que la cyclodimérisation catalytique des hexadiènes-1,3 s'avère impossible confirme l'hypothèse avancée.

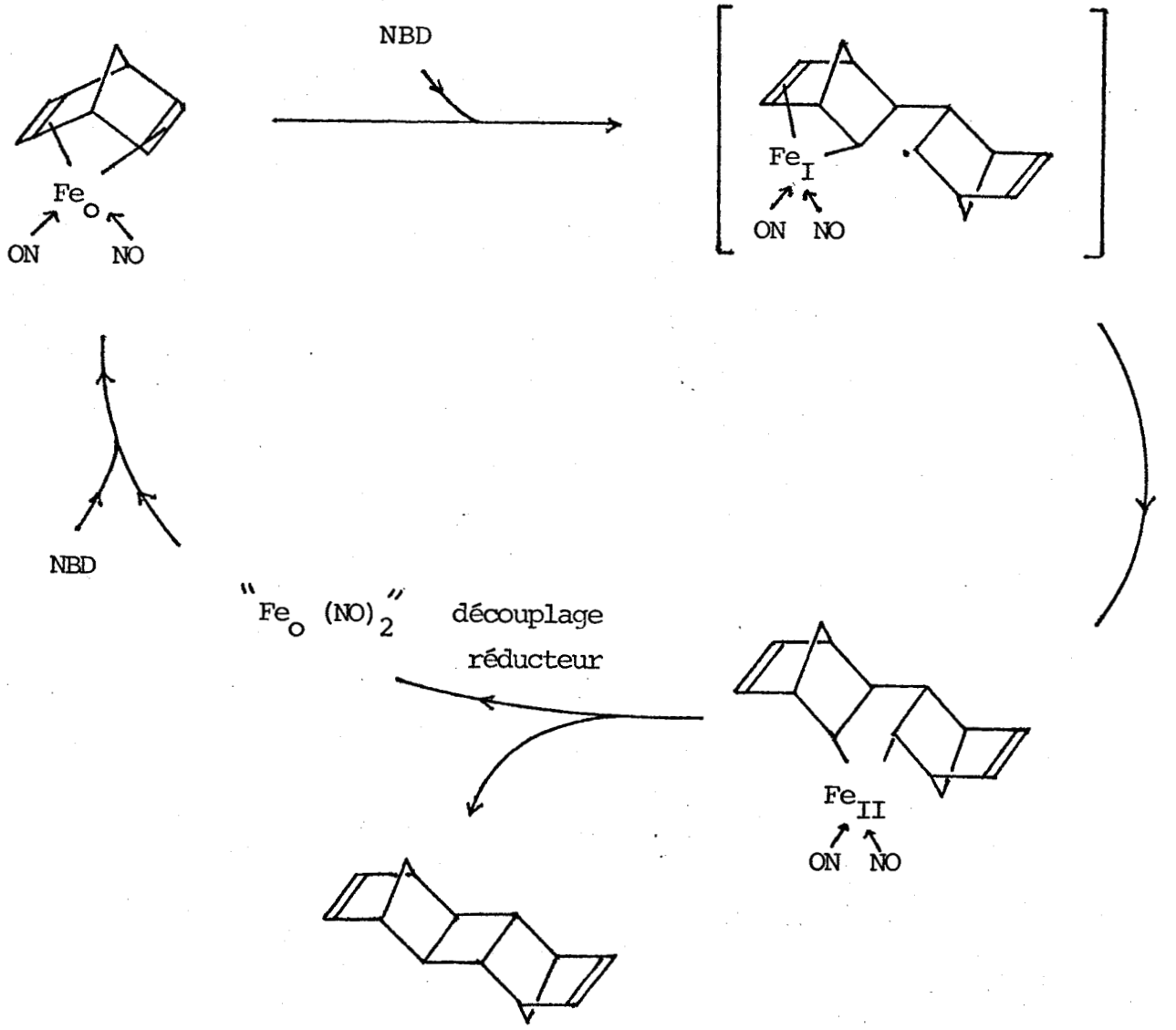
5.3. Cyclodimérisation du diméthyl-2,3 butadiène-1,3

La réaction catalysée par le couple $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(CO)_4$ se fait à chaud à une vitesse voisine de celle du pipérylène cis. Comme la conformation cisoïde est interdite pour le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 on peut en conclure que les deux molécules de monomère sont coordinées à l'espèce active "$Fe(NO)_2$" sous forme transoïde.



5.4. Cyclodimérisation du norbornadiène

Le cycle catalytique décrit ci-dessous permet d'expliquer la formation de l'exo trans exo pentacyclo $[8,2,1,1^{4.7},o^{2.9},o^{3.8}]$ tétradécadiène-5,11, cyclodimère du norbornadiène, NBD.



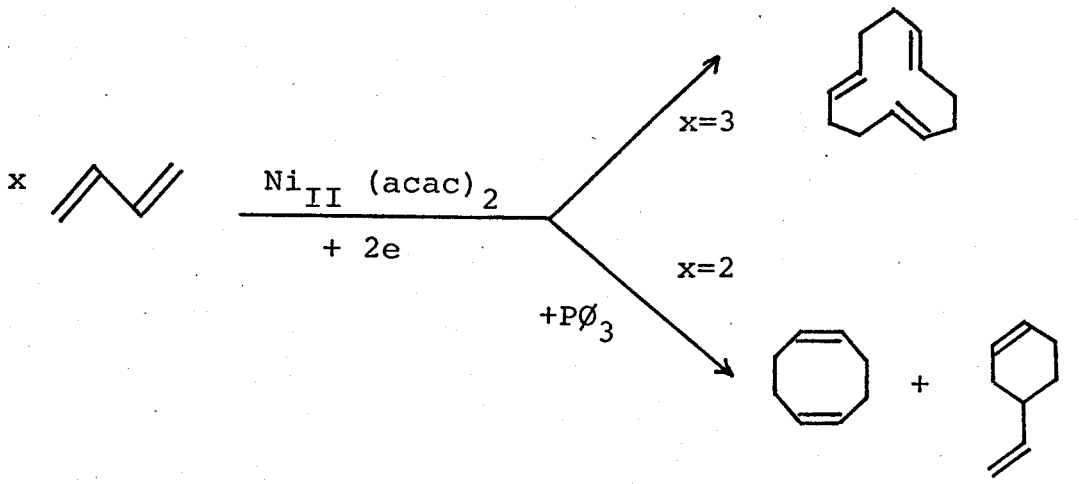
III CYCLODIMERISATION ELECTROCATALYTIQUE

DE DIENES CONJUGUES

1. AVANT PROPOS

A notre connaissance, seuls Lehmkuhl et Leuchte ont étudié l'oligomérisation des diènes conjugués par électrocatalyse.

Ainsi par coulométrie à intensité constante de l'acétylacétonate de nickel II, la transformation quantitative du butadiène en cyclododécatriène-1,5,9 (t,t,t) a été réalisée [29]. L'addition de triphénylphosphine ($\frac{Ni}{P\emptyset_3} = 1$) a par ailleurs permis l'obtention de cyclooctadiène-1,5 (56%) et de vinyl-4 cyclohexène. Les auteurs ont effectué cette électrocatalyse à la température ambiante dans le tétrahydrofuranne entre deux électrodes d'aluminium ; le bromure de tétrabutylammonium servant de sel de fond.



A ce jour, nous ne connaissons pas d'autres travaux de cette nature, aussi nous a-t-il paru intéressant d'appliquer ce nouveau mode de réduction au complexe $[Fe(NO)_2Cl]_2$ en présence d'hydrocarbures diéniques-1,3 dans l'espoir de réaliser leurs cyclodimérisations quantitatives en dérivés vinylcyclohexèniques d'autant que la préparation par voie électrochimique des systèmes catalytiques préconisés par G. Wilke s'est avérée possible.

2. RECHERCHE DES CONDITIONS D'ELECTROLYSE DU COMPLEXE $[Fe(NO)_2Cl]_2$

Afin de déterminer les paramètres électriques et chimiques permettant de réaliser la cyclodimérisation électrocatalytique des diènes conjugués, l'étude préliminaire de la microélectrolyse de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ a été entreprise. Celle-ci a porté sur la recherche du solvant, des électrodes et sur le tracé des courbes voltamétriques $i = f(V_i)$.

2.1. Le choix du solvant

2.1.1. Le solvant et l'électrolyte support

Quoique les premiers essais de cyclodimérisation électrocatalytique aient été effectués dans le diéthylène glycol diméthyléther, ce solvant ainsi que l'éthylène glycol diméthyléther et le tétrahydrofuranne aux caractéristiques voisines n'ont finalement pas été choisis car leur faible constante diélectrique, leur mauvais pouvoir solvatant et dissociant vis à vis de l'électrolyte support en font un milieu trop résistant, peu propice à l'électrolyse de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ .Malgré sa constante diélectrique élevée,la N-méthylpyrrolidone n'a pas non plus été retenue, car les réactions de cyclodimérisation semblent y être inhibées. Tous les solvants toxiques ont par ailleurs été écartés.

En revanche, l'examen des propriétés physiques et chimiques du carbonate de propylène (C.P) permet d'envisager son utilisation pour des études électrochimiques : ce solvant dipolaire (μ = 4,94 D), aprotique, à forte constante diélectrique

(ε_r = 65,1 à 25°C [30], non toxique est peu volatil (T_{eb} = 241,7°C) et par suite d'emploi aisé.

Comme le carbonate de propylène commercial contient des impuretés électroactives non identifiées ne donnant naissance, lors de l'électrolyse, qu'à un courant résiduel inférieur à 100 µA pour le domaine de potentiel de travail (0 à - 400 mV par rapport à la référence Ag/AgCl) celui-ci peut donc être utilisé sans purification préalable.

Notons de plus que la conductivité de ce solvant est augmentée par l'adjonction de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) préalablement séché sous vide dans un dessicateur contenant de l'anhydride phosphorique.

2.1.2. Domaine d'électroactivité du solvant

2.1.2.1. Limite anodique

A une électrode de platine, le domaine est limité par l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support. Il semble que le mécanisme primaire de l'oxydation conduise à la formation d'un radical libre [31] :

$$Cl\,O_4^- \longrightarrow Cl\,O_4^{\bullet} + e^-$$

2.1.2.2. Limite cathodique

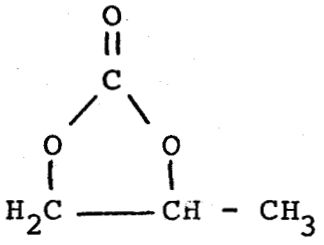
Bien qu'il soit très hydrophobe, le carbonate de propylène ne peut jamais être totalement exempt d'eau vu la très grande hygroscopie du sel de fond.

- Quand l'eau est en concentration supérieure à 5×10^{-3} mole/litre, le carbonate de propylène se dégrade en propane diol-1,2 en présence d'ions OH^- provenant de l'hydroxyde de TBA obtenu par hydrolyse de l'électrolyte support [32] :

$$CP + 2\,OH^- \longrightarrow CH_3 - \underset{OH}{CH} - \underset{OH}{CH_2} + CO_3^=$$

$$CP + OH^- + H_2O \longrightarrow CH_3 - \underset{OH}{CH} - \underset{OH}{CH_2} + HCO_3^-$$

- En milieu faiblement hydraté (concentration de l'eau inférieure à 5×10^{-3} mole/litre) la limitation du domaine est due à la réduction électrochimique du solvant [32] :



$$+ 2\ e^- \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + CO_3^{=}$$

- En l'absence de sel de fond et par suite d'eau, nous avons observé que la réduction du solvant est repoussée vers des potentiels beaucoup plus négatifs.

2.2. Le tracé des courbes $i = f(V_i)$: voltampérométrie

2.2.1. Montage électrique

C'est un montage classique à trois électrodes se composant de :

- L'électrode de travail où se fait la réaction étudiée
- L'électrode de référence dont le potentiel par rapport à la solution est indépendant à la fois de cette dernière et de l'intensité traversant les deux autres électrodes. Elle permet de fixer le potentiel de l'électrode de travail par l'intermédiaire d'un potentiostat qui fournit également le courant consommé par la réaction
- L'électrode auxiliaire qui complète le circuit.

2.2.2. L'électrode de travail

L'électrode de travail tournante ou fixe fonctionne alternativement comme cathode ou anode.

2.2.2.1. Electrode tournante

Elle est réalisée par la rotation d'un disque conducteur (platine ou carbone vitreux) fixé dans un tube isolant. Les cinétiques de transferts sont d'autant plus rapides que la solution est agitée directement au voisinage de l'électrode.

Les variations de l'intensité limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode permettent généralement d'interpréter la cinétique de la réaction d'échange d'électrons. Dans le cas de l'électrochimie organique, cette étude s'est révélée très délicate et assez peu concluante. Cependant une vitesse de rotation de l'électrode fixée à 600 tours/mn permet une bonne résolution des vagues polarographiques.

2.2.2.2. Electrode d'aluminium

Elle est composée d'un fil fixe. A son voisinage, la solution est alors agitée magnétiquement à l'aide d'un barreau aimanté.

Lors de l'utilisation d'une anode en platine, le domaine d'électroactivité du solvant est limité par l'oxydation du perchlorate. Le radical $ClO_4^{\cdot}$ formé se décompose probablement en $ClO_2^{\cdot}$ [33] qui oxyde le chlorure de dinitrosylfer. Il est donc intéressant de remplacer le platine par l'aluminium dont le potentiel d'oxydation est inférieur à celui des anions perchlorate. Le domaine anodique est alors limité par la réaction :

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

Comme les ions Al^{3+} solvatés par le carbonate de propylène forment des complexes $Al(CP)_6^{3+}$ [34], leur présence ne perturbe donc pas la réaction cathodique et abaisse encore le potentiel d'oxydation de l'aluminium. L'utilisation d'un compartiment anodique séparé, évitant que les espèces formées à l'électrode auxiliaire ne gênent la réaction à l'électrode de travail, ne sera donc pas nécessaire lors de la coulométrie.

2.2.3. L'électrode auxiliaire

Lors de l'étude voltampérométrique, l'électrode auxiliare que nous avons généralement utilisée est constituée par un fil de platine.

2.2.4. L'électrode de référence

Trois systèmes de référence ont été testés ; à savoir : $Ag/AgCl/Cl^-$, $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ et Ag/Ag^+

SIUL LILLE

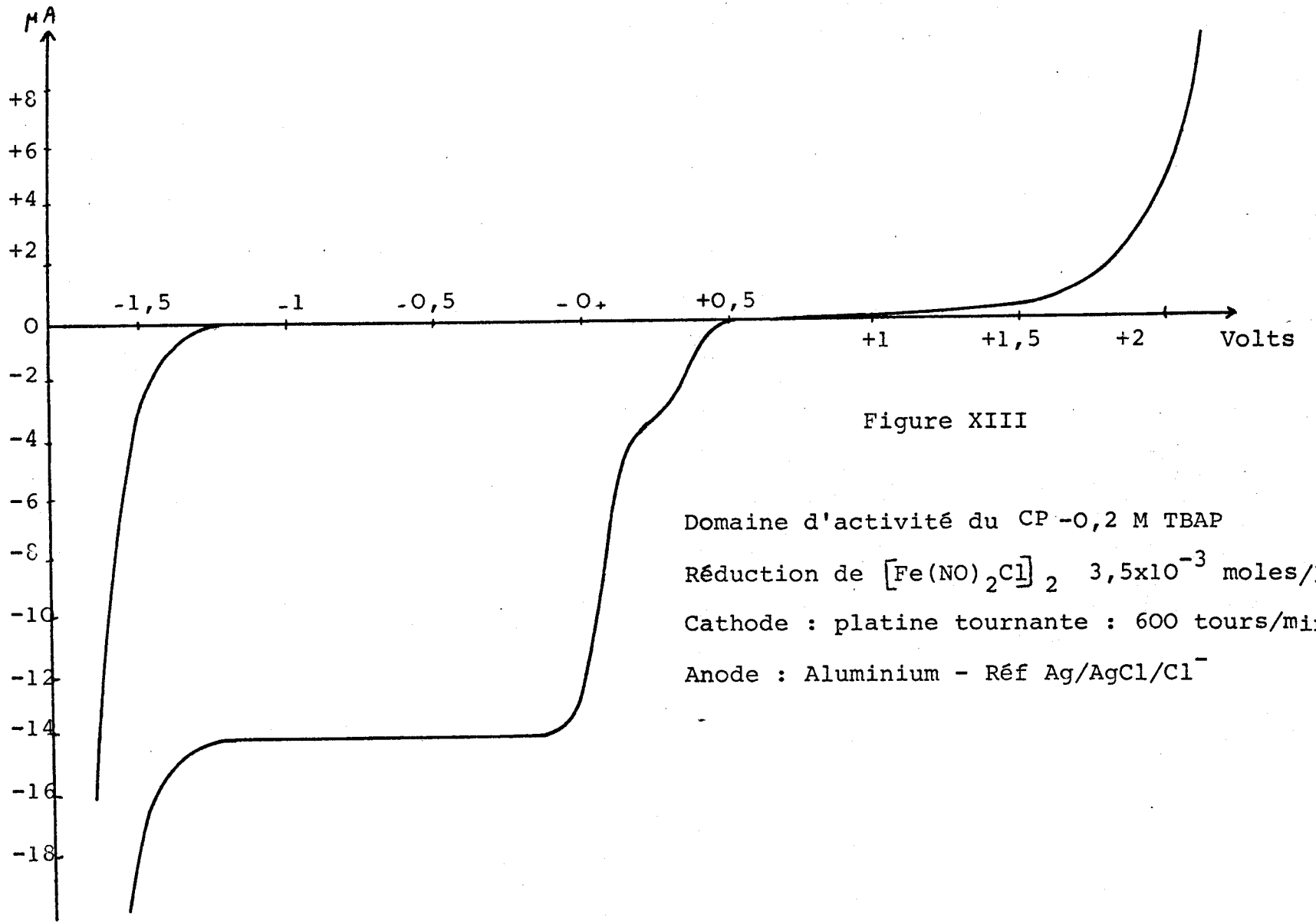


Figure XIII

Domaine d'activité du CP -0,2 M TBAP

Réduction de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ $3,5 \times 10^{-3}$ moles/litre

Cathode : platine tournante : 600 tours/minute

Anode : Aluminium - Réf $Ag/AgCl/Cl^-$

2.2.4.1. $Ag/AgCl/Cl^-$ (33)(35)

L'emploi d'une solution de carbonate de propylène ne contenant que 10^{-2} mole/litre de chlorure de tétrabutylammonium évitant la formation à plus ou moins longue échéance de complexes tels que AgCl, $AgCl_2^-$ et $AgCl_3^{2-}$ (36) fait que cette électrode présente une stabilité satisfaisante.

2.2.4.2. $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ (37)

Nous n'avons pas retenue cette électrode car sa stabilité dans le temps est affectée par la réaction de dismutation :

$$2\ Hg^+ \longrightarrow Hg + Hg^{2+}$$

2.2.4.3. Ag/Ag^+ (38)

Quoique réversible lorsqu'elle est mise en oeuvre avec une solution de carbonate de propylène contenant 0,2 mole/litre de TBAP et 10^{-2} mole/litre de $AgClO_4$, l'emploi de cette électrode a été abandonnée car, au cours d'expériences de longue durée, la diffusion des ions Cl^- provoque la précipitation de chlorure d'argent au niveau de la jonction de l'électrode dé référence.

2.2.5. Le tracé des courbes $i = f(V_c)$

Les courbes voltampérométriques tracées à une électrode tournante de platine ou de carbone vitreux montrent que la présence de deux vagues de réduction pour $[Fe(NO)_2Cl]_2$ (fig. XIII).

Les potentiels de demi vague, selon la référence utilisée, sont regroupés dans le tableau VIII.

Tableau VIII: Valeur des potentiels de demi vague (39)

$E^1_{1/2}$ (mV)	$E^2_{1/2}$ (mV)	Electrode de référence
- 740	- 1070	Ag/Ag^+ $2,5 \times 10^{-2}$ M
375	55	$Ag/AgCl/Cl^-$ $[Cl^-]$ en solution saturée
- 75	- 295	$Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ $[Cl^-] = 0,2$ M

Conditions expérimentales : $10^{-3} < \left[[Fe(NO)_2Cl]_2\right] < 5 \times 10^{-3}$ mole/litre

Electrode platine tournante : 600 t/mn

$[TBAP] = 0,2$ mole/litre CP

Par contre, à l'électrode d'aluminium, les vagues obtenues sont peu différenciées et trop proches de celle de l'électrolyte support pour espérer utiliser correctement la coulométrie.

En oxydation, à l'électrode de platine, il n'y a pas de vague correspondant à $[Fe(NO)_2Cl]_2$, seule celle des ions ClO_4^- est observée. A l'électrode d'aluminium, pour des potentiels moins positifs que ClO_4^-, la vague correspondant à l'oxydation de l'aluminium est mise en évidence.

2.3. Coulométrie : électrolyse à potentiel imposé.

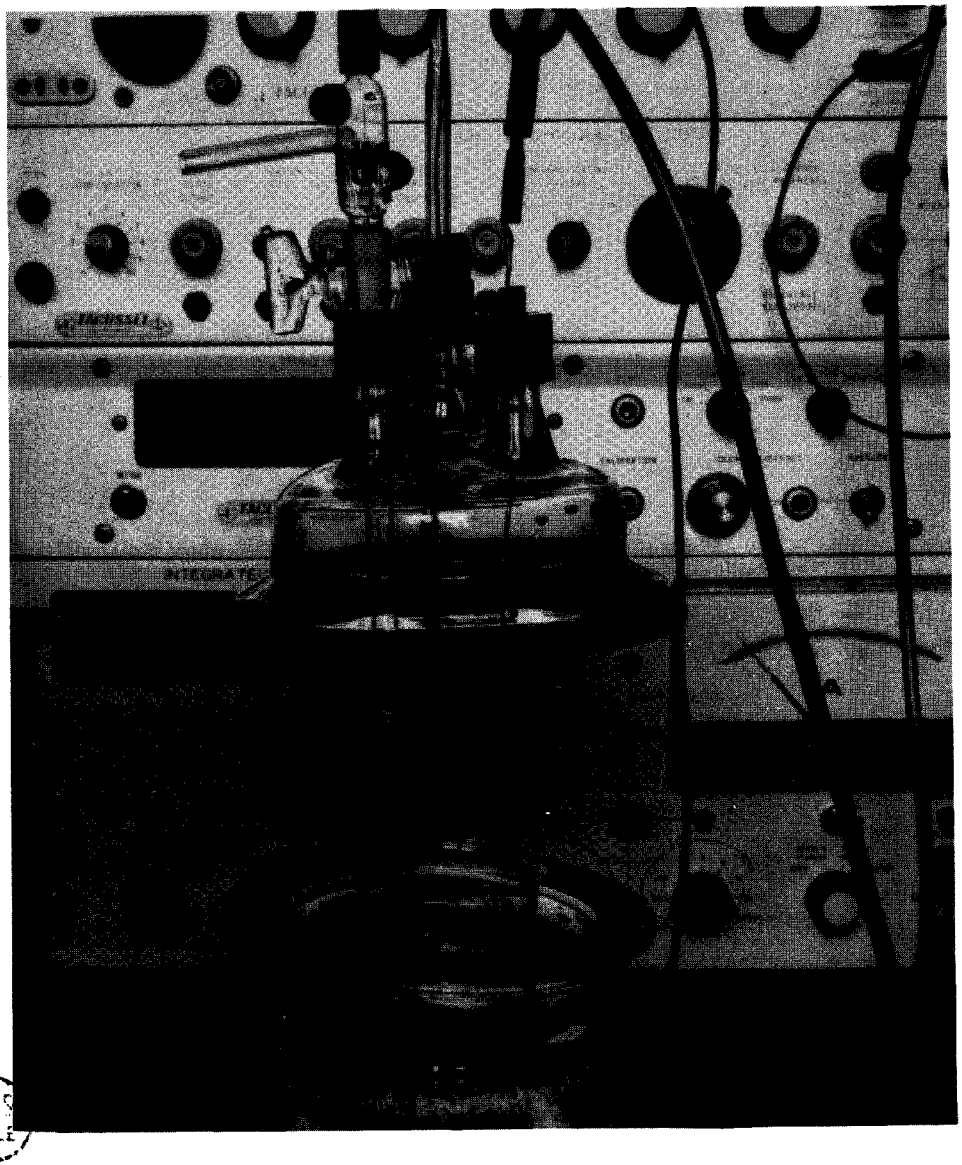
A la vue des courbes voltampérométriques, il est clair que notre intérêt est d'effectuer l'électrolyse de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ à potentiel cathodique V_c imposé, plutôt qu'à intensité constante.

De même qu'en voltamétrie, la différence de potentiel délivrée par le potentiostat est de la forme :

$$E = (V_a - V_c) + Ri$$

V_a et V_c représentent respectivement les potentiels anodique et cathodique. La chute ohmique Ri qui représente généralement la plus grande partie du voltage à appliquer est minimisée par l'emploi de l'association carbonate de propylène-perchlorate de tétrabutylammonium.

La cathode sera en platine et l'électrode auxiliaire en aluminium.



BIS
LILLE

3. ELECTROCATALYSE

3.1. Protocole expérimental

3.1.1. Mise en oeuvre d'une cyclodimérisation électrochimique

Chaque essai a été effectué selon le protocole suivant :

- Mise en place de la cellule, centrage des électrodes. L'anode est un cylindre creux d'aluminium, la cathode est une grille cylindrique en platine de diamètre supérieur à celui de l'anode. Ces deux électrodes sont concentriques. L'électrode de référence est placée au voisinage de la face externe de la cathode.

- Remplissage de l'électrode de référence et du pont destiné à interdire la diffusion des espèces entre l'électrode et l'électrolyte. Le pont électrolytique contient du carbonate de propylène avec éventuellement du sel de fond.

- Dégazage puis remplissage d'azote de la cellule (2 à 3 fois)

- Introduction des réactifs dans l'ordre suivant : $[Fe(NO)_2Cl]_2$, diène, solvant

- Fermeture de la cellule sous courant d'azote

- Homogénéisation durant 15 mn de la solution par agitation.

- Mise sous tension de la cellule

3.1.2. Calcul du rendement électrochimique

A l'électrode de travail choisie, l'intensité du courant est la somme des courants associés à plusieurs réactions se déroulant simultanément à cette électrode :

- courant dû à $[Fe(NO)_2Cl]_2$: I_1
- courant dû au solvant : I_2
- courant dû aux impuretés de toute provenance : I_3

L'efficacité (en %) du courant relative au processus étudié est alors :

$$Ef = \frac{100\ I_1}{I_1 + I_2 + I_3}$$

Dans notre cas, l'efficacité est comprise entre 99,5 et 99,7 %. Il est donc permis de considérer que tout le courant passant à la cathode est consommé par la réduction de $[Fe(NO)_2Cl]_2$.

L'utilisation d'une anode attaquable en aluminium permet de calculer le rendement électrochimique de la réaction car les quantités d'électricité consommées respectivement par les réactions anodique et cathodique sont accessibles par simple pesée de l'anode et par lecture directe sur l'intégrateur. Le rapport de ces deux valeurs donne alors le coefficient de transfert de l'espèce $[Fe(NO)_2Cl]_2$ dont la valeur est voisine de 0,5 , et le rapport de la quantité d'électricité efficace (valeur donné par l'intégrateur corrigée par le coefficient de transfert) à la quantité théorique nécessaire à la réduction quantitative, fournit le rendement électrochimique Re de la réaction, c'est à dire le pourcentage de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ effectivement réduit. Ce calcul est naturellement faussé si de l'alumine ou du perchlorate d'aluminium se dépose sur l'anode.

3.2. Influence du potentiel imposé à l'électrode de travail

Le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique nécessite le contrôle de l'existence des vagues mises en évidence par la voltampérométrie avec l'appareillage

d'électrolyse. Les courbes sont donc tracées grossièrement par balayage manuel du potentiel imposé. Cette façon de faire permet également de compenser le décalage de potentiel dû à la différence de géométrie et de nature des électrodes.

Trois valeurs de potentiel ont été choisies par rapport à la référence $Ag/AgCl/Cl^-$ correspondant :

- au palier de la première vague de réduction (+ 200 mV)
- au potentiel de demi vague de la seconde vague de réduction (0 mV)
- au palier de la seconde vague de réduction (- 400 mV)

Pour chacun de ces potentiels, nous avons réalisé une coulométrie de 5 heures d'une solution contenant de l'isoprène. Les caractéristiques et résultats de chaque expérience sont regroupés dans le tableau IX.

Tableau IX : Influence du potentiel imposé à l'électrode de travail

Potentiel V_c (m V)	Nombre de moles d'isoprène par litre CP-O,2M TBAP	$\frac{\text{Diène.}}{[Fe(NO)_2Cl]_2}$	τ %	Nombre de phases dans le dimérisat
+ 200	3,3	420	3	1
0	2,5	250	30	1
- 400	3,3	365	45	2

Il apparait nettement que la réduction de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ en espèce active correspond à la seconde vague.

Les dimères étant moins solubles que l'isoprène dans le solvant (4,5 moles d'isoprène/litre de CP-O,2M.TBAP à 20°C) il y a formation de deux phases au cours de la cyclodimérisation. La couche supérieure, constituée essentiellement de cyclodimères, contient moins de 1 % (en poids) de carbonate de propylène.

3.3. Influence de la nature du diène

Nous avons utilisé l'isoprène et le butadiène pur.

Le butadiène, sensiblement plus soluble que l'isoprène dans le solvant, est dissout dans le CP-0,2 mole/litre en TBAP à -10°C à raison de 10 moles/litre par simple barbotage avant introduction dans la cellule.

En imposant un potentiel correspondant au palier de la seconde vague, et pour une durée d'électrolyse de 5 heures, nous avons obtenu les résultats regroupés dans le tableau X.

Tableau X : Influence de la nature du diène

Diène	Nombre de moles de diène par litre de CP-O,2M.TBAP	$\frac{\text{Diène}}{[Fe(NO)_2Cl]_2}$	V_c (m V)	Nombre de phases dans le diméri-sat	Re %	τ %
Isoprène	3,3	365	- 400 ($Ag/AgCl/Cl^-$)	2	50	45
Butadiène	10	2800	- 1500 (Ag/Ag^+)	2	-	65

3.4. Influence de la concentration en $[Fe(NO)_2Cl]_2$

Cette étude a été effectuée uniquement avec l'isoprène.

Le tableau XI montre sans ambiguïté que le taux de conversion est une fonction croissante de la concentration en $[Fe(NO)_2Cl]_2$.

BUS LILLE

Tableau XI : Influence de la concentration en $[Fe(NO)_2Cl]_2$ et en isoprène

Nombre de moles d'isoprène par litre de CP-O,2M TBAP	$\frac{\text{Diène.}}{[Fe(NO)_2Cl]_2}$	τ %	Nombre de phases dans le dimérisat
4,45	430	28	2
	415	30	2
	370	35	2
	290	43	2
3,O	1400	6,3	1
	730	16	1
	510	37	2
	330	50	2
	220	56	2
1,82	2000	2,9	1
	285	45	1
	190	51	1

Conditions expérimentales :

Volume total constant voisin de 130 cm^3

Durée d'électrolyse et de cyclodimérisation : 3 heures

BUS LILLE

3.5. Influence de la concentration en diène

Le taux de conversion augmente avec la concentration en diène tant qu'il n'y a pas formation d'une deuxième phase puisqu' on constate que pour un rapport $\frac{\text{diène}}{[Fe(NO)_2Cl]_2}$ constant, il est plus élevé pour une concentration d'isoprène égale à 3 moles.l^{-1} que pour 1,8 mole/litre. En revanche, la formation d'une seconde phase semble ralentir considérablement la vitesse de cyclodimérisation. Ainsi, pour une solution saturée en isoprène (4,45 moles/litre) une démixion apparaît dès le début de l'expérience et le taux de conversion est plus faible que dans les cas précédents, alors que la concentration en diène est plus élevée (tableau XI). Ce phénomène complique donc considérablement l'approche de l'influence de la concentration du diène, aussi nous a-t-il semblé vain de l'étudier davantage.

3.6. Influence de la concentration en électrolyte support

L'influence de ce paramètre est résumée dans le tableau XII .

Tableau XII : Influence de la concentration en électrolyte support

[TBAP] mole/l	0,2	0,04	0,01	0
τ %	37	55	75	97

Conditions expérimentales :

[Isoprène] = 3 moles/l , $\frac{\text{Diène}}{[Fe(NO)_2Cl]_2}$ = 500

Temps de séjour : 3 h

Il est à priori surprenant de constater que le taux de conversion augmente très rapidement lorsque la concentration en électrolyte support diminue. Cependant, comme la viscosité du solvant décroît rapidement avec la concentration en perchlorate de

tétrabutylammonium, il s'en suit une plus forte mobilité des ions entraînant leur diffusion plus rapide qui expliquerait l'augmentation du taux de conversion.

L'emploi d'un sel de fond est donc à proscrire d'autant que sa présence n'abaisse que faiblement la chute ohmique ($R = 200\ \Omega$ si $[TBAP] = 0{,}2$ mole/litre, $R = 400\ \Omega$ si $[TBAP] = 0$ mole/litre) ; cette constatation permettant de penser que $[Fe(NO)_2Cl]_2$ est sans doute fortement dissocié dans le carbonate de propylène.

Par ailleurs, comme l'apparition d'une seconde phase ne semble plus ralentir la réaction de cyclodimérisation, il semble donc intéressant de tester une solution sursaturée en isoprène.

Ainsi, 80 cm^3 d'isoprène (0,8 mole) mis à 0°C en présence de 50 cm^3 de solvant et de 1,3 mmole de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ ont pu être cyclodimérisés. Au bout de 45 minutes, le rendement électrochimique atteignait déjà 45%. Le dégagement de chaleur observé était tel que l'électrolyse fut alors arrêtée, la cyclodimérisation se poursuivant néanmoins. Un taux de conversion de 83% a ainsi été atteint au bout de 90 minutes.

3.7. Conclusion

A la vue des résultats obtenus, il est d'ores et déjà acquis que la cyclodimérisation de l'isoprène peut être rendue quantitative et rapide lorsque l'on réalise l'électrolyse du complexe précatalytique $[Fe(NO)_2Cl]_2$ dans le carbonate de propylène en l'absence de sel de fond.

Dans le but de généraliser cette électrolyse, la transformation du butadiène en vinyl-4 cyclohexène a été tentée dans des conditions opératoires relativement sévères (forte dilution).

Les résultats résumés dans le tableau XIII permettent d'envisager une optimisation de la réaction étudiée.

Tableau XIII : Cyclodimérisation électrocatalytique du butadiène

Butadiène / $[Fe(NO)_2Cl]_2$	Temps de séjour (heure)	τ %	[TBAP]
3 000	3	90	0
25 000	1,5	13	0

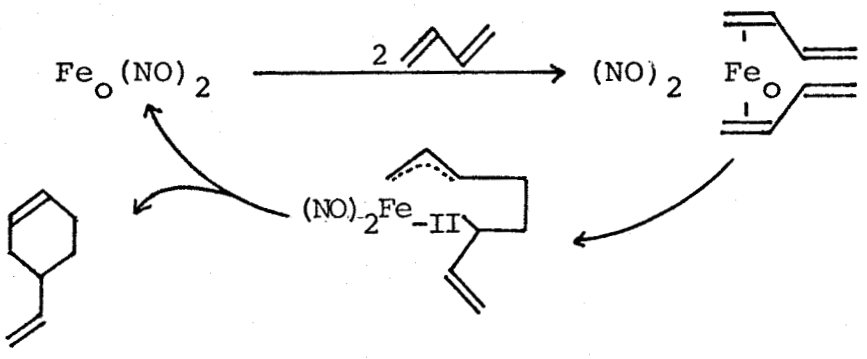
Carbonate de propylène : 70 cm^3, butadiène : 0,9 mole

A l'heure actuelle, celle-ci est pratiquement terminée avec le butadiène pur [40]. Il va sans dire que désormais tous nos efforts portent sur la cyclodimérisation électrocatalytique du butadiène-1,3 contenu dans les coupes C_4 issues des vapocraqueurs.

IV CONCLUSION

L'étude que nous avons effectuée sur la cyclodimérisation en phase homogène, des diènes conjugués ayant un nombre de carbones supérieur à 4 (isoprène, pipérylènes...) a abouti à l'optimisation du couple $\left[Fe(NO)_2Cl\right]_2$ + $Ni(COD\text{-}1,5)_2$ rendant dès la température ambiante cette réaction catalytique, rapide et quantitative.

La formation des diènes à squelette cyclohexénique obtenus peut s'expliquer à l'aide d'un mécanisme faisant intervenir l'entité catalytique fugace "$Fe_o(NO)_2$".



Comme celle-ci est issue d'une réaction d'oxydo-réduction, il nous a paru intéressant d'en faire l'électrosynthèse.

$$\left[Fe_I(NO)_2Cl\right]_2 + 2e \longrightarrow 2\ "Fe_o(NO)_2" + 2\ Cl^-$$

Cette dernière a pu être réalisée à 20°C, dans le carbonate de propylène en l'absence de sel de fond par électrolyse à potentiel contrôlé du dichlorotétradinitrosyldifer. En présence d'hydrocarbures diéniques-1,3, tels que l'isoprène, elle a même conduit à la formation quantitative de cyclodimères en $C_{10}H_{16}$.

Actuellement, les travaux du laboratoire portent sur le substrat butadiène. Ainsi, l'association $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(COD)_2$ transforme à 15°C le butadiène contenu dans les coupes C_4 issues des vapocraqueurs en vinyl-4 cyclohexène ; les autres hydrocarbures présents (butènes, butane...) restant inaltérés. Lorsqu'elles sont débarassées de leurs alcynes (0,8 %) par hydrogénation sélective, la vitesse de cyclodimérisation avoisine 650 kg/h mole Fe alors qu'elle est nulle à la même température avec le réducteur $Ni(CO)_4$.

Pour conclure, il reste à souhaiter que la faisabilité industrielle des systèmes " $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + $Ni(COD)_2$, $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + électron" soit bonne. Dans l'affirmative, le vinyl-4 cyclohexène ainsi synthétisé à prix relativement modique, pourrait être valorisé en tant que matière première de la synthèse du styrène.

V PARTIE EXPERIMENTALE

V. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Catalyseur et réactifs

1.1. Synthèse du dichlorotétranitrosyldifer

1.1.1. A partir de $FeCl_2$

A 200 cm^3 de méthanol anhydre, on ajoute un mélange intime de 20 g de chlorure ferreux anhydre (Ventron) et de 12 g de fer en poudre (Prolabo). L'addition se fait par petites portions à basse température, pour favoriser la dissolution. On fait ensuite barboter, pendant 6 heures, sous agitation, le monoxyde d'azote préparé par addition lente d'une solution sulfurique de sulfate ferreux (556 g $FeSO_4$, 7 H_2O et 110 ml H_2SO_4 36 N en solution dans 2 litres d'eau) sur du nitrite de sodium (138 g $NaNO_2$ dans 2 litres d'eau).

L'excès de gaz dissout, puis le solvant sont ensuite chassés sous vide, jusqu'à obtention d'une pâte brunâtre. La sublimation de cette dernière, sous vide (1 à 2 mm Hg), entre 90 et 120°C donne 8,8 g de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ (Rdt = 18 %).

1.1.2. A partir de $FeCl_3$

Dans 100 cm^3 de THF anhydre, on dissout en une heure, à reflux de THF, un mélange de 18 g de chlorure ferrique anhydre (Merck) et de 12 g de fer en poudre. On fait ensuite barbo-

ter l'oxyde d'azote pendant 2 à 3 heures à température ambiante. On procède alors comme précédemment. Après sublimation, on récupère 24 g de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ (Rdt = 47%).

2. Cyclodimérisation des diènes conjugués en présence de réducteurs chimiques

2.1. L'isoprène

2.1.1. Cyclodimérisation préparative

Après vérification de l'étanchéité et remplissage d'azote de l'autoclave, on y introduit 1 m mole de dimère de chlorure de dinitrosylfer (soit 300 mg) à l'aide d'une tulipe, puis 20 cm^3 d'isoprène, puis 2 m moles de $Ni(CO)_4$ (soit 260 µl). L'autoclave est alors fermé, le chauffage et l'agitation sont mis en marche.

2.1.2. Etude des paramètres d'influence

2.1.2.1. Métaux carbonyles

On procède de la même manière que précedemment, mais la quantité de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ est de 0,2 m mole (60 mg) et est préalablement dissoute dans 2 cm^3 de diglyme, et introduite à la seringue. La quantité de $Ni(CO)_4$ est de 0,4 m.mole (52 µl).
8 cm^3 de diglyme sont introduits puis les 20 cm^3 d'isoprène.

2.1.2.2. $Ni(COD)_2$

L'étude est effectuée dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'azote. On y introduit 2,3 m mole (630 mg) de $Ni(COD)_2$ (Merck) et 20 cm^3 de toluène s'il y a lieu.
$[Fe(NO)_2Cl]_2$ est alors solubilisé dans le solvant , 1,15 m mole de $[Fe(NO)_2Cl]_2$ (soit 71 mg) et 20 cm^3 d'isoprène.

Une fois la manipulation terminée, on détruit le catalyseur par addition d'un cm^3 d'isopropanol.

2.2. Les autres diènes

Pour les autres diènes, le mode opératoire est le même que pour l'isoprène en remplaçant ces derniers selon le cas par le mélange des pipérylènes cis (28 %)trans (72 %), l'un ou l'autre de ces deux isomères purs, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 ou le norbornadiène. Les cyclodimérisations préparatives sont toujours effectuées sans solvant.

3. Analyse des produits réactionnels

Les analyses des divers catalysats sont effectuées par chromatographie en phase vapeur sur un appareil GIRDEL 75 FS 2 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne la plus souvent employée est une capillaire de 50 m garnie de polypropylène glycol (PPG).

Les conditions de travail sont standardisées comme suit :

T° four : 100°C T injecteur = T détecteur = 180°C

Gaz porteur : azote
- diviseur d'entrée : 100
- débit de colonne : 2 cm^3/mn

Injecteur : 0,3 µl

Etalon interne : paracymène dans le cas des diènes en C_5
éthylbenzène dans le cas du butadiène

Le chromatographe est couplé à un intégrateur calculateur LTT ICAP 10 fournissant directement la composition du cyclodimérisat.

4. Séparation et purification des cyclodimères

4.1. de l'isoprène

Après filtration, le mélange réactionnel est distillé sur une colonne Vigreux afin d'éliminer l'isoprène non converti.

Une seconde distillation sur colonne à bande tournante d'environ 80 plateaux théoriques (Nester Faust NFT 51) permet d'obtenir d'abord X_T avec une pureté voisine de 100 % (point d'ébullition : 158 - 159°C).

Le traitement du résidu en chromatographie préparative (Autoprep A 700 de Aérograph) sur une colonne SE 30 (T° four: 120°C, débit d'H_2 : 120 cm^3/mn) fournit le mélange L_T.

Une analyse chromatographique révèle que L_T est composé de 40 % de L et 60 % de L' (limonène).

Par ailleurs, une analyse CPV révèle alors que X_T est un mélange de 70 % de X' et 30 % de X. Les conditions de travail étaient alors :

Colonne : 10 % KCl/Al_2O_3 (80-100 mesh) { L = 5 m ; Ø = 4,5 mm

P_{N_2} = 0,9 atm. T = 200°C i = 0,4 ml

4.2. <u>des pipérylènes</u>

Après filtration, le mélange réactionnel est distillé sur une colonne Vigreux afin d'éliminer les pipérylènes non transformés.

Dans le cas du mélange des pipérylènes cis (28%) trans (72 %) une seconde distillation sur une colonne à bande tournante permet une première séparation. Les différentes fractions sont ensuite enrichies par chromatographie en phase liquide sur silice à 15 % de nitrate d'argent éluée par de l'éther de pétrole (40-60°C) progressivement enrichi en éther éthylique.

Enfin, une CPV préparative sur colonne Réoplex ou SE 30 permet l'obtention des différents cyclodimères (T° four : 130°C, débit H_2 : 120 cc/mn).

Dans le cas de la dimérisation à froid utilisant le $Ni(COD)_2$, la première distillation sur colonne Vigreux est directement suivie par unechromatographie préparative sur colonne SE 30 dans les mêmes conditions que précédemment, les dimères II et IV étant trop fragiles pour être distillés sur colonne à bande tournante.

4.3. du diméthyl-2,3 butadiène-1,3

Une filtration suivie d'une distillation sur colonne Vigreux suffisent à purifier le seul cyclodimère du diméthyl-2,3 butadiène-1,3.

4.4. du norbornadiène

Le dimère A du norbornadiène est purifié par bicristallisation dans l'acétone.

Le dimère B est purifié par chromatographie en phase liquide sur silice à 20 % $AgNO_3$ éluée à l'éther de pétrole (40°).

5. Identification des cyclodimères

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Beckman 20 A.X. Ceux de RMN sur le modèle Hitachi Perkin-Elmer R 24 B, les glissements chimiques étant exprimés par rapport au TMS.

5.1. Hydrogénation totale

L'hydrogénation totale de 5 g de X_T ou de L_T est réalisée à 80°C, sous 10 atm H_2, dans 25 cm^3 de cyclohexane, en présence de 50 mg de platine d'Adams. La chute de pression permet de suivre l'évolution de la réaction.

L'hydrogénation totale de 4 g des diènes I, III, V et VI est effectuée dans un réacteur en verre à température ambiante, sous atmosphère d'hydrogène en présence de 50 mg de platine d'Adams. Une burette à gaz graduée permet de suivre l'évolution de la réaction. Rendement 100 %.

5.2. Hydrogénation partielle

L'hydrogénation catalytique partielle de 5 g de X_T ou de L_T est faite dans un réacteur en verre, sur nickel de Raney, à 20°C, sous pression normale.

5.3. Déshydrogénation

Le catalyseur employé est un platine-alumine dont la

teneur en Pt est égale à 10^{-2}. L'alumine utilisée est la SCS 9 (Rhône-Poulenc) tamisée (AFNOR-20/22) et calcinée à 900°C. Le catalyseur est préréduit pendant 3 heures sous courant d'hydrogène vers 300°C, avant chaque déshydrogénation (5 cm^3).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

d_{H_2} : 100 ml/mn, T° four = 370°C

Vitesse d'injection des hydrocarbures : 2,3 ml/h

La chromatographie préparative (colonne SE 30, 20 %) permet ensuite d'isoler le composé aromatique avec une pureté de 98 %.

Leur identification a été effectuée par CPV sur plusieurs colonnes (PPG, squalane, SE 30) et éventuellement par comparaison du spectre de RMN avec celui d'un échantillon commercial du même produit.

6. Voltampérométrie

Les électrodes tournantes, de référence et indicatrice au platine ainsi que le polarographe PRG 5 sont fournis par SOLEA Tacussel.

Dans une cellule de 100 cm^3 équipée d'orifices molletés on introduit :

- 0,2 m mole $[Fe(NO)_2Cl]_2$ (60 mg)
- 40 cm^3 de carbonate de propylène-0,2 M. TBAP
- 1 cm^3 d'isoprène

Les électrodes sont vissées. Sauf dans le cas des électrodes tournantes, l'agitation est assurée magnétiquement.

La cellule étant maintenue sous courant d'azote, on trace la courbe voltampérométrique.

7. Coulométrie

Le potentiostat est un PRT 100-1X

L'intégrateur est un IG6-N

Le millivoltmètre est un ARIES 20 000 fournis par SOLEA Tacussel.

La cellule est un réacteur de 500 ml à l'intérieur duquel est déposé un bécher de 150 ml. Le couvercle percé de cinq orifices molletés est serré sur un joint en caoutchouc par l'intermédiaire d'un collier à vis.

La cathode est un cylindre grille en platine de 3,6 cm de diamètre et de 6 cm de hauteur. L'anode est un cylindre d'aluminium de 2 cm de diamètre et 5 cm de hauteur. La distance anode-cathode est voisine de 8 mm, et la surface apparente de l'anode, pour un volume de 130 cm^3, est voisine de 30 cm^2. La surface efficace de la cathode ne peut pas être calculée (grille).

Les électrodes étant correctement positionnées, l'électrode de référence remplie, la cellule fermée et purgée, on introduit alors dans le bécher :

- 0,6 m mole $[Fe(NO)_2Cl]_2$ (180 mg)
- 30 cc d'isoprène (0,3 mole)
- 100 cc de carbonate de propylène - 0,2 M TBAP

$$\frac{\text{Isoprène}}{[Fe(NO)_2Cl]_2} = 500$$

L'agitation magnétique est mise en route, puis la cellule est mise sous tension.

Le volume total est toujours voisin de 130 cm^3.

La solution de perchlorate de tétrabutylammonium dans le carbonate de propylène est préparée d'avance et conservée sous atmosphère inerte.

Lorsque la cyclodimérisation conduit à la formation de deux phases, chacune d'elle est séparée avant analyse par chromatographie en phase vapeur.

BIBLIOGRAPHIE

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - K.SHIMEZUK, Nippon Kagahu Kaishi, 1973, 5, 99

2 - R.S. SHUE, Chem. Comm., 1971, 1510

3 - D. HUCHETTE, B. THERY et F.PETIT, J. of Mol. Catalysis, 1978, 4, 433

4 - G. WILKE, Angew. Chem., 1963, 75, 10

5 - G. WILKE, Angew. Chem., 1966, 78, 157

6 - P.W. JOLLY et G. WILKE, The Organic Chemistry of Nickel, Academic Press, New-York, 1975, 2, 134

7 - A. YAMAMOTO, K. MORIFUJI, S.IKEDA, Y. UCHIDA et A. MISONI, T. SAITO, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 4652

8 - A. YAMAMOTO, K. MORIFUJI, S. IKEDA, Y. UCHIDA et A MISONO, T. SAITO, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 1878

9 - G. WILKE, Angew. Chem. Internat. Edn., 1963, 2, 105

10 - H. MULLER, D. WITTENBERG, H. SEIBT et E. SHARD, Angew Chem. Internat. Edn., 1965, 4, 327

11 - S.E. JACOBSON et C.H. PITTMAN Jr, Chem. Comm., 1975, 187

12 - J.P. CANDLIN et W.H. JANES, J. Chem. Soc., 1968, 1856

13 - C.L. MYERS, U.S. Pat., 3 767 593 (31.12.69)

14 - P.L. MAXFIELD, U.S. Pat., 3 377 397 (22.10.65)

15 - P.L. MAXFIELD, Fr. Pat., 1 535 936 (09.02.66)

16 - I. TKATCHENKO, J. Organometal. Chem., 1977, 124, 39

17 - I. TKATCHENKO, Fr. Demande, 2 202 062 (10.10.72)

18 - F. PETIT, Fr. Demande, 77/35 924 (29.10.77)

19 - F. PETIT, Fr. Demande, 78/13 696 (09.05.78)

20 - W. HIEBER et J.S. ANDERSON, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1933, 211, 132

21 - W.C. FERNELIUS, Inorganic Synthese, II, 126

22 - J.P. HAUDEGOND, DEA Lille, 1976

23 - I. NAZAROV, H. KUZNETSOVA et N. KUZNETSOV, Zur. Obshchei Khim., 1955, 25, 291.

24 - S.S. BERMAN, V.A. ZAKHARENKO et Al. A. PETROV, Neftekhimia, 1967, 7 (5), 707

25 - D.R. ARNOLD, D.J. TRECKER et E.B. WHIPPLE, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2596

26 - I. TKATCHENKO, J. of Mol. Catalysis, 1978, 4, 163

27 - F. BASOLO, Chem. Brit., 1969, 5 (11), 505

28 - B. THERY, mémoire CNAM, Lille 1977

29 - H. LEHMKUHL et W. LEUCHTE, J. Organometal. Chem., 1970, 23, C 30

30 - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, C.R. Acad. Sc., 1970, C 271 (5),357

31 - J. COURTOT-COUPEZ et M. L'HER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 4, 1631

32 - B. GOSSE et A. DENOT, C.R. Acad. Sc., 1974, C 279 (6), 249

33 - G. CAUQUIS et D. SERVE, J. Electronal. Chem., 1970, 27, App. 3

34 - J. JORNE et Ch. W. TOBIAS, J. Phys. Chem., 1974, 78, (24), 2521

35 - M.J. Mc. COMSEY et M. SPRITZER, Anal. Lett., 1970, 3 (8), 427

36 - J.N. BUTLER, D. COGLEY et W. ZUROSKY, J. Electrochem. Soc., 1968,115,445

37 - I. FRIED et H. BARAK, J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 1970, 27 (1), 167

38 - E. KIROWA-EISNER et E. GILEADI, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1970, 25, 481

39 - E. LE ROY, F.PETIT, J. HENNION et J. NICOLE, Tetrahedron Lett., 1978, 27, 2403