

0376
1979
33

N° d'Ordre : 225

50376
1979
33

THESE

PRESENTEE A LA

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

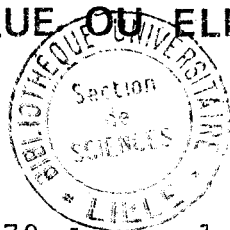
pour obtenir le titre de
DOCTEUR INGENIEUR

par

Dominique HUCHETTE

Ingénieur E.N.S.C.L.

**CYCLODIMERISATION DU BUTADIENE 1,3
CATALYSEE PAR L'ENTITE FER DINITROSYLE GENEREE
PAR VOIE CHIMIQUE OU ELECTROCHIMIQUE**



Soutenue le 3 Mai 1979 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER : Président

F. PETIT : Rapporteur

J. NICOLE : Examineur

H. KAGAN

J.M. SAVEANT

E. YAX

Membres Invités

A un ami,

Monsieur Georges Frémaux

toute ma profonde gratitude

A mes parents

pour leur affection et leurs sacrifices

A ma femme

A mes enfants

pour leur patience et leur compréhension

En hommage à

Monsieur le Professeur Francis PETIT

de l'Université de Lille I

qui a inspiré ce travail

Monsieur Francis PETIT, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, a dirigé ce travail avec une bienveillante et amicale attention. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect pour l'aide efficace qu'il m'a toujours apportée tant au cours de la réalisation expérimentale que lors de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie 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. Toute ma gratitude lui est acquise.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur le Professeur J. METZGER, Directeur de l'Institut Pétrochimique et de synthèse organique industrielle de l'Université d'Aix-Marseille III qui a bien voulu accepter la présidence de ce jury.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur H.B KAGAN, Professeur à l'Université de Paris Sud ainsi que celle de Monsieur J.M. SAVEANT, Professeur à l'Université de Paris VIII et leur suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce mémoire.

Monsieur Emile YAX, Directeur du Centre de Recherches de Carling de la Société CDF-CHIMIE a aimablement accepté de siéger dans ce jury. Je l'en remercie très vivement.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire et en particulier Monsieur B. THERY pour leur amitié et leur collaboration. Qu'ils soient assurés de toute ma sollicitude.

Le personnel de l'Institut Universitaire de Technologie de Lille a permis la réalisation matérielle de cette thèse. Mme M. ROUSSEAU en a assuré la frappe avec diligence et bonne humeur. Je leur en suis redevable.

Ce travail a été entrepris dans le laboratoire de Chimie Organique Appliquée (ERA du CNRS 070458) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, actuellement dirigé par Monsieur le Professeur A.LABLACHE-COMBIER.

A ce jour, il a donné lieu au dépôt de 4 brevets

- Fr. Demande 77/35924 (29.11.1977)
- Fr. Demande 78/13696 (9.05.1978)
- Fr. Demande 78/13697 (9.05.1978)
- Fr. Demande 78/33880 (10.11.1978)

et à la rédaction de trois publications

- Journal of Molecular Catalysis, 1978, 4, 433
- Tetrahedron Letters, 1979, 12, 1035
- Journal of Molecular Catalysis, 1979,

Cyclodimerisation catalytique des dioléfines-1,3.

II. Optimisation du système $\left[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl} \right]_2 + \text{Ni}(\text{COD}-1,5)_2$ (soumise)

La Société CDF-CHIMIE a participé à sa réalisation matérielle et technologique suite à un contrat de recherche passé avec le laboratoire. Je l'en remercie vivement au même titre que les organismes d'Etat tels que la DGRST et le CNRS qui nous ont apporté leur aide sous forme d'une allocation de recherche et d'une action thématique programmée portant sur l'utilisation physique et chimique de l'électricité (ATP 3079).

DOYENS HONORAIRES

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

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, COORDON-
NIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY,
P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET,
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. BOSCO 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
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART François
M. WERNER Georges
Mme ZIN-JUSTIN Nicole

Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

- PLAN -

I. INTRODUCTION

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Catalyseurs partiellement sélectifs p. 4
- 1.1. Au nickel
 - 1.2. Au fer
 - 1.3. Au platine et au palladium
2. Catalyseurs sélectifs 7
- 2.1. Au nickel
 - 2.2. Au cobalt
 - 2.2.1. A partir de $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$
 - 2.2.2. A partir de $\text{CpCo}(\text{COD})$
 - 2.3. Au fer
 - 2.3.1. A partir de $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$
 - 2.3.2. Par réduction de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$
 - 2.3.3. Par formation in situ de " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ "

III. CYCLODIMERISATION DES DIOLEFINES-1,3 PAR CATALYSE CHIMIQUE

1. Protocole expérimental
- 1.1. Rampe et réacteur 13
 - 1.1.1. Rampe
 - 1.1.2. Réacteur
 - 1.2. Mise en oeuvre d'une cyclodimérisation 14
 - 1.2.1. Conditions expérimentales
 - 1.2.2. Analyse des produits de la réaction
 - 1.2.3. Exploitation des résultats

1.3. Réactifs et solvants	15
1.3.1. Solvants	
1.3.2. Diènes en C ₄	
1.3.3. Les autres diènes	
1.4. Identification des dimères	17
1.4.1. du butadiène et du diméthyl-2,3 butadiène-1,3	
1.4.2. de l'isoprène et des pipérylènes	
1.4.3. du norbornadiène	
1.4.4. de la condensation butadiène-isoprène	
2. <u>Recherche de nouveaux systèmes catalysant la cyclodimérisation des dioléfines-1,3</u>	
2.1. Catalyse par des systèmes au nickel	21
2.1.1. Synthèse des coordinats	
2.1.2. Cyclodimérisation du butadiène	
2.2. Catalyse par des systèmes au palladium *	25
2.2.1. en phase homogène	
2.2.2. en phase homogène supporté	
2.3. Catalyse par des systèmes au fer	28
2.3.1. Préparation de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$	
2.3.2. Les réducteurs	
2.3.3. Catalyse. Résultats expérimentaux	
2.3.4. Bilan	
3. <u>Catalyse par les systèmes "$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ + Nickel nu"</u>	
3.1. Optimisation du système $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ + Ni(COD-1,5) ₂	34
3.1.1. Influence du rapport Fe/Ni	
3.1.2. Influence de la température	
3.1.3. Influence de la nature du solvant	

3.1.4.	Influence de la nature de l'halogène X	
3.1.5.	Influence de la concentration en diène	
3.1.6.	Influence de la concentration en catalyseur	
3.1.7.	Influence des poisons	
3.1.8.	Influence du recyclage et des recharges	
3.1.9.	Influence de la nature du substrat	
3.2.	Etude comparative d'activité	43
3.3.	Propositions de mécanisme	45
3.3.1.	de formation de l'espèce catalytique	
3.3.2.	de formation des cyclodimères	
3.4.	Bilan et conclusion	49

IV. CYCLODIMERISATION ELECTROCATALYTIQUE DES DIOLEFINES-1,3

1.	<u>Avant propos</u>	50
2.	<u>Rappels d'électrochimie</u>	52
3.	<u>Cyclodimérisation des dioléfines-1,3 catalysée par l'entité fer dinitrosyle générée électrochimiquement à partir de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$</u>	
3.1.	Etude voltampérométrique. Recherche des conditions d'électrolyse	59
3.1.1.	Choix du solvant	
3.1.2.	Choix des électrodes	
3.1.3.	Tracé des courbes $i = f(E_{el})$	
3.2.	Coulométrie à potentiel imposé	65
3.2.1.	Principe et mise en oeuvre	
3.2.2.	Résultats expérimentaux	
3.2.3.	Bilan	

4.	<u>Cyclodimérisation des dioléfines-1,3 catalysée par l'entité fer dinitrosyle générée par électroréduction de FeCl₃ en présence de NO.</u>	
4.1.	Etude voltampérométrique	77
4.2.	Electrocyclodimérisation	79
4.2.1.	Mise en oeuvre	
4.2.2.	Résultats expérimentaux	
4.3.	Bilan	83
4.4.	Autre essai	
V.	<u>CONCLUSION</u>	84
VI.	<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	86
VII.	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	97

I

- INTRODUCTION -

INTRODUCTION

Parmi les problèmes que les Sociétés à orientation pétrochimique ont à résoudre, celui de l'utilisation rationnelle des hydrocarbures insaturés contenus dans les coupes gazeuses en C₄ produites lors du craquage à la vapeur d'eau des "naphtas" demeure posé car celles-ci peuvent contenir jusqu'à 50% de butènes et 45 % de butadiène-1,3.

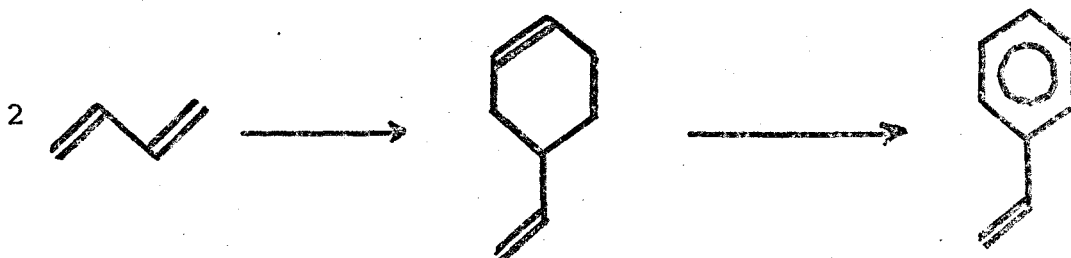
Ainsi la récupération de cette dioléfine par distillation extractive est encore couramment utilisée de nos jours malgré son coût relativement élevé ; les possibilités qu'offre ce grand intermédiaire chimique justifiant encore un tel mode de séparation. Néanmoins, la valorisation de ces coupes par transformation directe reste d'actualité tant est grand leur tonnage.

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 1973, 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.



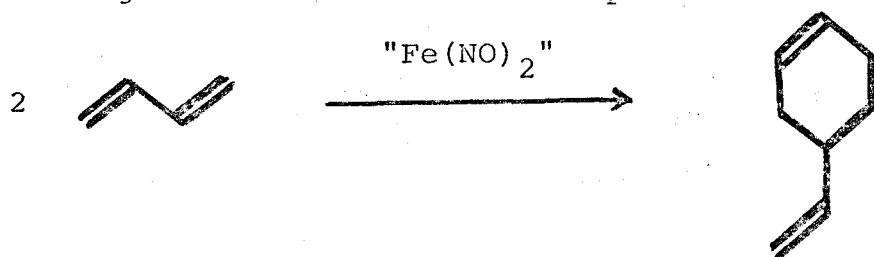
Cette seconde voie d'accès au styrène serait d'autant plus intéressante si l'on parvenait à cyclodimériser sélectivement le butadiène contenu dans les coupes pétrolières C₄ issues des vapocraqueurs, en laissant inaltérés les autres hydrocarbures insaturés. Cela éviterait une séparation préalable onéreuse de ce diène.

Coupe C ₄ CdF Chimie (Carling)	}	Butènes	49,5 %
		Butane	4,2 %
		Butadiène	45,5 %
		Acétyléniques)	0,8 %
		Alléniques)	

De nombreux systèmes catalysant la cyclodimérisation du butadiène ont déjà été découverts. Parmi eux, les complexes renfermant des métaux de transition de la triade et des ligands du type L ou LX semblent être les plus performants. A partir de ces données, la recherche de catalyseurs à base de nickel, palladium et fer a donc été entreprise.

Le travail a d'abord porté sur l'examen des propriétés catalytiques vis à vis de la réaction de cyclodimérisation des diènes conjugués des complexes du nickel zérovalent chelaté par des coordinats phosphorés contenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote et le soufre. L'étude du comportement de catalyseurs au palladium supportés sur silice poreuse a ensuite été abordée.

Vu la modestie des résultats obtenus, nous nous sommes finalement orientés sur la recherche de nouveaux modes d'obtention de l'entité "Fer dinitrosyle" dont les performances d'activité ont déjà été mises en évidence par bon nombre de chercheurs.



Dans le cadre de cette thèse, l'essentiel de mes efforts a donc été consacré à l'étude de la cyclodimérisation catalytique du butadiène catalysée en phase homogène par l'entité "Fe(NO)₂" issue de la réduction chimique ou électrochimique du dimère du chlorure de dinitrosylfer.

II

- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE -

II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

"Les catalyseurs homogènes de cyclodimérisation"

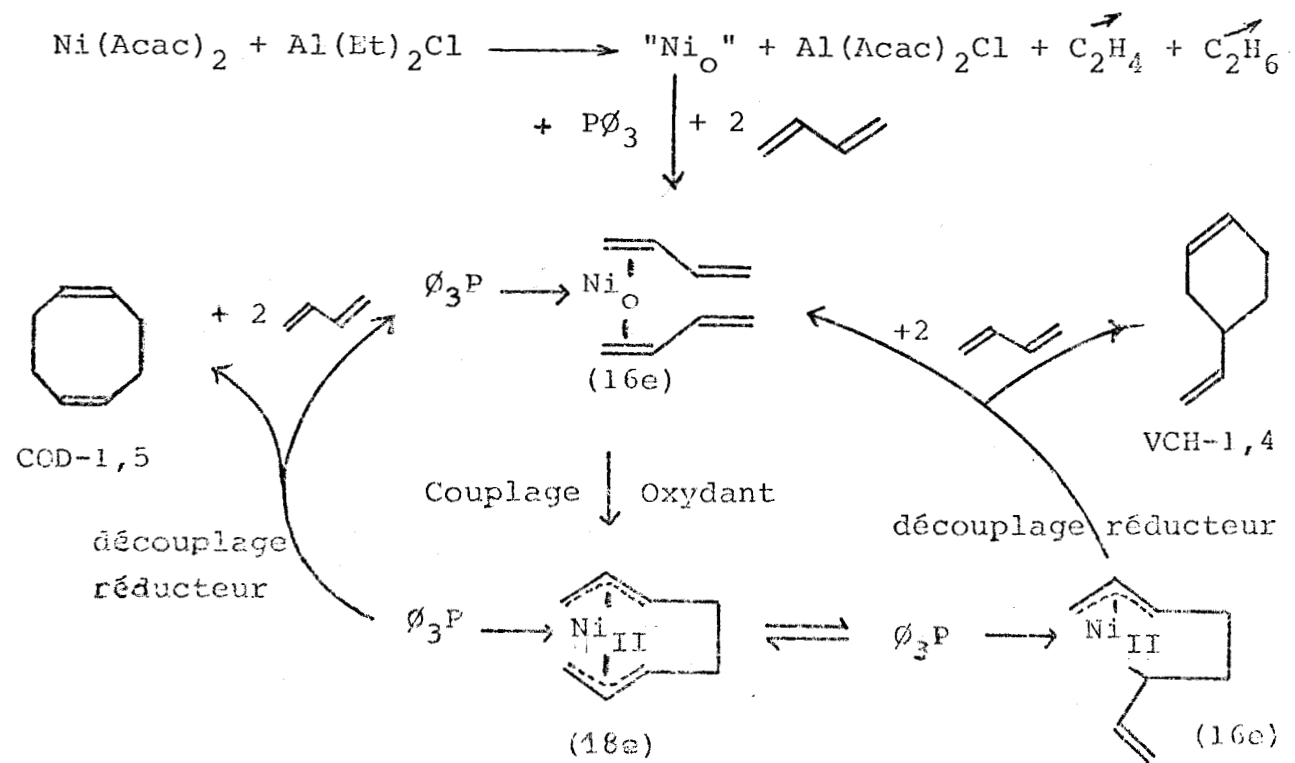
Les différents procédés existants, qui conduisent à la cyclodimérisation du butadiène, peuvent être divisés en deux groupes : d'une part ceux qui donnent une sélectivité partielle en vinyl-4 cyclohexène, et d'autre part, ceux qui le fournissent quantitativement.

1. Catalyseurs partiellement sélectifs

1.1. Au nickel

Les systèmes catalytiques sont ou dérivent de ceux découverts par G. Wilke et Coll. (3,4,5). Ils sont formés, soit par l'association du métal zérovalent ("Ni₀") avec des ligands L donneurs de deux électrons (phosphines, phosphites...) soit par la combinaison en milieu organique d'un sel du métal de transition et d'un réducteur (organoaluminique) en présence d'un coordinaat du type L.

On a par exemple :



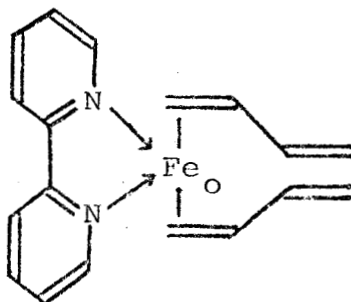
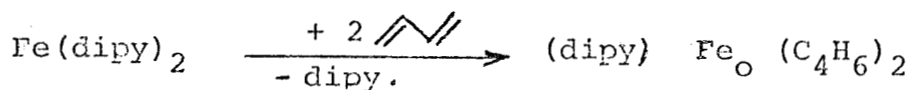
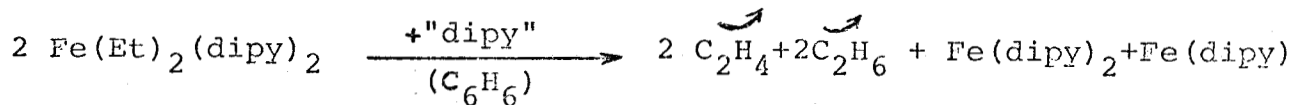
Dans cette cyclodimérisation, Wilke a introduit le concept de "nickel nu" (Bared Nickel) qui est en fait un nickel au degré d'oxydation zéro (10 e de valence) stabilisé temporairement par le butadiène.

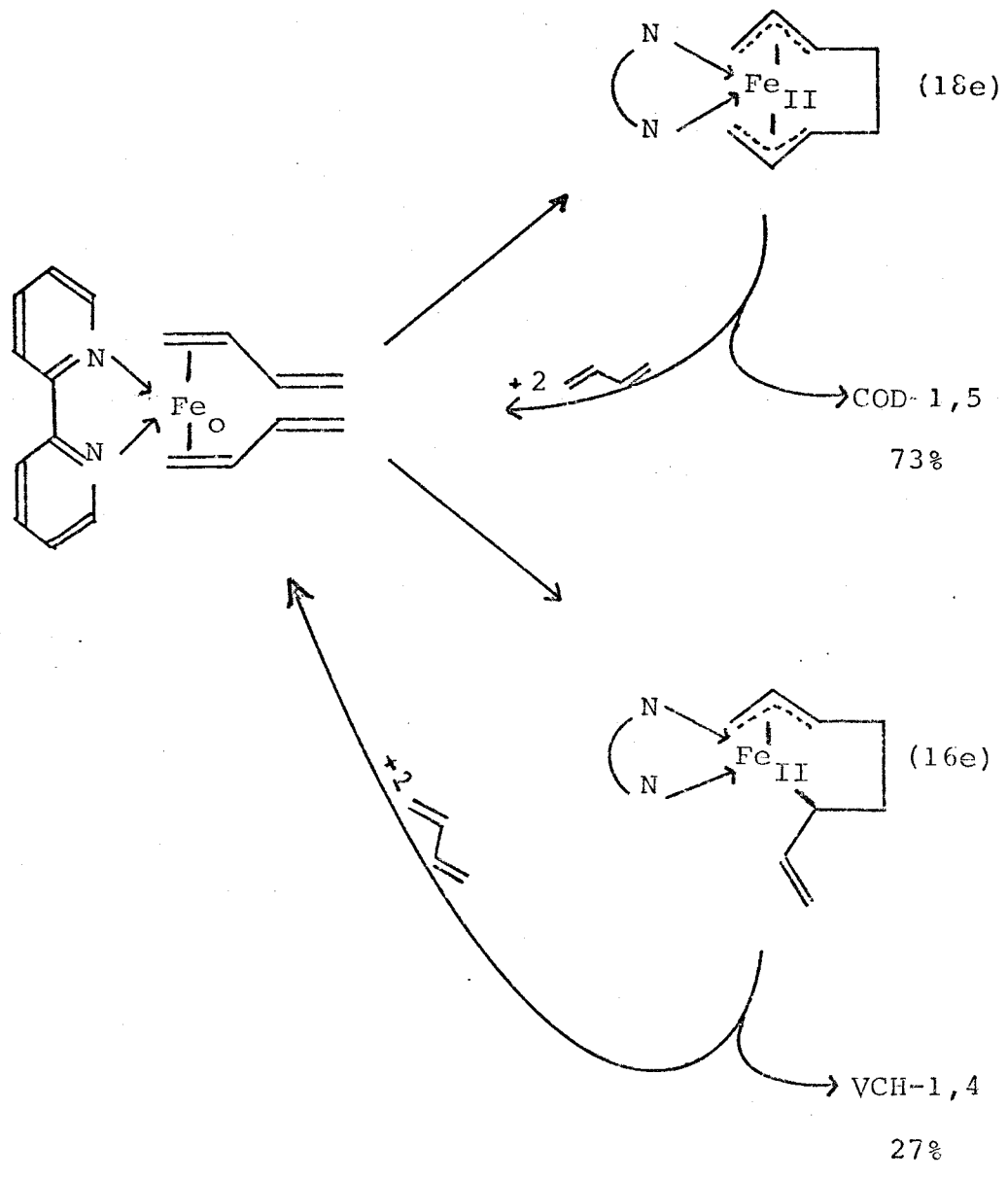
Chacune des espèces ci-dessus, prise sans ses coordi- nats "butadiène" possède un nombre d'électrons de valence égal ou inférieur à 12; on peut donc postuler qu'un système catalyti- que à 12 électrons a toutes les chances de dimériser les diènes conjugués, quand les espèces catalytiques mises en jeu 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 coordi- nats non labiles, associés au site métallique ; ces ligandes influent de par leurs effets stériques et électroniques sur la configuration du métal et sur la structure de la chaîne C₈ formée par couplage oxydant.

1.2. Au fer

Par action d'acétylacétonate de fer III, d'éthanolate de diéthylaluminium, de dipyridyle en solution dans l'éther éthy- lique, Yamamoto et Coll. ont préparé le diéthyl bis (dipyridyl) fer (6).

La décomposition thermique de ce composé organométal- lique 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'oli- gomérisation des dioléfines-1,3 (6,7).

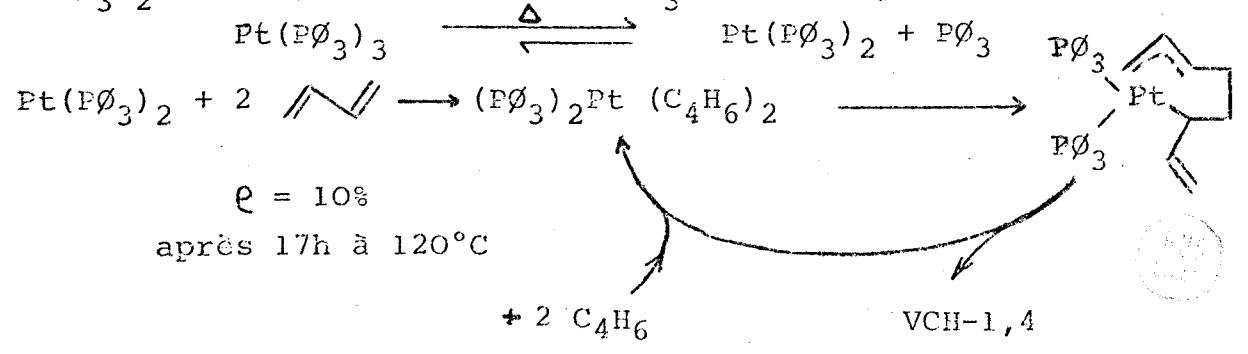




1.3. Au platine et palladium

Selon la présence ou l'absence de gaz carbonique les tris (triphénylphosphine) platine et tétrakis (triphénylphosphine) palladium catalysent soit la dimérisation linéaire de C_4H_6 ou la cyclodimérisation du butadiène avec un mauvais rendement (8,9).

Sans CO_2 , il y a probablement formation de l'entité $Pt(P\phi_3)_2$ à 14 e, isostère de $Ni(P\phi_3)(CO)$. On pourrait avoir :

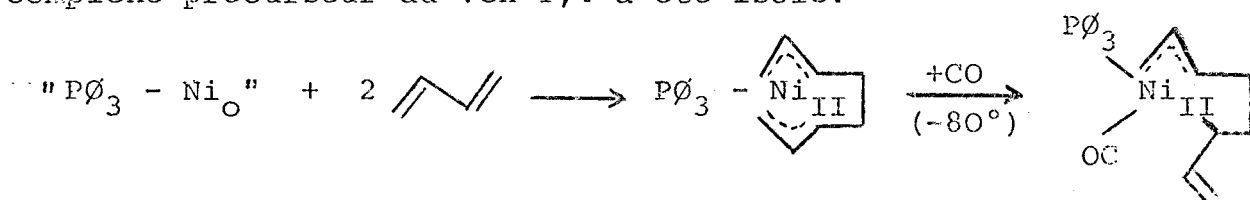


2. Catalyseurs sélectifs

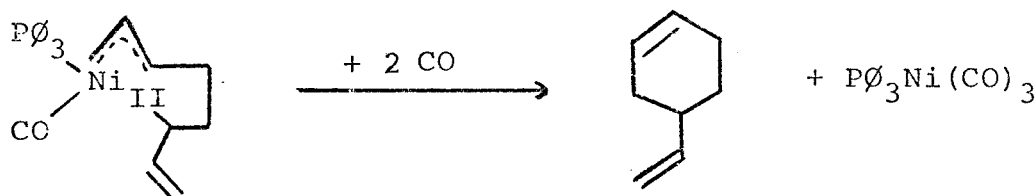
2.1. Au nickel

Si au système catalytique "Ni₀ - PØ₃" 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.

Ainsi à -80°C, en présence de butadiène et de CO, le complexe précurseur du VCH-1,4 a été isolé.



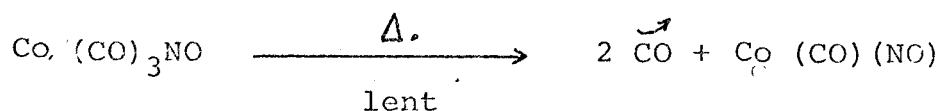
L'action d'un excès d'oxyde de carbone déplace finalement ce diène conjugué.

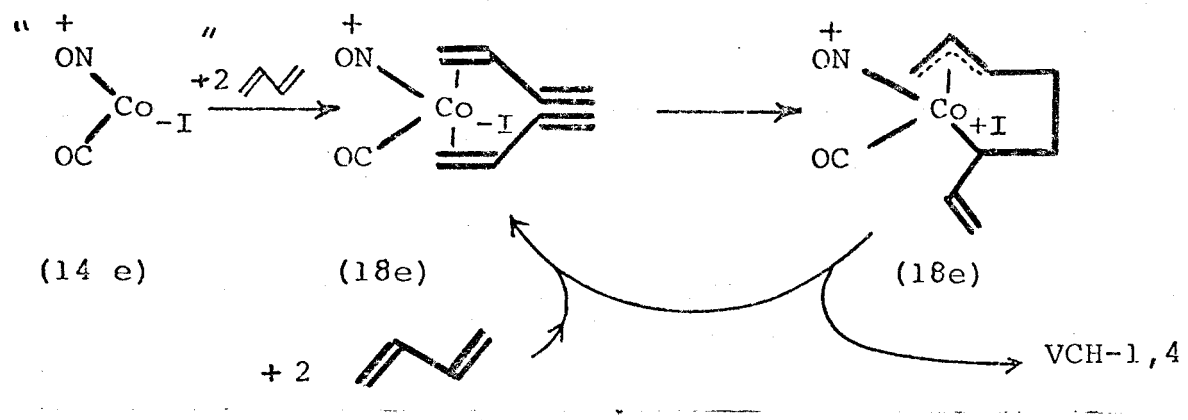


2.2. Au cobalt

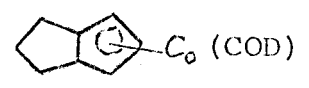
2.2.1. A partir de Co(CO)₃NO

Par chauffage, le nitrosyltricarbyl-cobalt donne naissance à l'espèce active "Co (CO)(NO)" par perte de 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 très lentement les diènes conjugués⁽¹⁰⁾.

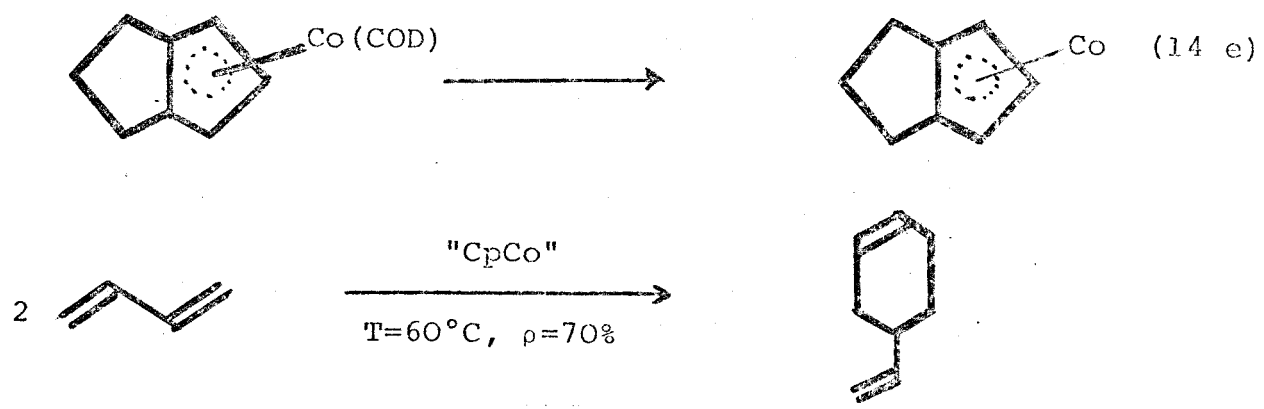




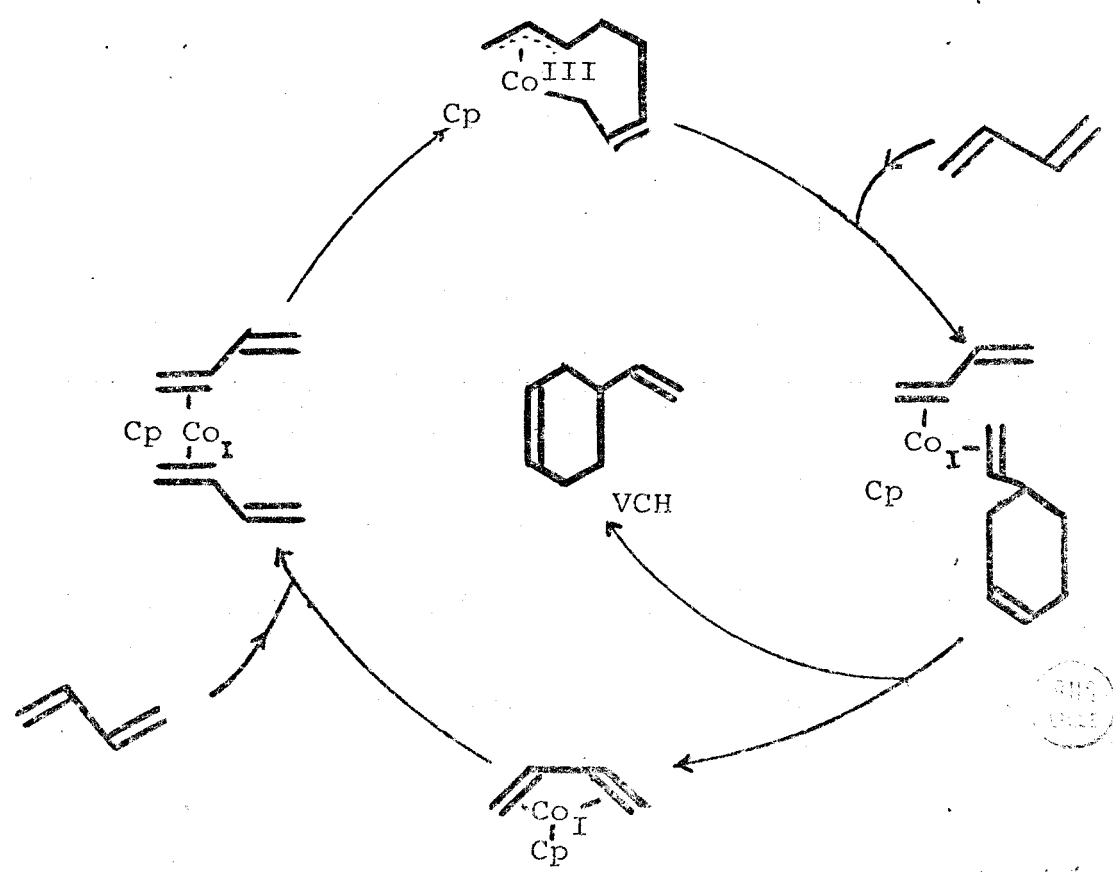
2.2.2. A partir de



Par perte d'une molécule de cyclooctadiène-1,5, on aboutit à l'entité "CpCo".



Bönneman a proposé le cycle catalytique⁽¹¹⁾ ci-dessous



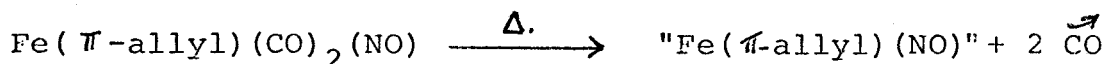
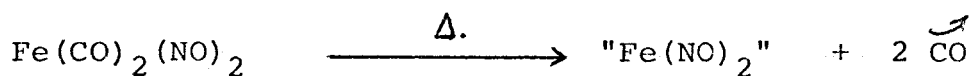
Les complexes organométalliques pouvant fournir des espèces actives à 14 électrons paraissent donc susceptibles de transformer le butadiène en VCH-1,4.

2.3. Au fer

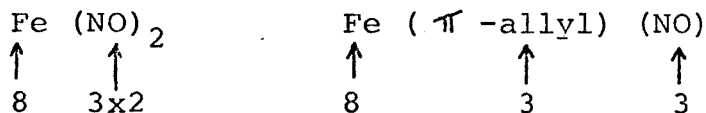
Les composés de coordination conduisant à une sélectivité totale en VCH contiennent souvent un ou plusieurs coordina-
nats "nitrosyle". Bien entendu, les catalyseurs nitrosylés con-
cernés, sont tous précurseurs d'intermédiaires à 14 électrons,
responsables de la cyclodimérisation quantitative du butadiène
en vinyl-4 cyclohexène.

2.3.1. $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ et $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})$

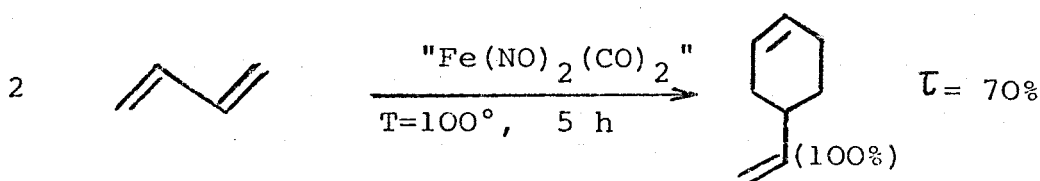
Par labilisation thermique de deux molécules d'oxyde
de carbone, les espèces " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " et " $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{NO})$ " peuvent
être formées. Elles conduisent au VCH-1,4 avec une excellente
sélectivité⁽¹⁰⁾.



Cela n'a rien de surprenant puisque ces intermédiairei-
res isostères sont à 14e.



En se référant au système catalytique de G. Wilke, la
formation du VCH-1,4 est facilement explicable.

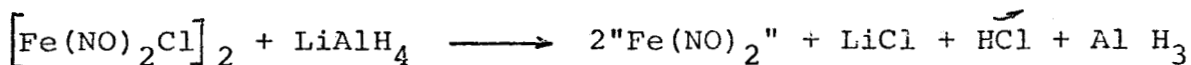
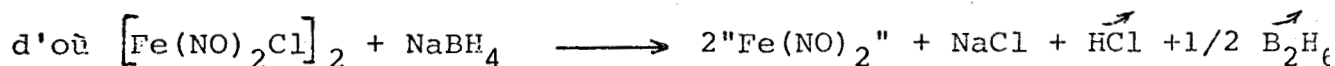
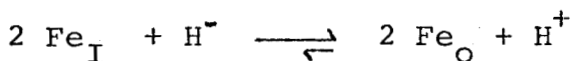
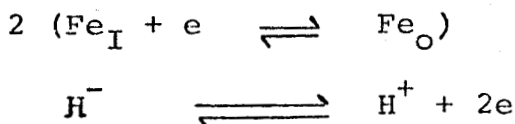


2.3.2. Par réduction de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$

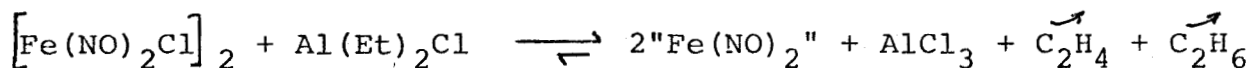
La réduction du dichlorotétranitrosyldifer permet l'obtention de " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ ", responsable de la cyclodimérisation des diènes conjugués.

Les réducteurs peuvent être :

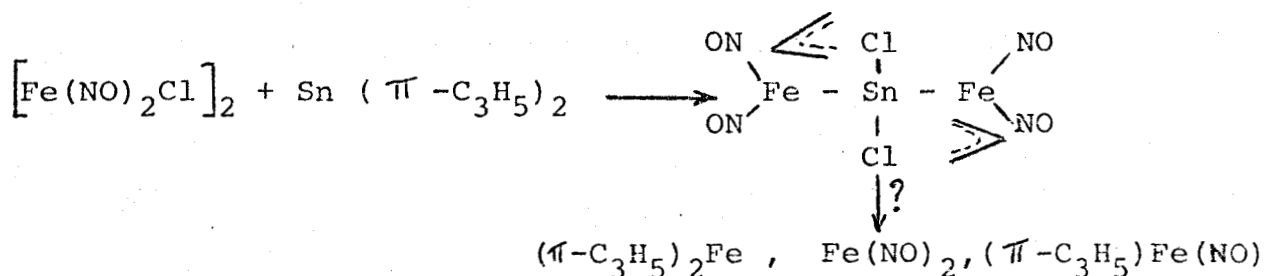
. d'origine minérale, tels que LiAlH_4 , NaBH_4 ⁽¹⁹⁾ et la poudre de zinc⁽¹³⁾.



. d'origine organométallique, tels que les organo-aluminiques, magnésiens, cadmiens, sodés, zinciques et germaniques^(14,15).

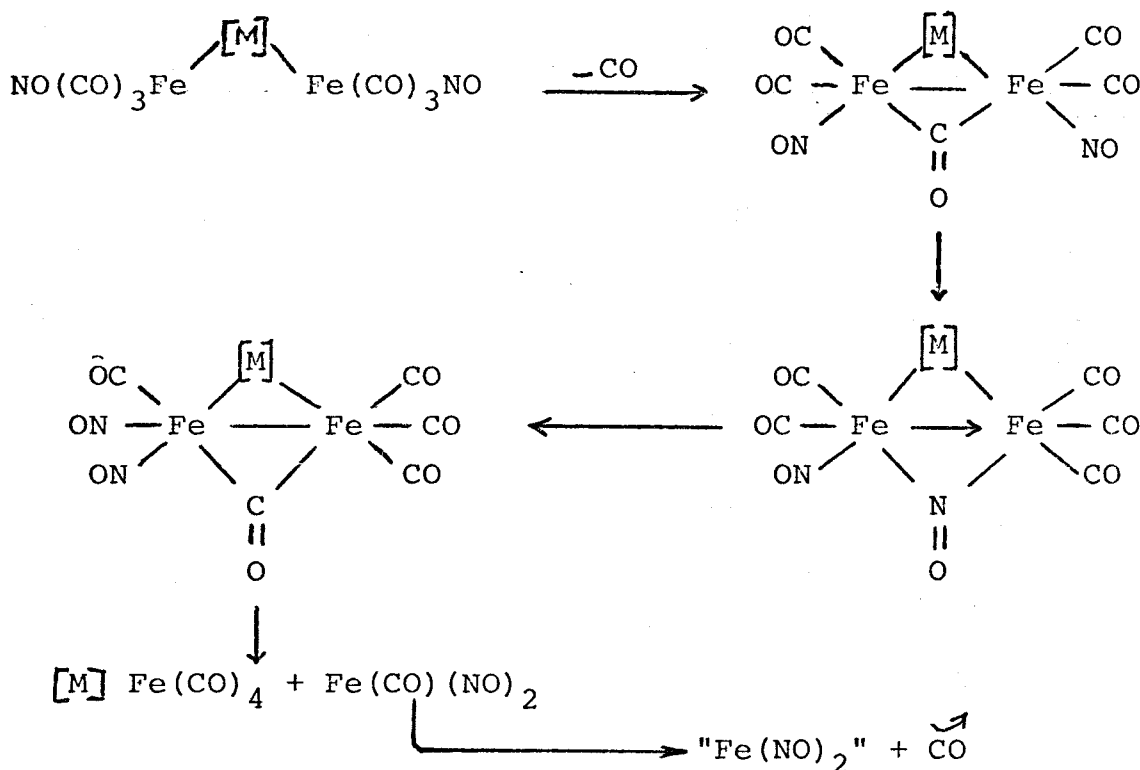


Un brevet laisse entendre que les organostanniques sont particulièrement efficaces⁽¹⁶⁾.

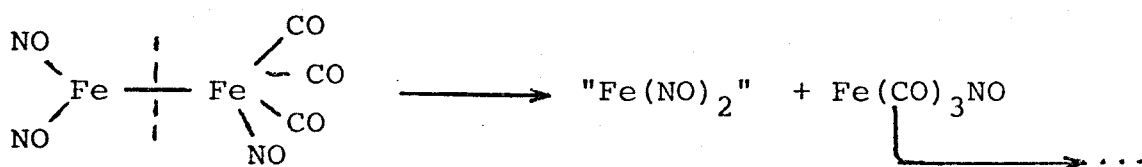
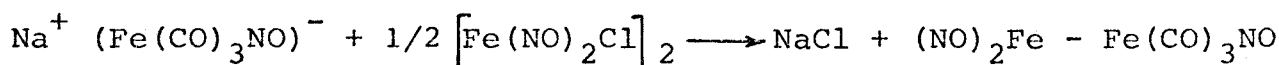


. Des composés organométalliques plus complexes peuvent être employés.

Suite à une étude portant sur la génération de "Fe(NO)₂" par action de sel sur le tricarbonyl nitrosyl ferrate de sodium⁽¹⁷⁾,

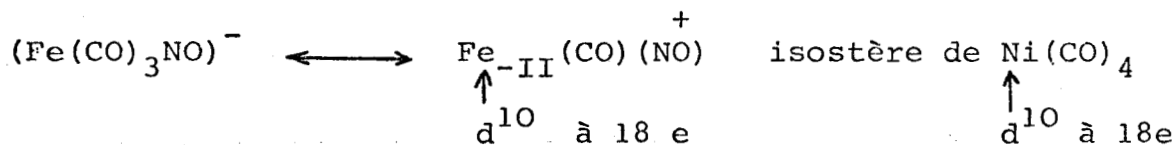


Tkatchenko a mis au point des systèmes bimétalliques⁽¹⁷⁾ issus de la réaction entre le dimère du chlorure de dinitrosylfer et les carbonyles ou carbonyle nitrosyle métallates. Leur décomposition fournit "Fe(NO)₂".

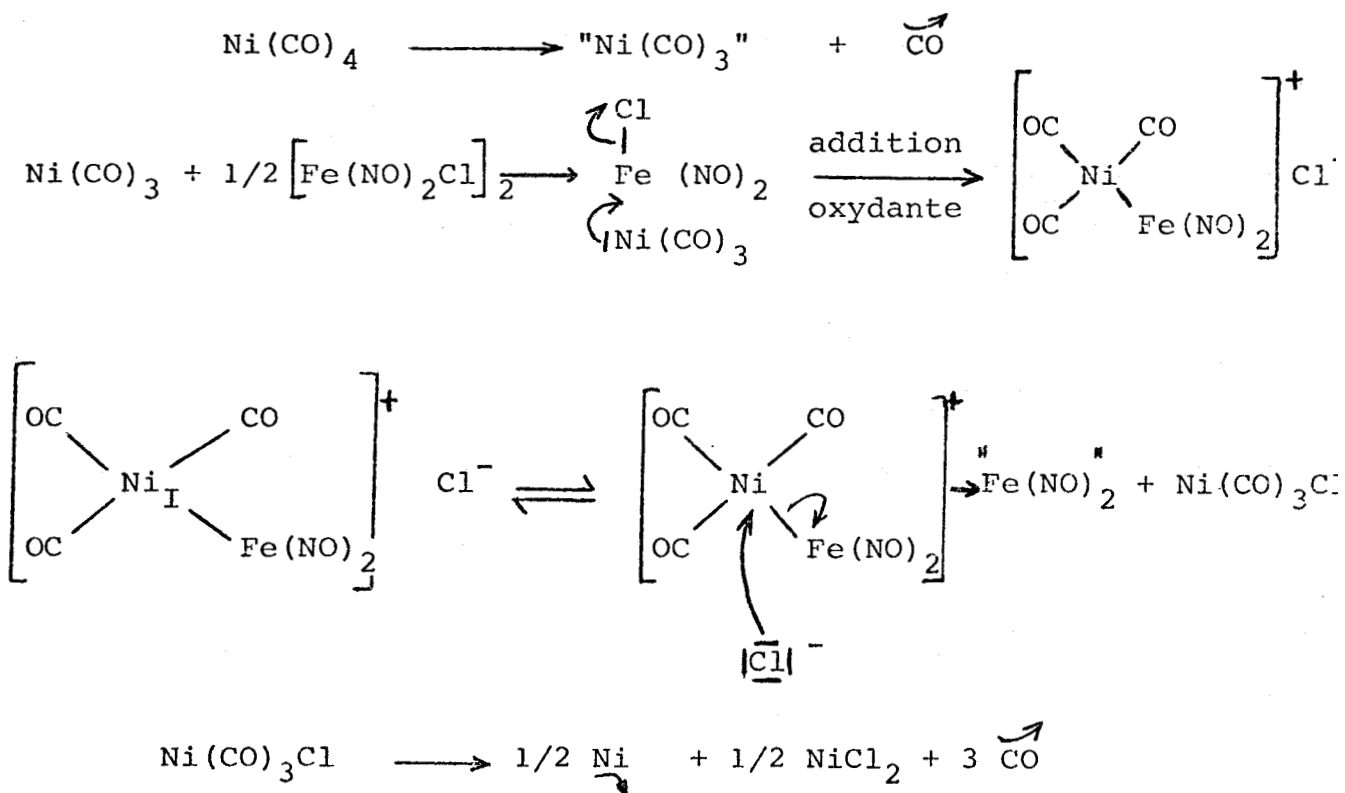


Quoique très intéressants, ces systèmes ne cyclodimérisent le butadiène qu'à des températures voisines de 60°C avec des turnovers rarement supérieurs à 200 h⁻¹.

Comme l'anion $(\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO})^-$ est isostère de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, la combinaison $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{CO})_4$ a été testée. Elle cyclodimérise quantitativement et sélectivement le butadiène-1,3 vers 80°C avec une bien meilleure efficacité⁽¹⁸⁾.

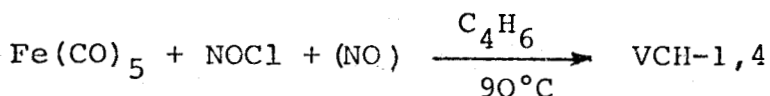
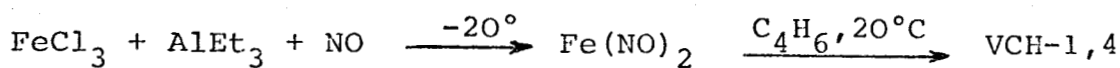


L'intéressé propose le mode de formation décrit ci-dessous.



2.3.3. Formation in situ de "Fe(NO)₂"

Signalons enfin que deux brevets font état de la possibilité de cyclodimériser les dioléfines-1,3 à l'aide des associations "FeCl₃ + AlEt₃ + NO" et "Fe(CO)₅ + NOCl + (NO)"^(19,20).



III

CYCLODIMERISATION DES DIOLEFINES-1,3

PAR CATALYSE CHIMIQUE

1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1.1. Rampe et réacteur

1.1.1. 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)

1.1.2. Réacteur

Les cyclodimérisations sont faites dans des autoclaves en acier inoxydable (fig. 2), de 320 cm³ 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.

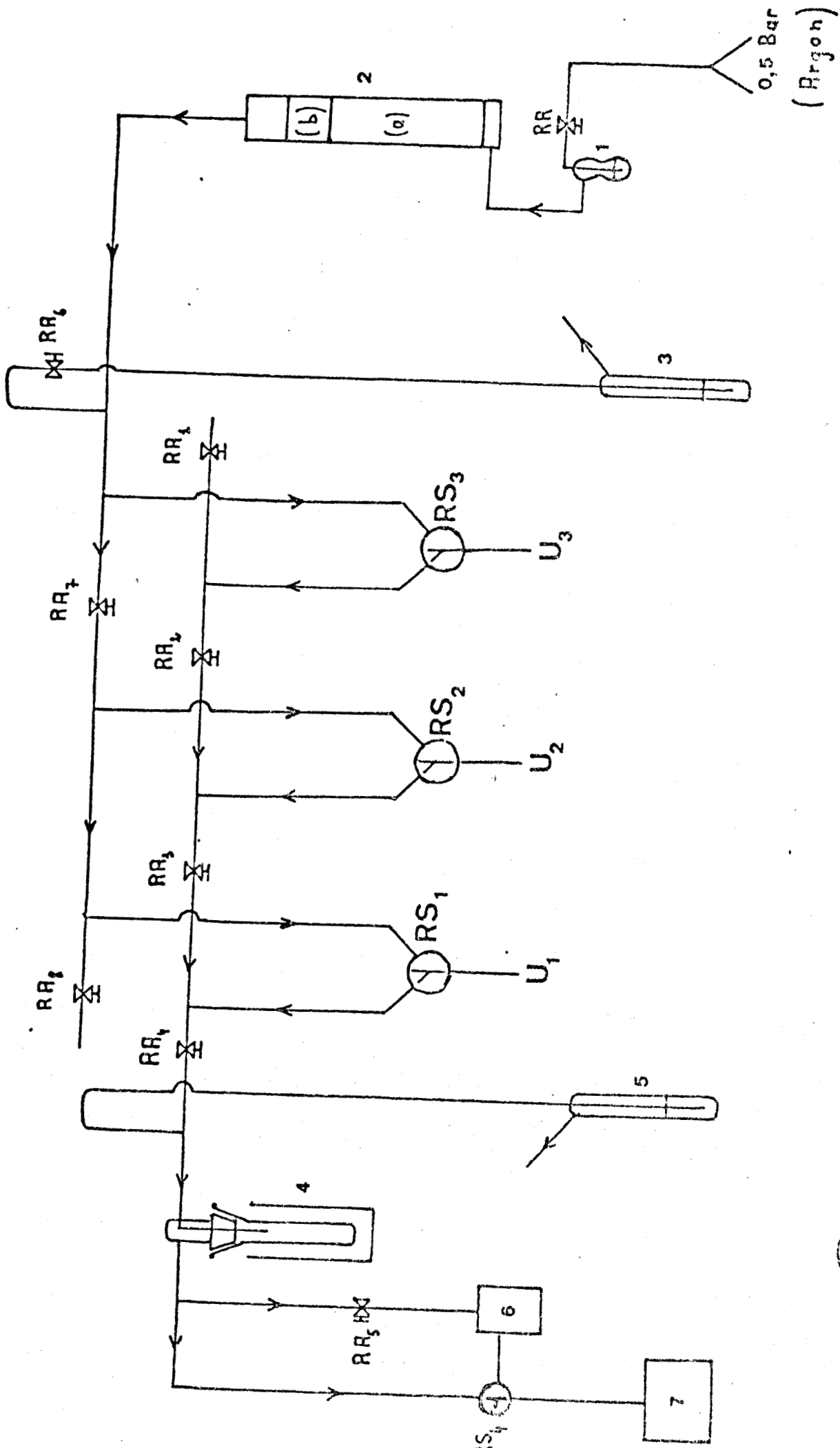


Figure 1 : Rampe mixte "gaz inerte-vide"



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^o-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 RS₄ et RA₅
 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.

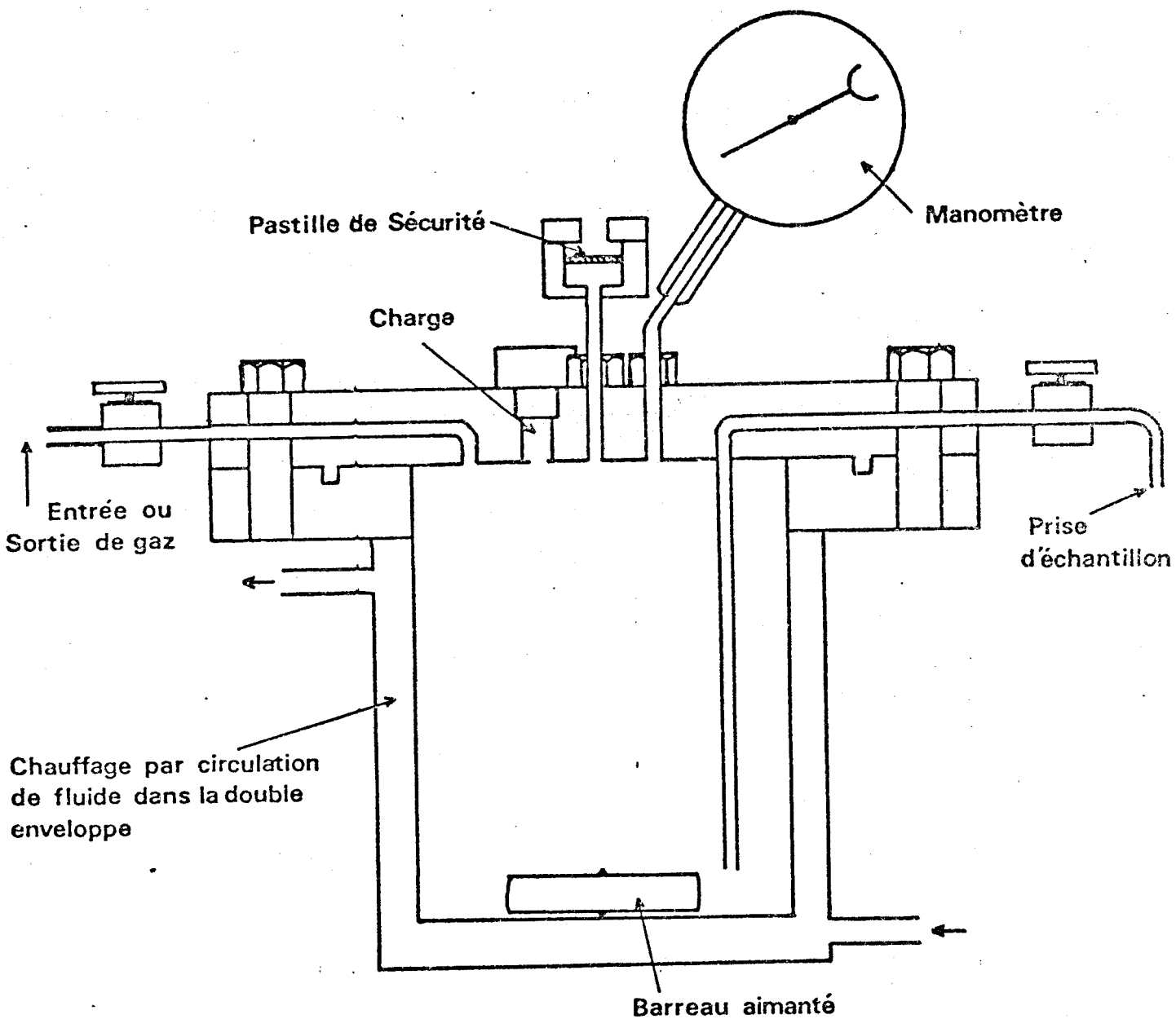


FIGURE 2 : Autoclave.

1.2. Mise en oeuvre d'une cyclodimérisation

1.2.1. Conditions expérimentales

Quelle que soit la manipulation effectuée, le protocole suivant est adopté.

1) Dégazage puis remplissage d'azote (Air Liquide, qualité U) de l'autoclave (2 à 3 fois)

2) Introduction des réactifs sous flux de gaz inerte dans l'ordre suivant : catalyseur ou précurseur catalytique * (éventuellement dissous dans un solvant), réducteur (s'il y a lieu) et diène. Pour les cyclodimérisations préparatives nous avons opéré avec un rapport $[\text{diène}]/[\text{cata}]$ voisin de 200.

3) Fermeture du réacteur sous courant d'azote

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

(*)

- $\text{Ni}(\text{COD})_2 + \text{L}$ (phosphines, arsines ou hétérophosphines...)

- $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$ ou $(\frac{2}{3}\text{P}\phi_2)_2\text{PdCl}_2$ lorsque le réducteur est un organoaluminique ou l'hydrazine.

- $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ si le réducteur est $\text{Ni}(\text{COD})_2$ préalablement transformé par action du diène conjugué (complexe rouge sombre)

1.2.2. Analyse des produits de la réaction

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

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 d'étalon interne (éthylbenzène ou paracymène pour les cyclodimères en C_8 ou C_{10}) permettant de chiffrer avec précision les quantités de produits formés, une chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire garnie de squalane ou de polypro-

pylène glycol est effectuée. Le chromatographe utilisé est un GIRDEL 75 FS 2, muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

1.2.3. Exploitation des résultats

Les chromatogrammes obtenus sont directement exploités par un calculateur intégrateur LTT type ICAP 10, préalablement étalonné.

La cyclodimérisation du butadiène-1,3 ne donnant lieu qu'à la formation du vinyl-4 cyclohexène, le taux de conversion de la réaction est exprimé par

$$\tau = 100 \times \frac{\text{Masse de VCH-1,4 obtenu,}}{\text{Masse de butadiène introduit}}$$

1.3. Réactifs et solvants

1.3.1. Solvants

Après déperoxydation 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.

1.3.2. Diènes en C₄

1.3.2.1. Mise en oeuvre du butadiène

Après passage sur tamis moléculaire ($\text{\AA} = 4$) le butadiène fournit par l'Air Liquide annoncé à 15 ppm d'oxygène est utilisé sans autres purifications préalables. Cet hydrocarbure ayant une tension de vapeur trop faible à la température ambiante ne peut pas être introduit à l'état gazeux. Il est donc d'abord liquéfié dans un tube de Schlenk, préalablement refroidi à -10°C puis envoyé sous léger flux d'azote dans un autoclave réfrigéré à la même température et maintenu en légère dépression ; l'usage d'un fin tube creux en acier inox assurant correctement le transfert.

En milieu solvant, la solubilisation de ce diène est assurée par simple barbotage.

Une double pesée permet de connaître la quantité de substrat introduite.

1.3.2.2. Coupe gazeuse C₄

Une procédure analogue est adoptée pour la coupe C₄.

Celle-ci nous est fournie par la Société "CDF Chimie". Elle est issue d'un des vapocraqueurs fonctionnant à Carling (Moselle).

Généralement, sa composition moyenne déterminée par spectroscopie de masse est la suivante :

COUPE C ₄ BRUTE CDF CHIMIE CARLING	}	Saturés en C ₃	0,1 %
		Propyne	< 0,1 %
		Propadiène	< 0,1 %
		Saturés en C ₄	4,2 %
		Butène-1)	40,2 %
		Isobutène)	
		Butène-2	9,3 %
		Butadiène-1,3	45,5 %
		Butadiène-1,2	< 0,1 %
		Ethylacétylène	0,1 %
Vinylacétylène	0,5 %		

Afin d'éviter l'action néfaste des alcynes et des hydrocarbures alléniques, poisons des systèmes catalytiques, des coupes C₄ hydrostabilisées par hydrogénation sélective sur Pd/CaCO₃ en présence de quinoléine sont souvent employées. Celles-ci ont des teneurs en butadiène voisines de 37%.

COUPE C ₄ HYDROSTABILISEE	}	Saturés en C ₃	0,2 %
		Propadiène	0,024 %
		Propène	0,4 %
		Saturés en C ₄	4,5 %
		Butène-1)	47,5 %
		Isobutène)	
		Butènes-2	10,5 %
		Butadiène-1,3	37,1 %
		Butadiène-1,2	0,032 %
		Acétyléniques	0,001 %

1.3.3. Les autres diènes

Ils sont couramment déperoxydés par passage sur alumine Woelm basique, distillés sous pression normale sur colonne Vigreux ou sur colonne à bande tournante Nester Faust NFT 51 (80 plateaux théoriques), dégazés sous vide et finalement saturés d'azote avant emploi. La plupart des dioléfines-1,3 testées sont d'origine commerciale (pipérylènes, isoprène, diméthyl-2,3 butadiène-1,3, norbornadiène et hexadiènes-2,4).

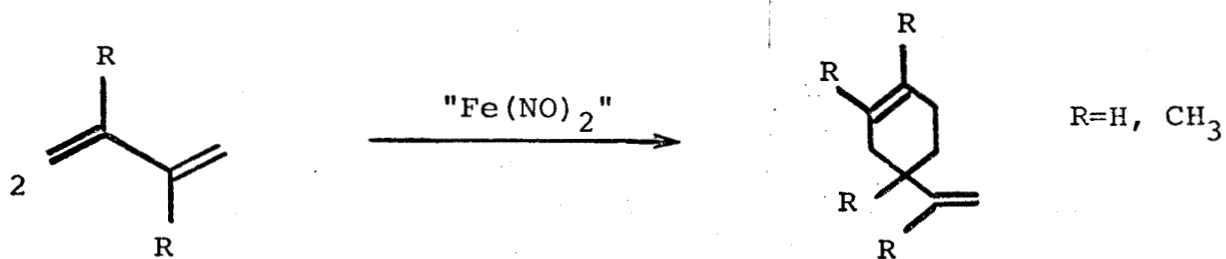
1.4. Identification des dimères

Après distillation sur colonne Vigreux permettant la séparation du monomère n'ayant pas réagi, le cyclodimérisat est rectifié sur colonne à bande tournante. Les différents dimères recueillis sont ensuite purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse à l'aide d'un AEROGRAPH A 700 muni d'une colonne SE 30. Certaines séparations sont faites par CPL.

Par spectroscopie IR (Beckman IR 12) ou RMN (Perkin Elmer R 24 B), il est souvent possible d'établir leur structure par comparaison de leurs spectres à ceux d'échantillons authentiques.

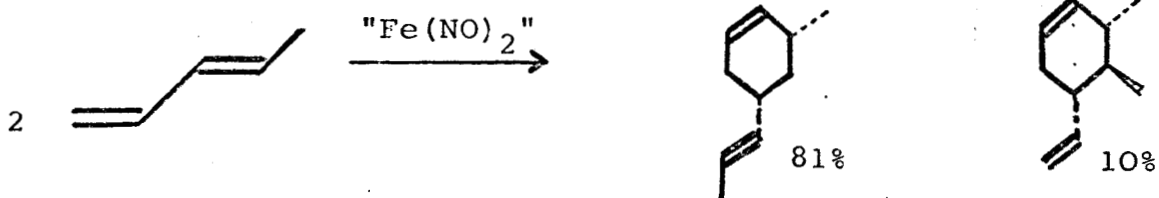
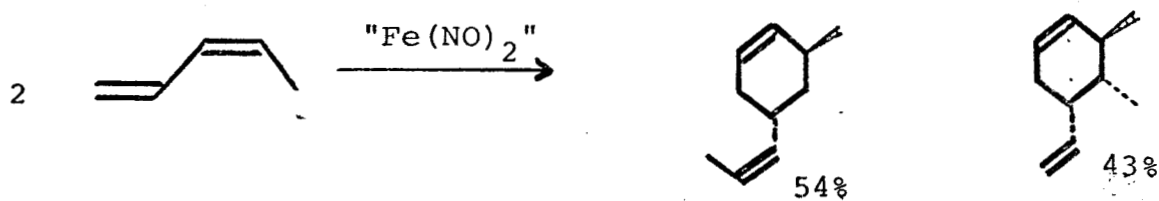
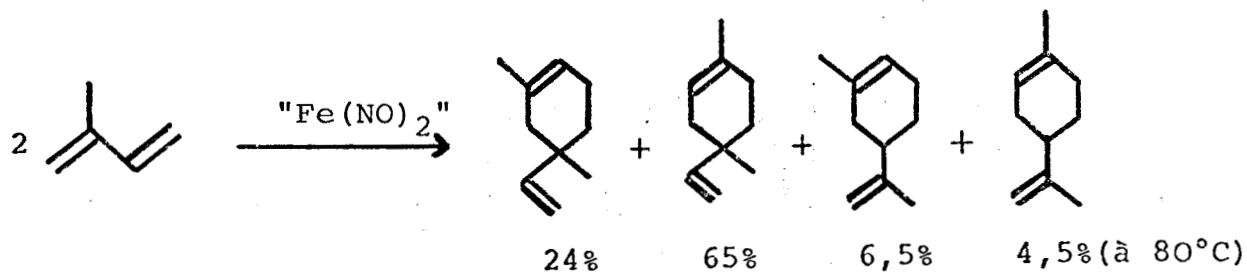
1.4.1. du butadiène et du diméthyl-2,3 butadièn

La cyclodimérisation catalytique de ces hydrocarbures n'aboutit qu'à un seul adduit.⁽²¹⁾



1.4.2. de l'isoprène et des pipérylènes⁽²¹⁾

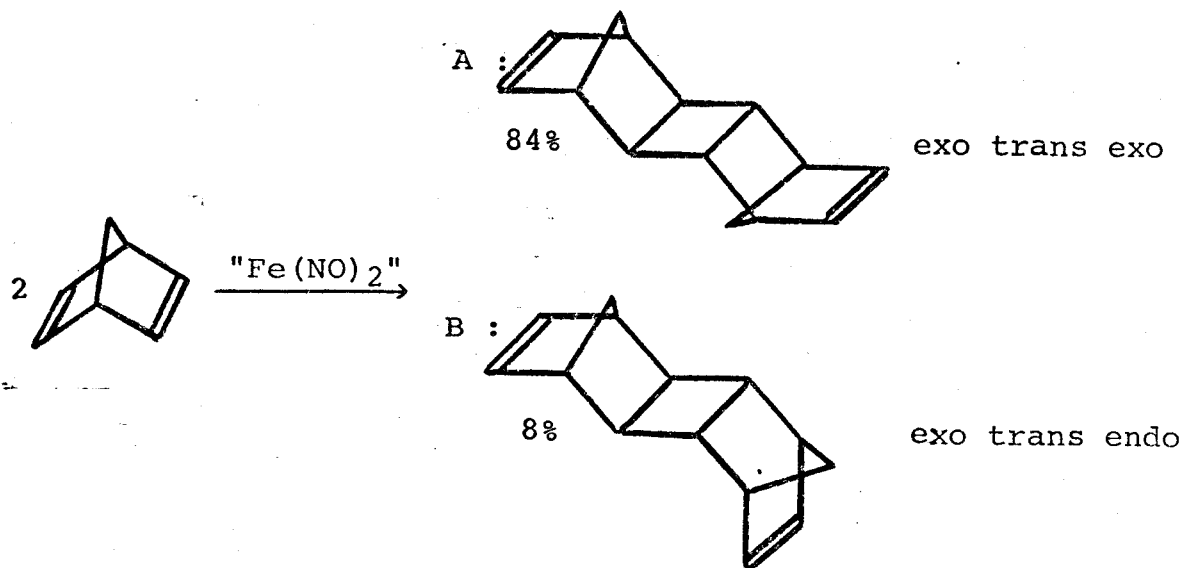
Quatre cyclodimères sont obtenus avec l'isoprène, deux avec l'un des pipérylènes (cis ou trans). Leur identification après séparation a été réalisée au laboratoire lors d'une étude antérieure⁽²¹⁾.



1.4.3. du norbornadiène⁽²¹⁾

Quoiquè le bicyclo (2.2.1) heptadiène-2,5 ne soit pas un diène conjugué sa cyclodimérisation est possible et donne lieu à la formation de l'exo trans exo et de l'exo trans endo

pentacyclo (8,2,1,1,1⁴⁻⁷, 0^{2.9}, 0^{3.8}) tétradécadiènes-5,11



1.4.4. de la condensation butadiène-isoprène

Outre la présence de vinyl-4 cyclohexène et des quatre cyclodimères de l'isoprène, l'analyse du cyclodimérisat révèle l'existence de trois autres produits notés respectivement I, (II et III) séparables par distillation, suivie d'une CPV préparative sur colonne SE 30.

Les hydrocarbures précités présentent les propriétés suivantes :

- Hydrocarbure I

RMN : 5 protons éthyléniques $4,5 < \delta < 6$ ppm.

1 CH₃ non dédoublé $\delta = 1,5$ p.p.m.

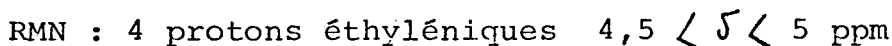
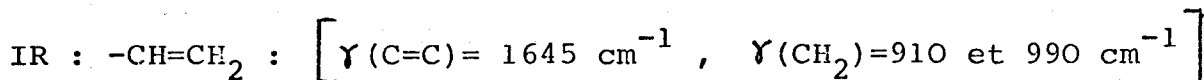
La structure du méthyl-4 vinyl-4 cyclohexène est donc attribuée au diène I.



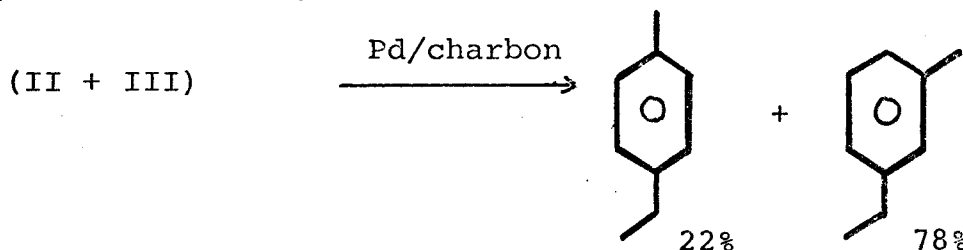
I

- Hydrocarbures II et III

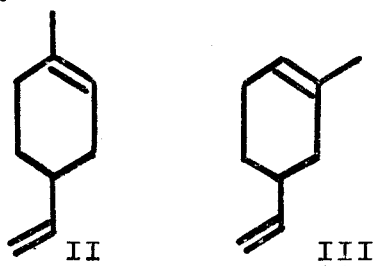
Comme les méthodes de fractionnement les plus efficaces ne nous ont pas permis de les séparer, les spectres IR et de RMN ont de ce fait été tirés sur le mélange



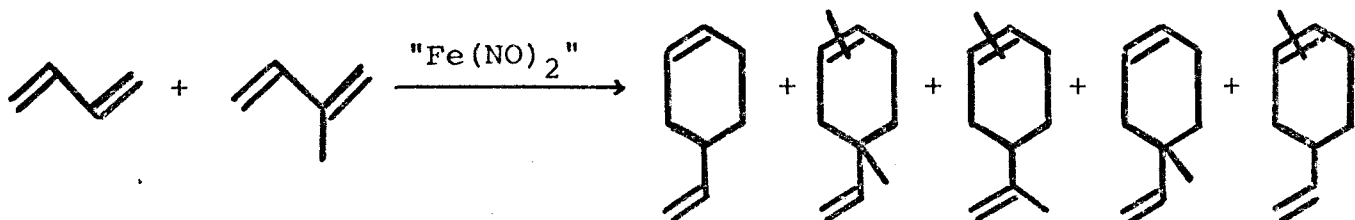
A reflux sur Pd/charbon , celui-ci donne par réaction par transfert d'hydrogène deux hydrocarbures aromatiques dont les temps de rétention chromatographique sur plusieurs colonnes capillaires (squalane, polypropylèneglycol...) sont les mêmes que ceux du méthyl-1 éthyl-3 et -4 benzène.



Il est donc probable que les produits II et III isolés soient respectivement le méthyl-1 vinyl-4 cyclohexène et le méthyl-2 vinyl-4 cyclohexène.



On a donc finalement.

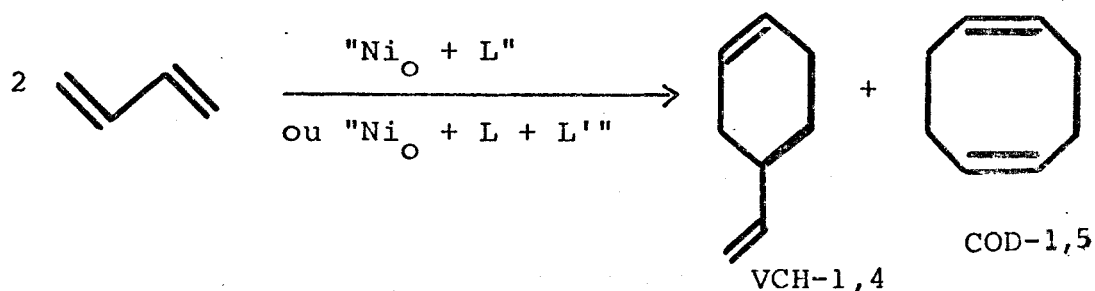


2. RECHERCHE DE NOUVEAUX SYSTEMES

CATALYSANT LA CYCLODIMERISATION DES DIOLEFINES-1,3

2.1. Catalyse par des systèmes au nickel

Dans cette étude, nous nous sommes inspirés des travaux de G. Wilke et Coll. réalisés avec des catalyseurs à base de "nickel nu".⁽⁵⁾



L = Phosphine, Phosphite

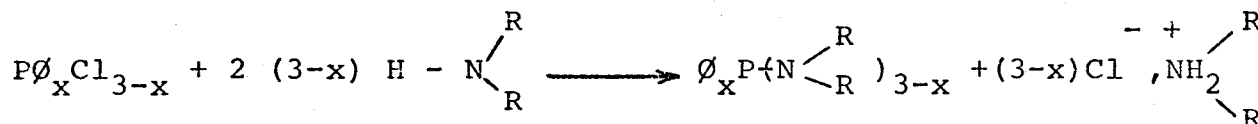
L' = CO

L'objectif de notre travail était d'examiner le comportement de ligandes aussi variés que les thio et aminophosphines, les arsines, les diphosphines et diaminodiphosphines dans l'espoir de favoriser la formation de vinyl-4 cyclohexène.

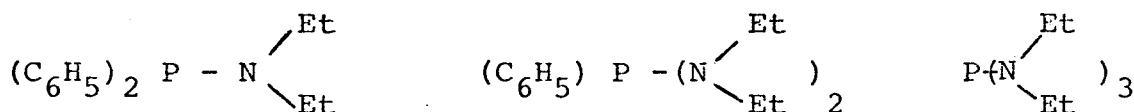
2.1.1. Synthèse des coordinats

2.1.1.1. Aminophosphines (22,23)

Elles sont préparées par l'action d'amines secondaires sur les composés $P\phi_x Cl_{3-x}$ ($x = 0, 1$ et 2)

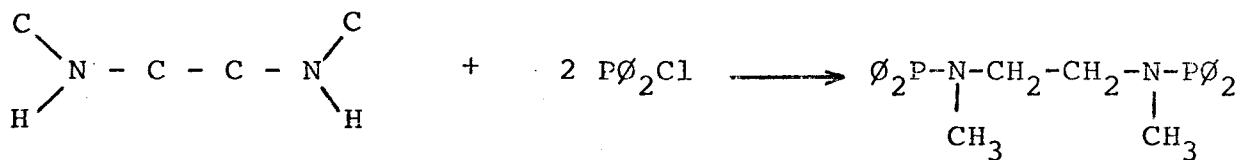


Nous avons ainsi synthétisé la diéthylaminodiphénylphosphine, la bis (diéthylamino) phénylphosphine et la tris (diéthylamino) phosphine.



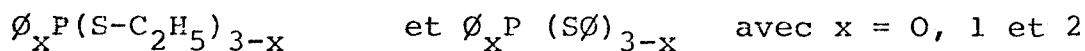
2.1.1.2. Diaminodiphosphine

L'action de la chlorodiphénylphosphine sur la diamine secondaire $(\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ N - CH_2 \\ \diagdown \\ C \end{array})_2$ nous a fourni quantitativement en milieu "NEt₃-C₆H₆" le coordinat recherché.



2.1.1.3. Thiophosphines (24)

Par une réaction analogue avec les alkyl ou aryl mercaptans, nous avons pu obtenir les ligandesci-après.



2.1.1.4. Autres coordinats

Ils sont tous d'origine commerciale (phosphines, phosphites, diphosphines, arsines et diarsines), "Strem Chemicals" ayant été bien souvent notre principal fournisseur.

2.1.2. Cyclodimérisations du butadiène

Elles sont toutes faites à 90°C en milieu solvant (20 cm³ de toluène) à l'aide de la combinaison Ni(COD)₂ + L (1/1). Dans les tableaux I, II, III et IV où sont consignés les résultats obtenus, la conversion est exprimée à l'aide du turnover TN (nombre de moles de butadiène transformé par mole de Ni et par heure). Quant à la sélectivité, les teneurs en COD-1,5, VCH-1,4 et CDT-1,5,9 en rendent compte.

Tableau I : Cyclodimérisation de C₄H₆. Catalyse par "Ni₀ + L" (phosphine et arsine)

L	:	P∅ ₃	P(p-tolyl) ₃	P(o-tolyl) ₃	As∅ ₃
TN (h ⁻¹)	:	139	306	14,5	11,8
COD-1,5 (%)	:	62,3	50,5	4	12,8
VCH-1,4 (%)	:	18,6	32,8	2	7
CDT-1,5,9 (%)	:	19	16,7	94	80,2

A la vue des résultats, l'activité cyclodimérisante semble beaucoup plus sensible à l'encombrement stérique des aryl phosphines plutôt qu'à leurs basicités par ailleurs sensiblement identiques d'après Tolman⁽²⁵⁾. Des vérifications seront néanmoins nécessaires pour éventuellement confirmer une telle affirmation.

Tableau II : Cyclodimérisation de C₄H₆. Catalyse par "Ni₀ + L" (phosphite et thiophosphine)

L	:	P(O∅) ₃	P(OCH ₃) ₃	∅ _x P(S∅) _{3-x} x=0,1 et 2	∅ _x P(SEt) _{3-x} x=0,1 et 2
TN (h ⁻¹)	:	218	46,4	0	0
COD-1,5 (%)	:	86,8	32,8	-	-
VCH-1,4 (%)	:	7,9	24,4	-	-
CDT-1,5,9 (%)	:	6,3	42,8	-	-

Seuls les triarylphosphites méritent d'être mentionnés puisqu'ils orientent la réaction vers la formation quasi exclusive de cyclooctadiène-1,5. Ce résultat est en tout point analogue à celui de G.Wilke (26).

Contre toute attente, le comportement des thiophosphines diffère de celui des phosphites. Cette constatation à la fois surprenante et pour le moins déconcertante met en lumière la difficulté rencontrée au niveau de l'interprétation des résultats.

Tableau III : Cyclodimérisation de C_4H_6 . Catalyse par " $Ni_0 + L$ " (aminophosphine)

L	TN (h^{-1})	COD-1,5 (%)	VCH-1,4 (%)	CDT-1,5, (%)
$P-(NEt_2)_3$	36,4	45	28,7	26,3
$\emptyset P(NEt_2)_2$	143	46,8	27,2	26
$\emptyset_2 P(NEt_2)$	> 116	67,9	17,9	14,2

Une mauvaise sélectivité est observée avec les aminophosphines (cf Tableau III)

Tableau IV : Cyclodimérisation de C_4H_6 . Catalyse par " $Ni_0 + L_2$ " (diphosphine, diarsine et diaminodiphosphine)

L	TN (h^{-1})	COD-1,5 (%)	VCH-1,4 (%)	CDT-1,5, (%)
$\emptyset_2 P-CH_2-P\emptyset_2$	37,9	45,5	35,5	19
$\emptyset_2 P-(CH_2)_2-P\emptyset_2$	39,9	28,4	30,6	41
$\emptyset_2 P-(CH_2)_3-P\emptyset_2$	> 28	23,3	36,4	40,4
$\emptyset_2 P-(CH_2)_4-P\emptyset_2$	> 36,5	25,2	58,5	16,3
$\emptyset_2 As-(CH_2)-As\emptyset_2$	26,7	12,8	5	82,2
$\emptyset_2 As(CH_2)_2-As\emptyset_2$	2,6	25,5	19,8	54,7
$\emptyset_2 P-\overset{C}{N}(CH_2)_2-\overset{C}{N}-P\emptyset_2$	3,7*	16,8	79,3	3,9

* à 60°C

Là encore, les résultats ne se sont pas révélés dignes d'intérêt. Nous avons donc définitivement abandonné les systèmes à base de nickel.

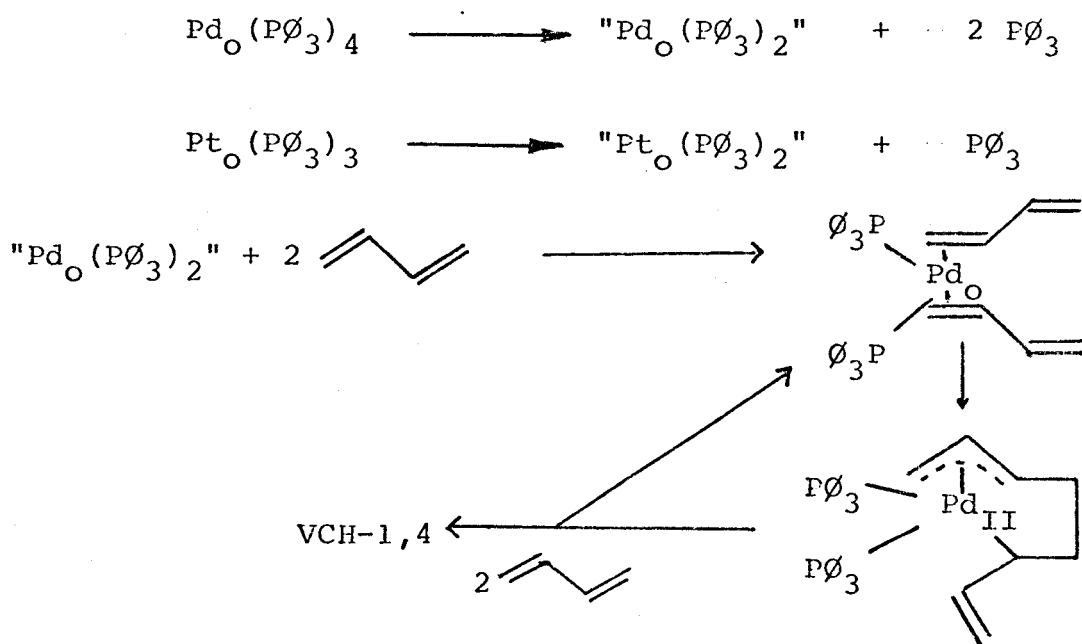
2.2. Catalyse par des systèmes au palladium

2.2.1. en phase homogène

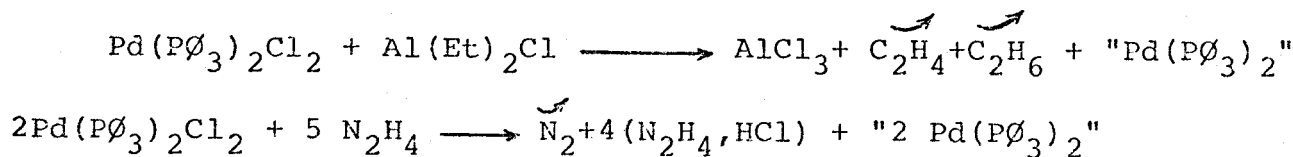
Dans des conditions opératoires bien précises, J.F. Kohnle et L.H. Slaugh ont condensé en phase homogène le butadiène en octatriène-1,3,7 et vinylcyclohexène-1,4 à l'aide des composés $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ et $\text{Pt}(\text{P}\phi_3)_3$ ^(8,9).

En présence de gaz carbonique, le triène linéaire est le produit majoritaire alors qu'en son absence, le VCH-1,4 prédomine avec un faible taux de conversion ($\tau = 15\%$)

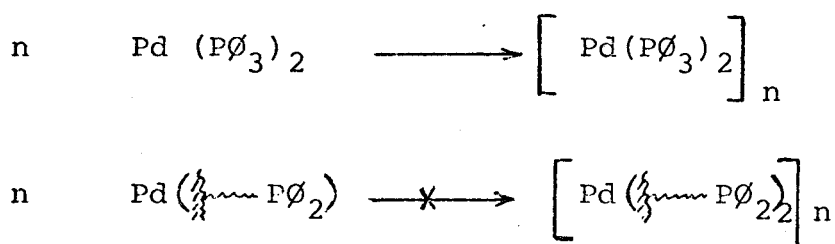
Dans ce dernier cas, on peut donc supposer la formation d'entités catalytiques à 14 électrons " $\text{M}_0(\text{P}\phi_3)_2$ ", [$\text{M}_0 = \text{Pt}, \text{Pd}$] responsables de la cyclodimérisation.



A titre de vérification, nous avons repris ces systèmes en tentant d'accéder aux espèces insaturées palladiées à 14 électrons par réduction du bis (triphénylphosphine) dichloropalladium au moyen de réducteurs tels que $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ ou NH_2-NH_2 en présence de diène conjugué (C_5H_8)



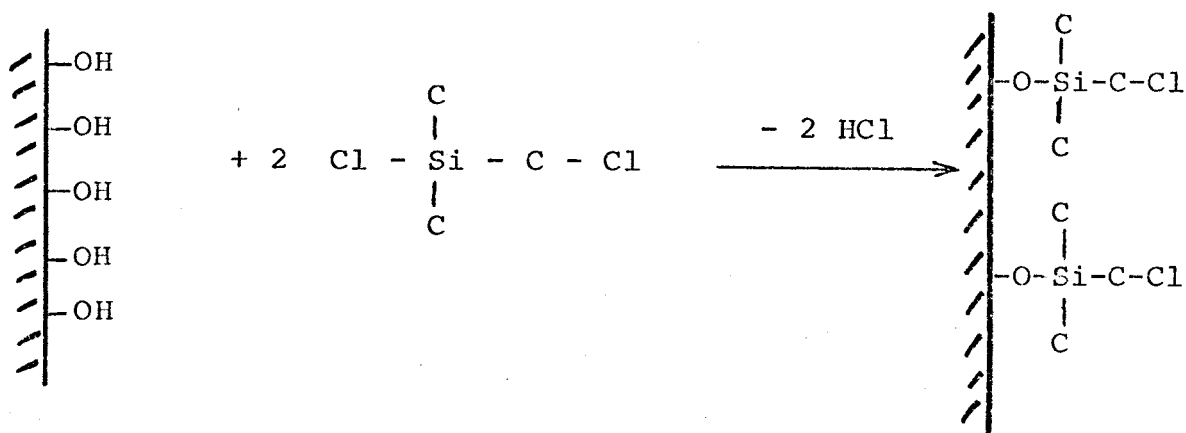
Les manipulations effectuées à 120°C pendant 17 h, sans CO₂, aboutissent à des taux de cyclodimérisation modestes (τ < 10%). Dans l'hypothèse où ces mauvais résultats s'expliqueraient par une polymérisation de l'espèce active, nous avons tenté de lever le doute en greffant ces entités sur un support rigide puisque cette façon de faire limiterait cette réaction parasite.



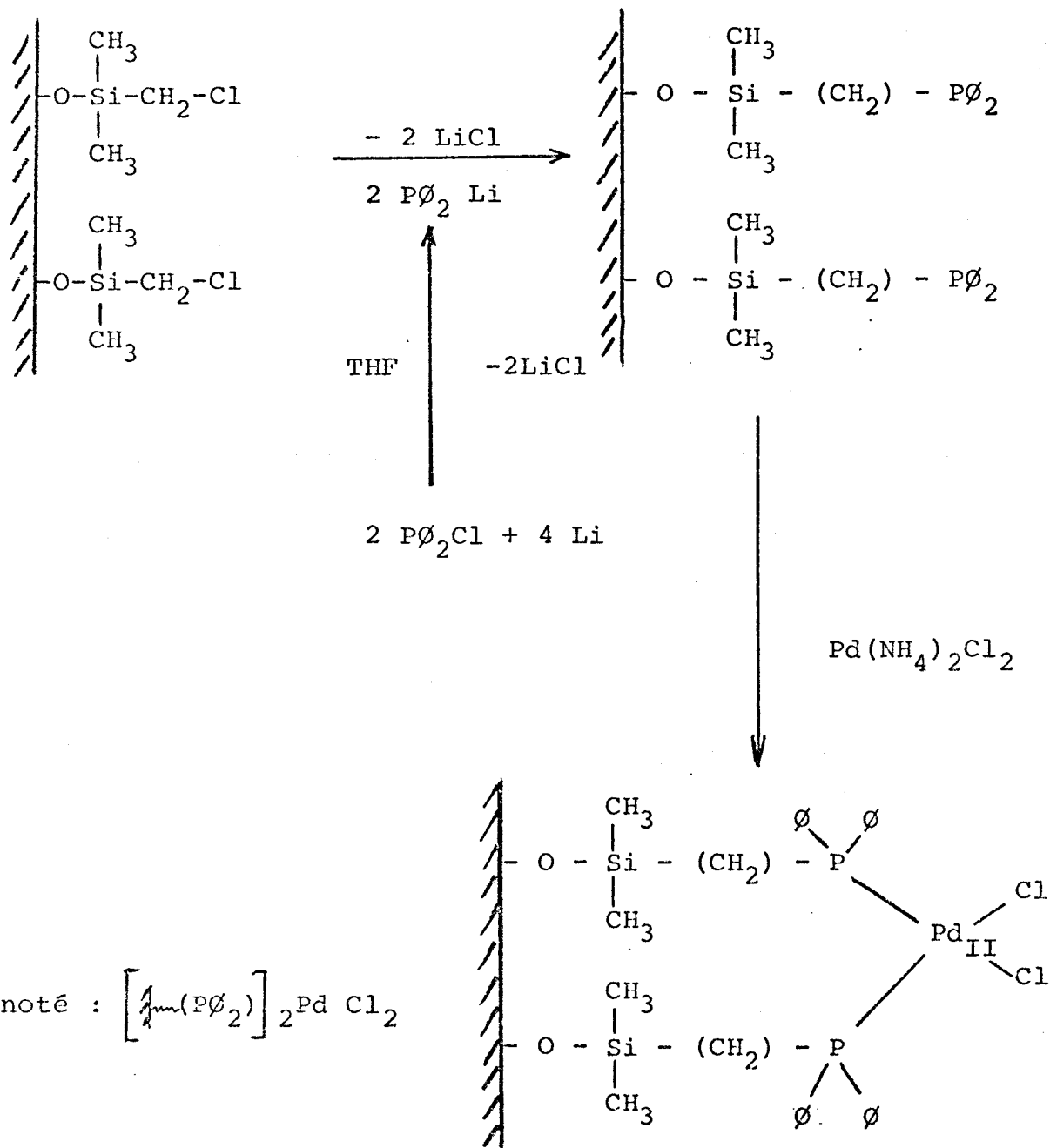
2.2.2. en phase homogène supportée

2.2.2.1. Synthèse du catalyseur

Le support choisi est de la silice Rhône Poulenc (FBS 300) d'aire spécifique égale à 280 m²/g que l'on a préalablement chlorée à l'aide du chlorométhyl diméthylchlorosilane (27).



L'action successive de $P\emptyset_2Li$ et de $Pd(NH_4)_2Cl_2$ donne le complexe supporté recherché (0,3 mMole de métal/g de support) (28)



- 2.2.2.2. Résultats expérimentaux

Les résultats escomptés n'ont pas été obtenus puisqu'à 120°C le système $(\frac{1}{2} \text{P}\phi_2)_2 \text{PdCl}_2 + \text{Al Et}_2\text{Cl} + \text{isoprène}$ ne donnent que 5 % de conversion en dérivés vinylcyclohexéniques au bout de 17 h.

2.2.2.3. Interprétation et bilan

Cet échec s'explique peut être par le fait, qu'à reflux de toluène, nous avons constaté que plus de 30 % du métal se détachait du support dans les conditions opératoires de cyclodimérisation. Ce phénomène a été mis en évidence, sans ambiguïté, par dosage chimique des phosphines libres⁽²⁹⁾.

Notons enfin que le recours à des températures moins élevées a certes diminué l'altération du composé palladié supporté mais n'a guère amélioré les résultats ; l'activation thermique du phénomène devenant probablement insuffisante.

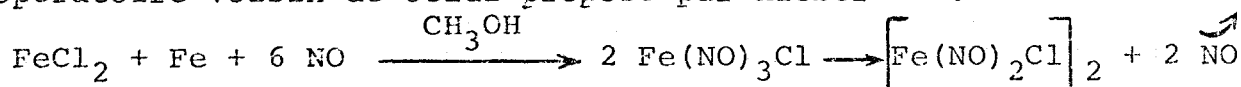
Contrairement à nos prévisions, nous n'avons donc pas pu cyclodimériser l'isoprène à l'aide du catalyseur $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2 / \text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ ou de son homologue supporté sur silice. Force est de constater que ce résultat est surprenant car des composés similaires conduisant à la même entité $\text{M}_0(\frac{1}{2} \text{P}\phi_2)_2$ à 14 électrons ($\text{M}_0 = \text{Ni}$) sont reconnus actifs.^(30,31)

2.3. Catalyse par des systèmes au fer

Compte tenu des travaux antérieurs, nous avons entrepris la recherche systématique de nouveaux réducteurs du tétranitrosyldichlorodifer, facilement synthétisables, d'utilisation aisée et aussi performants à la température ambiante que ceux déjà trouvés.

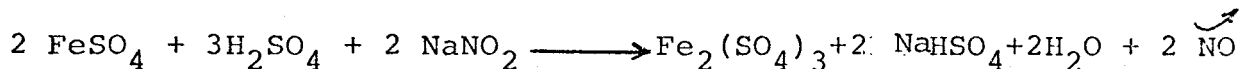
2.3.1. Préparation de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$

Le dichlorotétranitrosyldifer est préparé selon un mode opératoire voisin de celui proposé par Hieber⁽³²⁾.



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, $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ est obtenu par sublimation sous vide poussé. Cette façon de faire double le rendement et abaisse de façon substantielle le coût de la synthèse.

L'oxyde d'azote est synthétisé par action du sulfate ferreux sur le nitrite de sodium en milieu sulfurique⁽³³⁾.



et séché sur chlorure de calcium ou sur potasse en pastilles juste avant son utilisation.

2.3.2. Les réducteurs

Les produits organométalliques classiques nous ont été fournis par Strem Chemicals, les organoaluminiques par Schering France.

Le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel⁽³⁴⁾ et le dihydrido bis (cyclopentadiényl) tungstène⁽³⁵⁾ peuvent être respectivement synthétisés selon les modes opératoires mis au point par F. Guerrieri et G. Wilkinson et ses collaborateurs.

2.3.3. Catalyse. Résultats expérimentaux

Afin de tester l'action des réducteurs sur le dimère du chlorure de dinitrosylfer, nous avons utilisé soit le butadiène ou l'isoprène dont la mise en oeuvre est plus aisée, en présence de solvant.

Sauf indication contraire, les cyclodimérisations ont été effectuées dans les conditions dites "standards" définies comme suit :

Température: 80°C Temps de séjour : 3 heures Solvant: Toluène

ou THF

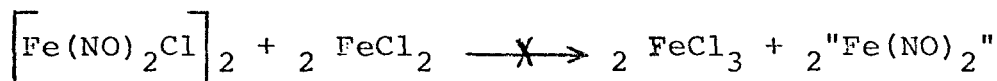
$$\frac{[\text{Diène}]_0}{[\text{Fe}]_0} \approx 100 \quad \frac{[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]_0}{[\text{Réducteur}]_0} = r \text{ (stoechiométrique)}$$

En aucun cas, elles ne correspondent à une activité cyclodimérisante optimale.

Parmi les réducteurs⁽³⁶⁾ nous avons essayé l'action

2.3.3.1. des sels

Métalliques à faible degré d'oxydation : Hg_2Cl_2 , FeCl_2 , SnCl_2 et CuI ($\tau = 2\%$ avec l'isoprène)



2.3.3.2. de l'hydrogène et de l'hydrazine

($\tau = 0$ avec l'isoprène)

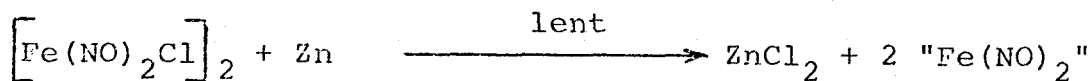
2.3.3.3. des hydrures

Tels que CaH_2 , SiHCl_3 , NaBH_4 , NaBH_3CN , LiAlH_4 , $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ et $\text{AlH}_x\text{Cl}_{3-x}$ issus de la réaction $x \text{LiAlH}_4 + (4-x) \text{AlCl}_3 \longrightarrow x \text{LiCl} + 4 \text{AlH}_x\text{Cl}_{3-x}$.

En accord avec ce qui a déjà été signalé dans la littérature⁽¹²⁾, seuls le borohydrure de sodium a répondu à nos espérances ($\tau = 46\%$ - Isoprène/THF) ainsi que $\text{AlH}_x\text{Cl}_{3-x}$ ($\tau = 12\%$)

2.3.3.4. des métaux

Tels que Li, Na, K, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Hg amenés dans un état de division aussi grand que possible ainsi que l'amalgame Na(1%)-Hg. Seuls ce dernier et la poudre de zinc se sont révélés légèrement actifs ($\tau = 10\%$ avec le couple isoprène-toluène).



Des polymères apparaissent avec les alcalins.

2.3.3.5. des métaux nus

Ils ont été préparés à 0°C par l'action stoechiométrique du triéthylaluminium sur l'acétylacétonate métallique solubilisé dans le toluène et stabilisé par des traces de diène conjugué⁽³⁾

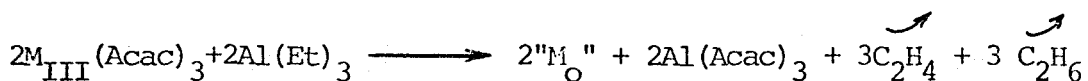
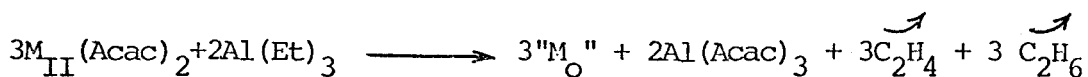


Tableau V : Cyclodimérisation du butadiène avec les systèmes
" $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + métaux nus "

M_N	Mn_{II}	Fe_{III}	Co_{II}	Co_{III}	Ni_{II}
\overline{U} (%)	20	4,9	63,9	8,2	41

Conditions expérimentales : toluène $V = 30 \text{ cm}^3$, $0,5 \text{ mmol } M_N(acac)_n$ ($n=N = 2 \text{ ou } 3$) + $0,2 \text{ ou } 0,3 \text{ mmol } AlEt_3$, $[Fe(NO)_2Cl]_2$ $o = 0,8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, diène/fer = 111, $T = 12^\circ C$, temps de séjour 45 min.

Avec les ions bivalents, la conversion est, par ailleurs, totale à la température ambiante au bout de 3 h de réaction.

2.3.3.6. du chlorure de diéthylaluminium

Avec ce réducteur puissant nous avons retrouvé les résultats obtenus par les chercheurs de la Phillips Petroleum⁽¹²⁾ ($\overline{U} = 80\%$ Isoprène-Toluène)

2.3.3.7. des réducteurs organiques

C_6H_5OH , C_2H_5OH , $(COOH)_2$ se sont avérés inactifs. Il en est de même des associations $(Zn \text{ ou } Al) + (C_6H_5CH_2Br \text{ ou } C_3H_5Br)$ et $Na/C_{10}H_8/THF$. (naphtalène)

2.3.3.8. des réducteurs organométalliques

Tkatchenko associait à $[Fe(NO)_2Cl]_2$ des partenaires anioniques ou covalents à 18 électrons tels que le tétracarbonylferrate de sodium⁽¹⁷⁾ ou les métaux carbonyles⁽¹⁸⁾. On pouvait donc se demander si d'autres complexes éventuellement plus simples à préparer ou moins toxiques ne joueraient pas le même rôle. Nous avons donc employé des réducteurs isostères du nickel carbonyle du type:

- anionique : $K_4Ni(CN)_4$, $K_3Co(CN)_4$, $K_3Cu(CN)_4$,
 $K_2Zn(CN)_4$, $K_4Pd(CN)_4$ et $K_3Ag(CN)_4$ ($\tau = 0\%$ isoprène-toluène)

- covalent : $Co(CO)_3NO$, $Ni(COD-1,5)_2$, $Ni(P\phi_3)_2(CO)_2$,
 $(C_5H_5)_2Fe$ et $Pd(P\phi_3)_4$

L'ensemble des résultats figurent dans le tableau VI.

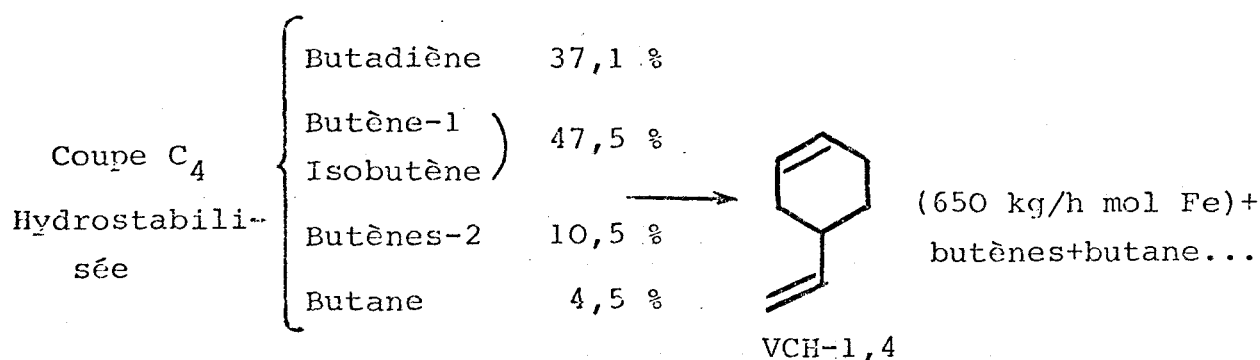
Tableau VI : Cyclodimérisation de C_5H_8 par $[Fe(NO)_2Cl]_2$ + Réducteur organométallique covalent isostère de $Ni(CO)_4$

Isostère	$Co(CO)_3NO$	$Ni(COD-1,5)_2$	$Ni(P\phi_3)_2(CO)_2$	$(C_5H_5)_2Ni$	$Pd(P\phi_3)_4$
τ (%)	47	30*	10**	< 5	< 5

Conditions expérimentales standards : solvant (toluène), $T = 80^\circ C$

* $\tau = 100\%$ à $20^\circ C$. ** Temps de séjour = 18 h

D'ores et déjà, il faut par ailleurs noter que parmi ces nouvelles combinaisons catalytiques, seule l'association $[Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(COD-1,5)_2$ transforme à l'ambiante le butadiène contenu dans les coupes C_4 issues des vapocraqueurs en VCH-1,4, les autres hydrocarbures en C_4 restant inaltérés (butènes, butanes...). Lorsque celles-ci sont débarassées de leurs hydrocarbures acétyléniques (0,76%) et alléniques (0,17%) par hydrogénation sélective, la vitesse de cyclodimérisation avoisine 650 kg/h mol Fe à $20^\circ C$ ⁽³⁸⁾ alors qu'elle est pratiquement nulle à la même température avec le système $[Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(CO)_4$.



D'autres complexes organométalliques dont le métal a un degré d'oxydation faible tels que $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{CO})_3$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]_2$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

$[\text{Co}(\text{P}\emptyset_3)_2(\text{CO})_3]_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ ont finalement été testés.

Dans le tableau VII sont rassemblés les résultats ayant donné lieu à une conversion τ supérieure à 10 %.

Tableau VII : Cyclodimérisation du butadiène par $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ + Réducteur organométallique

Réducteur*	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$	$[\text{Co}(\text{P}\emptyset_3)_2(\text{CO})_3]_2$
τ (%)	35	50	75	55

Conditions standards : solvant (toluène), $T = 80^\circ\text{C}$.

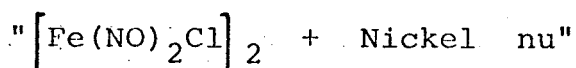
* Utilisés seuls, ces complexes ne cyclodimérisent pas les diènes conjugués.

2.3.4. Bilan

Les travaux effectués ont permis de découvrir de nouveaux couples " $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ + réducteur" conduisant à la formation d'une entité insaturée à 14 électrons à base de fer, responsable de la cyclodimérisation sélective des diènes conjugués. Parmi les nouveaux réducteurs trouvés, certains ne sont actifs qu'à 80°C : complexes organométalliques carbonylés du chrome, du fer, et du cobalt ; d'autres le sont à la température ambiante : $\text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$, métaux nus au sens de Wilke (Mn, Fe, Ni, Co).

Comme de plus la combinaison $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ + $\text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$ transforme à la température ambiante le butadiène contenu dans les coupes C_4 issues des vapocraqueurs en VCH-1,4, tout en laissant inaltérés les autres produits qui la composent, la suite de nos travaux portera donc sur son optimisation.

3. CATALYSE PAR LES SYSTEMES

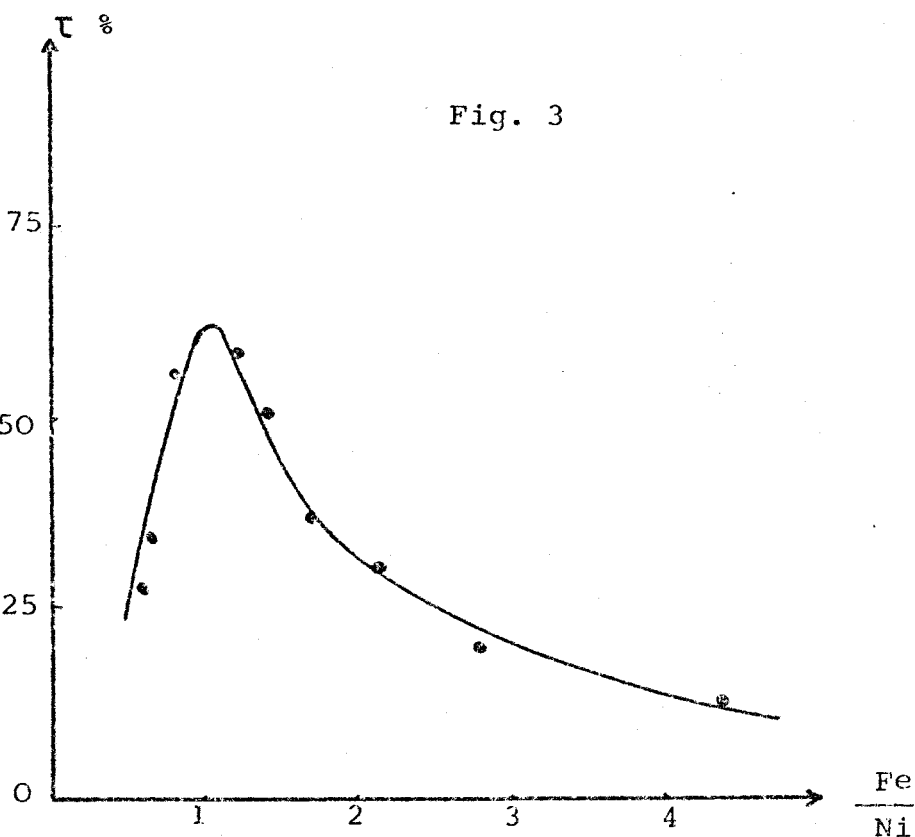


L'essentiel du travail a porté sur l'étude des propriétés catalytiques du couple $\left[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl} \right]_2 + \text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$ vis à vis de la cyclodimérisation du butadiène-1,3. Au cours des essais préliminaires (cf partie III,2), le complexe zérovalent du nickel a été employé à l'état solide. Par la suite, ce réducteur en suspension dans un solvant a été mis en présence du diène conjugué avant réaction avec le dimère du chlorure de dinitrosylfer. Cette nouvelle procédure a permis l'obtention d'un système catalytique plus performant que le précédent.

3.1. Optimisation du système $\left[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl} \right]_2 + \text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$

Dans le cadre d'une optimisation nous avons donc étudié l'effet des différents paramètres susceptibles d'affecter la cyclodimérisation des diènes conjugués catalysée par $\left[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl} \right]_2 + \text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$. A savoir l'influence

3.1.1. du rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}}$



Conditions Expérimentales

$[\text{Fe}] = 10,8 \text{ mM/l}$ de toluène

Solvant : Toluène (10 cm^3)

Température : 11°C

Butadiène = 755

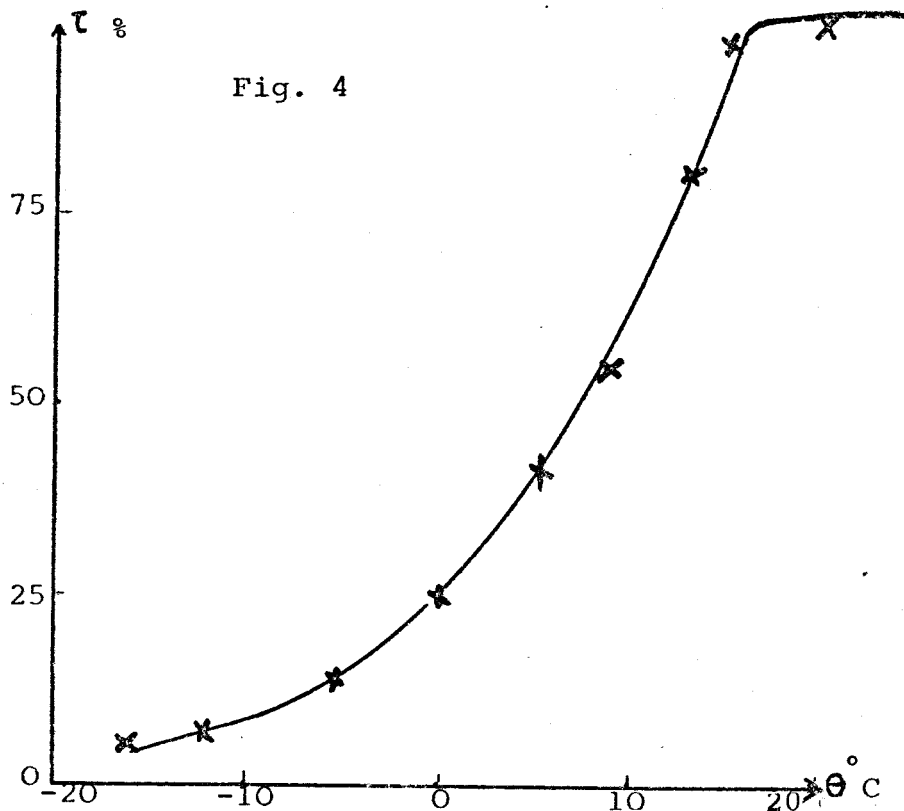
Fer

Temps de séjour : 10 mn

Les essais effectués en milieu solvant (toluène) à une température légèrement inférieure à l'ambiante indiquent que l'activité catalytique est optimale ($TN = 3000 \text{ h}^{-1}$) lorsque le rapport $\frac{[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2}{\text{Ni}(\text{COD}-1,5)_2}$ avoisine 0,5 (figure 3).

3.1.2. de la température

Fig. 4



Conditions expérimentales

$[\text{Fe}] = 10,8 \text{ mM/l}$ de toluène

Solvant : Toluène (10 cm^3)

$\frac{\text{Butadiène}}{\text{Fer}} = 755., \frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} \approx 1$

Temps de séjour : 10 mn

Avant d'atteindre un palier ($T \approx 20^\circ\text{C}$), la conversion croît avec la température (figure 4). Dans ce domaine ($-15 < T < 20^\circ\text{C}$) l'énergie d'activation apparente de la réaction issue du graphe d'Arrhénius est évaluée à $14 \text{ Kcal mole}^{-1}$ (figure 5).

Log τ

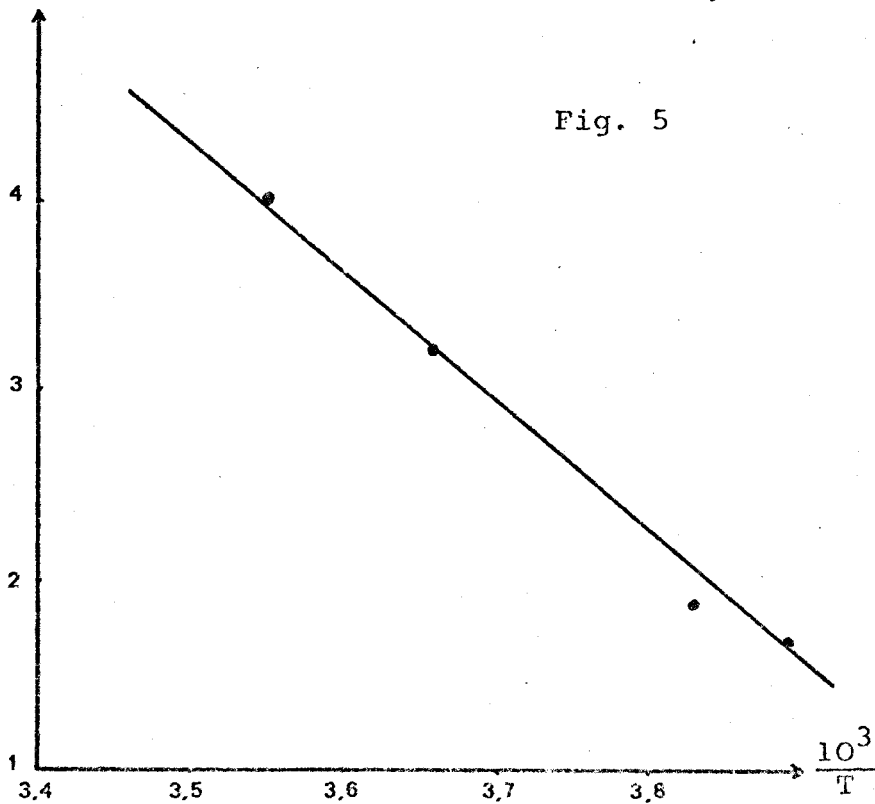


Fig. 5



3.1.3. de la nature du solvant

Plutôt que sa polarité, seul le pouvoir coordonnant du solvant semble affecter l'efficacité du système catalytique étudié. Ainsi deux solvants tels que le carbonate de propylène ($\epsilon_r = 64$) et le toluène ($\epsilon_r = 2,4$) de polarité très différente conduisent quasiment au même turnover ($TN = 2800 \text{ h}^{-1}$) alors que l'emploi de milieux diluants à proche constante diélectrique (chlorobenzène, pipéridine, $\epsilon_r = 5,7$) mais de force basique très distincte donne lieu à un effet contraire (tableau VIII)

Tableau VIII : Catalyse par $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{COD}-1,5)_2$.
Influence du solvant

Solvant	: CDP ^(*)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	THF	Diglyme	VCH	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	EtOH
τ (%)	: 62,2	61,5	60	34,5	31,5	18,5	0	0

Conditions expérimentales : $[\text{Fe}] = 10,8 \text{ mM/l}$ de solvant, $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} \simeq 1$,
 $\frac{\text{Butadiène}}{\text{Fer}} = 755$, temps de séjour : 10 minutes, Température = 11°C

(*) carbonate de propylène

3.1.4. de la nature de l'halogène X

La cyclodimérisation du butadiène catalysée par l'association $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{KX} + \text{Ni}(\text{COD})_2$ ou $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{X}]_2 + \text{Ni}(\text{COD})_2$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) est pratiquement indépendante de la nature de l'halogène X.

Tableau IX : Catalyse par $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{COD})_2$
Influence de la nature de X

Nature de X	-	Br	I
R_x	0	2	2
τ (%)	61,5	61	63,5

Conditions expérimentales : (les mêmes que dans le § 3.1.1),
solvant: toluène, $R_x = \frac{[\text{KX}]}{[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2}$.

3.1.5. de la concentration en diène

A partir des résultats figurant dans le tableau X, il est possible de tracer la courbe $TN_0 = f(m)$ où TN_0 désigne le turnover initial de cyclodimérisation (moles de butadiène dimérisées par mole de fer et par heure) et m la masse de diène conjugué. Celle-ci indique que l'activité catalytique est une fonction croissante de la concentration en diène.

Tableau X : Catalyse par $[Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(COD)_2$
Influence de la masse de diène

Masse de C_4H_6 (gramme)	: 2,9	3,9	8,5	12,1	13,7	16,7
τ (%)	:75,8	60	30	24	23	21,8

Conditions expérimentales : (cf 3.1.1.), Solvant : toluène

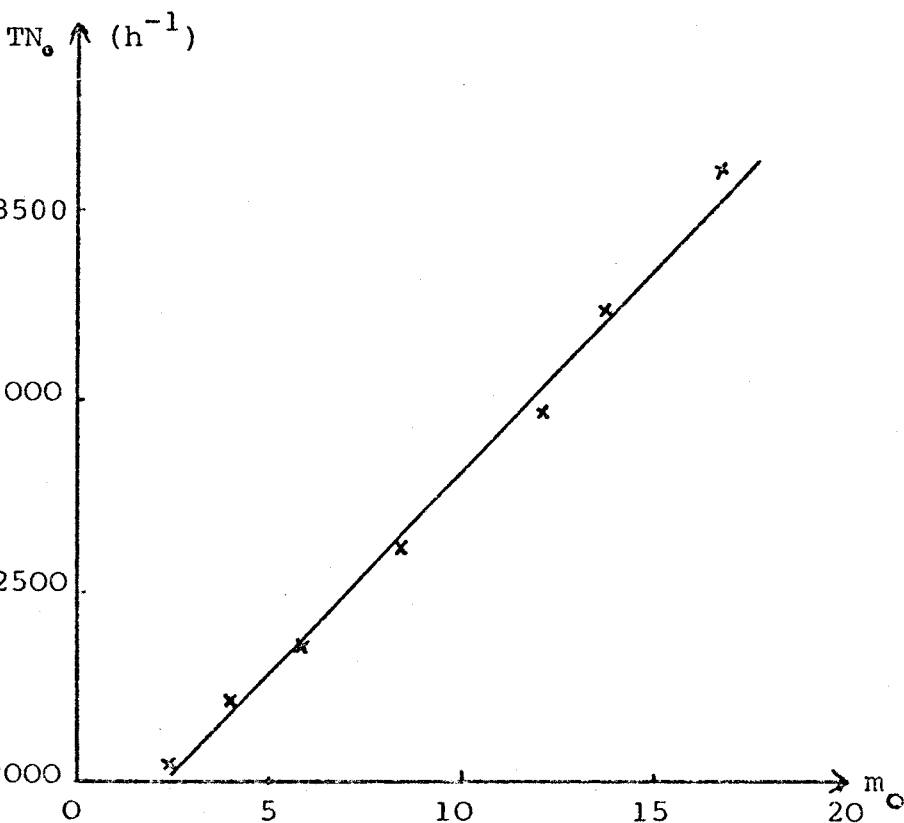


Fig. 6

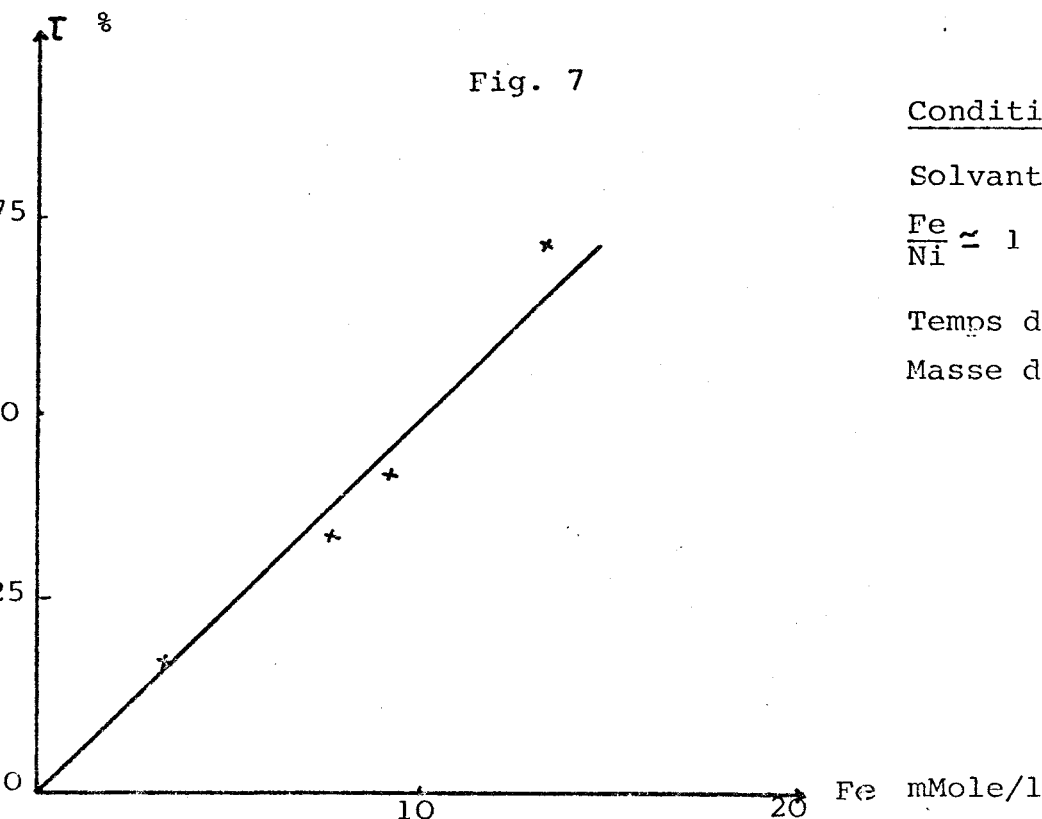
Conditions expérimentales

$[Fe] = 10,8$ mM/l de toluène

Solvant : Toluène (10 cm^3)

$\frac{Fe}{Ni} \approx 1$, $T = 11^\circ C$

Temps de séjour : 10 mn

3.1.6. de la concentration en catalyseurConditions expérimentalesSolvant : Toluène (10 cm³) $\frac{Fe}{Ni} \approx 1$, $T = 11^\circ C$

Temps de séjour : 10 mn

Masse de butadiène : 5,9 g

Ainsi que le montre la figure 7, le taux de conversion est une fonction croissante de la concentration initiale en dimère du chlorure de dinitrosylfer.

3.1.7. des poisons

L'espèce active issue de l'association de $[Fe(NC)_2Cl]_2$ + Ni(COD)₂ voit ses propriétés catalytiques

- se dégrader rapidement lorsqu'elle se trouve en milieu solvant non dépéroxydé ou au contact de l'oxygène de l'air ou de composés protiques (eau, alcool)

- s'altérer en l'absence totale de dioléfine-1,3.

Dans ce cas, des recharges successives de butadiène ne peuvent plus être condensées.

Les hydrocarbures acétyléniques ou alléniques se comportent quant à eux comme des poisons du système catalytique (cf tableau XI).

Tableau XI : Influence de l'addition d'acétylène sur le
taux de conversion

Teneur en C ₂ H ₂ (%)	:	0	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75
τ (%)	:	100	85	73	62	49	26	10,3	4,8

Conditions expérimentales : $[\text{Fe}] = 100 \text{ mM/l}$ de toluène, $\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} = 1$,
 $\frac{\text{C}_4\text{H}_6}{\text{Fe}} = 750$, V Toluène : 10 cm^3 , temps de séjour : 2 h, T : 20°C

- demeurer inchangées lorsque la cyclodimérisation s'effectue en présence d'alcanes ou d'oléfinés.

3.1.8. du recyclage et des recharges

La réaction de cyclodimérisation étant presque terminée, le réacteur est dégazé puis refroidi à -20°C. Après élimination de la phase organique par décantation sous flux d'azote, on constate que l'addition d'une nouvelle charge fait chuter très fortement la conversion. Celle-ci décroît moins intensivement lorsqu'on élimine le cyclodimère formé par chauffage modéré sous pression réduite (T = 80°C, P = 140 mm Hg). Un essai de recyclage par dissolution de l'entité active dans un solvant non miscible (carbonate de propylène) au vinyl-4 cyclohexène semble par contre donner des résultats légèrement supérieurs.

Il faut cependant admettre que dans la majeure partie des cas les manipulations sont peu reproductibles et sont par suite sujettes à caution.

Quelques observations permettent néanmoins de faire les remarques qui suivent :

- (1) le recyclage semble être favorisé par un ajout de réducteur
- (2) les recharges se condensent d'autant mieux que la teneur en diène restant demeure importante ($\tau \approx 50\%$)

Il va sans dire que des conclusions définitives sur ce sujet ne pourront être tirées qu'au prix d'un certain nombre de

travaux complémentaires. Vu l'activité de notre catalyseur, ce problème ne nous a pas semblé être d'une importance capitale. Nous ne lui avons volontairement consacré que le temps qu'il nous semblait mériter laissant à notre partenaire industriel le soin de le résoudre.

3.1.9. de la nature du substrat

De l'étude précédemment effectuée, il ressort que les conditions idéales de cyclodimérisation du butadiène pur permettant d'atteindre des turnovers de l'ordre de 3000 h^{-1} seraient les suivantes :

$$\frac{\text{C}_4\text{H}_6}{\text{Fe}} \simeq 750 \quad \left[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl} \right]_2 / \text{Ni}(\text{COD})_2 = 0,50 \quad T \simeq 20^\circ\text{C}$$

$$[\text{Fe}]_0 = 10 \text{ mMole/l de toluène}$$

A partir de ces données et compte tenu du fait que l'étude de la condensation des diènes ayant un nombre de carbone supérieur ou égal à 5 a déjà été réalisée (21), seules les cyclodimérisations relatives aux substrats "butadiène des coupes C_4 " et "butadiène-isoprène" ont finalement été effectuées.

3.1.9.1. Cyclodimérisation des coupes C_4

Le traitement des coupes brutes (45,5 % de butadiène-1,3, 49,5 % de butènes contenant jusqu'à 1 % d'alcynes et d'allènes dans des conditions voisines de celles précédemment mentionnées) ne permet la transformation que d'une faible fraction du butadiène qu'elles contiennent ($\tau = 2\%$ et 28% pour des rapports $\text{C}_4\text{H}_6/\text{Fe}$ respectivement égaux à 755 et 300 et des temps de séjour proches d'une heure).

Même en modifiant profondément les conditions expérimentales, nous n'avons pas réussi à atteindre des turnovers très élevés (tableau XII).

Tableau XII : Cyclodimérisation d'une coupe C₄ brute

Solvant	T(°C)	[Fe] m Mole ou mM/l	Fe Ni	C ₄ H ₆ Fe	t(h)	τ(%)	TN (h ⁻¹)
-	- 10	1,04	0,53	142	3	70	33,1
-	- 10	1,05	0,80	124	4	84	26
-	- 10	1,04	1	105	5	100	> 21
Toluène (10 cm ³)	15	101	1	126	3,5	100	> 36
Toluène (10 cm ³)	15	103	1	100	2,5	100	> 40

En revanche la conversion est grandement améliorée (cf tableau XIII) lorsque l'on débarasse la coupe de ces hydrocarbures acétyléniques soit par hydrogénation sélective sur Pd/CaCO₃ en présence de quinoléine ou par passage dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal suivi d'un séchage sur tamis moléculaire.

Quelque soit le mode de purification retenu, la sélectivité en vinyl-4 cyclohexène demeure égale à 100 %. De plus, il est intéressant de signaler que les autres hydrocarbures initialement présents dans la coupe (alcanes, butènes...) peuvent être intégralement récupérés en vue d'une éventuelle valorisation.

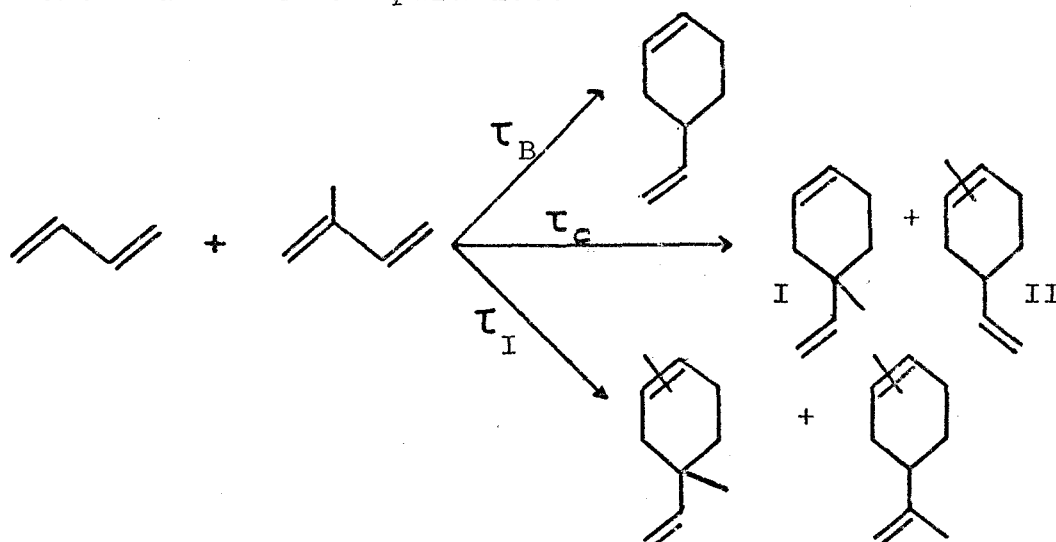
Tableau XIII : Cyclodimérisation d'une coupe C₄ hydrostabilisée

Solvant	T(°C)	[Fe] m Mole ou mM/l	Fe Ni	C ₄ H ₆ Fe	t(h)	τ (%)	TN(h ⁻¹)
-	- 10	1,04	1,1	92	2	87	40
Toluène (10cm ³)	15	102	0,84	241	1	100	> 241

En l'absence de solvant et sous faible pression, le passage en micropilote industriel permet d'atteindre des turnovers de l'ordre de 1000 h⁻¹ (39).

3.1.9.2. Cyclodimérisation croisée "butadiène-isoprène"

Elle donne lieu à la formation du vinyl-4 cyclohexène, des quatre cyclodimères de l'isoprène et de 3 cyclodimères mixtes dont deux sont inséparables.



Indépendamment des proportions relatives initiales des substrats (C₄H₆, C₅H₈), le vinyl-4 méthyl-4 cyclohexène est le produit majoritaire lorsque l'on opère à la température ambiante avec la combinaison "[Fe(NO)₂Cl]₂ + Ni(COD)₂". La même observation a été faite à 80°C avec le couple [Fe(NO)₂Cl]₂ + Ni(CO)₄.

Tableau XIV : Cyclodimérisation croisée "Butadiène-Isoprène"

Substrats	τ_B	τ_I	τ_C	Sélectivité $\frac{[I]}{[II]}$
C_4H_6 (43,2g)	76,8	3,2	20	8,8
C_5H_8 (13,6g)				
C_4H_6 (27g)	41,3	12,5	46,2	8,8
C_5H_8 (34g)				
C_4H_6 (10,8g)	10,8	52,6	36,6	8,9
C_5H_8 (54,4g)				

Conditions expérimentales : $[Fe] = 2,44$ mMoles, $\frac{Fe}{Ni} \approx 1$,
 Diènes/Fe = 400, T = 12°C, temps de séjour : 2 H

3.2. Etude comparative d'activité

Nous nous sommes proposés de confronter les performances des systèmes catalytiques à base de dichlorotétranitrosyldi-fer. En fait, la comparaison a porté essentiellement sur les couples.

$[Fe(NO)_2Cl]_2 + Ni(COD-1,5)_2$ que nous avons découvert (36,38)
 et $[Fe(NO)_2Cl]_2 +$ Métal carbonyle mis au point par I. Tkatchenko (1)

Les résultats figurant dans le tableau indiquent clairement que la seconde combinaison ne commence à présenter une activité catalytique appréciable qu'à des températures supérieures à 35°C. Les turnovers les plus élevés, toujours inférieurs à 100 h⁻¹ ont été obtenus au voisinage de 80°C.

Tableau XV : Performance d'activité du système $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{M}(\text{CO})_n$

Solvant V (cm ³)	T (°C)	Fe, mMole ou mMole/l.	$\frac{\text{Fe}}{\text{M}}$	$\frac{\text{C}_4\text{H}_6}{\text{Fe}}$	temps (h)	τ (%)	TN (h ⁻¹)
C ₆ H ₅ CH ₃ (15)	30	71,8	0,54 (Ni)	103	3	0	0
C ₆ H ₅ CH ₃ (15)	35	71,8	0,54 (Ni)	100	1,5	41,7	27,8
C ₆ H ₅ CH ₃ (15)	55	71,8	0,53 (Ni)	103	1,5	64	43,9
C ₆ H ₅ CH ₃ (15)	80	70,6	0,53 (Ni)	107	1,5	82	58,5
THF (10)	80	72	1,03 (Ni)	105	1,5	82	57,4
-	80	non précisé	1 (Ni)	300	3	92	92*
-	80	non précisé	1 (Fe)	300	3	36	36*

(*) Résultats d'I. Tkatchenko (J. of Mol. Catal., 1978, 4, 163)

Au vu de ces résultats, il apparaît donc que notre système catalytique est nettement plus actif ($\text{TN} > 2500 \text{ h}^{-1}$ à l'ambiante) que son homologue à base de métal carbonyle à 80°C. En fait, seul le couple $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ ⁽¹²⁾ de Myers a une efficacité voisine, quoique légèrement inférieure ($\text{TN} = 2300 \text{ h}^{-1}$) à celle trouvée avec $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$ (39).

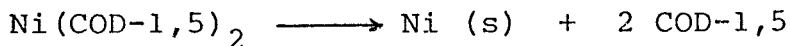


3.3. Propositions de mécanisme

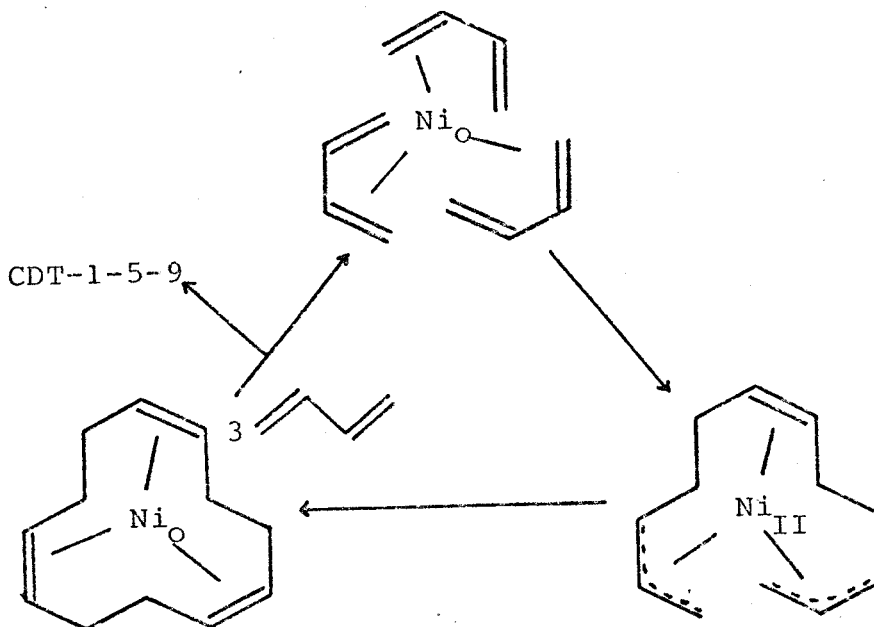
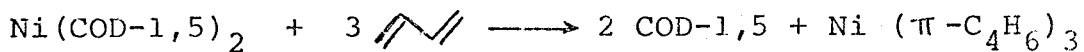
3.3.1. de formation de l'espèce catalytique

Puisque, dès la température ambiante, une suspension toluénique de bis (cyclooctadiène-1,5) nickel

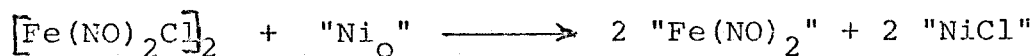
- se décompose partiellement en libérant du cyclooctadiène-1,5, détectable par chromatographie en phase vapeur et du nickel métallique



- réagit sur le butadiène-1,3 en donnant lieu à l'apparition d'une coloration rouge sang caractéristique de la présence de complexes organométalliques précurseurs du cyclododécatriène-1, 5, 9, observable par CPV.



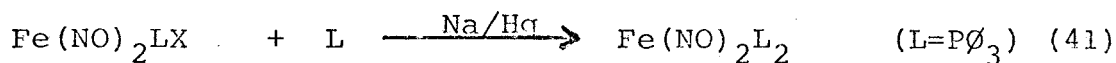
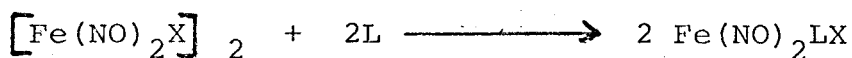
Tout porte à croire que l'entité catalytiquement active serait "Fe(NO)₂" issue de la réaction d'oxydo-réduction ci-après :



Malgré tous nos efforts, celle-ci n'a pu être mise en évidence par les méthodes spectroscopiques traditionnelles (I.R., R.M.N. ...), ni isolée vu sa très grande instabilité en l'absence de dioléfine-1,3.

Cette hypothèse se trouve néanmoins renforcée par le fait :

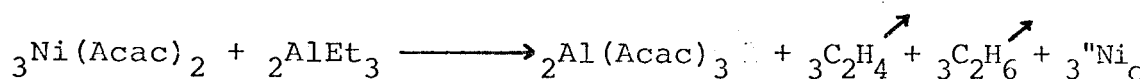
- qu'il est possible d'inhiber instantanément la réaction de cyclodimérisation par addition de triphénylphosphine. Du catalysat, les complexes $\text{Ni}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{P}\phi_3)_2$ peuvent être récupérés par chromatographie en phase liquide puis identifiés par comparaison de leurs spectres IR avec ceux d'échantillons authentiques préparés à partir de NiCl_2 et $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{X}]_2$.



IR: $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{P}\phi_3)_2$: $\nu \text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$: 1440 cm^{-1}
 νNO 1644 et 1711 cm^{-1} (disque KBr)
 νNO 1679 et 1723 cm^{-1} (solution dans CCl_4)
 (42,43,44)

contre $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ νNO 1720 et 1815 cm^{-1} (nujol)

- que l'action de "Ni₀" engendrée par l'ensemble $\text{Ni}(\text{Acac})_2 + \text{AlEt}_3$ conduit aux mêmes résultats lorsque l'on opère en présence d'alcadiènes.

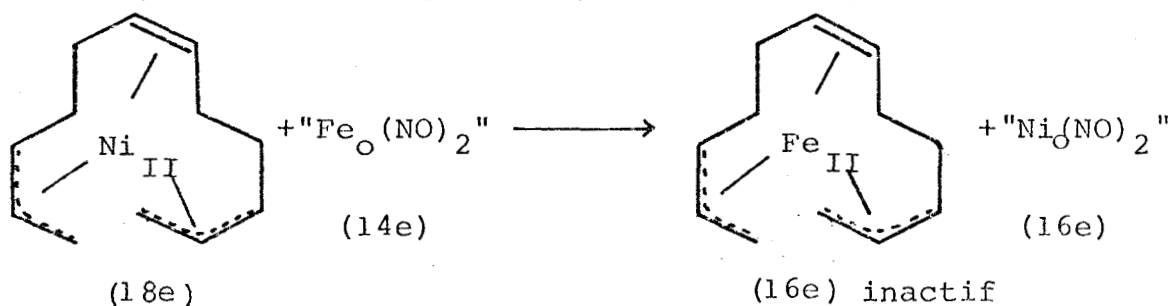


Il est probable que la conversion optimale observée à partir de 11°C corresponde à un maximum de la teneur en nickel zérovalent, non métallique puisque l'emploi comme réducteur de la poudre de nickel ne conduit en effet à la température ambiante qu'à des taux de transformation toujours inférieurs à 10 %.



En conclusion, il ressort que le nickel ne peut officier en tant que réducteur de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ quand il est à l'état métallique. Il ne peut le faire que si une fois formé à l'état naissant, il est immédiatement stabilisé par une chaîne carbonée porteuse de doubles liaisons π . Il peut alors générer par réaction d'oxydo-réduction l'entité catalytique " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " par action sur le dimère du chlorure de dinitrosylfer.

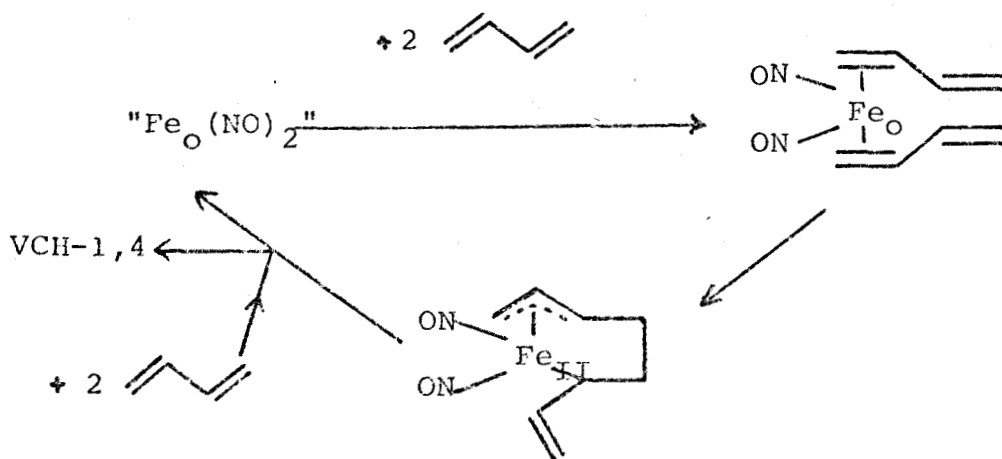
Dans l'état actuel de nos travaux, il est par contre difficile de comprendre pourquoi un excès de $\text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$ fait chuter la vitesse de cyclodimérisation encore que dans ces conditions la présence de nickel bivalent en concentration significative pourrait expliquer ce phénomène. On pourrait avoir :



3.3.2. de formation des cyclodimères

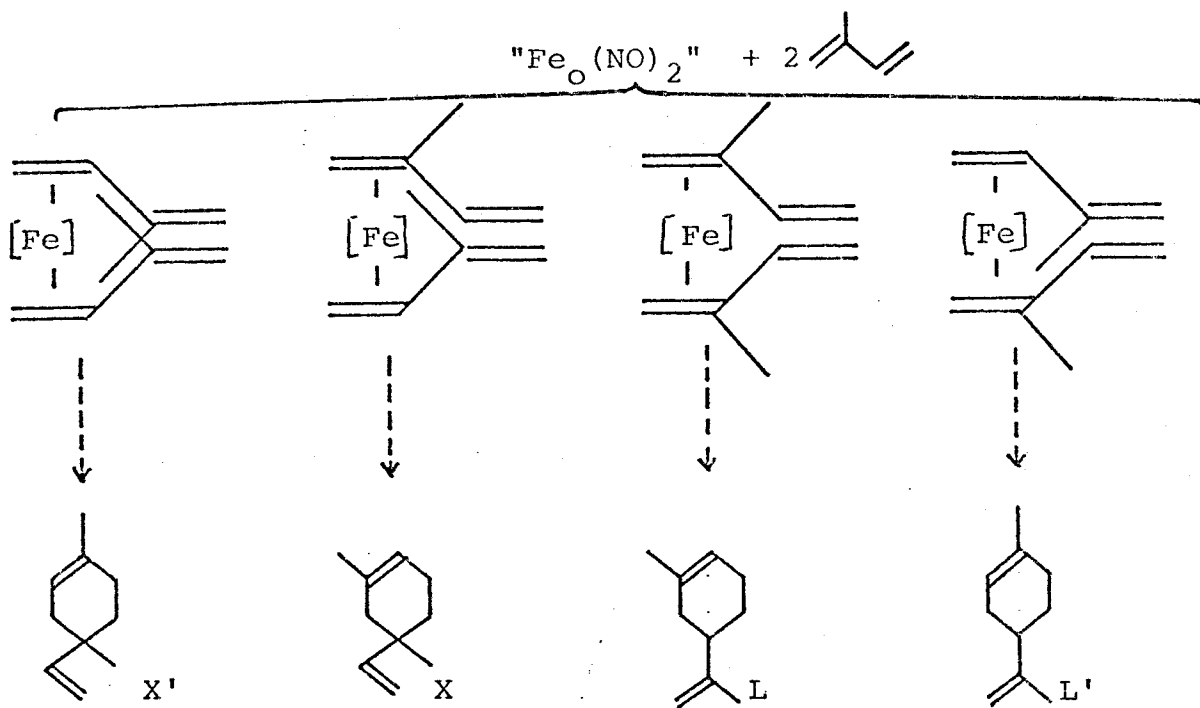
3.3.2.1. du butadiène

Deux molécules de butadiène stabilisent provisoirement l'espèce " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ ". Par couplage oxydant il se forme ensuite une chaîne hydrocarbonée en C_8 coordonnée au métal par une liaison π - allyle et une sigma. Par action du diène, il y a finalement régénération de " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " par découplage réducteur et apparition du vinyl-4 cyclohexène ; le cycle catalytique pouvant ensuite se perpétuer.



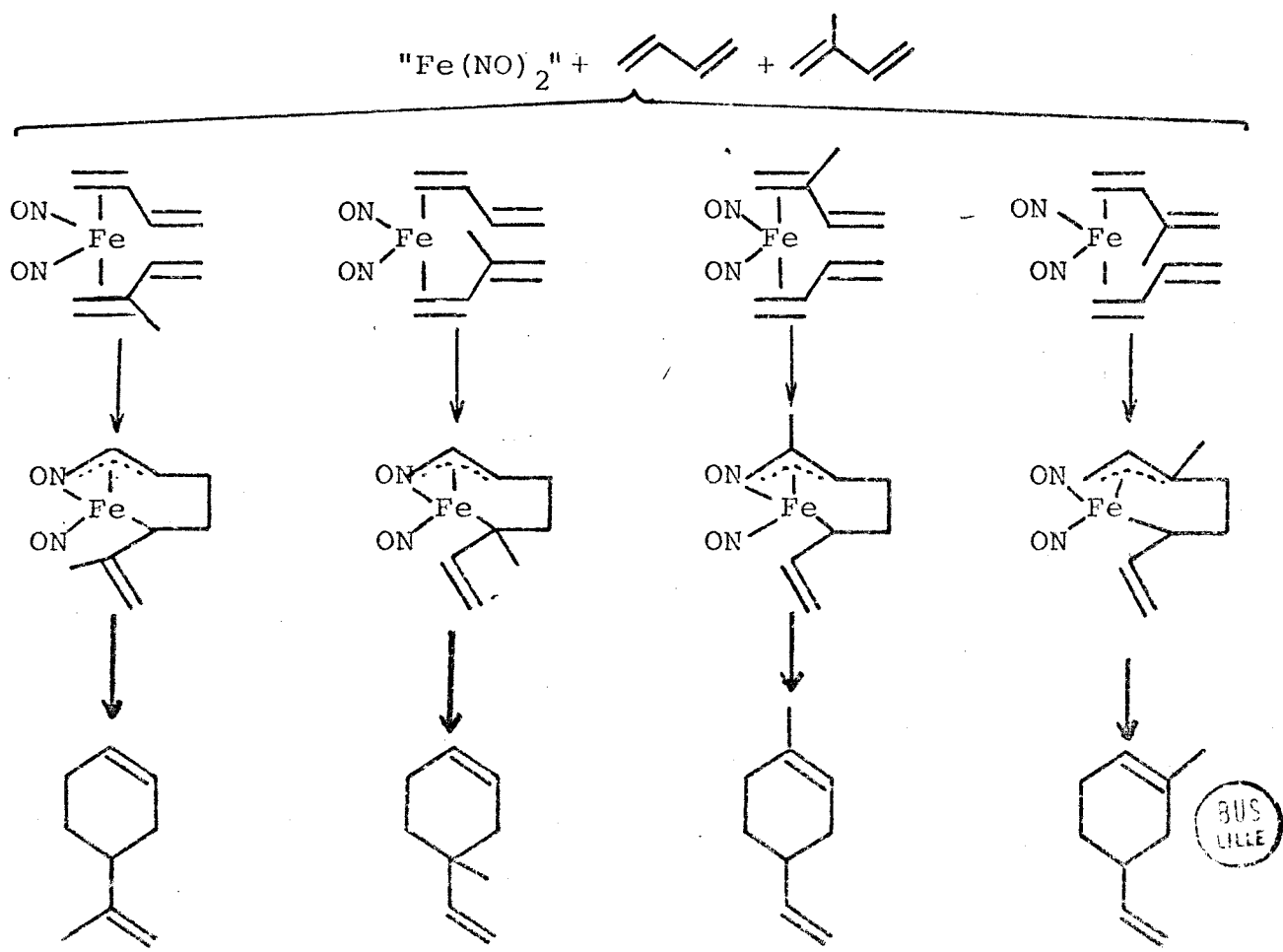
3.3.2.2. de l'isoprène

La formation des quatre dimères peut s'interpréter selon un schéma réactionnel en tout point analogue.



3.3.2.3. croisés

Les mécanismes précédemment évoqués peuvent être transposés au couple "Butadiène-Isoprène"



3.4. Bilan et conclusion

L'association $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 - \text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$ se révèle de loin la plus efficace puisqu'elle permet d'atteindre avec le butadiène pur des turnovers de 3000 h^{-1} lorsque les deux partenaires sont en proportion stoechiométrique.

A la vue des 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 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_5$.



IV

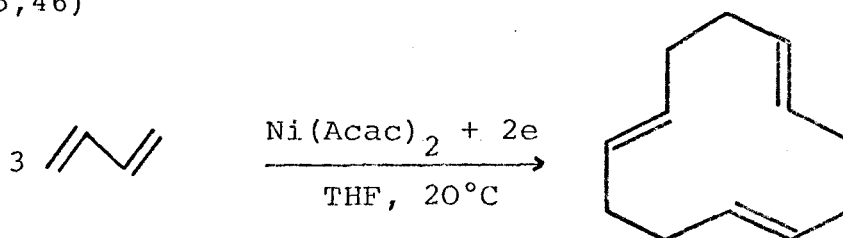
CYCLODIMERISATION ELECTROCATALYTIQUE

DES DIOLEFINES-1,3

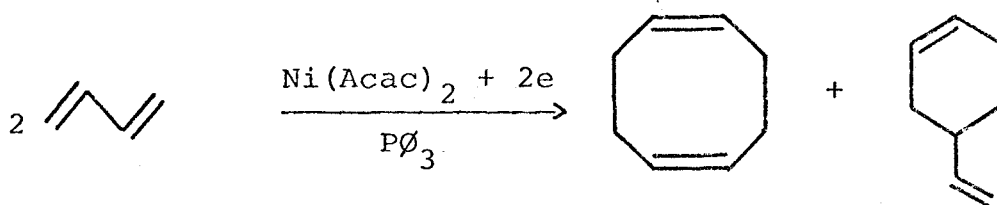
1. AVANT-PROPOS

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, ces chercheurs ont transformé quantitativement et sélectivement le butadiène en cyclododécatriène-1,5,9 (t,t,t) (45,46)



L'addition de triphénylphosphine dans le rapport $\frac{\text{Ni}}{\text{P}\phi_3} = 1$ a fourni un mélange de cyclooctadiène-1,5 et de vinyl-4 cyclohexène.



Cette électrocatalyse a été réalisée à la température ambiante dans le tétrahydrofurane entre deux électrodes en aluminium, le bromure de tétrabutylammonium servant de sel de fond.

Il est tout à fait surprenant de constater qu'au cours de la réduction électrochimique du $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ il ne se produise pas dans les conditions précitées de dépôt de métal à la cathode alors qu'il s'en forme immédiatement lorsque l'on électrolyse le

même sel en l'absence du diène complexant. Comme il est en outre connu que les poudres ou grenailles de métaux de transition tels que le nickel ne réagissent pas avec les dioléfines-1,3, on peut donc admettre que le nickel est réduit à la cathode jusqu'à l'état de valence zéro et qu'avant de s'organiser en un réseau cristallin avec d'autres atomes pour donner des agrégats plus gros il réagit avec le diène présent dans l'électrolyte (THF, $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$) en donnant naissance aux entités catalytiques précurseurs d'oligomères du butadiène-1,3. Ainsi la préparation par voie électrochimique des systèmes catalytiques préconisés par G. Wilke s'est donc avérée possible.

Comme l'espèce catalytique " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " peut être engendrée par une réaction d'oxydo-réduction faisant appel au dimère du chlorure de dinitrosylfer.



Il nous a donc paru intéressant d'appliquer ce nouveau mode de réduction au complexe $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ en présence de diène conjugué dans l'espoir de réaliser leur cyclodimérisation en dérivés vinylocyclohexéniques. L'électrolyse à potentiel contrôlé du complexe $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ a par suite été tentée en milieu organique.



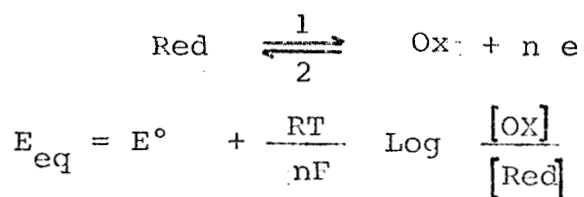
Dans cette optique, la démarche adoptée a consisté à effectuer d'abord une étude voltampérométrique du système "red-ox" concerné avant d'entreprendre toute coulométrie préparative en présence de diène conjugué.

2. RAPPELS D'ELECTROCHIMIE

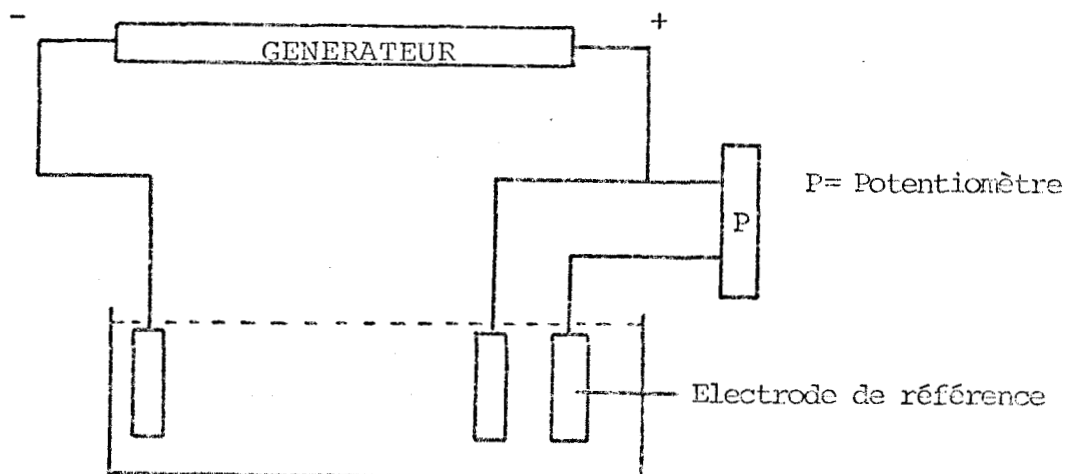
2.1. Prévision des réactions électrochimiques

2.1.1. Possibilité de prévision des réactions

Si une électrode de platine ou d'un métal inerte plonge dans un mélange "red-ox", un équilibre électrode-solution s'établit et le fil de platine prend un potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène normale donné par l'équation de Nernst.



Imposons à l'électrode considérée un potentiel $E_{\text{el}} < E_{\text{eq}}$, l'équilibre électrode-solution est alors rompu. Pour qu'il soit à nouveau atteint, il faut que l'équilibre évolue vers la production de la forme réduite jusqu'à ce que l'on ait à nouveau $E_{\text{eq}} = E_{\text{el}}$



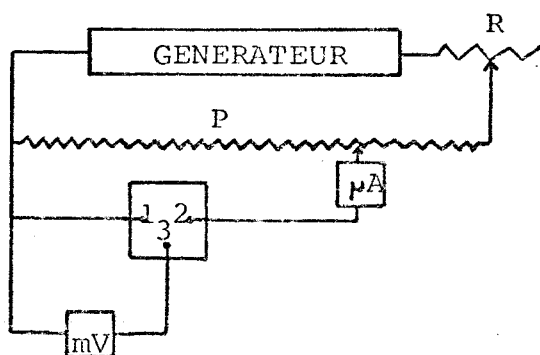
Ainsi l'établissement d'un potentiel d'électrode inférieur au potentiel d'équilibre a provoqué à la surface de l'électrode une réaction électrochimique de réduction (sens 2). Inversement un potentiel imposé $E_{el} > E_{eq}$ entrainerait une réaction d'oxydation.

Nous venons de voir une possibilité de prévision des réactions électrochimiques à condition que la vitesse de la réaction prévue soit grande.

La vitesse d'une réaction électrochimique peut être définie comme le nombre d'électrons échangés par unité de temps à l'interface électrode-solution qui n'est autre que l'intensité du courant d'électrolyse. Celle-ci sera d'autant plus grande que la différence de potentiel électrode-solution, c'est à dire entre le potentiel imposé et le potentiel d'équilibre sera élevée. Il apparait donc logique d'étudier les variations de i en fonction du potentiel d'électrode (courbe intensité-potentiel).

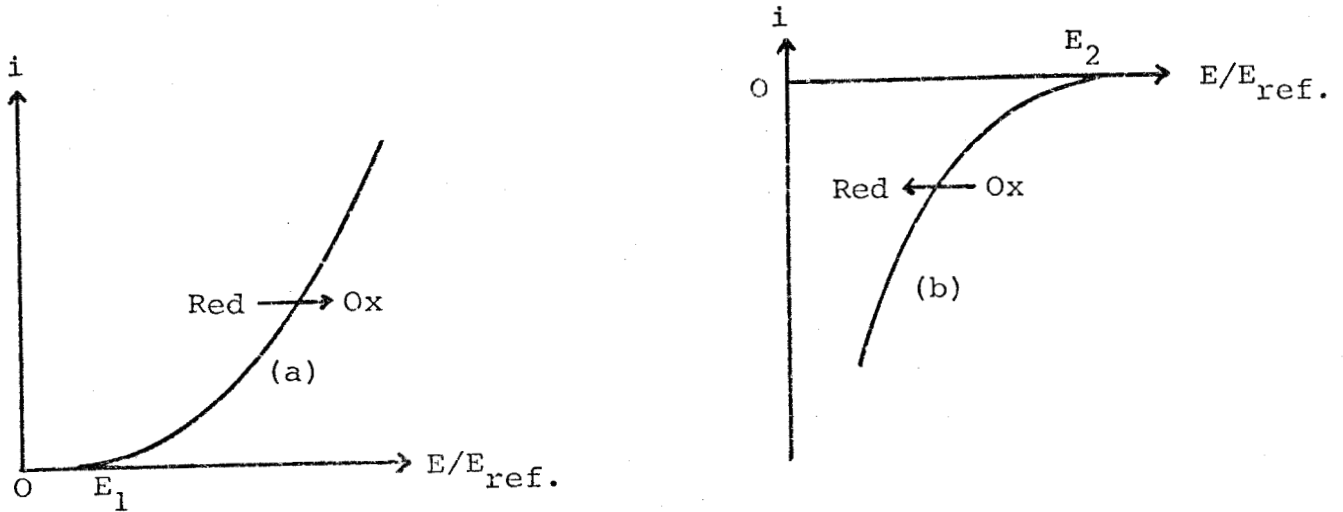
2.1.2. Courbes intensité-potentiel

Lorsque la microélectrode utilisée est en argent ou en platine le tracé des courbes $i = f(E/E_{ref})$ nécessite le montage voltampérométrique schématisé ci-dessous.



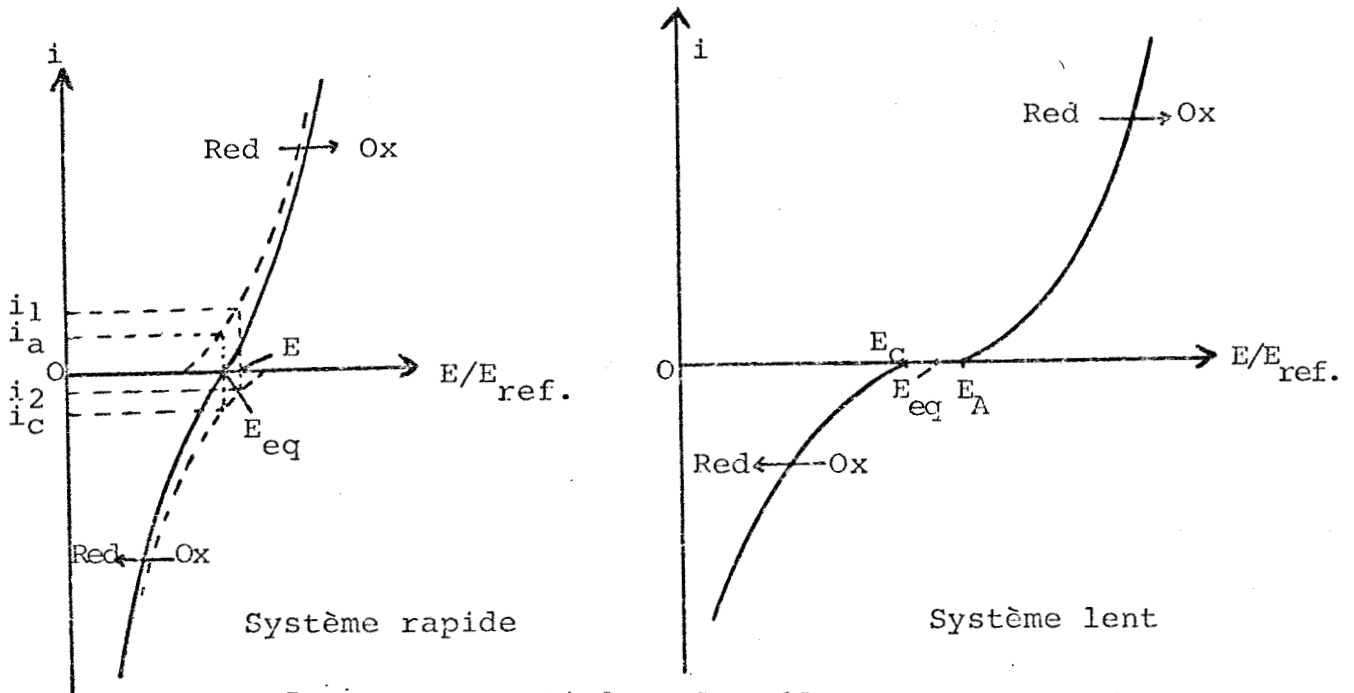
- P : potentiomètre
 μA : microampéremètre
 mV : millivoltmètre
 1 électrode de travail
 2 électrode auxiliaire
 3 électrode de référence

Supposons d'abord que nous sommes en présence du réducteur seul (a) ou de l'oxydant seul (b) dans le compartiment de l'électrode de travail.



A partir d'une certaine valeur du potentiel imposé à l'électrode de travail, la réaction électrochimique démarre et la vitesse augmente proportionnellement au potentiel d'électrode ; la loi d'Ohm est suivie.

Si les réactions ne sont plus étudiées séparément et que l'on soit en présence de formes oxydée et réduite d'un système "red-ox", on obtient des courbes qui sont la résultante des deux courbes (a) et (b) précédentes.

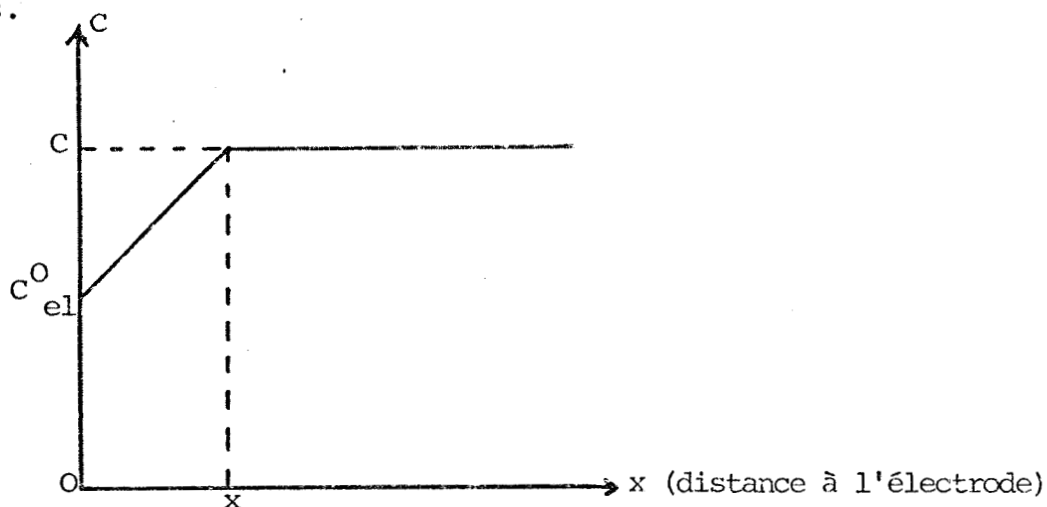


Pour un potentiel E le réducteur est oxydé à la vitesse i_1 et l'oxydant est réduit à la vitesse i_2 . On observe un courant global i qui est la somme algébrique $i_1 + i_2$ ($i_1 > 0$ oxydation, $i_2 < 0$ réduction).

Pour $i = 0$ ($i_a = i_c$) $\implies E = E_{eq}$ calculable à partir de l'équation de Nernst. Pour certains systèmes red-ox, $i_a = i_c \approx 0$ pour $E = E_{eq}$ (systèmes lents). Dans le cas d'un système lent, pour provoquer l'oxydation anodique il faut imposer à l'électrode un potentiel $E_A > E_{eq}$ ($E_A - E_{eq}$ surtension anodique). On définirait de même une surtension cathodique.

2.1.2. Limitation de la vitesse des réactions électrochimiques

Au début de l'électrolyse, une électrode de travail plongée dans une solution homogène prend un potentiel d'équilibre E_{eq} . En imposant à cette électrode un potentiel $E < E_{eq}$, on provoque une réaction de réduction à l'interface électrode-solution. Le système évolue de manière à ce que les nouvelles concentrations en oxydant et en réducteur à l'électrode C_{el}^O et C_{el}^R vérifient à nouveau l'équation de Nernst : $C_{el}^O \searrow C_{el}^R \nearrow$. Il en résulte alors la formation d'un gradient de concentration en substance électroactive. Sous l'action de ce dernier, les solutés diffusent des régions les plus concentrées vers les plus diluées.



Dans ces conditions, le courant d'électrolyse va être limité par les vitesses de transport de l'oxydant de la solution vers l'électrode et du réducteur de l'électrode vers la solution.

Nous appellerons courant de diffusion la fraction de courant due aux espèces électroactives transportées par diffusion au voisinage de l'électrode.

L'électromigration due au déplacement des ions sous l'action du champ électrique est peu importante si l'ion électroactif a un nombre de transport t petit.

$$t = \frac{z C u}{\sum z_i C_i u_i}$$

t fraction du courant transporté par l'ion étudié
 z, C et u sont respectivement la charge, la concentration et la mobilité de l'ion

Pour éliminer le phénomène de migration, mode de transport gênant pour l'espèce électroactive, on opère en présence d'un électrolyte indifférent dont la concentration est environ cent fois plus grande que celle de la substance électrolysée. Ainsi la quasi totalité des charges à l'intérieur de la cellule est transportée par le sel de fond. On aura donc :

$$i = i_D \pm i_m \quad (i_d \text{ et } i_m \text{ intensités de diffusion et de migration})$$

$$i_m = \frac{nti}{z}$$

t nombre de transport de l'ion électroactif
 z charge de l'ion
 n nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique

d'où $i_D = i(1 \pm \frac{tn}{z}) \approx i$ pour une très faible valeur du nombre de transport t de la substance électrolysable, due à sa faible concentration devant celle en électrolyte support.

Au niveau de l'interface électrode solution, la vitesse de la réaction électrochimique est pratiquement mesurée par la vitesse de diffusion de l'espèce électrolysée, régie par la loi de Fick.

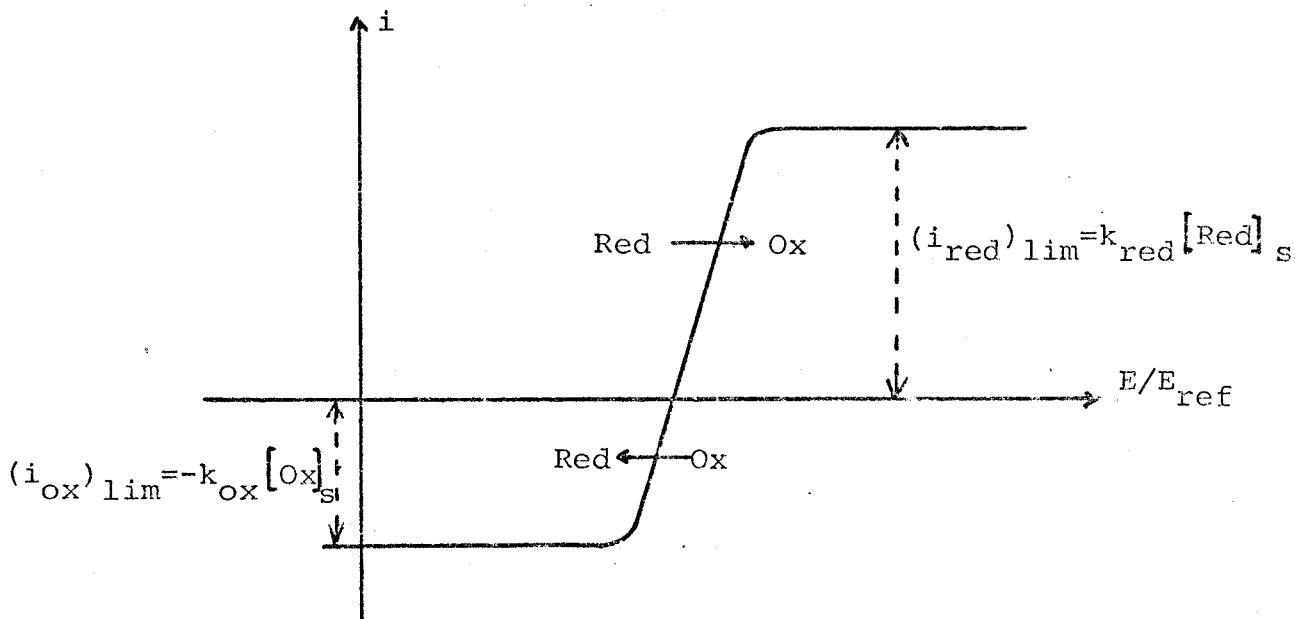
$$v_D = \frac{dx}{dt} = \frac{SD(C_s - C_{el})}{x}$$

S surface de l'électrode
 D coefficient de diffusion de l'espèce
 x épaisseur de la couche de diffusion à l'instant t
 C_s et C_{el} concentrations respectives de l'espèce au sein de la solution et à la surface de l'électrode.

On en déduit :

$$i_D = n F S D \frac{C_s - C_{el}}{x} = \pm n k_D (C_s - C_{el})$$

Par suite, dès que l'électrolyse s'amorce la vitesse de diffusion croît jusqu'à ce que $C_{el} = 0$. On atteint alors le courant limite de diffusion $(i_D)_{lim}$ qui se traduit sur la courbe intensité potentiel par un palier.



2.1.3. Limites d'électroactivité

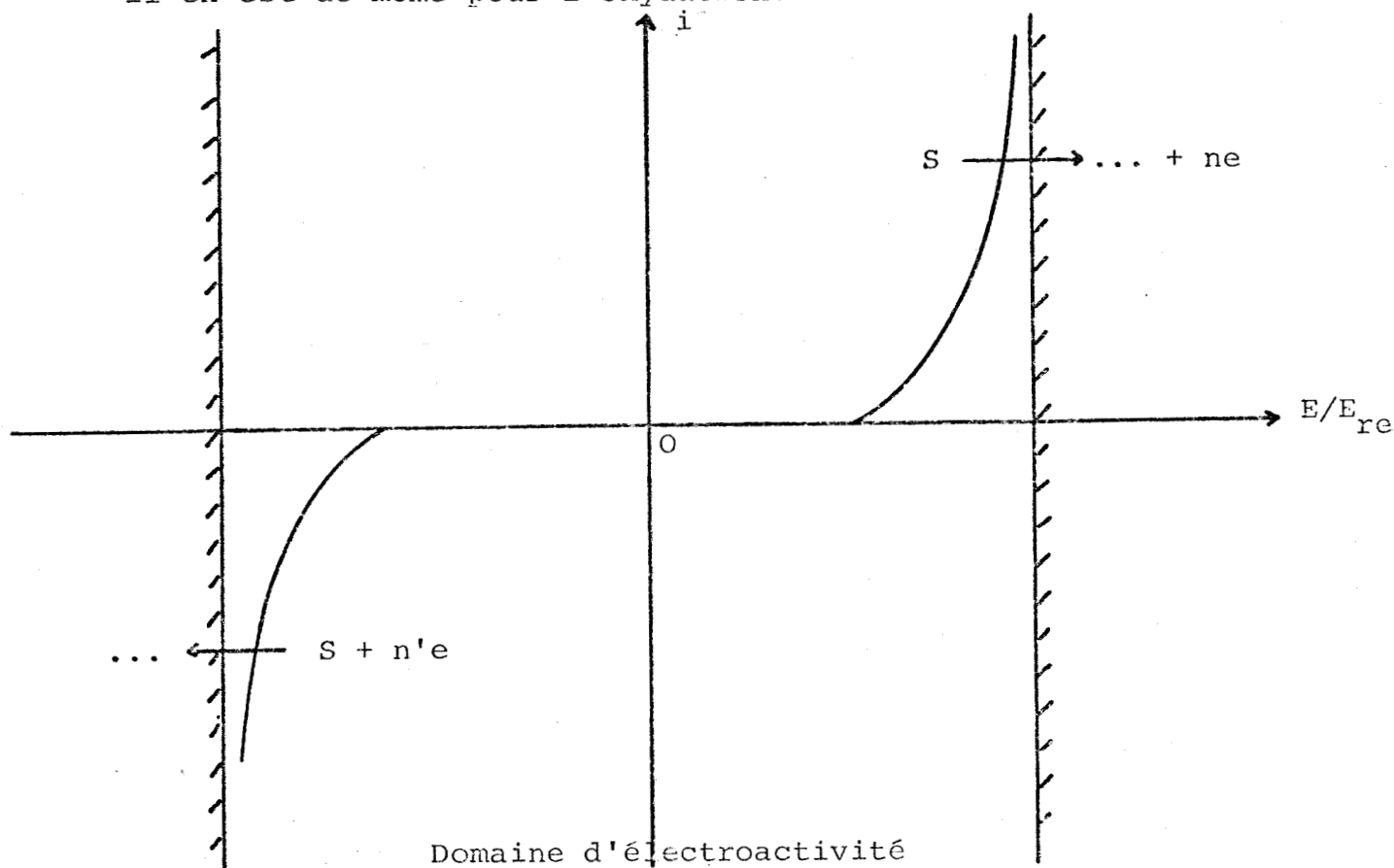
Le rôle de l'électrolyte support étant uniquement de rendre le milieu conducteur on observe en l'absence de toute substance électroactive et quand le potentiel devient très réducteur un courant d'électrolyse correspond à la réduction électrochimique du solvant.



quand cette réaction a lieu, le courant peut croître jusqu'à des valeurs très grandes sans être limité par la diffusion puisque le produit électrolysé est le solvant lui même.

La valeur du potentiel pour laquelle on atteint la réduction du solvant apparaît comme une limite qu'on ne peut dépasser.

Il en est de même pour l'oxydation.



Les courbes $i = f(E)$ deviennent pratiquement des verticales. Pour un milieu donné une espèce n'est électroactive que si elle est oxydable ou réductible dans le domaine d'électroactivité du solvant.

2.2. Conditions d'électrolyse

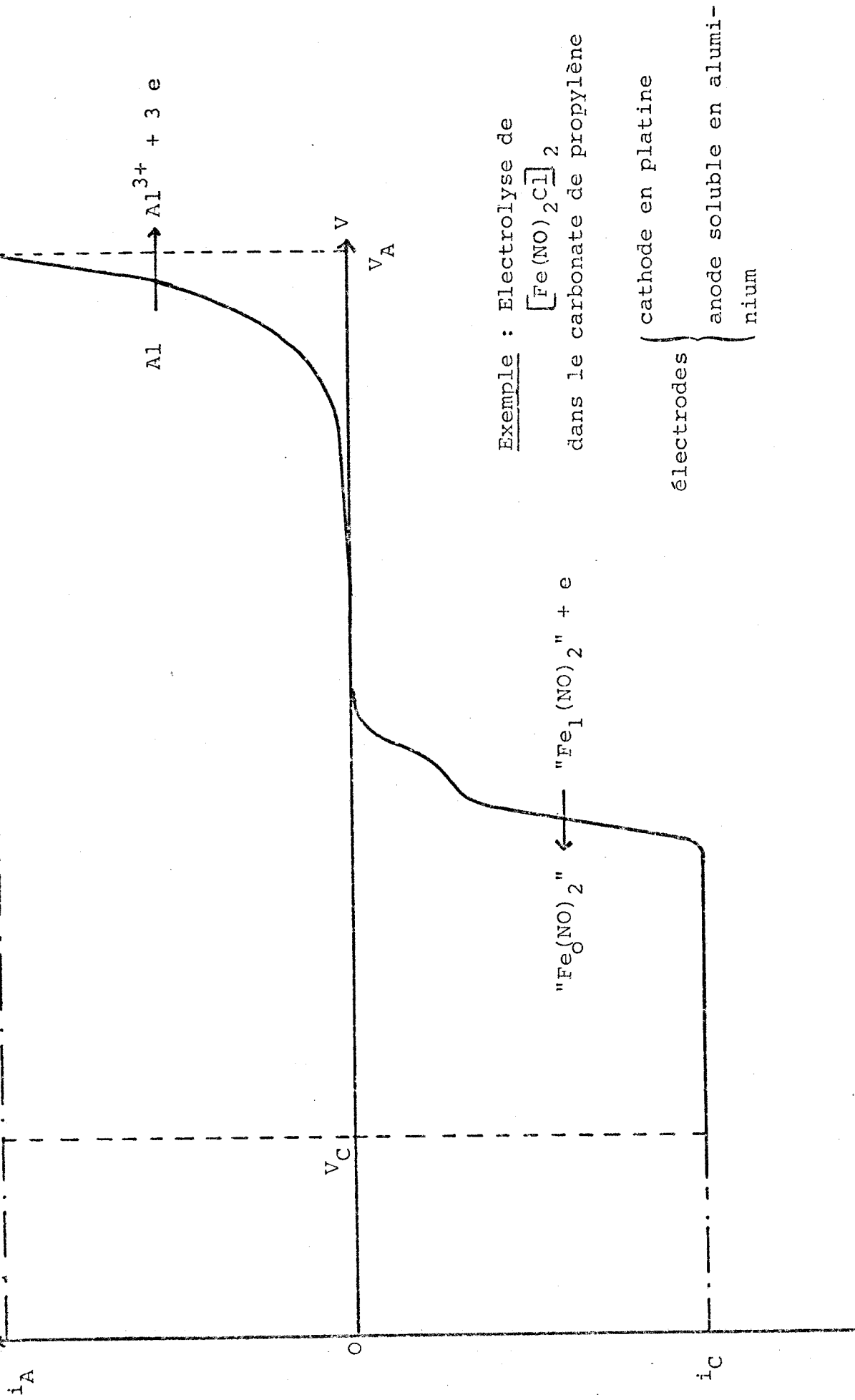
On produira une électrolyse en plongeant dans le milieu organique deux électrodes reliées aux bornes d'un potentiostat susceptible de délivrer une tension E telle que $E = (V_A - V_C) + Ri$

V_A potentiel anodique

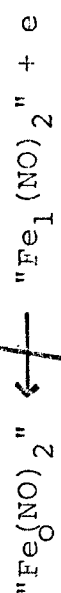
V_C potentiel cathodique imposé, dont la valeur est donnée par rapport à une électrode de référence

Ri désigne la chute ohmique. Elle représente très souvent la majeure partie du voltage à appliquer.

i l'intensité du courant est telle que $i_A = i_C$ et décroît dans le temps entraînant par suite une diminution permanente de E .



Exemple : Electrolyse de
 $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$
 dans le carbonate de propylène



cathode en platine
 anode soluble en aluminium
 électrodes



3. CYCLODIMERISATION DES DIOLEFINES-1,3

CATALYSEE PAR L'ENTITE FER DINITROSYLE

GENEREES ELECTROCHIMIQUEMENT A PARTIR DE $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$

3.1. Etude voltampérométrique. Recherche des conditions d'électrolyse

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

3.1.1. Choix du solvant

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

En revanche, toute notre attention s'est portée sur le carbonate de propylène car ce produit peu onéreux, non toxique et

peu volatil est par suite d'emploi aisé. Il possède en outre l'avantage de présenter les propriétés chimiques recherchées puisque ce solvant aprotique et peu coordinant a à la fois une bonne polarité ($\mu = 4,94$ Debyes) et un bon pouvoir dissociant ($\epsilon_r = 64,1$) (47). Notons de plus que sa conductivité électrique déjà très grande peut être améliorée par l'adjonction de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP), préalablement séché sous vide dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique.

3.1.2. Choix des électrodes

Le montage électrique utilisé est du type classique puisqu'il se compose 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

3.1.2.1. L'électrode de travail

Tournante ou fixe, elle fonctionne alternativement comme anode ou cathode.

. Electrode tournante

Elle est réalisée par la rotation d'un disque conducteur (platine ou carbone vitreux) fixé dans un tube isolant. Les cinétiques de transfert 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/m

permet une bonne résolution des vagues polarographiques.

. Electrode fixe

Elle est composée d'un fil. 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 (48) 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

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

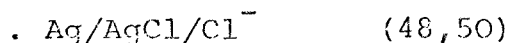
Comme les ions Al^{3+} solvatés par le carbonate de propylène forment des complexes $\text{Al}(\text{CP})_6^{3+}$ (49), leur présence ne perturbe donc pas la réaction cathodique et abaisse encore le potentiel d'oxydation de l'aluminium. L'utilisation d'un compartiment anodique séparé, évitant que les espèces formées à l'électrode auxiliaire ne gênent la réaction à l'électrode de travail, ne sera donc pas nécessaire lors de la coulométrie.

3.1.2.2. L'électrode auxiliaire

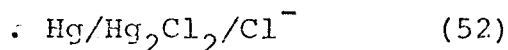
Lors de l'étude voltampérométrique, l'électrode auxiliaire que nous avons généralement utilisée est constituée par un fil de platine.

3.1.2.3. L'électrode de référence

Trois systèmes de référence ont été testés ; à savoir : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ et Ag/Ag^+



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-} (51) fait que cette électrode présente une stabilité satisfaisante.



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



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 de référence.

Suite à ces essais, l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ a été employée préférentiellement.

3.1.3. Tracé des courbes $i = f(E_{el})$

La méthode consiste donc à faire défiler la tension à l'électrode et à enregistrer l'intensité traversant la cellule ; le courant mesuré étant essentiellement celui de diffusion lorsque l'on opère avec un sel de fond.

3.1.3.1. Domaine d'électroactivité du solvant

Les vagues de courant enregistrées correspondent à des potentiels E_{el} tels que $E_{el} < 1,5 \text{ V}$ (limite anodique) et $E_{el} > -1,5 \text{ V}$ (limite cathodique) définissant le domaine d'électroactivité du solvant (carbonate de propylène-perchlorate de tétrabutylammonium). Tout composé ayant un potentiel de demi-vague situé hors des limites du domaine précédemment défini ne pourra être réduit ou oxydé.

· Limite anodique

A une électrode de platine, le domaine est limité par l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support. Il semble que

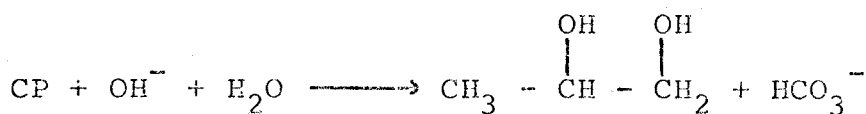
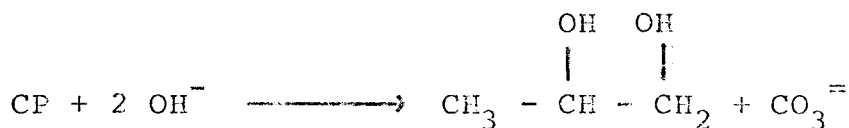
le mécanisme primaire de l'oxydation conduise à la formation d'un radical libre (54)



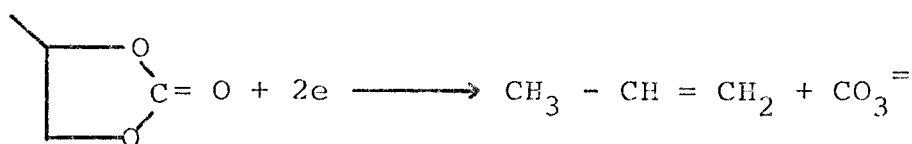
. Limite cathodique

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 (55).



- 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 (55)



- 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.

3.1.3.2. Interprétation des courbes

Les courbes voltampérométriques tracées à une électrode tournante de platine ou de carbone vitreux indiquent la présence de deux vagues de réduction pour $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ (fig. 8). Les valeurs correspondantes des potentiels de demi-vague sont regroupées dans le tableau XVI. Elles diffèrent selon la nature de l'électrode de référence retenue.

Tableau XVI: Valeur des potentiels de demi vague. Etude voltampérométrique du système $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2/\text{CP-TBAP}$

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

Conditions expérimentales : $10^{-3} \text{ M} < [\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 < 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $[\text{TBAP}] = 0,2 \text{ M}$. Electrode en platine tournant à 600 t/mn.

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 $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$, 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 en ions Al^{+++} facilement solvatables est mise en évidence.

Un examen minutieux de la figure 8 révèle d'abord la présence d'un mini palier immédiatement suivi d'un second plus important situé dans un domaine de potentiel ($-1200 < E_{el} < -100 \text{ mV}$) où le courant de diffusion est proportionnel à la concentration en espèce électroactive. La forte augmentation de l'intensité du courant, observée entre 500 et - 100 mV correspond quant à elle à la réduction du dimère du chlorure de dinitrosylfer.

A partir de cette étude préliminaire, l'électroréduction à potentiel imposé ($E > -100 \text{ mV}$) dans le carbonate de propylène de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ semblait donc possible en employant une cathode en platine et une anode en aluminium.

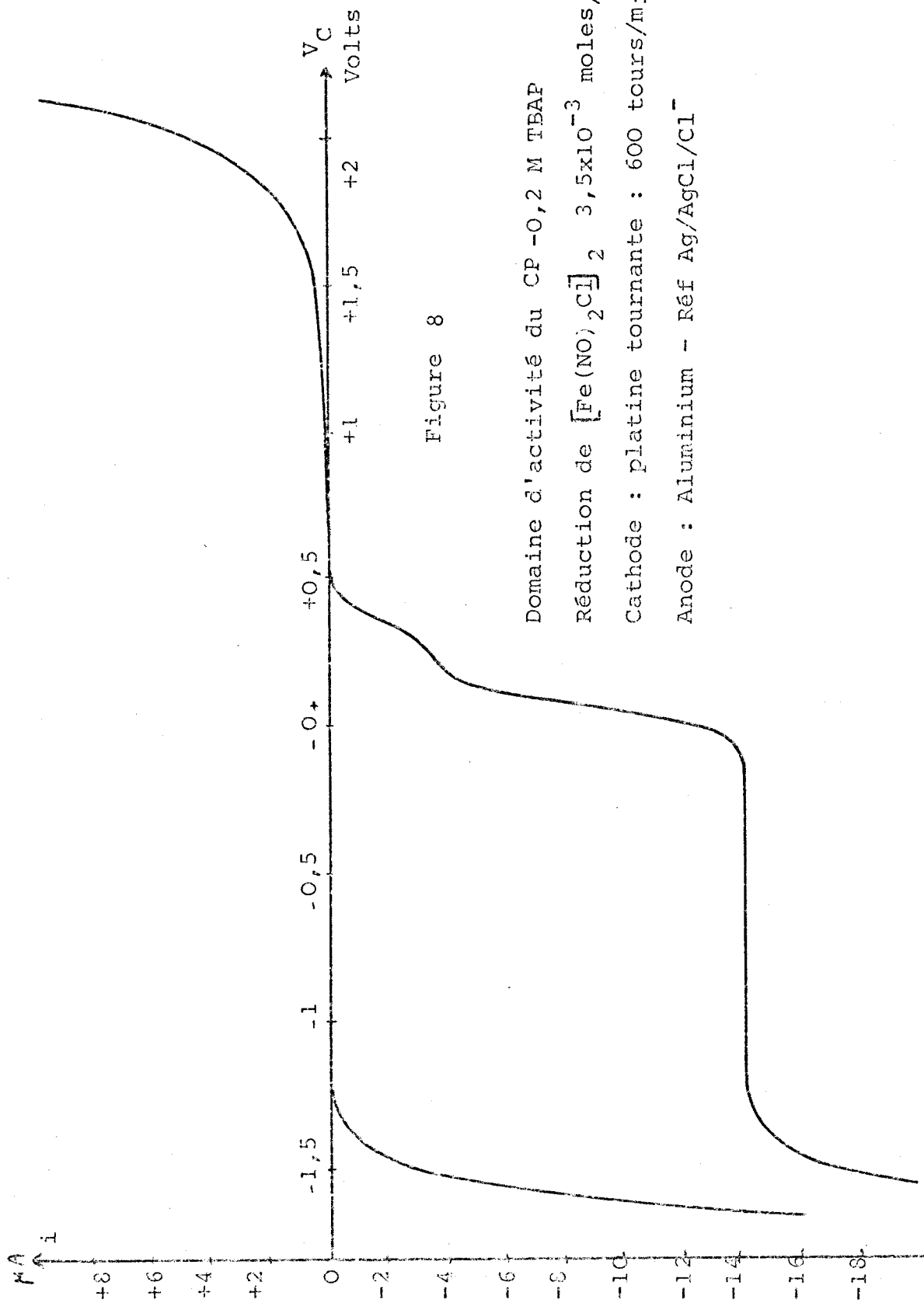


Figure 8

Domaine d'activité du CP - 0,2 M TBAP

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

Cathode : platine tournante : 600 tours/minute

Anode : Aluminium - Réf Ag/AgCl/Cl⁻

3.2. Coulométrie à potentiel imposé

3.2.1. Principe et mise en oeuvre

3.2.1.1. Détermination des conditions électriques

L'électrolyse à potentiel imposé de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ est réalisée dans le carbonate de propylène avec ou sans sel de fond $\text{NBu}_4^+ \text{ClO}_4^-$ à l'aide d'un potentiostat délivrant une tension E telle que :

$$E = (V_A - V_C) + R_i$$

V_A et V_C sont respectivement les potentiels anodique et cathodique ; ce dernier étant imposé par le biais d'un potentiomètre auxiliaire.

La chute ohmique R_i , que l'on peut diminuer par l'emploi d'un sel de fond, représente généralement la plus grande partie du voltage à appliquer.

Initialement, notre cellule de coulométrie (fig. 9) était composée :

- d'une électrode de travail (grille cylindrique en platine constituant la cathode) maintenue à un potentiel imposé V_C (par rapport à l'électrode de référence).

Le passage de l'échelle microscopique (étude voltampérométrique) à l'échelle macroscopique (coulométrie) nécessite le contrôle de l'existence des deux vagues de réduction précédemment mises en évidence lors des études préliminaires ($E^1_{1/2} = 375 \text{ mV}$, $E^2_{1/2} = 55 \text{ mV}$)

Les courbes "intensité-potentiel" sont donc à nouveau tracées grossièrement par balayage manuel. Cette façon de faire permet de compenser le décalage de tension dû à la différence de géométrie et de surface des électrodes. Ainsi le premier palier de réduction apparaît cette fois à 200 mV et le second à - 400 mV contre - 100 mV, valeur trouvée par voltampérométrie.



Cellule d'électrocyclodimérisation.



- d'une électrode de référence du type $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 0,2M

- d'une électrode auxiliaire constituée d'une plaque d'aluminium rendue cylindrique, jouant le rôle d'anode soluble.

3.2.1.2. Mise en oeuvre d'une cyclodimérisation électrocatalytique

Chaque essai a été effectué selon le protocole suivant :

- Mise en place de la cellule et centrage des électrodes ; l'électrode de référence est placée au voisinage de la face externe de la cathode

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

- Introduction des réactifs dans l'ordre suivant : solution de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ préalablement homogénéisée dans le carbonate de propylène ou dans le mélange CP-TBAP, diène

La plupart du temps, nous avons eu recours à l'isoprène de manutention plus aisée que le butadiène-1,3

- Fermeture de la cellule sous atmosphère inerte, dégazage puis remplissage d'azote U.

- Mise sous tension de la cellule

En fin de réaction, deux couches apparaissent généralement. La phase supérieure est composée du monomère non condensé et en majeure partie des cyclodimères formés ; quant au solvant, il n'y est présent qu'à l'état de trace. La phase inférieure est constituée principalement de solvant, de monomère et d'une fraction très minoritaire de dimères. La majeure partie des produits de condensation peut donc être obtenue par simple décantation.

3.2.1.3. Exploitation des résultats

. Rendement électrochimique

L'utilisation d'une anode soluble 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 $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ dont la valeur est voisine de 0,5, et le rapport de la quantité d'électricité efficace (valeur donnée par l'intégrateur corrigée par le coefficient de transfert) à la quantité théorique nécessaire à la réduction quantitative, fournit le rendement électrochimique R_e de la réaction, c'est à dire le pourcentage de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ effectivement réduit. Ce calcul est naturellement faussé si de l'alumine ou du perchlorate d'aluminium se dépose sur l'anode.

. Taux de conversion et Turnover chimique

On désignera respectivement par τ et TN le taux de conversion et le turnover chimique

$$\tau = \frac{\text{Nombre de moles de dioléfine-1,3 cyclodimérisée}}{\text{Nombre de moles de dioléfine-1,3 initiales}} \times 100$$

Il sera exprimé en %.

$$\text{TN} = \frac{\text{Nombre de moles de dioléfine-1,3 cyclodimérisée}}{\text{Nombre de moles initiales de fer} \times \text{temps}}$$

Il sera exprimé en h^{-1} .

. Turnover électrochimique

$$\text{TN}_e = \frac{\text{Nombre de moles de dioléfine-1,3 cyclodimérisée}}{\text{Quantité d'électricité effectivement consommée}}$$

Il sera exprimé en moles/Faraday.

3.2.2. Résultats expérimentaux

L'influence des paramètres susceptibles d'avoir un effet sur la réaction de cyclodimérisation sera donc examinée. A savoir l' :

3.2.2.1. Influence du potentiel cathodique imposé

Trois valeurs de potentiel ont été choisies par rapport à la référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 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 XVII

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

Potentiel V_c (m V)	Nombre de moles d'isoprène par litre CP-0,2M TBAP	Diène $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$	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 *

(*) les dimères étant moins solubles que l'isoprène dans le solvant (4,5 moles d'isoprène/litre de CP-0,2M.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.

Il apparait nettement que la réduction de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ en espèce active correspond au second palier.^(36,56)

3.2.2.2. Influence de la concentration en sel de fond

Elle est résumée dans le tableau XVIII

Tableau XVIII: Influence de la concentration en électrolyte support sur le taux de conversion

$[\text{NBu}_4^+\text{ClO}_4^-]$ mole/l	:	0,2	0,1	0,04	0,02	0,01	0
τ (%)	:	37	44	55	66	75	97

Conditions expérimentales : Isoprène = 3 moles/l,
Diène / $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ = 500, T = 20°C, temps de séjour : 3 h

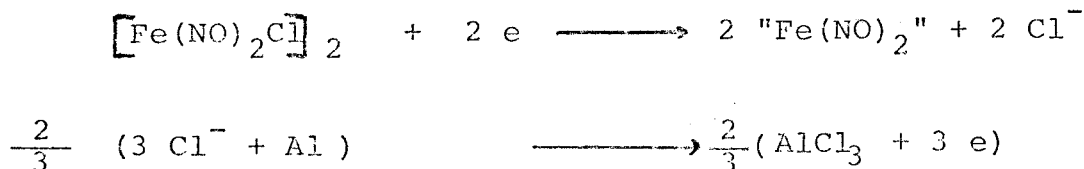
Il est à priori surprenant de constater que le taux de conversion augmente très rapidement lorsque la concentration en électrolyte support diminue. Cependant, comme la viscosité du solvant décroît rapidement avec la concentration en perchlorate de tétrabutylammonium, il s'en suit une plus forte mobilité des ions entraînant leur diffusion plus rapide qui expliquerait la croissance de τ .

Il est de plus vraisemblable que l'anion ClO_4^- du sel de fond joue un rôle négatif en réoxydant l'espèce " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " engendrée.

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 Ω si $[\text{TBAP}]$ = 0,2 mole/litre, R = 400 Ω si $[\text{TBAP}]$ = 0 mole/litre) ; cette constatation permettant de penser que $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ est sans doute fortement dissocié dans le carbonate de propylène.

3.2.2.3. Influence de la nature de l'anode

Quand l'électroréduction de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ est réalisée à l'aide d'électrodes en platine et en aluminium, il y a formation simultanée de "Fe(NO)₂" à la cathode et de AlCl₃ à l'anode.



Ce dernier présente l'inconvénient de provoquer parfois un début de polymérisation des dioléfines-1,3 lentement cyclodimérisables. Afin de pallier cet inconvénient, nous avons donc remplacé l'aluminium par le fer dans le but de générer des acides de Lewis tels que FeCl₂ ou FeCl₃ beaucoup moins puissants. Cette substitution a été effectuée avec succès (tableau XIX)

Tableau XIX : Influence de la nature de l'anode

Anode	[Isoprène] mole/l	Diène $\frac{\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2}{\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2}$	Y (%)
Al	8,5	319	60,9
Fe (*)	8,5	320	61

Conditions expérimentales : T = 20°C, 15 ml de CP, temps de séjour : 2 h

(*) Acier doux (fer Armco)

3.2.2.4. Influence d'agents extérieurs

L'effet de l'air, même à l'état de trace, est néfaste sur le déroulement des réactions. Celles ci doivent donc impérativement être faites sous atmosphère contrôlée.

La présence de traces d'eau semble par contre activer légèrement le phénomène (tableau XX, 2ème ligne).

Tableau XX : Influence de la présence d'eau sur la conversion

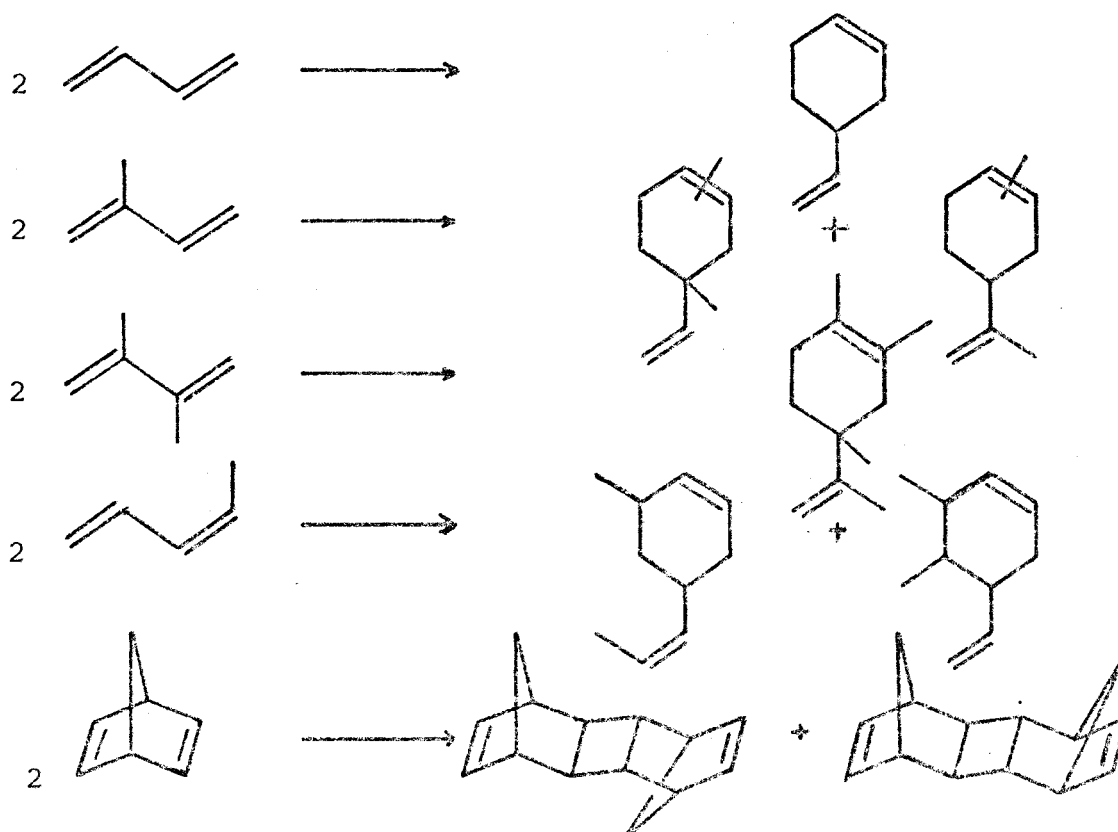
[Isoprène] mole/l	Diène Fe	H ₂ O Fe	[H ₂ O] mole/l	τ (%)
8,50	319	0	0	60,9
8	302	3	74	74
8,80	331	6	148	20
8,20	311	9	222	20

Conditions opératoires : T = 20°C, 15 ml de CP, temps de séjour : 2 h, Anode : Al , Cathode : Pt

Signalons enfin, que la présence d'une atmosphère réductrice de NO inhibe totalement la réaction de cyclodimérisation.

3,2.2.5. Influence de la nature du diène

Quels que soient les diènes concernés (butadiène-1,3, isoprène, pipérylène, diméthylbutadiène, norbornadiène) les cyclodimères synthétisés sont les mêmes que ceux obtenus par catalyse chimique.



Un certain nombre de résultats les concernant sont regroupés dans le tableau XXI.

Tableau XXI : Influence de la nature du diène à cyclodimériser

Diène	Diène mole/l	Diène Fer	V sol- vant (cm ³)	tps (h)	T (°C)	τ (%)	TN (h ⁻¹)	TN _e (moles/F)
Butadiène*	3,6	602	30	2	10	> 99	> 298	> 596
	12,85	3000	70	3	20	90	900	2700
	12,85	25000	70	1,5	20	13	2166	3250
Coupe C ₄ hydrostabi- lisé	2,5	432	30	2	20	75	162	324
Isoprène**	3	312	30	3	10	97	101	302,6
Pipérylène cis	3,6	44	30	20	20	4	0,09	1,76
Dimé- thyl-2,3 Butadiène	3,3	104	30	5	20	5	1,04	5,2
Norborna- diène	3,3	92	30	6	20	30	4,6	27,6
Hexa- diène-2,4	3,4	50	30	20	20	0	0	0

Conditions expérimentales : Carbonate de propylène, V_c = - 700 mV
Anode (Al), Cathode (Pt)

(*) 99 moles/F Résultats obtenus par El Murr et Coll. en opérant
dans le THF à -500 mV, cathode en mercure (Inor-
ganica Chimica Acta, 1978, 30, L 289) (57)



A la lumière de ces résultats, il apparaît nettement que la réaction de cyclodimérisation est sensible à l'encombrement stérique, la présence de groupements méthyle en position-1 s'avérant particulièrement néfaste. Il n'en reste pas moins vrai que la conversion des diènes conjugués les plus intéressants (butadiène, isoprène) reste très acceptable.

3.2.2.6. A propos de l'espèce active

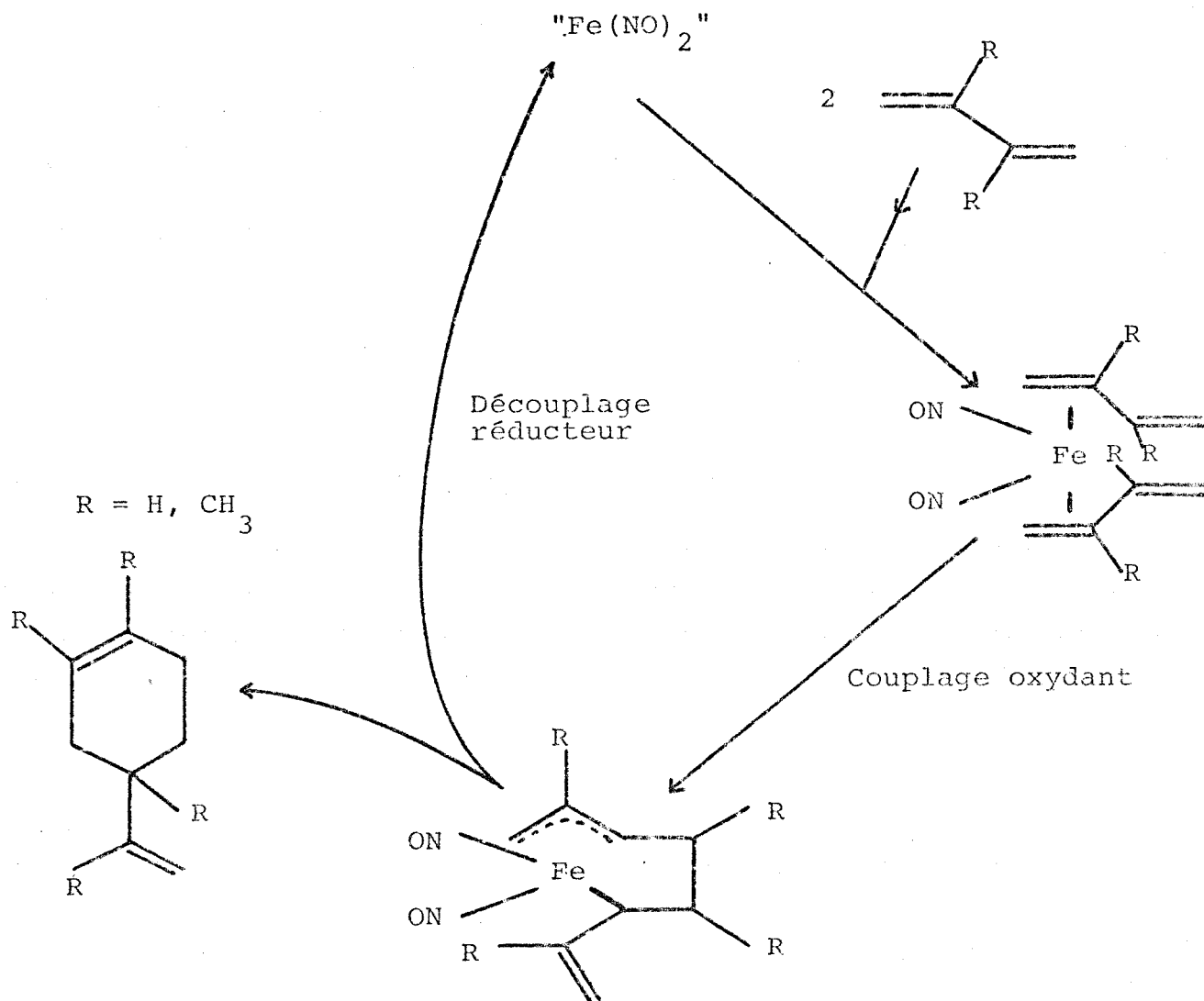
Si au cours d'une cyclodimérisation électrocatalytique effectuée selon le protocole habituel, on procède à l'introduction d'un coordinat L ($L = P\phi_3$) donneur de deux électrons dans des proportions telles que $L/Fe > 2$, on observe un arrêt immédiat de la réaction et l'apparition d'un précipité qu'il est possible de récupérer facilement par filtration. Les caractéristiques spectrales de ce solide sont en tous points analogues à celles d'un échantillon authentique de $Fe(NO)_2(P\phi_3)_2$.

Il y a donc tout lieu de croire que l'entité catalytique ayant pris naissance lors de l'électroréduction du tétranitrosyldichlorodiféridate est bien " $Fe(NO)_2$ ".

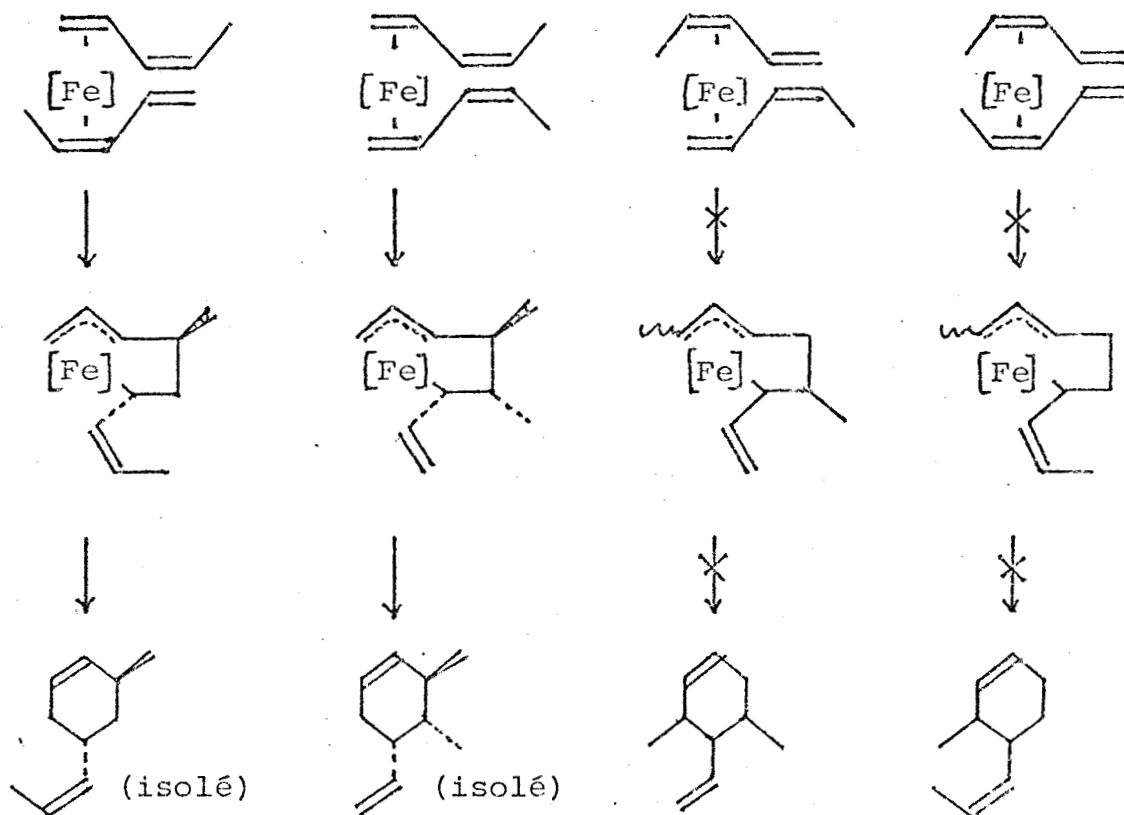
Il est en outre important de signaler qu'en l'absence de dioléfine-1,3, elle évolue rapidement, de façon irréversible, vers la formation de composés catalytiquement inactifs dont les structures pourraient être du type $[Fe(NO)_2]_n$. Il est par conséquent utopique d'essayer de la préparer dans un milieu organique exempt de diène ou de procéder à des recharges successives en substrat après qu'une conversion totale ait été primitivement réalisée. Ce phénomène a été observé de très nombreuses fois avec ou sans passage du courant électrique.

3.2.2.7. Mécanismes réactionnels

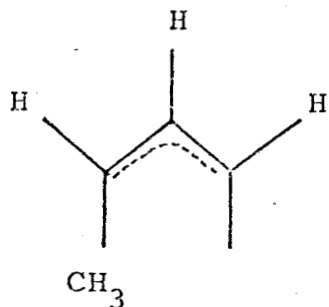
Puisque les catalyses chimiques et les électrocatalyses engendrent la même entité catalytique " $Fe(NO)_2$ ", la formation des produits s'expliquent donc par le même mécanisme.



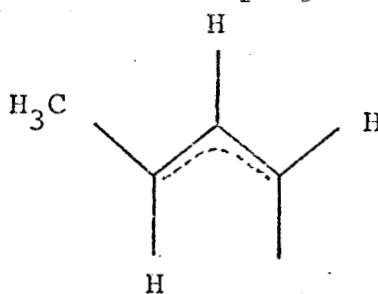
Ce schéma permet aussi de prévoir l'existence des quatre diènes en C₁₀H₁₆ effectivement synthétisés par cyclodimérisation de l'isoprène. Cependant, son application aux pipérylènes ne rend pas compte de l'ensemble des produits isolés. On constate par exemple qu'au cours de l'électrocyclodimérisation ou de la cyclodimérisation du monomère cis catalysée par $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{COD}-1,5)_2$ n'apparaissent pas les diméthyl-3,5 vinyl-4 cyclohexène ni les méthyl-3 (propène-1) yl-4 cyclohexènes.



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



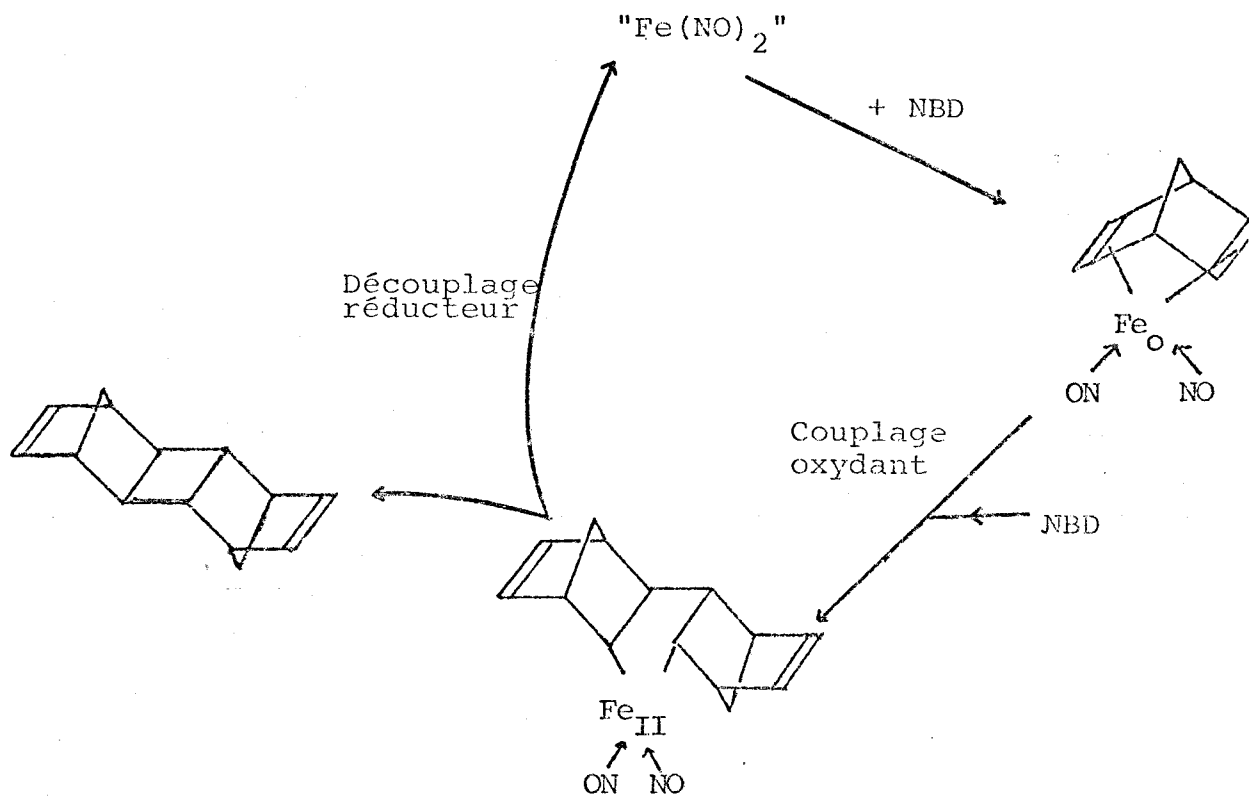
anti π -crotyl



syn π -crotyl

Le fait que la cyclodimérisation catalytique des hexadiènes-2,4 s'avère impossible semble confirmer l'hypothèse avancée.

Le cycle catalytique ci-dessous permet de comprendre l'apparition de l'exo trans exo pentacyclo (8, 2,1, 1^{4.7}, 0^{2.9}, 0^{3.8} tétradécadiène-5,11, cyclodimère du norbornadiène (NBD).



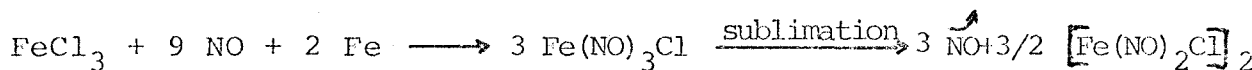
3.2.3. Bilan

A partir des résultats obtenus, il est d'ores et déjà acquis que la cyclodimérisation des diènes-1,3 peut être rendue quantitative et rapide lorsque l'on réalise l'électrolyse du complexe précatalytique $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ dans le carbonate de propylène en l'absence de sel de fond avec des électrodes en platine et en fer ou en aluminium ; le potentiel cathodique étant imposé ($V_c = -400 \text{ mV}$ par rapport à la référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ saturée) (57).

4. CYCLODIMERISATION DES DIOLEFINES-1,3

CATALYSEE PAR L'ENTITE FER DINITROSYLE GENEREE
PAR ELECTROREDUCTION DE FeCl_3 EN PRESENCE DE NO

Quoiqu'améliorée par les chercheurs de la Phillips Petroleum (58), la synthèse du tétranitrosyldichlorodifère, initialement mise au point par W. HIEBER (32), demeure toujours longue et laborieuse et conduit à partir des chlorures de fer à des rendements non quantitatifs ($\tau \approx 55\%$)



Il nous a par suite semblé judicieux de préparer directement l'espèce transitoire " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " par électrosynthèse. Pour ce faire, une électrolyse de FeCl_3 à potentiel cathodique imposé a été réalisée à la température ambiante dans le carbonate de propylène en présence de NO et de dioléfine-1,3.

4.1. Etude voltampérométrique

A partir du montage classique à trois électrodes :

- électrode auxiliaire et de travail en platine
- électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- 10^{-2}\text{M}$

les courbes "intensité-potentiel" des chlorures de fer (FeCl_2 et FeCl_3) en présence ou non d'oxyde nitrique ont été enregistrées dans le carbonate de propylène avec ou sans sel de fond $\text{NBu}_4^+ \text{ClO}_4^-$ (59).

Les potentiels de demi-vague correspondants sont reportés dans les tableaux XXII et XXIII

Tableau XXII: Etude voltampérométrique du chlorure ferrique.
Potentiels de demi-vague

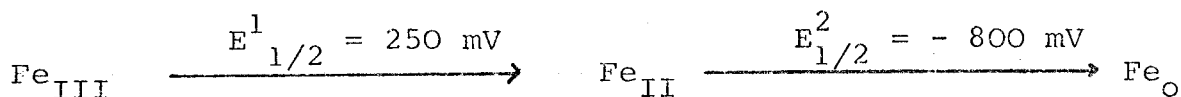
Systeme électroactif	$[\text{NBu}_4\text{ClO}_4]$ Mole l^{-1}	Nombre de vagues	1ère vague $E_{1/2}^1$ (mV)	2ème vague $E_{1/2}^2$ (mV)
$\text{FeCl}_3 (10^{-3} \text{M})$	0	2	250	- 800
$\text{FeCl}_3 (10^{-3} \text{M})$	$5 \cdot 10^{-2}$	1	250	-
$\text{FeCl}_3 (10^{-3} \text{M}) + \text{NO}$	0	2	250	- 400
$\text{FeCl}_3 (10^{-3} \text{M}) + \text{NO}$	$5 \cdot 10^{-2}$	1	250	-

Tableau XXIII: Etude voltampérométrique du chlorure ferreux.
Potentiels de demi-vague

Systeme électroactif	$[\text{NBu}_4\text{ClO}_4]$ Mole l^{-1}	Nombre de vagues	1ère vague $E_{1/2}^1$ (mV)	2ème vague $E_{1/2}^2$ (mV)
$\text{FeCl}_2 (10^{-3} \text{M})$	0	1	- 800	-
$\text{FeCl}_2 (10^{-3} \text{M})$	$5 \cdot 10^{-2}$	1	- 800	-
$\text{FeCl}_2 (10^{-3} \text{M}) + \text{NO}$	0	1	- 400	
$\text{FeCl}_2 (10^{-3} \text{M}) + \text{NO}$	$5 \cdot 10^{-2}$	1	- 400	

Indépendamment des conditions opératoires (présence ou absence de NBu_4ClO_4) on constate d'après ces résultats que le chlorure ferreux ne donne qu'une seule vague de réduction qui correspond au passage $\text{Fe}_{\text{II}} \longrightarrow \text{Fe}_0$; l'introduction du monoxyde d'azote rendant néanmoins le potentiel de demi-vague moins négatif ($E_{1/2}(\text{NO}) = - 400 \text{ mV}$; $E_{1/2} = - 800 \text{ mV}$)

La réduction de FeCl_3 se fait toujours quant à elle en deux stades lorsque l'on opère sans NBu_4ClO_4 .



En revanche, sa présence entraîne la disparition de la seconde vague. Il semble donc qu'une assez forte concentration en ions ClO_4^- provoque la réoxydation du Fe_0 lorsque celui-ci est formé en très faible quantité à l'électrode.

4.2. Electrocyclodimérisation

Au vu de ces résultats de la voltampérométrie l'électrosynthèse de " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " à partir de FeCl_3 paraissait donc réalisable. Celle-ci a donc été entreprise à 20°C dans le carbonate de propylène en présence de diène conjugué et généralement sans perchlorate de tétrabutylammonium puisque l'action de ce dernier se révèle néfaste.

4.2.1. Mise en oeuvre

Elle est pratiquement analogue à celle préconisée lors de l'électroréduction de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$. Une fois homogénéisée la solution de chlorure de fer dans le carbonate de propylène, l'oxyde nitrique est introduit à la seringue dans la phase liquide. La mise sous tension est effectuée juste après l'introduction sous atmosphère inerte du substrat organique à cyclodimériser.

4.2.2. Résultats expérimentaux

Ils sont relatifs à l'isoprène, au butadiène pur ainsi qu'aux coupes gazeuses C₄ préalablement hydrostabilisées.

4.2.2.1. Cyclodimérisation électrocatalytique de l'isoprène

Les résultats obtenus figurant dans le tableau XXIV mettent en relief l'influence de la nature des électrodes, du potentiel cathodique imposé ainsi que celle du rapport $\frac{NO}{Fe}$

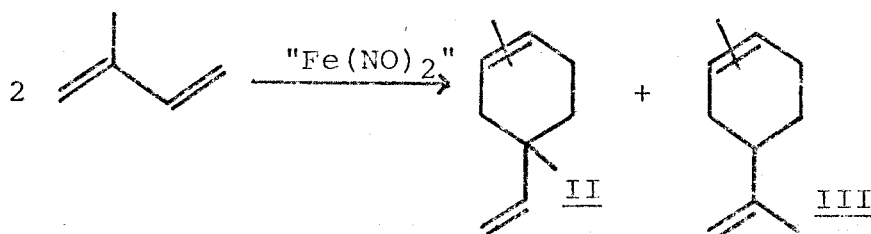


Tableau XXIV : Cyclodimérisation de l'isoprène dans le carbonate de propylène (90cm³) en présence de "Fe(NO) synthétisé électrochimiquement à partir de FeCl₃ et NO

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

(a) Pullage continu de NO

(b) Fe_p = Fer en plaque

(c) Fe_G = Grille en fer

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

Il est remarquable de noter que :

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

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

- la substitution de l'aluminium par le fer en tant qu'anode se révèle des plus bénéfiques. Ce gain d'activité peut s'expliquer par une augmentation de la concentration en espèce catalytique provoquée par la formation d'ions Fe⁺⁺ qui après coordination avec NO viennent se réduire à la cathode, indépendamment de la nature de cette dernière. Ceci explique pourquoi les taux de transformation les plus élevés sont obtenus avec un rapport $\frac{NO}{Fe}$ voisin de 6.

- les rendements électrochimiques n'ont jamais été inférieurs à 70 %.

4.2.2.2. Cyclodimérisation électrocatalytique du butadiène

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

Tableau XXV : Cyclodimérisation électrocatalytique
du butadiène-1,3 pur

Electrodes	FeCl ₃ (mM)	Butadiène (mole)	NO Fe	Etape de ré- duction.	Durée	V _c (mV)	(%)	TN(h ⁻¹)	TN _e (moles/F)
Pt Fe _G	0,54 :	0,325 :	6 :	1 (3h) :	700 :	98 :	197 :	197 :	
Pt Fe _G	0,53 :	0,945 :	6 :	1 (3h) :	700 :	75 :	446 :	446 :	

4.2.2.3. Cyclodimérisation électrocataly-
tique d'une coupe C₄ hydrostabilisée

Dans le tableau XXVI sont finalement consignés les ré-
sultats portant sur une coupe pétrolière C₄ issue d'un vapocra-
queur, préalablement débarassée de ses hydrocarbures alléniques
et acétyléniques (1%) par hydrogénation sélective. Celle-ci a
été cyclodimérisée avec un excellent rendement en vinyl-4 cyclo-
hexène-1 ; les autres hydrocarbures restant inaltérés.

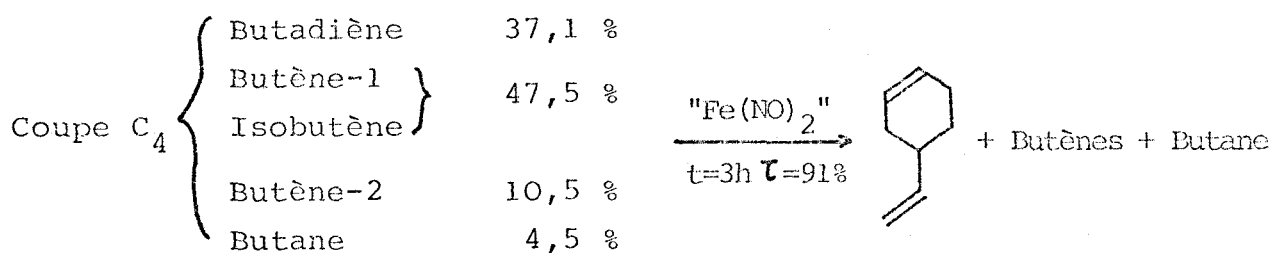


Tableau XXVI : Cyclodimérisation électrocatalytique d'une coupe C₄
issue d'un vapocraqueur.

Electrodes	FeCl ₃ (mM)	Masse de coupe C ₄ (g)	NO Fe	Etape de réduc- tion.	Durée	Potential imposé (mV)	Taux de conversion
Pt Fe _G	0,53 :	26 :	6 :	1 (3h) :	700 :	63,5 :	
Pt Fe _G	0,53 :	55,2 :	6 :	1 (3h) :	700 :	91 :	

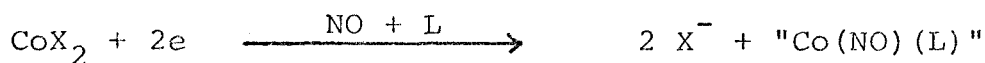
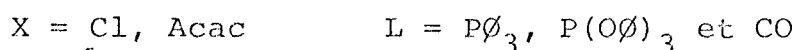
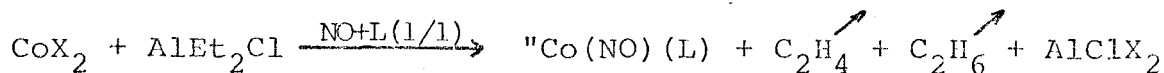
Une valorisation de ces coupes est donc possible puisque l'oligomérisation du butadiène qu'elles contiennent conduit à la formation du vinyl-4 cyclohexène, matière première potentielle utilisable dans la synthèse du styrène.

4.3. Bilan

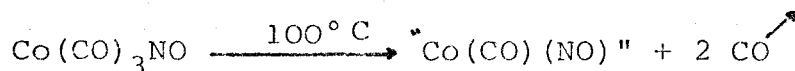
La cyclodimérisation sélective et quantitative des dioléfines-1,3 en dérivés vinyl-cyclohexéniques, catalysée par une entité "Fer dinitrosyle", générée électrochimiquement dans un milieu carbonate de propylène exempt de sel dissous est facilement réalisable. Quelle que soit la nature de la cathode, les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

4.4. Autre essai

Quelques essais de cyclodimérisation de dioléfines-1,3 ont été vainement tentés avec l'entité " $\text{Co}(\text{NO})(\text{L})$ " ($\text{L}=\text{P}\emptyset_3, \text{P}(\text{O}\emptyset)_3, \text{CO}$) isostère de " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ ", générée chimiquement ou électrochimiquement à partir de sels de cobalt II.



Quoique décevants, il n'y a cependant pas lieu de s'étonner de ces résultats car ils confirment la faible activité observée par J.P Candlin et Coll. lors des catalyses effectuées à 100°C avec $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}(\text{I})$, complexe précurseur de l'espèce " $\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})$ ".

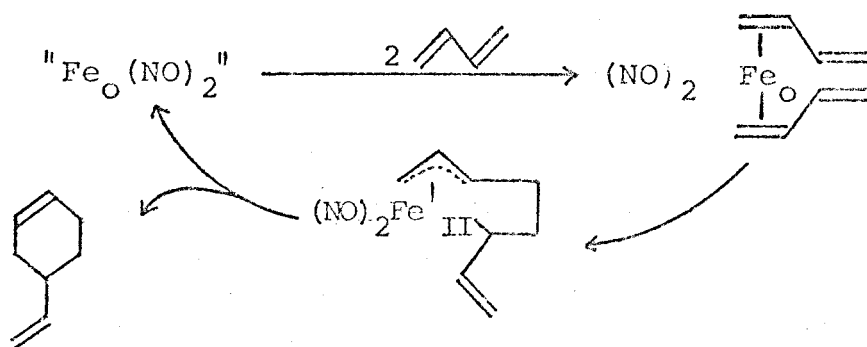


V

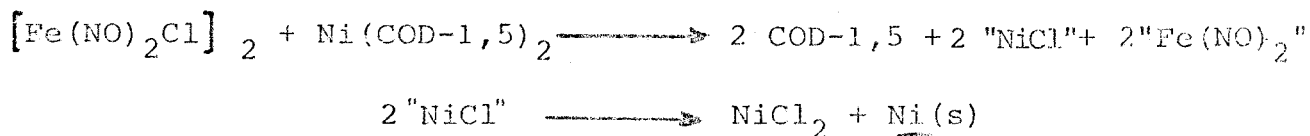
CONCLUSION

L'étude effectuée sur la cyclodimérisation en phase homogène du butadiène-1,3 et de l'isoprène a abouti à la découverte du couple $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{COD}-1,5)_2$ rendant cette réaction catalytique, rapide et quantitative en dérivés vinylcyclohexéniques. Des turnovers supérieurs à 3000 h^{-1} ont pu être obtenus en opérant à des températures proches de l'ambiante avec un rapport Fe/Ni égal à l'unité.

La formation des cyclodimères isolés peut s'expliquer à l'aide d'un mécanisme mettant en jeu l'entité catalytique fuyante à 14 électrons " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ "



Comme celle ci semble être issue de la réaction d'oxydo-réduction



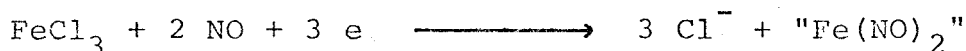
il nous a par suite semblé intéressant de l'engendrer électrochimiquement soit par

- électroréduction du dimère du chlorure de dinitrosylfer



ou par

- électroréduction du chlorure ferrique en présence d'oxyde nitrique



Ces électrocatalyses ont pu effectivement être réalisées dans le carbonate de propylène en présence de dioléfines-1,3 par électroréduction à potentiel cathodique imposé des composés à base de fer précédemment mentionnés. A 20°C, en l'absence de sel de fond, l'emploi d'une cathode en platine et d'une anode soluble en fer a permis d'accéder aux taux de conversion optima.

Quelque soit le mode de génération envisagé, il est remarquable de noter que l'entité "Fe(NO)₂" catalyse la transformation du butadiène-1,3 contenu dans les coupes C₄ issues des vapocraqueurs en vinyl-4 cyclohexène ; les autres hydrocarbures (butènes, butane...) qui la composent restent inaltérés lorsqu'elles sont débarrassées de leurs dérivés acétyléniques et alléniques (0,8 %) par hydrogénation sélective, des vitesses de cyclodimérisation avoisinant 650 kg/h mole Fe ont même pu être atteintes à la température ambiante.

Pour conclure, il reste à souhaiter que la faisabilité industrielle de telles catalyses soit bonne. Dans l'affirmative, le vinyl-4 cyclohexène ainsi synthétisé à prix relativement modique, pourrait être valorisé en tant que matière première utilisable dans la synthèse du styrène.

VI

PARTIE EXPERIMENTALE

1. CATALYSEURS et SUBSTRATS

1.1. Synthèse des précurseurs catalytiques

1.1.1. Synthèse du dimère du chlorodinitrosylfer

Dans un réacteur de verre, refroidi dans la glace, on introduit 18,7 g de chlorure ferrique anhydre, 13 g de fer en poudre et 100 ml de THF anhydre. Sous agitation, on fait ensuite barbotter pendant 5 heures environ du monoxyde d'azote. L'excès de gaz dissout et le solvant sont évaporés sous léger vide. Par sublimation sous vide poussé entre 90 et 130°C, on récupère finalement 24 g de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ très pur. (Rdt:45%).

Remarques(1) : La sublimation n'est en fait pas nécessaire puisque le dimère du chlorure de dinitrosylfer brut obtenu après évaporation (Rdt : 97 %) se révèle tout aussi performant que son homologue sublimé.

(2) : L'oxyde nitrique prend naissance par addition lente d'une solution sulfurique de sulfate ferreux (556 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 110 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$, 21 H_2O) à une solution de nitrate de sodium (138 g NaNO_2 , 21 H_2O). Il est séché sur des pastilles de potasse avant usage (33).

1.1.2. Synthèse des complexes palladiés supportés

Elle se fait en 3 étapes à partir d'une silice commercialisée par Rhône Poulenc (PBS 300) d'aire spécifique égale à 280 m^2/g .

1.1.2.1. Préparation de la silice chlorée

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit

50 g de silice en poudre, 100 cm³ de toluène anhydre et 20 cm³ de chlorométhyl diméthylchlorosilane. L'ensemble est porté à reflux pendant 35 heures. Après refroidissement, le produit récupéré par filtration est lavé trois fois au benzène puis séché sous vide.

La teneur en chlore du support est déterminée par dosage des carbones de la silice chlorée. Après minéralisation par du bichromate en milieu acide sulfurique concentré, la consommation de cet oxydant est déterminé par colorimétrie (29). Ce dosage fut effectué par le Dr J.C. Delgrange du Laboratoire de Biologie Cellulaire de l'Université de Poitiers.

1.1.2.2. Préparation de la phosphine silicique

1.1.2.2.1. Synthèse

A une suspension de 3,3 g de lithium dans 80 cm³ de THF anhydre, on ajoute lentement 1,7 g de triphénylphosphine dissoute dans la même quantité de solvant. On maintient ensuite 3 heures sous agitation. Par filtration, on élimine le métal en excès et on récupère une solution de PØ₂Li dans le THF.

A ce filtrat, on ajoute 4,025 g de chlorure de tertio-butyle et 20 g de silice chlorée (à 1,17 mMole de Cl/g). On laisse 20 heures sous agitation à la température ambiante. Après élimination du solvant et plusieurs lavages au THF puis à l'éther de pétrole (40-60°C) on sèche sous vide.

1.1.2.2.2. Détermination de la teneur en phosphore

Dans un erlenmeyer, 1 g de silice phosphinée, 100 cm³ de benzène et 25 cm³ d'une solution alcoolique iodée (0,1 M) sont agités pendant 1 heure à l'ambiante. On dose en retour, l'excès d'iode par 18,7 cm³ d'une solution benzénique de triphénylphosphine de titre connu (0,1 M)

La silice phosphinée ainsi dosée contient 0,63 mMole de P/g.

1.1.2.3. Préparation du bis(diphénylphosphine) dichloropalladium supporté sur silice

A 14g de silice phosphinée et 35 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute une solution hydroalcoolique de tétradichloropalladate d'ammonium (2 g de Pd(NH₄)₂Cl₄; 35 cm³ de C₂H₅OH ; 20 cm³ H₂O). L'ensemble est porté à reflux pendant 4 heures sous agitation. Après filtration et lavage à l'éthanol, on sèche sous vide. Un dosage des phosphines libres permet d'affirmer que tous les motifs PØ₂ ont coordonné le métal. Le complexe palladié obtenu est à 0,31 mmole de Pd/g.

1.2. Provenance des autres produits

1.2.1. Les réducteurs

Les réducteurs minéraux traditionnels et le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel sont d'origine commerciale (MERCK). Le Ni(COD-1,5)₂ peut éventuellement être synthétisé selon le mode opératoire mis au point par F. Guerrieri et Coll. (34).

Le dihydrido bis (cyclopentadiène) tungstène a été préparé par F. PETIT lors d'un stage post-doctoral effectué en 1972 dans le laboratoire d'Inorganic Chemistry d'Oxford (Dr M.L.H. GREEN).

Strem Chemicals et Schering furent respectivement nos principaux fournisseurs de complexes organométalliques et aluminiques.

1.2.2. Les coordinats

Seules les amino et les thiophosphines n'ont pas fait l'objet d'achat (Strem Chemical). Elles ont été préparées dans le laboratoire de Chimie des Organophosphorés du Pr G. Peiffer de l'Université d'Aix Marseille III comme suit :

1.2.2.1. Synthèse des thiophosphines ⁽²⁴⁾

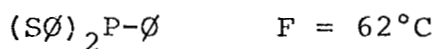
- phénylthiodiphénylphosphine (SØ)-PØ₂.

On additionne la diphénylchlorophosphine à une quantité équimoléculaire de thiophénol et à un léger excès de triéthylamine.

dans l'éther éthylique, sous azote, à -10°C . Après filtration du chlorhydrate et élimination du solvant, le produit brut est recristallisé dans un mélange chloroforme-hexane. $F=52^{\circ}\text{C}$ $\text{Rdt}=90\%$.

- diphénylthiophénylphosphine $(\text{ØS})_2\text{-P-Ø}$ et triphénylthiophosphine $(\text{ØS})_3\text{P}$.

Ces phosphines sont obtenues selon le même mode opératoire, respectivement à partir de dichlorophénylphosphine et de trichlorure de phosphore.



- Alkylthiophosphines

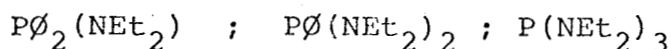
ont été préparées selon le même mode opératoire, les thiophosphines suivantes : $\text{Ø}_2\text{P}(\text{SEt})$, $\text{ØP}(\text{SEt})_2$, $\text{P}(\text{SEt})_3$.

Ce sont des huiles jaunes indistillables.

1.2.2.2. Synthèse des aminophosphines (22,23)

Elles sont préparées par action de $\text{PØ}_2\text{Cl}$, PØCl_2 ou PCl_3 sur une amine secondaire en quantité égale au double de la stoechiométrie. Les additions se font dans l'éther éthylique, à la température de 0°C . Le chlorure de diéthylammonium est séparé par filtration et l'aminophosphine est ensuite distillée.

Sont préparées de cette façon les aminophosphines suivantes :



1.2.3. Les substrats

Les dioléfines-1,3 autres que le butadiène (Air Liquide) proviennent de chez Aldrich. Les coupes C_4 nous ont été fournies par l'Usine CDF-Chimie de Carling.

2. IDENTIFICATION DES CYCLODIMERES

Des travaux antérieurs (21) ont permis l'identification des cyclodimères du butadiène, de l'isoprène, des pipérylènes, du diméthyl-2,3 butadiène et du norbornadiène. Seule l'identification des produits résultant de la condensation "isoprène-butadiène" nous a donc incombé.

2.1. Séparation des cyclodimères

Par distillation grossière sur une colonne Vigreux, on élimine d'abord les monomères n'ayant pas réagi (butadiène et isoprène).

Un fractionnement du distillat précédemment obtenu sur colonne Nester Faust NFT 51 à bande tournante (80 plateaux théoriques) aboutit ensuite à l'isolement d'un méthyl-4 vinyl-4 cyclohexène, I de grande pureté ainsi qu'à celui d'une fraction riche en méthyl-1 et -2 vinyl-4 cyclohexène, II et III, qu'il est possible de purifier par chromatographie préparative en phase gazeuse sur colonne SE 30.

2.2. Traitement du mélange (II + III) sur un catalyseur d'hydrogénation

0,5 ml de (II + III) en solution dans 5 ml de paracymène sont traités à reflux pendant 3 jours sur 100 mg de Pd/Charbon (à 5 % de Pd). L'analyse CPV sur plusieurs colonnes capillaires (squalane, polypropylène glycol) du mélange obtenu après transfert d'hydrogène révèle la présence de méthyl-1 éthyl-3 benzène et de méthyl-1 éthyl-4 benzène dans les proportions 78/22%.

3. CYCLODIMERISATION DES DIOLEFINES-1,3

PAR CATALYSE CHIMIQUE

3.1. Mise en oeuvre

3.1.1. Cyclodimérisation du butadiène

3.1.1.1. Catalyse par $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{COD})$

Dans un tube de Schlenk, on introduit sous azote U les produits dans l'ordre suivant :

- le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel pesé avec exactitude (137 mg)
- une partie du solvant (s'il y a lieu), préalablement dégazé (5 ml)
- le butadiène préalablement liquéfié à -10°C à l'aide d'un tube de transfert en acier inox (5,4 g)
- le dimère du chlorure de dinitrosylfer éventuellement en solution dans le même solvant (75 mg dans 5 ml de toluène)

Après fermeture par un bouchon à jupe rabattable et mise en régime de la régulation thermique (15°C), on lance l'agitation magnétique. Une fois la manipulation terminée (1/4 h) on détruit le catalyseur par addition d'un cm^3 d'isopropanol et on analyse par CPV ($\tau = 100\%$, pureté du VCH-1,4 : 100%)

3.1.2.1. Catalyse par $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2 + \text{Ni}(\text{CO})_4$

La réaction se fait alors en autoclave. Après vérification et remplissage d'azote de ce dernier, on introduit sous N_2 dans l'ordre

- $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ solide, à l'aide d'une tulipe en verre

rapidement sous courant d'eau et le catalyseur détruit par injection d'isopropanol. Après introduction d'une quantité rigoureusement pesée de paracyène ou d'éthylbenzène servant d'étalon interne pour le calcul de la quantité des produits formés, le cyclodimérisat est analysé par CPV. La cyclodimérisation du butadiène ne donnant lieu qu'à la formation de VCH-1,4, le taux de conversion de la réaction est exprimé par τ .

$$\tau = 100 \times \frac{\text{masse de VCH-1,4 obtenu}}{\text{masse de diène introduit}}$$

3.3. Identification de l'entité catalytique

A une suspension de 275 mg de $\text{Ni}(\text{COD-1,5})_2$ dans 10 ml de toluène, on dissout 2 g de butadiène (37 mMoles). On ajoute à la solution devenue rouge foncé 151 mg de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ (1mMole de fer). On laisse réagir quelques minutes de façon à atteindre une conversion proche de 50 %. A cet instant, on additionne une solution 0,2 M de $\text{P}\emptyset_3$ (10 ml toluène + 524,4 mg de phosphine). L'ensemble est agité 10 minutes puis chromatographié sous azote sur une colonne de 50 cm de hauteur (éluant toluène, phase solide alumine basique Woelm). 2 bandes respectivement marron $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{P}\emptyset_3)_2$ et bleutée $\text{Ni}(\text{P}\emptyset_3)_2\text{Cl}_2$ progressent à des vitesses différentes. Une fois la CPL terminée, on évapore le solvant et on lave les 2 solides obtenus à l'éther de pétrole. Après séchage et dilution dans une pastille de KBr, les spectres IR sont tirés sur un spectrophotomètre Beckman IR 12. Ils sont analogues à ceux d'échantillons authentiques de $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{P}\emptyset_3)_2$ et $\text{Ni}(\text{P}\emptyset_3)_2\text{Cl}_2$.

4. ELECTROCYLODIMERISATION DES DIENES

4.1. Voltampérométrie

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

Dans une cellule de 100 cm³ équipée d'orifices moulés, on introduit :

- 0,2 m Mole $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ (60 mg) ou le sel de fer (10^{-3} M)
- 40 cm³ de carbonate de propylène-0,2 M. $\text{NBu}_4^+ \text{ClO}_4^-$
- 1 cm³ de dioléfine-1,3 (généralement l'isoprène)
- du NO (s'il y a lieu)

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 $i = f(E_{el})$

4.2. Coulométrie à potentiel imposé

4.2.1. Appareillage

L'électrolyse à potentiel contrôlé a été réalisée à l'aide d'un appareillage Tacussel constitué d'un potentiostat PRT 100-1 X (100V - 1 A), d'un voltmètre Aries 20 000, d'un enregistreur EPL 2B donnant $i = f(t)$ ou $\log i = g(t)$, et d'un intégrateur électronique IG 6N permettant la connaissance de la quantité d'électricité passée.

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 ou de fer 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 cm³, est voisine de 30 cm². La surface efficace de la cathode ne peut pas être calculée (grille).

4.2.2. Marche d'une électrocyclodimérisation

4.2.2.1. électroréduction de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ avec sel de fond

Entre les deux électrodes, on électrolyse une solution composée de 175 mg de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$, de 7,524 g de NBu_4ClO_4 et d'environ 110 ml de carbonate de propylène dans lequel est dissout 7,34 g de butadiène. La tension V entre la cathode en platine et l'électrode de référence ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) est constamment maintenue égale à -100 mV. Après passage du courant pendant 3 h, on peut noter une chute de l'intensité de 80 à 1,5 mA, ainsi qu'une perte de poids de l'anode en aluminium de 22,2 mg, correspondant à un rendement électrochimique de 45% et constater l'apparition d'une seconde couche au-dessus de la phase de carbonate de propylène. Son analyse par CPV révèle qu'elle est essentiellement composée de VCH-1,4 (80 %).

4.2.2.2. électroréduction de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ sans sel de fond

On met en place dans la cellule électrochimique (électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 0,2 M CP) ne contenant pas de perchlorate de tétrabutylammonium : 80 ml de carbonate de propylène, 59 g (1,09 mole) de butadiène-1,3 et 100 mg de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$.

On applique à la cathode un potentiel de -100 mV par rapport à l'électrode de référence, à l'aide du potentiostat

qui génère automatiquement un courant initial entre anode et cathode de 44 mA sous une tension de 20 V.

Au bout de 1h30 minimum, on observe l'apparition d'une deuxième phase liquide. On arrête la réaction après 3 h et on sépare les deux phases liquides. La phase supérieure contient 92 % en poids de vinyl-4 cyclohexène et 8 % en poids de butadiène. La phase inférieure contient, outre le carbonate de propylène, 12 % de vinyl-4 cyclohexène et 3 % de butadiène. La sélectivité en VCH-1,4 est comme toujours égale à 100%.

4.2.2.3. électroréduction de FeCl_3 en présence d'oxyde nitrique

Dans une cellule contenant 90 ml de carbonate de propylène, 0,326 mole de butadiène-1,3 (17,6 g), 0,54 mMole de FeCl_3 (88 mg) et 3,24 mmoles de NO introduit à l'aide d'une seringue à gaz, on effectue une électrolyse à potentiel cathodique imposé ($V_C = -700$ mV par rapport à la cathode "platine grille" et la référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) L'anode est constituée par une toile de fer. La tension initiale est de 10 volts. La conversion en VCH-1,4 atteint 97 % au bout d'un temps de séjour de 3h ; l'intensité du courant a décru de 32 à 15 mA.

4.3. Identification de l'entité catalytique

Dans la cellule, on charge 151 mg de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ (0,1 mMole de fer), 30 ml de carbonate de propylène et du butadiène-1,3. Après homogénéisation, la solution limpide ainsi obtenue est électrolysée durant 3 h (électrodes Pt-Al, $V_C = -700$ mV). On ajoute alors 525 mg de $\text{P}\emptyset_3$ (0,2 mMole) et on continue à laisser le courant pendant 12 h. Le précipité qui est apparu, est récupéré par filtration, lavé à l'éther de pétrole et séché sous vide. Son spectre IR est analogue à celui de $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{P}\emptyset_3)_2$.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - K. SHIMEZUK, Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 5, 99
- 2 - R.S. SHUE, J.C.S Chem Comm., 1971, 1510
- 3 - G. WILKE, Angew. Chem., 1963, 75, 10
- 4 - G. WILKE, Angew. Chem., 1966, 78, 157
- 5 - P.W. JOLLY et G. WILKE, The Organometallic Chemistry of Nickel, Academic Press, New-York, 1965, 2, 134
- 6 - A. YAMAMOTO, K. MORIFUJI, S. IKEDA, Y. UCHIDA et A. MISONI, T. SAITO J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 4652
- 7 - A. YAMAMOTO, K. MORIFUJI, S. IKEDA, Y. UCHIDA et A. MISONO, T. SAITO J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 1878
- 8 - J.F. KOHNLE et L.H. SLAUGH, U.S Pat 3 444 258 (13.05.1969)
- 9 - J.F. KOHNLE, L.H. SLAUGH et K.L. NAKAMAYE., J. Amer.Chem., 1969, 91, 590
- 10 - J.P CANDLIN et W.H. JANES, J. Chem. Soc., 1968, 1856
- 11 - H. BÖNNEMANN, Angew Chem., 1973, 12, 964
- 12 - C.L. MYERS, U.S Pat., 3 767 593 (31.12.1969)
- 13 - D. BALLIVET, C. BILLARD et I. TKATCHENKO, Inorg. Chim. Acta., 1977, 25, L58
- 14 - P.L. MAXFIELD, U.S Pat., 3 377 397 (22.10.1965)
- 15 - P.L. MAXFIELD, Fr. Pat., 1 535 936 (09.02.1966)
- 16 - P.L. MAXFIELD, U.S Pat., 3 510 533 (05.05.1970)
- 17 - I. TKATCHENKO, J. Organometal. Chem., 1977, 124, 39
- 18 - I. TKATCHENKO, J. Mol. Catal., 1978, 4, 163
- 19 - K. SAEKI et T. HAYASHI, U.S Pat. 3 957 894 (18.05.1976)
- 20 - H. SABURO et M. YOSHIMI, Jap. Pat 74 47 737 (17.02.1974)
- 21 - E. LE ROY, Thèse Ing.Docteur(Lille), 1978
- 22 - MICHAELIS, Annalen., 1903, 326, 129
- 23 - G. EWART, D.S. PAYNE, A.L. PORTE et A.P. LANE, J. Chem.Soc., 1962, 3984
- 24 - R.A.N Mc LEAN, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, 5, 748
- 25 - C.A. TOLMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 2953

- 26 - G. WILKE, *Angew. Chem.*, 1963, 2, 105
- 27 - A. MORTREUX, J.C. DELGRANGE, M. BLANCHARD et B. LUBOCHINSKI, *J. Mol. Catal.*, 1977, 2, 73
- 28 - L. MALATESTA et M. ANGOLETTA, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1186
- 29 - K. ISSLEIB, W. SEIBEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1956, 288, 201
- 30 - S.E. JACOBSON et C.U. PITTMAN Jr., *J. Chem. Soc Chem. Comm.*, 1975, 187
- 31 - C.U. PITTMAN Jr, L.R. SMITH et R.M HANES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1
- 32 - W. HIEBER et J.S. ANDERSON, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1933, 211, 132
- 33 - W.C. FERNELIUS, *Inorganic Synthese*, II, 126
- 34 - F. GUERRIERI et G. SALERNO, *J. Organometal. Chem.*, 1976, 114, 339
- 35 - M.L.H. GREEN, J.A. Mc CLEVERTY, L. PRATT et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1961, 378
- 36 - D. HUCHETTE, B. THERY et F. PETIT, *J. Mol. Catal.*, 1978, 4, 433
- 37 - F. PETIT, Fr Demande 78/13 696 (09.05.1978)
- 38 - F. PETIT, Fr Demande 77 35 924 (29.11.1977)
- 39 - E. YAX, CDF Chimie Carling (Communication personnelle)
- 40 - L.M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 1958, 719
- 41 - W. HIEBER et R. KRAMOLOWSKY, *Z. Naturforsch*, 1961, B, 16, 555
- 42 - W. BECK et K. LOTTES, *Chem. Ber.*, 1965, 98, 2657
- 43 - D.W. Mac BRIDE, S.L. STAFFORD et F.G.A. STONE., *Inorg Chem*, 1962, J, 386
- 44 - L. MALATESTA et A. ARANEO., *J. Chem. Soc.*, 1957, 3803
- 45 - H. LEHMKUHL et W. LEUCHTE, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 23, C 30
- 46 - H. LEHMKUHL, in *Organic electrochemistry*, M. Dekker Ed., New-York, (1973), 621
- 47 - J. COURTOT-COUCPEZ et M. L'HER, *C.R. Acad. Sc.*, 1970, C 271 (5), 357
- 48 - G. CAUQUIS et D. SERVE, *J. Electronal. Chem.*, 1970, 27, App 3
- 49 - J. JORNE et Ch. W. TOBIAS, *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, (24), 2521
- 50 - M.J. Mc. COMSEY et M. SPRITZER, *Anal. Lett.*, 1970, 3 (8), 427
- 51 - J.N. BUTLER, D. COGLEY et W. ZUROSKY, *J. Electrochem., Soc.*, 1968, 115, 445
- 52 - I. FRIED et H. BARAK, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, 1970, 27 (1), 167
- 53 - E. KIROWA-EISNER et E. GILEADI, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1970, 25, 481

- 54 - J. COURTOT-COUCPEZ et M. L'HER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 4, 1631
- 55 - B. GOSSE et A. DENOT, C.R. Acad. Sc., 1974, C 279 (6), 249
- 56 - E. LE ROY, F. PETIT, J. HENNION et J. NICOLE, Tetrahedron Lett, 1978, 2403
- 57 - D. BALLIVET, M. RIVECCIE et N. EL MURR, Inorg. Chim. Acta., 1978, 30, L 289.
- 58 - P.L. MAXFIELD, U.S Pat., 3 481 710 (1969).
- 59 - D. HUCHETTE, J. NICOLE et F. PETIT, Tetrahedron Lett., 1979, 1035.

