

50376  
1986  
284

50376  
1986  
284

# THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

**Jean-Marc FUCHS**



Sujet de la thèse :

**DIMERISATION ET TELOMERISATION  
DES MONO ET DIOLEFINES LEGERES  
ELECTROCATALYSEES PAR DES COMPLEXES  
DU NICKEL ET DU PALLADIUM**

Soutenu le 11 Avril 1986 devant le jury composé de :

<b>M. F.PETIT</b>	<b>Président</b>
<b>M. A.MORTREUX</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Y.CHAUVIN</b>	} <b>Examineurs</b>
<b>M. G.HECQUET</b>	
<b>M. JP. MACHON</b>	
<b>M. J.PERICHON</b>	

2033e  
128e  
584

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, COR-  
DONNIER, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN,  
GLACET, GONTIER, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG,  
LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU,  
ROUELLE, SCHILTZ, SAVARD, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CAYATTE Jean-Louis	Sciences économiques
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. CURGY Jean-Jacques	Biologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DELORME Robert	Sciences économiques
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GREGORY Pierre	I.P.A.
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne

M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques
M. LATTEUX Michel	Informatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MONTEL Marc	Physique du solide
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROBINET Jean-Claude	E.U.D.I.L.
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STAROSWIECKI Marcel	Informatique
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
Mme TJOTTA Jacqueline	Mathématiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

*Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA CRNS 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.*

*Je lui adresse toute ma gratitude et l'expression de mon profond respect pour avoir inspiré et dirigé ce travail, ainsi que pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait aujourd'hui en acceptant de présider le jury de ma thèse.*

*Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, pour m'avoir initié à la recherche et pour avoir suivi mon travail en me faisant bénéficier de son expérience.*

*Je remercie également Monsieur Y. CHAUVIN, Directeur de Recherches à l'I.F.P., qui a aimablement accepté de juger ce mémoire.*

*Messieurs G. HECQUET, Chef du Service Catalyse, et JP. MACHON, Chef de Secteur, à la Direction des Recherches de C.D.F. Chimie S.A. représentent ici aussi le monde industriel où ils ont jusqu'à ce jour guidé mes premiers pas. Je les remercie vivement d'évaluer ce travail.*

*Tous mes remerciements vont également à Monsieur J. PERICHON, Professeur à Thiais, pour son efficace collaboration dans le domaine de l'électrochimie, concrétisée par les travaux de Monsieur J. COULOMBEIX et de Mademoiselle D. ASSENS. Je suis très honoré de sa présence.*

*Enfin, je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire. Qu'ils soient assurés de toute ma sollicitude.*

*Mademoiselle I. DENOYELLE a assuré la frappe de ce mémoire. Le personnel du Service Documentation de C.D.F. Chimie du Centre de Recherches Nord de Mazingarbe s'est chargé de la réalisation matérielle de cette thèse. Je leur en suis redevable.*

*Je remercie la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour son aide sous la forme d'une allocation de recherche.*

*A ce jour, ce travail a donné lieu à la publication suivante :*

*Journal of Molecular Catalysis, 32 (1985) 239 - 250*

*OLEFIN DIMERIZATION BY ELECTROGENERATED  
NICKEL(I)-PHOSPHINE COMPLEXES*

*SOLINE SIBILLE, JOSE COULOMBEIX, JACQUES PERICHON  
Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse  
Organique, UM 28, C.N.R.S., 2 à 8 rue Henri Dunant,  
94320 Thiais (France)*

*JEAN-MARC FUCHS, ANDRE MORTREUX, FRANCIS PETIT  
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA C.N.R.S.  
402, E.N.S.C. Lille, B.P. 108,  
59652 Villeneuve d'Ascq Cédex (France)*



I - INTRODUCTION

II - PROTOCOLES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. - LES SOLVANTS - REACTIFS - COORDINATS

1.1. - Les solvants

1.1.1. - Purification

1.1.2. - Les solvants électrochimiques

1.2. - Les réactifs

1.3. - Les coordinats

2. - LES ELECTROLYTES SUPPORTS - LES METAUX

2.1. - Les électrolytes supports

2.2. - Les métaux

3. - CATALYSEURS ET PRECURSEURS CATALYTIQUES

4. - RAMPE - CELLULE CHIMIQUE

4.1. - Rampe

4.2. - Réacteur chimique sous pression

5. - CELLULES ELECTROCHIMIQUES - ELECTRODES

5.1. - Cellule de polarographie

5.1.1. - Les électrodes

5.1.2. - La cellule

5.2. - Cellule de coulométrie à potentiel imposé à pression atmosphérique

5.2.1. - Les électrodes

5.2.2. - La cellule

5.3. - Cellule sous pression de coulométrie à potentiel imposé

5.3.1. - Les électrodes

5.3.2. - Réacteur 0,25 l/ 20 bars/ 200°C

5.3.3. - Réacteur 0,35 l/ 250 bars/ 200°C

5.4. - Cellule de voltampérométrie cyclique

6. - CONDITIONS OPERATOIRES DES ETUDES ELECTROCHIMIQUES SANS SUIVI DE CATALYSE

7. - LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

- 7.1. - Le matériel électrochimique
- 7.2. - Le matériel d'analyse. Spectres
  - 7.2.1. - Résonance magnétique nucléaire
  - 7.2.2. - Spectre infra-rouge
  - 7.2.3. - Spectroscopie de masse
- 7.3. - Le matériel d'analyse GPC

8. - MISE EN OEUVRE DES REACTIONS CATALYTIQUES

- 8.1. - Dimérisation ou télomérisation du butadiène à l'aide de complexe du palladium
  - 8.1.1. - Protocole expérimental
  - 8.1.2. - Analyse des produits de la réaction
- 8.2. - Dimérisation de l'éthylène du propylène ou du butène 1 à l'aide de complexe du nickel
  - 8.2.1. - Protocole expérimental
  - 8.2.2. - Analyse des produits de la réaction
- 8.3. - Définitions

9. - IDENTIFICATION DE COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION ET DE SUBSTRATS

- 9.1. - Les catalyseurs
  - 9.1.1. - IR de  $\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$
  - 9.1.2. - IR de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2$  (anhydride maléique)
  - 9.1.3. - Spectre RMN (H) de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2$  (anhydride maléique)
  - 9.1.4. -  $^{31}\text{P}$  des complexes du palladium
  - 9.1.5. - IR du  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$
- 9.2. - Les substrats
  - 9.2.1. - Le triène
    - 9.2.1.1. - Synthèse
    - 9.2.1.2. - Identification
  - 9.2.2. - Les méthoxyoctadiènes
    - 9.2.2.1. - Synthèse
    - 9.2.2.2. - Identification

### III - DIMERISATION LINEAIRE ET TELOMERISATION DE DIOLEFINES A L'AIDE DE COMPLEXES DU PALLADIUM

#### 1. - FORMATION DE LIAISON CARBONE-CARBONE A L'AIDE DE PALLADIUM. ETUDE DU CAS PARTICULIER DE LA DIMERISATION OU TELOMERISATION LINEAIRE DES DIENES CONJUGUES

- 1.1. - Introduction
- 1.2. - Complexes de Pd<sup>0</sup>. Préparation et principales propriétés
  - 1.2.1. - Préparation
  - 1.2.2. - Coordinance des complexes phosphines
    - 1.2.2.1. - L'encombrement stérique
    - 1.2.2.2. - Pouvoir donneur - pouvoir accepteur
  - 1.2.3. - Propriétés chimiques intéressantes
    - 1.2.3.1. - Addition d'acide
    - 1.2.3.2. - Réaction avec l'oxygène
    - 1.2.3.3. - Réaction de substitution
- 1.3. - Dimérisation linéaire du butadiène à l'aide de complexes au palladium
  - 1.3.1. - Systèmes catalytiques utilisés
  - 1.3.2. - Cycles catalytiques proposés. Intermédiaires réactionnels
- 1.4. - Télomérisation du butadiène à l'aide de complexes au palladium
  - 1.4.1. - Systèmes catalytiques utilisés
    - 1.4.1.1. - Réaction avec l'eau
    - 1.4.1.2. - Réaction avec les alcools
    - 1.4.1.3. - Réaction avec les acides carboxyliques
    - 1.4.1.4. - Réaction avec l'ammoniaque et les amines
    - 1.4.1.5. - Autres substrats
  - 1.4.2. - Cycle catalytique. Intermédiaire réactionnel
- 1.5. - Conclusions

#### 2. - ETUDES ELECTROCHIMIQUES DE COMPLEXES DU Pd<sup>II</sup>

- 2.1. - Introduction
- 2.2. - Rappel. Comportement électrochimique de PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>
  - 2.2.1. - Réduction de PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>
  - 2.2.2. - Réduction de PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> en présence de phosphine
    - 2.2.2.1. - Système Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup>/Pφ<sub>3</sub> dans le DMF
    - 2.2.2.2. - Système Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup>/PBU<sub>3</sub> dans l'éthanol

2.2.3. - Réactivité de  $\text{Pd}^0(\text{PBU}_3)_3$  électrogénéré avec des substrats minéraux

2.3. - Notre travail

2.3.1. - Evolution des solutions de complexe de  $\text{Pd}^{\text{II}}$

2.3.2. - Réduction de  $\text{PdCl}_2$  en milieu TBAP

2.3.3. - Réduction de  $\text{PdCl}_2$  en présence de butadiène

2.3.4. - Réduction de  $\text{PdCl}_2$  en présence de phosphine

2.3.5. - Réduction de  $\text{PdCl}_2(\text{P}\emptyset_3)_2$

2.4. - Conclusions

### 3. - RESULTATS

3.1. - Introduction

3.2. - Dimérisation et télomérisation du butadiène

3.2.1. - Etudes chimiques

3.2.1.1. - Evolution d'une réaction type avec  $\text{Pd}(\text{P}\emptyset_3)_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

3.2.1.2. - Influence de la température

3.2.1.3. - Influence de la concentration en catalyseur

3.2.1.4. - Influence de la quantité de butadiène

3.2.1.5. - Discussion

3.2.1.6. - Compatibilité du DMSO avec la réaction de télomérisation

3.2.2. - Etudes électrochimiques

3.2.2.1. - Allure des courbes de réduction

3.2.2.2. - Choix de l'anode

3.2.2.3. - Rendement électrochimique réel

3.2.2.4. - Evolution de l'électrolyse à potentiel imposé dans le DMF

3.2.2.5. - Description des essais catalytiques

3.2.2.6. - Résultats catalytiques

3.2.2.7. - Commentaires

3.3. - Conclusions

## IV - DIMERISATION ET OLIGOMERISATION DES OLEFINES A L'AIDE DE COMPLEXES DU NICKEL

### 1. - DIMERISATION ET OLIGOMERISATION DES OLEFINES

- 1.1. - L'intérêt industriel des oléfines. Leurs applications
  - 1.1.1. - Les sources d'oléfinas
  - 1.1.2. - Les alpha- oléfines
  - 1.1.3. - Le butène 1
- 1.2. - Les procédés de fabrication et de valorisation des oléfines
  - 1.2.1. - Traitement des coupes C<sub>4</sub>
  - 1.2.2. - Le procédé alpha-butol (IFP)
  - 1.2.3. - Le procédé dimersol (IFP)
  - 1.2.4. - Le procédé SHOP
  - 1.2.5. - Les autres procédés
  - 1.2.6. - Conclusions
- 1.3. - Les quatre voies de dimérisation ou d'oligomérisation des oléfines
  - 1.3.1. - Oligomérisation radicalaire
  - 1.3.2. - Oligomérisation ionique
  - 1.3.3. - Oligomérisation faisant appel aux métaux de transition
  - 1.3.4. - Conclusions
- 1.4. - Les mécanismes réactionnels dans la famille des métaux de transition
  - 1.4.1. - Mécanisme dit "de polymérisation dégénérée"
  - 1.4.2. - Mécanisme reposant sur la formation d'espèce carbénique
  - 1.4.3. - Mécanisme fondé sur un intermédiaire cyclique
  - 1.4.4. - Conclusions

### 2. - ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES DU Ni<sup>II</sup>

- 2.1. - Rappels
  - 2.1.1. - Comportement électrochimique du Ni<sup>II</sup> dans le carbonate de propylène
    - 2.1.1.1. - Réduction de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dans le carbonate de propylène
    - 2.1.1.2. - Réduction de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, milieu NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (10<sup>-1</sup>M), en présence de PØ<sub>3</sub>
    - 2.1.1.3. - Réduction de Ni<sup>II</sup> en présence de chlorure et d'un excès de PØ<sub>3</sub> (milieu NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup>M) carbonate de propylène
    - 2.1.1.4. - Réduction de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en présence d'éthylène et de PØ<sub>3</sub>

- 2.1.2. - Comportement électrochimique du Ni<sup>II</sup> dans d'autres solvants que le carbonate de propylène
  - 2.1.2.1. - Réduction de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O
  - 2.1.2.2. - Réduction de Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans le THF
  - 2.1.2.3. - Réduction de Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans l'acétonitrile
- 2.1.3. - Conclusions
- 2.2. - Notre étude
  - 2.2.1. - Réduction électrochimique de NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en présence d'un excès de phosphine
  - 2.2.2. - Réduction électrochimique de NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec ou sans éthylène
  - 2.2.3. - Conclusions

### 3. - DIMERISATION ET OLIGOMERISATION DES OLEFINES A L'AIDE DE COMPLEXES DE NICKEL GENERES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

- 3.1. - Introduction
- 3.2. - Oligomérisation de l'éthylène
  - 3.2.1. - Résultats expérimentaux. Etude cinétique
  - 3.2.2. - Influence du sel de fond
  - 3.2.3. - Influence de la nature de l'anode
  - 3.2.4. - Comportement en réduction
  - 3.2.5. - Influence du potentiel de réduction
  - 3.2.6. - Influence de la nature du solvant
  - 3.2.7. - Espèce active - codimérisation
  - 3.2.8. - Réduction chimique
- 3.3. - Oligomérisation du propylène
  - 3.3.1. - Influence de la température sur l'activité
  - 3.3.2. - Influence de la température sur la sélectivité
- 3.4. - Cas du butène 1
- 3.5. - Conclusions

### V - CONCLUSION GENERALE

### VI - RESUME - SUMMARY

### VII - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

*I-INTRODUCTION*

Les réactions de transformation des oléfines présentent un très grand intérêt tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue appliqué. Aussi, les études s'y rapportant vont-elles en augmentant au cours des vingt dernières années.

La plupart des systèmes catalytiques étudiés mettent en jeu un métal de transition du groupe VIII de la classification périodique. Ceux contenant un métal de la triade figurent en bonne place. Palladium et nickel sont ceux qui ont attiré notre attention.

En synthèse, parmi les complexes organométalliques susceptibles de catalyser les réactions de dimérisation linéaire ou de télomérisation des diènes conjugués 1-3, le choix se porte très souvent sur le palladium. Les télomères formés de part leur insaturation et leur fonctionalisation sont plus ou moins directement utilisables dans l'industrie de la chimie fine (parfum, pharmacie, pesticide, etc...)

Si le palladium conserve l'attrait d'un métal noble, l'utilisation du nickel est bien plus répandue. Son efficacité a été largement démontrée dans le cadre des réactions de dimérisation ou de codimérisation des oléfines. L'intérêt essentiel réside dans la possibilité d'accéder sélectivement à des oléfines déjà plus complexes, à partir des termes plus légers.

Des travaux plus récents sur l'électrochimie des métaux de transition ont mis en évidence la faisabilité des techniques électrochimiques pour la préparation et l'étude de complexes de métal de transition à bas degré d'oxydation.

Ainsi, F. PETIT et coll. ont effectué avec succès l'électrodimérisation du butadiène 1-3 en vinyl 4 cyclohexène de même que l'électrométathèse des oléfines.

Il nous a donc paru intéressant d'étendre ce nouveau mode de catalyse en phase homogène aux deux types de réactions :

- la dimérisation ou la télomérisation linéaires du butadiène 1-3
- l'oligomérisation des oléfines légères.

Avant d'aborder les études électrochimiques, la mise au point d'un réacteur électrochimique sous pression a été nécessaire.



**II - P R O T O C O L E S**  
**E T**  
**T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S**

## 1. - LES SOLVANTS - REACTIFS - COORDINATS.

### 1.1. - LES SOLVANTS.

#### 1.1.1. - PURIFICATION.

Après déperoxydation par passage sur alumine WOELM superactivé, les solvants apolaires tel que le benzène sont distillés sur hydrure de calcium puis conservés sous azote.

- Les alcools sont préparés par distillation magnésienne à partir d'alcool commercial MERCK à 99 %.

*Dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant, on introduit 5 g de tournure de magnésium 0,5 g d'iode et 30 ml d'éthanol à 99 %. Le mélange est chauffé jusqu'à ce que le magnésium soit transformé en éthylate. On ajoute ensuite 900 ml d'alcool que l'on laisse à reflux pendant 30 minutes, l'alcool est ensuite distillé sous azote ( <sup>1</sup> ).*

- Le diméthylsulfoxyde prétraité sur tamis moléculaire 5A° est distillé sous pression réduite.

*Agité pendant deux jours avec du tamis moléculaire (5A°) prétraité (16 heures à 500°C sous atmosphère inerte), puis filtré sur verre fritté (10 à 20  $\mu$ ) le diméthylsulfoxyde est ensuite distillé sous pression réduite ( <sup>2</sup> ).*

- Le dichlorométhane ou autre solvant chloré est porté à reflux sur  $P_2O_5$  pendant plusieurs jours puis distillé avant son utilisation.

*Sous azote, le dichlorométhane FLUKA distillé directement sur  $P_2O_5$ , est ensuite percolé sur alumine WOELM d'activité 1. Une autre méthode ( <sup>3</sup> ) donne une pureté comparable. Sous  $N_2$ ,  $CH_2Cl_2$  est porté à reflux sur  $P_2O_5$  pendant plusieurs jours puis distillé. La teneur en eau mesurée par KARL FISCHER ( <sup>4</sup> ) n'excède pas les  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mole/l. Le chlorure de méthylène est conservé avant usage au maximum trois jours.*

- Préséché sur hydrure de calcium (72 heures), le N.N diméthylformamide est distillé sous pression réduite vers 30°C et stocké sous azote sur tamis moléculaire 4A° à l'abri de la lumière.

#### 1.1.2. - LES SOLVANTS ELECTROCHIMIQUES.

Un grand nombre de solvants, d'électrolytes de conductibilité ont été utilisés dans les études électrochimiques en milieu non aqueux et chaque combinaison a ses propres caractéristiques. Le choix de telle ou telle association est conditionné par :

- les limites de l'intervalle de potentiel utilisable (domaine d'électroactivité) ;
- la solubilité des espèces électroactives et de l'électrolyte de conductibilité ;
- l'inertie chimique du solvant et de l'électrolyte de conductibilité vis à vis des espèces en solution ou des intermédiaires électrochimiques ;
- la résistance de la solution ;
- le choix des électrodes ;
- la purification plus ou moins difficile du solvant et de l'électrolyte de conductibilité (en particulier élimination d'eau) ;
- les caractéristiques physiques du solvant ( $\epsilon_r$  constante diélectrique,  $\mu$  moment dipolaire,  $T_F$  température de fusion,  $T_{Eb}$  température d'ébullition, acidité - basicité) en vue d'études ultérieures (séparation des produits d'électrolyse).

Nous allons ici rappeler brièvement les caractéristiques électrochimiques des solvants que nous avons été amenés à utiliser. Elles se trouvent résumées dans les tableaux 1 et 2.

Solvant	T <sub>Eb</sub>	T <sub>F</sub>	ε <sub>r</sub> <sup>25</sup>	μ
CP	241,7	- 49,2	64,4	4,98
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	39,95	- 96,7	8,93	1,55
DMF	153	- 61,0	36,7	3,86
DMSO	189	18,6	46,7	3,9
CH <sub>3</sub> OH	64,5	- 97,5	32,6	1,66

avec : T<sub>Eb</sub> : température d'ébullition °C  
T<sub>F</sub> : température de fusion °C  
ε<sub>r</sub><sup>25</sup> : constante diélectrique à 25°C  
μ : moment dipolaire en Debye

**TABLEAU 1** : Caractéristiques physicochimiques des solvants électrochimiques

Solvant	Electrolyte support	Electrode de travail	Domaine de potentiel	Remarques	réf.
CP Carbonate de propylène	TEAP Tétraéthylammonium perchlorate	Pt Hg	+ 1,7 à - 1,9 + 0,5 à - 2,5	Domaine d'électroactivité très fortement influencé par teneur en eau résiduelle	27
	TBAP Tétraabutylammonium perchlorate	Pt Hg	2,2 <sup>a</sup> à - 4,1 <sup>a</sup> 2,2 <sup>a</sup> à - 3,9 <sup>a</sup>	Domaine d'électroactivité très fortement influencé par teneur en eau résiduelle	21
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Dichlorométhane	TBAP Tétraabutylammonium perchlorate	Pt Hg	+ 1,8 à - 1,7 + 0,8 à - 1,9	Le TEAP n'est pas suffisamment soluble pour être un bon électrolyte indifférent	26
DMF Diméthylformamide	TEAP Tétraéthylammonium perchlorate	Pt Hg	+ 1,6 à - 2,1 + 0,5 à - 3,0	/	27 14
	TBAP Tétraabutylammonium perchlorate	Pt Hg	+ 1,5 à - 2,5 + 0,5 à - 3,0	/	27 14
DMSO	TEAP Tétraéthylammonium perchlorate	Pt Hg	+ 0,70 à - 1,85 + 0,25 à - 2,8	/	8
	TBAP Tétraabutylammonium perchlorate	Hg	+ 0,30 à - 3,00	/	8

a : ces potentiels sont déterminés par rapport à un électrode de référence du type Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup>M). Tous les autres potentiels sont référencés par rapport à une ECS.

**TABLEAU 2** : Domaine d'électroactivité de solvants électrochimiques en fonction de la nature du sel de fond et des électrodes.

Le DMSO (2,6-9) est un excellent solvant, de constante diélectrique élevée ( $\epsilon_r^{25} = 46,7$ ). Avec du TBAP, et une électrode de travail Hg, il présente un large domaine d'électroactivité s'étendant de + 0,3 à - 3,00 Volt, potentiel mesuré par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS). Il se coordonne avec la plupart des complexes des métaux de transition.

Le NN Diméthylformamide (10-14) est un solvant très souvent employé en électrochimie. Sa constante diélectrique ( $\epsilon_r^{25} = 36,7$ ) élevée, le classe dans la catégorie des solvants dissociants et ionisants. Il peut donner lieu à certains complexes en particulier avec les métaux carbonyles (15). Son domaine d'électroactivité est étendu mais fonction de l'électrolyte support et de l'électrode de travail retenus. Ainsi par exemple avec du TBAP et une électrode de travail Hg, il couvre la zone + 0,5 à - 3,0 Volt, potentiels mesurés par rapport à une ECS.

Le dichlorométhane est un solvant peu coordonnant et très volatil. Il a parfois l'avantage sur les autres solvants électrochimiques classiques de mieux solubiliser les composés étudiés. Il a la particularité de réagir avec l'aluminium pour générer un alkylaluminium (3,16-19).

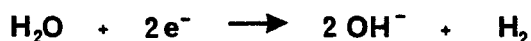
Le carbonate de propylène dissout de nombreux corps organiques mais un nombre assez restreint de composés minéraux malgré la valeur élevée de sa constante diélectrique ( $\epsilon_r^{25} = 64,4$ ). Ceci est attribué à son très faible pouvoir solvatant aussi bien à l'égard des cations que des anions (20). Son domaine d'électroactivité est très étendu : avec du TBAP et une électrode de travail Hg, il porte de + 2,2 à - 3,9 Volt, potentiels mesurés par rapport à la référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}\text{M}$ ). Il est à la fois difficilement réductible et difficilement oxydable.

A une électrode de platine, le domaine anodique est toujours limité par l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support. Dans le cas du tétrabutylamonium perchlorate, il a été proposé le mécanisme suivant (21) :

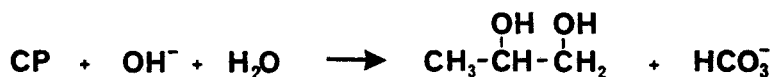
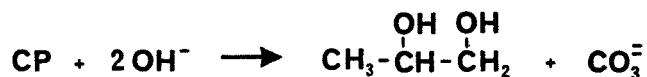


En présence d'eau, il faut atteindre des teneurs supérieures à 0,1 M pour que la limite anodique du domaine soit modifiée.

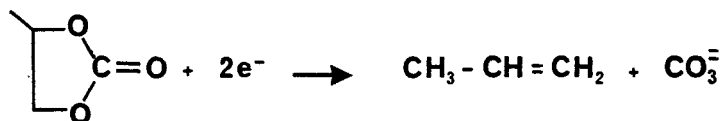
Bien qu'il soit très hydrophobe, le carbonate de propylène ne peut jamais être totalement exempt d'eau vu la très grande hygroscopicité du sel de fond. De ce fait, à une électrode de platine, on peut considérer que la réaction de réduction de l'eau limite le domaine lorsque la teneur en eau du milieu devient importante (environ 0,01 M) ( <sup>21</sup> ),



Le carbonate de propylène se dégrade alors en propane diol 1-2 ( <sup>22</sup> ) :



En milieu faiblement hydraté (concentration de l'eau inférieure à  $10^{-2}$  M/litre) la limitation du domaine est due à la réduction électrochimique du solvant ( <sup>22</sup> ) :



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.

Les alcools sont quant à eux, moins souvent mis en oeuvre. Ils ont toutefois fait l'objet d'un certain nombre de publications ( <sup>1,24-25</sup> ).

## 1.2. - LES REACTIFS.

L'éthylène (N40), le propylène (N20), le butène 1 (N20) et le butadiène (N25) proviennent de l'AIR LIQUIDE et sont utilisés sans purification particulière.

## 1.3. - LES COORDINATS.

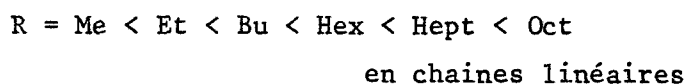
ALDRICH et MERCK sont nos deux principaux fournisseurs en coordinats traditionnels (phosphine, phosphite, ...) ces derniers ont été utilisés après un dégazage prolongé.

## 2. LES ELECTROLYTES SUPPORTS - LES METAUX

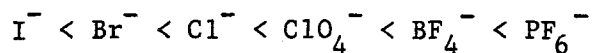
### 2.1. - LES ELECTROLYTES SUPPORTS.

Les électrolytes de conductibilité solubles dans les solvants organiques et qui offrent le domaine d'électroactivité le plus étendu sont en milieu aprotique :

- en zone cathodique, les sels d'ammonium quaternaire  $R_4N^+$ , la surtension de réduction évoluant dans l'ordre croissant suivant :



- en zone anodique (en particulier sur électrode de Pt)  $I^-$  est oxydé avant  $PF_6^-$ , la surtension d'oxydation évoluant dans l'ordre croissant suivant :



Les différents sels de fond utilisés ( $LiCl$ ,  $LiClO_4$ ,  $NBu_4ClO_4$ ,  $PF_6NBu_4$ ) sont préalablement séchés (28) sous vide primaire. Après recristallisation dans les solvants électrochimiques utilisés, ils subissent un dernier séchage sous vide primaire pendant 48 heures. La teneur en eau résiduelle est déterminée par dosage " KARL FISCHER ".

## 2.2. - LES METAUX.

Nous utilisons dans nos différentes cellules de coulométrie à potentiel imposé des anodes constituées par du métal de haute pureté fourni par JOHNSON MATTEY. Avant usage ces électrodes solubles sont traitées comme suit :

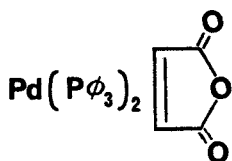
- décapages rapides, répétés dans les acides (la plupart du temps HCl)
- rinçages à l'eau distillée puis à l'acétone
- introduction rapide dans un tube de SCHLENK pour dégazage sous vide.

## 3. - CATALYSEURS ET PRECURSEURS CATALYTIQUES.

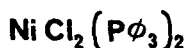
Les sels de palladium (II), le chlorure de palladium anhydre ( $\text{PdCl}_2$ ), le tétrachloropalladate de sodium ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ), le bis (triphenylphosphine) dichloropalladium ( $\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$ ) et le palladium acétylacétonate ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) nous ont été fournis par JOHNSON MATTEY. Il en va de même pour le complexe tetrakistriphenylphosphine palladium (o).

Les hydrates de nickel  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  proviennent de chez PROLABO.

Les précurseurs ou complexes catalytiques suivants ont été préparés :



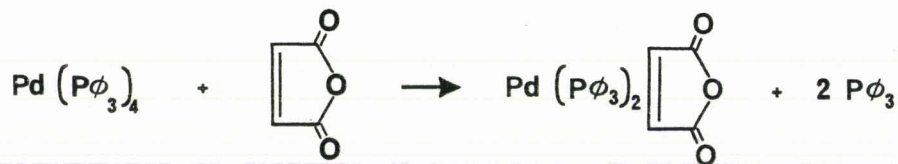
le bis (triphenylphosphine)  
(anhydride maléique) palladium



le bis (triphenylphosphine)  
dichloronickel.

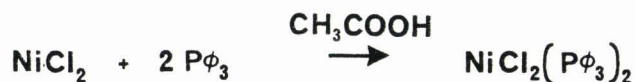
La synthèse du complexe de palladium a été effectuée selon un mode opératoire voisin de celui préconisé par TAKAHASHI et collaborateur ( <sup>29</sup> ). Le tetrakistriphenylphosphine palladium (o) en solution dans le benzène échange en effet deux coordinats phosphines pour un ligand anhydride :





(\*) Dans un tube de SCHLENK contenant une solution de 1,17 g de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$  (1 mmole) dans 30 ml de benzène, on ajoute une solution de 0,20 g d'anhydride maléique (2 mmoles) dans 20 cm<sup>3</sup> de THF. On chauffe à 40°C pendant trois heures. Le mélange est évaporé à sec et le solide obtenu est recristallisé dans l'éther de pétrole (Rdt = 85 %).

Le complexe  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  a été préparé selon la méthode de VENANZI ( 30 - 32 ) par addition dans l'acide acétique glacial d'une quantité stoechiométrique de triphénylphosphine à  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solubilisé dans un minimum d'eau :



(\*\*) Dans un tube de SCHLENK on solubilise dans un minimum d'eau (2 ml) 2,38 g ( $10^{-2}$  mole) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . On ajoute 75 cc d'acide acétique glacial. On introduit enfin 5,3 g ( $2 \cdot 10^{-2}$  mole) de triphénylphosphine. Après réaction pendant 1 nuit, à température ambiante, la suspension obtenue est filtrée sur verre fritté. Plusieurs rinçages sont ensuite effectués au départ avec de l'acide acétique glacial, ensuite avec de l'hexane jusqu'à obtenir un filtrat de PH neutre. Le composé est ensuite séché et tiré sous vide. Il est finalement conservé sur potasse dans un dessiccateur maintenu sous vide.

Il est également possible de purifier le produit par recristallisation du complexe solubilisé dans du butanol chaud.

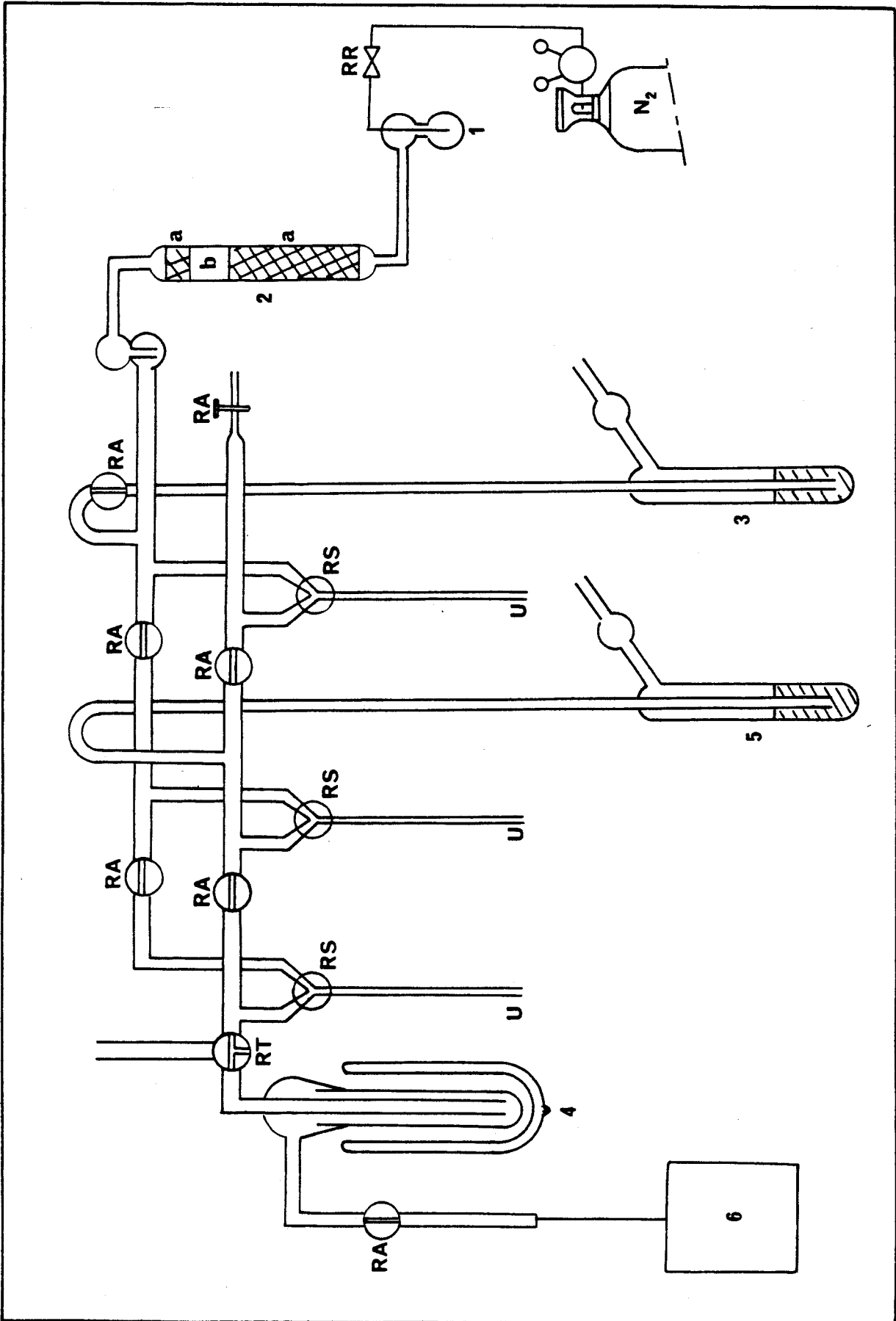


FIGURE 1 : Rampe mixte azote-vide

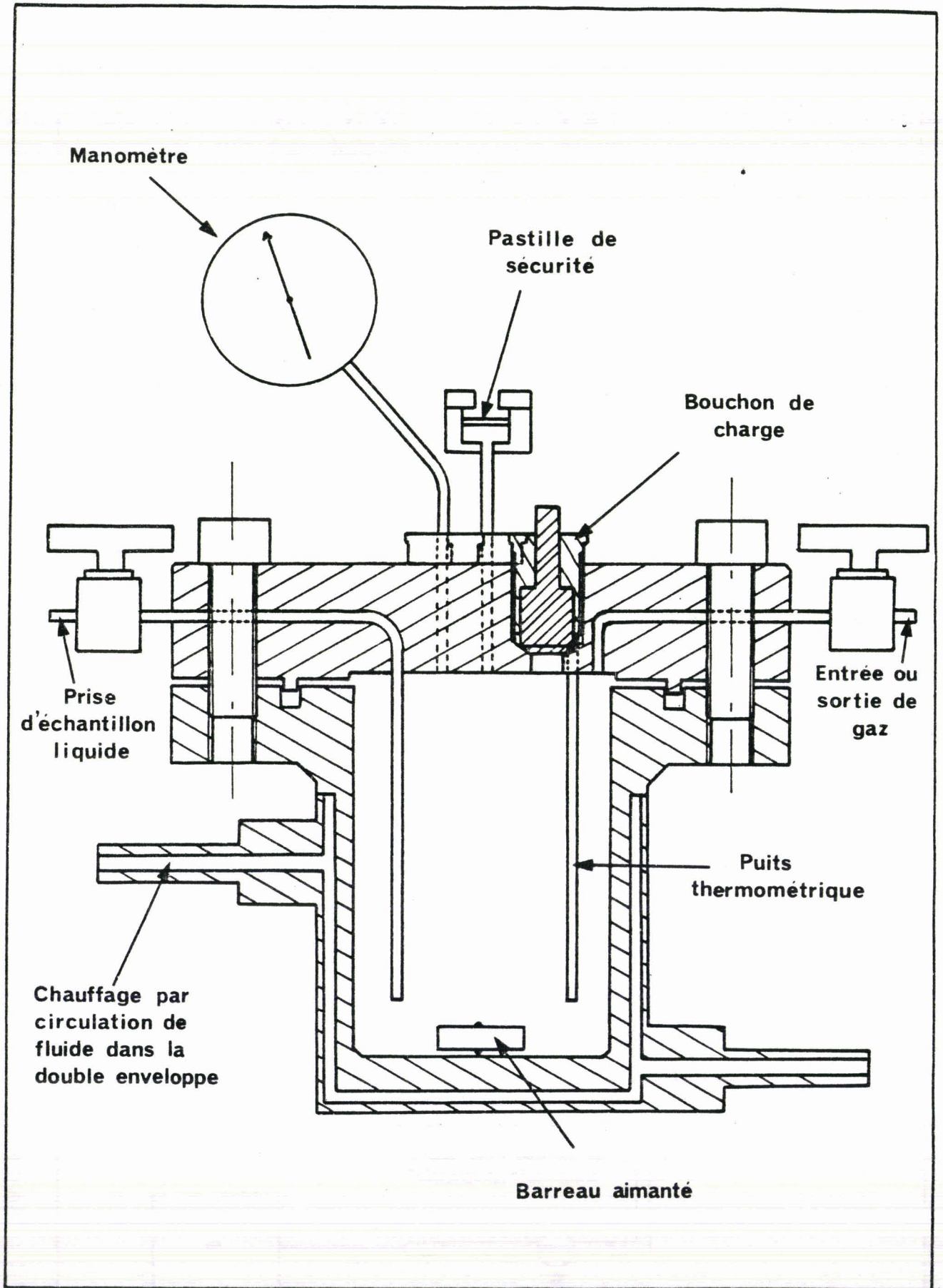


FIGURE 2 : Réacteur chimique sous pression en coupe

#### 4. - RAMPE - CELLULE CHIMIQUE.

##### 4.1. - RAMPE

Toutes les manipulations, préparation de catalyseur, charge de cellule ou de réacteur sont effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une "rampe" composée d'une ligne à vide et d'une ligne à azote (figure 1).

La légende de la figure 1 est la suivante :

- |  |  |
|--|--|
| 1) Bulleur (huile de vaseline)   | 8) RR : vanne pointeau (type millimètre pour le réglage du débit du gaz inerte)                  |
| 2) Colonne désséchante<br>a tamis moléculaire 4A° (MERCK)<br>b gel de silice avec indicateur de saturation (PROLABO) | 9) RA : robinet d'arrêt  |
| 3) Surpresseur à mercure   | 10) RS : robinet de sélection de la ligne vide ou de la ligne azote (3 voies en y ou 2 obliques) |
| 4) Piège de protection (azote liquide) de la pompe   | 11) RT : robinet de mise à l'air (3 voies en T)  |
| 5) Manomètre (mesure du vide)  |  |
| 6) Pompe à vide (à palettes-Beaudoin type 1099)  |  |
| 7) U : flexibles   |  |

##### 4.2. - REACTEUR CHIMIQUE SOUS PRESSION.

Les réactions chimiques sont conduites dans des autoclaves en acier inoxydable (figure 2) de 320 cm<sup>3</sup> de capacité pouvant supporter une pression maximale de 50 bars et munis d'une soupape de sécurité (25 bars), d'un manomètre (0-30 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 étant assurée magnétiquement.

#### 5. - CELLULES ELECTROCHIMIQUES - ELECTRODES.

##### 5.1. - CELLULE DE POLAROGRAPHIE.

##### 5.1.1. - LES ELECTRODES.

Le montage utilisé (figure 3) est le montage classique à trois électrodes

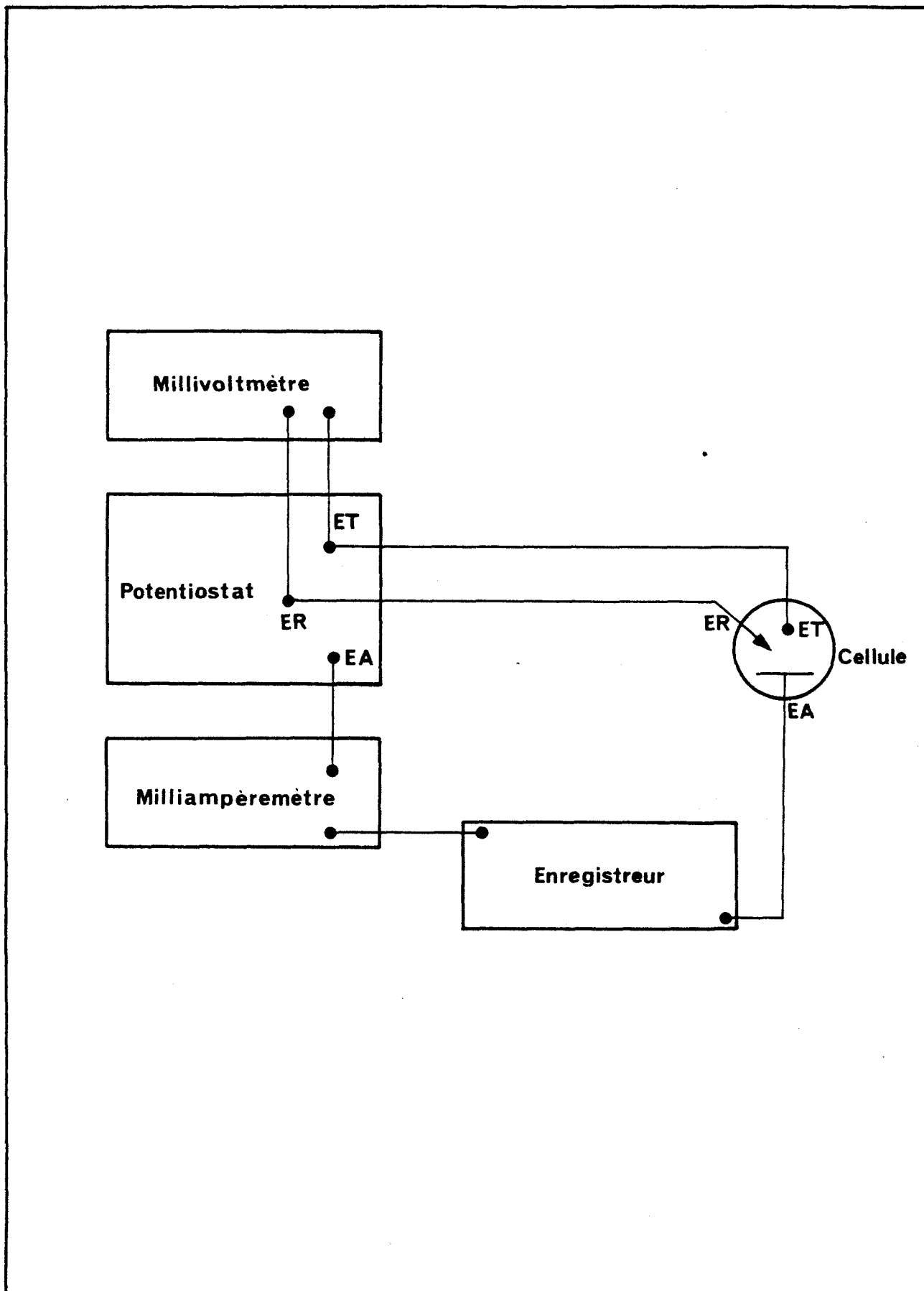


FIGURE 3 : Synoptique du montage polarographique

électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence.

Electrode de travail : c'est une électrode à disque tournant en Pt de 2 mm de diamètre (vitesse de rotation 600 tours/mm). Avant chaque étude cette surface est polie sur papier émeri de granulométrie décroissante lavée à l'eau distillée puis à l'acétone, enfin séchée à l'air chaud.

Electrode auxiliaire (ou contre électrode) : sauf cas particulier il s'agit d'un fil de platine. L'électrode est logée dans un compartiment rempli du même solvant et du même électrolyte support que la solution d'étude. Elle est reliée à cette solution par un verre fritté de très faible porosité.

Electrode de référence :

Suivant la nature du solvant, nous avons retenu l'un des trois systèmes classiques :

- Hg/HgCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> (33)
- Ag/AgCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> (34-35)
- Ag/AgCl (36-37)

Dans le cas du carbonate de propylène, l'électrode au calomel semble particulièrement sensible à la réaction de dismutation



L'électrode Ag/Ag<sup>+</sup>, quoique réversible lorsqu'elle est mise en oeuvre avec une solution contenant 10<sup>-2</sup> mole/l de AgClO<sub>4</sub>, n'a pas été utilisée car au cours d'expériences de longue durée, la diffusion des ions Cl<sup>-</sup> provoque la précipitation de chlorure d'argent au niveau de la jonction de l'électrode de référence. Notre choix s'est donc porté sur le système Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>. L'emploi d'une solution ne contenant que 10<sup>-2</sup> mole/litre de chlorure de térrabutylammonium évitant la formation à plus ou moins longue échéance de complexes tels que AgCl, AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, et AgCl<sub>3</sub><sup>-</sup> (38) fait que cette électrode présente une stabilité satisfaisante.

Dans le cas du DMSO quelques études ont été effectuées avec le système Ag/Ag<sup>+</sup>. Toutefois dans la majorité des cas, nous avons retenu une électrode aqueuse au calomel saturé en KCl.

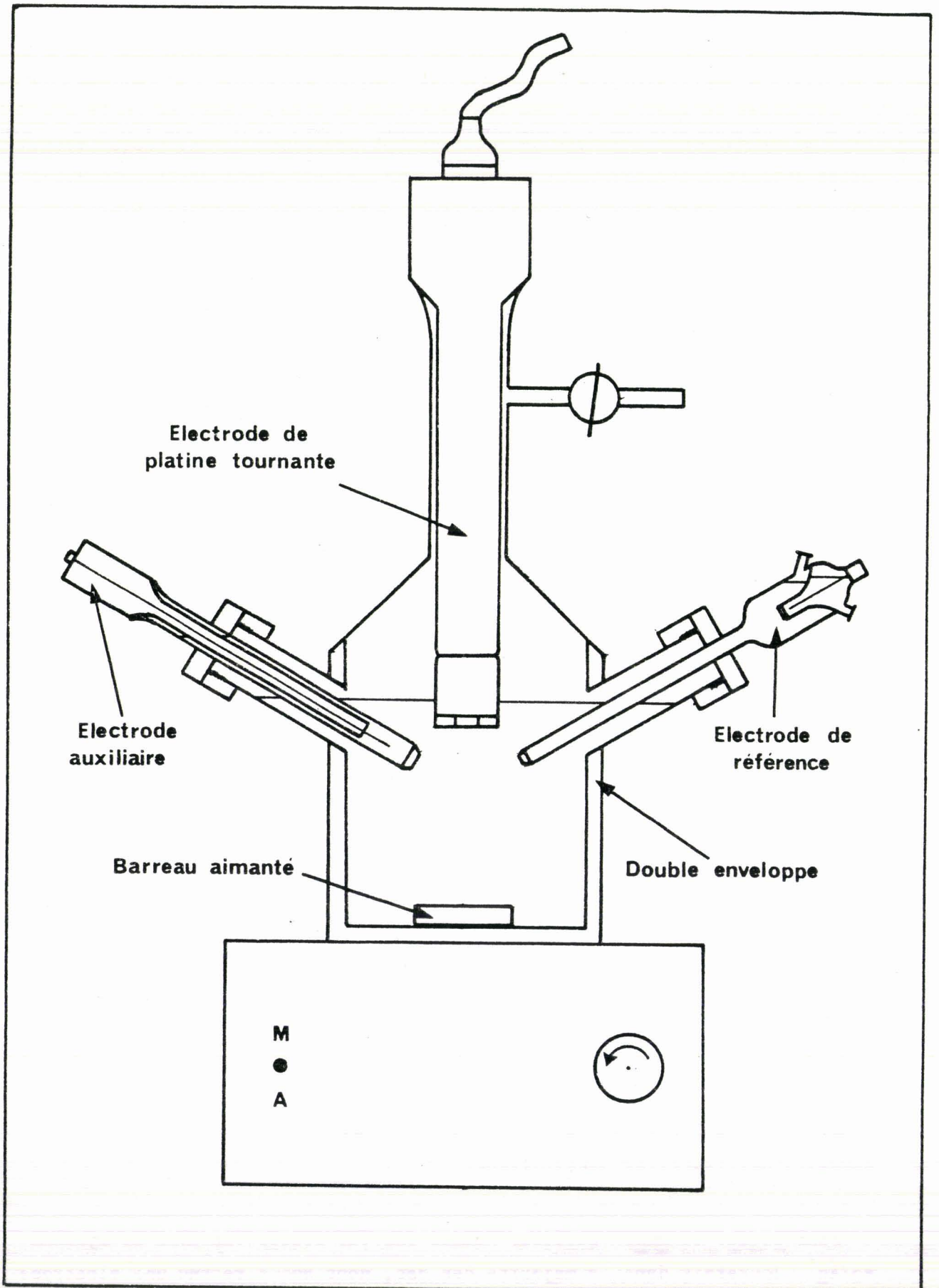


FIGURE 4 : Cellule de polarographie

Dans les autres solvants utilisés ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, MeOH, DMF) l'électrode aqueuse au calomel saturé en KCl a été choisie.

Quel que soit le solvant utilisé, l'électrode de référence est isolée de la solution d'électrolyse par un compartiment rempli du même solvant et du même électrolyte indifférent, afin d'éviter soit une diffusion d'eau, soit une diffusion d'ion ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Ag}^+$ ) de l'électrode considérée vers la solution à étudier.

#### 5.1.2. - LA CELLULE (FIGURE 4).

Les mesures sont effectuées dans une cellule thermostatée permettant de travailler à l'abri de l'air. Deux entrées latérales permettent de positionner l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence. L'ouverture supérieure sert à introduire l'électrode de travail. L'homogénéisation de la solution entre les différentes études est assurée magnétiquement.

#### 5.2. - CELLULE DE COULOMETRIE A POTENTIEL IMPOSE A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

##### 5.2.1. - LES ELECTRODES.

Le montage utilisé est toujours un montage à trois électrodes (figures 5 et 6).

L'électrode de travail est une grille cylindrique en platine ayant les dimensions suivantes : hauteur 50 mm, diamètre 42 mm.

L'électrode de référence est identique à celles décrites précédemment (§ 5.1.1).

L'électrode auxiliaire est constituée d'une plaque de métal rendue cylindrique (hauteur 50 mm, diamètre 32 mm, épaisseur 0,5 mm) concentrique à l'électrode de platine. Elle joue le rôle d'anode soluble.

##### 5.2.2. - LA CELLULE (FIGURE 7).

Pratiquement construite sur le même principe que la cellule polarographique, elle se compose d'une enceinte thermostatable permettant de travailler à l'abri de l'air. Une entrée et une sortie latérales sont utilisées lorsqu'un des réactifs est gazeux. Une deuxième entrée sert à positionner



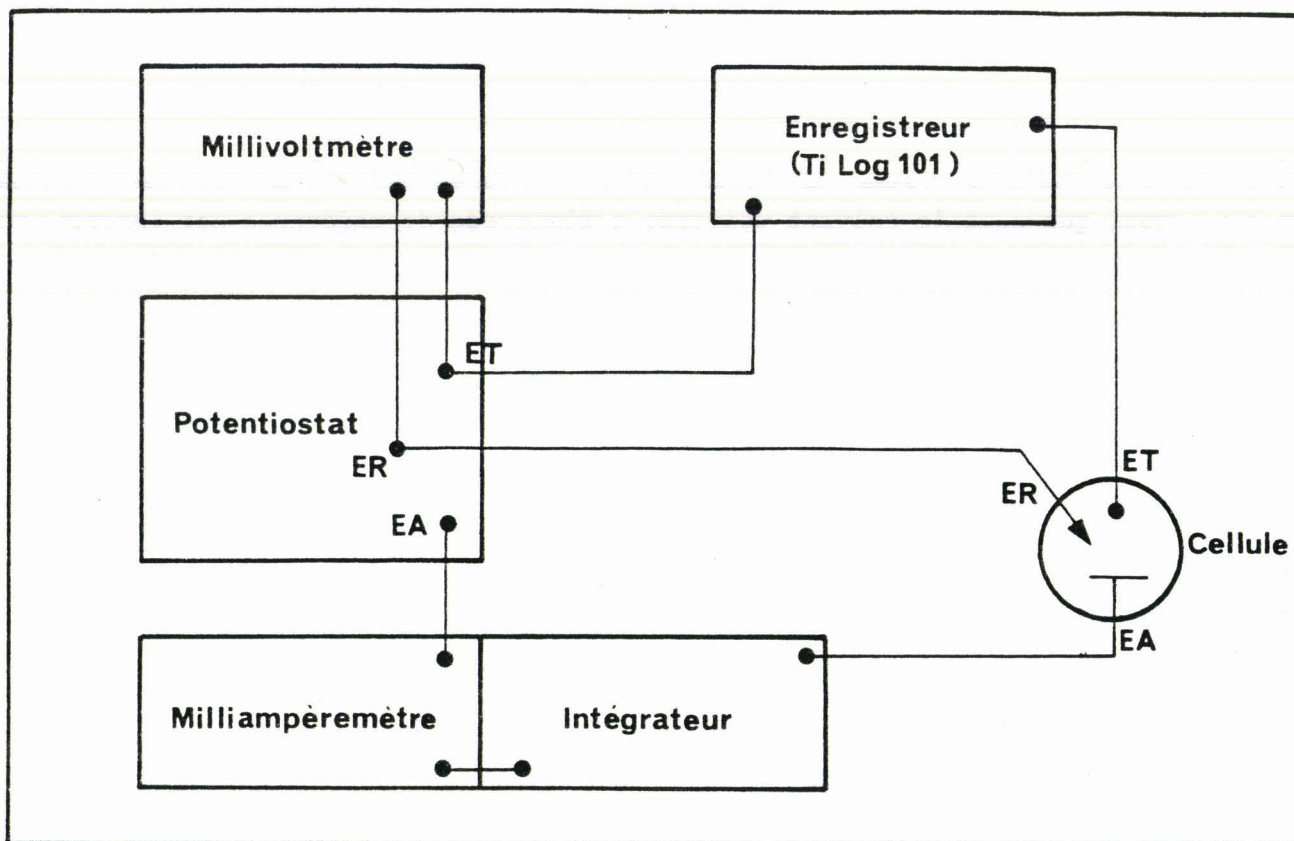


FIGURE 5 : Synoptique du montage coulométrique à potentiel imposé.  
Enregistreur à boîtier Ti Log 101 (TACUSSEL)

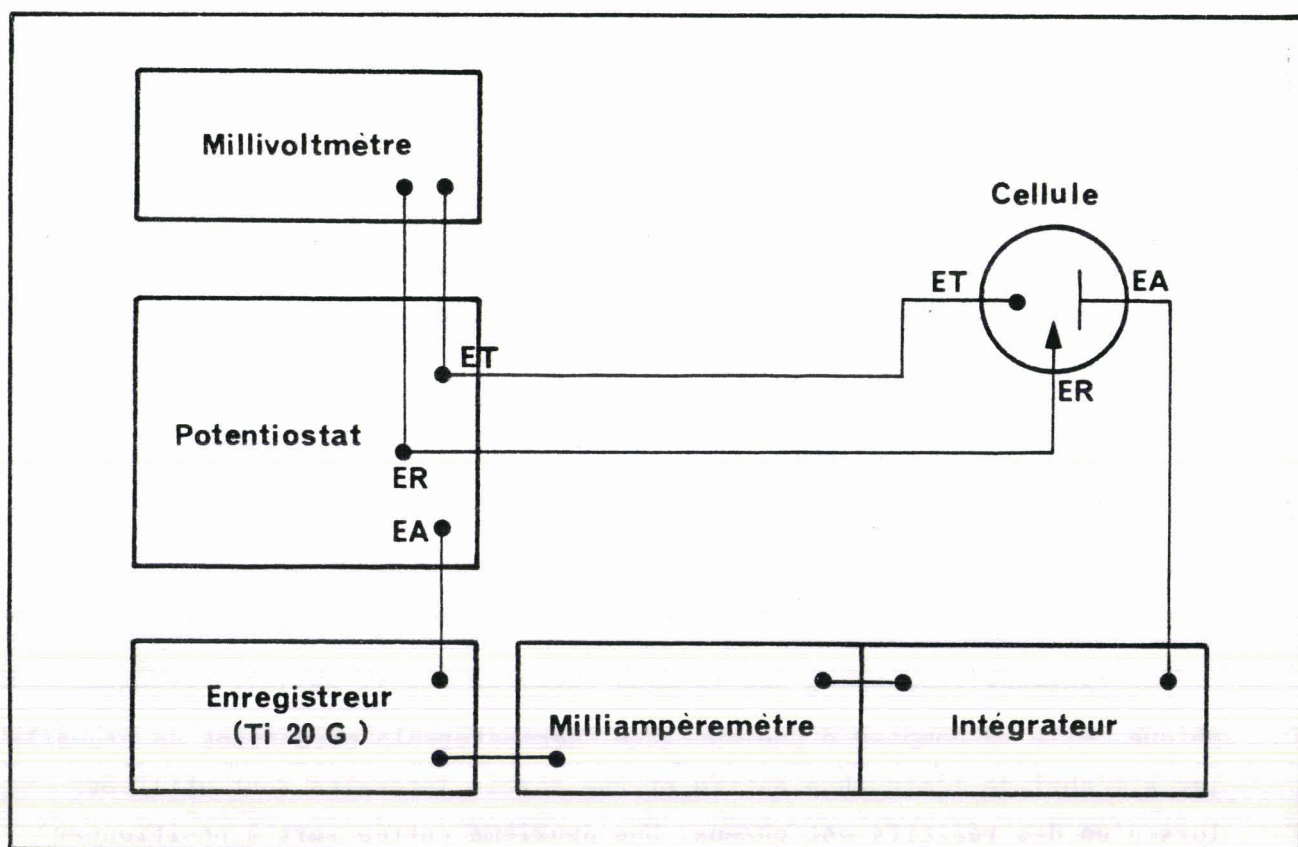


FIGURE 6 : Synoptique du montage coulométrique à potentiel imposé.  
Enregistreur à boîtier Ti 20G (TACUSSEL)

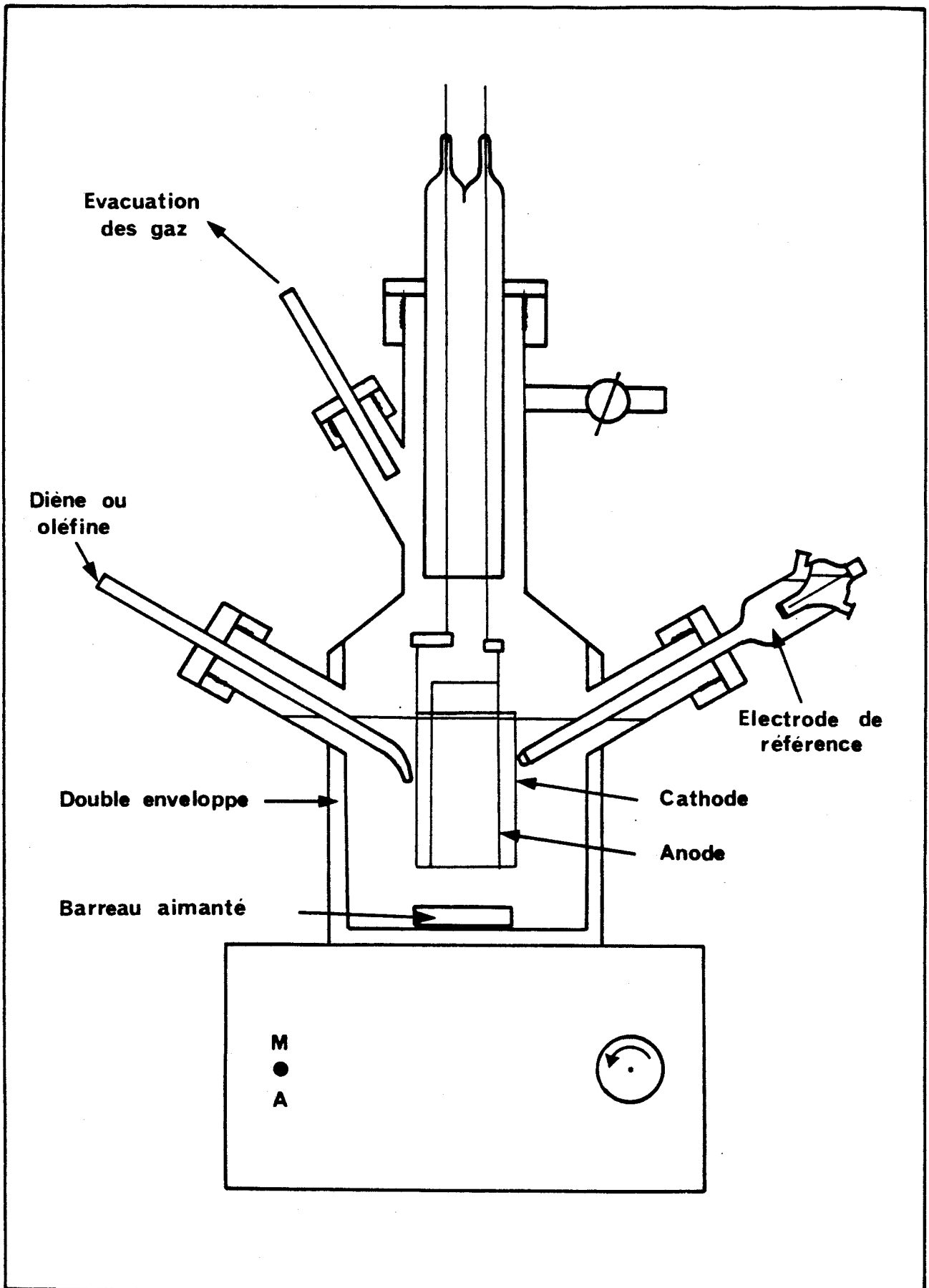


FIGURE 7 : Cellule de coulométrie à pression atmosphérique

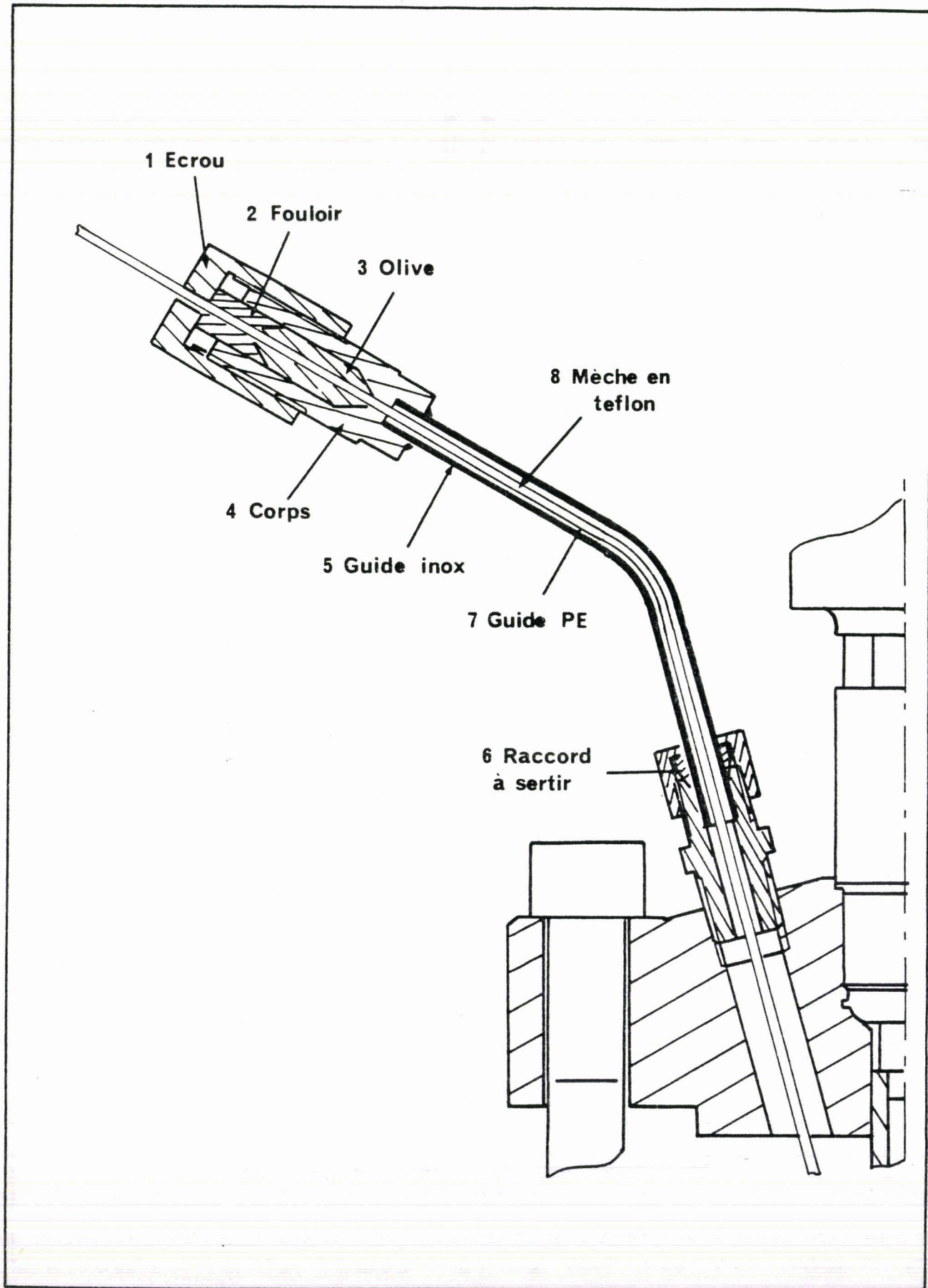


FIGURE 8 : Pont électrolytique SOTELEM

l'électrode de référence. La large ouverture supérieure permet d'introduire l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire concentrique. L'agitation est assurée au moyen d'un barreau aimanté.

### 5.3. - CELLULE SOUS PRESSION DE COULOMETRIE A POTENTIEL IMPOSE.

#### 5.3.1. - LES ELECTRODES.

Electrodes auxiliaires (anodes solubles) et électrodes de travail (Pt) sont identiques à celles présentées précédemment (§ 5.1.1.).

Sous pression, la difficulté majeure est le problème de la jonction entre la solution à étudier et celle où plonge l'électrode de référence.

Après avoir nous mêmes fabriqué "artisanalement" de tel pont, la société SOTELEM nous a proposé le modèle de la figure 8. Il est constitué :

- d'un écrou 1
- d'un fouloir 2
- d'une olive 3
- d'un corps 4
- d'un tube de guidage inox 5
- d'un raccord à sertir 6
- d'un tube de guidage en PE 7
- d'une mèche en amiante ou en teflon

Le serrage de l'écrou 1 fait mouvoir le fouloir 2. Celui-ci appuie sur l'olive 3 qui écrase le tube de guidage en PE 7 et de ce fait, la mèche 8 y étant incorporée. On crée ainsi une perte de charge mécanique devant compenser la pression se trouvant à l'intérieur du réacteur.

L'écrasement de l'olive en teflon n'étant que très partiellement réversible, il nous est apparu à l'usage qu'un pont électrolytique doit être utilisé dans une gamme de pression donnée (0 - 30 bars, 30 - 60 bars, etc...). De plus la mèche en PTFE semble avoir une meilleure tenue que celle en amiante.

Le contact avec la solution à étudier une fois établi par l'intermédiaire de cette jonction liquide, dans un compartiment rempli du même solvant et du même électrolyte indifférent, plonge d'une part la mèche, d'autre part l'électrode de référence décrite précédemment (§ 5.1.1).

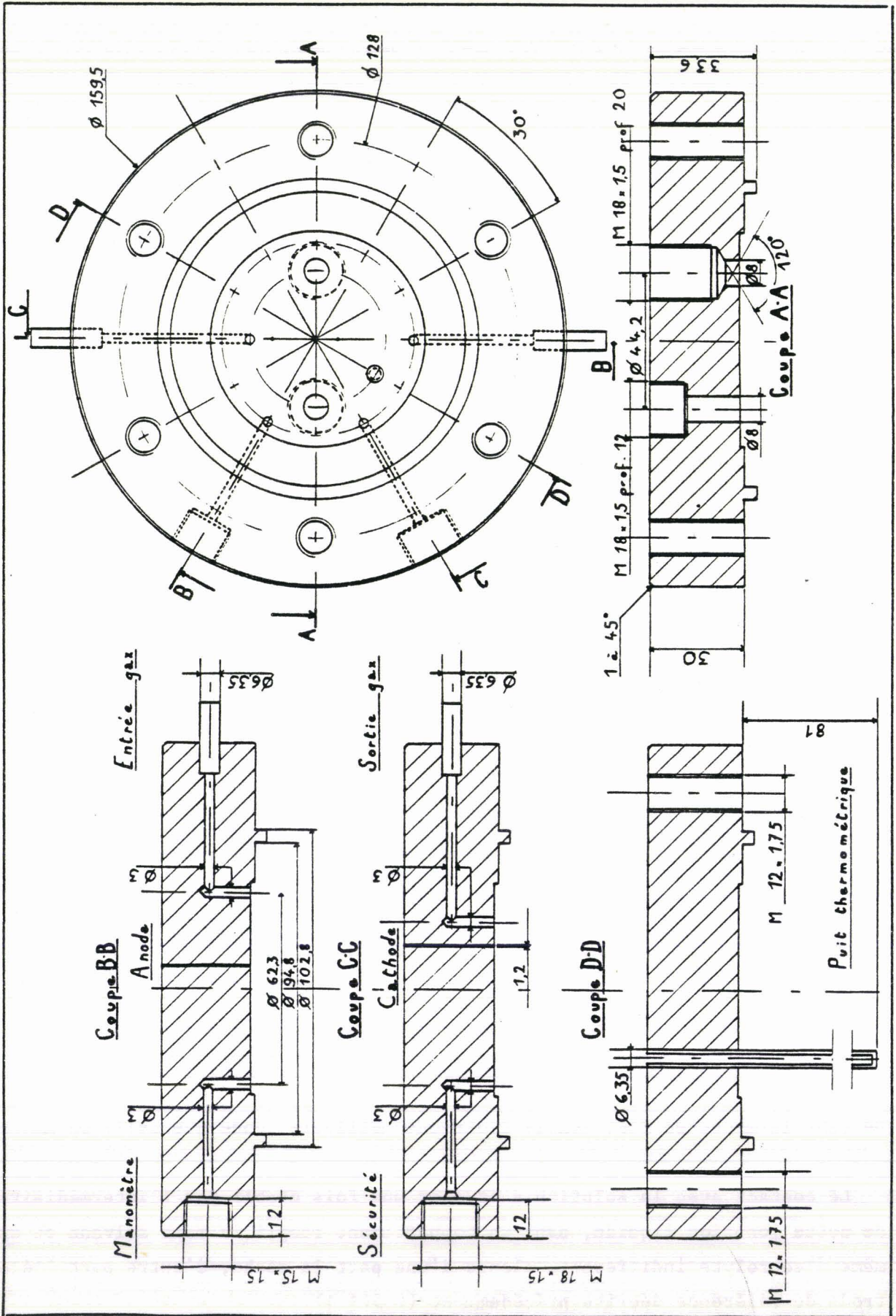


FIGURE 9 : Autoclave électrochimique sous pression (0, 25L/20bars/200°C)

Bride. Echelle 1/1,78

### 5.3.2. - REACTEUR 0,25 l/20 BARS/200°C (FIGURES 9-10-11).

L'élément de base de cette cellule électrochimique est notre autoclave présenté dans les paragraphes précédents. Puit thermométrique, manomètre, soupape de sécurité, vannes d'entrée et de sortie des gaz, prise d'échantillons liquides sont ici également présents. Le bon fonctionnement de ce réacteur électrochimique a de plus nécessité la réalisation d'une étanchéité électrique totale. Ceci nous a conduit à utiliser à l'intérieur de l'autoclave un chemisage en verre et à assurer un blindage des passages électriques conducteurs, reliant anode et cathode aux circuits électriques extérieurs. Dans une 1ère phase, ces blindages fixes étaient constitués d'araldite. La faible tenue de ce composé aux solvants chlorés a nécessité la mise en place de passages amovibles en teflon. Une jonction par mèche d'ambiante ou de téflon assure une continuité entre la phase liquide dans l'autoclave et la solution ou plonge l'électrode de référence à pression atmosphérique. Les premiers essais de cette cellule nous ont permis de concevoir une version un peu plus élaborée où l'étanchéité électrique est encore améliorée par l'insertion dans la tête de l'autoclave d'un bloc de téflon.

Ces modèles nous ont permis de travailler à des températures maximales de 200°C et à une pression maximale de 20 bars.

### 5.3.3. - REACTEUR 0,35 l/250 B/200°C.

A la lumière de ces réalisations, nous avons fait construire un réacteur de 350 cm<sup>3</sup> permettant en travaillant dans la même gamme de température (0 - 200°C), d'augmenter la pression jusqu'à 250 bars (figure 12, 13, 14, 15)

Il est constitué d'une cuve cylindrique en acier 316 L, d'une bride dans ce même métal. Sur celle-ci sont prévus :

- les dispositifs permettant de fixer les deux électrodes (travail et auxiliaire) et le pont électrolytique ;
- une arrivée gaz ;
- un prélèvement liquide ;
- un bouchon pour introduction de solide ;

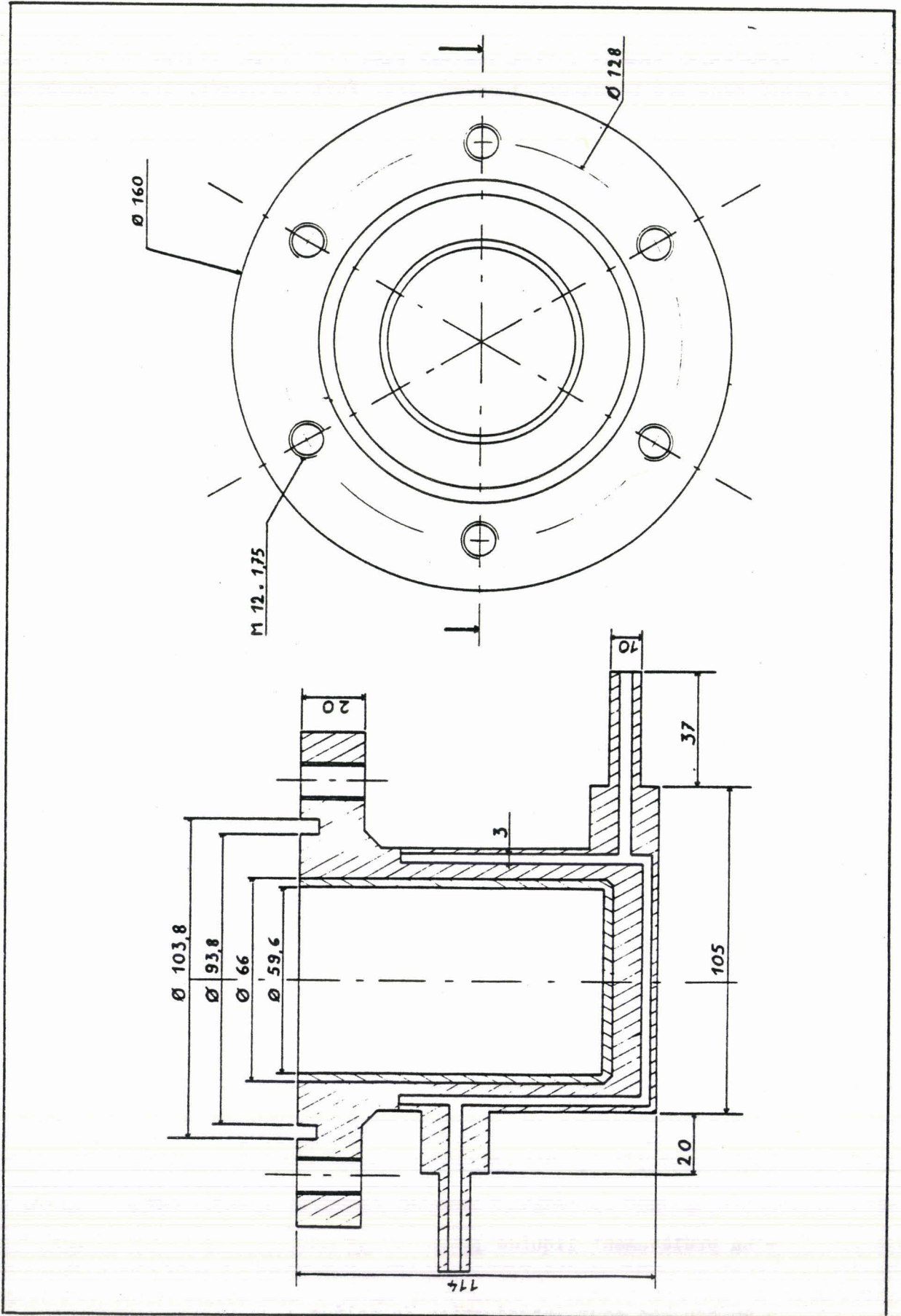
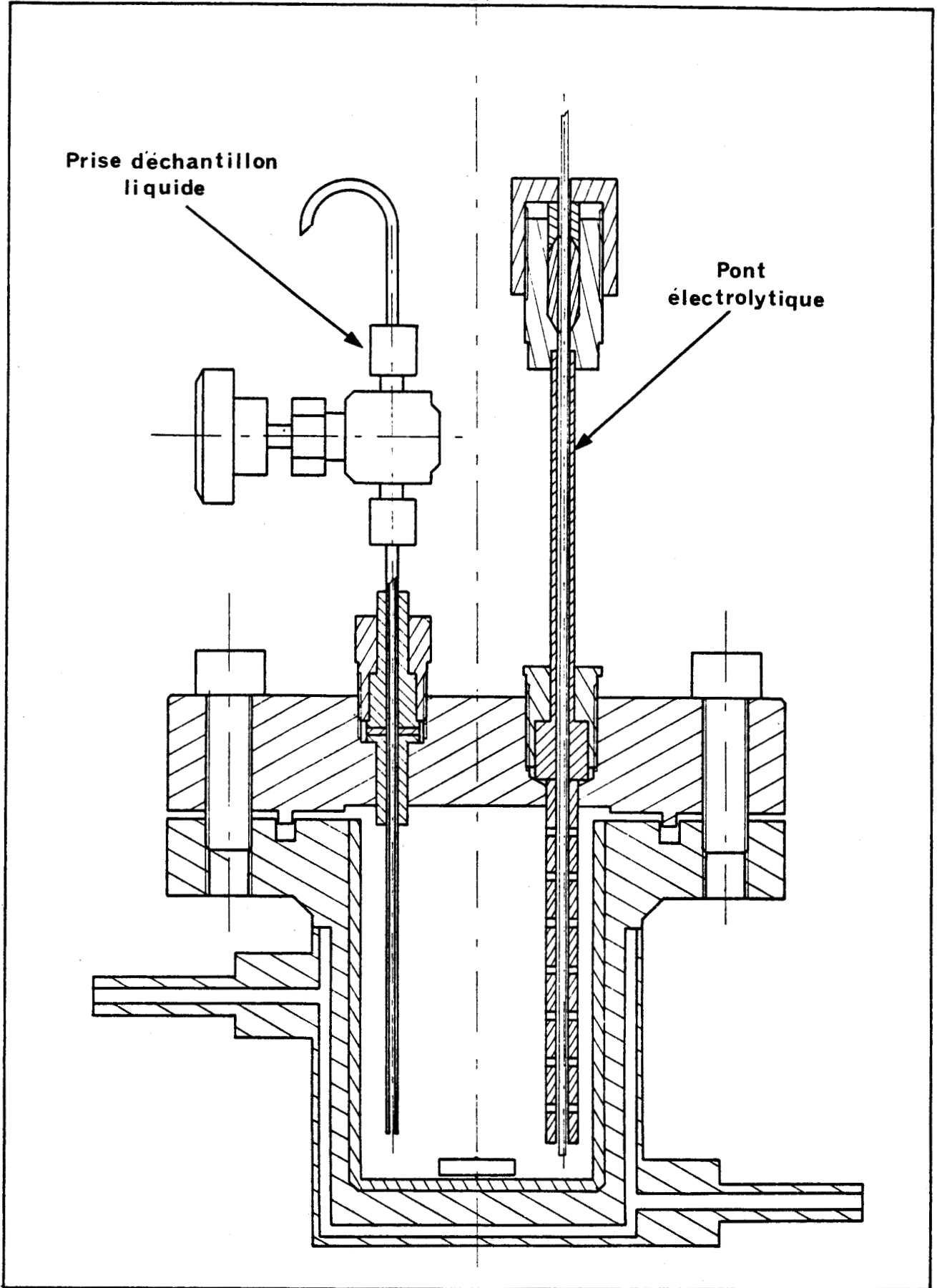


FIGURE 10 : Autoclave électrochimique sous pression (0, 25l/20bars/200°C)



*FIGURE 11 : Autoclave électrochimique sous pression (0,25l/20bars/200°C)  
Coupe AA. Montage du réacteur. Echelle 1/1,43*



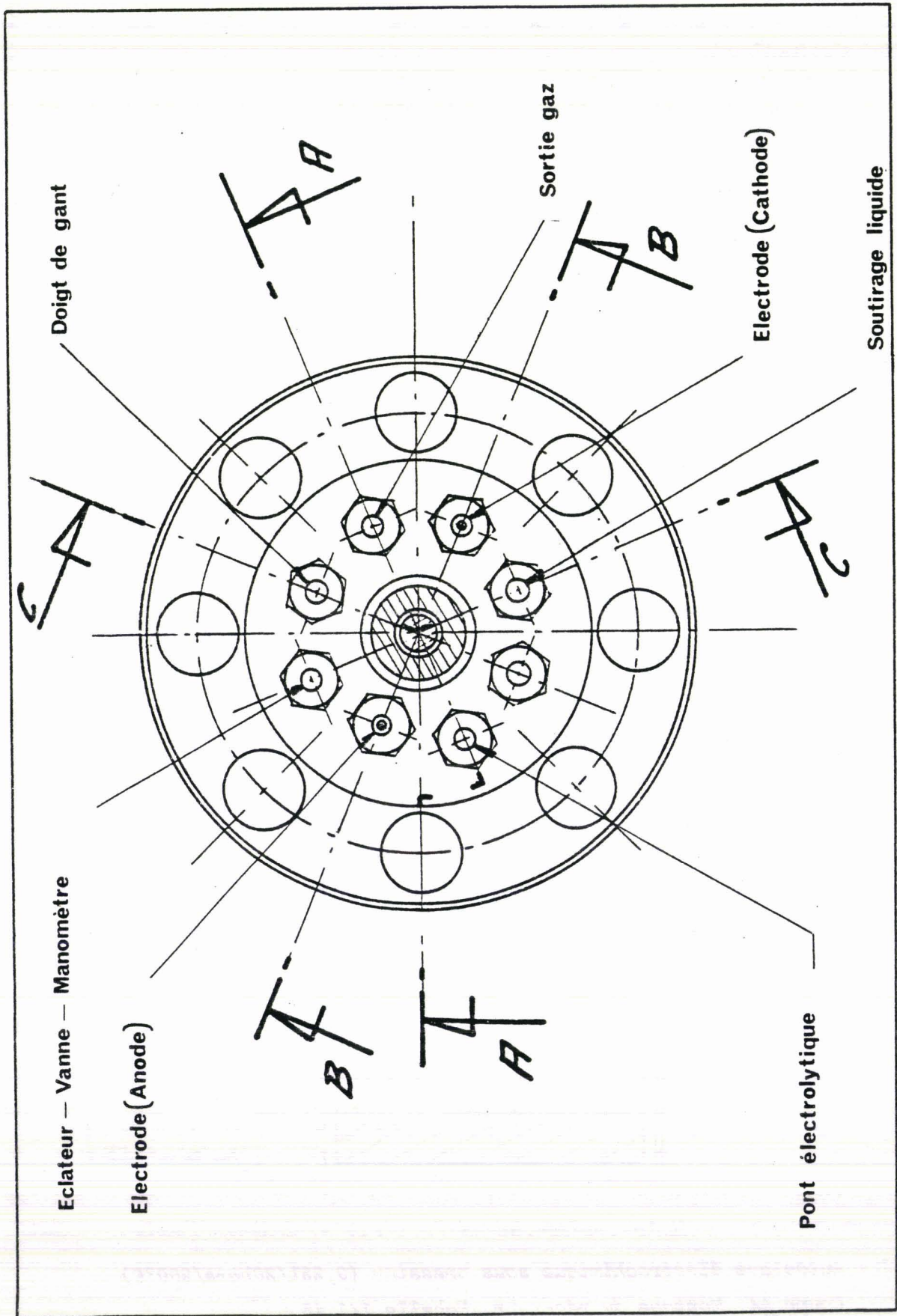
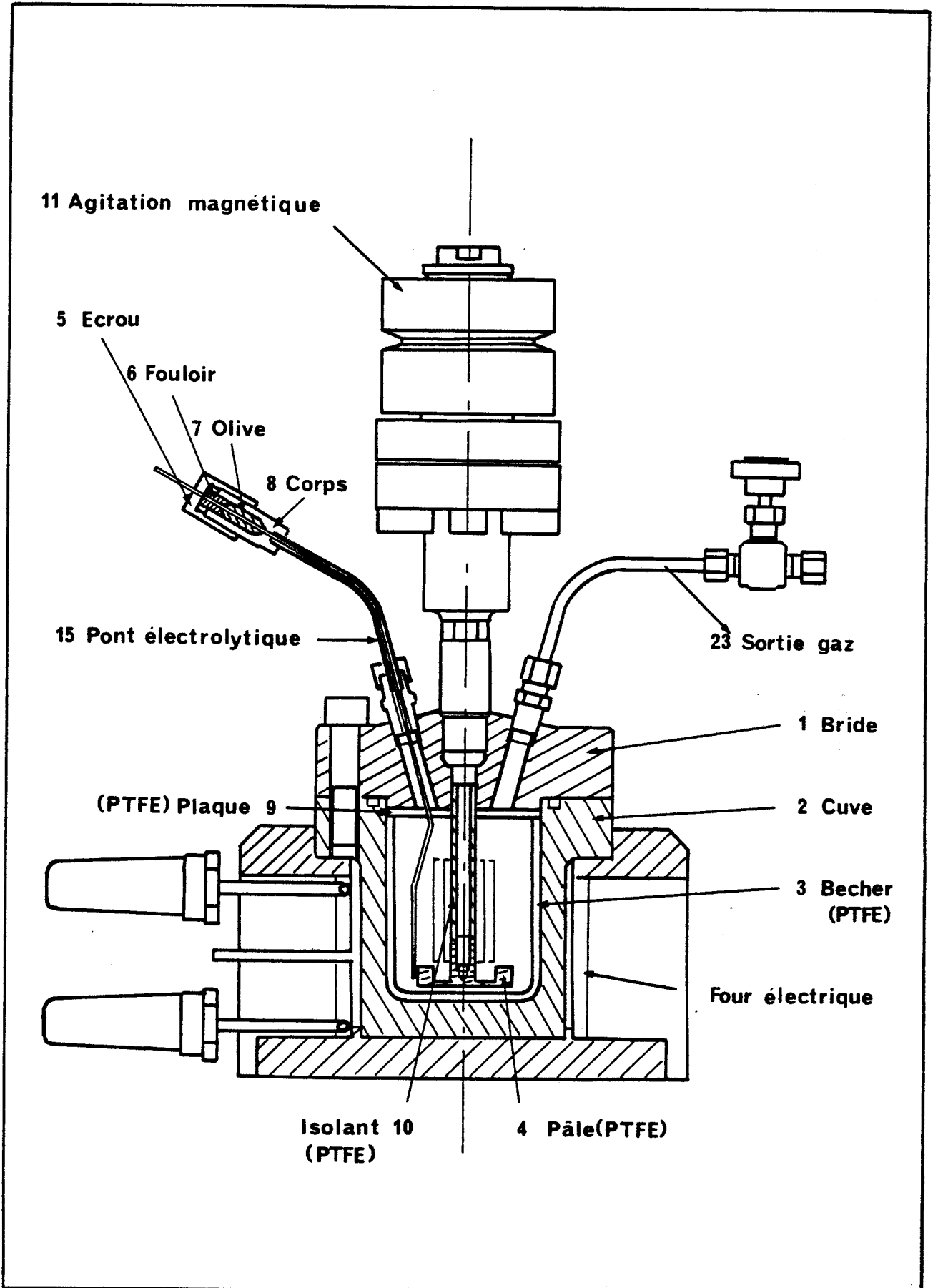
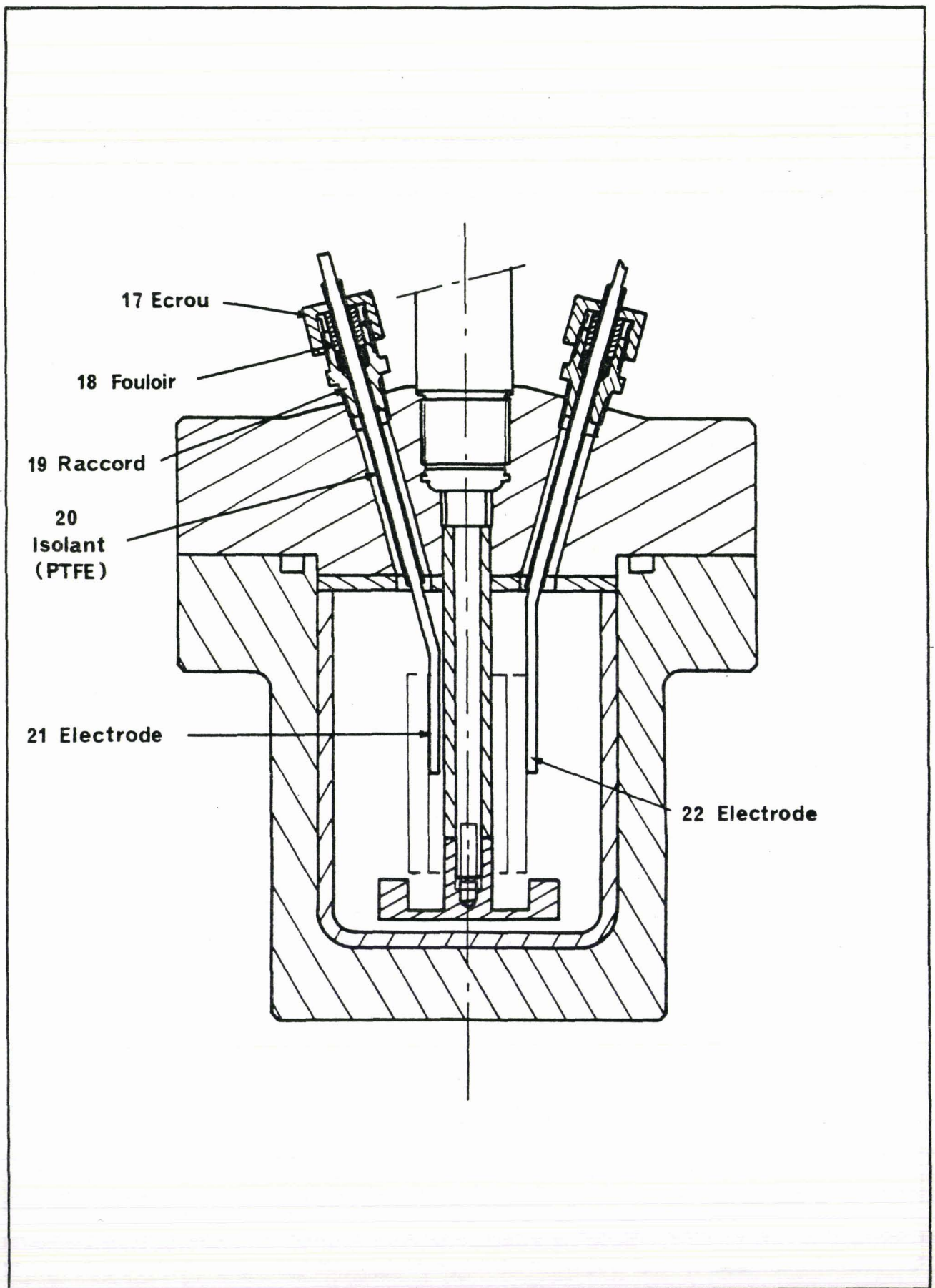


FIGURE 12 : Autoclave électrochimique sous pression SOTELEM (0,35L/250bars/200°C)

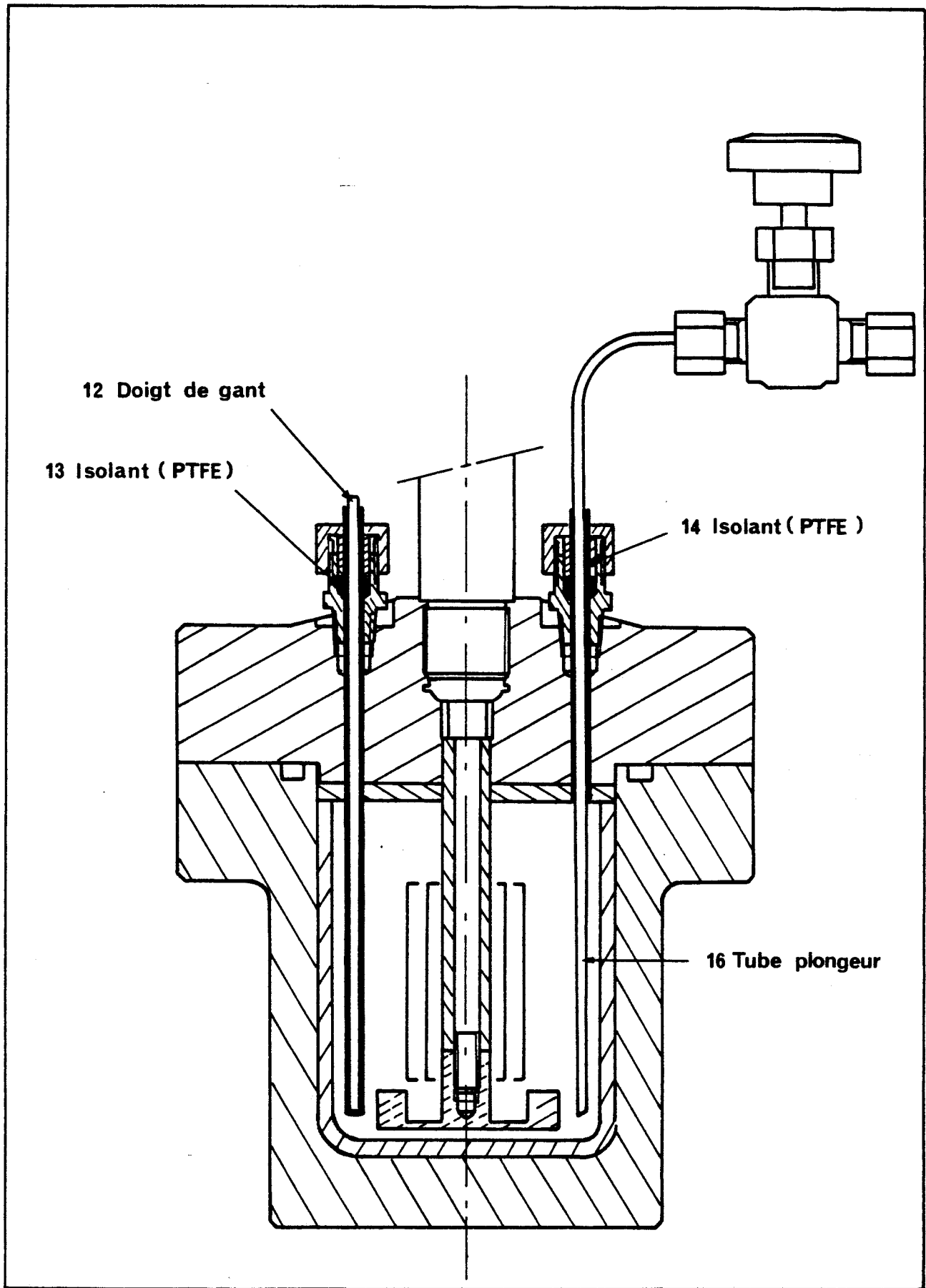
Bride vue de dessus. Echelle 1/1,43



*FIGURE 13 : Autoclave électrochimique sous pression SOTELEM (0,35l/250bars/200°C)  
Coupe AA. Echelle 1/2,63*



*FIGURE 14 : Autoclave électrochimique sous pression SOTELEM (0,35l/250bars/200°C)  
Coupe BB. Echelle 1/1,37*



*FIGURE 15 : Autoclave électrochimique sous pression SOTELEM (0,35l/250bars/200°C)  
Coupe CC. Echelle 1/1,37*

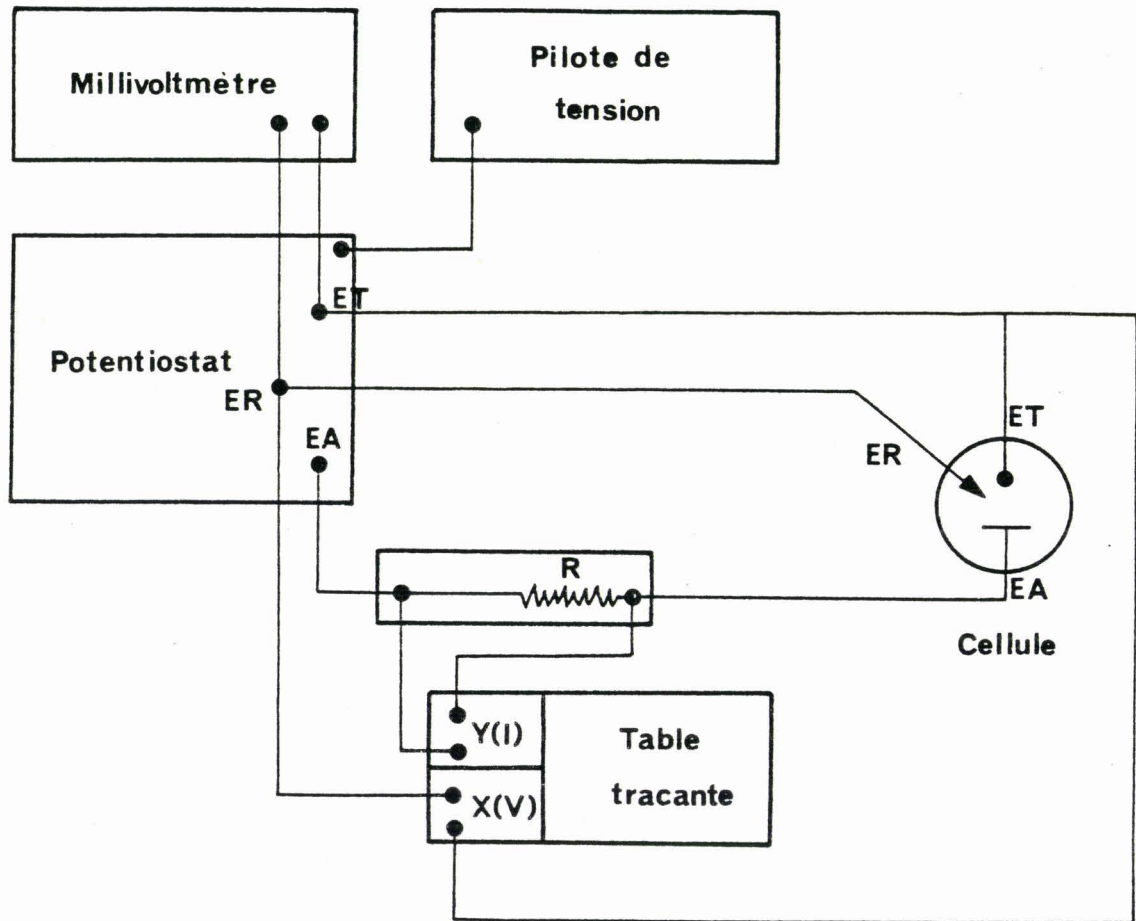


FIGURE 16.: Synoptique du montage utilisé en voltampérométrie cyclique

- un doigt de gant ;
- un piquage vers éclateur, vanne et manomètre ;
- un filetage pour agitation magnétique.

Tous les passages dans la bride sont rigoureusement isolés de la masse par des joints teflon. L'intérieur de la cuve et du couvercle, les pales et l'axe d'agitation sont également chemisés en PTFE. L'étanchéité entre bride et cuve est assurée par un joint en viton et un serrage par huit boulons. Le chauffage du réacteur est effectué par un four électrique.

#### 5.4. - CELLULE DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE.

Dans le cas d'une étude de voltampérométrie cyclique approfondie, il nous faut toujours dans un montage à 3 électrodes (figure 16) choisir les mêmes électrodes que pour une cellule de polarographie (§ 5.1.1)

Nous ne voulions toutefois pas entreprendre de telles études. L'intérêt de la technique se limitait pour nous à mieux suivre l'évolution de la coulométrie. En utilisant donc les mêmes électrodes que celles de l'électrolyse nous pouvons visualiser sur notre enregistreur X,Y des phénomènes inobservables dans un réacteur en acier, cela très rapidement, sans aucune difficulté et sans perturber le milieu réactionnel.

Nous constatons en particulier :

- la disparition de la vague de réduction du produit à électrolyser ;
- l'apparition de la ou des vagues d'oxydation du produit électrolysé.

Les vitesses de balayage retenues étaient comprises entre 50 et 500 m Volt/seconde.

#### Remarque :

Ultérieurement, il serait particulièrement intéressant d'utiliser la cellule sous pression (figure 13) pour effectuer des mesures voltampérométriques plus précises. Il faudra pour se faire adapter (par exemple) l'ouverture "introduction solide" (figure 12) au passage d'une électrode tournante.

Les avantages résident dans les faits suivants :

- plus la surface de l'électrode est faible et plus l'appauvrissement de la solution autour de celle-ci est rapide, d'où l'obtention facile de paliers de diffusion.

- l'utilisation pendant la voltampérométrie et pendant l'électrolyse de deux surfaces d'électrode différentes limite énormément le risque de contamination de l'électrode tournante par des substances susceptibles de se déposer sur la grille de platine. L'intensité du courant est alors indépendante du temps d'électrolyse.

- au cours d'une voltampérométrie, de très faibles quantités de substances électroactives sont électrolysées. De ce fait, il n'y a pratiquement pas de variation de concentration de la substance à étudier et après plusieurs tracés, les courbes demeurent identiques.

- les valeurs des potentiels de demi-vague et des potentiels des paliers de diffusion seront déterminées dans les conditions mêmes où se feront les études.

## 6. - CONDITIONS OPERATOIRES DES ETUDES ELECTROCHIMIQUES SANS SUIVI DE CATALYSE.

La solution d'étude, composé du solvant, de l'électrolyte support du précurseur catalytique est préparée dans un tube de Schlenk à l'abri de l'air. Le volume désiré est ensuite introduit dans la cellule électrochimique soit par transfert à l'aide d'un tube en inox, soit à la seringue. L'enceinte réactionnelle est alors thermostatée à 20°C. Avant toute polarisation la solution est dégazée pendant au moins 15 minutes avec de l'azote sec ou avec le réactif gazeux souhaité. Pendant les analyses, une légère surpression est maintenue dans la cellule.

## 7. - LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

### 7.1. - LE MATERIEL ELECTROCHIMIQUE.

Les études polarographiques ont été effectuées à l'aide d'un polarographe TACUSSEL PRG5.

En coulométrie, nous nous sommes servis de l'ensemble de mesure suivant :

- d'un potentiostat TACUSSEL PRT 100-1 X
- d'un millivoltmètre TACUSSEL ARIES 20000
- d'un enregistreur TACUSSEL EPL2 et tiroir TI 20G ou TILOG 101
- d'un intégrateur TACUSSEL IG 6N

Pour la voltamétrie cyclique, nous avons utilisé l'appareillage suivant :

- potentiostat TACUSSEL PRT 100-1 X avec tiroir TP-PRT TACUSSEL
- millivoltmètre TACUSSEL ARIES 20000
- enregistreur X-Y avec base de temps SEFRAM

## 7.2. - LE MATERIEL D'ANALYSE. SPECTRES.

### 7.2.1. - RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

. du phosphore 31 ont été tirés sur un appareil BRUCKER WP 60 (fréquence 24,28 MHz) avec accumulation. Deux types de solvant ont été choisis :  $C_6D_6$  -  $C_6H_6$  (50-50);  $CH_2Cl_2$  -  $CD_2Cl_2$  (50-50). Le deutérium sert de lock interne. Les solutions sont préparées sous azote avec des solvants dégazés puis chargés d'azote.

La référence externe est de l'acide orthophosphorique à 85 %. Conventionnellement, nous prendrons les valeurs des glissements positives pour des signaux se trouvant du côté des champs faibles par rapport à la référence.

. du proton ont été tirés sur un appareil HITACHI - PERKIN - ELMER A 24 B (60 MHz) en onde continue (CW) pour les produits dont la solubilité est suffisante dans les solvants deutérés usuels (tube  $\varnothing$  5 mm) type  $(CD_3)_2CO$ ,  $C_6D_6$ . Dans le cas contraire, ils ont été tirés sur l'appareil BRUCKER WP 60 à transformer de Fourier évoqué précédemment. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne.

L'intensité intégrée de l'aire des signaux est indiquée après la position des signaux. Les lettres s, d, t, signifient respectivement singulet, doublet, triplet etc...



### 7.2.2. - SPECTRE INFRA ROUGE.

Les spectres Infra rouge ont été tirés sur un appareil BECKMAN IR 12 ou sur un PERKIN ELMER modèle 457. Les solides sont mis en oeuvre sous forme de pastilles avec du CsI. Pour les liquides nous avons utilisé un film de produit entre deux lames de ce sel. Les déplacements sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.3. - SPECTROSCOPIE DE MASSE.

Les spectres de masse ont été tirés sur un appareil RIBERMAG R 10.10 associé au système informatique RIBER 400 et couplé avec un chromatographe GIRDEL en phase vapeur. Les conditions d'analyses chromatographiques sont celles que nous utilisons pour le suivi des manipulations catalytiques.

### 7.3. - LE MATERIEL D'ANALYSE GPC.

Les analyses des hydrocarbures sont effectuées par chromatographie phase gaz, sur un chromatographe GIRDEL (type 75 FS 2 et type 3000) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Chaque analyseur est relié à un calculateur intégrateur LTT type ICAP 10, et à un enregistreur SEFRAM.

## 8. - MISE EN OEUVRE DES REACTIONS CATALYTIQUES.

### 8.1. - DIMERISATION OU TELOMERISATION DU BUTADIENE A L'AIDE DE COMPLEXE DU PALLADIUM.

#### 8.1.1. - PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

##### Etudes chimiques :

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

- l'autoclave chimique est dégazé et rempli d'azote, deux à trois fois puis refroidit à  $(-30^{\circ}\text{C})$

- dans un tube de Schlenk, on introduit sous flux d'azote et dans l'ordre suivant :

- \* le catalyseur (97 mg,  $8,31 \cdot 10^{-5}$  mole)
- \* le solvant ( $77 \text{ cm}^3$ , 1,9 mole)
- \*  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,74 \cdot 10^{-4}$  mole)

On laisse réagir l'oxydant pendant deux heures puis on purge à l'azote par bullage pendant 45 minutes. On ajoute ensuite l'étalon interne, le mesitylène ( $2,68 \text{ g}$   $2,23 \cdot 10^{-2}$  mole). Enfin lorsque le solvant le permet, on refroidit le tube de Schlenk vers ( $-15^\circ\text{C}$ ) à l'aide d'un mélange eau + nitrate d'ammonium (1/1).

- sous flux de gaz inerte, la suspension est introduite dans l'autoclave à l'aide d'une seringue. Le butadiène est alors ajouté ( $\text{Pd} \approx 3500$ ). Le bain thermostatique est ensuite raccordé et l'agitation magnétique lancée.

#### Etudes électrochimiques :

Dans le but de chercher un optimum d'activité, trois modes opératoires différents ont été utilisés. Dans une 1ère phase, l'espèce active est générée et testée dans la cellule coulométrique en verre, à pression atmosphérique et à température ambiante. Dans une 2ème phase, le catalyseur préparé dans cette même cellule est transféré dans l'autoclave chimique et testé à  $80^\circ\text{C}$ . Dans une 3ème phase, le précurseur catalytique est directement réduit dans la cellule coulométrique sous pression.

#### Mode opératoire n°1 :

- dissolution du catalyseur : dans un tube de Schlenk, on introduit successivement sous flux d'azote le catalyseur ( $\text{cc} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  mole/l), le solvant (60 à 100 cc). La durée de dissolution (une minute à douze heures) est fonction de la nature du solvant retenu.

- préparation du milieu réactionnel : après mise en place de la cellule coulométrique à potentiel imposé, à pression atmosphérique, les électrodes (anode et cathode) sont centrées et maintenues en position haute. L'enceinte réactionnelle est ensuite dégazée et remplie d'azote. Sous flux de gaz inerte, on y introduit  $30 \text{ cm}^3$  de la solution précédente. Le réacteur est raccordé à un bain thermostaté ( $20^\circ\text{C}$ ). L'agitation y est assurée magnétiquement. Si la réduction est effectuée en présence de diène, on laisse ensuite buller celui-ci pendant une heure environ. L'étalon interne est alors injecté, les

électrodes concentriques plongées dans la solution, puis après 15 minutes environ, le ligand choisi est introduit. L'électrode de référence est placée au voisinage de la face externe de la cathode.

- réduction : lancée deux minutes après l'introduction du coordinaat, nous suivons la réduction par l'enregistrement de l'intensité du courant en fonction du temps et celui de la quantité d'électricité.

- test catalytique : la réduction une fois terminée, on laisse buller le butadiène tout en continuant de suivre l'évolution des produits réactionnels au cours du temps.

Mode opératoire n°2 :

- dissolution du catalyseur, préparation du milieu réactionnel, réduction sont ici identiques.

- seul le test catalytique est modifié : un autoclave chimique est dégazé puis rempli d'azote deux à trois fois. La solution réduite est alors transférée sous courant de gaz inerte. Puis l'autoclave est refroidi à (-30°C). Le butadiène peut alors être introduit grâce à une bombe à gaz (Ni/Pd environ 1500). Le bain thermostaté est ensuite raccordé (80°C) et l'agitation magnétique lancée.

Mode opératoire n°3 :

- la dissolution du précurseur catalytique est identique au mode 1 ou au mode 2.

- préparation du milieu réactionnel : un autoclave électrochimique sous pression (pseudo électrode de référence Ag solide) est dégazé puis rempli d'azote deux à trois fois. Sous flux de gaz inerte la solution précédente y est transférée. L'autoclave est raccordé à un bain thermostaté (20°C). L'agitation y est assurée magnétiquement. Si la réduction est effectuée en présence de diène, on laisse ensuite buller celui-ci pendant une heure environ. L'étalon interne est alors injecté, le ligand choisi introduit.

- la réduction est suivie de façon analogue aux deux autres modes opératoires

- test catalytique : une fois isolé, l'autoclave est refroidi (-30°C). Le butadiène est alors introduit grâce à une bombe à gaz. Le bain thermostaté (80°C) est ensuite raccordé et l'agitation magnétique lancée.

Certains additifs (CO<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) ont pu être introduits dans le milieu réactionnel soit avant, soit après la réduction.

### 8.1.2. - ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION.

Des prises périodiques d'échantillons de la phase liquide sont effectuées en cours de réaction et analysées par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe GIRDEL type 3000 ou 75 FS 2).

La nature du solvant et des produits formés conditionnent le choix de la colonne chromatographique ainsi que le déroulement de l'analyse (Tableau 3).

Nature du solvant	T°C Injecteur	T°C détect.	T°C four 1er palier	durée du 1er palier en mn	vitesse de programmation de température en °C/mn	T°C four 2ème palier	Durée du 2ème palier en mn
(1) Alcool seul	200	200	100	/	/	/	/
(1) Alcool + Toluène	200	200	60	10	30	100	12
(1) Alcool + DMSO	250	250	100	12	30	130	10
(2) DMF	250	250	140	/	/	/	/

- avec
- 1) Colonne capillaire PPG de 50 m
  - 2) Colonne capillaire Carbowax de 50 m
  - 3) - gaz vecteur azote, pression d'entrée 1 bar
    - débit gazeux dans la colonne 2 cc/min avec diviseur d'entrée sur 100
    - quantité injectée 0,1 à 0,5 µl

TABLEAU 3 : Conditions d'analyses chromatographiques pour les produits issus de la dimérisation et de la télomérisation du butadiène

Le mésithylène (ou triméthyl benzène) sert d'étalon interne.

Dimères et télomères (butadiène-méthanol) ont fait l'objet de synthèses qui nous ont conduit aux produits purs. A l'aide de ces derniers nous avons évalué la réponse du chromatographe. En effet, on admet en général qu'en détection par ionisation de flamme, la réponse de chaque constituant d'un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire et à son nombre d'atome de carbone. On peut alors écrire :

avec  $S_i$  : surface de réponse du composé  $i$

$F_i$  : facteur de réponse absolu du composé  $i$

$$S_i = F_i \frac{n_i}{\sum n_i} x_i$$

$\frac{n_i}{\sum n_i}$  : fraction molaire du composé  $i$

$x_i$  : nombre d'atome de carbone du composé  $i$

Par suite, E désignant l'étalon interne, nous avons :

$$\textcircled{1} \quad \frac{n_i}{n_E} = \frac{S_i \cdot F_E \cdot x_E}{S_E \cdot F_i \cdot x_i} = f_i \frac{S_i}{S_E}$$

$f_i$  est le facteur relatif de correction spécifique molaire. Si,  $m_i$  désigne la masse du composé  $i$ , et  $M_i$  sa masse molaire,  $\textcircled{1}$  peut également s'écrire :

$$\frac{m_i}{m_E} = \frac{M_i \cdot F_E \cdot x_E}{M_E \cdot F_i \cdot x_i} = g_i \frac{S_i}{S_E}$$

$g_i$  est alors le facteur relatif de correction spécifique massique.

Les tracés de  $\frac{m_i}{m_E}$  en fonction de  $\frac{S_i}{S_E}$  permettent d'atteindre les valeurs de  $g_i$ .

Nous les avons regroupés dans le tableau 4 :

Composés	VCH	Octatriène 1, 3, 7	Méthoxy 3 octadiène 1,7	Cis méthoxy 1 octadiène 2,7	Trans Méthoxy 1 octadiène 2,7
Facteur de réponse relatif de correction massique	0,99 (1)	1,01 (1)	1,67	1,34	1,32

avec : (1) on suppose dans ce cas que  $F_E/F_i$  est égal à 1.

(2) étalon interne mésithylène.

## 8.2. - DIMERISATION DE L'ETHYLENE DU PROPYLENE OU DU BUTENE 1, A L'AIDE DE COMPLEXE DU NICKEL.

### 8.2.1. - PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

#### Etudes électrochimiques.

Sauf cas particulier que nous reprendrons en détail lors de l'analyse des résultats, le protocole suivant est retenu :

- préparation de la solution catalytique : on introduit par double pesée  $5.10^{-4}$  mole de catalyseur (327 mg dans le cas de  $NiCl_2(P\phi_3)_2$ ) dans un tube de Schlenk de 150-200  $cm^3$  ; quand il est utilisé le sel de fond est alors ajouté ( $NBu_4 ClO_4$   $5.10^{-3}$  mole soit 1,7 g). A l'aide d'une seringue 100  $cm^3$  de solvant (CP) servent à dissoudre les sels mis en oeuvre. Le ou les étalons internes sont alors incorporés au mélange ( $5.10^{-2}$  mole soit pour le pentane 3,6 g ou pour l'hexane 4,3 g) homogénéisé grâce à un barreau magnétique et à une agitation correspondante.

- préparation de l'autoclave électrochimique équipé du pont électrolytique SOTELEM : après avoir mis en place grille de platine et anode soluble le réacteur est fermé et plusieurs vide-azote sont effectués rapidement. Sous atmosphère inerte, la solution préparée précédemment est transférée dans l'enceinte réactionnelle au moyen d'une tubulure fine d'acier inox. L'agitation est mise en route en position lente (2/10) et la température maintenue à 20°C à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule électrochimique est ensuite gonflée avec le réactif gazeux à la pression d'utilisation (en général 10 b). Le contact entre réactif et précurseur catalytique reste effectif au moins une heure avant le début de la réduction. Pendant cette période, le pont électrolytique entre en fonction. Au niveau de la mèche, un débit minimal de sortie de solution est ajusté.

- réduction : l'électrode de référence est positionnée les jonctions électriques mises en place et le potentiel imposé choisi ( $V_c = -850$  mV par rapport à  $Ag/AgCl/Cl^-$  saturé en KCl. Le temps zéro correspond au départ de la réduction. Comme à pression atmosphérique, nous la suivons par enregistrement de l'intensité du courant de même que par le décompte du cumul de la quantité de courant correspondante.

- test catalytique : après arrêt de la réduction, la température du milieu est amenée le plus rapidement possible à celle désirée. L'agitation est rendue énergique (6/10). Les prises liquides et gazeuses permettent de suivre l'évolution de la réaction lorsque les milieux sont homogènes.

Etudes chimiques : "Blanc".

Le mode opératoire retenu dans ce cas est strictement identique à celui de l'étude électrochimique. La réduction n'a toutefois pas lieu.

8.2.2. - ANALYSES DES PRODUITS DE LA REACTION.

Le carbonate de propylène est un solvant où les oléfines sont très peu solubles. Il apparaît donc très rapidement un système triphasique :

- solvant saturé,
- oléfines liquides,
- oléfines gazeuses.

Dans le cas des hydrocarbures en C<sub>6</sub> et plus, obtenus à partir du propylène, nous avons introduit l'hexane comme étalon interne (n<sub>1</sub> mole). Faisant partie de la même famille de composés sa solubilité dans le solvant et sa volatilité sont voisines de celles des hydrocarbures dont on veut déterminer la quantité et dont on peut s'attendre à ce qu'ils se répartissent de façon comparable entre les différentes phases. Ceci nous permet de suivre, à partir de prélèvement d'échantillons gazeux, l'évolution de la réaction sans pour autant la perturber. Toutefois, en fin de manipulation, après refroidissement du réacteur vers 0°C, nous avons déterminé l'activité globale du catalyseur de la manière suivante :

- ouverture de l'autoclave et transfert dans une ampoule à décanter,
- séparation des deux phases et analyse par GPC de chacune d'entre elles. La relation (1) donne dans ce cas deux équations :

$$\sum_i n_i = n_{E_i} \frac{\sum_i f_i S_i}{S_{E_i}}$$

$$\sum_j n_j = n_{E_j} \frac{\sum_j f_j S_j}{S_{E_j}}$$

avec - i, j substrats se trouvant respectivement dans la phase hydrocarbure et CP

- n le nombre de mole

- S la surface de réponse

- f le facteur relatif de correction spécifique molaire.

La relation suivante est de plus vérifiée :

$$n_1 = n_{E_i} + n_{E_j}$$

- dans la phase hydrocarbure, on rajoute une quantité déterminée d'hexane ( $n_2$  mole) puis on refait une analyse CPG. Nous avons alors :

$$\sum_k n_k = n_{E_k} \frac{\sum_k f_k S_k}{S_{E_k}}$$

et

$$n_{E_k} = n_2 + n_{E_i}$$

Si l'ajout d'hexane est effectué dans le CP, il est nécessaire d'ajouter de l'acétone pour conserver une seule phase.

La confrontation de ces trois analyses permet de remonter au calcul de l'activité. Le système de 5 équations et 6 inconnues doit pour cela être complété par :

$$\sum_i n_i = \sum_k n_k$$

Cette dernière égalité est basée sur le fait que le nombre de moles de dimère et telomère formé est le même avant et après la 2ème introduction d'étalon interne.



La résolution du système d'équation conduit à  $n_{E_i}$  puis à  $n_{E_j}$ ,

$$n_{E_i} = \frac{n_2 \cdot S_{E_i} \cdot (\sum_k f_k S_k)}{S_{E_k} \cdot (\sum_i f_i S_i) - S_{E_i} \cdot (\sum_k f_k S_k)}$$

$$n_{E_j} = n_1 - n_{E_i}$$

et enfin à  $(\sum_i n_i + \sum_j n_j)$  qui représente le nombre total de mole de dimère et télomère.

Dans le cas des hydrocarbures en  $C_4$ , des prélèvements périodiques de la phase gaz analysés par CPG permettent de suivre l'évolution de la réaction, le pentane étant utilisé comme étalon interne.

L'identification des différents composés a été effectuée d'une part, par le repérage des temps de rétention des composés purs et d'autre part par la méthode des ajouts.

### 8.3. - DEFINITIONS.

On définit le taux de conversion par le rapport entre le nombre de moles de monomère transformées sur le nombre de moles de monomère initiales.

Quant au "nombre de rotation" (NR) c'est le nombre de moles de monomère transformées par mole de catalyseur, la "vitesse de rotation" étant le rapport entre le "nombre de rotation" et le temps.

$$\tau = \frac{\text{moles de monomère transformées}}{\text{moles de monomère initiales}}$$

$$NR = \frac{\text{moles de monomère transformées}}{\text{moles de catalyseur}}$$

$$VR = \frac{NR}{\text{temps}} \quad (h-1)$$

La sélectivité est quant à elle définie par :

$$S_i = \frac{\text{nombre de moles de monomère transformées en composé } i}{\text{nombre de moles de monomère transformées}}$$

En électrochimie, nous utiliserons le rendement électrochimique réel défini par :

$$\text{R.E.R.} = \frac{\text{nombre de coulombs passés dans la solution}}{\text{nombre réel et initial de moles de catalyseur. 96500}}$$

## 9. - IDENTIFICATION DE COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION ET DE SUBSTRATS.

### 9.1. - LES CATALYSEURS

#### 9.1.1. - IR DE PdCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

La raie de PdCl<sub>2</sub> (345 ± 5 cm<sup>-1</sup>) n'est pas présente ( <sup>39</sup> ). Il apparaît par contre une raie à 362 ± 5 cm<sup>-1</sup> caractéristique du complexe PdCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( <sup>40</sup> ). Les raies de triphénylphosphine ( <sup>41</sup> ) sont également identifiables avec toutefois des variations pour leur intensité par rapport au spectre de la phosphine pure, en particulier, sur les raies à 1590, 1070 et 1030 cm<sup>-1</sup>.

Dans le DMSO, en présence d'un excès de phosphine (PØ<sub>3</sub>/Pd = 10), PdCl<sub>2</sub> solvaté sous la forme PdCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> est transformé en PdCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> insoluble à la concentration de 10<sup>-2</sup> mole/l.

#### 9.1.2. - IR DE Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Après purification du produit synthétisé, nous l'avons identifié par comparaison d'une part aux spectres des ligands purs (PØ<sub>3</sub> et anhydride maléique) et d'autre part à celui de Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

##### a) spectre de l'anhydride

Il est difficile de comparer les différents résultats de la littérature concernant ce composé. En effet, les mesures ont très souvent été effectuées dans des états physiques différents (solide, milieu fondu, etc...), ( <sup>42</sup> ).

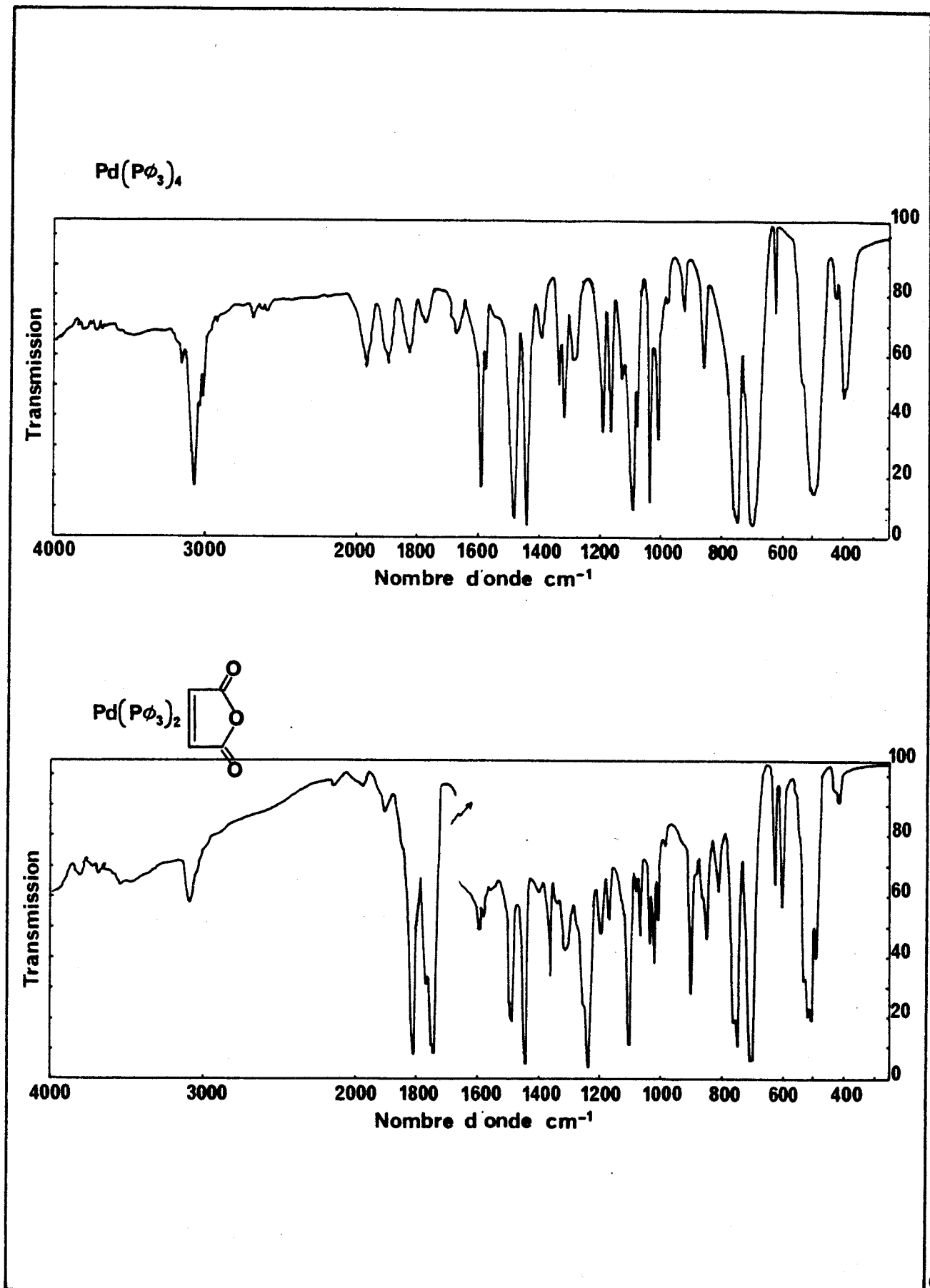
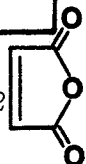


FIGURE 17 ET 18 : Spectre infra-rouge de référence de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$  et de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2$



Nous retiendrons toutefois 2 points :

- il est aisé de reconnaître l'anhydride par les deux bandes d'absorption dues au groupement carbonyle. Elles apparaissent sur le produit pur à 1848 et 1790  $\text{cm}^{-1}$ .

- bien que d'autres composés absorbent dans la zone 1210 - 1310, les anhydrides cycliques y présentent de fortes bandes d'absorptions dues aux vibrations C-O-C.

b) Spectre de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$

Le spectre de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$  est strictement superposable à celui de  $\text{P}\phi_3$  pur. Nous mettons toutefois en évidence quelques petites différences de profil au niveau des bandes, dans la zone 2000-1650  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques du type de substitution du noyau aromatique. De plus, une bande à 400  $\text{cm}^{-1}$  apparaît et semble donc caractériser ce complexe de  $\text{Pd}^0$ ; elle doit très certainement être attribuée à la vibration  $\nu(\text{Pd-P})$ .

c) Spectre à identifier

Nous retrouvons les bandes de  $\text{P}\phi_3$  avec toutefois une intensité bien entendue plus faible (3080/1590/1480/1440/740/690/510/500/490  $\text{cm}^{-1}$ ). Il en va de même pour la bande que nous avons attribué à la vibration Pd-P (400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Il apparaît des vibrations dues à la présence du ligand anhydride essentiellement à

$$\nu(\text{C=O}) : 1730 \text{ et } 1800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-O-C}) : 1225 \text{ cm}^{-1}$$

et sans les caractériser à 1350/1055/1010/890/835/800. Il faut remarquer que les deux bandes  $\nu(\text{C=O})$  se sont déplacées vers de plus faibles nombres d'ondes, d'environ 50  $\text{cm}^{-1}$ . La complexation a un effet identique à la conjugaison des liaisons  $(-\text{C}=\text{C}-)$  et  $(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-)$ .

Le spectre du produit à identifier se superpose parfaitement à celui de référence (figure 18).

9.1.3. - SPECTRE RMN (H) de Pd(P $\phi_3$ )<sub>2</sub>



Dans le tableau ci-dessous apparaissent les résultats obtenus au cours de notre étude en regard de ceux présents dans la littérature.

Nature du produit	Cette étude Référence TMS(ppm) Solvant CD <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> 0	Littérature Référence TMS(ppm) Solvant
	7,3	Dans CDCl <sub>3</sub> : 7,1 (43)
Pd(P $\phi_3$ ) <sub>2</sub>	7,39 / 7,34 / 7,30	Dans CDCl <sub>3</sub> : 7,0 - 7,5 (44)
		Dans C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> : multiplet non résolu oH : 7,41 (45) m,pH : 7,08
Pd(P $\phi_3$ ) <sub>4</sub>	très peu soluble	Dans C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> : multiplet non résolu H : 7,45 (45) mpH : 6,96
Pd(P $\phi_3$ ) <sub>2</sub>	7,35 / 7,28	

TABLEAU 5 : RMN (H) de ligands et de complexes du palladium.

9.1.4. - <sup>31</sup>P DES COMPLEXES DU PALLADIUM.

Au cours du rappel bibliographique nous avons vu qu'avec les complexes de la triphénylphosphine nous avons en solution :

- en l'absence d'oxygène (46-47) Pd(P $\phi_3$ )<sub>4</sub> et Pd(P $\phi_3$ )<sub>3</sub> alors que Pd(P $\phi_3$ )<sub>2</sub> n'est pas stable même à basse température

- en présence d'oxygène (48, 49, 50) Pd(P $\phi_3$ )<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui a tendance à se décomposer vers 20°C suivant



Solvant	Nature de l'espèce introduite	<sup>31</sup> P Déplacement chimique (avec intensité relative)		Caractérisation
		Cette étude	Littérature	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (50%)	Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> - départ jaune - après 1 nuit jaune - brun	20,06 (92 %)	22,6 (PdL <sub>4</sub> ) 18,4 (PdL <sub>3</sub> )	Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>  Pd(PØ <sub>3</sub> )O <sub>2</sub>
		28,44 ( 8 %)		
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (50%)	Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> marron	28,82 (95 %)		Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  OPØ <sub>3</sub> ou bruit de fond
		34,45 ( 5 %)		
	PØ <sub>3</sub> incolore	- 3,8 (100 %)	- 8 ( 52 )	PØ <sub>3</sub>
		- 3,8		PØ <sub>3</sub>
	PØ <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> incolore	29,92	+ 24,9 ( 51 ) +59,8 suivant solvant	O(PØ <sub>3</sub> )
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (50%)	Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> - départ jaune citron	20,13 ( 91 %)	22,6 (PdL <sub>4</sub> ) 18,4 (PdL <sub>3</sub> )	Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	- après 1 nuit, idem mais un peu plus foncé	24,24 ( 9 %)		Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (50%)	Pd(PØ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - départ brun rouge - après 1 nuit précipité brun rouge	24,78 (100 %)		Pd(PØ <sub>3</sub> )O <sub>2</sub>

TABLEAU 6 : <sup>31</sup>P des complexes du palladium.

En présence d'eau oxygénée, nous confirmons ici (tableau 6) la formation à partir de Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ou Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>3</sub> de Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La décomposition thermique de ce complexe oxygéné, si elle a lieu, se passe très certainement au dessus de 40°C (température de la sonde) car nous n'avons pas observé de formation de palladium métallique du moins dans les deux solvants considérés.

### 9.1.5. - IR du Ni Cl<sub>2</sub> (PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Après purification du complexe synthétisé nous l'avons identifié par comparaison entre nos résultats spectroscopiques et ceux publiés ( <sup>53</sup> ).

Les vibrations métal chlore laissent apparaître des bandes à 342 et 305 cm<sup>-1</sup> ( <sup>54</sup> ).

Les vibrations caractéristiques de la liaison P-Ph ( <sup>55</sup> ) se retrouvent ici aussi comme pour PdCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans les deux zones 1450 à 1425 cm<sup>-1</sup> et 1010 à 990 cm<sup>-1</sup> respectivement à 1434 cm<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>-1</sup>.

### 9.2. - LES SUBSTRATS.

Par spectroscopie de masse IR et RMN il est possible d'établir la structure des dimères ou oligomères synthétisés.

#### 9.2.1. - LE TRIENE.

##### 9.2.1.1. - Synthèse.

*Nous avons retenu le procédé suivant ( <sup>56</sup> ) :*

*Dans un autoclave, on introduit 2,10 mg de Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> anhydride maléique (2,86 10<sup>-4</sup> mole) dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ; on ajoute 15,4 g de butadiène (0,285 mole). On chauffe à 115°C sous agitation pendant 7 heures.*

*En fin de réaction, le chromatogramme révèle la présence quasi unique de triène (Rdt = 85 %) qui est par la suite séparé du solvant par distillation fractionnée.*

##### 9.2.1.2. - Identification.

RMN (référence TMS, ppm) et IR mettent en évidence certains groupements :

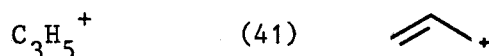
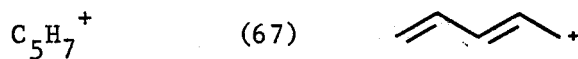
RMN : 1,9 < δ < 2,4 , m, 4H, (=C-CH<sub>2</sub>-) ; 4,7 < δ < 5,7, m, 4H (CH<sub>2</sub>=) ; 5,3 < δ < 6,9 , m, 4H , (=CH)

IR :  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  (3070, 1010, 1000, 920) ;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  trans (955) ;  
 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  (1595, 1605) ;  $\text{C}=\text{C}$  non conjuguée (1656, 1640)

Les spectres de masse ont quant à eux donné les résultats suivants :

. ionisation par impact d'électrons

Le pic parent est présent à 108 ( $\text{C}_8\text{H}_{12}^+$ ). Le spectre est ensuite dominé par deux ions :



conformément au fait que les doubles liaisons favorisent les coupures du type allylique en donnant naissance aux carbocations allyliques, stabilisés par résonnance.

. ionisation chimique (méthane et isobutane)

Dans le spectre à 109 (M+1) et 107 (M-1) sont présents les pics quasi moléculaires. Visiblement l'ion (M+1) est plus stable que l'ion parent, vérifiant ainsi la règle générale.  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  (67) reste toutefois l'ion majoritaire.

### 9.2.2. - LES METHOXY OCTADIENES

#### 9.2.2.1. - Synthèse.

Elle est effectuée conformément au protocole expérimental décrit dans le §8.1.1. sans toutefois ajouter d'étalon interne. Le mélange obtenu subit ensuite une distillation fractionnée. On élimine dans une première fraction, vers 100mm de mercure environ, les légers (triène, VCH,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Sous 10 mm de mercure est récupérée une deuxième fraction (mélange d'éthers). La queue de distillation conduit aux 1 méthoxyoctadiène (cis 3,5 % trans 96,4 %).

La deuxième fraction est retraitée en chromatographie préparative en phase gazeuse (Aérogaph A 700, colonne Réoplex de 3 m x 3/8", T = 100°C, gaz vecteur hydrogène = 150  $\text{cm}^3/\text{mm}$ ) qui permet de recueillir le 3 méthoxyoctadiène à 96 % de pureté.



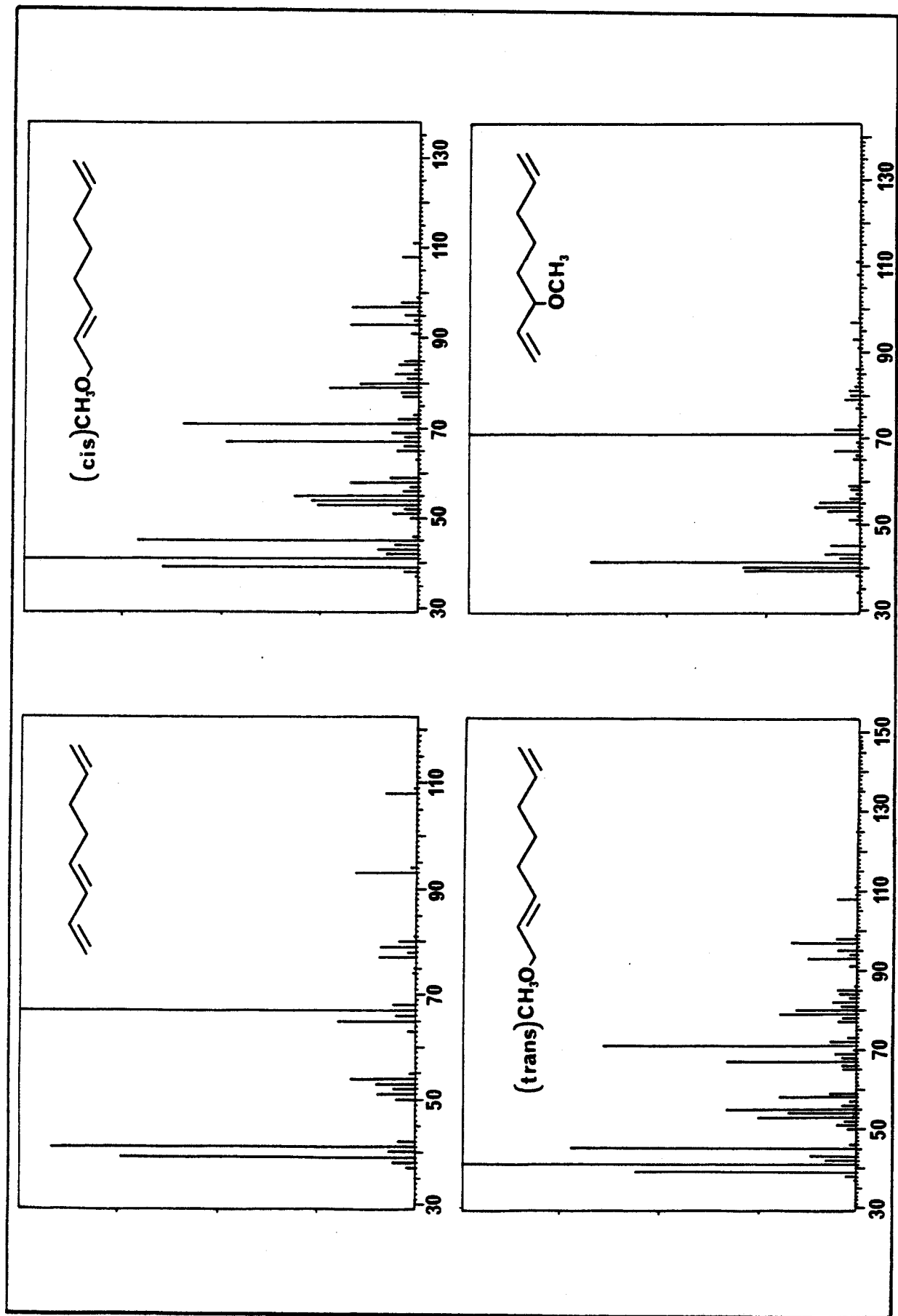


FIGURE 19 : Spectre de masse (Ionisation par impact d'électrons) de l'octatriène 1,3,7, du méthoxy 1 octadiène 2,7 cis, du méthoxy 1 octadiène 2,7 trans, du méthoxy 3 octadiène 1,7

### 9.2.2.2. - Identification.

Les spectres IR, RMN (ppm, référence interne TMS) sont ici aussi en accord avec les données de la littérature<sup>(57)</sup>. Ils mettent en évidence les groupes suivants :

RMN 1 méthoxyoctadiène :  $1,17 < \delta < 1,78$ , m, 2H (-CH<sub>2</sub>-) ;  
 $\delta = 2,07$ , q, 4H, (-CH<sub>2</sub>-C=C-) ;  $\delta = 3,21$ , s, 3H, (OCH<sub>3</sub>) ;  
 $\delta = 3,84$ , d, 2H (-CH<sub>2</sub>-O) ;  $4,7 < \delta < 5,23$ , m, 2H, (CH<sub>2</sub>=) ;  
 $5,2 < \delta < 6,2$ , m, 3H (-CH=)

3 méthoxyoctadiène :  $1,2 < \delta < 1,75$ , 4H, m (-CH<sub>2</sub>-) ;  
 $\delta = 2,05$ , 2H, q, (-CH<sub>2</sub>-C=C-) ;  $\delta = 3,2$ , 3H, s, (O-CH<sub>3</sub>) ;  
 $\delta = 3,51$ , 1H, q, (-CH-O) ;  $4,75 < \delta < 6,15$ , 6H, m,  
(-CH= et CH<sub>2</sub>=)

IR 1 méthoxyoctadiène : C=C non conjuguée (1680, 1650),  
-CH=CH-trans (980), -CH=CH=cis (près 640),  
-CH=CH<sub>2</sub> (3100, 1835, 1000, 920), CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> (vers 1100)

3 méthoxyoctadiène : C=C conjuguée (1655), -CH=CH<sub>2</sub>  
(3100, 1850, 1005 vers 925), CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> (vers 1090-1130)

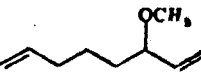
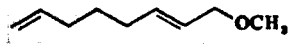
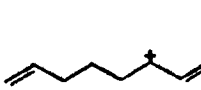

Les résultats des spectres de masse sont reportés dans le tableau 7 de même que sur la figure 19.

TABLEAU 7 : Spectres de masse des méthoxyoctadiènes

Provenance de l'ion	Formule	Masse	Structure chimique	Commentaires
Ionisation par impact d'électron	M	140	absence du pic parent	absence du pic parent
Pic parent				
	(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> )	41		(a)
	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> )	55		Les pics résultent de la conservation de la charge sur le fragment insaturé lors de chaque rupture de liaisons. Un des pics les plus importants, a le plus souvent pour origine une coupure allylique (stabilisation du carbocation formé par résonance).
	(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> )	69		
	(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup> )	85	après réarrangement	
Perte d'un CH <sub>3</sub>	(M-CH <sub>3</sub> )	125		
Rupture α des éthers	(M-OCH <sub>3</sub> )	109		C'est un des modes de fragmentation des éthers. La coupure α laisse la charge sur le fragment hydrocarbonné.
Rupture β des éthers	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> )	45	après réarrangement	Les liaisons α β d'un hétéroatome sont fréquemment rompues en laissant la charge sur le fragment contenant l'hétéroatome
	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> )	71	(a) après réarrangement	fragment qui se trouve alors stabilisé par résonance du fait de la présence d'une paire d'électron libre sur l'hétéroatome.

(a) Pic à 100%

TABLEAU 7 : Spectres de masse des méthoxyoctadiènes (suite)

Provenance de l'ion	Formule	Masse			Commentaires
<u>Ionisation par voie chimique (isobutane)</u>					
Ion quasimoléculaire	M+1	141	Présent	Présent	Sur les spectres obtenus, seuls sont pris en compte les ions ayant un intérêt fondamental. Le nombre de fragmentation est inférieure à celui observé lors de l'ionisation par impact d'électrons.
	M-1	139	Présent	Présent	
Ion parent	M	140	Présent	Présent	
Rupture α des éthers	(M - OCH <sub>3</sub> )	109	 (a)	 (a)	

(a) Pic à 100%

**III - DIMERISATION LINEAIRE ET  
TELOMERISATION DE DIOLEFINES  
A L'AIDE DE COMPLEXES DU PALLADIUM**

1. - FORMATION DE LIAISON CARBONE-CARBONE A L'AIDE DE PALLADIUM.

ETUDE DU CAS PARTICULIER DE LA DIMERISATION OU TELOMERISATION LINEAIRE  
DES DIENES CONJUGUES.

1.1. - INTRODUCTION.

De nombreux progrès ont été effectués en synthèse organique par l'entremise des métaux de transition. Parmi les complexes métalliques choisis, ceux à base de palladium occupent une position importante depuis 1960, date d'introduction du procédé WACKER (synthèse de l'acétaldéhyde à partir d'éthylène, catalysée par le complexe  $\text{Pd}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ ).

Depuis de nombreuses réactions ont fait appel à ce métal. Notre courte étude bibliographique consistera donc à faire le point sur un type d'entre elles, à savoir la formation de liaison carbone-carbone.

Nous nous sommes de plus volontairement restreints aux seules réactions de dimérisation et de télomérisation linéaire des diènes conjugués tel que le butadiène.

1.2. - COMPLEXES DE  $\text{Pd}^0$ . PREPARATION ET PRINCIPALES PROPRIETES.

1.2.1. - PREPARATION .

De nombreux complexes du  $\text{Pd}^0$  ont été préparés (phosphines, phosphites, isocyanates, etc... ). Seuls les complexes ayant pour coordinaat des phosphines nous ont préoccupés.

L'abaissement du degré d'oxydation du  $\text{Pd}^{\text{II}}$  au  $\text{Pd}^0$  est réalisé à l'aide de réducteurs tels que  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{PR}_3$  ou en faisant appel à l'électrochimie.

1.2.2. - COORDINANCE DES COMPLEXES PHOSPHINES.

Tant en solution qu'à l'état solide, le nombre de ligands fixés au métal de transition dépend de deux facteurs principaux à savoir :

- son encombrement stérique
- son pouvoir  $\sigma$  donneur fort et  $\pi$  accepteur.

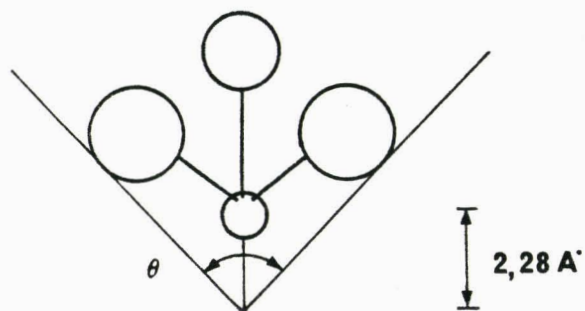


FIGURE 20 : Mesure de l'angle de cône  $\theta$  pour une phosphine symétrique.

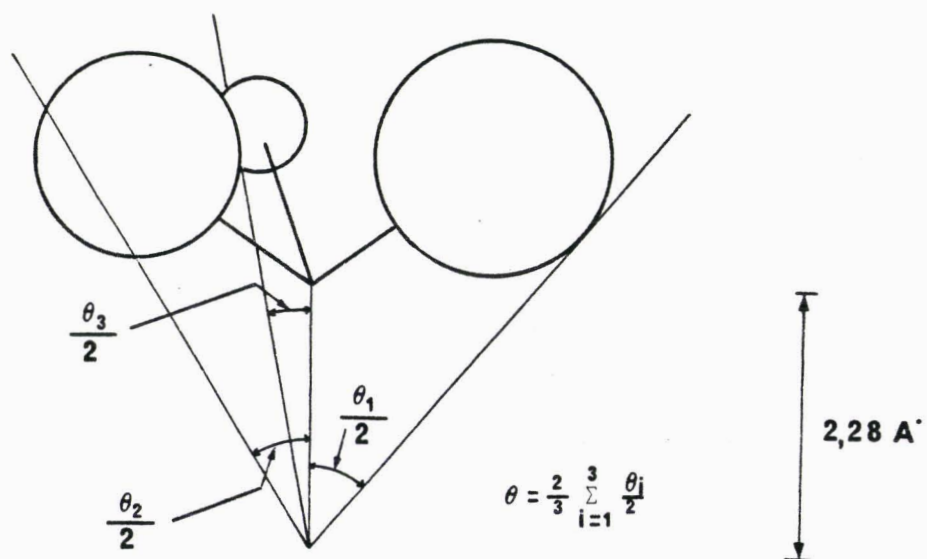


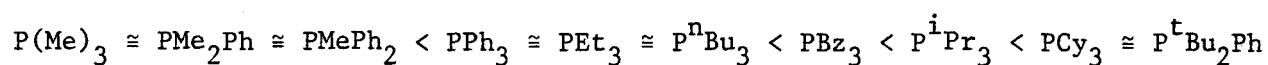
FIGURE 21 : Mesure de l'angle de cône  $\theta$  pour des phosphines non symétriques.

1.2.2.1. - L'encombrement stérique.

Des études RMN C<sup>13</sup> ( <sup>61</sup> ) ont montré qu'en solution il existe des équilibres de dissociation - association.



KURAN et MUSCO ( <sup>61</sup> ) ont classé les phosphines tertiaires de la manière suivante (de gauche à droite, la tendance à donner en solution des complexes plus insaturés augmente) :



Ce classement correspond assez bien avec l'augmentation de l'encombrement stérique des phosphines que l'on peut évaluer grâce à la valeur des angles solides ( <sup>62</sup> ) de TOLMAN (tableau 8 ). Ils sont mesurés à l'aide des modèles moléculaires (SASM) et définis dans le cas de ligand symétrique comme étant l'angle au sommet du cône qui tangente les sphères des groupements liés au phosphore, cône centré à 2,28 Å du milieu de cet atome de phosphore (figures (figures 20 et 21)).

Phosphine	PMe <sub>3</sub>	PMe <sub>2</sub> Ph	PMePh <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub> *	PEt <sub>3</sub>
Angle	118	122	136	145	132
Phosphine	PBu <sub>3</sub> <sup>n</sup>	PBz <sub>3</sub>	P <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub>	PCy <sub>3</sub>	P <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Ph
Angle	132	165	160	170	170

\*Pφ<sub>3</sub> constitue un cas particulier. En effet, Pd(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se dismute en solution pour donner Pd(Pφ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et Pd<sup>0</sup> métal.

.TABLEAU 8 : Angle de TOLMAN pour certaines phosphines tertiaires.



1.2.2.2. - Pouvoir donneur - pouvoir accepteur.

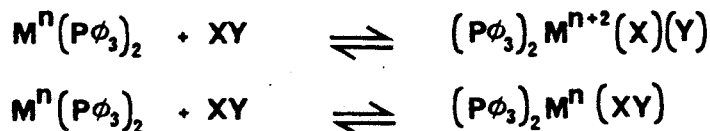
La relative stabilité des complexes  $PdL_2$  suggère que les phosphines sont des donneurs  $\sigma$  forts, mais de pauvres accepteurs  $\pi$ , si bien que la densité électronique augmente sur le métal.

Il a d'autre part été montré que le ligand considéré peut dissiper cet excès de charge par une rétrodonation  $\pi$  qui se trouve être plus importante dans les complexes trigonaux ( $PdL_3$ ) ou linéaires ( $PdL_2$ ) que dans des complexes tétraédriques ( $PdL_4$ ) (63).

Les espèces  $PdL_3$  ou  $PdL_2$  sont des précurseurs catalytiques potentiels, puisqu'à 16 et 14 électrons, elles sont insaturées.

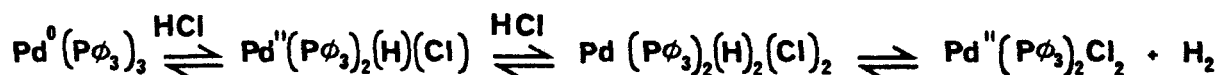
1.2.3. - PROPRIETES CHIMIQUES INTERESSANTES.

Il a été montré (64) sur des composés du type  $Pt(P\phi_3)_n$  ( $2 \leq n \leq 4$ ) isostère de  $Pd(P\phi_3)_n$  que les réactions de ces complexes débutent par une dissociation conduisant à l'espèce intermédiaire  $M(P\phi_3)_2$  (avec  $M = Pt, Pd$ ) espèce qui a ensuite la possibilité de réagir rapidement suivant l'un des deux schémas :



1.2.3.1. - Addition d'acide.

Elle suit la réaction chimique . Avec le  $Pd^0$ , nous avons probablement (64)

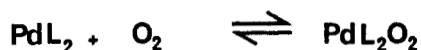


Les hydrures de  $Pd^{II}$  sont en effet instables thermiquement, et, en présence d'un excès d'acide, conduisent à l'espèce finale dihalogénée.

Toutefois, en utilisant des phosphines très encombrées, il est possible d'isoler aussi bien des mono que des dihydrures neutres ou chargés (47, 65-68).

1.2.3.2. - Réaction avec l'oxygène.

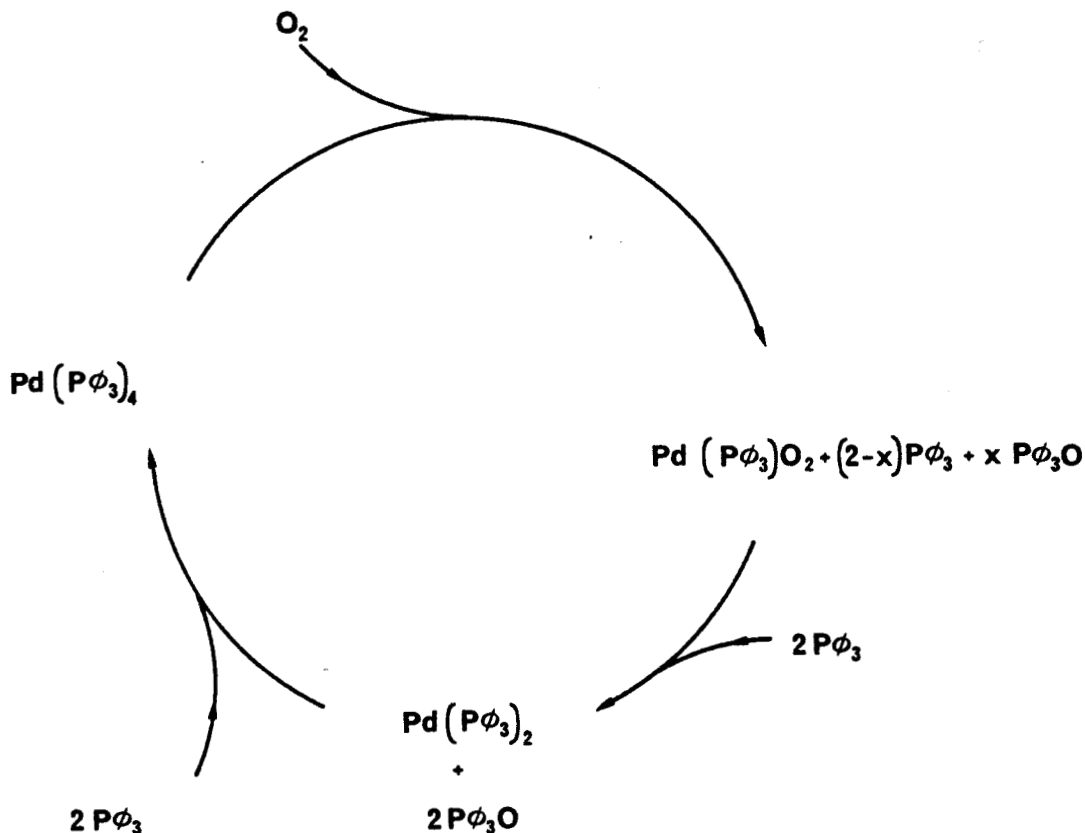
Ce type de réaction fait partie du 2<sup>ème</sup> groupe précité.  $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  ne réagit pas avec l'oxygène. Une faible diminution de l'encombrement stérique de la phosphine favorise la réactivité à l'égard d'acide  $\pi$ . Ainsi  $\text{Pd}(\text{PPh}(\text{tBu})_2)_2$  et  $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$  complexent l'oxygène (69) de façon réversible (71) :



$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ , quant à lui, conduit également à la formation du complexe oxygéné  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{O}_2$  (49,70). Toutefois celui-ci se décompose vers 20°C pour donner du Pd métallique d'après la réaction :

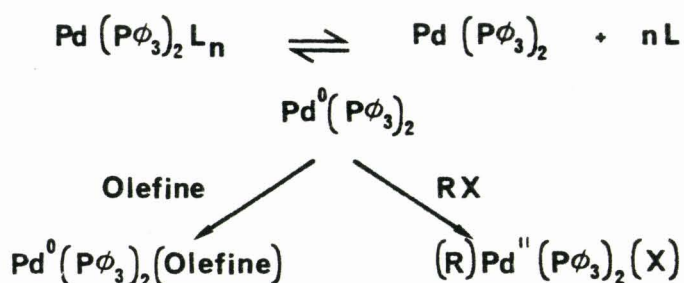


En présence d'un excès de  $\text{P}\phi_3$  on peut avoir de façon schématisée, l'apparition du cycle catalytique suivant :



### 1.2.3.3. - Réaction de substitution.

A partir des complexes  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{L}_n$  ( $n = 1$  ou  $2$  suivant la nature de  $\text{L}$ ) on peut obtenir par échange de ligand une variété de complexes. Ces réactions de substitution appartiennent aussi bien au 1<sup>er</sup> qu'au 2<sup>ème</sup> groupe défini précédemment. Ainsi nous avons :



avec Oléfine = tétra cyanoéthylène, anhydride maléique, diéthyl fumarate (72)

RX = MeI, MeCOCl,  $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{Cl}$  etc... (73)

Deux principales exceptions sont à signaler :

- réaction des complexes oxygénés avec de petites molécules comme par exemple  $\text{CO}_2$  ou  $\text{SO}_2$ .

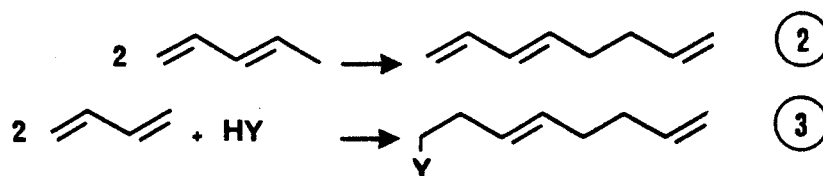
- réaction avec les acides (HX) avec des complexes tels que  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  ou l'oléfine est liée au métal par une liaison  $\pi$ .

Dans les deux cas, le déroulement des réactions de substitution est plus complexe (74).

### 1.3. - DIMERISATION LINEAIRE DU BUTADIENE A L'AIDE DE COMPLEXES AU PALLADIUM.

La dimérisation linéaire des diènes conjugués 1 - 3 (2), a été menée à bien à l'aide de différents complexes organométalliques. Nous nous en tiendrons dans ce qui suit aux seuls catalyseurs à base de palladium.

La dimérisation linéaire avec incorporation de certains nucléophiles, encore appelée télomérisation, présente l'avantage de conduire à des oléfines fonctionnalisées (3).



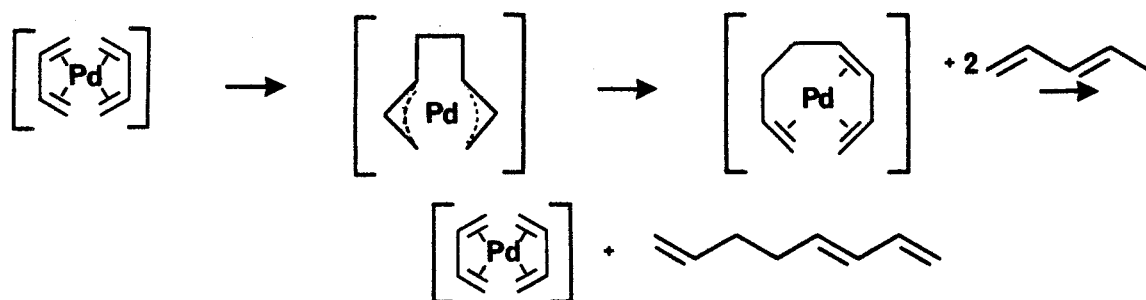
### 1.3.1. - SYSTEMES CATALYTIQUES UTILISES.

Le butadiène est transformé dans la majorité des cas en octatriène 1,3,7 sur des catalyseurs au Pd mis en solution dans des solvants aprotiques du type benzène, tétrahydrofurane et acétone ou dans des solvants protiques dont les molécules présentent un fort encombrement stérique tel que l'isopropanol.

Les systèmes catalytiques sont formés soit par l'association du métal zérovalent avec des ligands L donneurs de deux électrons (phosphine, phosphite, diène, ...) soit par la combinaison en milieu organique d'un sel de métal de transition, d'un réducteur (alcoolate, électrolyte, ...) en présence d'un coordinat de type L.

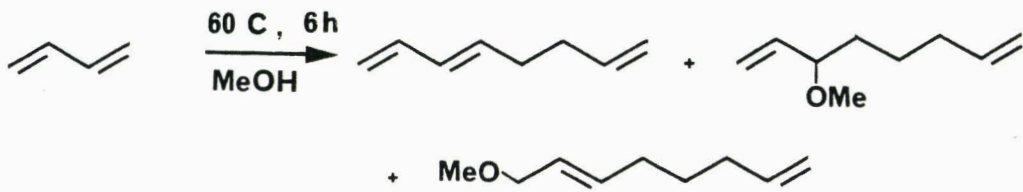
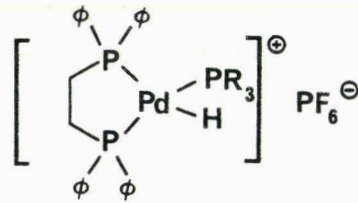
### 1.3.2. - CYCLES CATALYTIQUES PROPOSES. INTERMEDIAIRES REACTIONNELS.

WILKE (75), HAGIHARA (76) et coll. avancent l'existence d'espèces intermédiaires analogues à celles du nickel du type (bis  $\pi$  allyl).

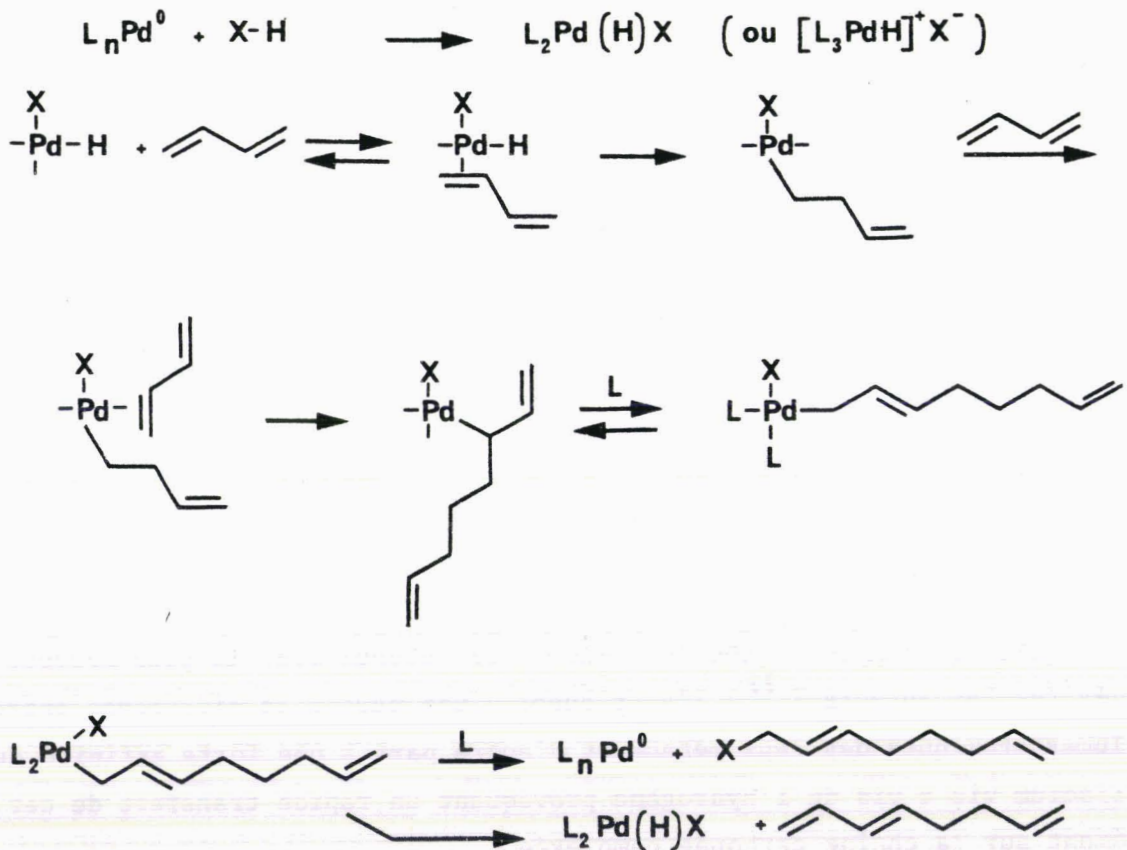


Toutefois, la différence essentielle réside dans le fait que dans le cas du palladium, les oligomères (ou les télomères) obtenus sont le plus souvent linéaires. Les auteurs (77) l'attribuent d'une part à la différence entre les volumes atomiques des deux métaux et d'autre part à une forte affinité du palladium vis à vis de l'hydrogène provoquant un rapide transfert de cet élément sur la chaîne carbonée complexée.

Nous avons rappelé précédemment que des mono et dihydrures de palladium ont pu être isolés. De plus le complexe suivant a été utilisé pour dimériser ou télomériser le butadiène (65,66).



Ces faits expérimentaux conduisent certains chercheurs (78) à suggérer un mécanisme de dimérisation ayant un intermédiaire hydruire.



Il est également fait appel au passage par un hydrure lors de la dimérisation du butadiène en présence d'acide formique. On obtient alors les octadiènes 1,7 ou 1,6 ( <sup>79,80</sup> ).

Un autre type d'intermédiaire ( <sup>81,82</sup> ) a été mis en évidence au départ de Pd<sup>II</sup>. Le butadiène est en effet converti, dans le benzène, par l'intermédiaire de  $\pi$  allylpalladium acétate en un trimère linéaire (n dodecatetraène 1,3,6,10). En présence de triphénylphosphine le dimère linéaire devient le produit majoritaire (octatriène 1,3,7) (figure 22 ).

Au départ de Pd<sup>II</sup>, d'autres voies conduisent à la dimérisation (ou télomérisation) du butadiène. Ainsi l'octatriène (ou les télomères) peut être obtenu en utilisant un système catalytique formé par l'association des trois composants PdX<sub>2</sub> (X: halogène) phosphine et alcoolate.

Des espèces bimétalliques ( <sup>83,84</sup> ) du Pd<sup>II</sup> ou monométalliques du Pd<sup>0</sup> ( <sup>85</sup> ) ont été invoquées pour expliquer la nature des produits formés.

#### 1.4. - TELOMERISATION DU BUTADIENE A L'AIDE DE COMPLEXES AU PALLADIUM.

La plupart des métaux du groupe VIII sont ici également actifs ( <sup>86</sup> ), mais la plus grande partie des résultats a été obtenue avec des catalyseurs à base de palladium. Seul ces travaux seront donc reportés.

##### 1.4.1. - SYSTEMES CATALYTIQUES UTILISES.

Les systèmes catalytiques utilisés sont généralement les mêmes que ceux de dimérisation, s'y ajoute toutefois l'intervention d'un nucléophile.

L'eau, les alcools, les acides carboxyliques, les amines de même que les énamines, les composés à méthylène actif, les phénylhydrazines, les oximes, les hydrosilanes fonctionnalisent ainsi le butadiène par formation de télomères.

##### 1.4.1.1. - Réaction avec l'eau ( <sup>87,88</sup> )

Les produits obtenus au cours de la réaction sont les suivants :

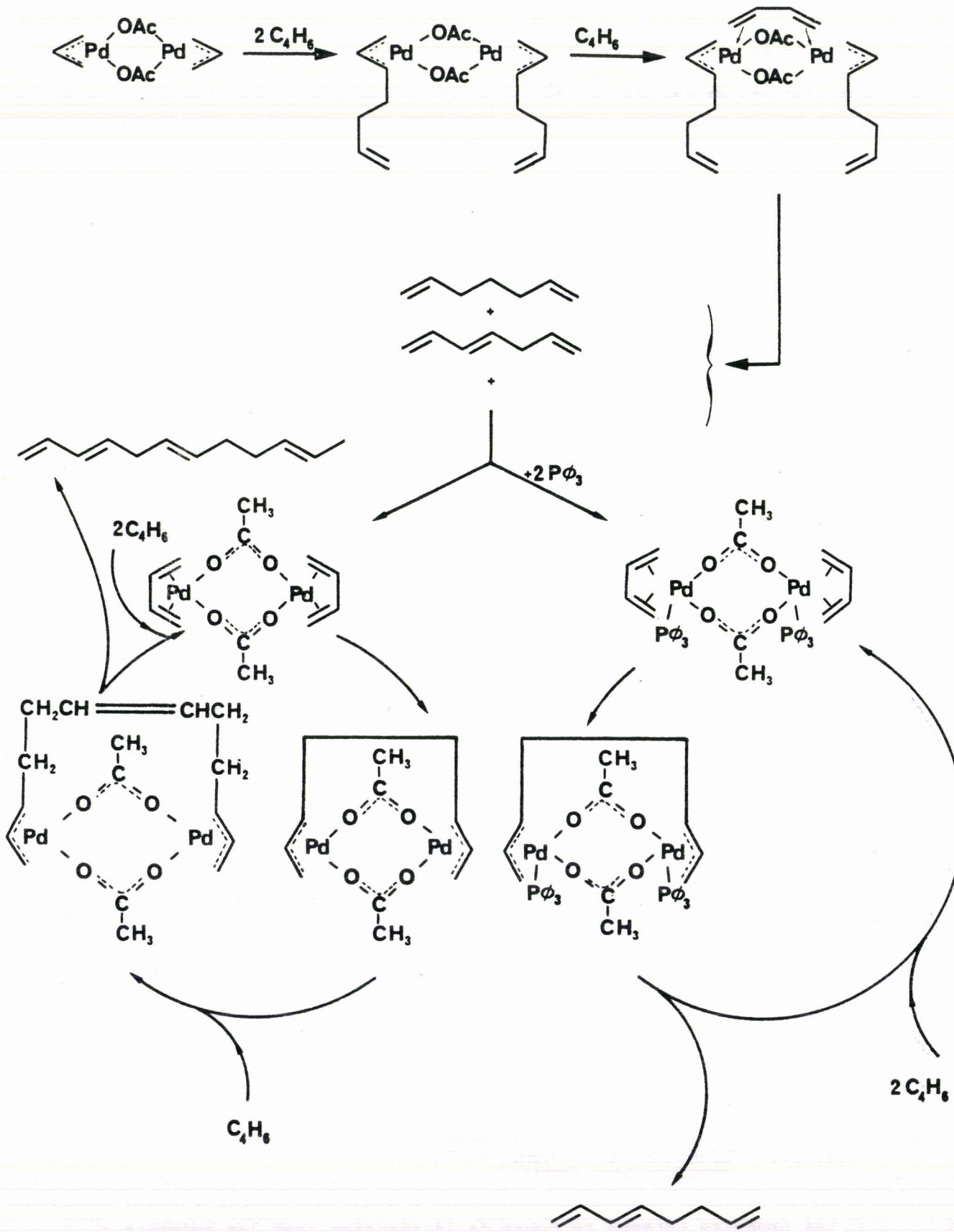
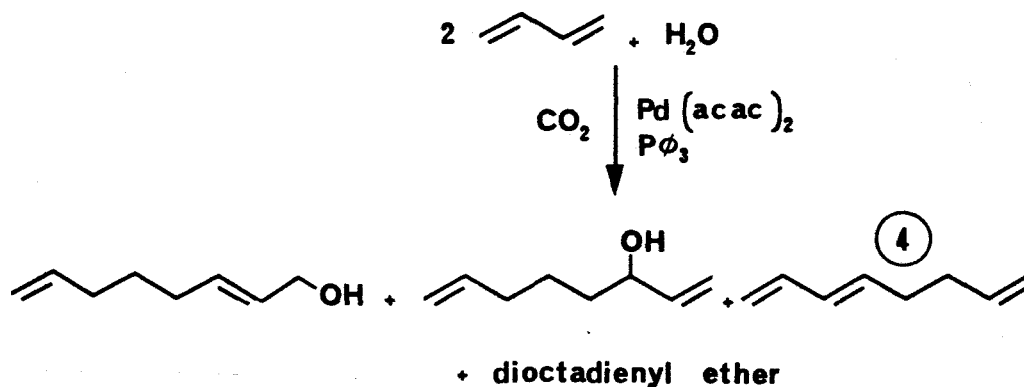


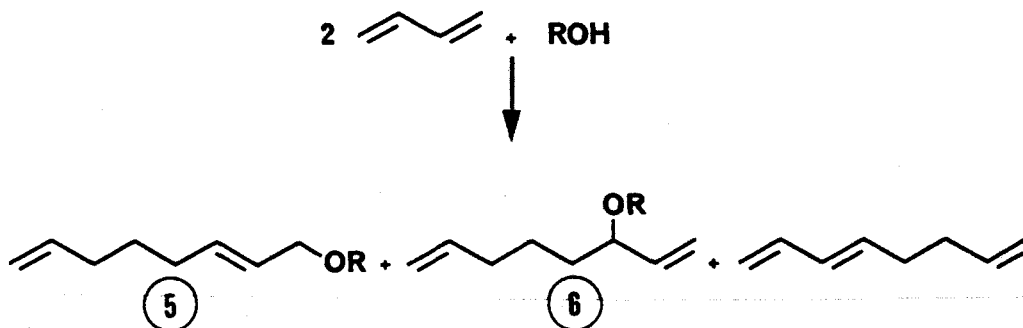
FIGURE 22 : Intermédiaires réactionnels dans l'oligomérisation du butadiène



Les solvants peuvent être l'alcool tertiobutylique, l'acétone ou l'acéto-nitrile. Notons que l'influence favorable du  $\text{CO}_2$  n'est pas clairement mise en évidence et qu'en son absence seul le triène (4) est obtenu.

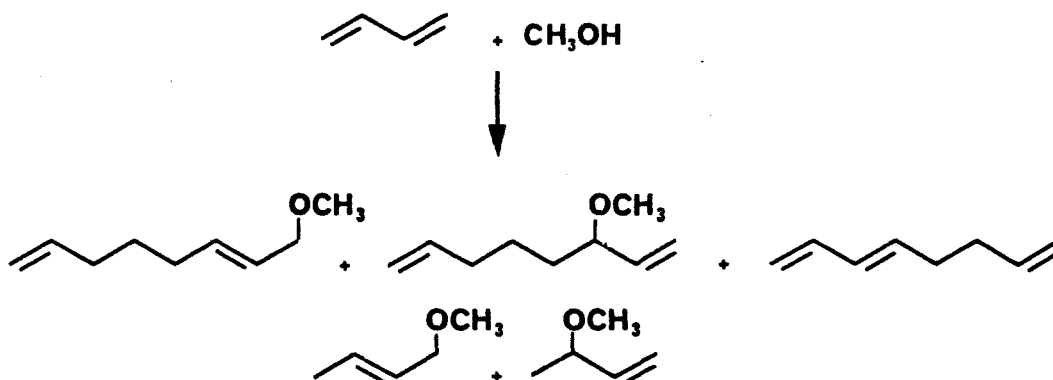
1.4.1.2. - Réaction avec les alcools.

Dans le cas du métal zérovalent ( $\text{Pd(P}\phi_3)_4$ ,  $\text{Pd(P}\phi_3)_2\text{L}$  avec L = anhydride malé-ique, diméthylfumarate, p benzoquinone) l'influence de la nature de l'alcool et des ligands sur la répartition des produits obtenus a été considérée.



La formation préférentielle des télomères (5) et (6) est obtenue avec les alcools peu encombrés (89).

Avec les sels de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  ( $\text{PdX}_2$ , X = acétylacétonate, halogène ...) l'influence de l'alcoolate et de la phosphine ont été prises en compte, la réaction s'écri-vant alors dans le cas du méthanol :

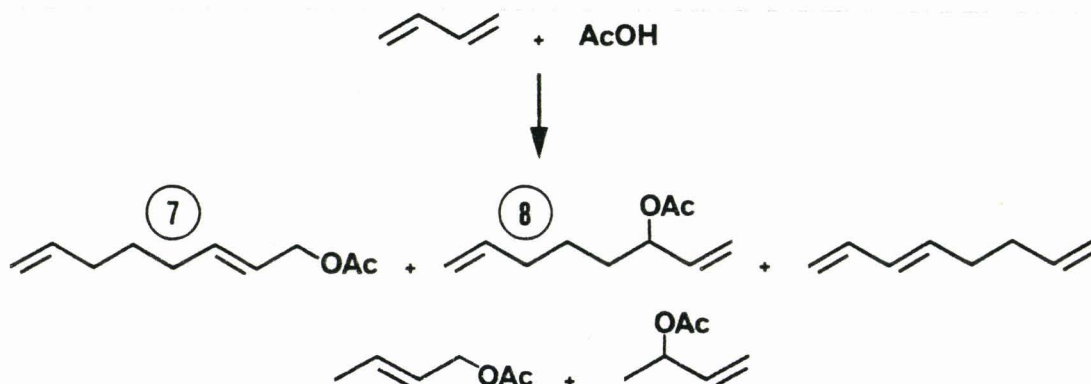




On remarquera que dans ce cas, des produits d'additions 1-1 sont également formés, surtout en présence d'un excès de phosphine ou d'une phosphine bidentée (DPPE : bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane). La formation d'oligomères est également non négligeable ( <sup>85, 90</sup> ).

1.4.1.3. - Réaction avec les acides carboxyliques.

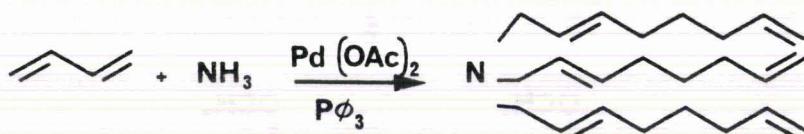
Ils donnent lieu au même type de réaction, à l'exception de l'acide formique.



A partir de l'acétylacétonate de palladium utilisé en tant que précurseur catalytique, l'influence de la nature du solvant, des coordinats, d'additifs comme les amines ou les sels basiques ont été considérés ( <sup>78,91-93</sup> ). Il ressort en particulier de ces études qu'il est possible d'augmenter l'activité catalytique en utilisant des phosphites préférentiellement aux phosphines ( <sup>73</sup> ); de plus la formation sélective des télomères (7) et (8) est obtenue par addition d'amines tertiaires dans le milieu réactionnel ( <sup>91</sup> ). Notons également que des essais ont été concluants en catalyse homogène supportée ( <sup>94</sup> ).

1.4.1.4. - Réaction avec l'ammoniaque et les amines.

Dans un solvant convenablement choisi (acétonitrile, DMF, alcool tertio-butyle) ( <sup>95</sup> ) l'ammoniaque peut réagir sur le butadiène.



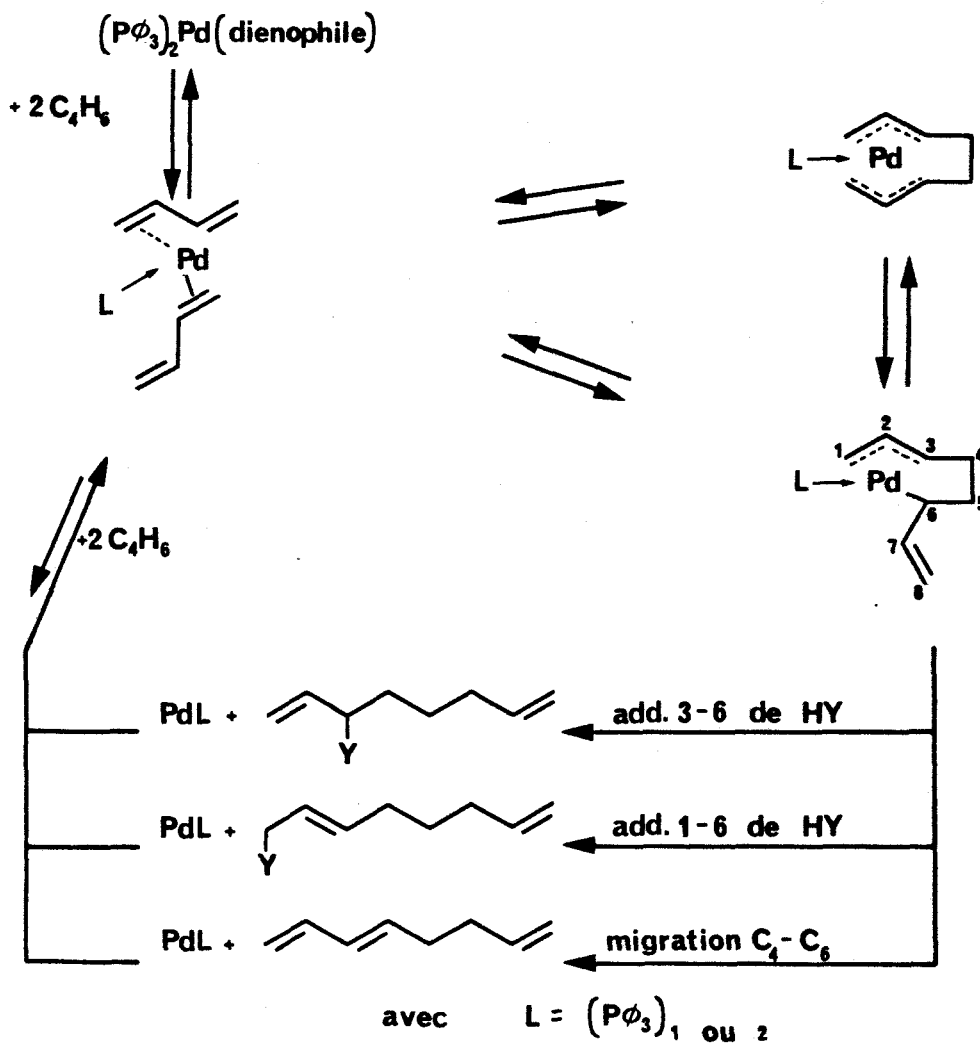


FIGURE 23 : Intermédiaires  $\pi$  allylique

De même, les amines primaires et secondaires tant aromatiques qu'aliphatiques réagissent avec le butadiène (<sup>89,96,97</sup>). Le choix du système catalytique oriente la réaction vers des produits d'addition du type 1-n .



Là encore, on remarque que l'utilisation de phosphines bidentées (diphénylphosphinoéthane) conduit sélectivement à la formation de télomères 1-1 (n = 1) (<sup>96</sup>) alors que la production préférentielle de télomères 1-2 est observée en présence de systèmes tel que Pd(P $\emptyset$ <sub>3</sub>)<sub>2</sub> (anhydride maléique) (n = 2) (<sup>89</sup>). Par contre, des systèmes tel que Pd( $\pi$  C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> en l'absence de phosphines, fournissent essentiellement des télomères supérieurs (n = 3 et 4) (<sup>97</sup>).

#### 1.4.1.5. - Autres substrats.

Les télomères 1-1 ou 1-2 sont obtenus suivant les cas envisagés (<sup>77</sup>).

#### 1.4.2. - CYCLE CATALYTIQUE. INTERMEDIAIRE REACTIONNEL.

Comme pour les réactions de dimérisations trois types d'intermédiaires peuvent être invoqués pour justifier de la formation des télomères ou du mélange télomère-dimère.

La présence des produits formés peut être expliquée par l'existence d'un intermédiaire  $\pi$  allylique comme le montre des études de marquage au deutérium (fig. 23) (<sup>98-100</sup>).

En présence de phosphine bidentée ou en utilisant un excès de phosphine tertiaire, des produits d'addition 1-1 peuvent être obtenus. Dans ce cas il doit exister deux cycles catalytiques qui sont en compétition comme cela a été proposé pour les complexes au nickel (<sup>101</sup>) conformément au schéma repris sur la figure 24.

Un trop large excès de phosphine bloque toutefois ces cycles catalytiques, l'espèce saturée PdL<sub>4</sub> ne se prêtant alors plus aux équilibres de dissociation. La triéthylphosphine (<sup>103</sup>) constitue une exception à cette règle, le cycle

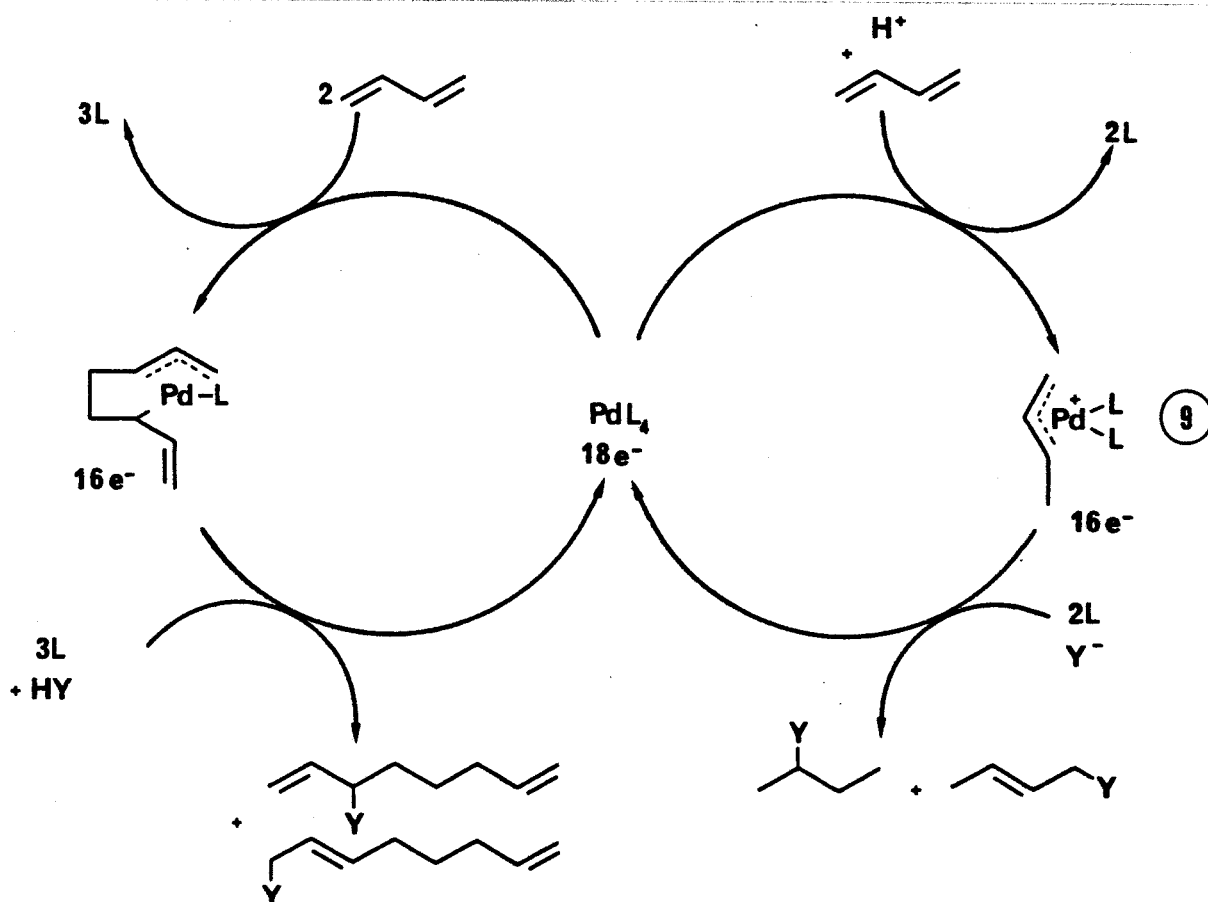


FIGURE 24 : Compétition de deux cycles catalytiques

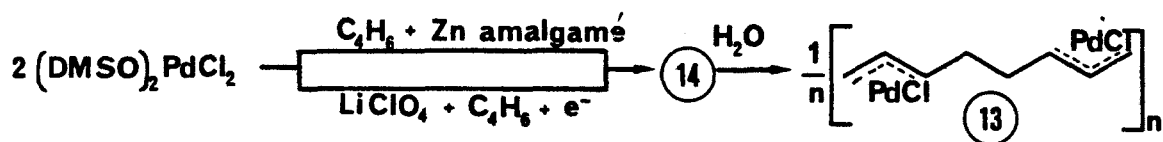
étant dans ce cas toujours possible. La structure du complexe (9) peut varier suivant la nature de l'anion antagoniste (catactère ionique plus ou moins marqué) suivant la basicité de la phosphine et son encombrement (102,103).

WHITE (104-105) en isolant une espèce intermédiaire (13) où le degré d'oxydation du palladium est 1, n'a pas pu prouver l'existence de l'espèce active π allylique, qu'il soupçonne toutefois comme étant la responsable de la formation des composés d'addition. Il propose une suite de réaction où  $PdCl_2$  est tout d'abord solvaté par le DMSO (10) comme il a été montré par ailleurs (106,107). Le palladium est ensuite réduit (11) soit par du zinc amalgamé, soit électrochimiquement en présence de butadiène et d'un sel de fond tel que  $LiClO_4$ . Du produit (14) obtenu on peut isoler par action de l'eau un complexe (13) du  $Pd^I$ . La solution en présence de butadiène et de différents réactifs conduit aux télomères (12).

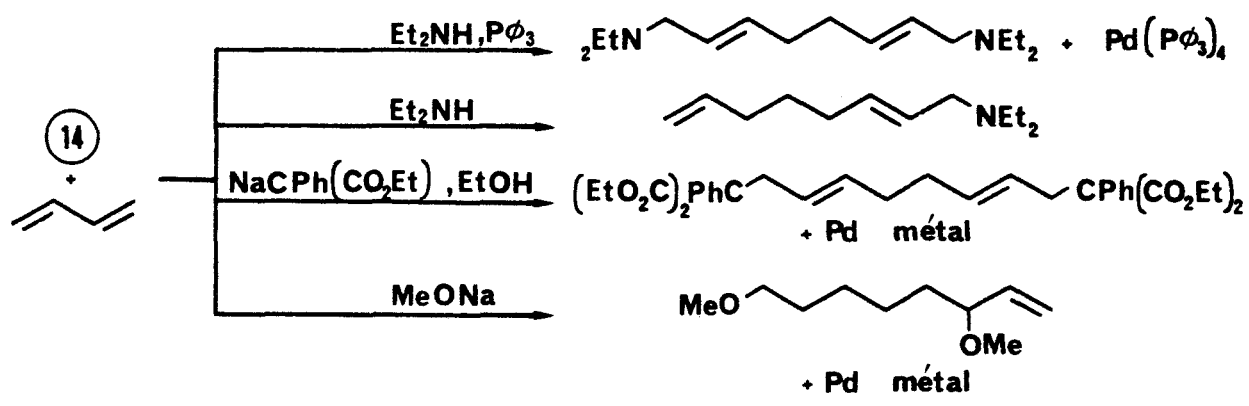
10



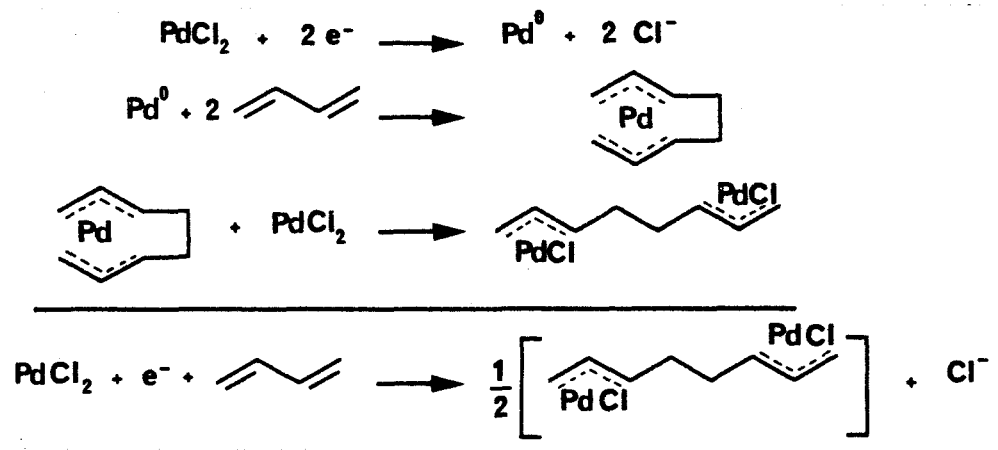
11



12



Pour expliquer, en particulier le passage d'un seul électron par palladium, WHITE propose le schéma suivant :



Le passage par un intermédiaire bimétallique, en se basant sur un effet synergétique des deux métaux est également invoqué (108-110). Dans ce schéma un complexe  $\textcircled{15}$  a été isolé à partir d'un mélange initial de  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2/\phi\text{OH}$ /bis  $\pi$  allyl ou  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ /acide acétique/bis  $\pi$  allyl Pd (figure 25).

En conclusion, il apparaît qu'à ce jour aucune preuve formelle n'existe pour favoriser l'un ou l'autre des mécanismes proposés. En fait on peut aisément supposer que le véritable intermédiaire réactionnel doit probablement être une espèce

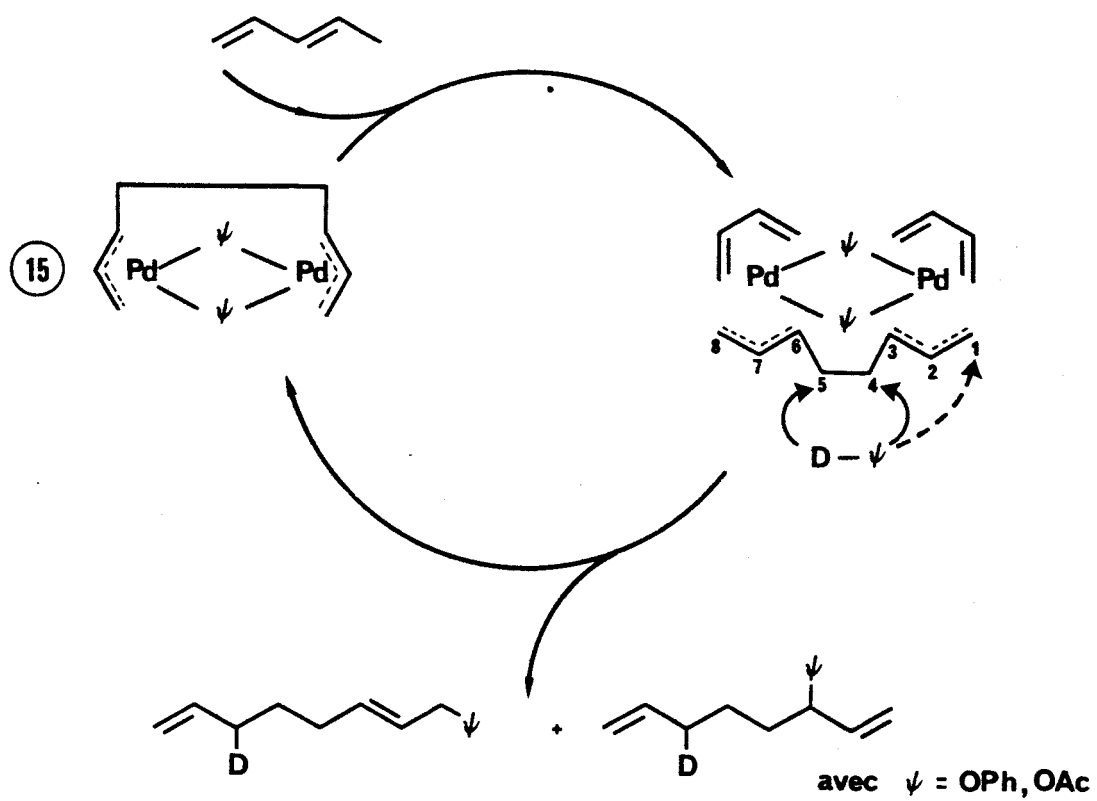
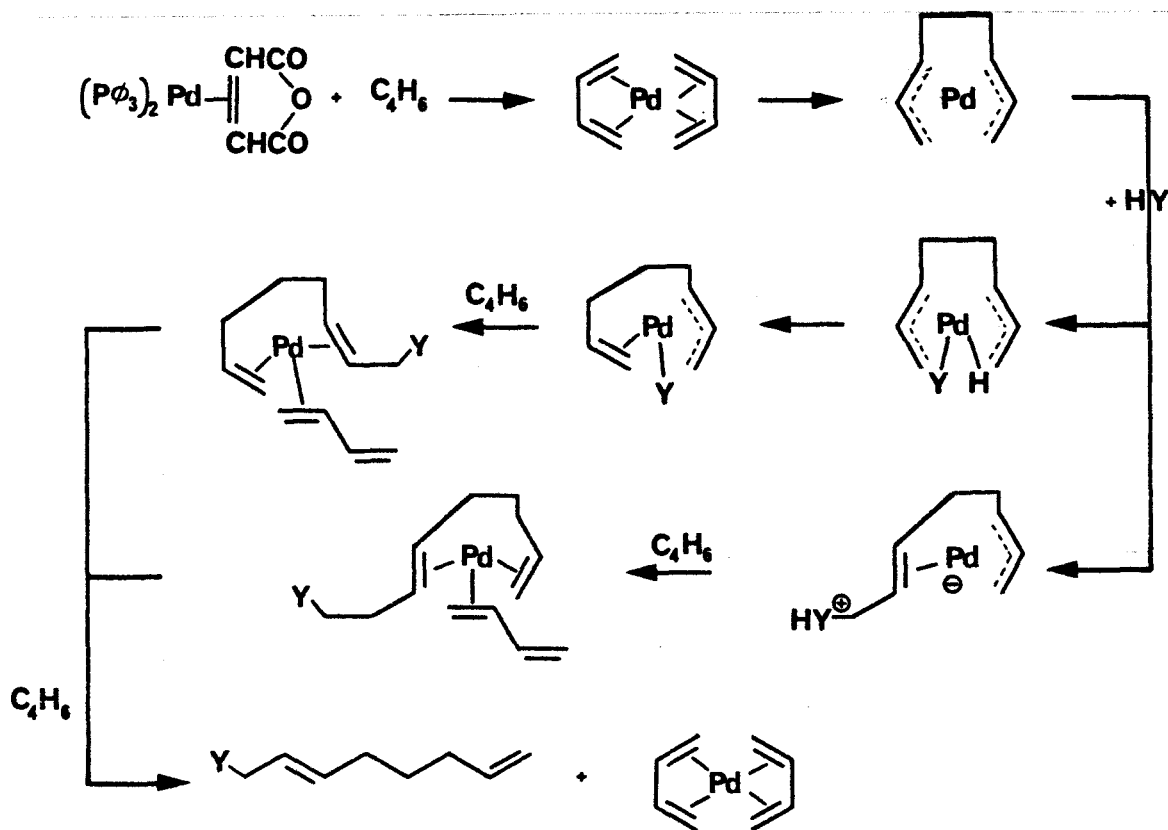


FIGURE 25 : Intermédiaire bimétallique pour la réaction de télomérisation du butadiène

issue de la réaction bis( $\pi$ )octadiènediylpalladium<sup>II</sup> avec le composé à hydrogène mobile. Ainsi un intermédiaire du Pd<sup>IV</sup> pourrait subir deux éliminations réductrices, ou dans un autre cas de figure possible c'est le nucléophile qui détruirait une des deux liaisons  $\pi$  allyl conduisant par suite à une élimination réductrice. On pourrait donc avoir par exemple :



### 1.5. - CONCLUSIONS.

A travers cette discussion nous avons mis en évidence les modes de synthèse de catalyseurs et leurs propriétés à orienter les réactions avec le butadiène 1-3 vers la dimérisation ou la télomérisation de cette dioléfine.

Il est en particulier apparu que certains complexes cités seraient générateurs d'entités catalytiques à 14 électrons du type  $Pd(P\phi_3)_2$ .

Nous allons essayer d'obtenir cette entité à l'aide de l'association  $Pd(P\phi_3)_4$  et  $H_2O_2$  en utilisant en particulier les propriétés de dissociation des complexes oxygénés du type  $Pd(P\phi_3)_2O_2$ .

De plus nous allons également tenter de la générer par l'entremise de la réduction électrochimique de  $PdX_2$  (X = halogène) en présence de  $P\emptyset_3$ .

## 2. - ETUDES ELECTROCHIMIQUES DE COMPLEXES DU $Pd^{II}$ .

### 2.1. - INTRODUCTION.

Les études chimiques nous ont montré que les complexes intermédiaires de degré d'oxydation zéro constituent les plaques tournantes d'un schéma catalytique permettant de transformer le butadiène en oligomères ou en télomères. Les espèces actives y sont généralement obtenues par réduction de sels de palladium<sup>II</sup>.

La réduction électrochimique permet également d'abaisser le degré d'oxydation de complexes de métaux de transition.

Outre bien entendu, le choix du solvant et celui du sel de métal, un système est alors parfaitement connu lorsque l'on a pu :

- identifier les différentes étapes électrochimiques
- mettre en évidence les complications éventuelles associées (réaction chimique, adsorption...)
- déterminer le nombre d'électrons de chaque étape
- identifier les produits et proposer un mécanisme de la réaction électrochimique

De ce fait à côté de notre propre travail, je rappellerai ici les résultats obtenus au cours d'une thèse réalisée en parallèle avec celle-ci (111). Bien que n'étant pas exhaustifs, ils permettront de préciser les différents points évoqués ci-dessus.

### 2.2 - RAPPEL.COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $PdCl_4^{2-}$ .

#### 2.2.1. - REDUCTION DE $PdCl_4^{2-}$ .

Dans l'éthanol en présence de  $LiClO_4$  ( $10^{-1}M$ ) ou de  $LiCl$ , le sel de palladium



se réduit à une microélectrode d'or en une vague biélectronique dont le potentiel est de +0,1 V/ECS. Le palladium métallique formé se réoxyde à -0,1 V/ECS en présence d'ion  $\text{OH}^-$ .

Dans le DMF le comportement de  $\text{PdCl}_4^{2-}$  dépend de l'électrolyte indifférent utilisé et reste à éclaircir.

### 2.2.2. - REDUCTION DE $\text{PdCl}_4^{2-}$ EN PRESENCE DE PHOSPHINE.

#### 2.2.2.1. - Système $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0/\text{P}\phi_3$ dans le DMF.

Avec  $\text{P}\phi_3$  l'étude a été effectuée dans le DMF ; en effet ,le mélange  $\text{P}\phi_3/\text{PdCl}_4^{2-}$  précipite dans l'éthanol.

Il apparaît à partir de 2  $\text{P}\phi_3$  par Pd, en milieu  $\text{LiClO}_4$ , une vague de réduction unique à -0,9 V/ECS, vague dont le potentiel ne varie plus quel que soit la teneur en  $\text{P}\phi_3$ . La courbe de réduction obtenue se confond d'ailleurs avec celle enregistrée au départ de  $\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  préparé par voie chimique.

En oxydation, on montre également qu'il n'y a qu'une seule étape de changement de degré d'oxydation. Le potentiel de demi vague caractéristique correspondante est de -0,05 V/ECS et ne dépend pas de manière significative de la concentration en phosphine. Le complexe  $\text{Pd}^0(\text{P}\phi_3)_4$  préparé par voie chimique s'oxyde également à ce même potentiel.

Les espèces électrochimiques présentées ont été caractérisées comme étant  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  et  $\text{Pd}^0(\text{P}\phi_3)_3$ .

Ce système en présence de 3  $\text{P}\phi_3$  par métal de transition est irréversible mais totalement renversible. Nous ajouterons toutefois qu'en présence d'un ou deux  $\text{P}\phi_3$  par  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , on peut mettre en évidence par voltampérométrie cyclique la formation de  $\text{Pd}^0$ . Il n'est toutefois pas possible dans le DMF d'avoir un composé  $\text{Pd}^0(\text{P}\phi_3)_2$  stable. Si l'on admet qu'il se forme à l'électrode il doit se décomposer rapidement en Pd métallique ou colloïdal.

Il semblerait également qu'en présence d'éthylène, on aboutisse au complexe  $\text{Pd}^0(\text{P}\phi_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  qui s'oxyde à un potentiel supérieur de 0,1 Volt à celui de  $\text{Pd}^0(\text{P}\phi_3)_3$ .

Solvant + électrolyte	Ligand	Aspect de la solution Pd <sup>II</sup> + L	Potentiel de réduction du Pd <sup>II</sup> (Volt/ECS)	Aspect de la solution après électrolyse	Potentiel d'oxydation de l'espèce formée par électrolyse Volt/ECS	Nombre de F/Pd <sup>II</sup>
EtOH + LiCl (10 <sup>-1</sup> M)	/	Orange pâle	+ 0,1	Dépôt Pd métallique	- 0,1	2,2
"	P(OEt) <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> M	Solution incolore	- 0,8	Solution incolore pas de dépôt métallique	+ 0,05	2,25
"	P(O $\emptyset$ ) <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> M	"	- 0,6	"	+ 0,6	1,8
"	P(Bu) <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> M	Solution incolore	- 0,85 à - 0,9	Solution jaune pâle pas de dépôt métallique	- 0,45	2,55
EtOH + LiCl (10 <sup>-1</sup> M)	P $\emptyset$ <sub>3</sub> 4.10 <sup>-3</sup> M	Composé insoluble jaune	/	/	/	/
EtOH + LiClO <sub>4</sub> (10 <sup>-1</sup> M)	P(Bu) <sub>3</sub> 4.10 <sup>-3</sup> M	Solution incolore	- 0,92	Pas de dépôt métallique	- 0,42	2,55
DMF + LiClO <sub>4</sub> (10 <sup>-1</sup> M)	/	Rose puis orange	vague lente -1 à -1,2	/	/	/
DMF + LiClO <sub>4</sub> (10 <sup>-1</sup> M)	P $\emptyset$ <sub>3</sub> 4.10 <sup>-3</sup>	Jaune pâle	- 0,9	Solution jaune pâle pas de dépôt métallique	- 0,05	1,86

Tableau 9 : Caractéristiques électrochimiques de complexes Pd/Phosphine en fonction de la nature du ligand, du solvant et du sel de fond

### 2.2.2.2. - Système Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup>/PBu<sub>3</sub> dans l'éthanol.

Dans ce solvant les courbes d'oxydation et de réduction deviennent également parfaitement reproductibles lorsque l'on est en présence de 3 phosphines pour 1 palladium.

La nature exacte des espèces électroactives est plus difficile à cerner. En milieu LiClO<sub>4</sub>, il s'agit d'une part d'un complexe de Pd<sup>II</sup> et P(Bu)<sub>3</sub>, dont la stoechiométrie en P(Bu)<sub>3</sub> et Cl<sup>-</sup> reste à définir et dont le potentiel de réduction est égal à -0,92 Volt et d'autre part de Pd<sup>0</sup>(PBu<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dont le potentiel d'oxydation est de -0,42 Volt.

### 2.2.3. - REACTIVITE DE Pd<sup>0</sup>(PBu<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ELECTROGENERE AVEC DES SUBSTRATS MINERAUX.

La réaction entre HCl ou HNO<sub>3</sub> et le Pd<sup>0</sup>, est pratiquement instantanée. On admet que l'on génère outre le complexe (PdCl<sub>2</sub> - PBu<sub>3</sub>) électroactif une autre espèce de Pd<sup>II</sup> non électroactive en équilibre lent avec (PdCl<sub>2</sub> - PBu<sub>3</sub>).

Dans les deux cas toutefois, il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation d'un hydrure de palladium.

### 2.3. - NOTRE TRAVAIL.

Il s'agissait ici de savoir si le système PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Pφ<sub>3</sub> était remplaçable par la combinaison PdCl<sub>2</sub>/Pφ<sub>3</sub>. Aussi avons nous entrepris une courte étude électrochimique.

Sauf exception que l'on précisera les potentiels de demi-vague seront donnés par rapport à une électrode Hg/HgCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> saturée.

Il s'agissait pour nous de mettre au point une cellule d'électrolyse sous pression. Le problème du pont électrolytique n'étant pas à ce stade résolu, nous comptons parvenir à nos fins en utilisant une pseudo électrode de référence solide, par usage d'un barreau d'argent.

La plus grande partie de cette étude électrochimique a de ce fait été effectuée dans ces conditions. Nous nous garderons bien cependant de faire apparaître alors les potentiels de demi-vague des réductions observées. Toutes les évolutions

ont donc été traduites de façon qualitative.

### 2.3.1. EVOLUTION DES SOLUTIONS DE COMPLEXE DE Pd<sup>II</sup>.

Les observations suivantes ont été enregistrées :

PdCl <sub>2</sub> mole/l	PØ <sub>3</sub> Pd	Séjour dans DMSO en h.	Remarques
10 <sup>-2</sup>	0	24	Tout le PdCl <sub>2</sub> est soluble. Milieu de couleur orangée.
10 <sup>-2</sup>	10	24	Existence d'un précipité jaune-orangé
10 <sup>-2</sup> +10 <sup>-1</sup> mole/l de TBAP	0	24	Milieu homogène de couleur orangée. Si l'on ajoute PØ <sub>3</sub> (10 <sup>-1</sup> mole/l) évolution de la couleur vers jaune puis apparition d'un trouble au bout de 5 mm
10 <sup>-2</sup>	0	1	PdCl <sub>2</sub> est en suspension dans le solvant de teinte jaunâtre

Comme il a été observé par ailleurs (107), ce n'est que la complexation de PdCl<sub>2</sub> par le DMSO qui permet une solubilisation plus complète de ce sel. On génère ainsi PdCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>.

De plus lorsque la triphénylphosphine se trouve en grande quantité dans le milieu (PØ<sub>3</sub>/Pd = 10) il précipite une substance solide que nous avons identifié par IR comme étant PdCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### 2.3.2. - REDUCTION DE PdCl<sub>2</sub> EN MILIEU TBAP.

En polarographie (figure 26) on distingue côte à côte une vague lente dissimulant deux réactions et une vague rapide.

Par polarographie impulsionnelle (figure 26) apparaissent plus distinctement les potentiels de demi-vague :

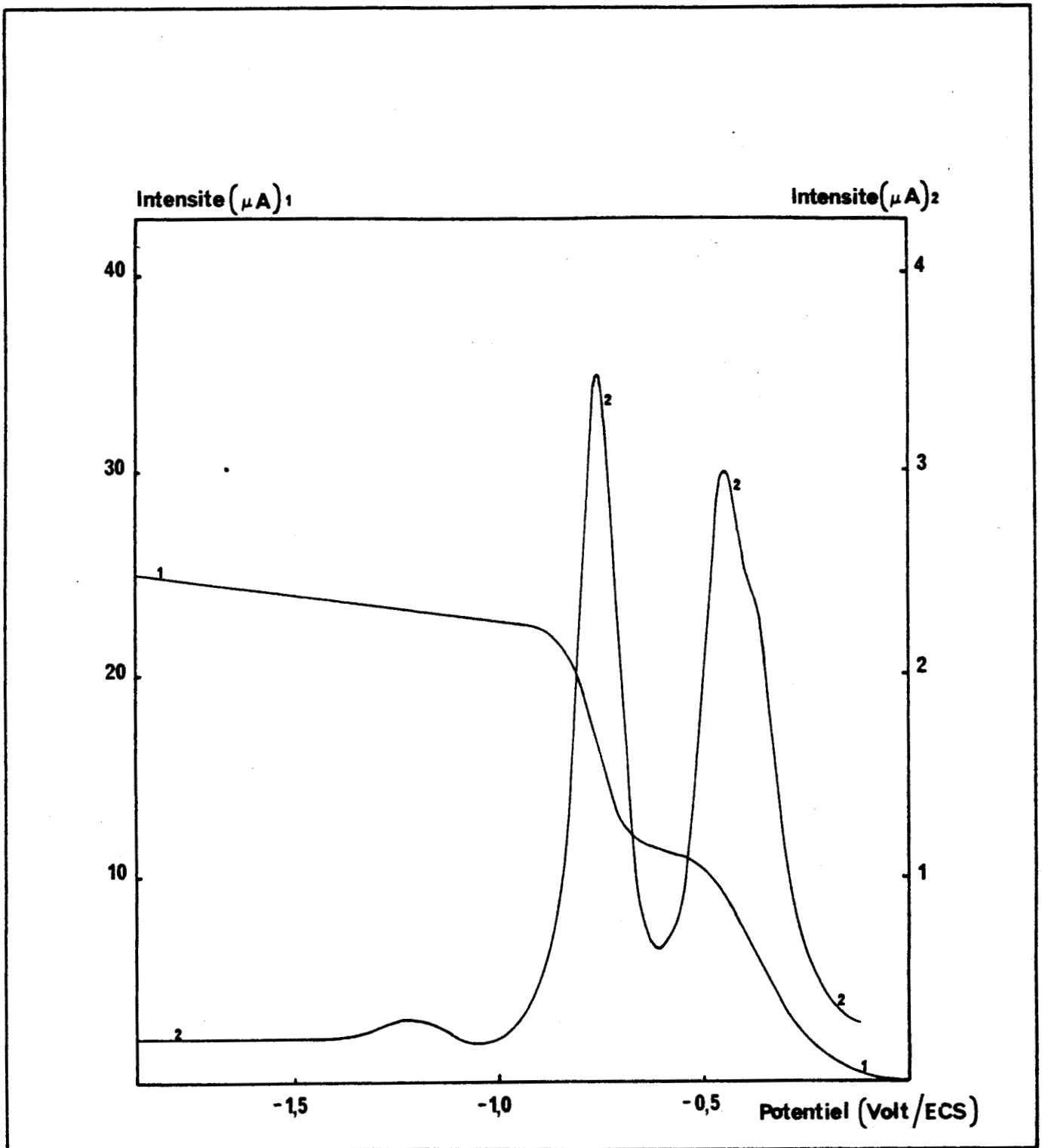


FIGURE 26 : Polarographie et polarographie impulsionnelle de  $\text{PdCl}_2$  dans le DMSO

Conditions expérimentales :

- $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$
- DMSO,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $10^{-1}$  mole/l,  $\text{PdCl}_2$   $2 \cdot 10^{-3}$  mole/l
- Vitesse de balayage des potentiels 10mV/s
- Electrode de travail : Pt tournante (600tr/mn)
- Contre électrode : fil de Pt
- Référence : ECS

$$E_{1/2}^1 = - 0,37 \text{ Volt/ECS}$$

$$E_{1/2}^2 = - 0,45 \text{ Volt/ECS}$$

$$E_{1/2}^3 = 0,755 \text{ Volt /ECS}$$

Il subsiste une imprécision dans les valeurs de  $E_{1/2}^1$  et  $E_{1/2}^2$  car les proportions relatives des deux pics varient suivant les préparations.

Nous avons également tracé ces voltampérogrammes en utilisant une électrode d'argent comme pseudo électrode de référence. L'allure des courbes est strictement identique et reproductible. Les potentiels de demi vague sont alors évalués à (- 0,92/- 0,56/- 0,48 Volt/Ag).

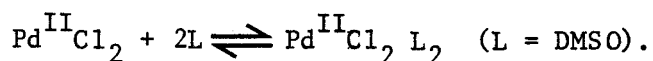
Si l'on poursuit la réduction jusqu'au front du solvant apparaît vers (- 2,4 Volt/ECS) une vague. Lors de la mesure suivante, une vague d'oxydation est présente vers (+ 0,05 Volt/ECS). Autrement dit, il est possible que l'on génère des ions  $\text{OH}^-$  provenant de l'eau résiduelle du milieu, ions  $\text{OH}^-$  servant à réoxyder le palladium métallique déposé.

Sans pour autant préjuger des espèces électrocatalytiques présentes on peut toutefois admettre :

- que les deux premières vagues correspondent à des espèces  $\text{Pd}^{\text{II}}$  différentes se réduisant en  $\text{Pd}^{\text{I}}$ .

- que la deuxième vague correspond à la transition  $\text{Pd}^{\text{I}}, \text{Pd}^0$ .

Il est établi que  $\text{PdCl}_2$  forme un complexe avec le DMSO. Il est fort probable que l'on ait donc en solution un équilibre du type :



La présence de deux espèces de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  pourrait ainsi se justifier.

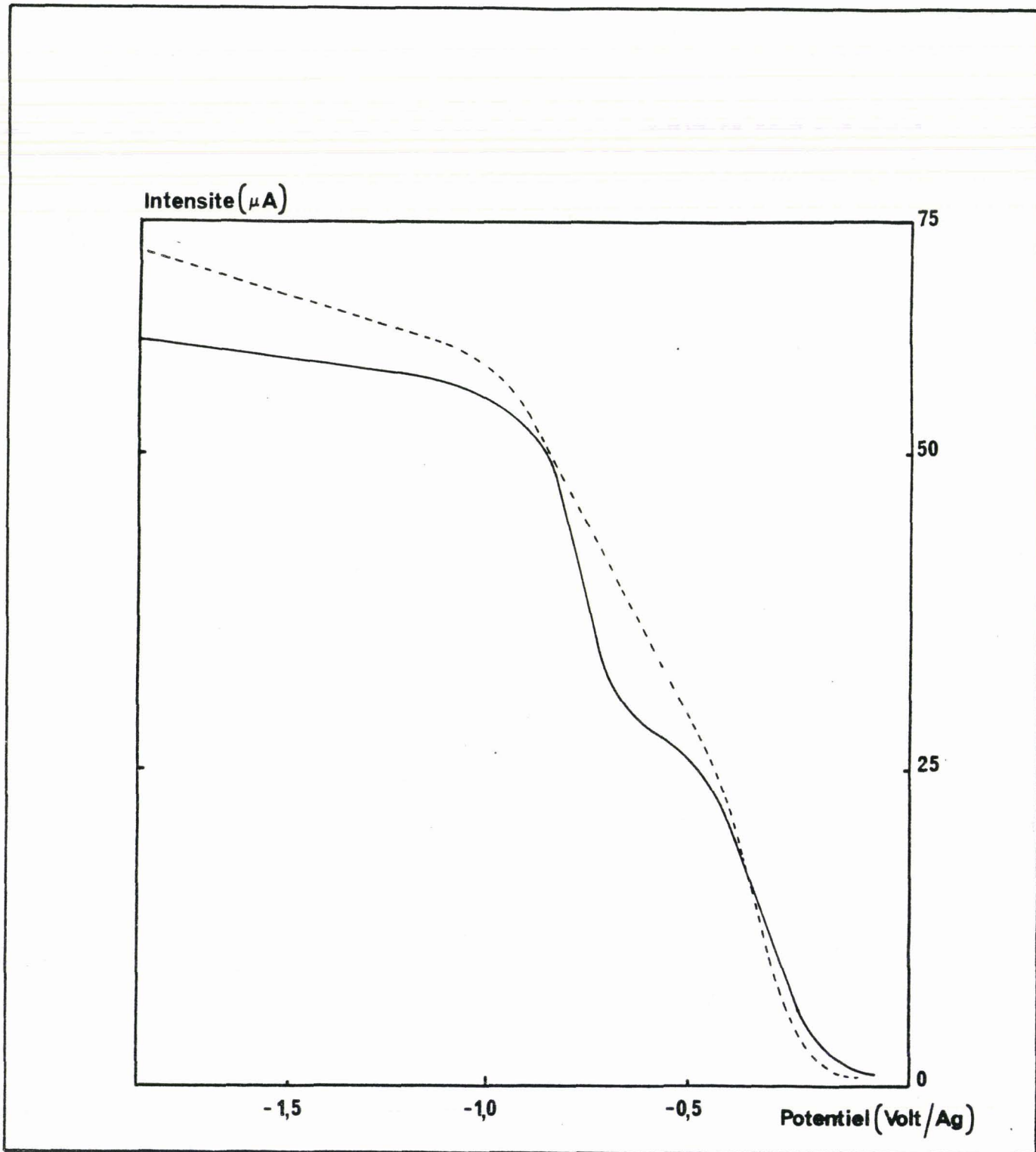


FIGURE 27 : Polarographie de PdCl<sub>2</sub> dans le DMSO en présence et en absence de butadiène

Conditions expérimentales :

- 20°C, P<sub>A</sub>
- DMSO, NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> mole/l, PdCl<sub>2</sub> 5,2.10<sup>-3</sup> mole/l
- Vitesse de balayage des potentiels 10 mV/s
- Electrode de travail : Pt tournante (600tr/mn)
- Contre électrode : fil de Pt
- Pseudo référence : Ag solide

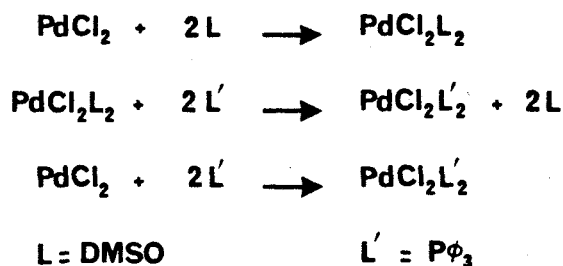
2.3.3. - REDUCTION DE PdCl<sub>2</sub> EN PRESENCE DE BUTADIENE.

La présence de butadiène n'entraîne pas de modification sensible sur la courbe de réduction de PdCl<sub>2</sub> (figure 27).

2.3.4. - REDUCTION DE PdCl<sub>2</sub> EN PRESENCE DE PHOSPHINE.

Dès l'introduction de petite quantité de ligand les espèces présentes dans le milieu évoluent. Les potentiels de demi-vague correspondant ont tendance à se chevaucher si bien qu'un premier examen ne permet de suivre aucune évolution.

Nous avons identifié l'espèce PdCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui se forme d'autant plus rapidement que la concentration en Pφ<sub>3</sub> augmente. Il se produit donc des échanges de ligand suivant un des trois équilibres possibles :



2.3.5. - REDUCTION DE PdCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Ce composé se réduit en deux vagues de hauteurs inégales parfaitement reproductibles (figure 28).

L'addition d'eau ne modifie en rien l'allure des vagues observées.

L'addition de KCl se traduit par la présence d'une seule vague de réduction.

2.4. - CONCLUSIONS.

Malgré l'évolution chimique des réactions de complexation du Pd<sup>II</sup> par le DMSO ou Pφ<sub>3</sub>, conduisant respectivement à PdCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> et PdCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> il est



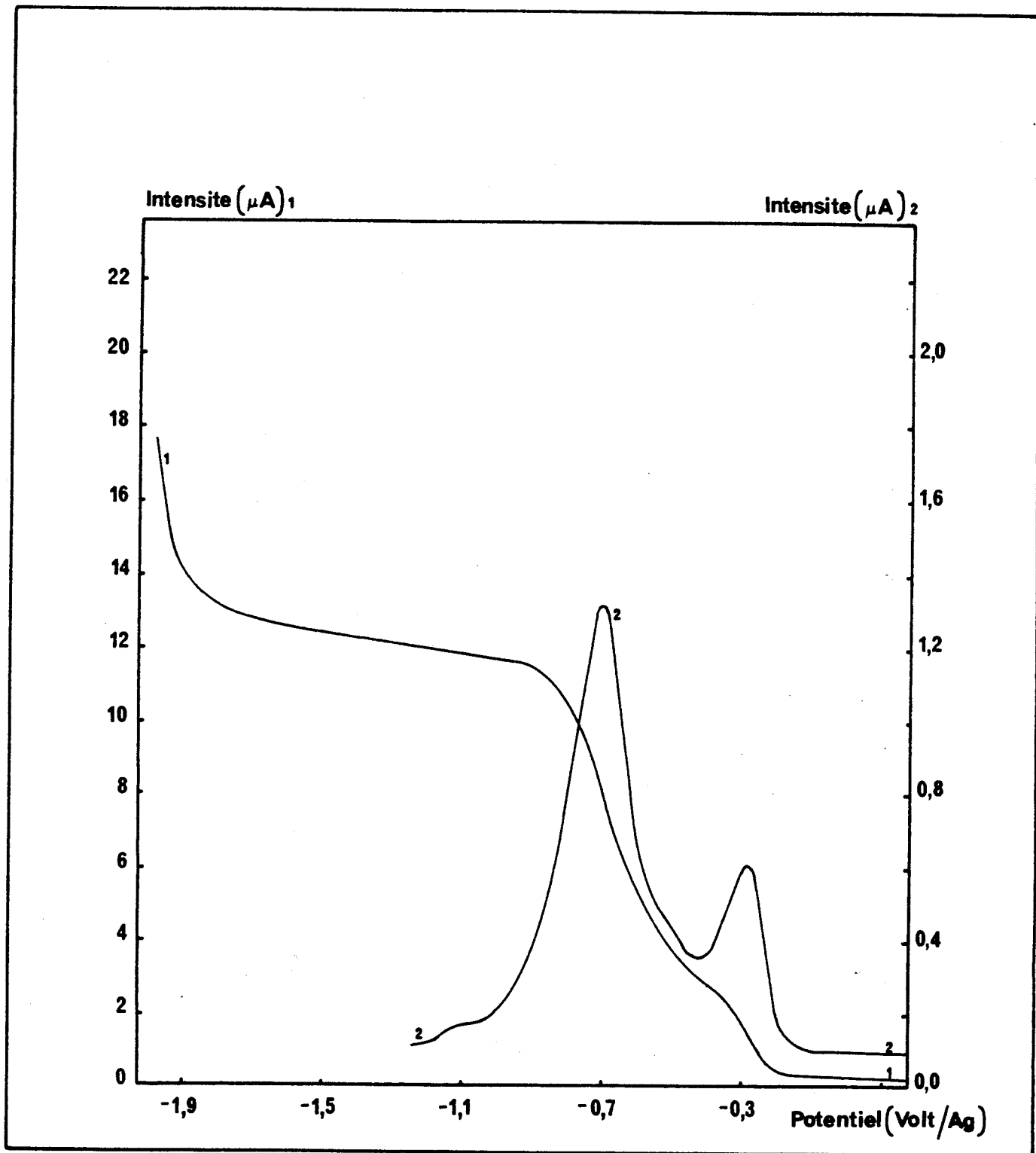


FIGURE 28 : Polarographie et polarographie impulsionnelle de  $\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  dans le DMSO

Conditions expérimentales :

- $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$
- DMSO,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $10^{-1}$  mole/l,  $\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$   $3 \cdot 10^{-3}$  mole/l
- Vitesse de balayage des potentiels 10mV/s
- Electrode de travail : Pt tournante (600tr/mn)
- Contre électrode : fil de Pt
- Pseudo référence : Ag solide

possible de réduire le ou les Pd<sup>II</sup> présents, au degré zéro, aussi bien en présence qu'en absence de butadiène.

Avec une électrode au calomel comme référence, il suffit de se placer en électrolyse préparative à des potentiels proches de -1,5 Volt/ECS.

Nous n'avons volontairement pas tiré de conclusions quant à la présence de telle ou telle espèce électroactive. Il faudrait pour les identifier travailler avec une véritable électrode de référence, aussi bien en réduction qu'en oxydation.

### 3. - RESULTATS.

#### 3.1. - INTRODUCTION.

L'utilisation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour favoriser la formation d'une espèce intermédiaire insaturée Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> étant originale, nous avons mis en oeuvre ce type de réaction (mise en place du test catalytique, identification des produits réactionnels etc ...). Une fois celle ci maîtrisée, nous avons alors seulement tenté la transposition électrochimique.

#### 3.2. - DIMERISATION ET TELOMERISATION DU BUTADIENE.

##### 3.2.1. - ETUDES CHIMIQUES.

##### 3.2.1.1. - Evolution d'une réaction type avec Pd(PØ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Sur la figure 29 est reportée l'évolution de la teneur en produits formés en fonction du temps au cours d'une réaction typique utilisant le butadiène et le méthanol comme substrats.

On obtient les produits suivants énumérés par ordre d'élution chromatographique :

1,3,7 octatriène, vinylcyclohexène-1,4 , méthoxy-3 octadiène-1,7 , méthoxy-1 octadiène-2,7 cis et trans).

On remarquera en particulier que l'on forme majoritairement le méthoxy-1 octadiène-2,7 (trans) et qu'une période d'induction est nécessaire à la

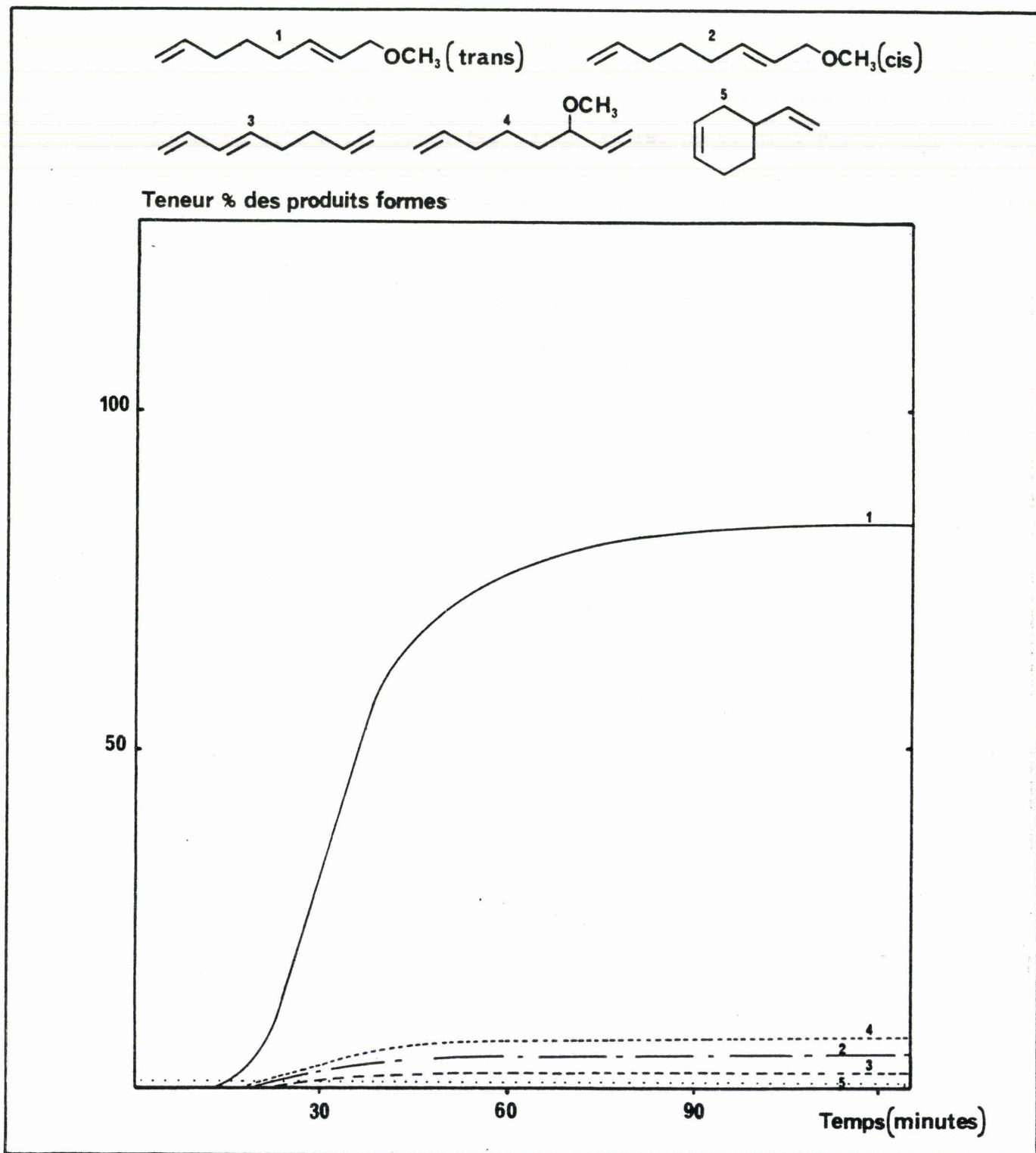


FIGURE 29 : Evolution d'une réaction type (télomérisation butadiène-méthanol) avec le système  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

Conditions expérimentales :

- $\text{CH}_3\text{OH}$  solvant,  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$   $8 \cdot 10^{-5}$  mole,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,7 \cdot 10^{-4}$  mole, contact 2 heures puis purge  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{Pd} \approx 3500$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$

formation de l'espèce active. Par ailleurs, dès l'introduction de butadiène à basse température la production de VCH est constatée.

### 3.2.1.2. - Influence de la température.

Dans le tableau 10 sont résumés les résultats obtenus. Toutes les réactions ont été effectuées dans nos conditions standards.



T°C	20	40	60	75	78 <sup>a)</sup>
VR(h <sup>-1</sup> )		910	4170	5410	7610
$\frac{\Sigma \text{ Méthoxy}}{\text{Triène}}$ <sup>b)</sup>	336,7	161	56,5	39,5	36,7
$\frac{\text{Méthoxy 1}}{\text{Méthoxy 3}}$ <sup>b)</sup>	32,1	24,7	16,6	7,8	8,1
$\frac{\text{Méthoxy 1 trans}}{\text{Méthoxy 1 cis}}$ <sup>b)</sup>	17,9	19,2	16,7	13,9	19,2
Période d'induction (mn)	>360	235	49	23	16

(a) Température de reflux du mélange réactionnel

(b) Valeur des rapports lorsque l'on atteint l'équilibre

TABLEAU 10 : Influence de la température sur la répartition des produits réactionnels.

Conditions expérimentales :

-  /Pd = 3500 , CH<sub>3</sub>OH/ = 6,4 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Pd = 2,0
- Pd = 8,3.10<sup>-5</sup> mole , solvant 77cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>OH

3.2.1.3. - Influence de la concentration en catalyseur.



Le tableau 11 résume les résultats obtenus.

(Pd) mole/l	$9,13 \cdot 10^{-4}$ a)	$6,96 \cdot 10^{-4}$ a)	$3,06 \cdot 10^{-4}$ a)
VR(h <sup>-1</sup> )	9780	6660	2340
Taux de conversion final	76	70	27
Période d'induction (mn)	19	17	34

(a) Température du bain thermostaté 80°C


TABEAU 11 : Influence de la concentration en catalyseur.

Conditions expérimentales :

-  / Pd = 3500 , CH<sub>3</sub>OH /  = 6,4 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Pd = 2,0
- Pd =  $8,3 \cdot 10^{-5}$  mole , solvant 77cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>OH

3.2.1.4. - Influence de la quantité de butadiène.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 12.

 / Pd	3470 a)	7090 a)	11260 a)
VR(h <sup>-1</sup> )	5400	17040	20760
Taux de conversion final	89	97	100
Période d'induction (mn)	23	24,5	13

(a) Température du bain thermostaté 80°C

TABEAU 12 : Influence de la quantité de butadiène.

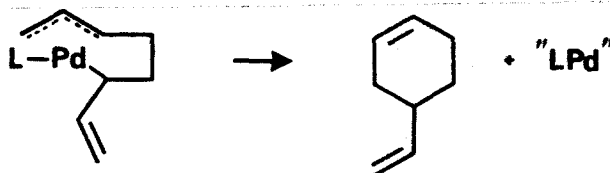
Conditions expérimentales : idem tableau 11

### 3.2.1.5. DISCUSSION.

#### i) Période d'induction. Formation de VCH.

L'existence de la période d'induction de la réaction semble liée à la stabilité du complexe intermédiaire probablement formé  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{O}_2$ . Sa décomposition (perte d' $\text{O}_2$ ) est d'autant plus rapide que la température est élevée, se manifestant par suite par une diminution de la période d'induction (<sup>49</sup>).

Le VCH se forme à basse température. Le fait que la quantité de produit n'évolue plus par la suite nous incite à penser qu'il serait formé à partir d'une espèce transitoire uniquement stable à basse température, éventuellement du type connue pour conduire au VCH 1,4 suivant un processus de découplage réducteur (<sup>112</sup>).



#### ii) Influence de la température.

La vitesse de la réaction augmente avec la température. Il est donc possible d'appliquer la loi d'ARRHENIUS. L'énergie d'activation de 14 kcal/mole reste dans l'ordre de grandeur des réactions catalytiques (<sup>90</sup>).

Bien qu'il n'y a pas de changement notable sur l'évolution relative des vitesses de télomérisation et de dimérisation, il n'en reste pas moins vrai que l'on note une modification dans la répartition des produits réactionnels.

Ainsi la sélectivité en télomère est d'autant plus importante que la température est faible. De plus, la sélectivité interne en télomère linéaire (méthoxy 1 octadiène) évolue, elle aussi dans le même sens. Une réaction d'isomérisation des éthers allyliques comparable à celle des acétoxy effectués à 90°C pendant 12 heures en présence de  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  et de  $\text{P}\phi_3$  (<sup>77</sup>), peut nous en fournir l'explication.

De sorte qu'il apparaît donc que l'on peut favoriser la sélectivité en télomère linéaire (méthoxy 1 octadiène) en travaillant à une température suffisamment faible pour éviter la synthèse du branché (méthoxy 3 octadiène 1,7) mais toutefois suffisamment élevée pour éviter la formation de VCH.

iii) Influence de la concentration en catalyseur et de la quantité de butadiène.

L'augmentation de la concentration en catalyseur, aussi bien que celle de la quantité de butadiène introduite a pour effet de diminuer la période d'induction et d'augmenter la vitesse de la réaction jusqu'à des vitesses maximales non négligeables ( $VR > 20000 \text{ h}^{-1}$ ).

Nous en déduisons donc que la stabilité du complexe intermédiaire  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{O}_2$  est non seulement liée à la température comme vu précédemment, mais également à la quantité de diène introduite. Le déplacement de  $\text{O}_2$  apparaît comme étant d'autant plus facile que la quantité de butadiène est importante.

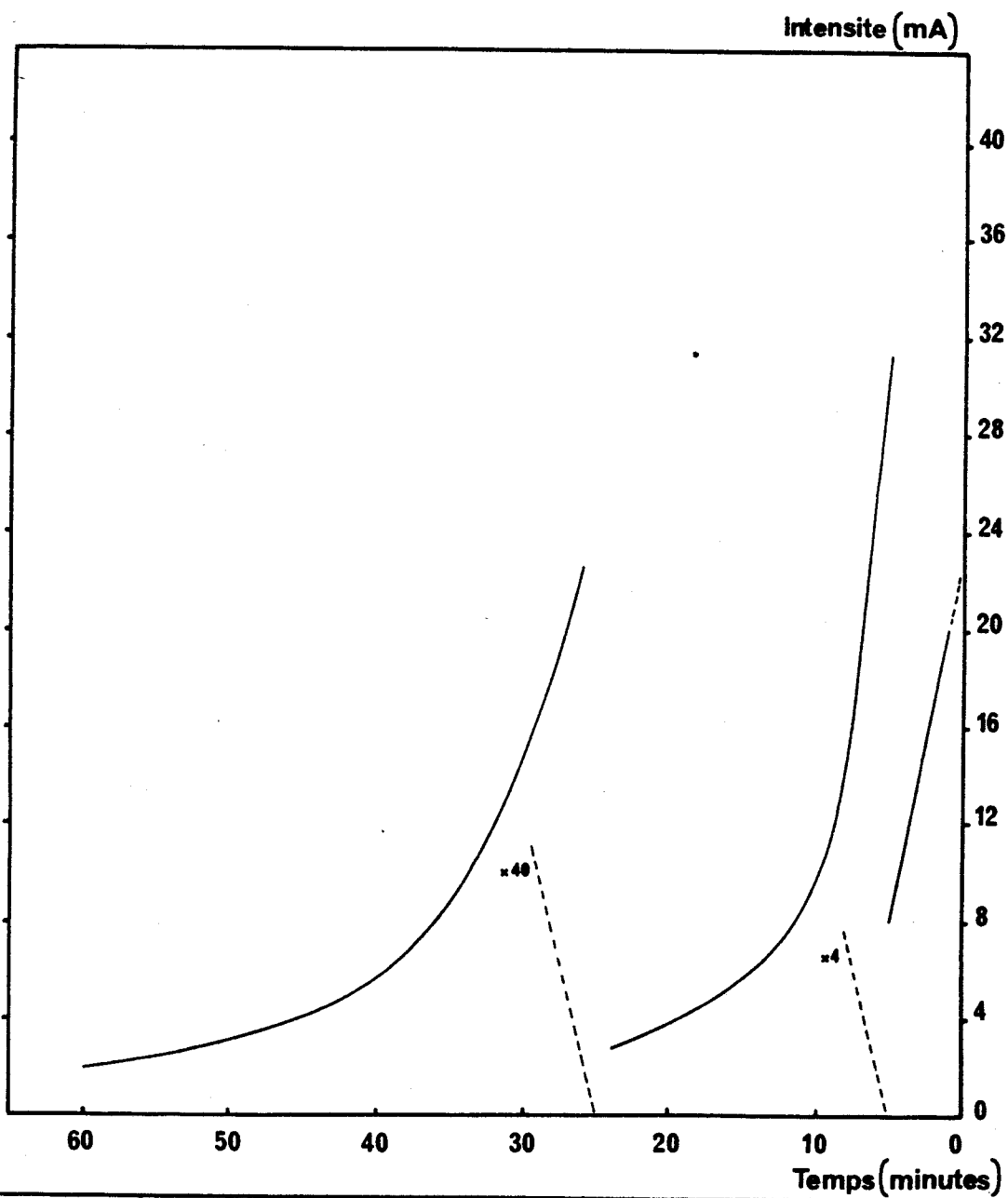
Nous noterons également que le catalyseur a tendance à se détruire dans le milieu. Une concentration trop faible en Pd conduit en effet à des taux de conversion et à des vitesses faibles révélant l'évolution du  $\text{Pd}^0$  vers une autre forme.

3.2.1.6. - Compatibilité du DMSO avec la réaction de télomérisation.

Il a été montré que dans le DMSO il est possible d'obtenir une espèce palladiée zérovalente non métallique, espèce espérée être active pour la réaction de télomérisation. Nous avons donc voulu montrer qu'il n'y avait pas d'incompatibilité chimique entre la présence de ce solvant et le bon déroulement de la réaction étudiée.

Pour ce faire, nous avons utilisé le mode opératoire classique ou seule la quantité de méthanol a été réduite de moitié et remplacée par du DMSO après avoir effectué l'oxydation de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ .

Les résultats sont reproduits dans le tableau 13.



**FIGURE 30** : Coulométrie à potentiel imposé. Réduction de  $\text{PdCl}_2$  dans le DMSO en présence de butadiène.

Conditions expérimentales :

- DMSO,  $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$
- $\text{PdCl}_2$   $6,3 \cdot 10^{-3}$  mole/l, barbotage de butadiène
- Potentiel de réduction : - 1300 mV/ECS
- Anode : Al
- Cathode : Pt
- Référence : ECS



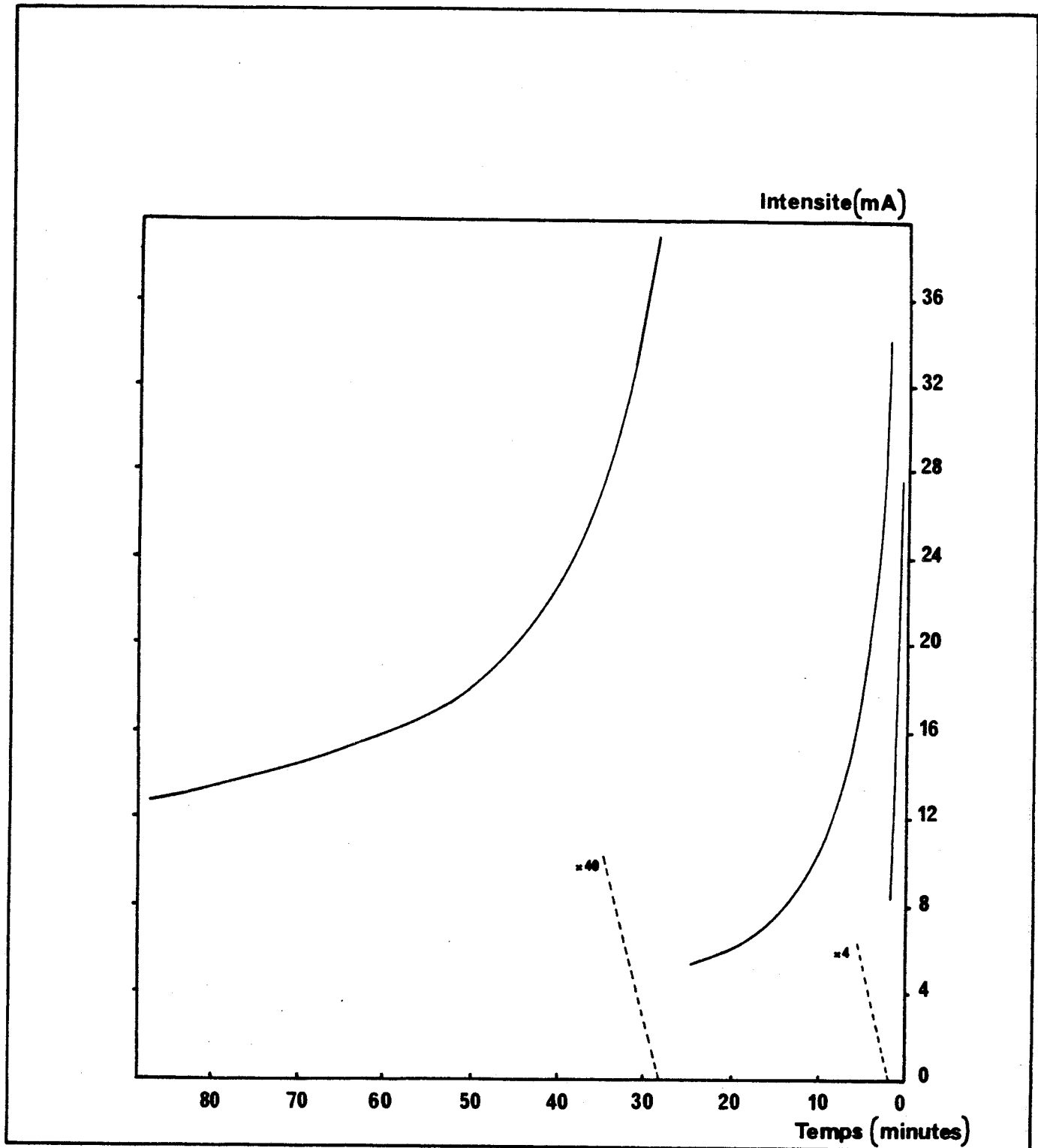


FIGURE 31 : Coulométrie à potentiel imposé. Réduction de  $\text{PdCl}_2$  dans le DMSO en présence de  $\text{P}\phi_3$  et de butadiène.

Conditions expérimentales :


- DMSO,  $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$
- $\text{PdCl}_2$   $6,1 \cdot 10^{-3}$  mole/l,  $\text{P}\phi_3/\text{Pd} = 1,9$ , barbotage de butadiène
- Potentiel de réduction :  $-1300$  mV/ECS
- Anode : Al
- Cathode : Pt
- Référence : ECS

Nature du solvant et volume total utilisé	Durée de la réaction	Taux de conversion final	$\frac{\text{Méthoxy 1}}{\text{Méthoxy 3}}$	$\frac{\Sigma \text{ Méthoxy}}{\text{Triène}}$	$\frac{\text{Méthoxy} \text{trans}}{\text{Méthoxy} \text{cis}}$	NR
Méthanol 77 cm <sup>3</sup>	18,7 h	88,8	7,8	39,5	13,8	3080
Méthanol-DMSO 50-50 <sup>3</sup> (a) 80 cm <sup>3</sup>	14,5 h	89,5	5,7	2,0	8,8	3354

(a) % volume

TABEAU 13 : Télomérisation du butadiène dans le DMSO en présence de méthanol.

Conditions expérimentales :

- Température du bain thermostaté 80°C
- /Pd = 3500 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Pd = 2,0
- Pd = 8,3.10<sup>-5</sup> mole

La différence la plus significative est illustrée par le rapport ( $\Sigma$ méthoxy/triène). Divisé par un facteur voisin de vingt, il est la preuve de la réorientation de la réaction vers la formation de dimère. L'explication se trouve simplement dans le fait que dans le méthanol pur nous avons un rapport molaire méthanol/palladium de 22000 alors que dans le mélange (50-50) méthanol-DMSO il n'est plus que de 11000.

3.2.2. ETUDES ELECTROCHIMIQUES.

3.2.2.1. - Allure des courbes de réduction.

PdCl<sub>2</sub> préalablement solubilisé dans le DMSO se réduit à une anode d'aluminium en l'absence (figure 30) comme en présence (figure 31) de phosphine, sous atmosphère de butadiène, à une intensité pratiquement comparable, uniquement si lors de l'introduction du ligand la réduction débute deux minutes après l'ajout de complexant.

Si la réduction est effectuée deux heures après l'addition de triphénylphosphine l'intensité du courant de réduction est divisée par un facteur voisin de 10 laissant entendre que l'espèce PdCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est plus difficilement réductible que le complexe (( PdCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> )) .

### 3.2.2.2. - Choix de l'anode.

Comme nous l'avons décrit, nos cellules coulométriques à anode soluble sont à compartiments non séparés. Le métal qui s'oxyde à l'anode se retrouve donc dans le milieu réactionnel. De ce fait, il peut se réduire à la cathode faussant ainsi le bilan coulométrique attribué à la diminution du degré d'oxydation du complexe étudié.

Il nous a donc paru indispensable dans une première étape de chercher l'anode perturbant le moins possible l'électrolyse.

Sur la figure 32, apparaissent les profils des courbes de réduction intensité = f(temps). Chaque courbe correspond au comportement d'une anode. Une réduction est considérée comme satisfaisante lorsque le rapport entre intensité finale et intensité au départ de la réduction est de l'ordre de 1 à 5 %. Ces rapports ainsi que le rendement électrochimique réel apparaissent dans le tableau 14.

Nature de l'anode	$\frac{\text{Intensité finale}}{\text{Intensité initiale}} \%$	Rendement électrochimique réel
Fe	1077	20,2
Ag	13,1	3,11
Cu	29,4	2,44
Ti	3,3	1,43
Ni	0,3	0,92
Al	0,7	1,04

TABLEAU 14 : Comportement électrochimique en fonction de la nature de l'anode pour les coulométries à potentiel imposé.

Conditions expérimentales :

- DMSO, 20°C, P<sub>A</sub>
- Potentiel de réduction : - 1300 mV/ECS
- Cathode : Pt , référence : ECS
- PdCl<sub>2</sub>  $\approx 6.10^{-3}$  mole/l, PØ<sub>3</sub>/Pd  $\approx 2$ , barbotage de butadiène

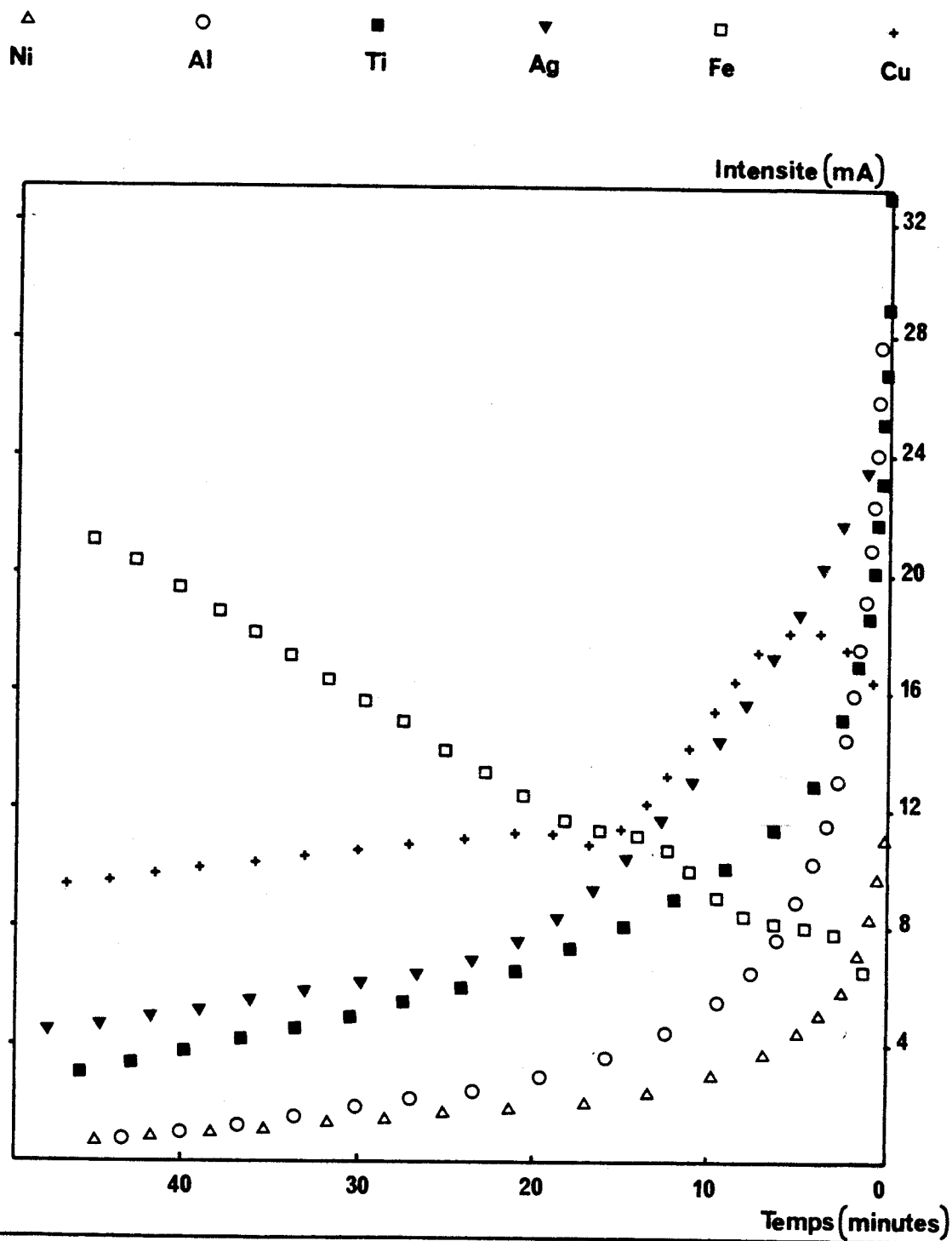


FIGURE 32 : Comportement des coulométries à potentiel imposé en fonction de la nature de l'anode.

Conditions expérimentales :

- DMSO, 20°C,  $P_A$
- $PdCl_2 \cong 6.10^{-3}$  mole/l,  $P\phi_3/Pd \cong 2$ , barbotage de butadiène
- Potentiel de réduction : - 1300 mV/ECS
- Cathode : Pt
- Référence : ECS

Lors de l'utilisation de l'anode de cuivre, le mode opératoire habituel a légèrement varié. La réduction a lieu dans ce cas non pas deux minutes après l'introduction du ligand, mais deux heures après l'ajout de  $P\phi_3$ .

3.2.2.3. - Rendement électrochimique réel.

Le tableau 15 résume les électrolyses effectuées dans différents solvants, en utilisant comme précurseur catalytique soit  $PdCl_2$ , soit  $Na_2PdCl_4$ , en présence ou non de sel de fond, avec ou sans ligand (phosphine ou butadiène).

Solvant et précurseur catalytique	Nature de la Phosphine	Phosphine Pd	$C_4H_6$	r.e.r		N° Essai	
DMSO + $PdCl_2$	$P\phi_3$	0	Oui	1,05	0,2	8	
		2	"	1,04	0,7	11	
	$PBr_3$	2	Oui	1,13	5,0	40 b	
		2	Non	1,92	1,3	40 a	
		4	"	2,01	0,6	41 b	
		2	Non	2,12	15,0	41 a	
	DMF + $PdCl_2$	$P\phi_3$	0	Oui	1,09	4,8	49
			2	"	1,16	2,8	48
2			Non	3,70	30,0	45	
2 *			"	2,14	3,2	46	
4			"	2,04	6,8	50	
Et(OH) + $Na_2PdCl_4$	$P(O\phi)_3$	0 **	Oui	1,07	11,9	58	
		2 **	Non	2,00	5,2	57	
		4 **	"	1,78	11,1	56	

Quelque soit le rapport phosphine sur palladium retenu et le solvant considéré, la quantité de courant nécessaire à l'électrolyse dépend essentiellement du butadiène. Lorsqu'il est présent, le rendement électrochimique réel est voisin de 1 alors que dans le cas contraire, il prend environ la valeur 2.

Le rendement faradique se rapproche d'autant plus de ces valeurs que les conditions d'électrolyse sont optimales, c'est-à-dire en présence d'un sel de fond et avec un écartement maximal du front de réduction du solvant.

Avec l'éthanol, même en présence de sel de fond (essais 56 - 57 - 58), la réduction à (- 800 mV/ECS) attaque le solvant. En effet, le rapport  $i_f/i_i$  caractérisant l'électrolyse avoisine la valeur 10 signifiant que la réduction au potentiel considéré n'est pas terminée.

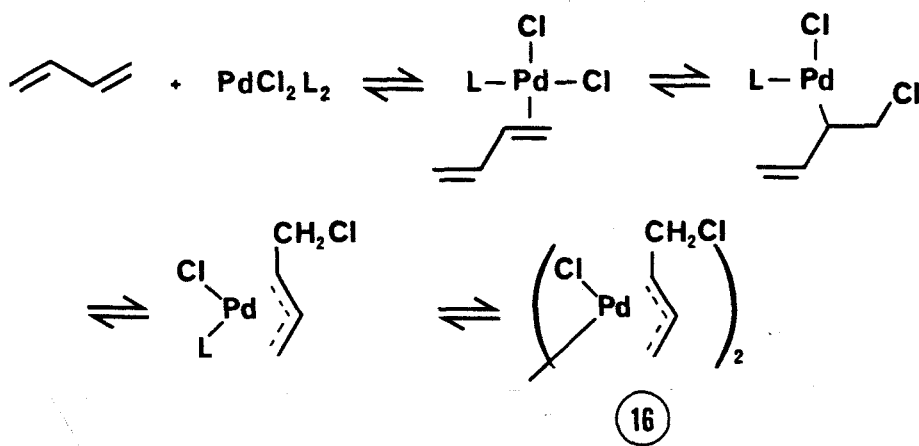
#### 3.2.2.4. - Evolution de l'électrolyse à potentiel imposé dans le DMF.

Sur la figure 33, sont reportées toutes les observations relevées pendant l'électrolyse dans le DMF, à potentiel imposé, cela lorsque l'on fait varier différents paramètres :

- présence ou absence de butadiène
- présence ou absence de ligand type  $P\phi_3$
- présence ou absence de sel de fond type  $LiClO_4$

##### Voie $\alpha$

La réaction de formation du complexe  $\pi$  allylique à partir de diène (1-3) est quasi générale (<sup>113, 114</sup>). Ainsi, à partir de complexes du type  $PdCl_2L_2$  (avec  $L = Cl^-$  ou solvant), nous avons :



PdCl<sub>2</sub> dans DMF  
couleur marron clair  
à jaune orangé



Evolution vers un  
jaune plus clair

+ 4 Pφ<sub>3</sub>

+ 2 Pφ<sub>3</sub>

LiClO<sub>4</sub>

+ 2 Pφ<sub>3</sub>

+ 2 Pφ<sub>3</sub>

Couleur jaune citron à vert proche de PdCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

e<sup>-</sup>

e<sup>-</sup>

e<sup>-</sup>

e<sup>-</sup>

e<sup>-</sup>

Réduction à -1100 mV Hg/HgCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> saturé; anode aluminium

R.e.r. = 2,0 $\frac{i_f}{i_i} = 6,8\%$	R.e.r. = 3,7 $\frac{i_f}{i_i} = 30\%$	R.e.r. = 3,7 $\frac{i_f}{i_i} = 3,2\%$	R.e.r. = 1,2 $\frac{i_f}{i_i} = 2,8\%$	R.e.r. = 1,1 $\frac{i_f}{i_i} = 4,8\%$
Voie Couleur jaune de Pd(Pφ <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> mis en solution dans le DMF	Voie Couleur rouge sang		Voie Couleur jaune très clair, solution pratiquement incolore	Voie Au départ de la réduction couleur franchement marron puis rouge sang puis jaune clair à incolore
Electrode de Pt inchangée	Très léger noircissement de l'électrode de Pt			Electrode de Pt noircit

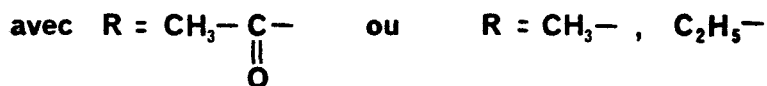
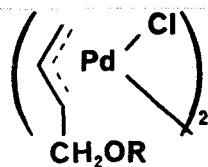


+ Pφ<sub>3</sub>

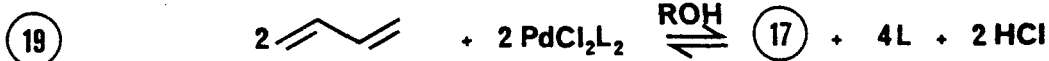
	Dans le cas du DMSO, dès l'introduction de butadiène il y a changement de teinte du rouge vers l'orange		Pas d'évolution de couleur
--	---	--	-------------------------------

FIGURE 33 : Evolution de l'électrolyse à potentiel imposé dans le DMF .

En présence d'alcool, d'acide acétique + acétate de sodium, on forme suivant un processus analogue le complexe (17)



Le bilan des réactions s'écrit :



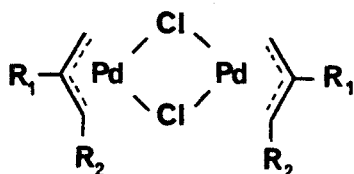
Ces réactions sont en équilibres et répondent donc à leurs règles. Il va s'en dire que surtout pour la réaction (19), la présence d'un accepteur de chlorure (sel de fond, solvant ...) déplacera favorablement la réaction vers la formation du complexe (17).

Ces complexes peuvent être préparés quantitativement en prenant  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$ .

L'introduction de butadiène dans notre milieu ( $\text{DMF} + \text{PdCl}_2$ ) se traduisant par un éclaircissement de la solution doit probablement s'expliquer par la formation du di- $\mu$ -chlorobis(4 chlorobutenyl)dipalladium<sup>II</sup>,  $(\text{ClC}_4\text{H}_6\text{PdCl})_2$ .

Au cours de l'électrolyse, après être passé transitoirement par des espèces de couleur marron puis rouge, le palladium réduit, insuffisamment complexé donc stabilisé par le butadiène (ligand à caractère mou) vient se déposer sous forme métallique à l'électrode de travail, générant alors une solution pratiquement incolore.

Les complexes (16) et (17) font partie d'une famille de complexe de formule générale :





Le tableau 16 reprend leur nomenclature en fonction de  $R_1$  et  $R_2$  et renvoie à la référence où le complexe est caractérisé par RMN ou RX.

N°	$R_1$	$R_2$	Nomenclature	Réf. RMN	Réf. RX
16	H	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	di- $\mu$ -chloro-bis(4 chlorobutenyl)dipalladium <sup>II</sup>	113 121	
17	H	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	di- $\mu$ -chloro-bis(4 methoxybutenyl)dipalladium <sup>II</sup>	113 121	
20	H	H	di- $\mu$ -chloro-bis(allyl)dipalladium <sup>II</sup>	115 117 118 113 119 120	121 122 123
21	$\text{CH}_3$	H	di- $\mu$ -chloro-bis(methallyl)dipalladium <sup>II</sup>	99 116 117 100 119 120	124
22	H	$\text{CH}_3$	di- $\mu$ -chloro-bis(crotyl)dipalladium <sup>II</sup>	100 118 119	

TABEAU 16 : Nomenclature de complexes du Pd<sup>II</sup>. Caractérisation par RMN, RX .

Voie  $\beta$

Les liaisons  $\pi$  allylique du complexe (16) sont conservées dans tous les solvants faiblement coordinants comme le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le t-butanol ou l'acétone. Elles disparaissent d'une part dans ces mêmes solvants en présence de triphénylphosphine et d'autre part dans les solvants complexants forts type DMSO au profit de liaison  $\sigma$ . Les équilibres existants (figure 34) ont été démontrés pour des raisons de simplicité d'analyse sur les complexes (20) et (21).

D'après SHAW et collaborateurs (99) lorsque  $\text{P}\phi_3/\text{Pd} = 2$ , il se forme dans le milieu un précipité de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$ . Par conséquent, pour la voie  $\beta$ , nous avons tout d'abord formation de (16) soit  $(\text{ClC}_4\text{H}_6\text{PdCl})_2$  qui évolue après introduction de 2  $\text{P}\phi_3$  par Pd vers  $(\text{ClC}_4\text{H}_6)\text{Pd}(\text{Cl})\text{P}\phi_3$  (27) évoluant lui-même, du moins partiellement et lentement, vers  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$ .

Contrairement à la voie  $\alpha$ , il n'y a dans ce cas ni apparition d'espèce intermédiaire colorée, ni dépôt de palladium métallique sur l'électrode de travail.

1  
2

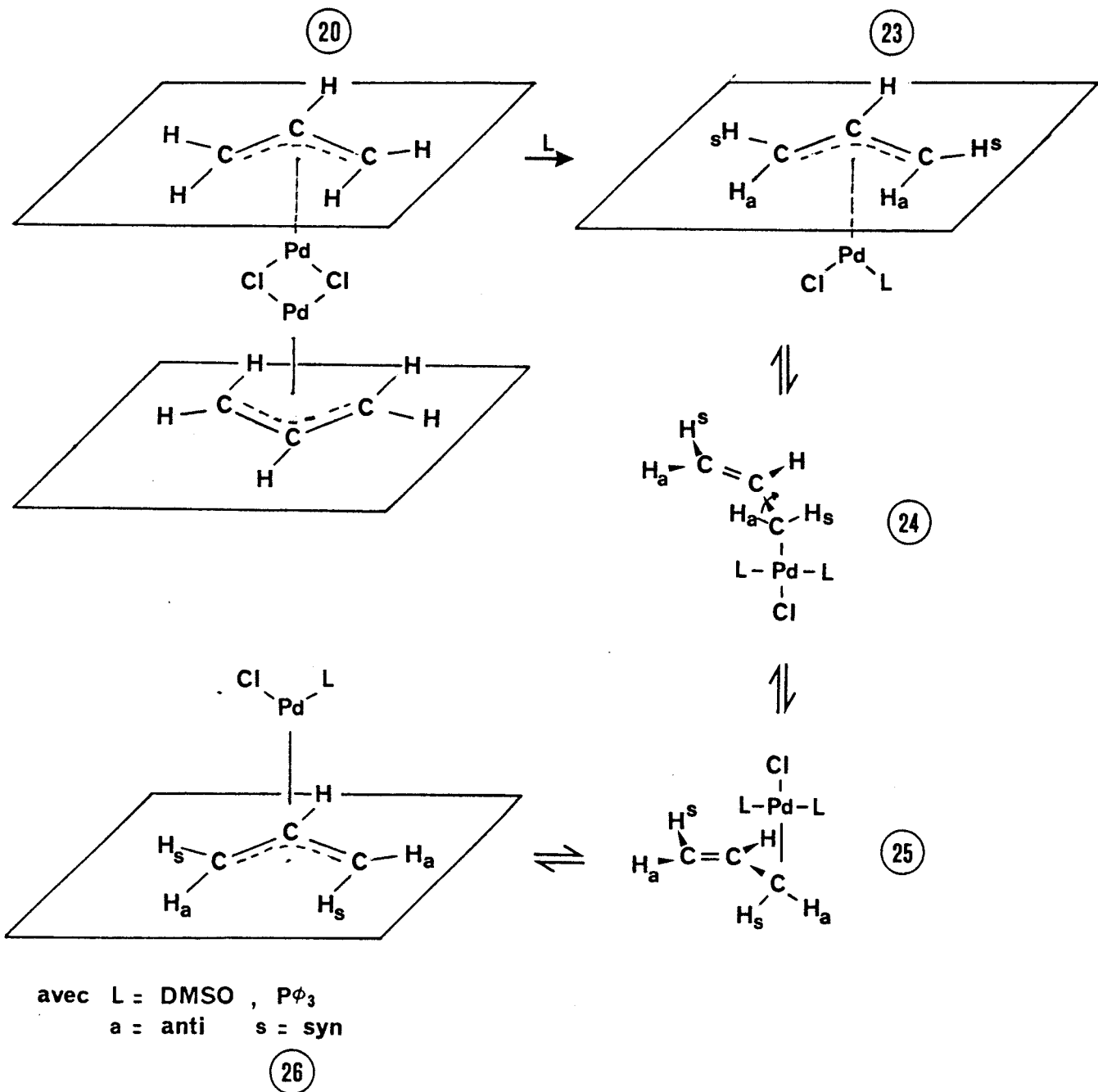


FIGURE 34 : Comportement d'un complexe de palladium<sup>II</sup> en présence de  $P\phi_3$  ou de DMSO.

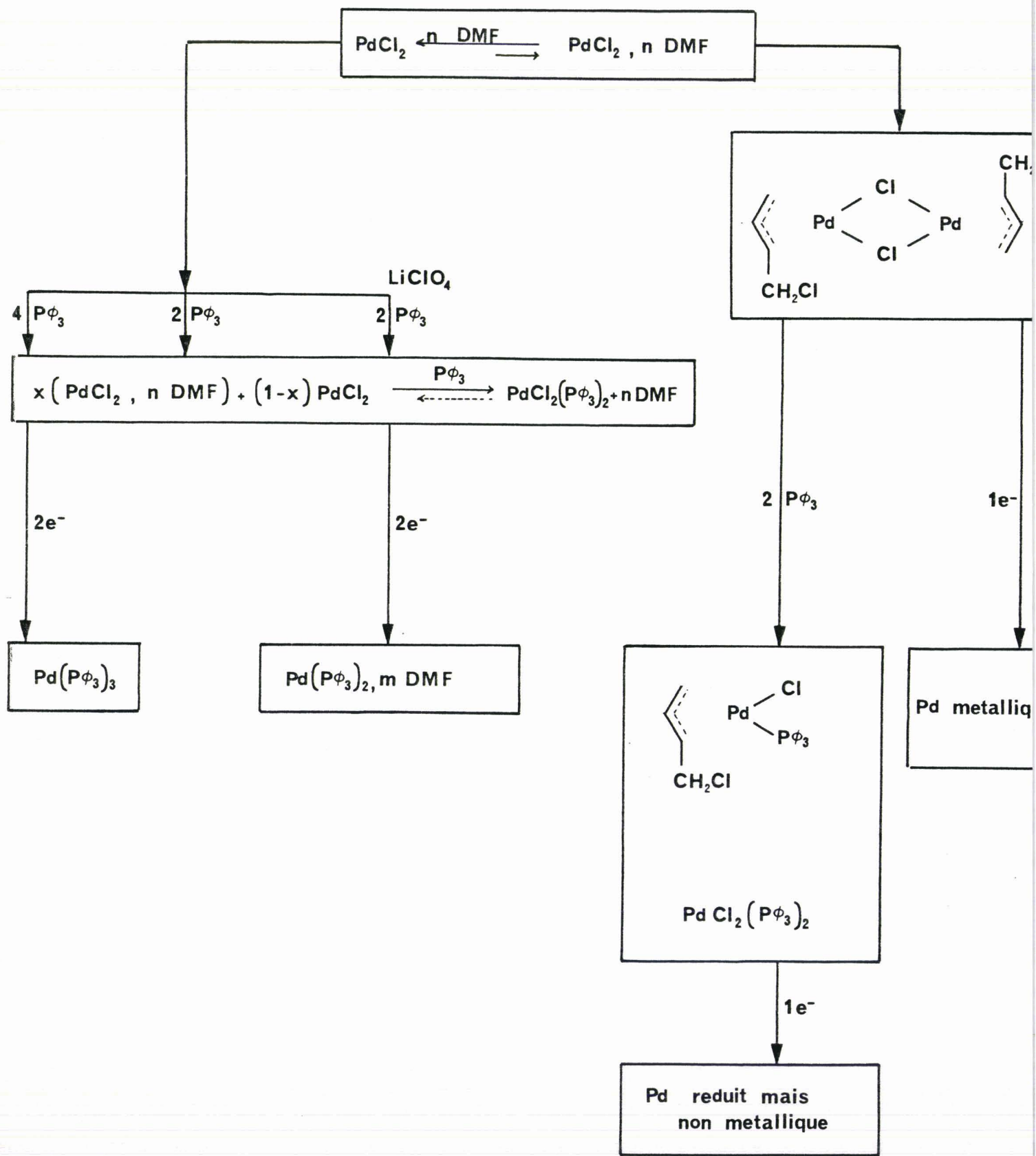


FIGURE 35 : Complexes du palladium avant et après réduction.

En présence de  $2 P\phi_3$  (ligand dur) par palladium, et de butadiène (ligand mou), les complexes transitoires sont rapidement piégés. On doit donc nécessairement aboutir à un complexe où phosphine et butadiène sont liés au métal. Le déroulement de la réduction voie  $\gamma$  étaye de plus cette hypothèse.

WHITE (104, 105) en additionnant de l'eau, récupère un composé de structure polymère du type  $\frac{1}{n} \left[ \text{PdCl} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{PdCl} \right]_n$  qui n'est que l'aboutissant d'une réaction d'hydrolyse sans pour autant être l'espèce obtenue après réduction.

Voie  $\gamma$

Il a été clairement montré que les solutions évoluent vers la formation de  $\text{PdCl}_2(P\phi_3)_2$  qui devient l'espèce électroréductible principale.

En présence de  $2P\phi_3$  par Pd, sans butadiène, il semble qu'après réduction l'on puisse stabiliser à  $20^\circ\text{C}$  une espèce insaturée du  $\text{Pd}^0$  (passage de  $2e^-/\text{Pd}$ ) du type  $(\text{PdL}_2)_x\text{L}'_x$  avec  $L = P\phi_3$ ,  $L' = \text{solvant}$  et  $x$  nombre de molécule de solvant. Dans le DMSO, nous avons montré qu'en faisant barboter du butadiène sur ce complexe, la solution s'éclaircit et passe du rouge à l'orange-jaune.  $L'_x$  peut donc être déplacé. Nous avons alors l'équilibre suivant :



Voie  $\delta$

Pour un rapport  $P\phi_3/\text{Pd} \geq 3$ , il se forme tout d'abord  $\text{PdCl}_2(P\phi_3)_2$  et l'on aboutit après réduction à  $\text{Pd}(P\phi_3)_3$ .

En résumé, nous ne considérons que le cas du DMF, sachant que pour le DMSO, le pouvoir complexant est plus important si tant est qu'il n'est pas tout à fait équivalent à  $P\phi_3$ . Le schéma devient alors celui de la figure 35.

3.2.2.5. - Description des essais catalytiques.

En réaction de dimérisation pure (figure 36), quels que soient les modes opératoires utilisés, les ligands et les additifs ajoutés, les activités restent faibles. Les taux de conversion ne dépassent pas les 5 % après 15 heures de réaction.

Les tableaux 17 et 18 reprennent les conditions précises des expériences

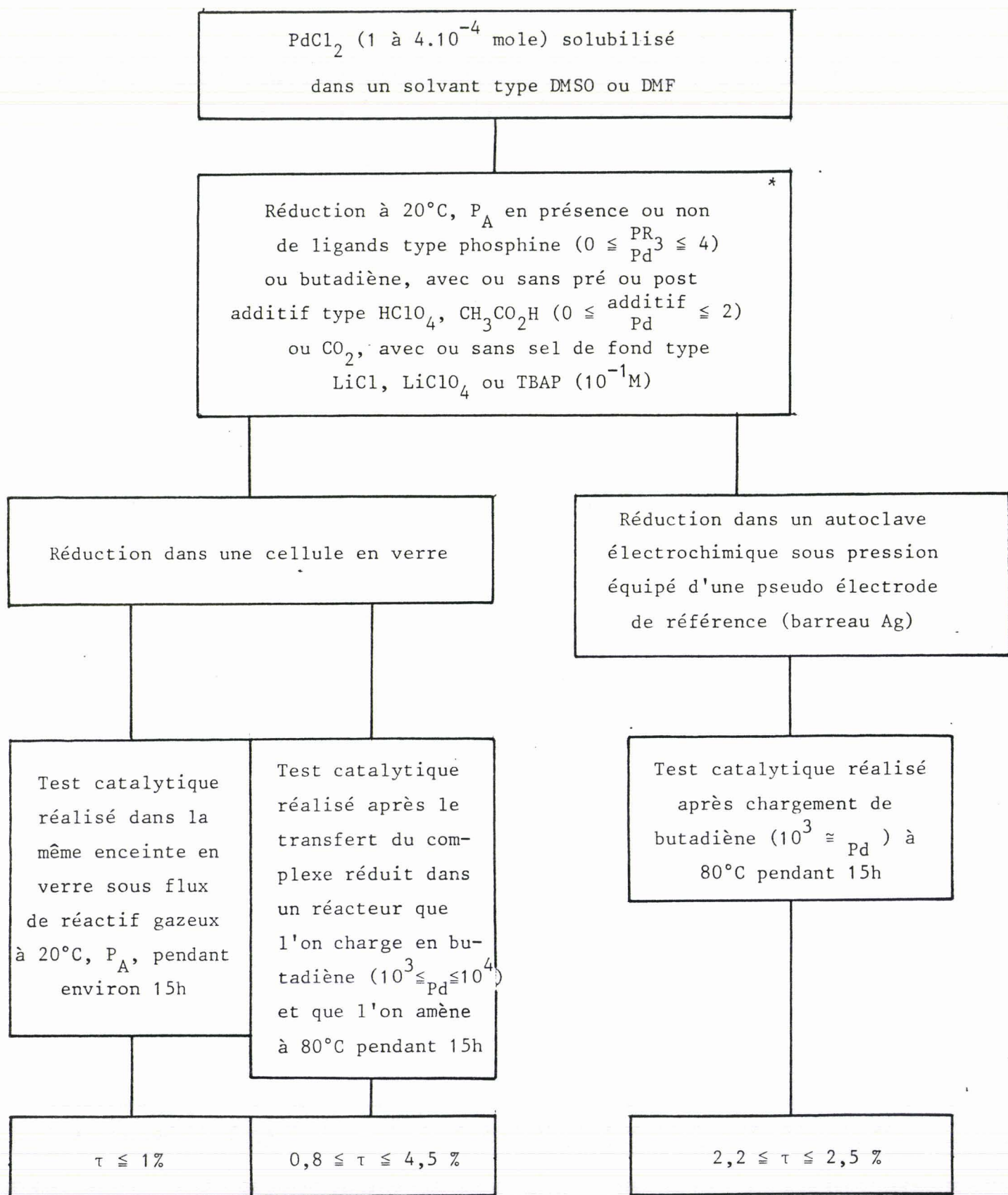


FIGURE 36 : Dimérisation du butadiène. Valeur des taux de conversion atteints en utilisant les modes opératoires 1, 2 ou 3.

\* R = Bu, Ø, OEt

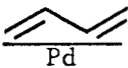
N° Essai	1	2	3	4	5	C <sub>1</sub>
	3573	515	515	502	437	530
τ (%)	3,8	21,5	14,9	4,5	11,5	3,5
Remarques	1, 2, 4	1, 2, 4	1, 2, 4	1,2,4,6	1, 2, 5	1, 7

Tableau 17 : Télomérisation du butadiène. Mode opératoire 3

Conditions expérimentales :

- Mode 3 : réduction dans un autoclave électrochimique sous pression à pseudo électrode de référence Ag, à 20°C et P<sub>A</sub> suivie après chargement du butadiène du test catalytique à 80°C pendant 15 heures.
- 1 : Précurseur PdCl<sub>2</sub> (2,5 < Pd < 3.10<sup>-4</sup> mole),  
Pφ<sub>3</sub>/Pd = 2
- 2 : Réduction en présence de butadiène
- 4 : Additif avant la réduction, CH<sub>3</sub>OH = 0,99 mole
- 5 : Additif après la réduction, CH<sub>3</sub>OH = 0,99 mole
- 6 : TBAP 10<sup>-1</sup>M
- 7 : Manipulation chimique

réalisées en réaction de télomérisation, le nucléophile étant respectivement le méthanol et l'éthanol. Les taux de conversion atteignent ici les 20%.

.../...

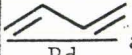
N° Essai	 après transfert dans l'autoclave chimique	$\frac{P(O\emptyset)_3}{Pd}$	Additif	$\tau$ (%)	Remarques
51	1402	4	$10^{-1}$ LiCl mole/l	12,7	$2 \cdot 10^{-4}$ mole Pd 7,5,2
52	8971	4	/	1,7	$3 \cdot 10^{-5}$ mole Pd 7,2
53	8888	4	/	1,5	$3 \cdot 10^{-5}$ mole Pd 7,3
58	7453	0	$10^{-4}$ $PO\emptyset_3$ mole LiCl $10^{-1}$ mole/l	1,9	Pour $P(O\emptyset)_3$ 6, pour LiCl 5, 3, 8
55	6787	2	/	1,7	8,2
57	7879	2	$10^{-1}$ LiCl mole/l	1,3	8,2,5
59	8247	4	/	1,3	8,3
54	6517	4	/	2,3	8,2
56	8000	4	$10^{-1}$ LiCl mole/l	1,6	8,2,5
60	7995	3	/	1,6	8,2
61	6720	4	/	5,3	$Pd(acac)_2$ $3 \cdot 10^{-5}$ mol 2

TABLEAU 18 : Télomérisation du butadiène dans l'ethanol. Mode opératoire 2.

Conditions expérimentales :

- Mode 2 : réduction en cellule de verre ( $20^\circ C, P_A$ ) puis transfert dans un autoclave sous pression suivi après chargement de butadiène du test catalytique à  $80^\circ C$  pendant 15 heures.
- 2 : Pas de bullage de butadiène pendant la réduction
- 3 : Bullage de butadiène pendant la réduction
- 5 : Additif avant la réduction 6 : Additif après la réduction
- 7 : Avec précurseur  $(Na_2PdCl_4) \cdot 3H_2O$
- 8 : Avec précurseur  $(Na_2PdCl_4)$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$  mole

### 3.2.2.6. - Résultats catalytiques.

Les grandeurs classiques  $\tau$ , NR, VR, de même que des sélectivités (triène, VCH, télomères...) ainsi que certains rapports de sélectivité particuliers ont été déterminés pour chaque essai.

La figure 37 résume les résultats obtenus en dimérisation pure.

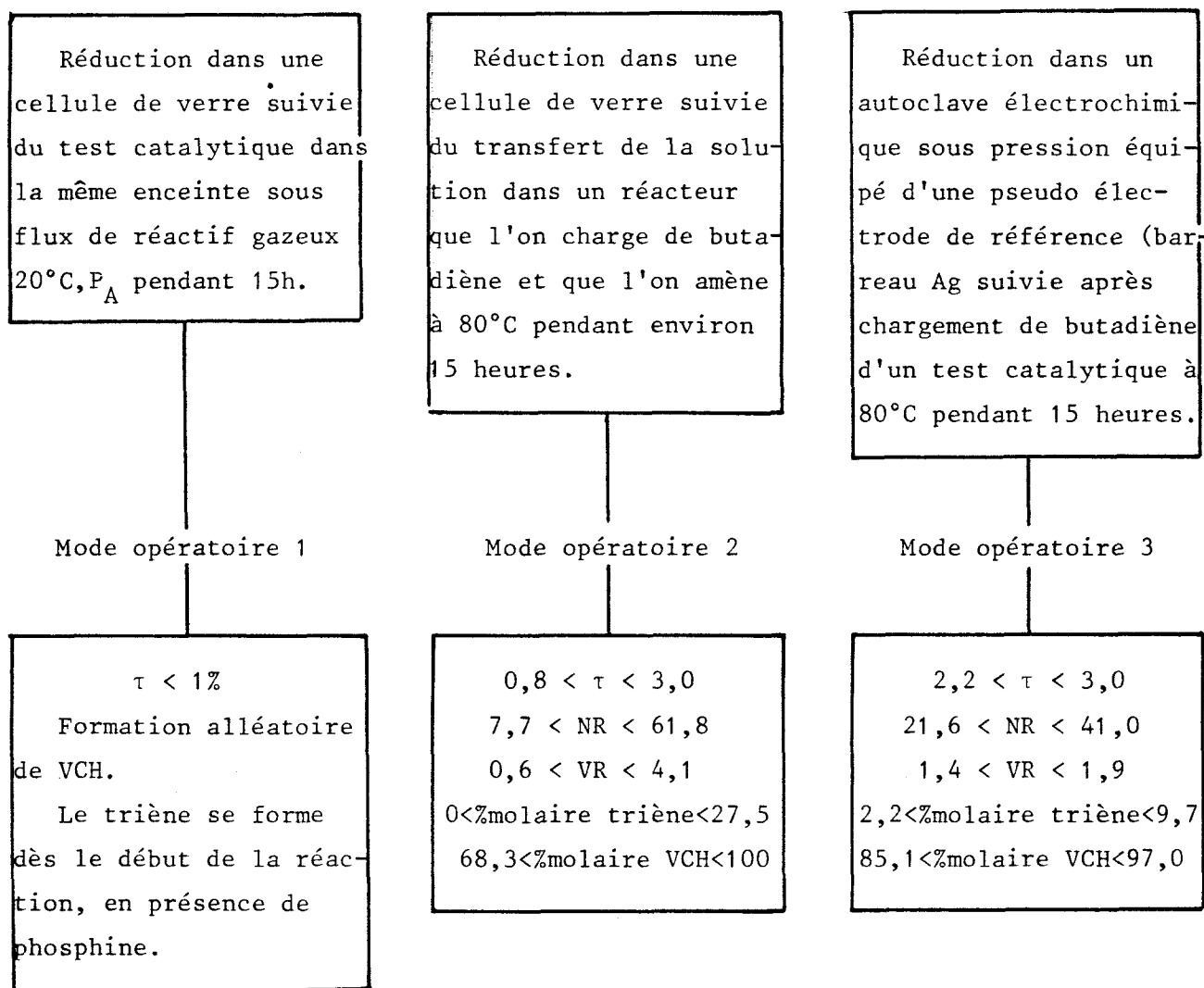


FIGURE 37 : Résumé des résultats catalytiques obtenus lors de la dimérisation du butadiène.

Conditions expérimentales : elles sont décrites sur la figure 36



Les tableaux 19 et 20 complètent la description des essais effectués respectivement dans les tableaux 17 et 18 dans le cas des réactions de télomérisation.

N° Essai	r(%)	NR	VR (h <sup>-1</sup> )	octatriène 1,3,7.	vinylcyclo- hexène 1,4.	méthoxy3 oc- tadiène 1,7	cis méthoxy 1,3,7,8,9 radiène 2,7.	t.méthoxy1 octadiène 2,7.	méthoxy1t. méthoxy1c.	triène 1,2,3 methoxy
1	3,8	136	7,5	13,7	66,1	ε	ε	20,7	/	0,64
2	21,3	110	7,7	12,3	ε	ε	10,2	77,5	7,6	0,14
3	14,7	76	4,4	19,4	17,5	ε	14,9	48,3	3,2	0,3
C <sub>1</sub>	3,5	18	1,0	38,5	ε	ε	ε	61,5	/	0,62
4	4,5	22	1,3	ε	ε	/	/	100,0	/	/
5	12,1	50	3,3	ε	ε	/	ε	100,0	/	/

TABLEAU 19 : Résultats catalytiques de la télomérisation du butadiène-méthanol.

Mode opératoire 3.

Conditions expérimentales :

- Mode 3 : réduction dans un autoclave électrochimique sous pression équipé d'une pseudo électrode de référence Ag; réduction à 20°C, P<sub>A</sub>, suivie, après chargement du butadiène, du test catalytique à 80°C pendant 15 heures.
- \*% molaire
- Pour les autres conditions voir tableau 17

N° Essai	$\tau$ (Z)	NR	VR ( $h^{-1}$ )	octatriène	vinylcyclo-	méthoxy3oc-	c.méthoxyl	t.méthoxyl	t.méthoxyl	triène	VCH	méthoxyl
				1,3,7.	hexène 1,4.	tadiène 1,7	octadiène	octadiène	c.méthoxyl	t.méthoxy	Dimè. + télo.	méthoxy3
51	13,0	182	12,1	1,9	4,1	35,1	4,4	52,2	11,7	0,034	0,04	1,6
C <sub>6</sub>	92,7	3528	805	4,7	1,6	6,9	3,9	82,7	20,9	0,051	0,02	12,5
52	1,7	150	10,0	1,4	38,9	18,7	6,4	34,4	5,4	0,024	0,64	2,18
53	1,5	134	8,9	3,8	61,5	10,9	5,7	18,1	3,2	0,109	1,60	2,2
54	2,3	151	10,0	2,1	26,1	22,1	7,3	42,5	5,8	0,027	0,35	2,2
55	1,6	112	7,5	2,3	38,6	16,6	6,8	35,7	5,3	0,039	0,63	2,6
56	1,6	127	8,5	3,3	40,9	14,4	9,4	31,9	3,4	0,059	0,69	2,9
57	1,3	103	6,8	2,6	55,7	9,7	7,0	25,0	3,6	0,062	1,26	3,3
58	1,9	139	9,3	1,7	47,1	14,5	9,6	27,2	2,8	0,033	0,89	2,5
59	1,3	105	7,0	1,8	65,2	9,6	6,7	16,5	2,4	0,055	1,87	2,4
60	1,6	129	8,6	1,5	62,4	10,1	6,0	20,0	3,3	0,041	1,66	2,6
61	5,3	356	23,7	3,0	11,1	6,5	6,1	73,3	12,1	0,035	0,12	12,2

TABLEAU 20 : Résultats catalytiques de la télomérisation du butadiène-éthanol. Mode opératoire 2.

Conditions expérimentales :

- Mode 2 : réduction en cellule de verre (20°C, P<sub>A</sub>) puis transfert dans un autoclave sous pression suivi après chargement de butadiène du test catalytique à 80°C pendant 15h.
- \*\* T = 60°C , durée du test  $\cong$  4,4h.
- Pour les autres conditions voir tableau 18

### 3.2.2.7. - Commentaires

#### i) Mode opératoire 1

Avec ou sans additif l'activité catalytique en utilisant le mode opératoire est très faible. (Réduction dans une cellule en verre à 20°C et  $P_A$ , suivie du test catalytique dans la même enceinte sous flux de réactif gazeux à 20°C et  $P_A$  pendant 15 heures.

- en absence de phosphine il n'y a pas de formation de triène
- le triène se forme dès le début de la réaction
- il se forme au cours de la réduction d'autres produits restant toutefois secondaires par rapport au triène considéré
- la formation de VCH n'a pas pu être contrôlée. La présence de poussière de tamis moléculaire (piège à cations) occasionnellement entraîné par le gaz réactif, en est très certainement responsable. Même si le dimère cyclique a été obtenu avec des NR supérieurs à 1500 (présence de deux phases) sa formation résulte d'une apparition aléatoire et d'une conséquence de la réaction étudiée. En effet, avec les deux autres modes opératoires, le VCH n'est pas ou peu présent en début de réduction alors qu'il devient (en général) le produit majoritaire en fin de réaction.

Les répercussions du choix de l'anode sur l'activité catalytique n'ont pas pu être mises en évidence de par le fait des trop faibles performances du système catalytique retenu dans ces conditions opératoires.

#### ii) Mode opératoire 2

Le mode opératoire 2 conduit à des systèmes catalytiques guère plus performants. (Réduction dans une cellule de verre 20°C,  $P_A$  suivie du transfert de la solution dans un autoclave sous pression que l'on charge de butadiène et que l'on amène à 80°C pendant 15 heures). Les essais réalisés permettent toutefois de tirer quelques conclusions.

Si les espèces de départ semblent assez bien définies, les intermédiaires réactionnels et même les produits résultants de la réduction électrochimique le sont toutefois beaucoup moins.

Le point commun des quatre voies ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) est la faible activité

catalytique enregistrée. Ceci pourrait s'expliquer de la manière suivante :

voie  $\alpha$  : la grande fragilité de ou des intermédiaires réactionnels est ici liée à l'absence de ligand fort type  $P\phi_3$ . Le solvant et le butadiène ne stabilisent pas le métal de transition réduit.

voie  $\beta$  : s'il est établi ici que le palladium est partiellement réduit, ce n'est pas pour autant que les vitesses de dimérisation sont importantes. Il semble toutefois d'un point de vue activité que  $P\phi_3$  soit plus intéressante que  $PBu_3$ , et que l'addition d'acide acétique avant la réduction soit favorable.

voie  $\gamma$  : la réaction se déroule mieux dans le DMF que dans le DMSO. Rappelons que  $\epsilon_{DMF}$  est voisin de 37 alors que  $\epsilon_{DMSO}$  est voisin de 47. Apparemment donc, s'il est certainement vrai que  $Pd(P\phi_3)_2$  est mieux stabilisé avec un complexant fort, il s'agit pour conserver une activité catalytique de garder la possibilité d'accès ou d'échange de ligands.

voie  $\delta$  : l'activation thermique a un effet favorable sur la vitesse de dimérisation. L'espèce  $Pd(P\phi_3)_3$  est stable dans le milieu; l'élévation de température doit toutefois favoriser l'échange de ligand et donc l'accès à  $Pd(P\phi_3)_2$  ou à une autre espèce insaturée. Cette remarque rejoint donc celle de la voie  $\gamma$ .

Le tracé de la courbe VCH/Triène en fonction de VR, en particulier dans le cas du DMF, montre qu'il doit exister deux types de centre actif (figure 38). En l'absence de  $P\phi_3$  le dimère cyclique (VCH) est présent en grande quantité. Lorsque le rapport  $P\phi_3/Pd$  augmente, la quantité de dimère linéaire augmente elle aussi sans jamais toutefois devenir majoritaire le rapport VCH/triène restant toujours supérieur à deux.

### iii) Mode opératoire 3

La réduction électrochimique avec une pseudo électrode de référence est possible et a été testée avec succès lors de la cyclodimérisation du butadiène catalysée par le dimère du chlorure de dinitrosylfer électroréduit. Toutefois le potentiel d'électrolyse avec une telle électrode évolue au cours du temps suite à la modification de l'état de surface de l'électrode et du potentiel du milieu. Cette voie a donc été abandonnée.

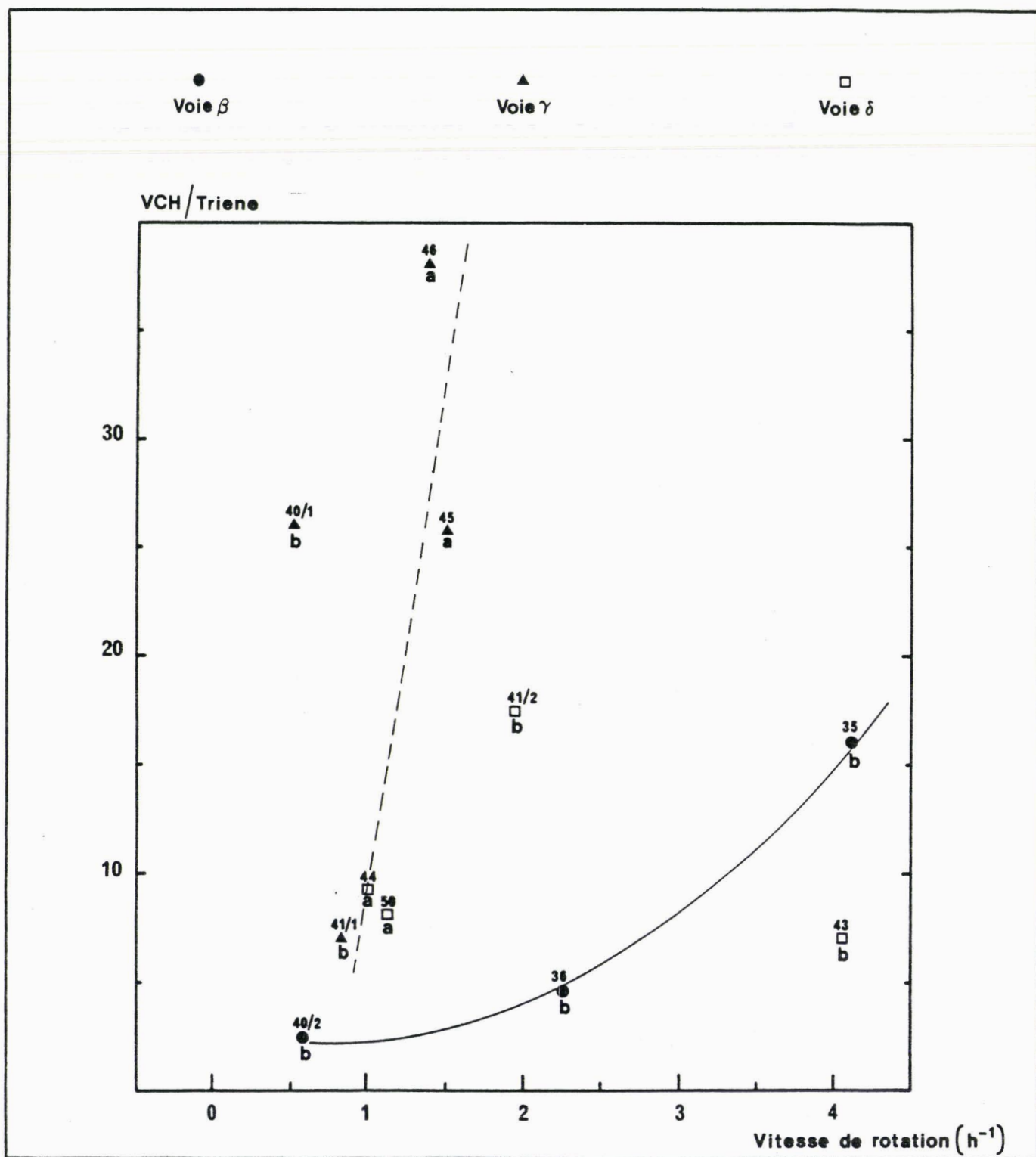


FIGURE 38 : Rapport (VCH/Triène) en fonction de la vitesse de rotation dans le cas de la dimérisation du butadiène dans le DMF<sup>a</sup> ou le DMSO<sup>b</sup>.

Conditions expérimentales : mode opératoire n°2

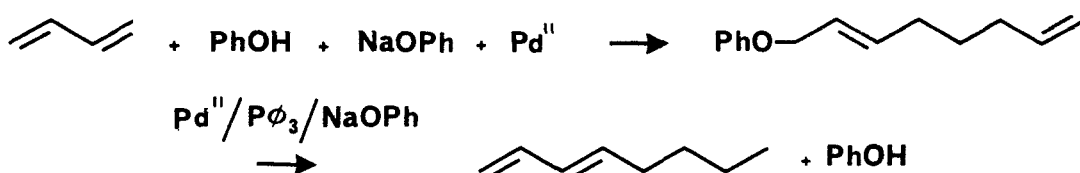
- Réduction de PdCl<sub>2</sub> dans une cellule en verre (20°C, P<sub>A</sub>)
- Transfert dans un autoclave sous pression suivi après chargement de butadiène du test catalytique à 80°C pendant 15 heures.

Les trois mesures effectuées montrent que lorsque le rapport  $P\phi_3$  passe de 2 à 4 la réaction s'oriente vers la formation de triène, le VCH restant tout de même le produit majoritaire. La présence d'acide acétique, quant à elle, ne modifie pas de façon sensible le déroulement de la réaction.

iv) Tableau 17 et 19

Nous avons déjà émis quelques réserves quant à l'utilisation d'une pseudo électrode de référence. L'analyse des tableaux 17 et 19 nous fait aboutir à la même conclusion.

Nous retiendrons toutefois qu'une électrolyse sur le front du solvant paraît intéressante. Elle conduit aux meilleures activités. Nous avons déjà fait allusion aux systèmes décrits dans la littérature (<sup>109</sup>), système à base de  $Pd^{II}$  (Ex :  $PdCl_2$  ou  $(C_3H_5PdCl)_2$ ) en présence de phénol et de phénate de sodium. Ils conduisent essentiellement au phénoxy-1 octadiène-2,7 trans. De plus faibles quantités de phénoxy-3 octadiène-1,7 sont également obtenues. En présence de  $P\phi_3$  les mêmes catalyseurs conduisent à l'octatriène-1,3,7.



Par attaque de  $CH_3OH$  présent, nous générons donc très certainement des groupements ( $CH_3O^-$ ) seul élément manquant du système évoqué. Nous ne pouvons toutefois pas exclure la formation électrochimique directe de  $Pd^0$ , le  $Pd^0$  étant lui aussi connu pour conduire aux télomères ou aux dimères. En fait nous devons être en présence de deux réactions pouvant aboutir au même résultat final.

La comparaison avec la manipulation chimique confirme l'hypothèse émise et met en évidence l'intérêt de l'électrochimie puisque l'on observe des gains d'activité de l'ordre de 3 à 7.

Le bilan faradique n'est pas significatif lorsque l'on touche au solvant, mais il serait intéressant de suivre l'évolution des produits formés en fonction de ce bilan faradique.

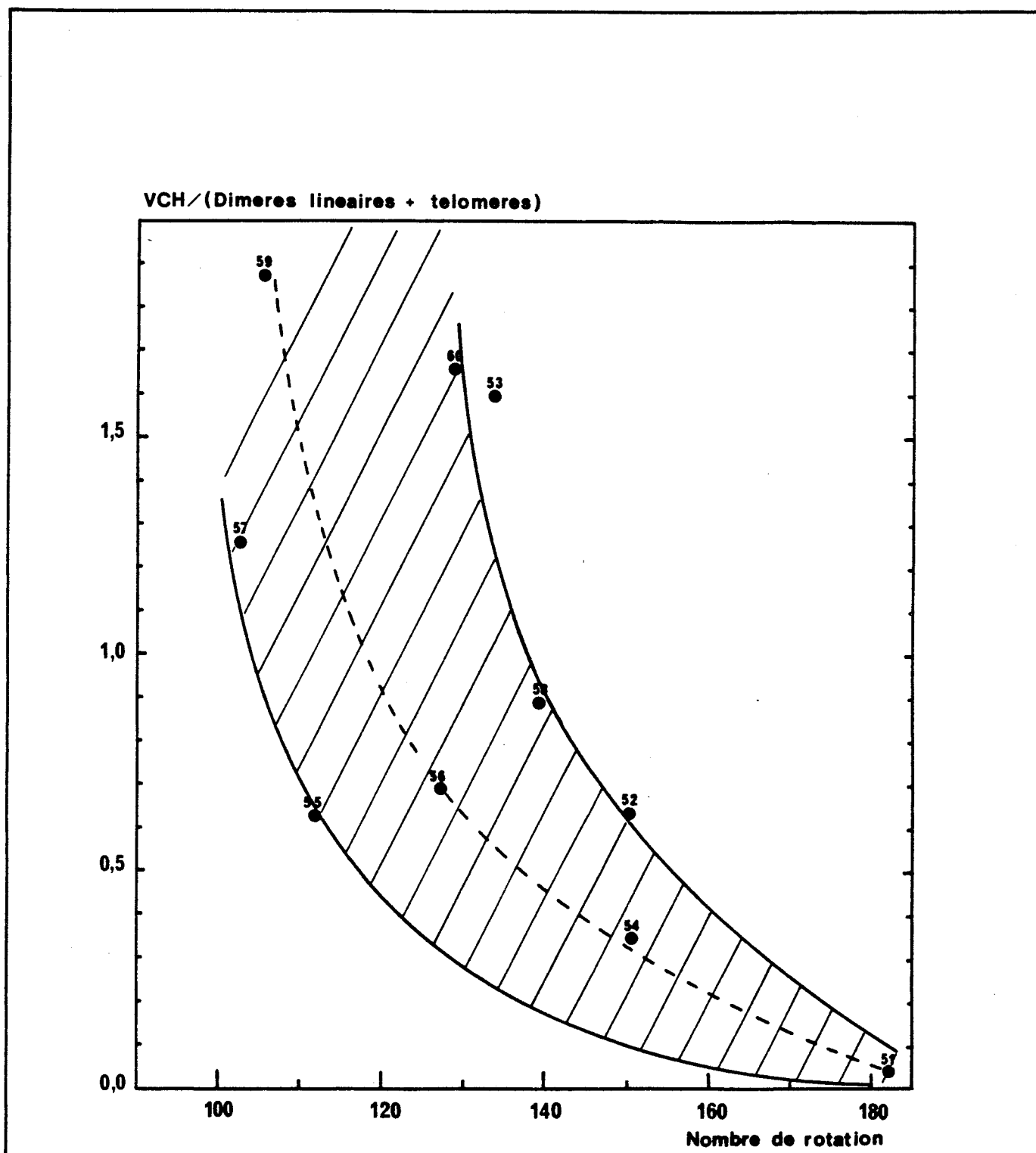


FIGURE 39 : Rapport molaire ( VCH/(Dimères+Télomères) ) en fonction du nombre de rotation dans le cas de la télomérisation du butadiène dans l'éthanol.  
Conditions expérimentales : mode opératoire n°2

- Réduction de  $\text{PdCl}_2$  dans une cellule de verre ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$ )
- Transfert dans un autoclave sous pression suivi après chargement de butadiène du test catalytique à  $80^\circ\text{C}$  pendant 15 heures.

Vi) Tableaux 18 et 20

Ces derniers tableaux semblent les plus intéressants. En effet nous enregistrons dans l'éthanol les meilleures activités chiffrées en VR.

Toutes manipulations confondues, si la formation de VCH semble instantanée, celle de dimère et de télomère prédomine très rapidement. Le rapport  $VCH / (\text{Dimères linéaires} + \text{télomères})$  varie en effet de 1,9 à 0,12 lorsque NR passe de 100 à 350 (figure 39).

De plus tous les précurseurs utilisés conduisent de préférence vers le télomère de bout de chaîne. Le rapport éthoxy1 octadiène/éthoxy3 octadiène reste en effet supérieur à 1. Si cela est vérifié en particulier pour les chlorures de palladium il semble toutefois comme le montre la figure 40 se dégager une tendance de formation privilégiée du dérivé milieu de chaîne lorsque NR augmente; le rapport précité passe en effet de 3,3 pour NR voisin de 100 à 1,6 pour NR voisin de 180.

En traçant la courbe dérivé trans sur dérivé cis ethoxyoctadiène de bout de chaîne en fonction de NR (figure 41) il apparaît également que l'on forme préférentiellement le dérivé thermodynamiquement le plus stable (composé trans). Le rapport trans/cis est toujours supérieur à 1 et de plus il a tendance à augmenter lorsque NR augmente. Il passe en effet d'une valeur voisine de 2 pour un NR de 100 à une valeur voisine de 12 pour un NR proche de 200.

Une dernière remarque se dégage après avoir effectué l'essai 58. Il semblerait que la présence de la phosphine avant ou après réduction ne modifie pas les choses de façon fondamentale.

Il est donc ici loin d'être évident que la réduction électrochimique touche le complexe de Pd. Tout semble dire que c'est le solvant qui est attaqué et qu'un processus chimique suit la réaction électrochimique de départ. Les conclusions peuvent être identiques au paragraphe précédent, c'est à dire que la réduction au niveau du front du solvant conduit à la formation d'un alcoolate favorisant ainsi l'apparition de télomères.



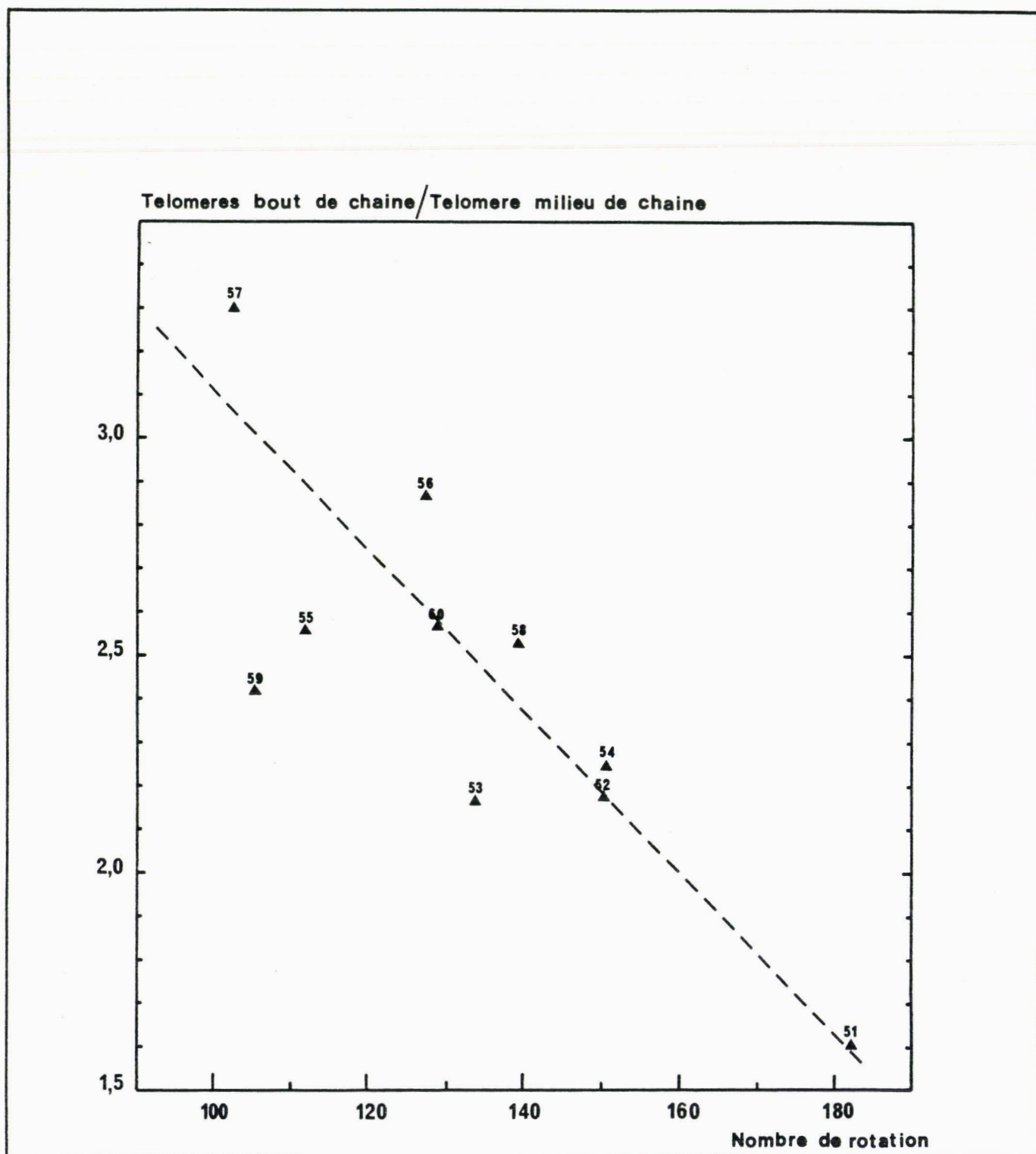
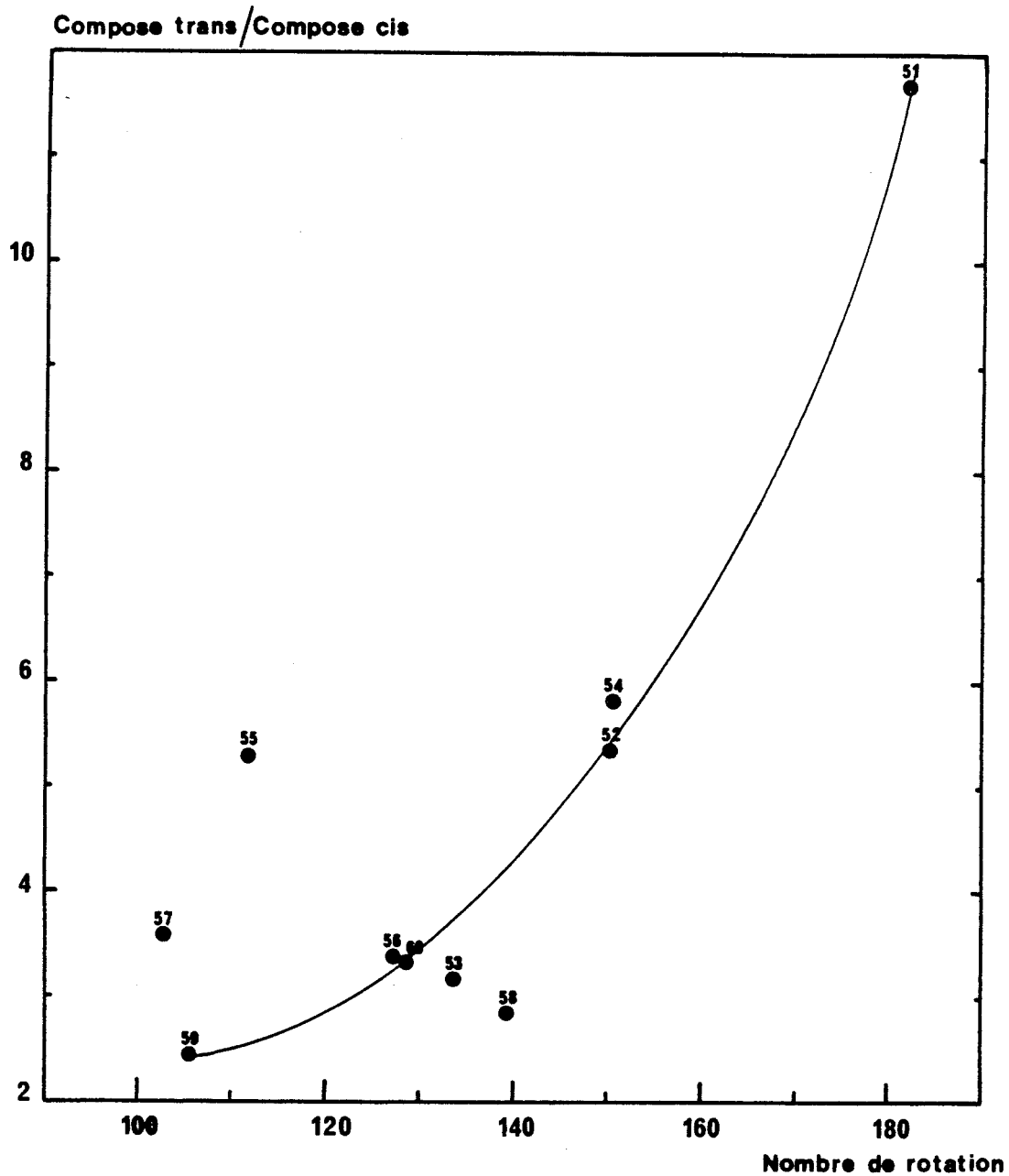


FIGURE 40 : Rapport Télomères bout de chaîne / Télomère milieu de chaîne en fonction du NR dans le cas de la télomérisation du butadiène dans l'éthanol.

Conditions expérimentales : mode opératoire n°2

- Réduction de  $\text{PdCl}_2$  dans une cellule en verre à  $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$
- Transfert dans un autoclave sous pression suivi après chargement de butadiène du test catalytique à  $80^\circ\text{C}$  pendant 15 heures.



**FIGURE 41** : Rapport ethoxyoctadiène trans sur ethoxyoctadiène cis en fonction du nombre de rotation dans le cas de la télomérisation du butadiène dans l'éthanol.

Conditions expérimentales : mode opératoire n°2

- Réduction de  $\text{PdCl}_2$  dans une cellule de verre ( $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$ )
- Transfert dans un autoclave sous pression suivi après chargement de butadiène du test catalytique à  $80^\circ\text{C}$  pendant 15 heures.

### 3.3 - CONCLUSIONS

Les manipulations chimiques ont montré que l'utilisation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ne bloque pas la réaction et conduit à un système catalytique dont les vitesses de télomérisation (butadiène-méthanol) peuvent atteindre des valeurs proches de  $20\ 000\ \text{h}^{-1}$  lorsque l'on opère dans de l'alcool pur. Le DMSO réoriente cette réaction en favorisant la formation du dimère linéaire au détriment des télomères.

L'étude électrochimique a mis en évidence la différence de comportement au niveau de la réduction lorsqu'il y a ou il n'y a pas de butadiène.

En présence de diène la réduction est terminée lorsque la quantité de courant passée correspond à  $1e^-$  par Pd, alors qu'en son absence la fin de la réduction est obtenue pour  $2e^-$  par Pd. Aussi suivant les espèces de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  de départ nous avons discerné quatre voies possibles aboutissant au palladium mono ou zéro-valent.

Quel que soit le mode opératoire retenu, les réactions de dimérisation demeurent très peu performantes. Toutefois la présence d'un complexant du type triphénylphosphine oriente la réaction vers la formation du composé linéaire au détriment du composé cyclique. Il semble toutefois qu'il soit difficile de concilier stabilité du complexe réduit et labilité des ligands. Un excès de ligand permet d'obtenir par exemple du  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_3$  mais semble bloquer tout système catalytique dans nos conditions opératoires. Par contre la seule présence d'un ligand mou (type butadiène) ne suffit pas à stabiliser le Pd.

L'utilisation de températures plus élevées, de l'association de complexants de force moyenne, ou d'un solvant adéquat devrait faciliter aussi bien la stabilisation du complexe réduit que l'échange de ligand, semble-t-il nécessaire à une activité catalytique.

Une connaissance plus approfondie du complexe réduit issu de l'électrolyse de  $\text{PdCl}_2$  en présence de  $2\ \text{P}\phi_3$  et de butadiène, semble également indispensable pour espérer prévoir son activation.

Quoique les activités restent modestes, c'est en réaction de télomérisation que l'électrochimie semble la plus intéressante. L'attaque du solvant retenu (alcool) génère semble-t-il des alcoolates. Une réaction chimique simple se produi

alors, conduisant aux dimères et télomères recherchés.

La génération, en présence d'un acide faible type acide acétique, d'un hydrure intermédiaire réactionnel supposé très actif, n'a pas non plus permis d'aboutir de façon plus heureuse.

En résumé, la transposition électrochimique bien que n'étant pas totalement négative, n'a pas permis de dépasser les performances du système chimique étudié  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ .

**IV - DIMERISATION ET OLIGOMERISATION  
DES OLEFINES  
A L'AIDE DE COMPLEXE DU NICKEL**

## 1. - DIMERISATION ET OLIGOMERISATION DES OLEFINES.

Après avoir montré l'intérêt industriel des oléfines et rappelé les possibilités de synthèse d'hydrocarbures supérieurs, en fonction des systèmes catalytiques existants, nous allons centrer notre étude sur la dimérisation de l'éthylène, du propylène et du butène 1 à l'aide de complexe du nickel.

La chimie de coordination de ce métal de transition remonte à la découverte du Nickel tétracarbonyle par MOND, LANGER et QUINCKE en 1890 (<sup>126</sup>).

En 1940 REPPE met au point un catalyseur très actif dans la tétramérisation de l'acétylène en cyclooctatétrène (<sup>127</sup>) en substituant les groupements "carbonyle" de Ni (CO)<sub>4</sub> par des ligands "triphenylphosphine".

En 1952 Ziegler, montre (<sup>128</sup>) qu'un composé de Nickel associé à un alkylaluminium peut sélectivement dimériser l'éthylène en butène 1.

Cette découverte aboutira à la mise au point des catalyseurs Ziegler et du procédé basse pression de polymérisation de l'éthylène.

La possibilité d'orienter une synthèse en jouant sur la sphère de coordination d'un métal, l'association d'un complexe organométallique et d'un réducteur reste encore à ce jour, les deux forces de la catalyse homogène mettant en oeuvre des composés organométalliques.

L'originalité de travaux plus récents menés à bien par F. PETIT et collaborateurs (<sup>129-133</sup>) consiste dans la mise en oeuvre d'un réducteur particulier l'électron. Au départ de sel de nickel<sup>II</sup> il est possible d'obtenir par réduction électrochimique des précurseurs catalytiques insaturés.

J. PERICHON et son équipe, se sont attachés à caractériser les systèmes obtenus en fonction des conditions de préparation. Nous nous sommes alors efforcés à mettre en oeuvre ce nouveau type de catalyseur dans le cadre de notre étude.

1.1. - L'INTERET INDUSTRIEL DES OLEFINES. LEURS APPLICATIONS.

Nous avons essayé de réunir ici quelques chiffres permettant de préciser l'intérêt industriel des oléfines.

1.1.1. - LES SOURCES D'OLEFINES.

Le craquage à la vapeur des naphthas ou du gaz-oil, issus du raffinage du pétrole, conduit à une fraction légère, aux essences de pyrolyse, enfin dans certains cas aux huiles lourdes. Un exemple de répartition des principaux produits est reporté dans le tableau 21 . Si les termes les plus légers ( $C_2$  et  $C_3$ ) sont isolés à l'état pur, les hydrocarbures supérieurs restent quant à eux sous forme de mélanges complexes difficilement séparables.

Charge constituants en % poids	Ethane	Propane	Butane	Naphta	Gazole atmosphérique
Hydrogène	3,2	1,4	1,2	0,9	0,5
Méthane	6,7	21,5	20,8	16,0	10,3
Acétylène	0,3	0,5	0,6	0,5	0,3
Ethylène	48,0	33,0	31,0	28,2	23,1
Ethane	34,8	4,0	4,0	4,0	3,0
M.A.C. PPD	-	0,4	0,5	0,6	0,5
Propylène	2,0	16,0	15,0	13,2	13,1
Propane	0,9	8,5	0,4	0,5	0,4
Total C	1,8	3,7	15,1	7,5	9,9
Essence	2,3	10,3	10,4	22,0	17,0
Fuel oil	-	0,7	1,0	6,6	21,8
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Les % indiqués sont des pourcentages moyens qui peuvent varier en fonction de la nature exacte de la charge et des conditions de craquage.

TABLEAU 21 : Vapocraqueur-Rendement en fonction de la charge.

Conditions expérimentales :

- conditions moyennes de marche  $600 < T^{\circ}C < 800$
- 50% poids eau- 50% poids charge

Le craquage catalytique (tableau 22) opérant sur des produits lourds permet quant à lui d'obtenir quatre coupes principales, la coupe "gaz + essence", le gasoil léger, le gasoil lourd, enfin le fuel lourd. Il conduit donc au détriment de l'éthylène et du propylène à des mélanges riches en oléfines de (C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>).

	% poids de la fraction considérée	Rendements % poids de la charge
H <sub>2</sub> S		1,1
C <sub>2</sub>		3,4
C <sub>3</sub>	propylène 75	6,7
	propane 25	
C <sub>4</sub>	isobutène 34	10,8
	n butane 10	
	isobutène 15	
	butène 1 13	
	butène 2 28	
essence		47,0
gasoil		17,9
fuel		7,6
coke		5,5
Total		100,0

Le rendement en produit est fonction des propriétés de la charge, du type de catalyseur et de la sévérité du craquage.

TABLEAU 22 : Structure typique, des rendements obtenus en craquage catalytique en utilisant un catalyseur silico alumine cristallin pour convertir du distillat sous vide d'Arabe Léger.



Les autres procédés (craquage thermique et cokage retardé, viscoréduction) contribuent également bien qu'à un degré moindre à une abondance d'oléfines légères ( $C_3$  à  $C_5$ )

Pour obtenir les oléfines supérieures à  $C_3$  de façon isolée, il est donc nécessaire de les extraire des mélanges qui sont à disposition. Les opérations de séparation et de purification sont onéreuses. Dans ce cadre l'intérêt essentiel des réactions de dimérisation des oléfines réside dans la possibilité d'accéder sélectivement à partir de monooléfines peu chères comme l'éthylène ou le propylène à des produits plus lourds économiquement intéressants.

### 1.1.2. - LES $\alpha$ OLEFINES

Les deux seuls procédés commerciaux de fabrication d' $\alpha$  oléfines existant à ce jour, sont issus d'une part de la technique de craquage évoquée précédemment et d'autre part de l'oligomérisation de l'éthylène.

La technique de craquage conduit à des mélanges  $C_5$  à  $C_{20}$  d'hydrocarbures à nombre pair ou impair d'atomes de carbone, contenant comme impureté des oléfines internes, des dioléfines et des paraffines.

L'oligomérisation conduit quant à elle à des hydrocarbures "pairs" de  $C_4$  à  $C_{20}$  contenant en quantité bien plus faible les impuretés (oléfines internes, oléfines branchées, paraffines).

Dans le tableau 23, sont reportés les principaux producteurs d' $\alpha$  oléfines ainsi que les capacités de production. Dans le tableau 24 est donnée la répartition de la consommation de ces oléfines ( <sup>133</sup> ).

Aux Etats-Unis, aussi bien d'ailleurs qu'en Europe de l'Ouest ou au Japon (avec souvent quelques années de décalage) l'augmentation des besoins en  $\alpha$  oléfines est étroitement liée à l'évolution du marché des matériaux polymères (éthylène -  $\alpha$  oléfines).

Si le polyéthylène basse densité radicalaire (ou LDPE) s'obtient par polymérisation haute pression avec des initiateurs de radicaux libres, le polyéthylène basse densité linéaire (ou LLDPE) et le polyéthylène haute densité (ou HDPE) sont synthétisés par catalyse ZIEGLER-NATTA à plus basse pression.

	Capacité	$\alpha$ oléfines linéaires produites	Procédé utilisé	Autres remarques
<u>Etats-Unis</u> a)				
. ETHYL CORPORATION Pasadena, TX	> 363	$C_4 - C_{26}$	oligomérisation de l'éthylène	Ethyl intègre les productions d' $\alpha$ oléfines et d'alcool primaires.
. GULF OIL CORPORATION. GULF OIL PRODUCTS COMPAGNY OLEFINS and DERIVATIVES DIVISION.  Cedar Bayou, TX	91	$C_4 - C_{30+}$	oligomérisation de l'éthylène	
. SHELL OIL COMPAGNY SHELL CHEMICAL COMPAGNY  Geismar, LA	104	$C_6 - C_{20}$	oligomérisation de l'éthylène	L'unité d' $\alpha$ oléfines de SHELL a une capacité nominale de 268000 T/an. Seul 104000 T/an alimentent le marché. Le reste est consommé sur place dans la production de détergent selon le procédé SHOP. La compagnie produit également du butène 1. Elle l'utilise dans le procédé SHOP ou pour la production de polybutène 1. SHELL a récemment augmenté ses capacités de distillation d' $\alpha$ oléfines fin 1985. Elle serait de 168000 T/an.
. STANDARD OIL COMPAGNY OF CALIFORNIA CHEVRON CHEMICAL CO PETROCHEMICAL DIVISION Richmond, CA	41	$C_5 - C_{20}$	craquage de cires de paraffines	
Total	599			
<u>Europe de l'Ouest</u>				
. SHELL PAYS-BAS Pernis, Pays-Bas	170	$C_6 - C_{18}$	craquage de cires de paraffines	
. SHELL CHEMICALS UK Ltd Stanlow, Angleterre	170	$C_6 - C_8, C_{12}-C_{18}$	oligomérisation de l'éthylène	
Total	340			
<u>Japon</u>				
. MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd Mizushima, Okayama	25	$C_4 - C_{20+}$	oligomérisation de l'éthylène	La capacité officielle de l'unité est de 25000 T/an. La capacité actuelle est supposée être de 30000 T/an.
Total mondial	964			

a) PETRO-TEX CHEMICAL CORPORATION et EXXON CHEMICAL COMPAGNY sont également des producteurs de butène 1 haute pureté, à partir des coupes  $C_4$  de vapocraquage.

TABLEAU 23 : Producteur et capacité de production des  $\alpha$  oléfines linéaires.

	Etats-Unis	Europe de l'Ouest <sup>a)</sup>	Japon
Alcools-oxo, Total	67	145-160	23,5-24,5
pour plastifiants	67	65-70	16-17
pour détergents	--	80-90	7,5
Surfactants, Total	17-21	78-83	20,5
oxide amine grasse	9-12	-	-
sulfonates d'alpha oléfi- nes	7	3	20,5
alkylbenzène linéaire	1-2	75-80	-
Additifs pour huiles	15	20	
Plastiques HDPE, LLDPE et polybutène	98		
Lubrifiants	27	8-10	6,5 <sup>c)</sup>
Divers <sup>b)</sup>	34,5-43,5		
Total	258-272	251-273	50,5-51,5
% de croissance annuelle pour les alpha oléfines	8,5-9,9%	2,6-7,1%	4-6% (minimum) <sup>d)</sup>

a) Ce tableau représente la demande en oléfines linéaires, alpha oléfines comprises.

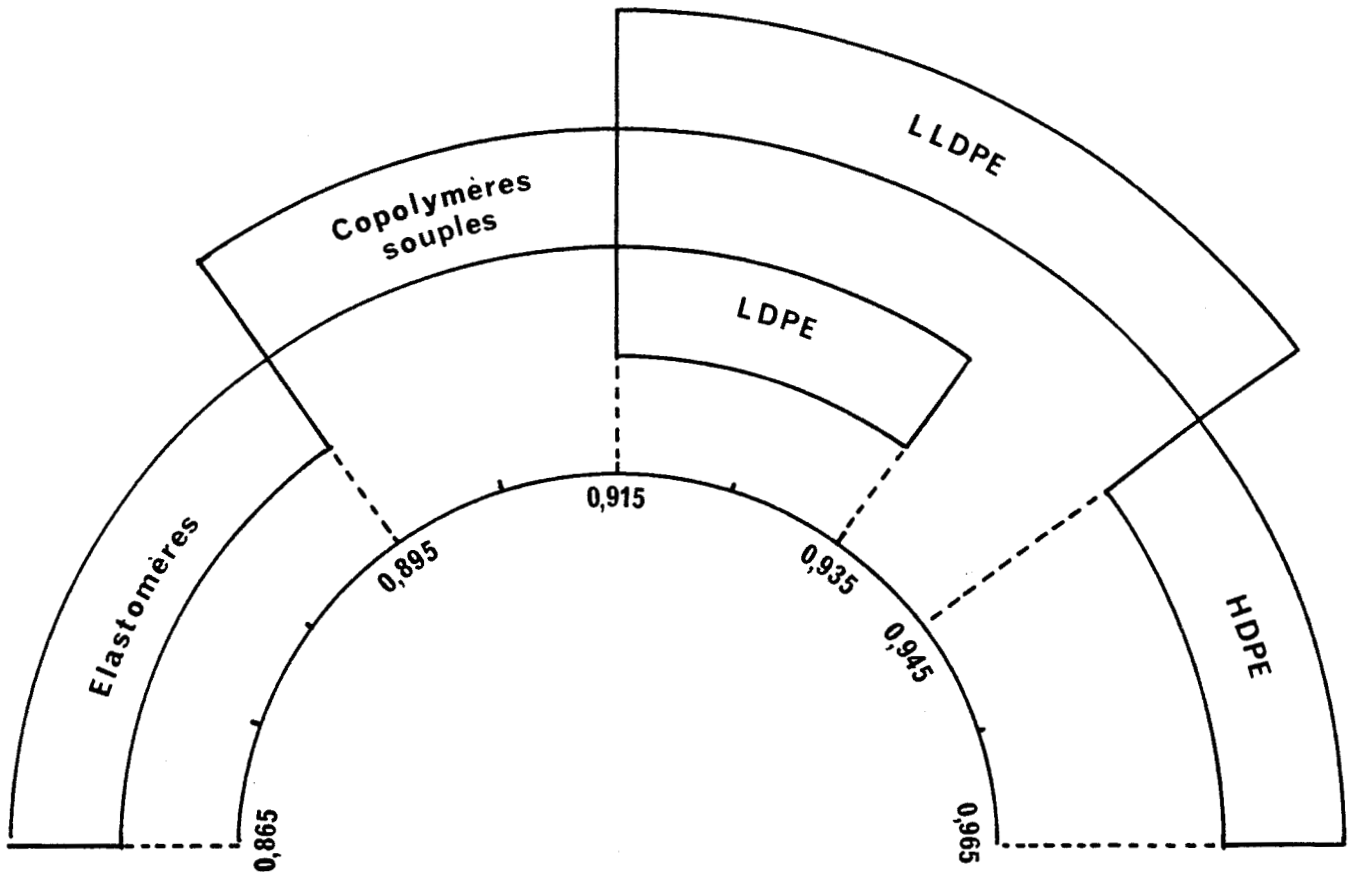
b) Comprend, acides gras, mercaptans linéaires, époxydes, etc...

c) Les plastiques en consomment 5,5 milliers de tonnes.

d) Si l'utilisation des alpha oléfines linéaires s'introduit dans l'industrie des plastiques au Japon, le % de croissance pourra atteindre 9-12 % par an.

TABLEAU 24 : Consommation en alpha oléfines linéaires en 1982 . Taux de croissance annuelle pour 1982-1987 .

Pour le LLDPE les réactifs sont d'une part bien entendu l'éthylène, et d'autre part une alpha oléfine. Ce comonomère est actuellement essentiellement le butène 1. La figure 42 donne une classification de ces polymères en tenant compte de leur densité.



- LLDPE : Polyéthylène basse densité lineaire**
- LDPE : Polyéthylène basse densité radicalaire**
- HDPE : Polyéthylène haute densite**

*FIGURE 42 : Matériaux polymères à base d'éthylène et d'alpha oléfine. Classification par densité.*

Comme le montre les tableaux 23 et 24 , le taux de croissance sur le continent américain du marché des  $\alpha$  oléfines se situe autour de 9 % par an dans la demi-décade 1982-1987. En Europe de l'Ouest et au Japon, les chiffres respectifs de 2,6 à 7,1 % et 4 à 6 % sont pour différentes raisons souvent sous évalués. En tout cas si le marché global LDPE plus LLDPE est stagnant pour ne pas dire en baisse prévisible (tableau 25), les seules applications du LLDPE vont aller en augmentant (tableau 26 ). Cela traduit la percée du polyéthylène basse densité linéaire, qui devient un produit de substitution du polyéthylène basse densité. En Europe de l'Ouest de 1985 à 1990 il est ainsi prévu une augmentation de consommation annuelle de 17 % pour le LLDPE.

Il n'est donc pas du tout illusoire de considérer un taux de croissance mondial des  $\alpha$  oléfines linéaires légèrement supérieur à 10 % par an.

### 1.1.3. - LE BUTENE 1.

Dans le cadre de la polymérisation, l'utilisation d' $\alpha$  oléfines supérieures (hexène 1, octène 1, etc...) présente un intérêt certain puisqu'il confère au polymère obtenu de très bonnes caractéristiques physicochimiques.

Toutefois pour des raisons de prix de revient du comonomère lourd, augmentant donc d'autant le prix de vente du polymère final, le développement de ces copolymères techniques n'est pas spectaculaire.

Le butène 1 semble donc rester dans ce cadre le comonomère de choix permettant d'ajuster au mieux le rapport qualité/prix. De ce fait son élaboration à partir d'une matière première répandue comme l'éthylène apparaît de plus en plus intéressante. Les autres applications les plus fréquentes des oléfines en  $C_4$  apparaissent dans le tableau 27.

Après avoir insisté sur la disponibilité des sources d'oléfines pouvant déterminer l'utilisation préférentielle d'un des procédés de fabrication que nous allons décrire, nous avons voulu esquisser rapidement les applications industrielles potentielles.

	1980	1985	1990
Etats Unis	406	857	840
Canada	104	878	679
Mexique	104	110	265
Amérique du sud	226	105	456
Europe de l'Est	412	1125	1160
Europe de l'Ouest	120	440	100
Afrique	194	108	124
Moyen Orient	113	169	747
Japon	156	400	228
Asie du sud-est	270	426	302
Australie	34	20	47
Total	257	3100	2654

TABLEAU 25 : Marché global LDPE et LLDPE (000 tonnes)

Catégories	1979	1980	1985	1990
Film		40	460	825
Injection moulage			40	75
Soufflage			15	30
Extrusion			-	-
Rotomoulage	10	10	25	50
Gaine et cable			15	25
Divers	10	10	45	95
Total	20	60	600	1100

TABLEAU 26 : Applications du LLDPE en Europe de l'Ouest (000 tonnes)

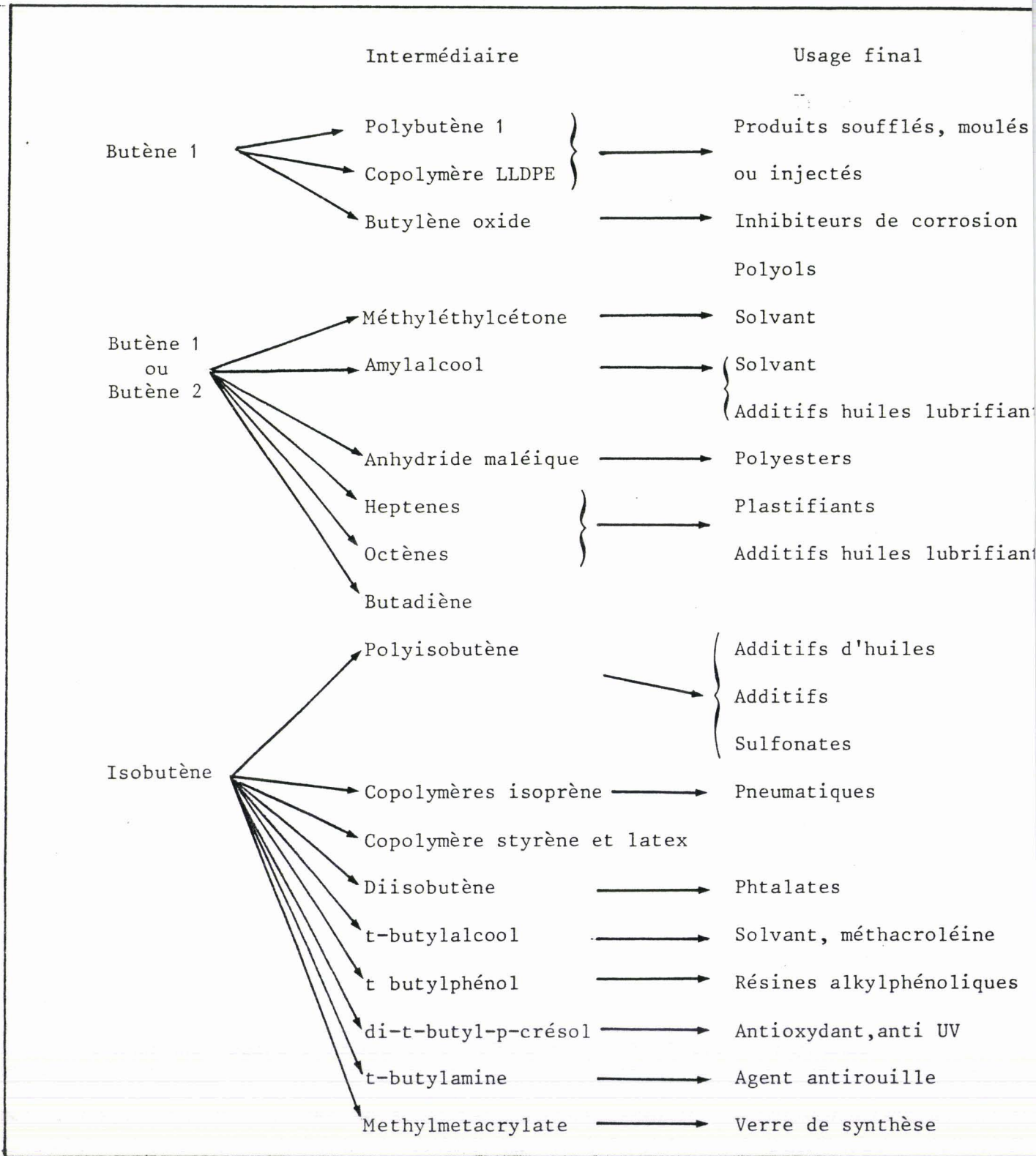


TABLEAU 27 : Usages chimiques actuels des butènes

## 1.2. - LES PROCÉDES DE FABRICATION ET DE VALORISATION DES OLEFINES.

Les procédés aujourd'hui utilisés à une échelle industrielle sont finalement peu nombreux. Les bailleurs de licence (IFP, UOP) ainsi que les grandes entreprises chimiques (PHILLIPS PETROLEUM, GULF, ETHYL CORPORATION...) se partagent ce domaine d'influence.

### 1.2.1 - TRAITEMENT DES COUPES C<sub>4</sub>

L'extraction du butène 1 du raffinat 2 semble actuellement la solution la plus intéressante du point de vue prix de revient. Elle impose toutefois la nécessité d'avoir l'écoulement de 20000 T/an de l' $\alpha$  oléfine considérée.

Les opérations nécessaires à sa récupération sont par ordre de complexité croissante :

- l'élimination du butadiène et des acétyléniques par hydrogénation sélective ;
- la séparation par distillation des n butane, isobutane et butènes 2 ;
- La séparation de l'isobutène. Cette dernière opération est délicate du fait des températures d'ébullition très voisines de l'isobutène (- 6°C) et du butène 1 (- 5°C). Une séparation directe par distillation n'est donc pas possible. Deux procédés, procédé UOP Sorbutène et procédé IFP, permettent toutefois d'obtenir du butène 1 de haute pureté puisque la qualité de butène 1 est une qualité polymérisation.



Procédé UOP Sorbutène (figure 43)

Dans le procédé UOP Sorbutène, la coupe  $C_4$ , débarrassée du butadiène et hydrogénée partiellement, est envoyée sur une colonne d'absorbant qui fixe le butène. La colonne est lavée avec un solvant facile à séparer. Isobutène et butène 2 sont éliminés dans un raffinat contenant du désorbant.

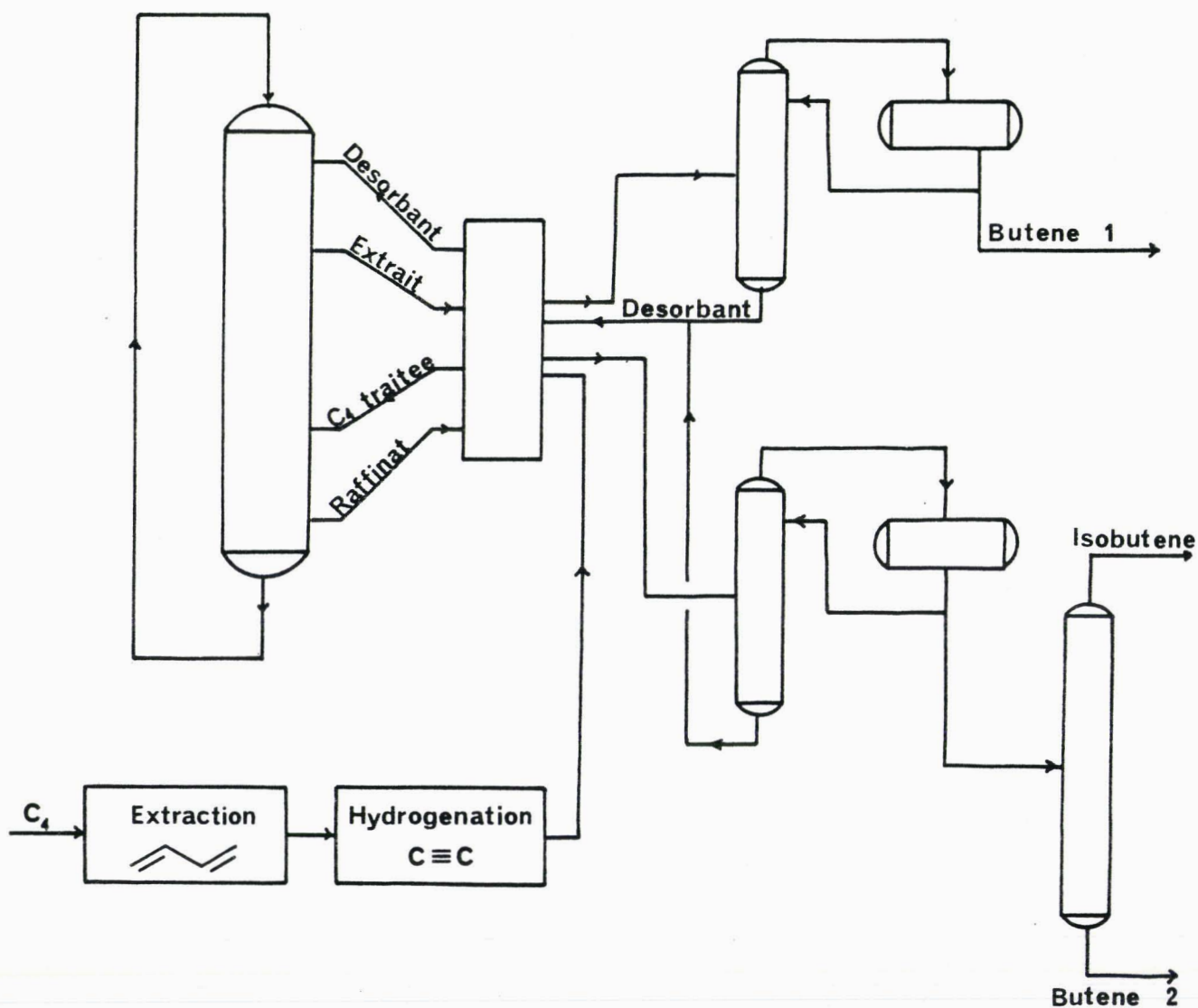


FIGURE 43 : Procédé UOP Sorbutène

Procédé IFP (MTBE) (figure 44)

Dans le procédé IFP (MTBE), la coupe  $C_4$  est traitée au méthanol pour transformer l'isobutène en MTBE (éther méthyl tertiobutylique). Le mélange restant est débarrassé du butadiène par hydrogénation sélective. L'isobutane, les butènes 2, et le n butane sont ensuite séparés par fractionnement et distillation extractive.

L'intérêt économique de ce procédé est lié à la valorisation du MTBE. Ce composé peut être utilisé comme additif dans les essences pour abaisser la teneur en Pb ou être craqué pour conduire à l'isobutène.

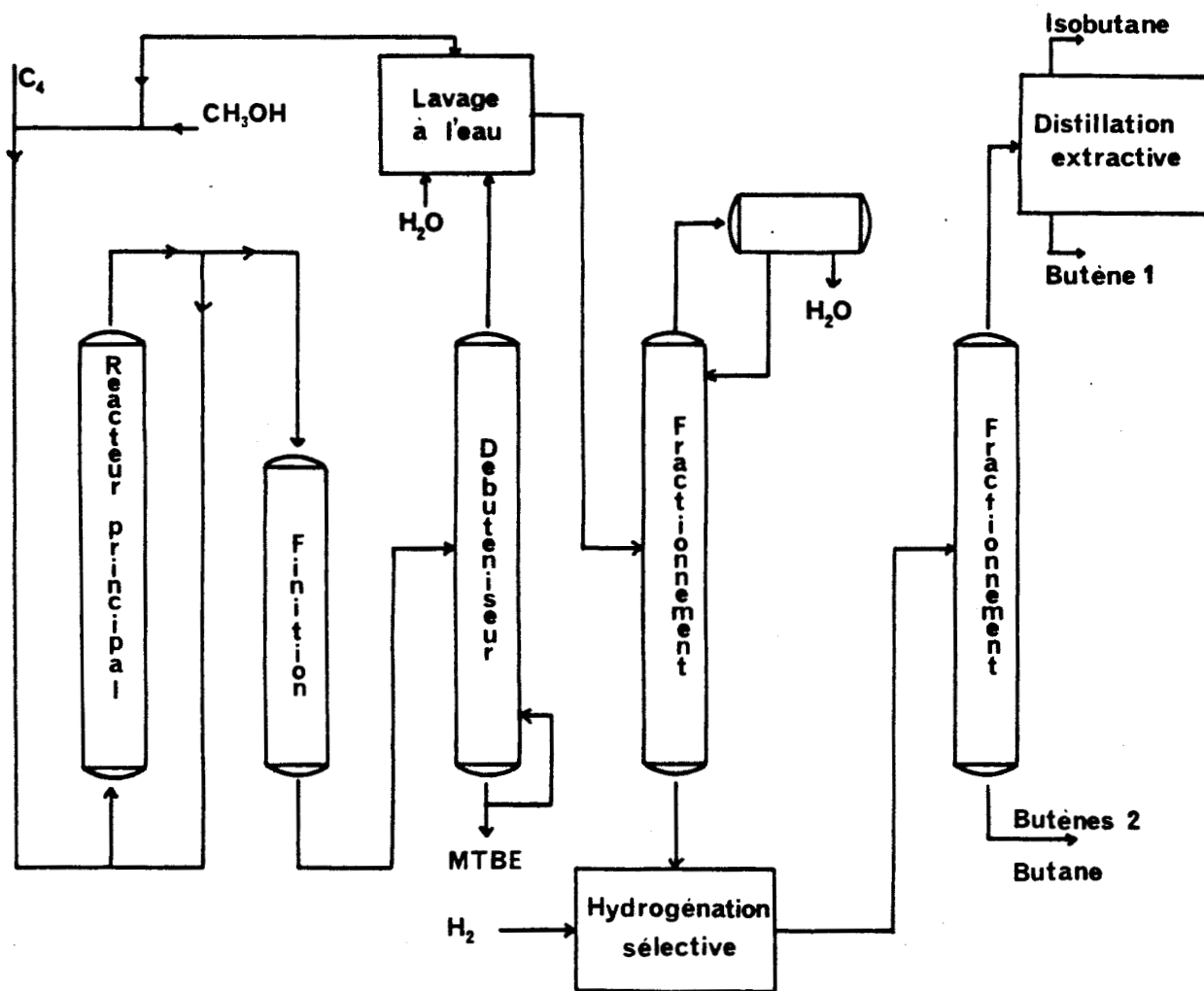


FIGURE 44 : Procédé IFP MTBE.

1.2.2. - PROCEDE ALPHA BUTOL (IFP).

La charge d'éthylène est introduite dans un réacteur à basse température (50 - 60°C) et à une pression opératoire suffisante pour maintenir les réactants en phase liquide (25 à 30 b). Le procédé dynamique nécessite un appoint permanent de catalyseur. La chaleur de réaction est évacuée à l'extérieur du réacteur grâce à un échangeur classique. En sortie, le catalyseur épuisé est éliminé et les produits séparés dans deux colonnes à distiller (figure 45).

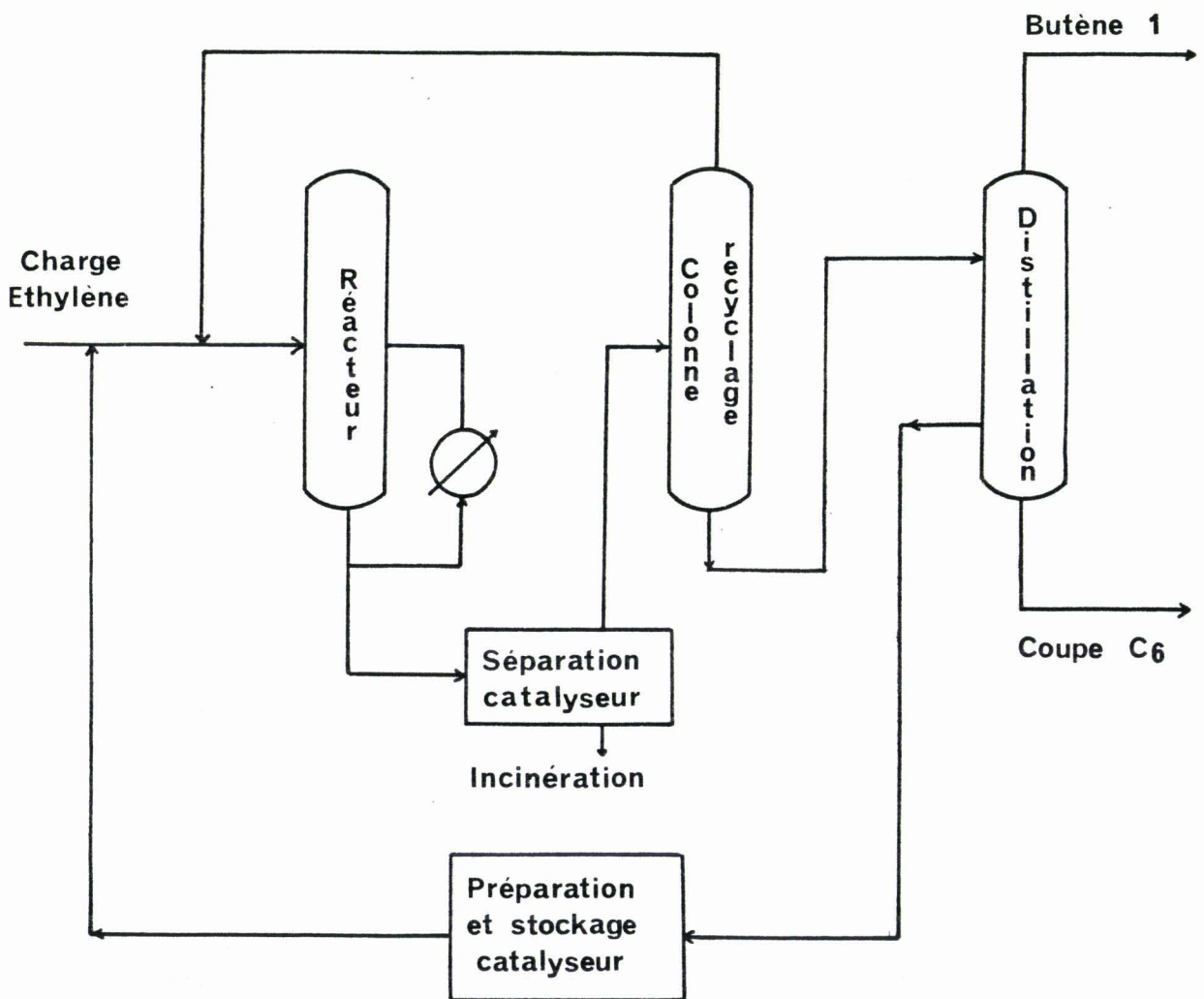


FIGURE 45 : Procédé alpha-butol (IFP)

1.2.3. - LE PROCÉDE DIMERSOL (IFP)

Ce procédé se présente essentiellement sous deux versions :

- l'une dite " essence " sur coupe propylène (dimersol G)
- l'autre chimique sur coupe n butènes (dimersol X) ou sur coupe n butènes + propylène.

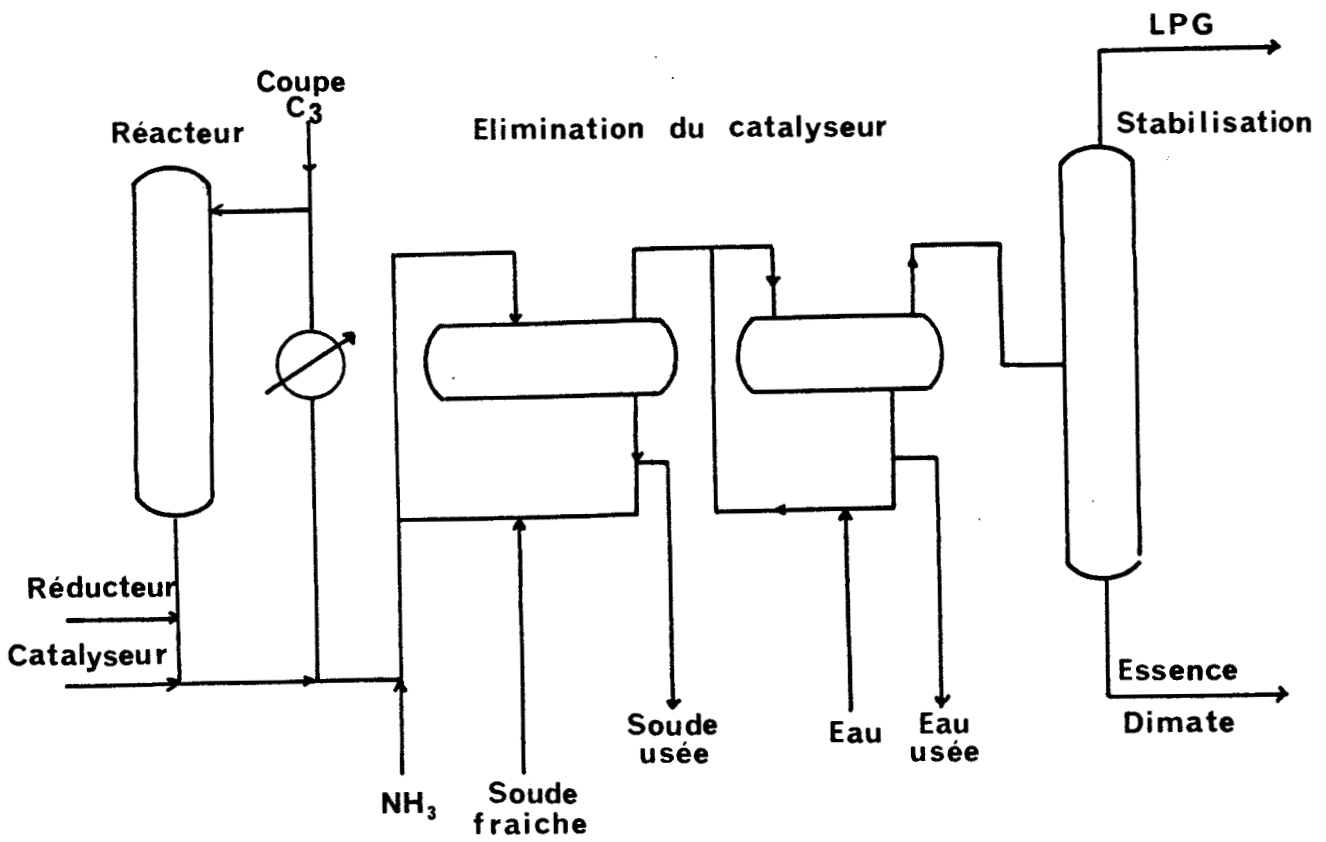


FIGURE 46 : Procédé Dimersol

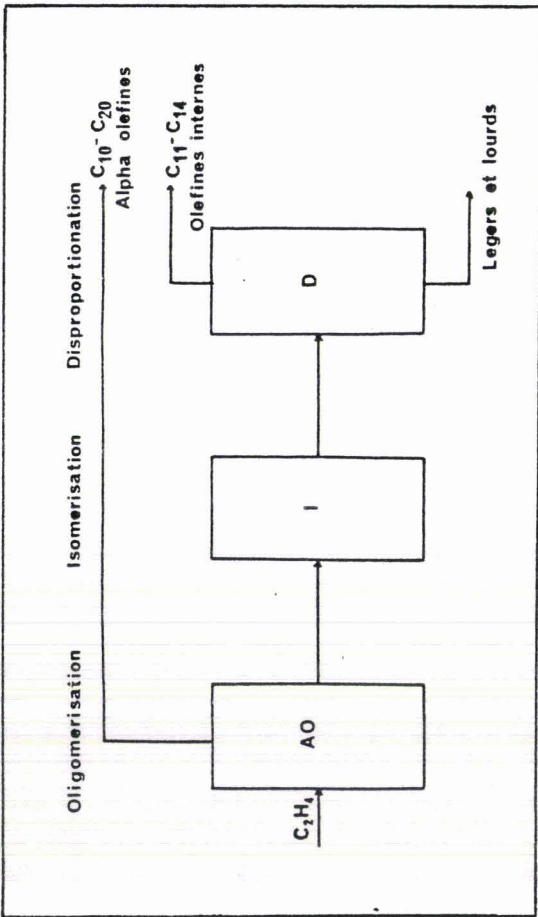


FIGURE 47 : Schéma simplifié du procédé SHOP

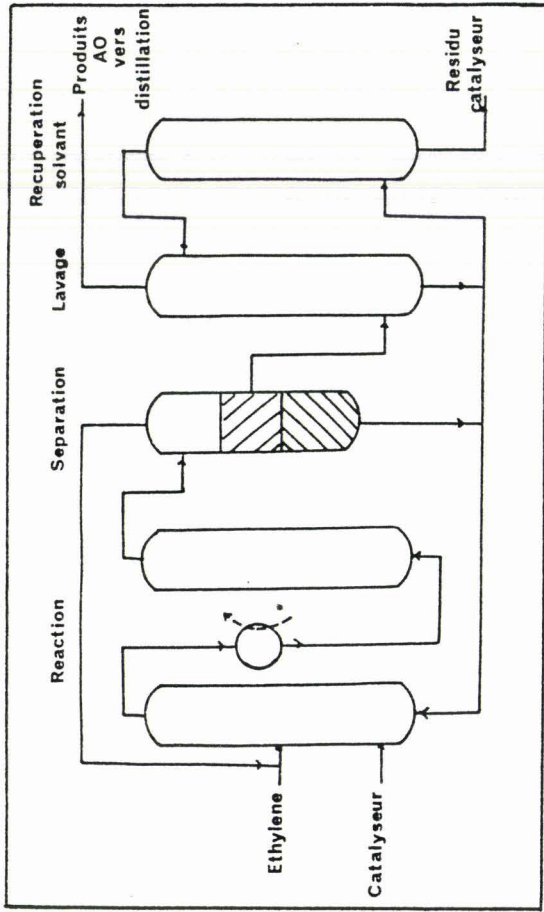


FIGURE 48 : Schéma du procédé alpha oléfine

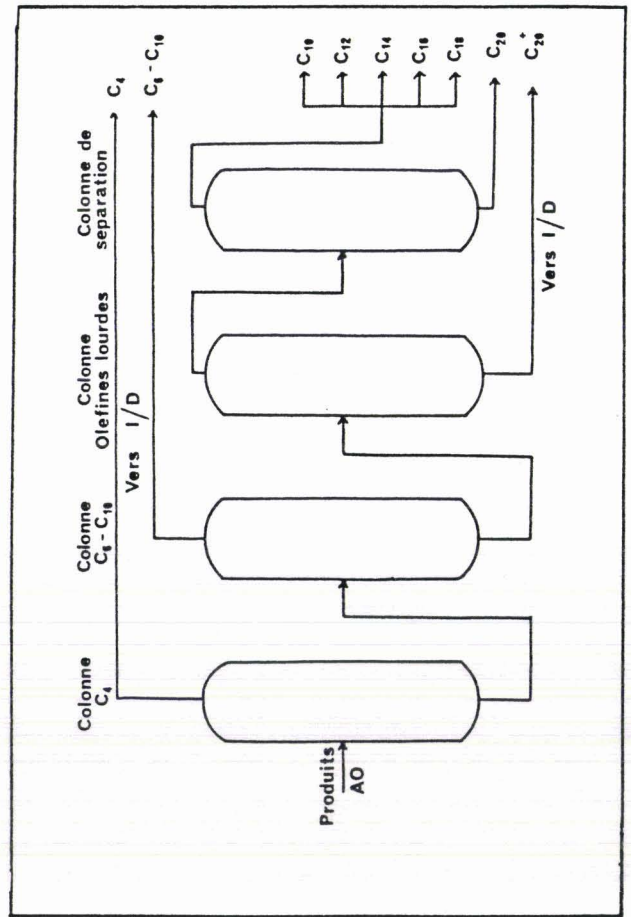


FIGURE 49 : Zone de distillation de A<sub>0</sub>

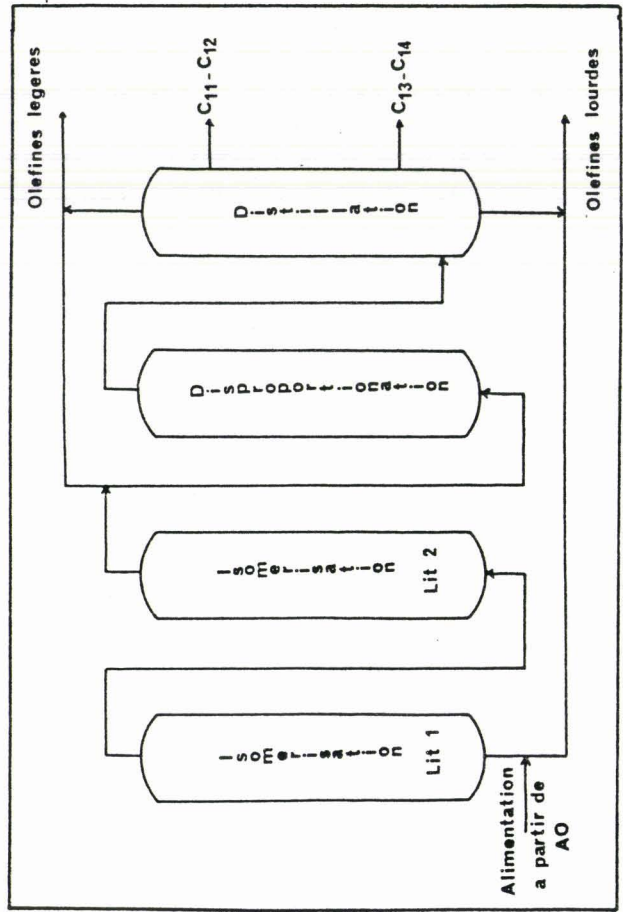


FIGURE 50 : Zone d'isomérisation et de disproportionation

Le procédé implique (figure 46) tout d'abord une section réactionnelle comportant un ou plusieurs réacteurs en série opérant en phase liquide, munis d'une pompe de recirculation et d'un échangeur extérieur pour maintenir la température à bas niveau malgré une réaction fortement exothermique. Il comporte également une section destruction et élimination du catalyseur comprenant une injection d'ammoniaque, un lavage à la soude puis à l'eau. Le tout se termine finalement par une stabilisation.

Une unité de dimersol G de 100 000 T/an conduit à environ 30 000 T/an de LPG et 70 000 T/an d'essence. Utilisant essentiellement les coupes  $C_3$  de craquage catalytique le procédé se présente comme un concurrent de l'alkylation (sans besoin d'apport d'isobutane).

Un complexe de dimersol X de taille identique produit 36 000 T/an d'essence, 48 000 T/an d'octène et 16 000 T/an de fuel. Ce dimersol "chimique" mène aux produits de base de la synthèse oxo malgré la faible teneur en  $\alpha$  oléfines obtenues, car les catalyseurs oxo isomérisant conduisent aux alcools attendus au départ d' $\alpha$  oléfines.

#### 1.2.4. - LE PROCEDE SHOP.

Les grandes lignes du procédé sont les suivantes:

- ( $A_0$  figure 47) l'éthylène est convertie par oligomérisation en un mélange d' $\alpha$  oléfines de  $C_4$  à  $C_{20+}$  (figure 48), mélange traité dans une unité de distillation pour donner trois fractions (figure 49) deux de faible valeur commerciale ( $C_4$  à  $C_8$ ) et  $C_{20+}$  et une troisième correspondant à la gamme des détergents.
- les fractions lourdes et légères sont ensuite converties par isomérisation (I figure 47) et disproportionation (D figure 47) en oléfines internes (figure 50) qui peuvent elles même être transformées en alcools primaires pour détergents.

#### 1.2.5. - LES AUTRES PROCEDES.

- Il existe plusieurs autres procédés UOP dans le domaine de la transformation du propylène et des butènes. Le procédé de condensation catalytique conduit par alkylation du benzène avec du propène au cumène matière première dans la préparation du phénol ou d'acétone. Il est également utilisé

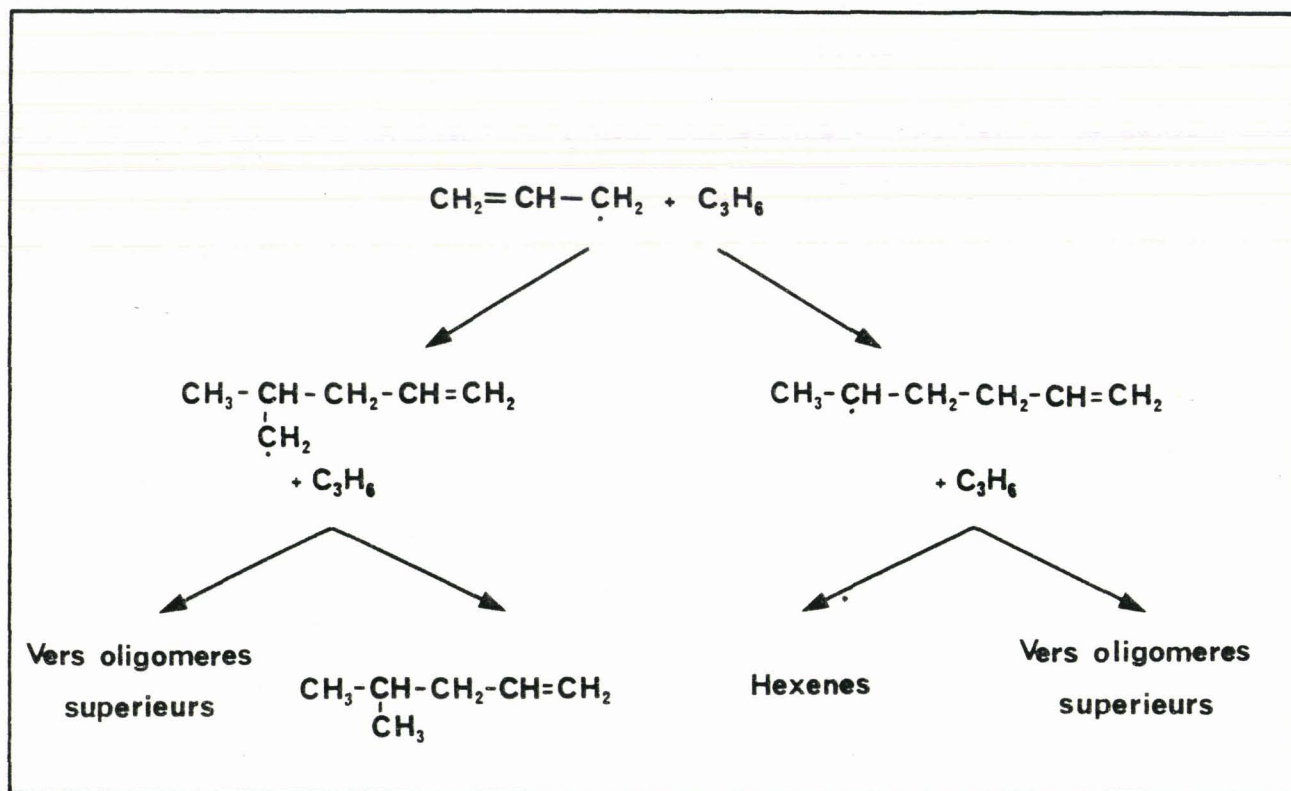


FIGURE 51 : Oligomérisation radicalaire du propylène

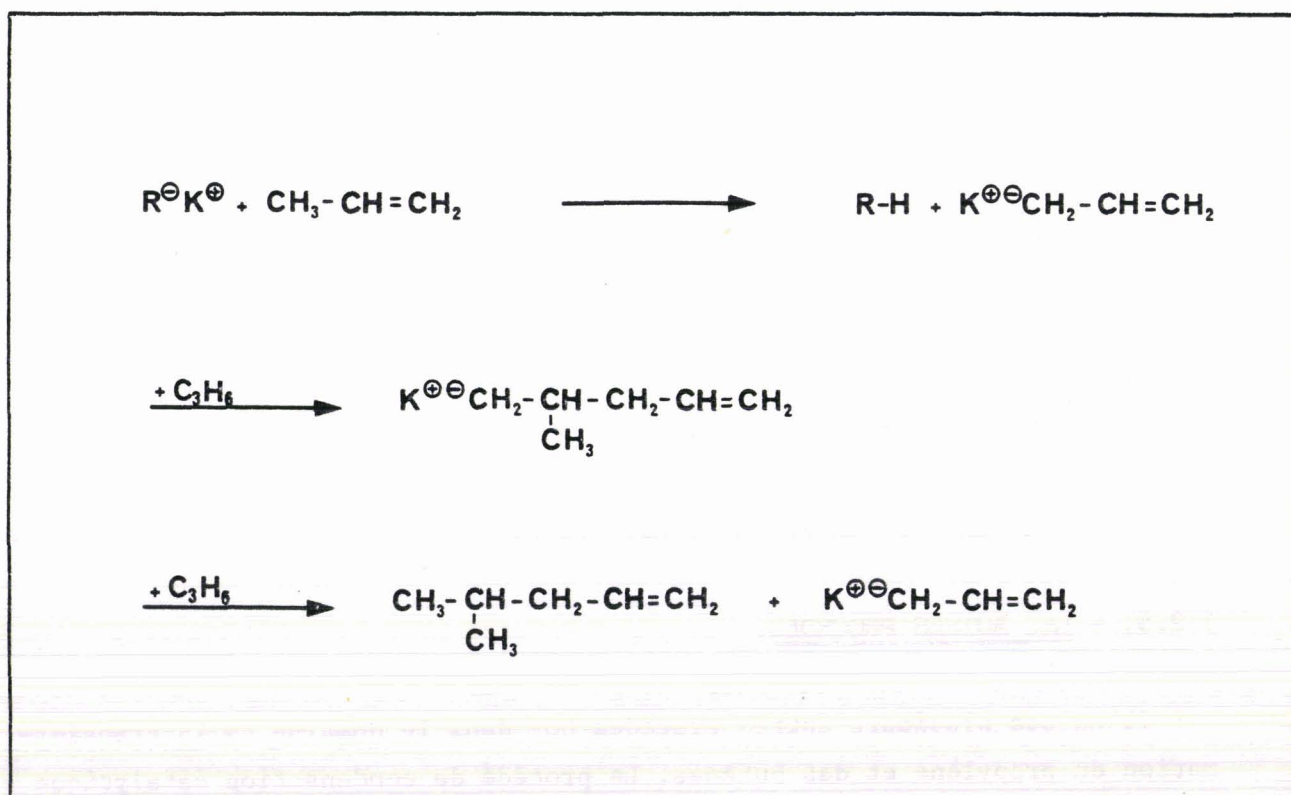


FIGURE 52 : Dimérisation du propylène en méthyl 4 pentène 1 par les organoalcalins

pour produire des oléfines lourdes à partir du propylène ou de mélanges propylène et butène.

- GULF et ETHYL CORPORATION ont commercialisé des procédés de fabrication d'oléfines par oligomérisation de l'éthylène à basse ou haute température par les alkyl aluminiums.

- PHILLIPS a mis au point son procédé trioléfine, basé sur les réactions de disproportionation des oléfines.

#### 1.2.6. - CONCLUSIONS.

Le choix d'un procédé dépend de la conjugaison de différents facteurs. On peut en particulier citer :

- la disponibilité d'une ou de plusieurs sources de matière première;
- la valorisation de la ou des oléfines obtenues.

#### 1.3. - LES QUATRE VOIES DE DIMERISATION OU D'OLIGOMERISATION DES OLEFINES.

Outre l'aspect procédé, il existe d'un strict point de vue chimique , 4 voies qui conduisent aux oligomères, à savoir :

- la dimérisation ou oligomérisation radicalaire;
- la dimérisation ou oligomérisation cationique;
- la dimérisation ou oligomérisation anionique;
- la dimérisation ou oligomérisation mettant en oeuvre des métaux de transition

##### 1.3.1. - OLIGOMERISATION RADICALAIRE.

Les produits de l'oligomérisation radicalaire du propylène sont en majeure partie issus de la réactivité du radical allylique formé par arrachement d'un atome d'hydrogène à une oléfine (figure 51).

En raison de la faible réactivité du radical allylique ces réactions ne s'effectuent qu'à température élevée (400°C) et sont donc peu utilisées en synthèse.



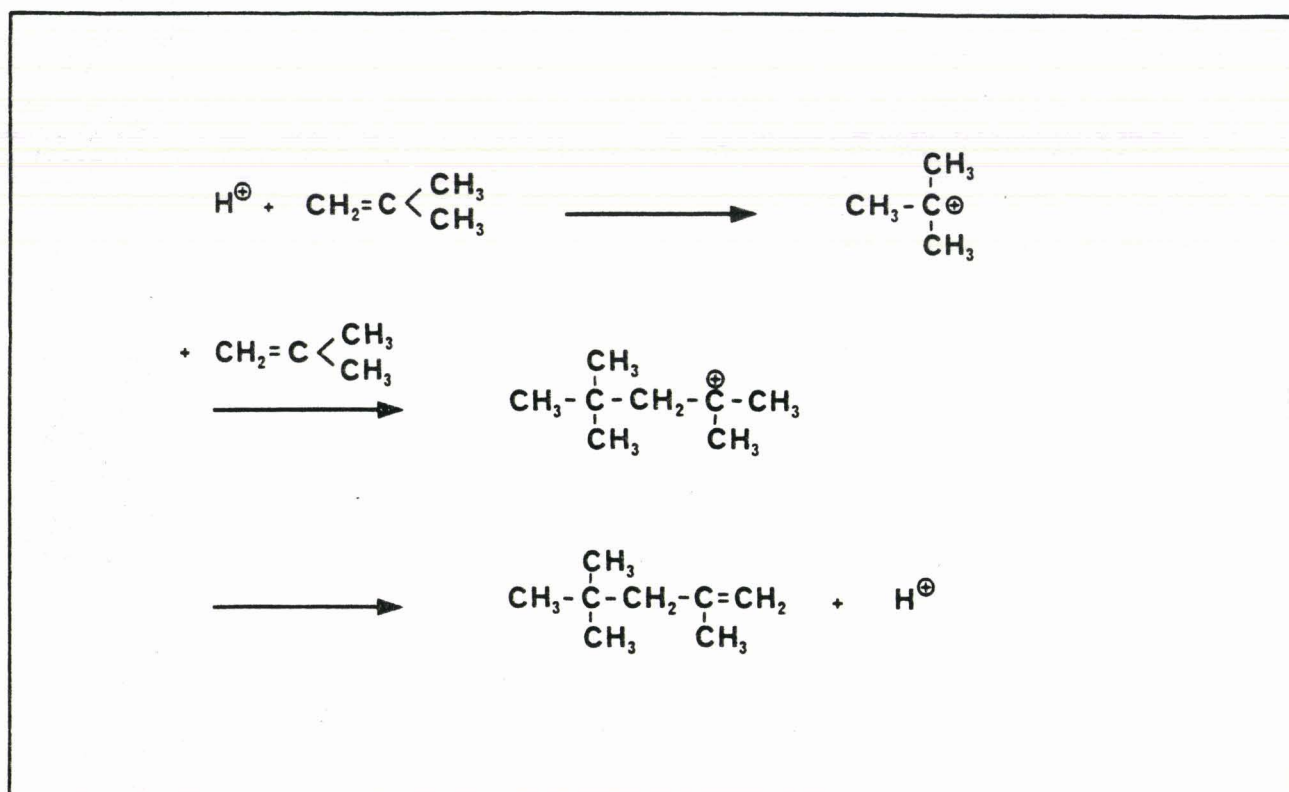


FIGURE 53 : Dimérisation cationique de l'isobutène

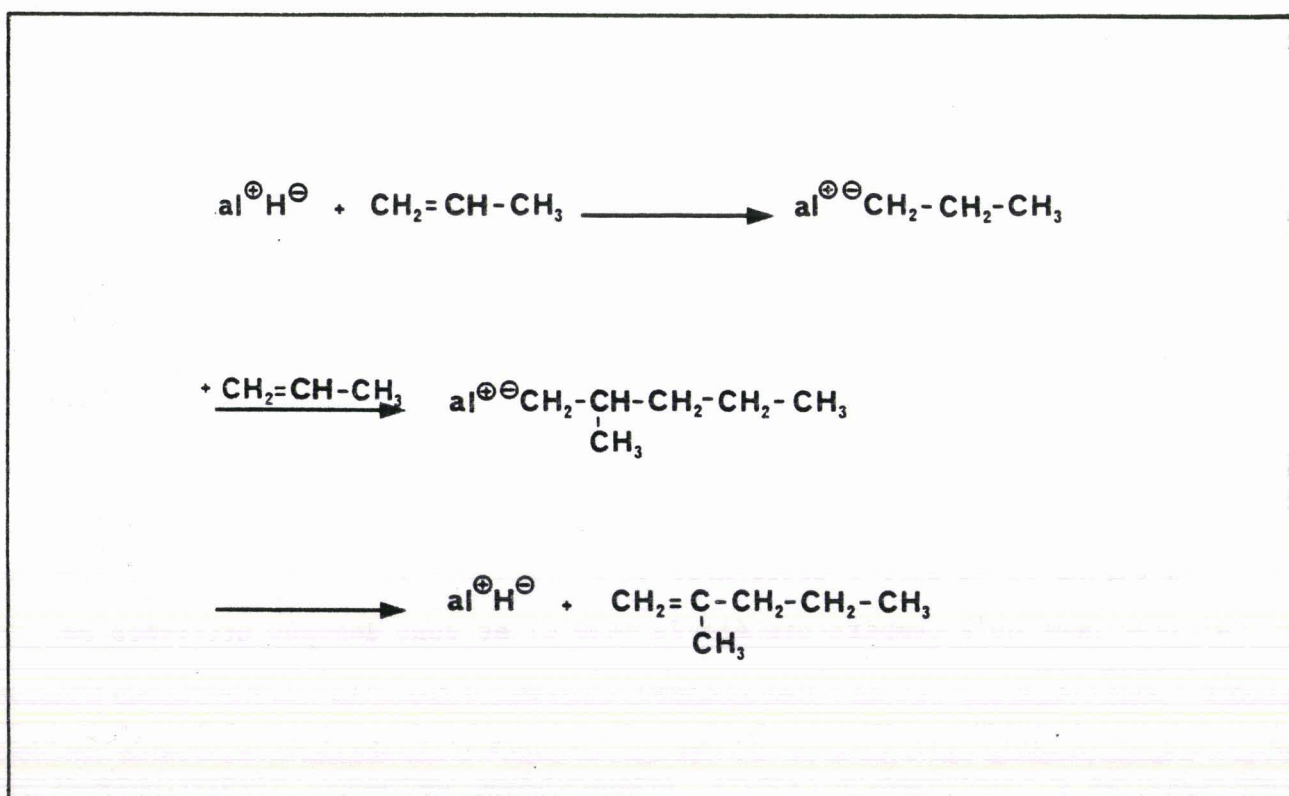


FIGURE 54 : Dimérisation du propylène en méthyl 2 pentène 1 par les organoaluminiques.

### 1.3.2. - OLIGOMERISATION IONIQUE .

Les processus ioniques ont quant à eux donné lieu à de nombreuses applications pratiques, citons :

- la dimérisation anionique du propylène en méthyl 4 pentène 1 par les organoalcalins (figure 52);

- la dimérisation cationique de l'isobutène (figure 53);

- la dimérisation du propylène en méthyl 2 pentène 1 par les organoaluminiques (figure 54).

Le déroulement de ces réactions ioniques est régi par les règles classiques de stabilité et de réactivité des carbocations et des carbanions.

Le nombre élevé de réactions que sollicite l'un ou l'autre des intermédiaires est à l'origine des sélectivités médiocres souvent observées.

### 1.3.3. - OLIGOMERISATION FAISANT APPEL AUX METAUX DE TRANSITION.

Un classement rationnel, en trois classes d'après les critères nature et sélectivité des produits formés a été entrepris (<sup>135</sup>).

La première comporte des systèmes susceptibles d'oligomériser l'éthylène, le propylène ou plus généralement les oléfines, terminales ou internes. Les systèmes conduisent en quantité décroissante (selon une distribution SCHULZ-FLORY) à un mélange de dimères, trimères ou d'oligomères supérieurs. Ces systèmes sont isomérisants et déplacent donc la double liaison dans les réactifs et dans les produits obtenus. Les métaux concernés sont essentiellement ceux du groupe VIII (tableau 28 et 29). L'activité va généralement en croissant de la triade du fer vers celle du nickel.

La seconde comporte des systèmes non isomérisants particulièrement réactifs sur l'éthylène qui fournissent une gamme d'oligomères linéaires allant de  $C_4$  à  $C_{30}$  (distribution plutôt gaussienne). Ces systèmes sont essentiellement à base de titane, de zirconium et de nickel (tableau 30). Pour le titane et

Catalyseurs	Solvants	Réf.
- Ce (acac) <sub>2</sub> ou LaCl <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	chlorobenzène	137
- RhCl <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	méthanol	} 138
- RuCl <sub>3</sub> , nH <sub>2</sub> O	id	
- H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	id	
- PdCl <sub>2</sub> (éthylène) ou PdCl <sub>2</sub>	benzène	139, 141
- PdCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub>	esters	140
- PdCl <sub>2</sub> ou IrCl <sub>3</sub> ou RhCl <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O + AlEtCl <sub>2</sub>	sans	142
- HCo(N <sub>2</sub> ) (TPP) <sub>3</sub>	xylène, benzène	143, 144
- ClCo (TPP) <sub>3</sub> + BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O	chlorobenzène	145

TABLEAU 28 : Quelques systèmes catalytiques de dimérisation et d'isomérisation des oléfines (Ni excepté)

Catalyseurs	Solvants	Réf.
- Ni(RCOO) <sub>2</sub> + AlEtCl <sub>2</sub>	hydrocarbures	146
- Ni(acac) <sub>2</sub> + PR <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	id	147
- NiCl <sub>2</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + AlEt <sub>2</sub> Cl	id	148
- [(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )NiCl] <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub>	benzène	150, 149
- Ni(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (Cl) + BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	chlorure de méthylène	151
- Ni(CO) <sub>2</sub> (TPP) <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub>	toluène	152
- Ni [ P(OPh) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> + AlCl <sub>3</sub>	chlorobenzène	153
- Ni(TPP) <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	toluène	154

TABLEAU 29 : Exemples de catalyseurs à base de Ni pour la dimérisation et l'isomérisation des oléfines

Catalyseurs	Solvant	Réf.
- $TiCl_4 + Al_2 Et_x Cl_{6-x}$	hydrocarbures	155
- $TiCl(OEt)_3 + AlEtCl_2$	id	156
- $MeTiCl_3 + AlMeCl_2$	chlorure de méthylène basse température	157
- $Zr(benzyl)_4 + Al_2Et_3Cl_3$	toluène	158
- $Zr(OPr)_4 + Al_2Et_3Cl_3$	heptane tétrachloréthylène	159
- $(n^3-C_8H_{13}) [(C_6H_5)_2PCH_2COO] Ni$ (procédé "Shop")	diols	160 161 162

**TABEAU 30** : Quelques catalyseurs d'oligomérisation de l'éthylène en  $\alpha$  oléfines linéaires à longue chaîne

Catalyseurs	Solvant	Réf.
- $Ti(OBu)_4 + AlEt_3$	hydrocarbure, éthers	163
- $Ti(OBu)_4 + H_2AlNR_2$	toluène	164
- $Ti(OBu)_4 + MgPr_2$	éther diéthylique	165
- $(C_5Me_5)Ti(OPr)_3 + AlEt_3$	hydrocarbures	166
- $Li(C_5H_5)_2TiH$	tétraméthyléthylène diamine	167
- $Ti(C_4H_6)_2(Me_2P-CH_2-CH_2-PMe_2)$	benzène	168
- $Zr(C_4H_6)_2(Me_2P-CH_2-CH_2-PMe_2)$	toluène	168
- $(C_5H_5)TaCl_2(RCH = CH_2)$		169
- $(C_5Me_5)Ta(PMe_3)_2H_4$		170
- $WC1_6 + AlEtCl_2 + aniline$	chlorobenzène	171
- $Ni(PPh_3)_2(éthylène)$	toluène ou chlorobenzène	172

**TABEAU 31** : Exemples de catalyseurs non isomérisants de dimérisation de l'éthylène et des  $\alpha$  oléfines

le zirconium, il y a peu de possibilité d'influencer la position du maximum de distribution alors qu'avec le nickel, le choix de la nature du ligand chélatant permet d'orienter la réaction vers la formation de butène 1 ou de polymère.

La dernière classe regroupe des systèmes non isomérisants sélectifs en dimères monostructuraux. Ces complexes (tableau 31), ne dimérisent que les oléfines terminales. L'activité des catalyseurs au titane, les plus étudiés, reste bien supérieure à celle des dérivés à base de tantale ou de nickel.

#### 1.3.4. - CONCLUSIONS.

En résumé, le choix du catalyseur dépendra essentiellement de la cible visée. Si on cherche à obtenir une  $\alpha$  oléfine il apparaît que l'oligomérisation radicalaire présente une trop faible activité et une trop mauvaise sélectivité. Quant à l'oligomérisation ionique, elle conduit à des sélectivités médiocres. Reste les complexes des métaux de transition.

Notre objet est bien entendu de nous y intéresser. Aussi outre ce classement en trois catégories d'après les produits finaux considérés, il apparaît intéressant d'entreprendre une classification d'après les mécanismes réactionnels entrant en jeu.

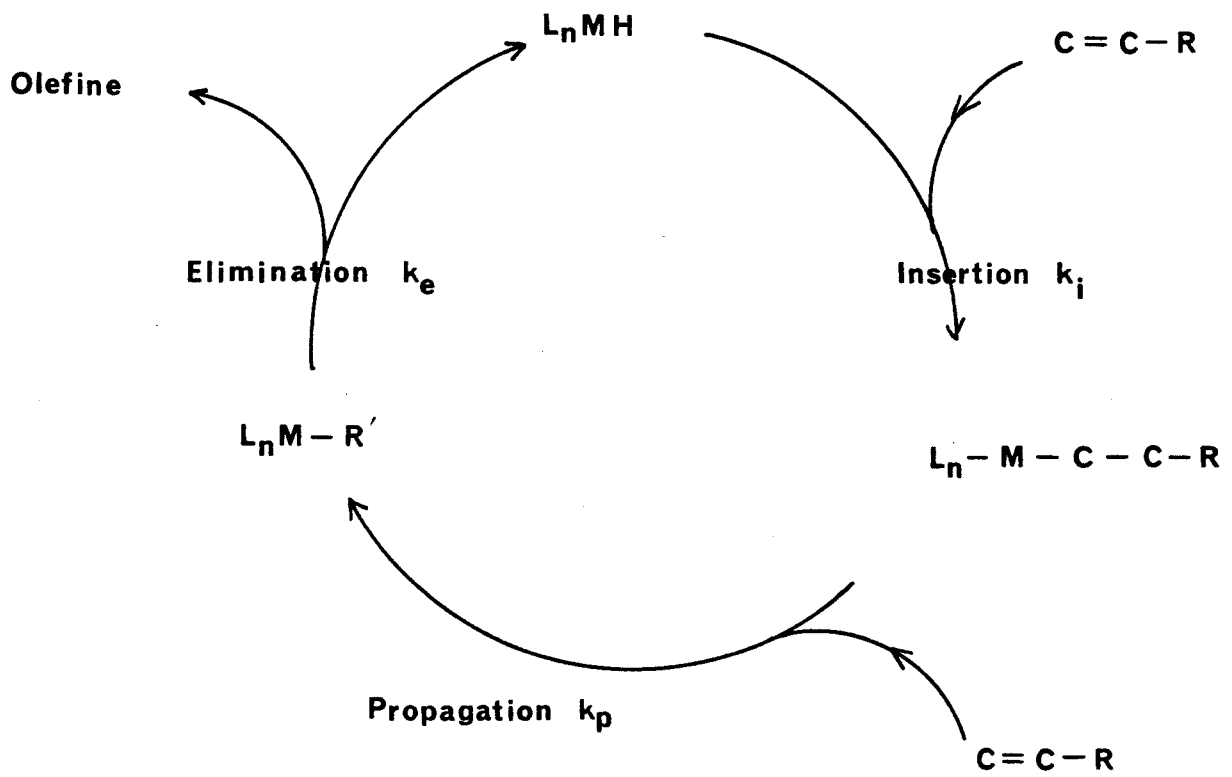
#### 1.4. - LES MECANISMES REACTIONNELS DANS LA FAMILLE DES METAUX DE TRANSITION.

Trois mécanismes d'oligomérisation des oléfines ont été discutés ( <sup>173</sup> ) :

- 1) un mécanisme à intermédiaire cyclique ;
- 2) un mécanisme à intermédiaire carbénique ;
- 3) un mécanisme fondé sur l'élimination d'un hydrogène en  $\beta$ .

##### 1.4.1. - MECANISME DIT "DE POLYMERISATION DEGENEREE".

Le mécanisme le plus généralement admis est le dernier considéré. Il est fondé sur les trois étapes du cycle catalytique figurant sur le schéma suivant ( <sup>160</sup> )



- l'insertion du monomère dans une liaison M-H ;
- l'insertion d'une autre molécule de monomère dans la liaison métal-carbone formée ;
- la formation d'une oléfine par  $\beta$  élimination et régénération de l'hydrure de départ ;

Chacune de ces réactions chimiques est caractérisée cinétiquement ( $k_i$ ,  $k_p$  et  $k_e$ ).

Nous pouvons distinguer trois types de distribution :

- si  $k_p \gg k_e$  il se forme alors des polymères
- si  $k_p \approx k_e$  le cycle conduit à une famille d'oligomère à distribution de poids moléculaire large.
- si  $k_p \ll k_e$  les dimères et les trimères sont pratiquement les seuls produits de la réaction.

La valeur de ces constantes cinétiques est fortement influencée par la nature du métal de transition et par son degré d'oxydation, par les ligands et par les conditions opératoires.

On montre que la distribution des oléfines obtenues répond à l'équation

$$x_p = \frac{\beta}{(1 + \beta)^p}$$

ou  $x_p$  est la proportion molaire d'oléfine de degré de polymérisation  $p$

ou  $\beta$  est le quotient des constantes de vitesse d'élimination et de propagation.

Pour illustrer quantitativement la relation nous avons tracé (figure 51 ) les répartitions en % molaire ainsi qu'en % poids, en fonction du nombre de carbones des oligomères, le monomère étant dans ce cas l'éthylène.

- ETHYLENE - Beta: 20.00

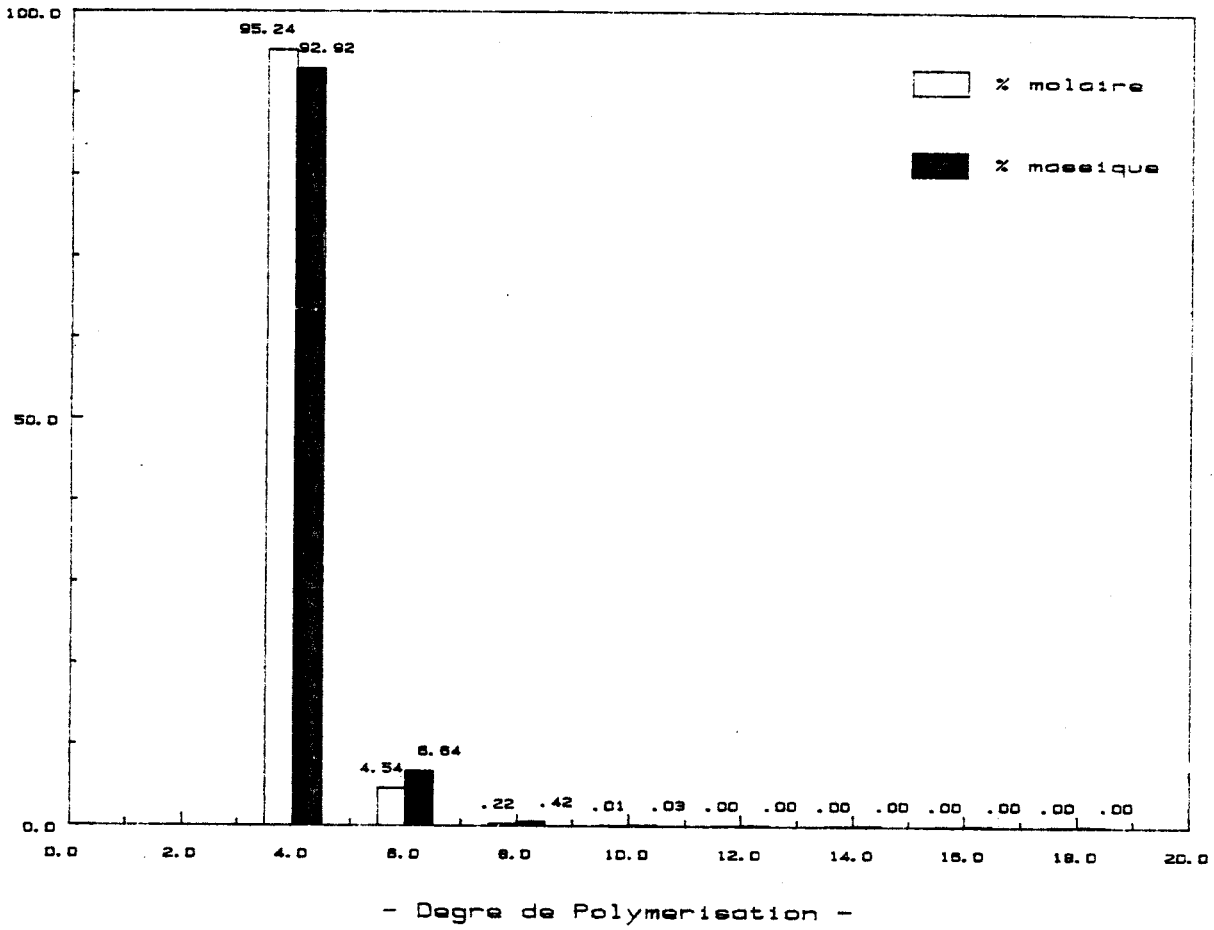
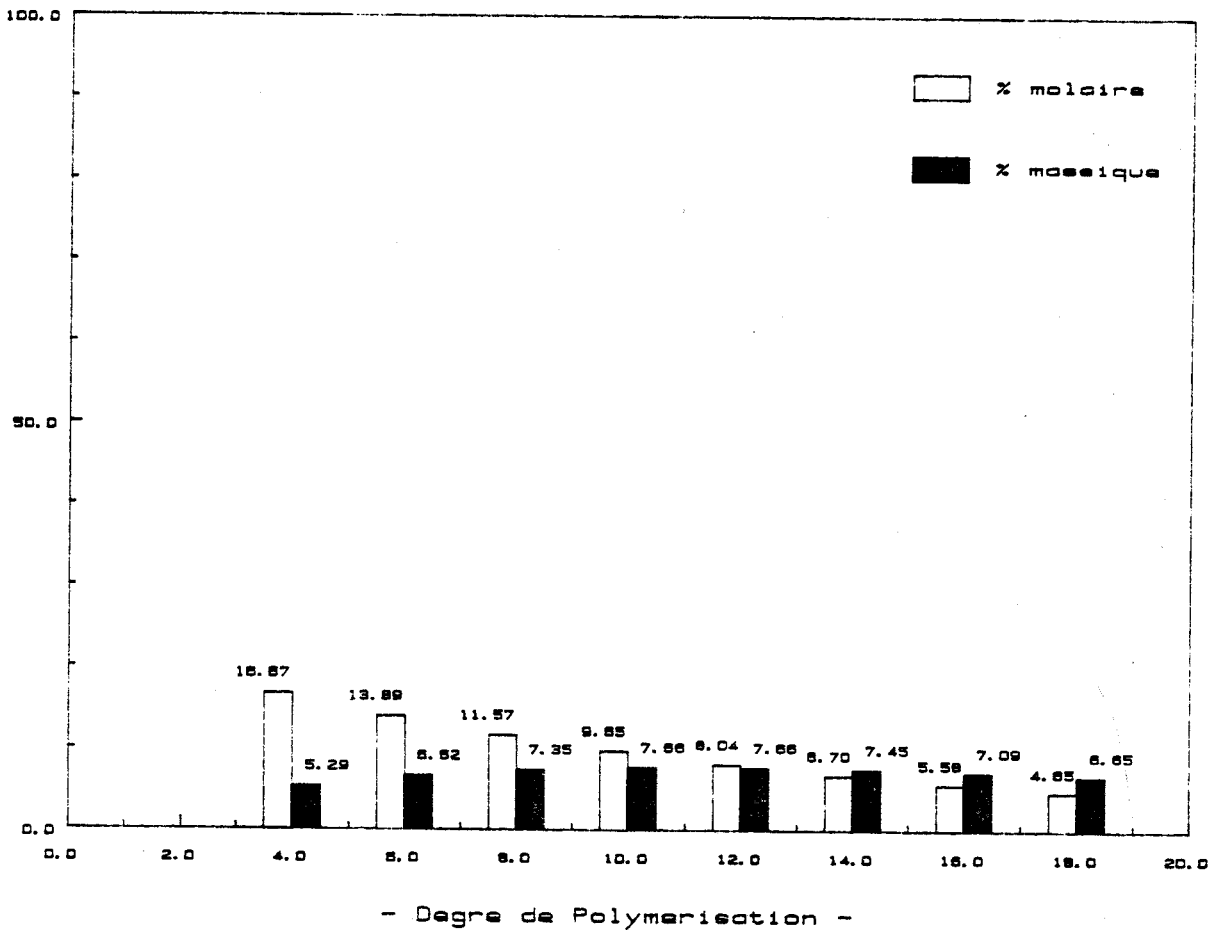


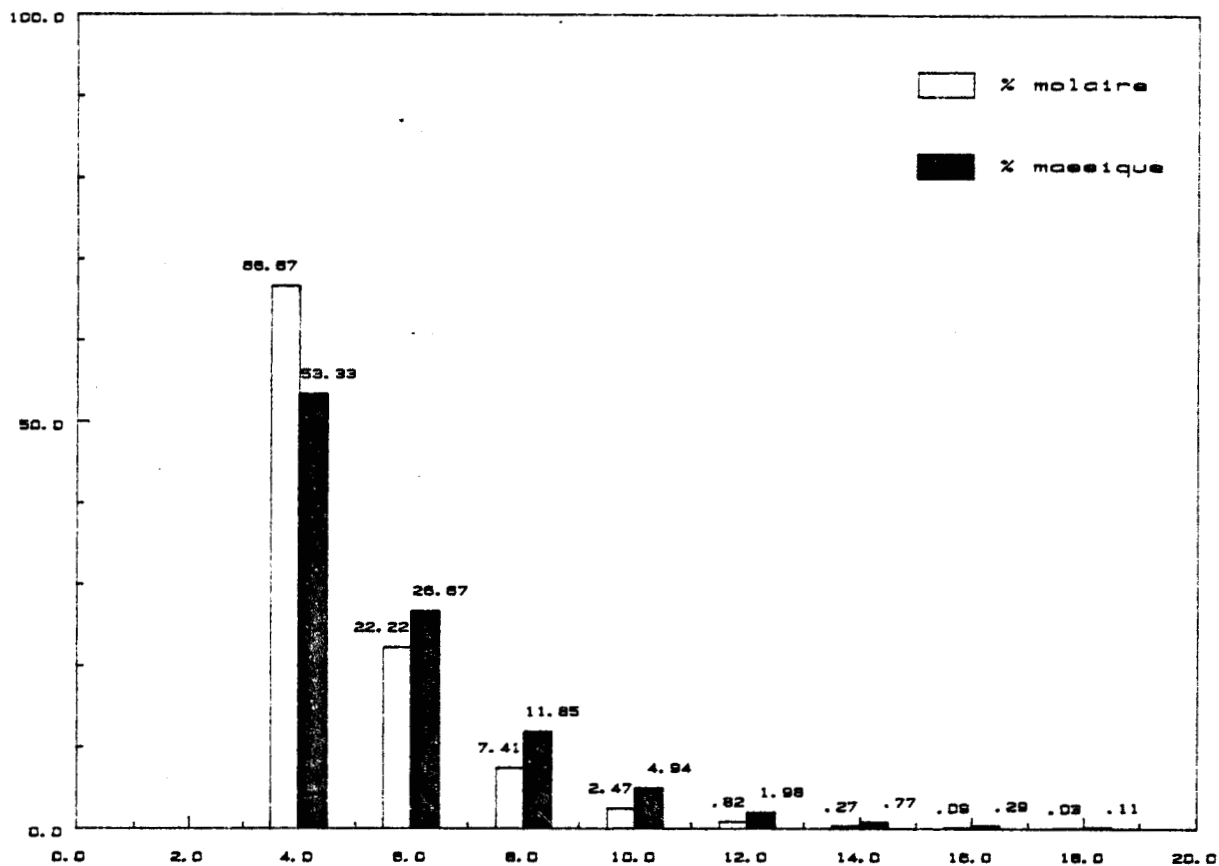
Figure : 55-1 - Répartition en % molaire et en % massique des oligomères de l'éthylène pour  $\beta = 20,00$  et  $\beta = 0,20$

- ETHYLENE - Beta: .20





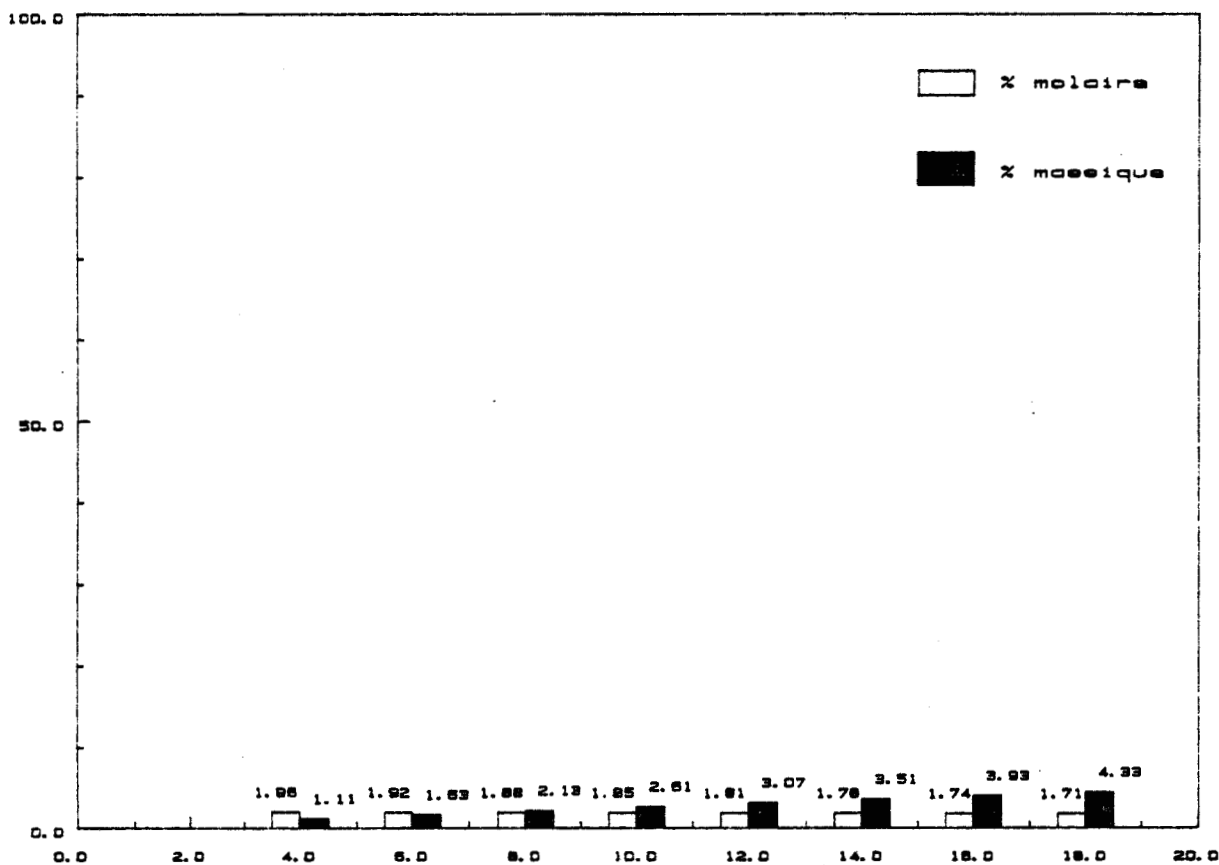
- ETHYLENE - Beta: 2.00



- Degre de Polymerisation -

Figure : 55-2 - Répartition en % molaire et en % massique des oligomères de l'éthylène pour  $\beta = 2,00$  et  $\beta = 0,02$

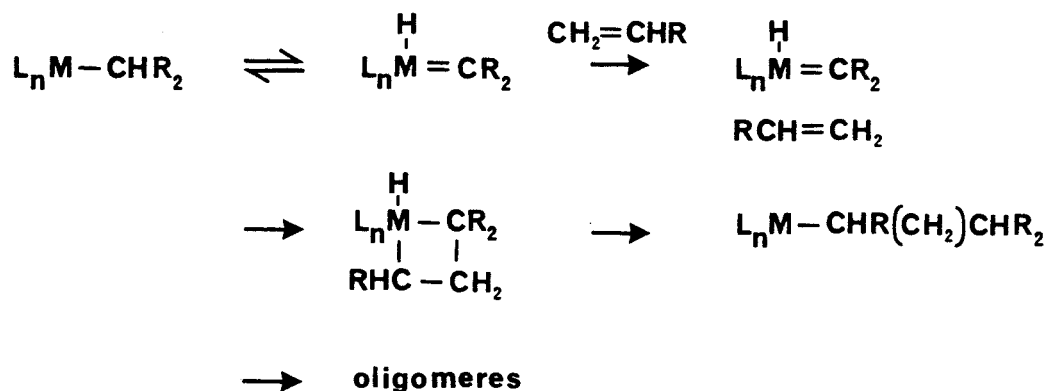
- ETHYLENE - Beta: .02



- Degre de Polymerisation -

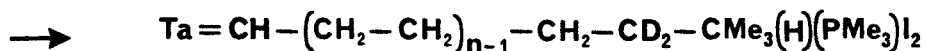
1.4.2. - MECANISME REPOSANT SUR LA FORMATION D'ESPECE CARBENIQUE.

MLH GREEN et JJ RONEY ( <sup>174</sup> ) ont proposé le schéma suivant :



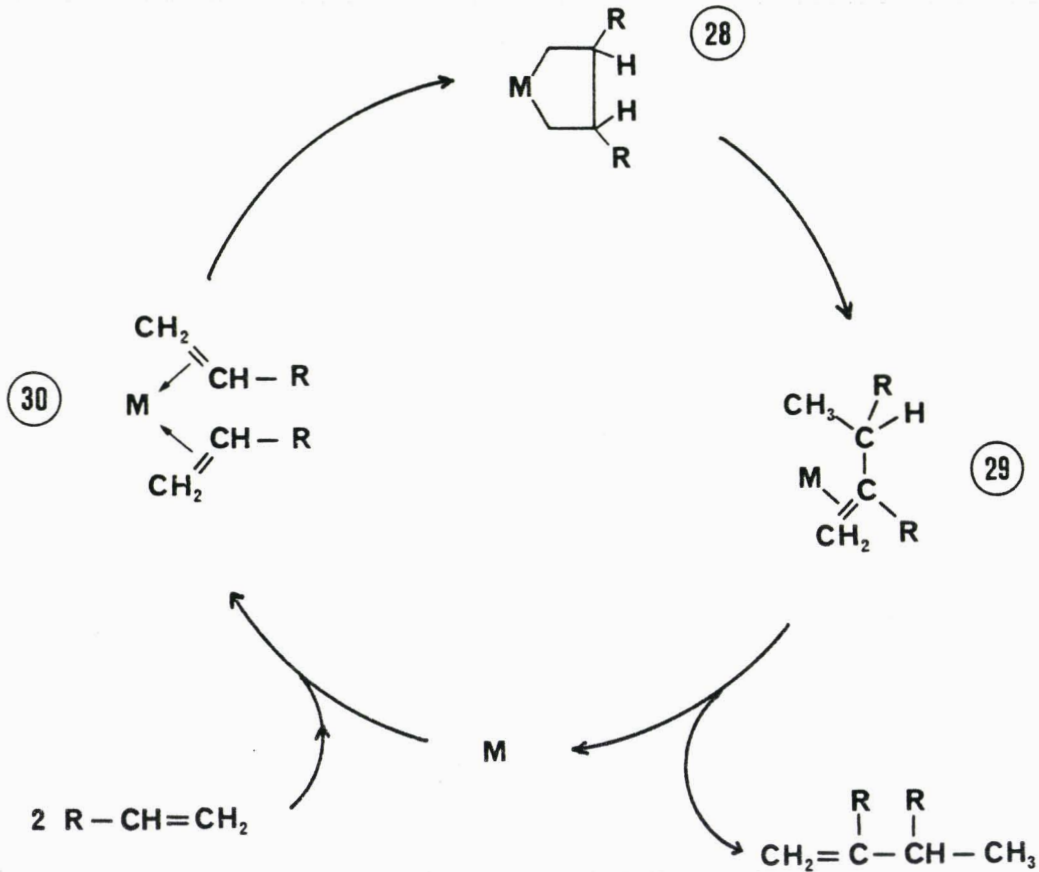
Dans ce cas les insertions des molécules de monomère se font dès le départ dans une double liaison métal carbone par l'intermédiaire d'un métal-lacyclobutane.

La thèse d'un intermédiaire carbénique a été prouvée dans le cas du tantale par R.R. SCHROCK puisque ce dernier a caractérisé le complexe du métal de transition ( <sup>175</sup> ).

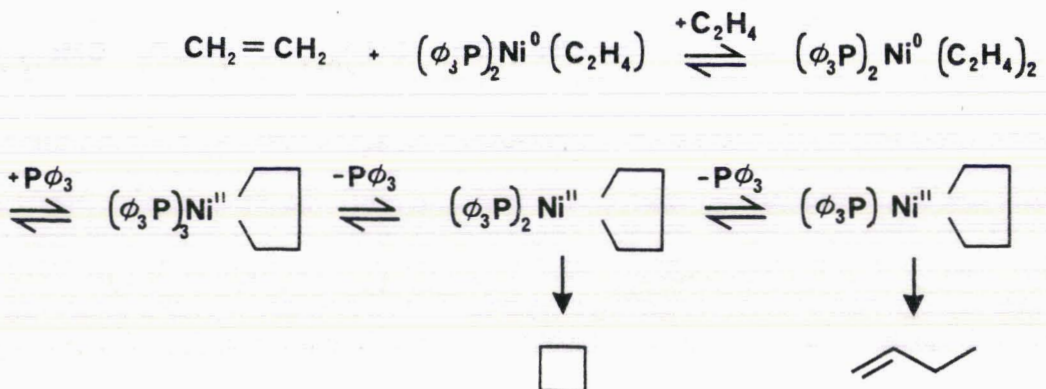


1.4.3. - MECANISME FONDE SUR UN INTERMEDIAIRE CYCLIQUE.

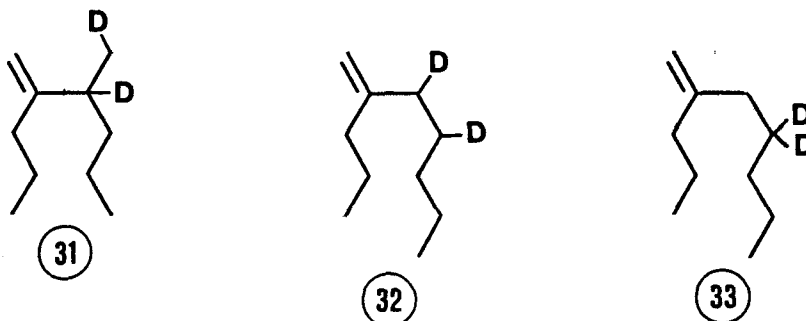
S. OTSUKA (176) inclut dans le cycle catalytique un métallacyclopentane. Le complexe (28) est transformé par migration d'un atome d'hydrogène en une oléfine (29). L'élimination de l'oléfine produite et la coordination de deux molécules de monomère conduisent au complexe (30) qui régénère le métallacyclopentane de départ.



Ce mécanisme fait partie des processus de couplage concerté très fréquemment rencontré en oligomérisation des dioléfinés conjugués. Il a été très étudié et nous ne citerons que les deux exemples les plus importants liés à la catalyse par le nickel (177) d'une part, et par le tantale (178, 179) d'autre part. Avec le nickel nous avons par exemple :



Avec le tantale, SCHROCK et coll. ont prouvé la formation d'un intermédiaire tantalacyclobutane probablement obtenu par contraction d'un métallacyclopentane (cf couplage du deutério 2 pentène 1 en dimères (31) et (32) sans engendrer (33) (figure 56 ).



#### 1.4.4. - CONCLUSIONS.

L'évolution de la réaction de dimérisation en phase homogène dépend donc d'une part, du monomère considéré, et, d'autre part, du système catalytique employé. La modification de l'environnement du métal de transition oriente le cycle générant des intermédiaires réactionnels plus ou moins stables. La nature exacte des espèces actives est donc toujours difficile à cerner d'autant plus que celles-ci sont souvent très réactives.

Dans différents schémas, il a été établi l'existence des intermédiaires suivants :

- hydrure métallique à caractère ionique (W)
- hydrure métallique à caractère covalent (X)
- espèces carbéniques (Y)
- métallocycles (Z)

Leur présence isolée (W) ou simultanée (X et Y, X et Z) conduisant par des voies identiques ou parallèles aux oligomères obtenus permet de regrouper les précurseurs catalytiques au sein de trois familles.

La première permet d'oligomériser les oléfines terminales ou internes en produits s'isomérisant rapidement.

La seconde fournit un mélange d'oligomères linéaires à double liaison terminale.

La dernière plus sélective conduit à partir d'oléfine  $\alpha$  aux dimères ou trimères correspondants non isomérisés. Cette approche mécanistique recoupe donc le classement des catalyseurs effectué en trois catégories d'après les critères de nature et sélectivité des produits formés.

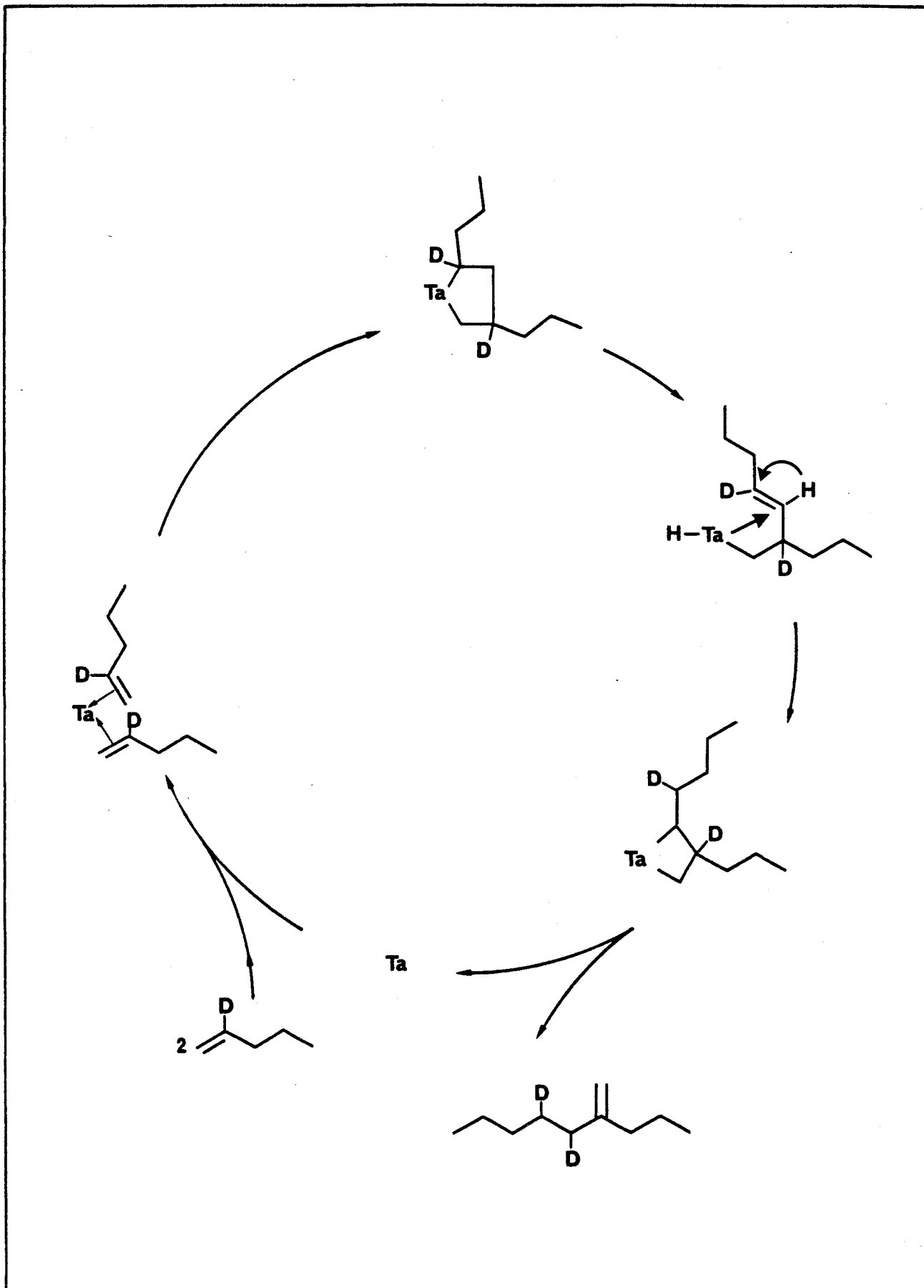


FIGURE 56 : Dimérisation du deutério 2 pentène 1

## 2. - ETUDES ELECTROCHIMIQUES DE COMPLEXES DU Ni<sup>II</sup>

L'électrochimie des complexes de métaux de transition offre un grand nombre de possibilités. Elle permet :

- une étude analytique des mécanismes de réaction
- une mise en évidence d'espèces intermédiaires
- la préparation de catalyseurs dans des conditions souvent plus douces que les conditions chimiques
- la formation au niveau des électrodes d'espèces non accessibles chimiquement et possédant un pouvoir catalytique élevé.

Pour aborder le mieux possible l'étude catalytique à proprement parler, tous les renseignements apportés par cette technique étaient pour nous de la plus grande importance.

Une étude menée parallèlement à la nôtre nous a particulièrement guidés dans cette démarche (<sup>180</sup>).

### 2.1. RAPPELS.

#### 2.1.1. - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU Ni<sup>II</sup> DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE.

Les potentiels de demi vagues  $E_{1/2}$  sont caractéristiques de chaque espèce électroactive.

L'influence de tout composé, incorporé dans le milieu considéré, pouvant modifier la nature de ces espèces, doit donc être examinée soigneusement.

##### 2.1.1.1. - Réduction de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O dans le carbonate de propylène.

Au départ de perchlorate de nickel, en milieu NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (10<sup>-1</sup>M), en l'absence de ligand type phosphine, la réduction du nickel (II) conduit au nickel métallique (vague comprise entre - 0,7 et - 1,0 V/ECS).

2.1.1.2. - Réduction de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , milieu  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  ( $10^{-1}\text{M}$ ), en présence de  $\text{P}\phi_3$ .

Lorsque le rapport  $\text{P}\phi_3/\text{Ni}$  est inférieur ou égal à 5, tout le nickel présent n'est pas complexé. De ce fait la vague qui conduit au nickel métallique subsiste, alors qu'apparaissent deux autres vagues de réduction à - 0,15 et - 0,85 V/ECS.

Pour une valeur de ce rapport comprise entre 5 et 10 on notera que la vague correspondant à la formation de nickel métallique diminue jusqu'à disparaître complètement tout en évoluant vers les potentiels plus négatifs. Les vagues à - 0,15 et - 0,85 augmentent en intensité alors qu'en apparaît une troisième à - 0,50 V/ECS.

Pour une valeur de  $\text{P}\phi_3/\text{Ni}$  supérieure ou égale à 10, les trois vagues de réduction qui apparaissent sont parfaitement définies et reproductibles. Le mécanisme électrochimique peut être résumé dans le schéma suivant (figure 57 ).

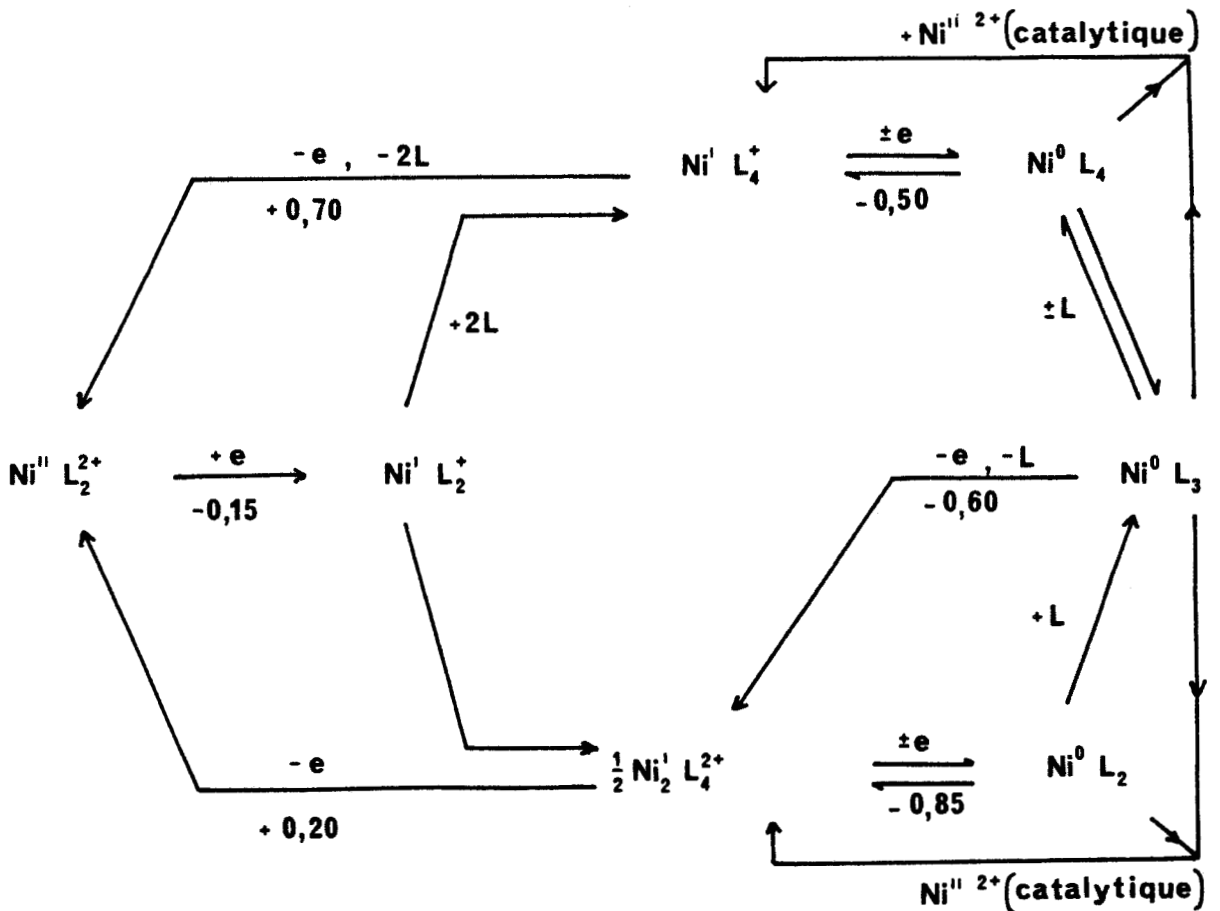


FIGURE 57 : Réduction de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Milieu CP,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$   $10^{-1}$  mole/l avec  $\text{P}\phi_3/\text{Ni} \geq 10$

2.1.1.3. - Réduction de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en présence de chlorure et d'un excès de  $\text{PO}_3$  (milieu  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$   $10^{-1}\text{M}$ ) carbonate de propylène.

Cas de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La réduction de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  est profondément affectée par la présence de chlorure dans le milieu ( $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  - CP). Les trois vagues de réduction caractérisées par les potentiels de demi-vague  $E^1_{1/2} = -0,85$  V/ECS,  $E^2_{1/2} = -0,50$  V/ECS et  $E^3_{1/2} = -0,15$  V/ECS évoluent de la manière suivante (tableau 32).

Pour un rapport Cl/Ni égal à 1, la vague à  $-0,50$  V/ECS disparaît alors que celles à  $-0,85$  et  $-0,15$  V/ECS évoluent vers les potentiels négatifs.

Pour un rapport Cl/Ni supérieur ou égal à 5, la vague à  $-0,15$  V/ECS disparaît également alors que celle de  $-0,85$  V/ECS évolue toujours vers les potentiels plus négatifs.

$\text{Cl/Ni} \backslash E_{1/2}$	$E^1_{1/2}$	$E^2_{1/2}$	$E^3_{1/2}$	nb de vagues
0	- 0,85	- 0,50	- 0,15	3
1	évolue vers valeur négative	vague disparaît	évolue vers valeur négative	2
$\geq 5$	$\approx - 1$	/	disparaît	1

TABLEAU 32 : Réduction de  $\text{NiClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Milieu CP,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$   $10^{-1}\text{M}$ .  
Influence des chlorures.



Cas de  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$ .

Les résultats sont identiques si l'on part d'un complexe  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$ . Celui-ci possède dans ces conditions deux vagues de réduction à  $-0,30$  V/ECS et  $-0,95$  V/EC. Lorsque l'on se trouve en excès de  $\text{Cl}^-$  comme précédemment seule une vague subsiste aux alentours de  $-1,0$  V/ECS.

En milieu  $\text{BF}_4^-$  le schéma proposé précédemment se simplifie considérablement. Il se trouve résumé dans la figure 58.

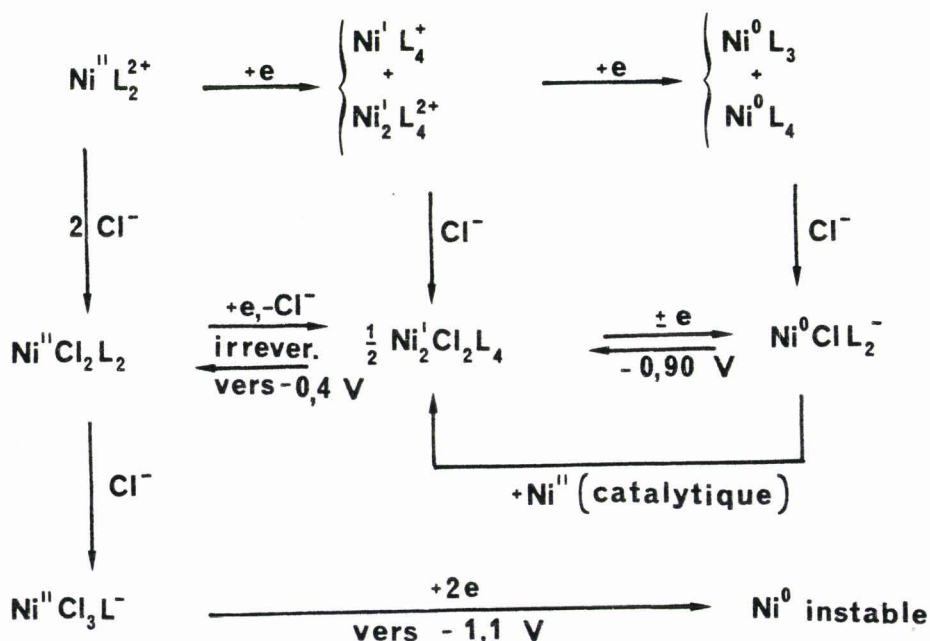
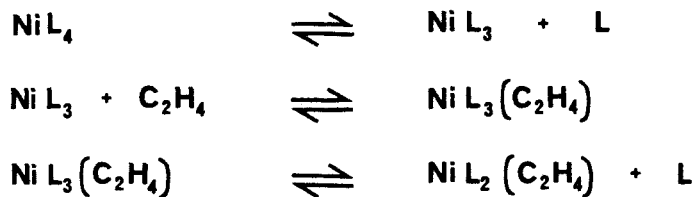


FIGURE 58 : Réduction de  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$   
 (milieu CP,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$   $10^{-1}$  M)

2.1.1.4. - Réduction de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en présence d'éthylène et de PØ<sub>3</sub>.

En présence d'un fort excès en phosphine, la réduction du Ni<sup>II</sup> n'est pas significativement modifiée par la présence d'éthylène. Toutefois il doit se former un seul et même complexe entre Ni<sup>0</sup> et l'éthylène, complexe que l'on peut caractériser en voltampérométrie cyclique par un seul pic d'oxydation à -0,35 V/ECS. Dans le même temps les espèces Ni<sup>I</sup> ne sont pas affectées.

Le schéma proposé précédemment (figure 57) reste valable. Il suffit de prendre également en compte les équilibres suivants (181) :



C'est probablement le complexe NiL<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) qui doit se réoxyder à -0,35V/ECS.

La présence de Cl<sup>-</sup> (en quantité modérée Cl<sup>-</sup>/Ni ≈ 2 n'apporte à ce stade aucune information supplémentaire. Le potentiel d'oxydation du Ni<sup>0</sup> complexé par C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et celui du Ni<sup>I</sup> complexé par les chlorures (dimère) (figure 58) sont très proches respectivement de -0,45 V/ECS et -0,40 V/ECS et rendent les deux vagues précitées pratiquement indiscernables.

En présence par contre d'une faible quantité de phosphine ( PØ<sub>3</sub>/Ni = 2 ) on s'aperçoit que la présence d'éthylène favorise la réduction du Ni<sup>II</sup> sous forme complexée au détriment de la réduction en nickel métal. Par électrolyse il est même possible de synthétiser une fraction de Ni<sup>0</sup> stable complexé par l'éthylène présentant deux vagues d'oxydation à -0,30 V/ECS et +0,20 V/ECS.

2.1.2. - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU Ni<sup>II</sup> DANS D'AUTRES SOLVANTS QUE LE CARBONATE DE PROPYLENE.

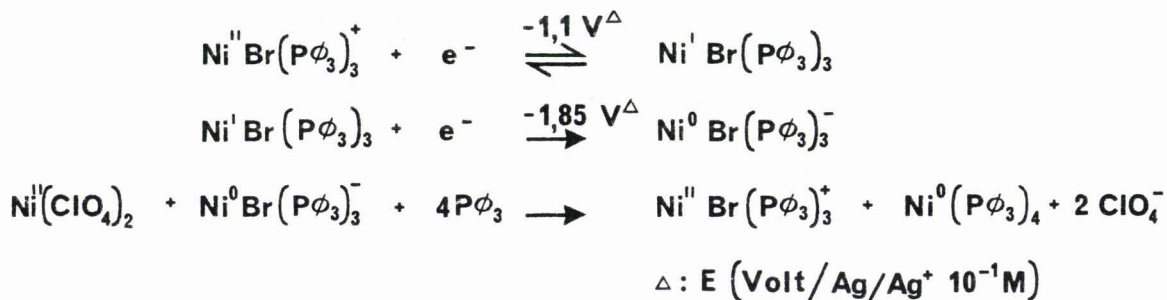
2.1.2.1. - Réduction de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Les processus de réduction catalytique du Ni<sup>II</sup> semblent être tout à fait généralisables et rester une caractéristique constante des complexes du Ni<sup>II</sup>-Pφ<sub>3</sub>.

Dans le THF (182·185)

Avec le perchlorate de lithium comme électrolyte indifférent (3.10<sup>-1</sup>M), en présence d'un large excès de Pφ<sub>3</sub> (10<sup>-1</sup>M), le Ni<sup>II</sup> (5.10<sup>-3</sup>M), est réduit sous forme de nickel métallique.

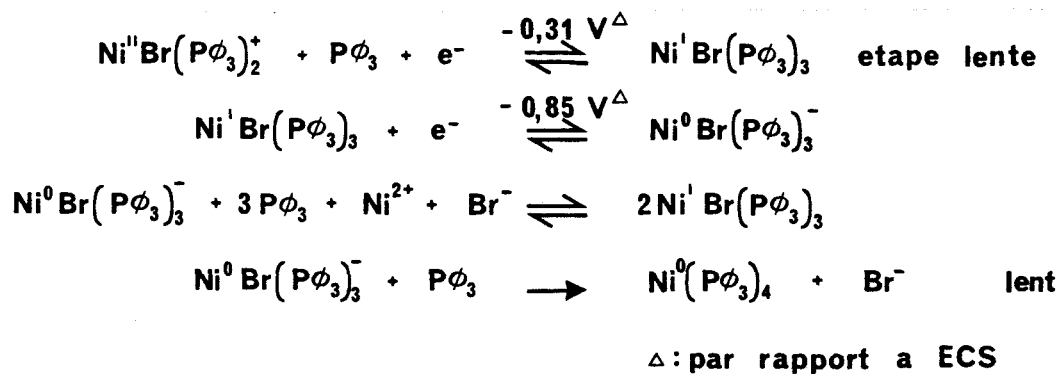
En ajoutant de faible quantité de Br<sup>-</sup> (5 à 10%), il y a formation d'un complexe Ni<sup>II</sup>Br(Pφ<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> électroréductible.



Dans l'éthanol

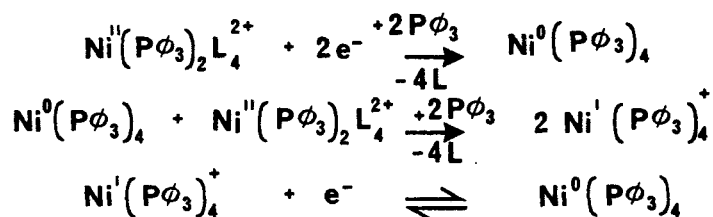
Dans l'éthanol le même perchlorate de nickel (10<sup>-3</sup>M) en présence de Pφ<sub>3</sub> (10<sup>-1</sup>M) et d'un électrolyte support perchlorate (NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> par exemple) n'est pas réductible en nickel métallique.

En présence d'un électrolyte support contenant Br<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>, on forme un complexe devenant électroréductible. En milieu NBu<sub>4</sub>Br (10<sup>-1</sup>M) on peut écrire :



Dans l'acétonitrile (186-187)

Dans ce solvant un mécanisme identique est invoqué dans le cas de  $\text{NiClO}_4$ , en présence de  $\text{P}\phi_3$ .



#### 2.1.2.2. - Réduction de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{P}\phi_3)_2$ dans le THF.

##### i) Espèces électrochimiques en solution.

En solution le complexe étudié est soumis à un équilibre ( $\text{L} = \text{P}\phi_3$ ) :



En présence d'électrolyte du type  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  ou  $\text{LiClO}_4$  il a été montré que la constante apparente de formation du complexe  $\text{NiCl}_2\text{L}_2$  était approximativement égale à  $3.10^2$ .

ii) Réduction de NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en absence de PØ<sub>3</sub>

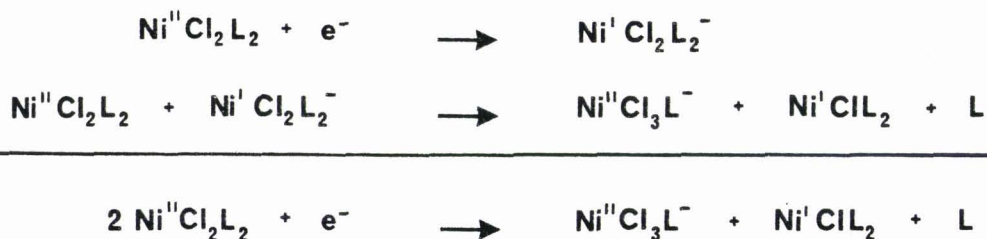
En l'absence d'un excès de ligand les solutions de ces complexes se réduisent :

- en nickel métal, en milieu LiClO<sub>4</sub>, à une électrode de Pt
- avec observation de plusieurs processus de réduction mal définis et peu reproductibles, en milieu NBU<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, à une électrode à goutte de Hg.

iii) Réduction de NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en présence d'un excès de ligand PØ<sub>3</sub>

En milieu concentré en ligand L(0,1 M), en présence de NBU<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>(0,1 M), à une électrode de Pt tournante, les voltampérogrammes font apparaître deux vagues irréversibles (-1,2 V et -1,95 V par rapport à Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-1</sup>M) pour le composé Ni<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. L'intensité de la première vague est environ le quart de la seconde.

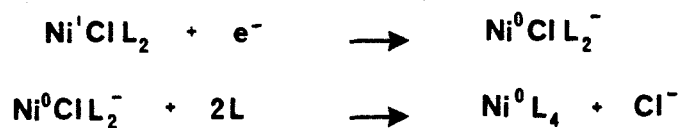
L'électrolyte support retenu est un accepteur de chlorure de force inférieur à NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Le complexe Ni<sub>II</sub>Cl<sub>3</sub>L<sup>-</sup> ainsi généré se réduit en une seule vague à un potentiel voisin de celui pour lequel on observe la réduction du Ni<sup>I</sup>.

Le potentiel de la première étape est comme précédemment de -1,2 V par rapport à Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-1</sup>M. La seconde étape est suffisamment rapide pour que l'on observe aussi bien par coulométrie que par voltampérométrie une seule réaction, ne mettant en jeu que 0,5 F/Ni.

Faute d'information structurale l'espèce  $\text{Ni}^{\text{I}}$  présente en solution est écrite  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{ClL}_2$ . La réduction du  $\text{Ni}^{\text{I}}$  en  $\text{Ni}^0$  est alors envisagée de la manière suivante :



Cette dernière réaction chimique implique un échange de ligand relativement lent de sorte que le processus électrochimique est rendu irréversible, même comme c'est le cas, quand le milieu est tamponné en L.

iv) Diagramme potentiel pCl des systèmes  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  et  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$ .

En présence de  $\text{LiClO}_4$ , de  $\text{LiCl}$  le diagramme  $E = f(\text{pCl})$  a été proposé (figure 59).

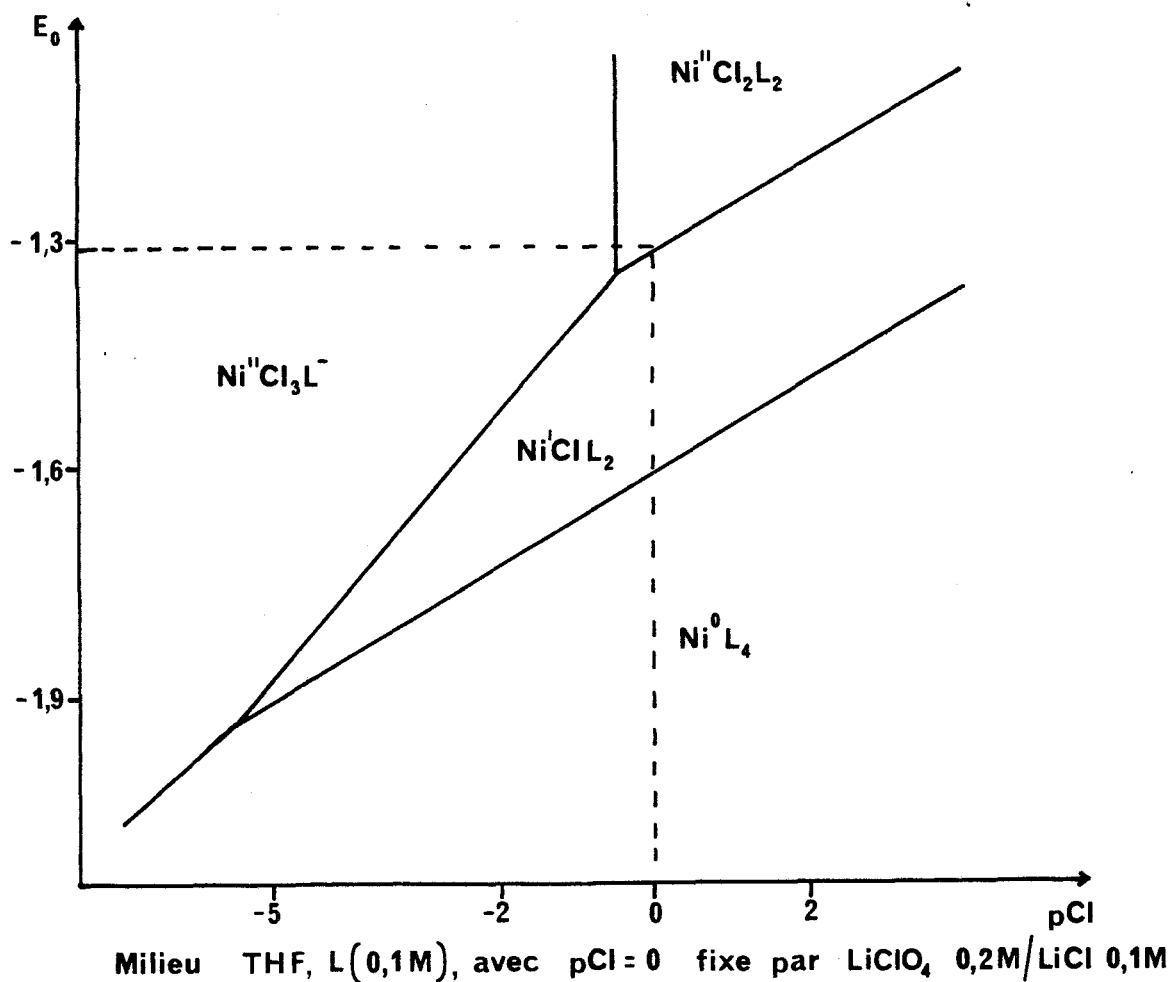


FIGURE 59 : Diagramme potentiel en fonction de pCl des systèmes  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  et  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$

Nous noterons que les mêmes résultats ont été obtenus en milieu 1-2 diméthoxy-éthane (DME), la seule différence notable résidant en la vitesse de précipitation du Ni<sup>I</sup>.

2.1.2.3. - Réduction de NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans l'acétonitrile.

BONTEMPELLI (188) a quant à lui étudié le comportement électrochimique de complexe du type Ni(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (avec X halogène égal à Br, I, ou Cl).

En voltampérométrie cyclique, il détermine les potentiels de pics apparaissant dans le tableau 33.

complexe	Potentiel en Volt <sup>(1)</sup>					
	c <sub>1</sub> <sup>a</sup>	c <sub>2</sub> <sup>b</sup>	c <sub>3</sub> <sup>a</sup>	a <sub>1</sub> <sup>a</sup>	a <sub>2</sub> <sup>a</sup>	a <sub>3</sub> <sup>a</sup>
Ni(PØ <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	- 0,42	- 0,81	- 0,90	- 0,76	- 0,36	- 0,08
Ni(PØ <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	- 0,35	- 0,72	- 0,88	- 0,77	- 0,29	- 0,02
Ni(PØ <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	- 0,27		- 0,84	- 0,78	- 0,21	

TABEAU 33 : Potentiel de pic en voltampérométrie cyclique pour les complexes

NiL<sub>2</sub>X<sub>2</sub>.

Conditions expérimentales :

- Acétonitrile, a) : L/Ni = 5, b) : X(Cl, Br, I)/Ni = 5
- Vitesse de balayage de 0,1 V/s
- Référence : ECS

En couplant cette étude en particulier avec des mesures spectroscopiques il propose dans l'acétonitrile le schéma réactionnel très évolué (figure 60) :

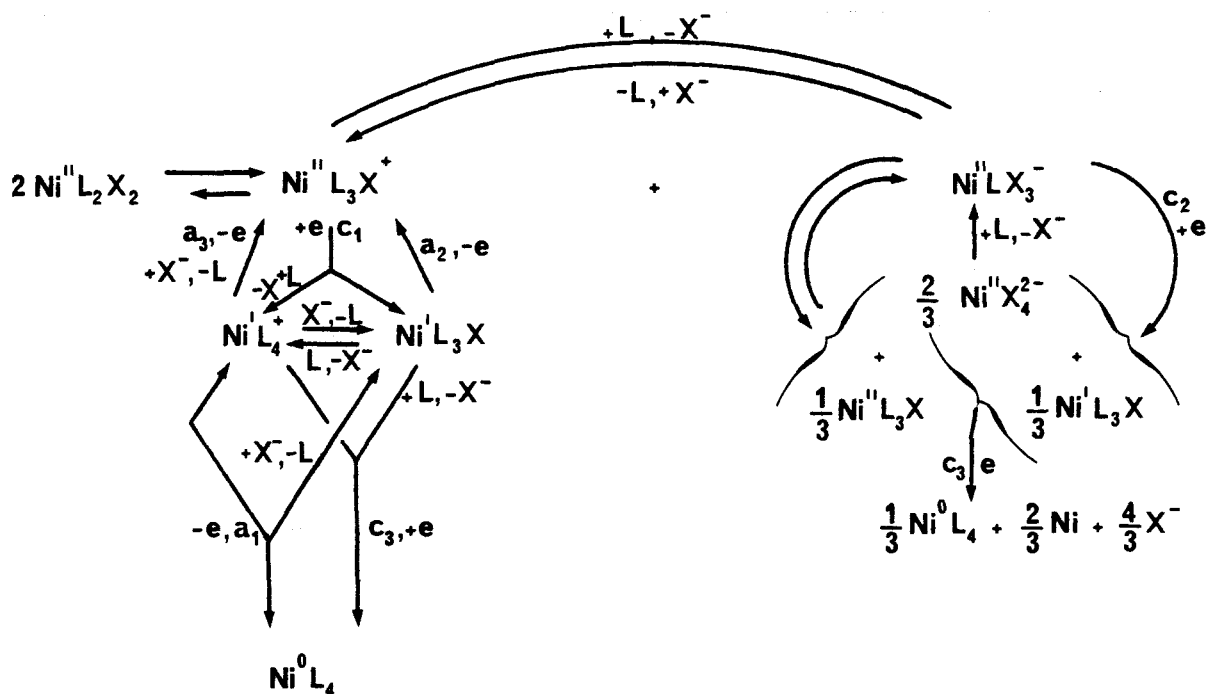


FIGURE 60 : Schéma réactionnel en milieu acétonitrile,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ , du comportement électrochimique des complexes  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_2\text{X}_2$

Si ce modèle est finalement proche de celui proposé dans le THF ou le 1-2 DME il a l'avantage de mettre en évidence la dissociation du complexe de départ dans un solvant polaire et l'existence de plusieurs intermédiaires de degré d'oxydation un.

### 2.1.3. - CONCLUSIONS.

En conclusion à ces études électrochimiques nous avons résumé dans les tableaux 34 et 35, le comportement électrochimique des complexes  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en présence ou non des ligands  $\text{P}\phi_3$ ,  $\text{Cl}^-$  et éthylène.

En présence de ligand  $\text{P}\phi_3$ , la réduction du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  conduit à des composés stables de degré d'oxydation un et zéro. Si de plus l'éthylène est présent, il s'associe au métal considéré pour toujours donner des complexes répondant à la règle de TOLMAN des 16 ou 18 électrons. Par contre, il n'est plus



Solvant	Electrodes	Sel de fond	$P\phi_3 / Ni$	Cl / Ni	nombre de vague de réduction	$E_{1/2}$ (Volt)
CP	Réf : ECS	$NBu_4 BF_4 10^{-1} M$	$\geq 10$	0	2	- 0,95 - 0,30
CP	Réf : ECS	$NBu_4 BF_4 10^{-1} M$	$> 10$	$\geq 10$	1	$\approx -1,0$
THF	Réf : Ag/Ag <sup>+</sup> Travail : Pt	$LiClO_4 10^{-1} M$	0	0	1	nickel métal
"	Réf : Ag/Ag <sup>+</sup> Travail : Hg	$NBu_4 ClO_4 10^{-1} M$	0	0	Plusieurs mal définies et peu reproductibles	/
"	Réf : Ag/Ag <sup>+</sup> Travail : Pt	$NBu_4 ClO_4 10^{-1} M$	100	0	2	- 1,2 - 1,95
"	"	$NBu_4 ClO_4 10^{-1} M$	100	$NBu_4 Cl \geq 1$	1 superposition de deux vagues	- 1,95
THF	Réf : Ag/Ag <sup>+</sup> Travail : Pt	$Li ClO_4 0,2 M$	100	Li Cl 5	2	- 1,3 - 1,9
Acétonitrile	Réf : ECS Travail : Pt	$NBu_4 ClO_4 10^{-1} M$	5 <sup>a</sup>	5 <sup>b</sup>	/	- 0,42 } a - 0,90 } - 0,81 } b

Tableau 34 : Comportement electrochimique de  $NiCl_2(P\phi_3)_2$  en fonction des conditions operatoires

$P\phi_{3/Ni}$	$Cl/Ni$	$C_2H_4$	Nombre de vague de réduction	$E_{1/2}$ réduction (Volt)	Nombre de vague d'oxydation	$E_{1/2}$ oxydation (Volt)
0	0	non	1	Nickel métallique $-1,0 < E_{1/2} < -0,7$	1	+ 0,4
< 5	0	non	3	Nickel métallique : $\approx -1,1$ Nickel complexé : II $\rightarrow$ I : -0,15 I $\rightarrow$ 0 : -0,85	5	1 nickel métallique 4 nickel complexé
$\geq 10$	0	non	3	Nickel complexé : II $\rightarrow$ I - 0,15 I $\rightarrow$ 0 - 0,50 I $\rightarrow$ 0 - 0,85	5	5 nickel complexé 0 $\rightarrow$ I { -0,50 ; -0,60 I $\rightarrow$ II { -0,85 ; +0,70 ; +0,20
$\geq 10$	$\leq 5$	non	2	Nickel complexé : II $\rightarrow$ I - 0,15 I $\rightarrow$ 0 - 0,85	4	4 nickel complexé 0 $\rightarrow$ I -0,60 ; - 0,85 I $\rightarrow$ II -0,3 ; + 0,2
$\geq 10$	$\geq 10$	non	1	Nickel complexé : superposition de plus. vagues II $\rightarrow$ 0 $\approx$ 1,1 ; II $\rightarrow$ I ; I $\rightarrow$ 0 $\approx$ 0,9	2	Nickel complexé 0 $\rightarrow$ I -0,9 I $\rightarrow$ II -0,40 0 instable
$\geq 10$	0	oui	3	Nickel complexé : II $\rightarrow$ I - 0,15 I $\rightarrow$ 0 - 0,50 I $\rightarrow$ 0 - 0,80	3	Nickel complexé 0 $\rightarrow$ I -0,35 I $\rightarrow$ II +0,20 ; +0,70
$\geq 10$	$\leq 5$	oui	2	Nickel complexé II $\rightarrow$ I - 0,15 I $\rightarrow$ 0 - 0,85	1	Nickel complexé 0 $\rightarrow$ I } superposition des I $\rightarrow$ II } vagues $\approx$ -0,40
< 5	< 5	oui	3	Nickel métallique $\approx$ -1,1 Nickel complexé II $\rightarrow$ I - 0,15 I $\rightarrow$ 0 - 0,85	/	système complexe

**Tableau 35** : Comportement electrochimique de  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  dans le carbonate de propylène en présence de  $NBu_4BF_4$  (0,1M)

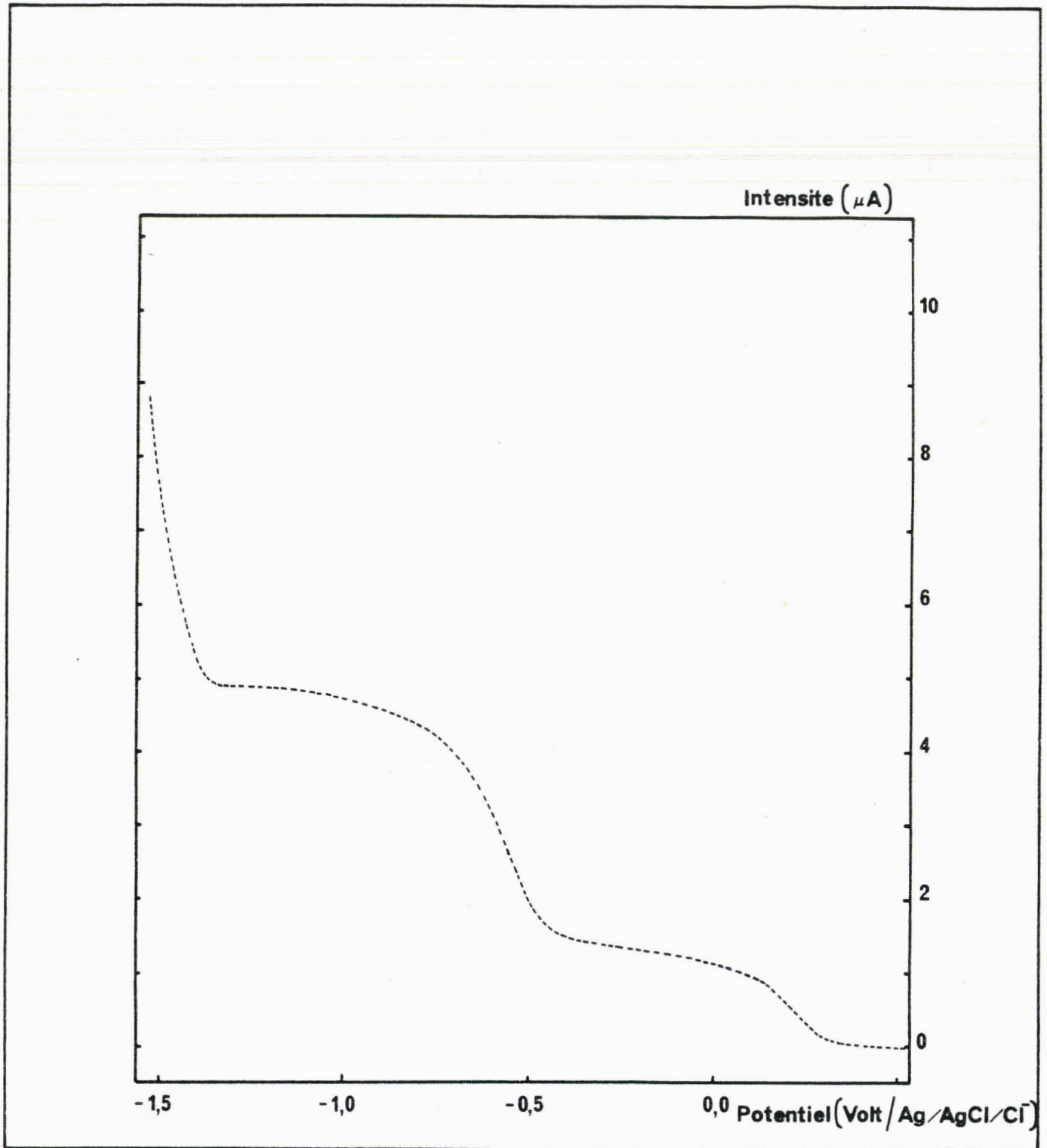


FIGURE 61 : Polarographie de  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  en présence d'un excès de triphénylphosphine

Conditions expérimentales :

- $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$
- Carbonate de propylène,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $10^{-1}$  mole/l
- $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$   $8 \cdot 10^{-4}$  mole/l,  $\text{P}\phi_3$   $10^{-1}$  mole/l
- Vitesse de balayage des potentiels : 4 mV/s
- Electrode de travail : Pt tournante (600 tr/mn)
- Contre électrode : fil de Pt
- Référence : Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> saturé

possible de la satisfaire en l'absence d'ajout de  $P\phi_3$ . L'éthylène alors seul contribue à la stabilité relative des espèces, en particulier  $Ni^0$ . Cette instabilité s'explique essentiellement par la faible solubilité de ce gaz dans les solvants organiques. Etant trop fugace ces précurseurs catalytiques potentiels bien que mis en évidence par analyse électrochimique, n'ont pas pu être étudiés par ce biais. Leur simple existence nous suffisait toutefois pour espérer le déclenchement de réactions d'oligomérisation.

## 2.2. - NOTRE ETUDE.

Avant d'attendre les conclusions du travail de COULOMBEIX (<sup>180</sup>), nous avons effectué notre propre étude dans le but essentiel de déterminer, dans les conditions les plus proches possibles de nos études de catalyse, le potentiel d'électrolyse des espèces générées par électroréduction.

### 2.2.1. - REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE $NiCl_2(P\phi_3)_2$ EN PRESENCE D'UN EXCES DE PHOSPHINE.

Dans le carbonate de propylène en présence de  $NBuClO_4$  ( $10^{-1}M/l$ ) comme électrolyte indifférent et avec un large excès de triphenylphosphine ( $10^{-1}M/l$ ) le catalyseur  $NiCl_2(P\phi_3)_2$  donne en polarographie des vagues de réductions bien définies (avec concentration en Ni égale à  $8.10^{-1}M/l$ ).

Les potentiels de demi-vague correspondant par rapport à  $Ag/AgCl/Cl^-$  ainsi que le front du solvant apparaissent dans ces conditions respectivement à + 0,2 , - 0,575 et - 1,2 Volt. La hauteur totale des deux premières vagues est constante (figure 61). Il en va de même pour les hauteurs respectives des deux étapes de réduction. Par contre, les vagues correspondantes ne sont pas égales. En hauteur relative, la première fait 27,5%, la seconde 72,5%.

Il semble également qu'un voile se dépose progressivement sur l'électrode de Pt tournante. Ce dépôt n'a pas l'aspect du nickel métallique et comme de plus la limite de saturation de  $P\phi_3$  dans le CP est  $2,5.10^{-1}$  mole/l, ce n'est pas non plus de la phosphine libre. Nos observations confirment les études électrochimiques que nous avons rappelées ci-dessus.

- au niveau de la première vague, il y a superposition d'une réduction électrochimique et d'une réaction chimique aboutissant à la formation

de  $\text{Ni}^{\text{I}}$ . On pourrait ainsi avoir :



La prédissociation de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{L}_2$  en  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3\text{Cl}^+$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{LCl}_3^-$  permet bien entendu d'aboutir au même résultat :



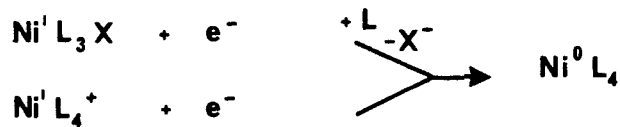
Sachons également que le nickel<sup>I</sup> formé peut être soumis à l'équilibre :



Cet équilibre fait lui aussi intervenir des échanges de ligands (L = P $\phi_3$  ou X $^-$  = Cl $^-$ ). La proportion des différents réactifs est donc fonction en particulier du pouvoir accepteur du sel de fond ou des cations libérés par l'anode soluble, soit de P $\phi_3$ , soit de Cl $^-$ .

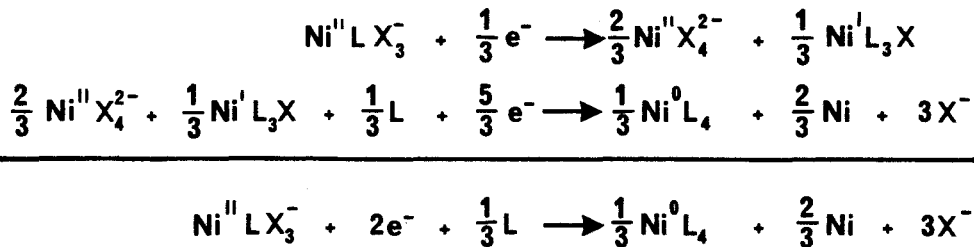
- Au niveau de la seconde vague, il se forme du Ni $^0$  en particulier par réduction du Ni $^I$  ainsi généré.

On peut ainsi avoir :



Le dépôt observé peut quant à lui provenir soit d'une lente précipitation du Ni $^I$  formé, soit de l'apparition d'un film de nickel se formant d'autant plus facilement que la teneur en Cl $^-$  dans le milieu est importante.

On aurait alors :



### 2.2.2. - REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE NiCl $_2$ (P $\phi_3$ ) $_2$ AVEC OU SANS ETHYLENE.

Dans les mêmes conditions que précédemment (page 162), sans ajout de P $\phi_3$ , nous avons tracé les courbes de réduction du complexe considéré en l'absence et en présence d'éthylène. (figure 62).

Comme dans le THF, en milieu NBu $_4$ ClO $_4$ -CP les processus de réduction sont en l'absence d'éthylène à la fois mal définis et peu reproductibles.

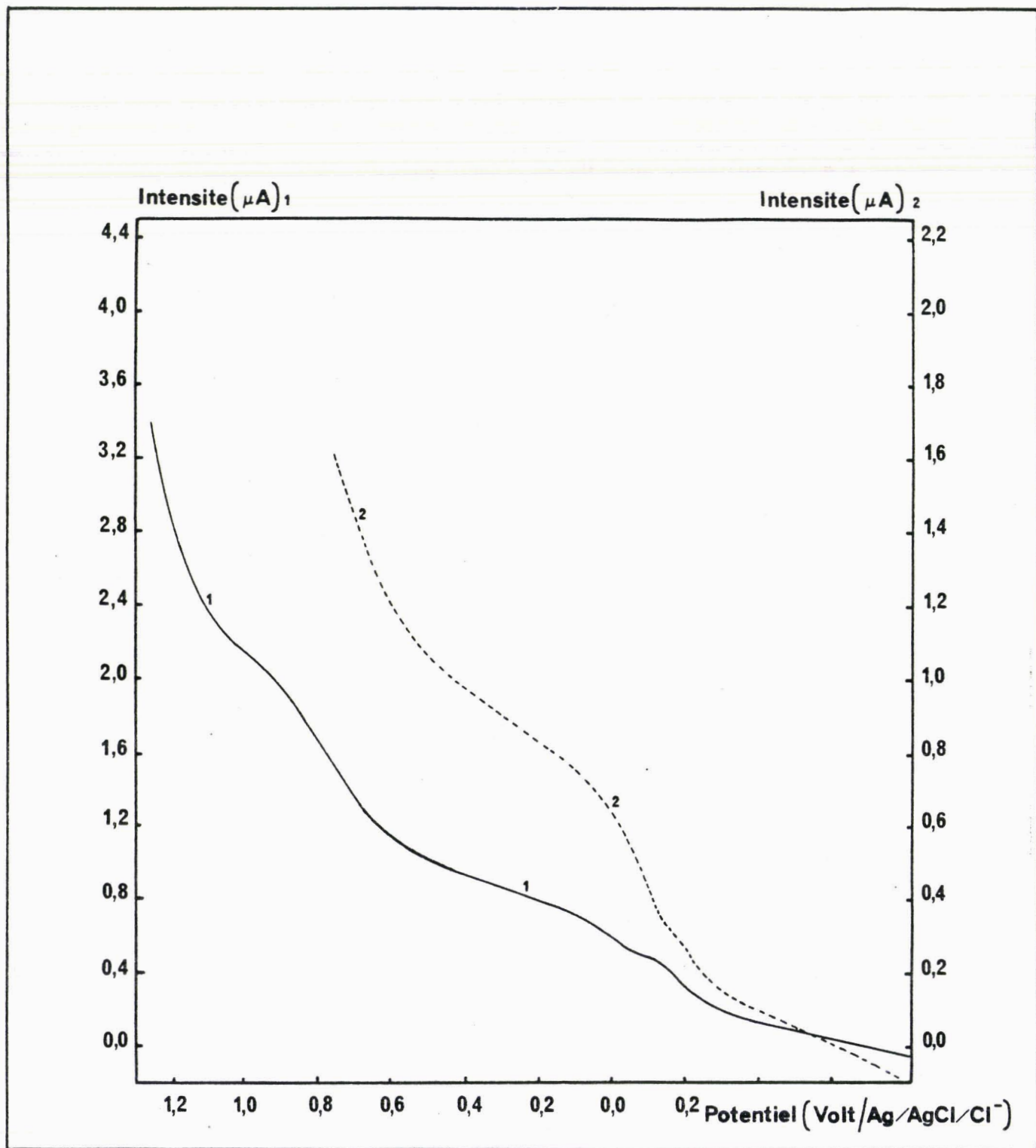


FIGURE 62 : Polarographie de  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  en l'absence et en présence d'éthylène.

Conditions expérimentales :

- $20^\circ\text{C}$ ,  $P_A$
- Carbonate de propylène,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $10^{-1}$  mole/l
- $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$   $8 \cdot 10^{-4}$  mole/l, éthylène
- Vitesse de balayage des potentiels : 20 mV/s
- Electrode de travail : Pt tournante (600 tr/mn)
- Contre électrode : fil de Pt
- Référence : Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> saturé

En présence d'éthylène par contre, en prenant quelques précautions quant à la propreté de l'électrode de travail (polissage entre deux mesures) il apparaît deux vagues de réduction. Dans la première, on peut semble-t-il, distinguer un épaulement conduisant d'ailleurs à accroître la difficulté de mesure du potentiel de demi-vague ( $E_{1/2} = + 0,1 \pm 0,2 \text{ V/Ag/AgCl/Cl}^-$ ), la deuxième étape de réduction étant elle définie par son potentiel de demi-vague vers  $- 0,730 \text{ V/Ag/AgCl/Cl}^-$ .

Pour obtenir des courbes reproductibles, il a été nécessaire de polir l'électrode de travail entre les différents balayages de potentiel, un dépôt venant perturber les analyses.

La poursuite de la réduction au delà de ( $- 1 \text{ Volt}$ ) conduit probablement à la vague de réduction de  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$  en nickel métal, à moins qu'il ne se forme ici également un complexe du métal de transition qui précipite lentement.

L'intensité du courant de réduction bien que supérieure à celle obtenue en l'absence de ligand  $\text{P}\phi_3$  reste toutefois égale à la moitié de celle obtenue en présence d'un excès. En augmentant la pression, on peut penser accroître la solubilité de l'éthylène et ainsi faciliter encore plus l'électrolyse.

Nous pouvons donc affirmer que dans nos conditions opératoires, nous sommes en présence d'au moins deux espèces électroréductibles. L'électrolyse peut donc être effectuée en se plaçant respectivement vers  $- 0,150$  et  $- 0,850 \text{ V/Ag/AgCl/Cl}^-$ .

### 2.2.3. - CONCLUSIONS.

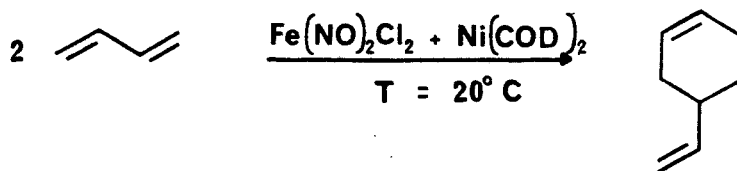
Par un rappel bibliographique nous avons montré que les mécanismes des réactions électrochimiques associées le plus souvent à des réactions chimiques sont d'une grande complexité. Bien élucidés lorsque les conditions de stabilité des complexes formés sont réunies (excès de ligand) les différents processus paraissent moins clairs lorsque nous sommes en défaut de coordinat approprié car la caractérisation des espèces fugaces ne peut plus alors être effective.



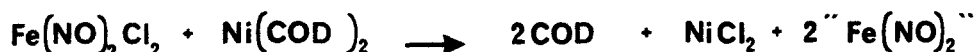
3. - DIMERISATION ET OLIGOMERISATION DES OLEFINES A L'AIDE DE COMPLEXES DE NICKEL GENERES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.

3.1. - INTRODUCTION

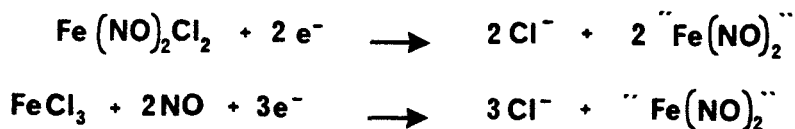
F. PETIT et Coll. ont montré qu'à 20°C le couple  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2 + \text{Ni}^0(\text{COD } 1-5)_2$  catalyse sélectivement et quantitativement la cyclo dimérisation du butadiène 1-3 en vinyl 4 cyclohexène (<sup>189,190</sup>) :



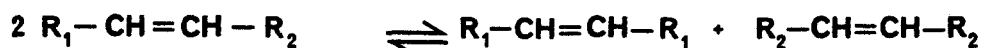
L'espèce active responsable de cette réaction est " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " issue de la réaction d'oxydoréduction :



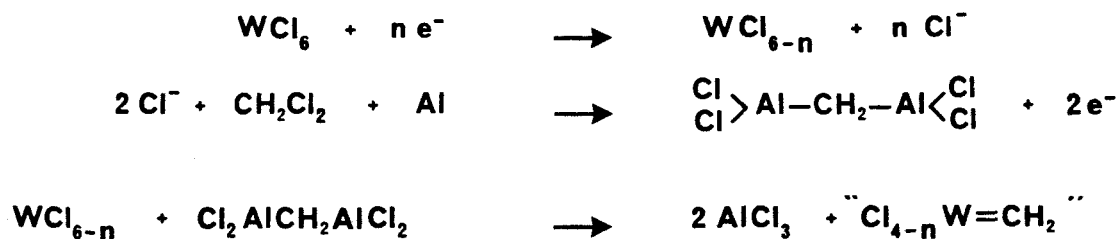
Les auteurs ont ensuite transposé cette catalyse chimique en une électrocatalyse. Pour cela, ils génèrent électrochimiquement " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ " par électrolyse à potentiel imposé du chlorure de dinitrosyl fer ou du chlorure ferrique en présence du monoxyde d'azote (<sup>129-132</sup>):



Suite à ces résultats, la même transposition a été effectuée avec la réaction de métathèse en phase homogène ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo} \dots$ ) (<sup>133</sup>).



Le système électrocatalytique se compose alors de  $WCl_6$  réduit dans des solvants chlorés (tels que  $CH_2Cl_2$ ) associé à un organoaluminique généré in situ.



Cette méthode douce de génération d'entités catalytiquement actives est donc capable par le biais du potentiel cathodique imposé de contrôler le degré d'oxydation du métal.

Nous avons voulu utiliser cette technique dans le cas de la dimérisation ou de l'oligomérisation des  $\alpha$  oléfines, en particulier celles de l'éthylène du propylène et du butène 1. Comme les différentes études électrochimiques des complexes du nickel ont prouvé l'existence de précurseurs catalytiques potentiels, il s'agissait alors pour nous de tester leur efficacité dans le cadre précité.

### 3.2. - OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE.

Après une phase de mise au point de la réaction, nous avons cherché à optimiser activité et sélectivité en fonction des paramètres réactionnels :

- nature du solvant,
- nature du sel de fond,
- nature de l'anode.

L'efficacité de l'électrochimie a également été mise en évidence en comparant une manipulation chimique et électrochimique.

Une approche d'identification de l'espèce active a été abordée de façon sommaire.

N° ESSAI	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Présence de sel de fond	oui	oui	non	non	oui	oui	oui	oui	oui
Anode	Al	Al	Al	Al	Ni	Ti	Zn	Zn	Cd
Potentiel de réduction par rapport à une électrode Ag/AgCl Cl <sup>-</sup> saturé (mV)	1000	- 150	- 850	- 150	- 850	- 850	réduction chimique	- 850	- 850
R.e.e.r	0,80	0,92	0,87	0,78	2,00	2,00	/	2,00	2,00
NR (20 h)	840	480	1140	537	431	butènes polymère	3	4200	2806

TABLEAU 36 : Réaction de dimérisation de l'éthylène. Influence du potentiel de réduction, de la nature de l'anode et de la présence de sel de fond.

Conditions expérimentales :

- NiCl<sub>2</sub>(PØ)<sub>2</sub> : 5.10<sup>-4</sup> mole
- Sel de fond (NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) : 5.10<sup>-3</sup> mole
- Solvant (carbonate de propylène) 100 cm<sup>3</sup>
- Température de la réaction 20°C, Pression de la réaction 10 bars
- Etalon interne (pentane) : 5.10<sup>-2</sup> mole

### 3.2.1. - RESULTATS EXPERIMENTAUX. ETUDE CINETIQUE.

Nous avons fait apparaître dans le tableau 36 un récapitulatif des essais significatifs permettant de mettre en évidence l'influence du potentiel de réduction, de la nature de l'anode et de la présence du sel de fond.

Dans les tableaux 37 à 44 figurent en fonction du déroulement de la réaction (le temps zéro étant compté au départ de la réduction) les rapports butène 1 sur butènes 2, butène 2 trans sur butène 2 cis ainsi que les valeurs de NR (nombre de rotation) correspondant. Chaque tableau est spécifique d'une nature d'anode, les conditions opératoires étant celles rappelées sur le tableau 36.

### 3.2.2. - INFLUENCE DU SEL DE FOND.

Les sels d'ammoniums quaternaires sont fréquemment employés en électrocatalyse. Leur inertie chimique vis à vis des espèces en solution ou des intermédiaires électrochimiques n'est toutefois pas complètement assurée. En effet, en comparant respectivement les essais n° 18 et 20, ainsi que les n° 19 et 21, il apparaît que  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  a tendance à faire diminuer l'activité du catalyseur. Dans la majorité des cas nous avons cependant choisi de continuer de travailler avec cet électrolyte indifférent pour des raisons de reproductibilité et de rapidité des réductions entreprises.

### 3.2.3. - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANODE.

La figure 63 caractérise l'efficacité (point de vue activité) des couples Ni/anode. Elle met également en évidence, dans le cas particulier d'une anode en zinc, les différences de comportement des manipulations chimiques et électrochimiques.

Dans le cas de l'électrocatalyse, il semble exister une période d'activation indépendamment de la nature de l'anode et correspondant approximativement à la fin de la réduction. En l'absence de courant, elle devient supérieure à 24 heures.

En dehors de la phase initiale, l'évolution du NR peut être sensiblement considérée comme linéaire. La pente des droites permet d'accéder à une VR

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2 t}{B_2 c}$	$\frac{B_1}{\text{pentane}}$	$\frac{\Sigma B_2}{\text{pentane}}$	NR
0,66	3,19	2,16	0,25	0,08	67
1,66	2,74	2,12	0,84	0,31	236
4,33	2,40	1,91	1,06	0,44	310
4,88	2,24	1,80	1,13	0,50	335
5,30	2,11	1,72	1,18	0,56	357
18,67	0,92	1,70	1,67	1,81	716
20,00	0,80	1,75	1,77	2,21	818
20,50	0,76	1,76	1,77	2,34	846
115	0,62	1,11	2,58	4,18	1389 (1450*)
115	0,62	1,06	2,23	3,56	1190 (1450*)

TABLEAU 37 : Oligomérisation de l'éthylène .Essai n°18

Anode Aluminium

\* Un composé apparait en CPG entre  $B_2c$  et pentane. Si ce composé est assimilé à un  $C_4$  le NR devient alors plus important

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2 t}{B_2^c}$	NR
3,92	3,47	2,02	55
4,42	2,92	1,87	146
4,92	2,77	1,81	168
5,67	2,67	1,75	180
23,0	1,54	1,41	427 (433*)
23,42	1,40	1,43	474 (480*)
23,83	1,35	1,43	482 (488*)

TABLEAU 38 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n°19.  
Anode Aluminium.

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2 t}{B_2^c}$	NR
5,33	1,30	2,31	462
21,00	0,28	2,26	1101
21,42	0,27	2,27	1180

TABLEAU 39 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n°20.  
Anode Aluminium.

Temps (h)	$\frac{B_1}{B_2}$	$\frac{B_2 +}{B_{2c}}$	NR
5,67	1,48	/	16
21,67	0,56	2,33	537
45,17	0,32	2,27	1950
54,42	0,31	2,25	2142
70,17	0,31	2,26	2677
77,42	0,31	2,26	2719
93,42	0,33	2,27	3588

TABLEAU 40 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n°21.  
Anode Aluminium.

Temps (h)	$\frac{B_1}{B_2}$	$\frac{B_2 +}{B_{2c}}$	$\frac{B_1}{\text{pentane}}$	$\frac{B_2}{\text{pentane}}$	NR
19,75	1,00	1,22	0,84	0,84	339
20,25	0,97	1,20	0,83	0,86	340
21,08	0,93	1,18	0,76	0,82	317
41,58	0,89	1,16	0,74	0,83	317
47,58	0,88	1,06	0,64	0,72	274
>50,00	0,42	0,77	0,31	0,74	212

TABLEAU 41 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n°23.  
Anode Titane.

Temps (h)	$\frac{B_1}{B_2}$	$\frac{B_2 +}{B_2 c}$	NR
28	0,97	2,55	3,2
120	0,13	2,43	6725

TABLEAU 42 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai 24.

Anode en Zinc. Réduction chimique.

Temps (h)	$\frac{B_1}{B_2}$	$\frac{B_2 +}{B_2 c}$	NR
4,5	0,80	2,27	38
4,92	0,19	2,41	292
21,08	0,08	2,40	3190
24,08	0,08	2,49	5220
46,25	0,06	2,56	7857
46,83	0,06	2,62	11223
47,67	0,06	2,64	12532
50,08	0,06	2,60	12454

TABLEAU 43 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai 25.

Anode en Zinc. Réduction électrochimique.



Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2 t}{B_2 c}$	NR
5,00	0,85	2,41	110
5,47	0,51	2,40	414
22,18	0,22	2,44	2806
22,68	0,23	2,41	3209

TABLEAU 44 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n°26.  
Anode en Cadmium.

N° essai	21	22	24	25	26
VR ( $h^{-1}$ )	43	10	73	261	168
Nature de l'anode	Al	Ni	Zn*	Zn	Cd

TABLEAU 45 : VR ( $h^{-1}$ ) moyen caractéristique des couples Ni/Anode.  
\* Manipulation chimique

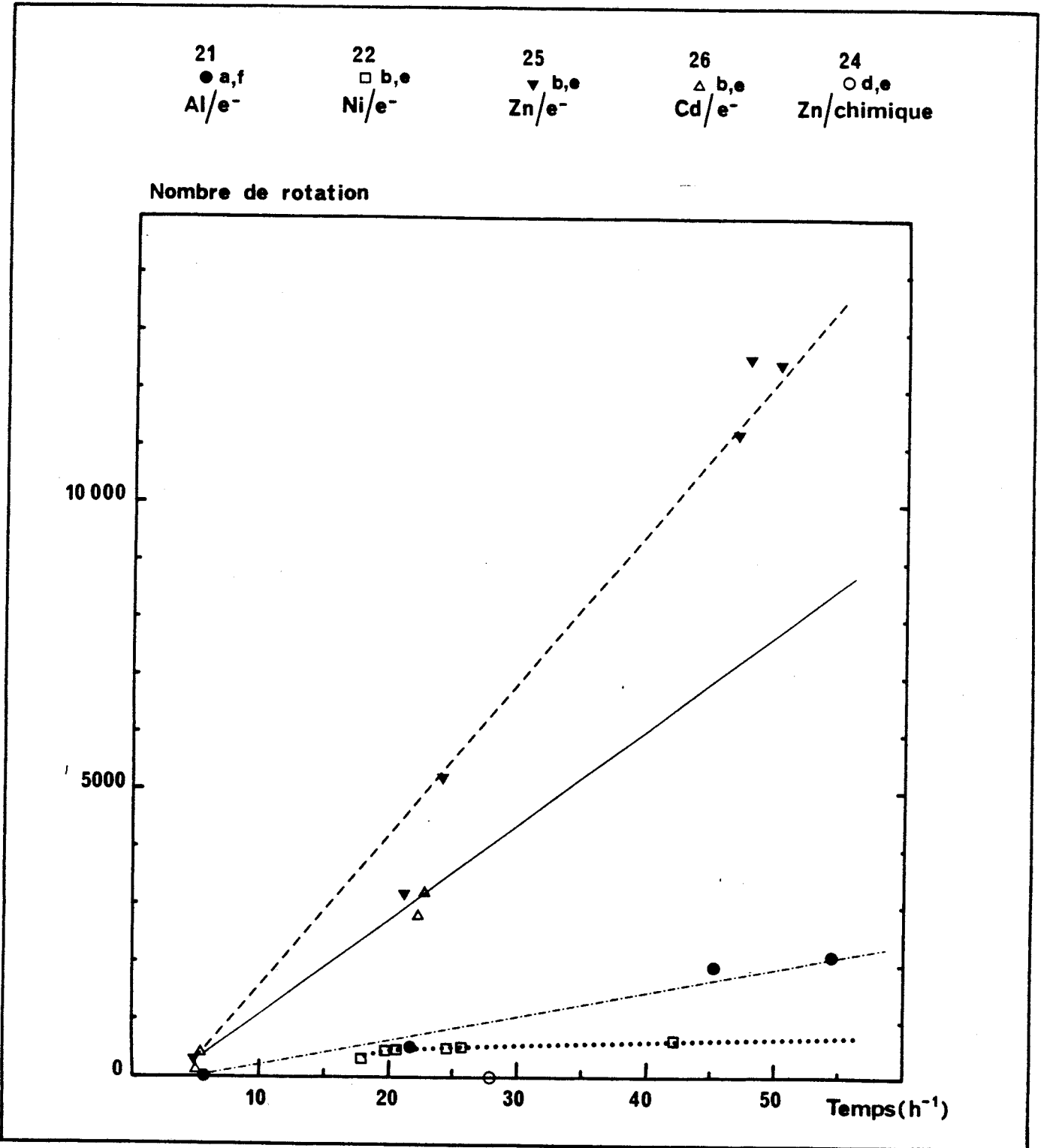


FIGURE 63 : Oligomérisation de l'éthylène. Nombre de rotation en fonction du temps et de la nature de l'anode.

Conditions expérimentales :

- 20°C, P = 10 bars
- Carbonate de propylène 100cm<sup>3</sup>, NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5.10<sup>-4</sup> mole
- Potentiels de réduction par rapport à Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> saturé
- a) -150 mV    b) -850 mV    d) chimique
- e) avec NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> mole    f) sans NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>

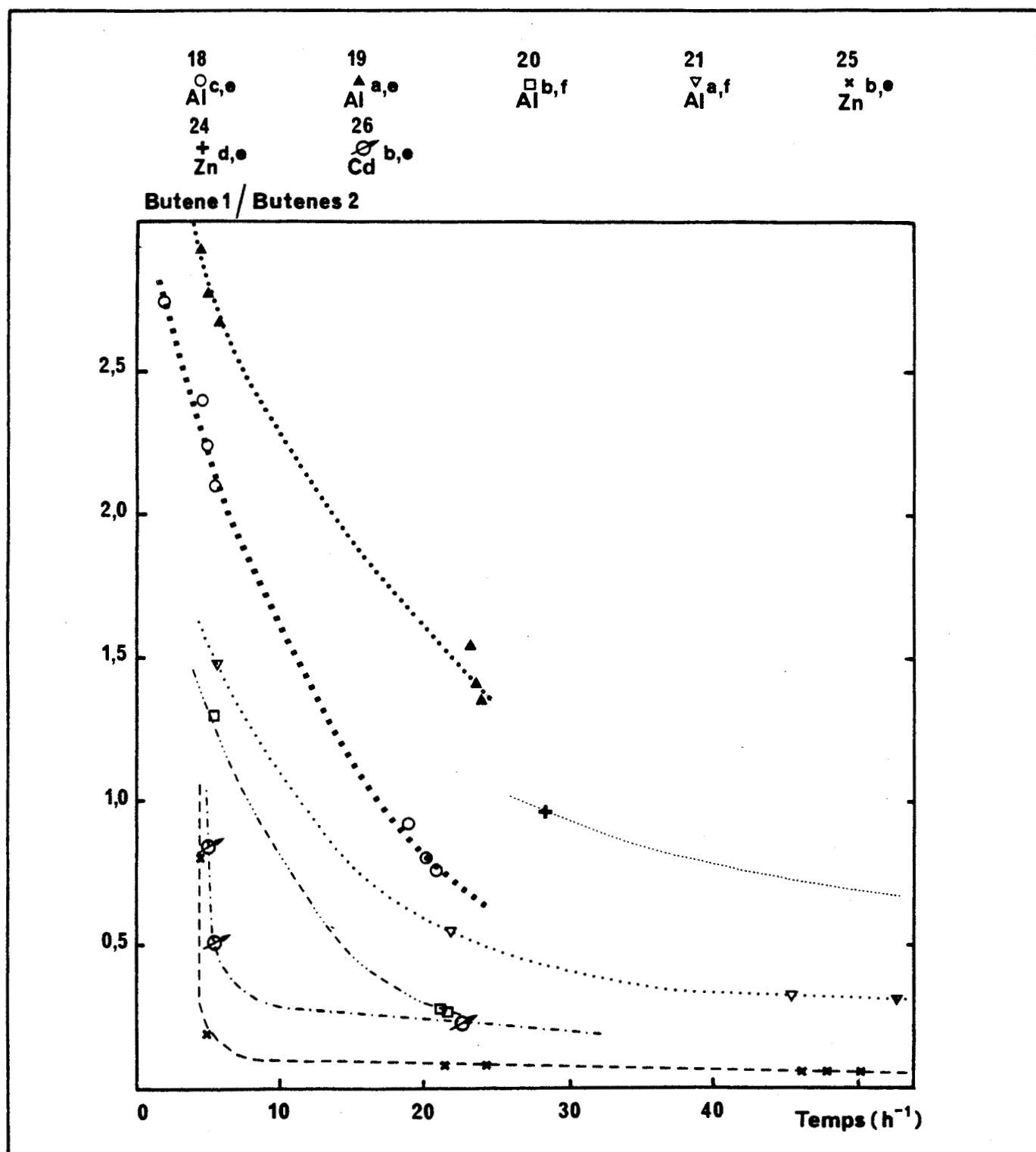


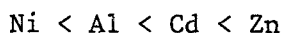
FIGURE 64 : Evolution du rapport butène 1/butènes 2 en fonction de la durée de l'essai et de la nature de l'anode, du potentiel de réduction et de la présence de sel de fond.

Conditions expérimentales :

- 20°C, P = 10 bars
- Carbonate de propylène 100 cm<sup>3</sup>, NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5.10<sup>-4</sup> mole
- Potentiels de réduction par rapport à Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> saturé
- a) -150 mV    b) -850 mV    c) -1000 mV    d) chimique
- e) avec NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> mole    f) sans NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>

moyenne spécifique des systèmes catalytiques mis en oeuvre (tableau 45).

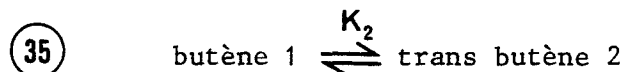
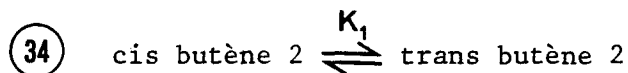
Nous pouvons donc classer les contres électrodes par ordre d'efficacité croissante :



Signalons également qu'en présence d'une anode en titane (essai 23) il se forme des oligomères supérieurs et même des polymères, entraînant une évolution des réponses observées bien entendu toutes différentes des cas précédents (tableau 41). Ainsi le NR mesuré dans la phase gaz chute-t-il au cours du temps. La formation de polyoléfines explique d'ailleurs la tension croissante observée entre anode et cathode au cours de la réduction électrochimique. Le nickel n'est pas spécialement connu pour donner lieu à des réactions de polymérisation. Il est plus souvent mis en oeuvre associé à des catalyseurs ZIEGLER à base de titane (<sup>191</sup>). La particularité du comportement du couple Ni/Ti suggère que c'est le processus ZIEGLER qui est le plus probable. Il est donc intéressant de constater que l'activation peut avoir lieu électrochimiquement, en l'absence d'un alkyl-aluminium.

Les figures 64 et 65 caractérisent les différentes proportions du mélange. Les rapports butène 1/butènes 2 et butène 2 trans/butène 2 cis des manipulations 18 à 21 et 24 à 26 sont reportés.

Soit  $K_1$  la constante d'équilibre de la réaction (34) et  $K_2$  celle de (35); les rapports butène 1/butènes 2 et butène 2 trans/butène 2 cis peuvent s'exprimer en fonction de  $K_1$  et  $K_2$ .



La littérature permet d'approcher une valeur moyenne de  $K_1$  et  $K_2$  (tableau 46). A l'équilibre on devrait avoir :

$$\frac{\text{butène 2 trans}}{\text{butène 2 cis}} = K_1 = 2,72$$

$$\frac{\text{butène 1}}{\text{butène 2 cis} + \text{butène 2 trans}} = \frac{K_1}{K_2(1 + K_1)} = 0,027$$

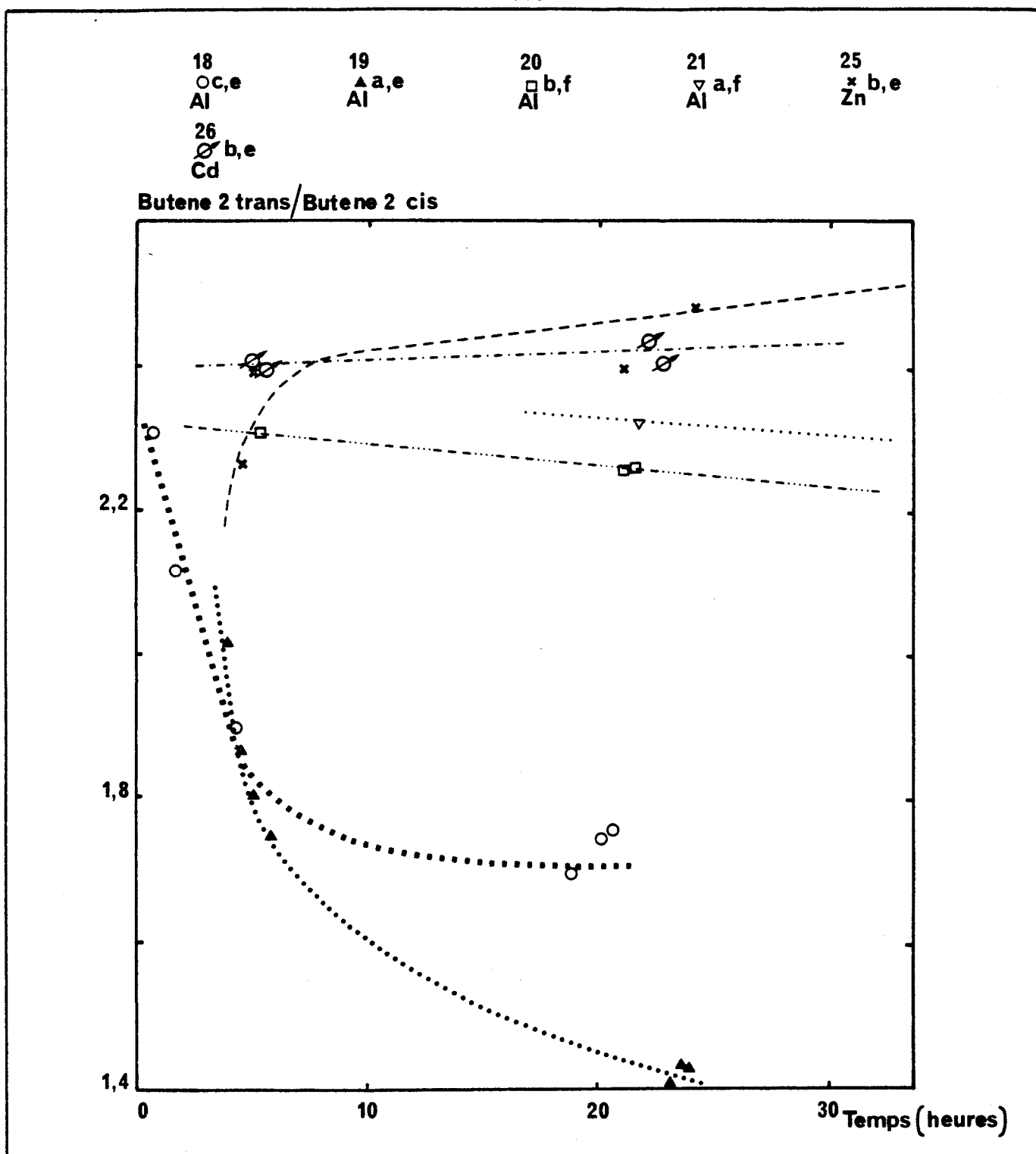


FIGURE 65 : Evolution du rapport butène 2 trans / butène 2 cis en fonction de la durée de l'essai.

Conditions expérimentales :

- $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 10\text{bars}$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  mole
- Carbonate de propylène  $100\text{cm}^3$ ,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  mole
- Potentiels de réduction par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  saturé
  - a)  $-150\text{ mV}$     b)  $-850\text{ mV}$     c)  $-1000\text{ mV}$
- e) avec  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  mole    f) sans  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$

Référence 192							Moyenne	Ecart type
K1	2,61	2,83	2,31	1,84	3,86	2,91	2,72	0,68
K2	28,2	28,9	29,6	27,2	22,6	/	27,3	2,77

TABLEAU 46 : Valeur moyenne de  $K_1$  et  $K_2$  à 300°K.

S'il est vrai que lorsque NR augmente on se rapproche de ces valeurs limites, le comportement des essais n° 18 et 19 reste particulier. Quoiqu'il en soit le butène 1 est dans tous les cas le produit primaire de la réaction, produit qui s'isomérisé ensuite préférentiellement selon (37) ou (38) (figure 66).

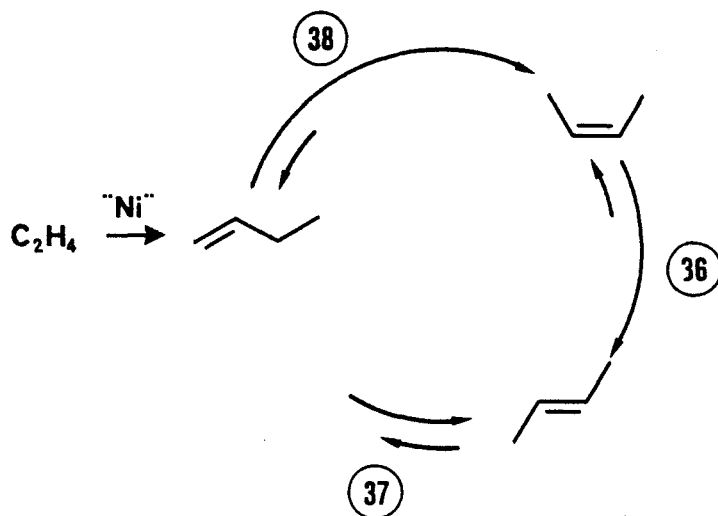
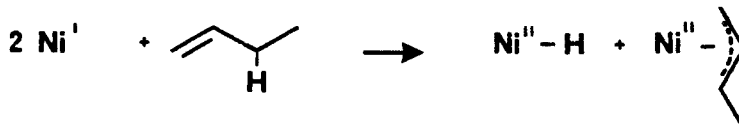


FIGURE 66 : Isomérisation du butène 1

L'exemple le plus frappant de la formation préférentielle d'une cis 2 oléfine a été étudié à l'aide d'un catalyseur du type  $(P\phi_3)_2NiX_2-P\phi_3-Zn-SnCl_2$ . Un rapport aussi faible que 0,02 pour butène 2 trans/butène 2 cis a été observé. L'isomérisation vers l'oléfine thermodynamiquement la plus stable ne s'effectue que lorsque tout le butène 1 est transformé (<sup>193</sup>). L'origine de cette évolution n'a pas encore été expliquée de façon satisfaisante.

Ce passage préférentiel par le butène 2 cis a également été confirmé au cours de l'isomérisation du butène 1 à l'aide d'espèce active du type  $HNiL_4^+$  (<sup>194</sup>).

De plus, avec un catalyseur du type  $(P\phi_3)_3NiX$ , il a été prouvé (<sup>195, 196</sup>) qu'un hydrure de  $Ni^{II}$ , responsable de la migration de la double liaison, est issu de la réaction suivante :



Par ailleurs (<sup>197, 198</sup>), il a été mis en évidence qu'un composé du type  $AgClO_4$  pouvait dans certaines conditions activer un précurseur du type  $C_6F_5Ni(P\phi_3)_2Br$  dans la réaction de dimérisation de l'éthylène. Le premier rôle du perchlorate serait d'arracher un halogène au métal de transition; il fixerait ensuite une phosphine. Les réactions s'écrivent :



Lorsque le rapport  $m$  défini par  $m = \frac{AgClO_4}{Ni}$  est supérieur à 2 une autre réaction intervient :



L'optimum de l'activité catalytique dans la dimérisation de l'éthylène correspond à la valeur 2.

Nos anodes génèrent des cations qui ont la faculté de fixer des chlorures et de former des complexes avec les phosphines. Le produit de solubilité des composés minéraux en milieu organique étant en général faible il serait ainsi soustrait du milieu et pourrait ainsi expliquer partiellement la présence fréquente d'un précipité blanc en fin de réaction. De plus, le pouvoir accepteur de chlorure et de phosphine favoriserait donc la formation de  $Ni^I$ , lui même à l'origine de la réaction de dimérisation de l'éthylène mais aussi de la formation de  $Ni^{II}$ , responsable de la réaction d'isomérisation.

Toutes ces observations semblent confirmées par d'autres résultats ( <sup>199</sup> ). Des manipulations ont en effet été effectuées dans une cellule coulométrique sous courant d'éthylène bullant dans la solution, à pression atmosphérique. Elles sont suivies au cours de l'électrolyse par analyse en CPG de la phase réactionnelle. Les informations ainsi obtenues peuvent être résumées comme suit :

i) le butène 1 est formé dès le début de l'électrolyse (0,1 F/Ni)

ii) la production de butènes atteint son maximum pour environ 1F/Ni, dans quel cas le mélange de produits réactionnels est essentiellement constitué de butènes 2 (figure 67 ).

iii) après passage de 1F/Ni la solution a tendance à foncer et la proportion de butènes dans la phase gaz diminue. Lorsque l'activité catalytique se réduit ainsi, la sélectivité en butène 1 augmente.

iv) en arrêtant l'électrolyse à 1F/Ni, la solution ne s'assombrit que très lentement et la production de butènes 2 est extrême pendant des heures.

Il apparaît donc que l'activité catalytique dans la dimérisation de l'éthylène, aussi bien que dans l'isomérisation en butènes 2, trouve son origine dans la présence d'une espèce active  $Ni^I$ .

La VR dans ces conditions (débit éthylène de 0,1 mole/heure) atteint  $100 h^{-1}$ . Il a également mis en évidence que le rapport  $P\phi_3/Ni$  n'était pas le facteur déterminant dans la recherche de l'optimum d'activité : s'il est vrai qu'un maximum est obtenu pour  $P\phi_3/Ni = 1$ , des quantités non négligeables de butène 1 sont formées même pour un rapport 4.

Par contre, l'addition d'halogénure à la solution (supérieur à 1 équivalent) diminue pour finalement inhiber toute réaction.

Ceci nous laisse donc supposer que l'espèce active doit être de nature cationique et que le Nickel y est complexé dans le cas le plus favorable pour 1 ligand phosphine.



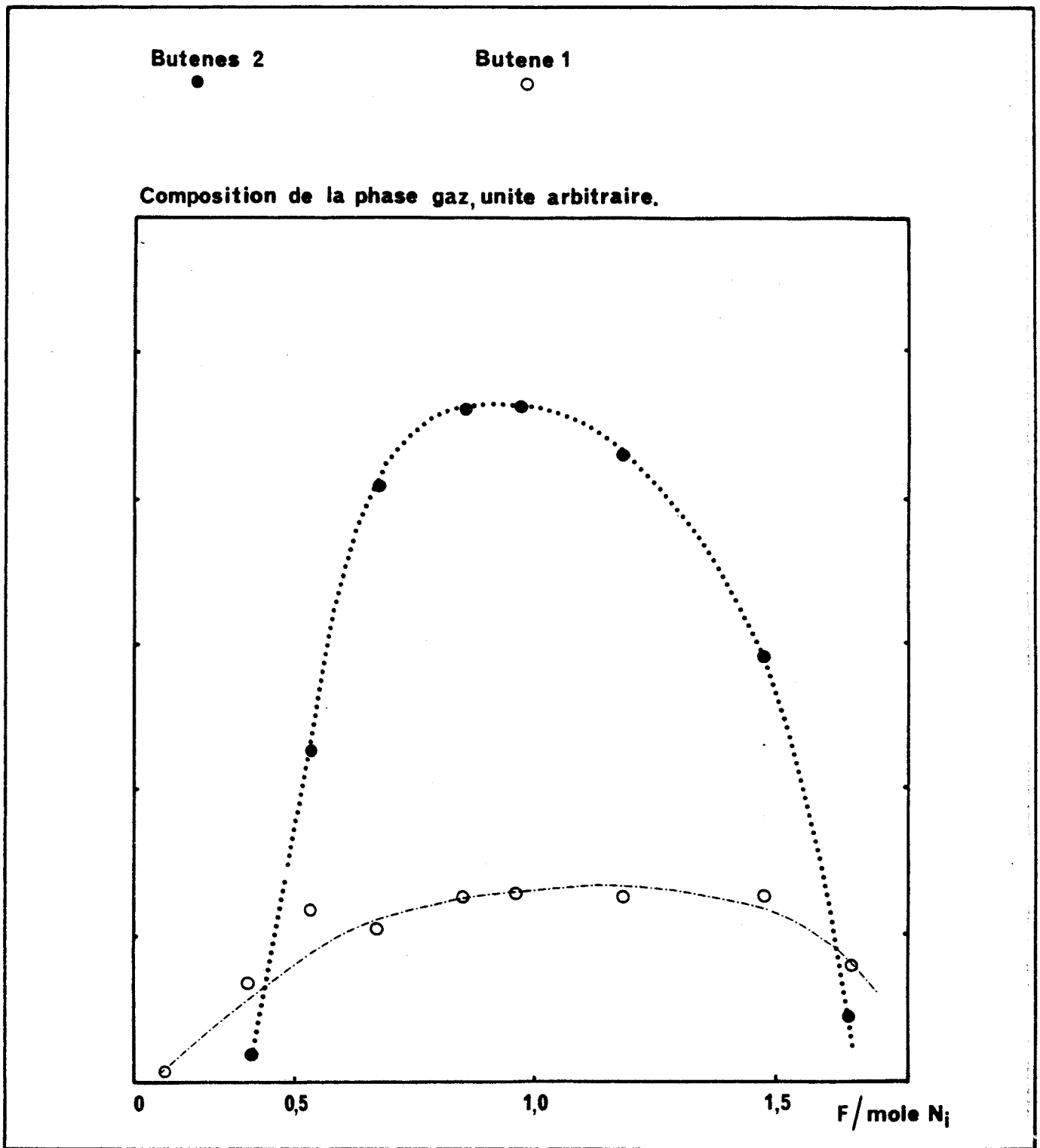


FIGURE 67 : Teneur en butènes dans la phase gaz (obtenue à partir de la hauteur des pics CPG) pendant l'électrolyse dans le carbonate de propylène d'une solution  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$   $10^{-1}$  mole/l,  $\text{Ni}^{2+}$   $10^{-2}$  mole/l,  $\text{P}\phi_3$   $10^{-2}$  mole/l

3.2.4. - COMPORTEMENT EN REDUCTION.

Nous avons reporté dans les tableaux 47 et 48 respectivement les potentiels d'oxydation des anodes utilisées et les potentiels de réduction des cations correspondants, les systèmes  $M/M^{n+}$  étant particulièrement irréversibles (potentiel rapporté par rapport à une ECS très proche en potentiel de la référence  $Ag/AgCl/Cl^-$  saturé que nous avons utilisée).

Métal	Al	Ni	Zn	Cd	Ti
Potentiel (volt)	0,0	+ 0,5	- 0,3	- 0,1	

TABLEAU 47 : Potentiel d'oxydation des anodes solubles utilisées

cation	$Al^{3+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ti^{3+}$
Potentiel (volt)	pas de réduction	- 0,8	- 1,0	- 0,6	

TABLEAU 48 : Potentiel de réduction des cations générés par les anodes solubles.

Le fait que  $Al^{3+}$  ne soit pas réductible dans le domaine d'électroactivité du carbonate de propylène explique pourquoi lorsqu'une anode en aluminium est utilisée le RER reste inférieur à 1 (tableau 36). Dans les autres cas l'électrolyse est arrêtée arbitrairement lorsque 2F/Ni sont consommés. Comme l'intensité finale du courant ne tombe jamais en dessous de 20% de l'intensité initiale, ceci prouve que les cations formés par l'anode soluble sont en compétition au niveau de la réduction avec les sels de nickel<sup>II</sup>. En fin de réaction des anodes plus ou moins attaquées, une cathode noircie, sauf dans le cas de l'aluminium, en témoignent.

3.2.5. - INFLUENCE DU POTENTIEL DE REDUCTION (ESSAI 18 A 21).

Il n'y a pas de relation évidente entre le potentiel de réduction et la sélectivité des produits réactionnels. On observe toutefois les meilleures activités lorsque le potentiel de réduction est le plus faible (-850 mV par

rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  saturé). Ceci nous laisse apparaître que l'on génère aussi bien sur le premier que sur le second palier de réduction notre espèce active. La valeur plus importante du NR obtenu après électrolyse au delà de la seconde vague prouve que dans ce cas la quantité de nickel actif formé est plus importante.

### 3.2.6. - INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT.

#### i) Milieu $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - Anode en aluminium.

La réduction est effectuée dans ce cas à  $-1500 \text{ mV/ECS}$  en l'absence de sel de fond. Ce potentiel a été choisi en fonction de données fournies par le laboratoire du professeur PERICHON.

- conditions opératoires :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  ou  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$   $0,1\text{M}$   
 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$   $10^{-3}$  à  $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$   
électrode indicatrice Au  
électrode auxiliaire Pt ou Ag  
électrode de référence ECS  
cellule à compartiments séparés

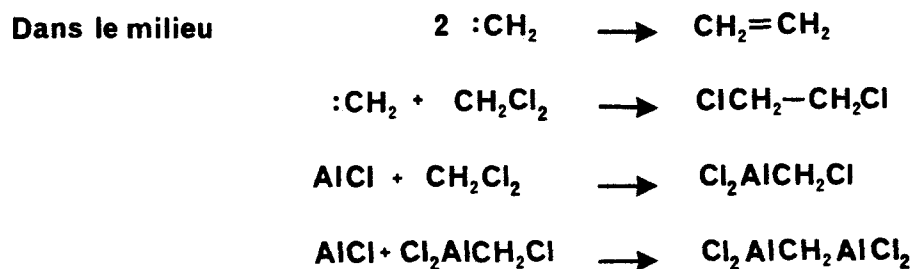
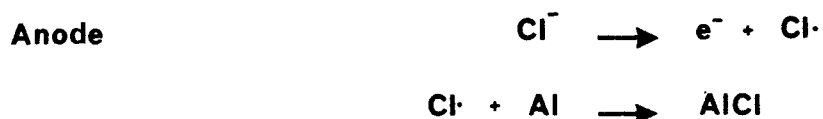
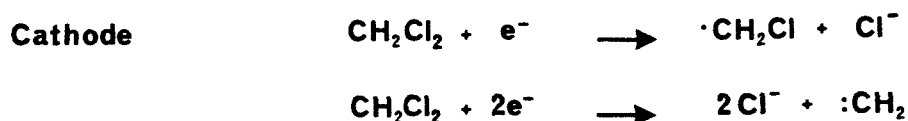
- $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  se réduit en une étape irréversible ( $E_{1/2} = -1,05 \text{ V}$ )
- l'addition de  $\text{NBu}_4\text{Cl}$  provoque un déplacement de la vague vers  $(-1,48 \text{ V})$  et la formation d'un complexe de couleur bleu
- en présence d'éthylène il y a apparition d'une vague à  $(-1,3 \text{ V})$ , vague de hauteur très importante qui disparaît complètement lorsque l'électrolyse est effectuée à  $(-1,6 \text{ V})$  avec passage de  $2\text{F}$  par nickel.

Dans une cellule à compartiments non séparés en présence d'une anode en aluminium, les composés  $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  et  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi)_2$  conduisent à des manipulations non reproductibles. Le passage du courant peut être illimité et la consommation d'éthylène est toujours importante. Le spectre de produits formés est impressionnant en diversité et s'échelonne de  $\text{C}_2$  au polymère. L'anode est dans tous les cas fortement attaquée.

Ainsi par exemple pour l'essai n°8, le volume de la solution passe environ de 107 cm<sup>3</sup> à 200 cm<sup>3</sup> en fin de réaction. Dans la phase gaz on dose très facilement butène 1 et butènes 2 dans les proportions butène 1/butènes 2 compris entre 1 et 1,5 et butène 2 trans/butène 2 cis compris entre 2,5 et 3,0.

Dans la phase liquide des oligomères de C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub> sont repérés. Le dosage quantitatif ( C.D.F. Chimie, Recherche Lorraine, Service analyse) de sa partie légère (T<sub>eb</sub> < 215°C) ne met en évidence que 6 à 7 % en poids des produits formés.

Il est par ailleurs connu, qu'en milieu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou 1-2 dichloréthane, on forme chimiquement (<sup>200</sup>) ou électrochimiquement (<sup>19</sup>) un alkylaluminium. MOTTUS et ORT ont étudié en détail sa synthèse et proposent le schéma réactionnel suivant :



Dès lors que nous sommes en présence du couple Ni<sup>II</sup>/alkylaluminium on se trouve dans un schéma réactionnel classique qui a fait l'objet de nombreuses publications (<sup>150</sup>). Ce type d'association convertit, comme nous l'avons déjà rappelé, les monooléfines en mélange de dimères, trimères et oligomères supérieurs. Dans pratiquement tous les cas, cette réaction s'accompagne de l'isomérisation des produits.

ii) Milieu de constante diélectrique  $\epsilon_r$  variable

Pour jouer sur  $\epsilon_r$  et pour éviter la formation importante d'aluminique, nous avons successivement travaillé avec :

- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{Zn}$  n° 40
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (90) /CP (10)/ $\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{Zn}$  n° 44
- CP/ $\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{Zn}$  ou autre tableau 36
- $\text{PhCl}_2/\text{PF}_6\text{NBu}_4/\text{Al}$  n° 12
- $\text{PhCl}_2$  (80)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20)/ $\text{PF}_6\text{NBu}_4/\text{Al}$  n° 13

Le suivi des manipulations apparaît dans les tableaux 49 à 52.

Le tableau 53 met en évidence le fait que l'activité catalytique suit le pouvoir dissociant du solvant. Plus la valeur de  $\epsilon_r$  est grande et plus celle de NR est importante.

Le schéma proposé par BONTEMPELLI a été démontré dans un solvant fortement dissociant l'acétonitrile ( $\epsilon_r = 36$ ) en présence d'un excès de ligand, alors que celui de TROUPEL s'applique en milieu THF à faible valeur de  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = 7,6$ ), en présence là aussi d'un excès de triphénylphosphine. L'éthylène jouant le rôle de coordinaat en excès, on peut de ce fait penser que dans notre cas, les hypothèses émises par BONTEMPELLI s'appliquent.

Outre le pouvoir ionisant important, la meilleure activité catalytique est obtenue en présence d'un accepteur de chlorures. Solvant et cation orientent donc les réactions proposées :

- en favorisant la dissociation du complexe de départ  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{P}\emptyset_3)_2$
- en stabilisant le passage de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (39) vers  $\text{Ni}^{\text{I}}$  (40) augmentant ainsi la probabilité de présence de  $\text{Ni}^{\text{I}}$

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_{2t}}{B_{2c}}$	NR
29	$\approx 3$	$\approx 2$	7,2
45	$\approx 2,6$	$\approx 2$	11,4
168	1,8	1,3	13,1

TABLEAU 49 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n°40.

Milieu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{Anode Zn}$

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_{2^+}}{B_{2c}}$	NR
2,43	2,03	2,19	379
2,98	1,75	2,18	517
4,13	1,11	2,16	891
4,68	1,04	2,17	976
5,48	0,93	2,16	1107
20,76	0,63	2,17	1614
21,15	0,63	2,16	1610

TABLEAU 50 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n°44.

Milieu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2(90\%)/\text{CP}(10\%)/\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{Anode Zn}$

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2^+}{B_2^c}$	NR
3,28	0,80	0,76	44
3,83	0,61	0,73	122
18,75	0,46	0,78	141

TABLEAU 52 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n° 13.

Milieu  $\text{OCl}_2$  (80%) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20%) :  $\text{PF}_6\text{NBu}_4$  / Al

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2^t}{B_2^c}$	NR
19,33	0,12	2,92	243

TABLEAU 51 : Oligomérisation de l'éthylène. Essai n° 12.

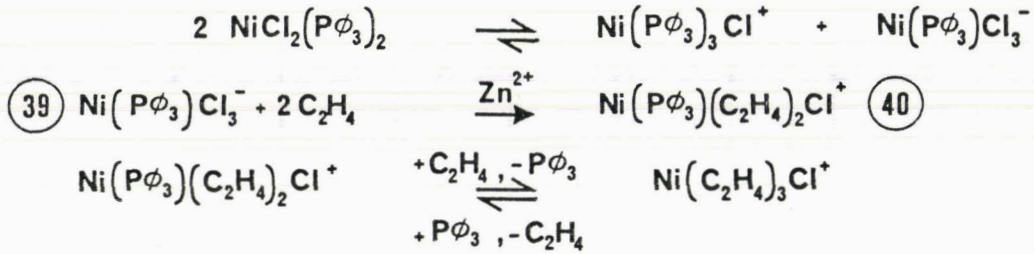
Milieu  $\text{OCl}_2$  /  $\text{PF}_6\text{NBu}_4$  / Al

N° essai	a)	b)	13	a)	12	b)
Solvant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (90 %) CP (10 %)	∅ Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (20 %)	∅ Cl <sub>2</sub>	∅ Cl <sub>2</sub>	CP
ε (25°C)	8,93	8,9 < ε < 64,2	8,9 < ε < 9,9		9,9	64,2
sel de fond	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub> NBu <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub> NBu <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub> NBu <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>
Anode	Zn	Zn	Al	Al	Al	Al
NR (20 h)	7	1614	141		243	840

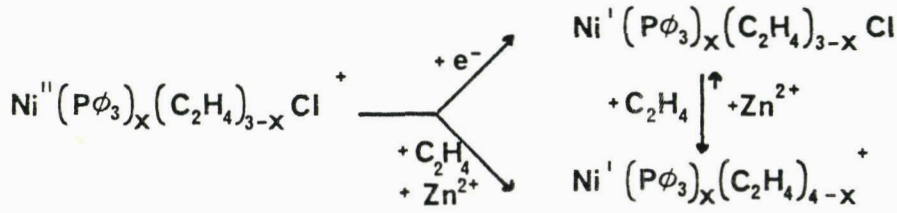
TABLEAU 53 : Influence de la nature du solvant sur l'activité catalytique

Conditions expérimentales : nos conditions standards avec a) NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et b) NiCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>





- en stabilisant les espèces de degré d'oxydation inférieur à deux pendant la réduction et en particulier le ou les Ni<sup>I</sup> formés



### 3.2.7. - ESPECE ACTIVE - CODIMERISATION.

Pour montrer que l'espèce active se trouve bien en solution, nous avons procédé de la manière suivante.

Dans un autoclave électrochimique (conditions standards) on effectue la réduction de NiCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sous éthylène jusqu'à passage de 2F/Ni<sup>II</sup>. On transfère alors la solution obtenue dans un autoclave chimique. Après purge de ce dernier jusqu'à une pression résiduelle en éthylène de 2 bars, on charge de propylène pour amener la pression totale à 5 bars. Le suivi de cette manipulation apparaît dans le tableau 55 .

La représentation (figure 68 ) donnant le nombre de mole de chaque oléfine formée au cours du temps permet de donner de façon approximative la vitesse relative de formation (tableau 54 ).

Nature des oléfines	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Vitesse relative de formation	35	4	1

TABLEAU 54 : Vitesses relatives de formation des oléfines

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2 t}{B_2 c}$	$\frac{C_4}{C_5}$	$\frac{C_5}{C_6}$
Fin de réduction 0,37 <sup>a</sup>	$\epsilon$	$\epsilon'$	/	/
1,13 <sup>b</sup>	2,56	2,37	/	/
2,05 <sup>b</sup>	0,53	2,37	87,1	/
3,42 <sup>b</sup>	0,15	2,41	27,5	/
4,95 <sup>b</sup>	0,09	2,53	13,7	/
21,17 <sup>b</sup>	0,05	2,92	10,5	4,8
21,80 <sup>b</sup>	0,04	3,00	8,3	2,7

TABLEAU 55 : Codimérisation de l'éthylène et du propylène.

a) autoclave électrochimique

b) autoclave chimique

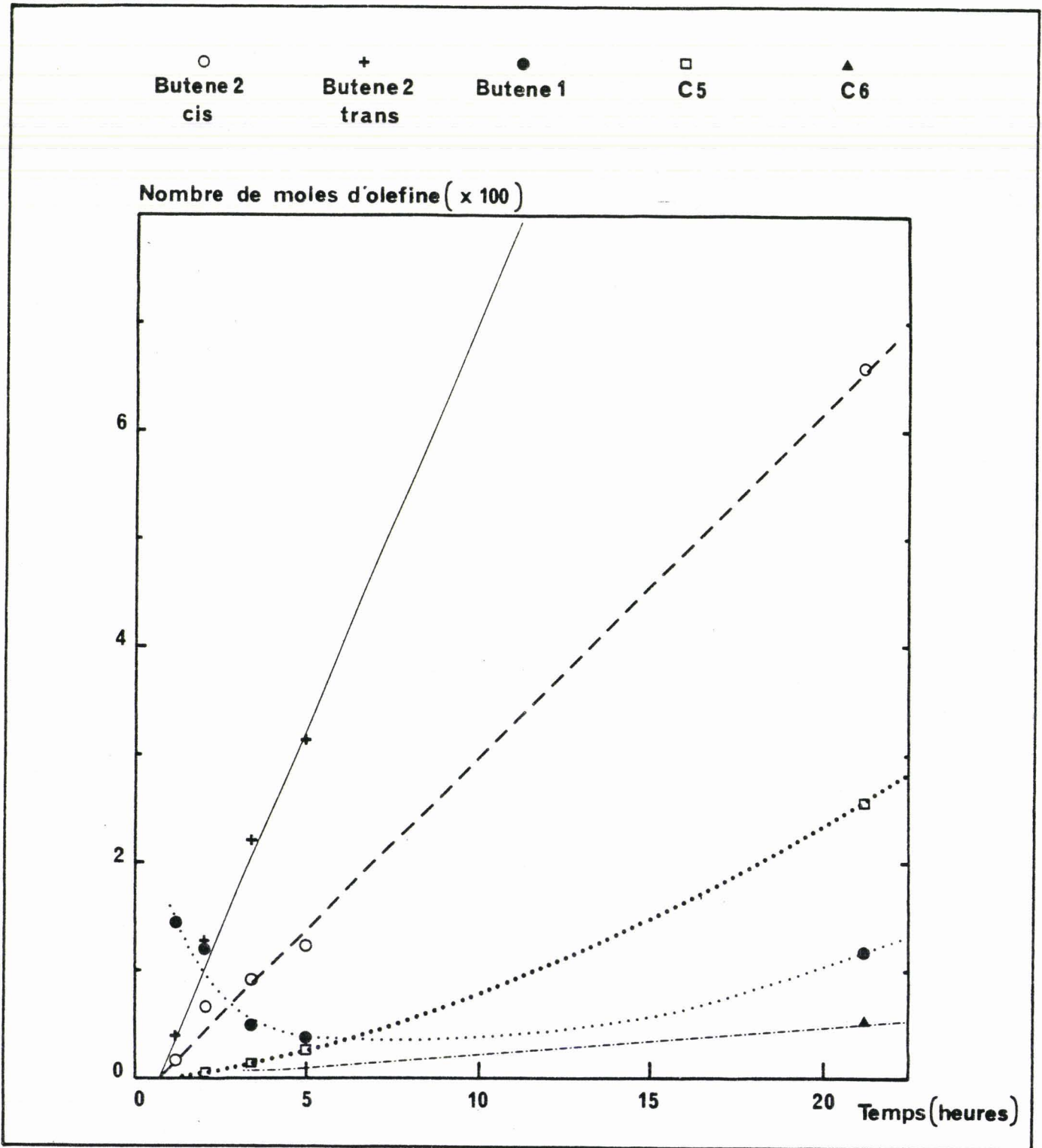


FIGURE 68 : Codimérisation éthylène - propylène. Evolution des produits réactionnels au cours du temps.

Conditions expérimentales :

- $T = 20^{\circ}\text{C}$ , carbonate de propylène  $100\text{ cm}^3$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_4$   $5 \cdot 10^{-4}$
- $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  mole, anode de zinc, réduction à  $-800\text{mV}$  (par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  saturé) sous 10 bars d'éthylène
- Réaction sous 8 bars (2 bars éthylène, 6 bars propylène)

3.2.8. - REDUCTION CHIMIQUE.

Nous avons mis en évidence précédemment qu'une réduction peut avoir lieu avec une anode de zinc, avec toutefois une période d'activation liée au faible pouvoir réducteur du métal. Afin d'augmenter ce dernier, tout en conservant le pouvoir accepteur en chlorures, l'utilisation de  $ZnEt_2$  s'imposait.

Le tableau 56 rend compte des résultats obtenus.

Temps (h)	$\frac{B_1}{\Sigma B_2}$	$\frac{B_2 t}{B_2 c}$	NR
0,67	/	$\epsilon B_2 t$	$\epsilon$
1,37	0,34	$\epsilon B_2 t$	0,7
8,78	3,30	8,74	13,6
21,37	4,35	6,13	19,2
21,92	4,34	5,46	18,6
22,42	4,37	5,25	18,8

TABEAU 56 : Réduction chimique du  $Ni^{II}$  par  $ZnEt_2$ .

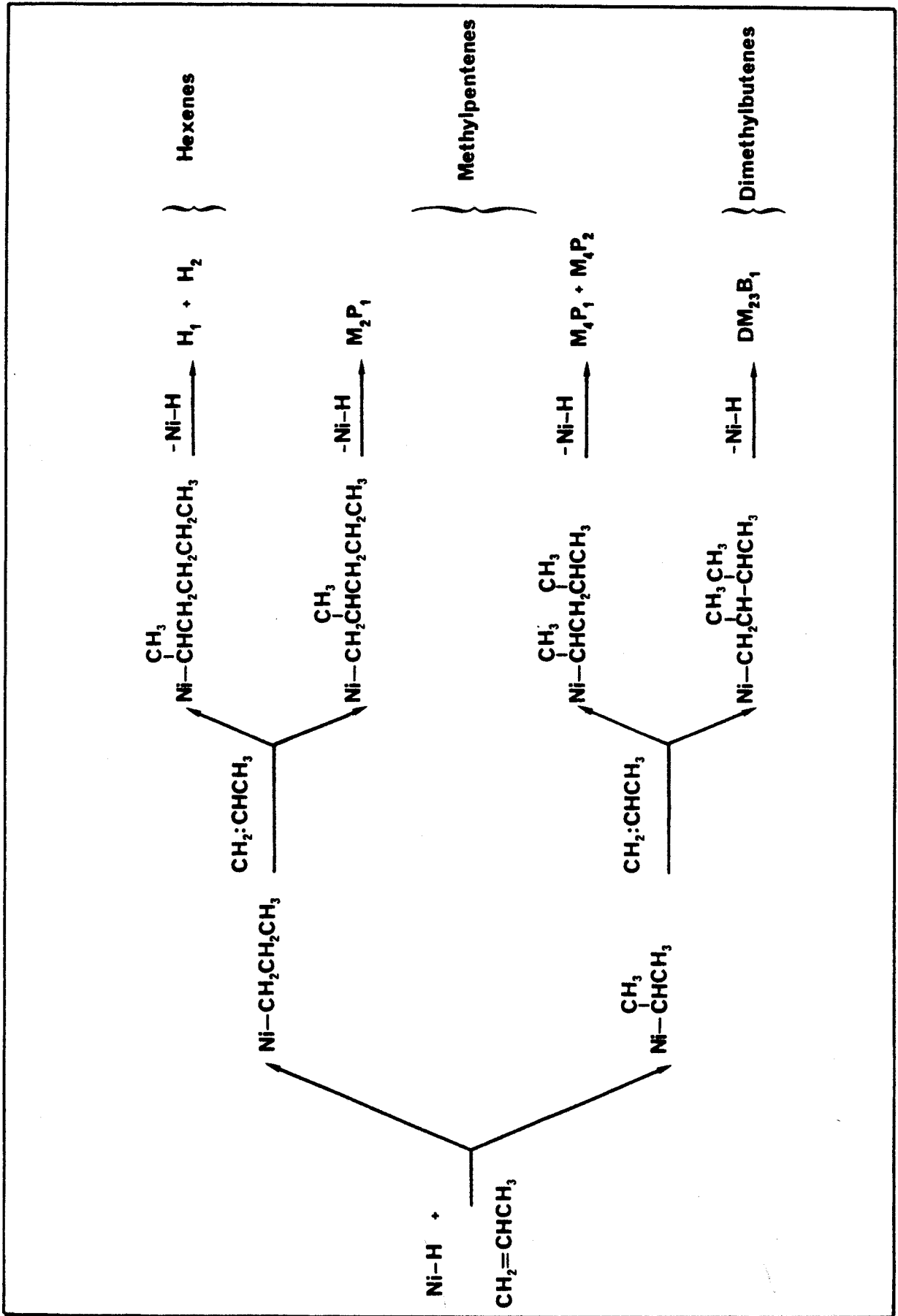


FIGURE 69 : Dimérisation du propylène. Processus d'addition - élimination d'hydrure

Le système catalytique ainsi obtenu :

- supprime toute période d'activation car la courbe NR en fonction du temps passe par l'origine.

- est beaucoup moins performant que notre système électrochimique Ni/Zn. Il faut en effet comparer NR (20 h) électrochimique égal à 3190 au NR (20 h) réduction chimique égal lui à 19.

Tout laisse à penser, NR faible, rapport  $B_1/\Sigma B_2$  et  $B_2 t/B_2 c$  très éloigné des conditions thermodynamiques, que l'intermédiaire hydrure est formé ici en bien faible quantité.

### 3.3. - OLIGOMERISATION DU PROPYLENE.

Lors de la discussion des études mécanistiques, nous avons souligné que le cycle catalytique, comprenant les trois étapes, insertion, propagation et élimination était le plus généralement admis. Dans le cas du propylène, la situation est compliquée par le fait qu'il y a deux possibilités d'additions du monomère conduisant à différents composés en  $C_6$  pouvant eux mêmes s'isomériser. La réaction est schématiser par la figure 69 .

#### 3.3.1. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ACTIVITE.

En se plaçant dans les conditions optimales de dimérisation trouvée au cours de l'étude avec l'éthylène, nous avons cherché à considérer l'influence de la température lors de l'oligomérisation du propylène.

Le tableau 57 , illustré par la figure 70 , nous donne les effets observés sur l'activité exprimée en VR ( $h^{-1}$ ).

Elle présente un maximum vers 40°C dans la plage de température considérée. Ce profil est identique à celui observé avec les catalyseurs mis en oeuvre dans le procédé Dimersol de l'IFP. Ce phénomène peut s'interpréter par une compétition entre l'activation normalement produite par une augmentation de température et une désactivation (décomposition thermique) du catalyseur sensible aux températures trop élevées.

A partir des différentes courbes tracées (figure 63 et figure 70), nous pouvons déduire qu'au bout de 20 heures à

N° d'essai	33	28	30	31	32
Température °C	0	15	40	57	85
VR(h <sup>-1</sup> ) *	6,2	8,1	22,2	8,3	5,0

\* Le VR moyen est déterminé en incluant la période d'induction

TABLEAU 57 : Dimérisation du propylène. Activité exprimée en VR(h<sup>-1</sup>) en fonction de la température.

Conditions expérimentales :

- NiCl<sub>2</sub>(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5.10<sup>-4</sup> mole
- Sel de fond NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> mole
- Etalon interne (hexane) 4.10<sup>-2</sup> mole
- Solvant (carbonate de propylène) 100 cm<sup>3</sup>
- Propylène 50g
- Potentiel de réduction : -850 mV par rapport à Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> saturé
- Anode : Zinc

Vitesse de rotation ( $h^{-1}$ )

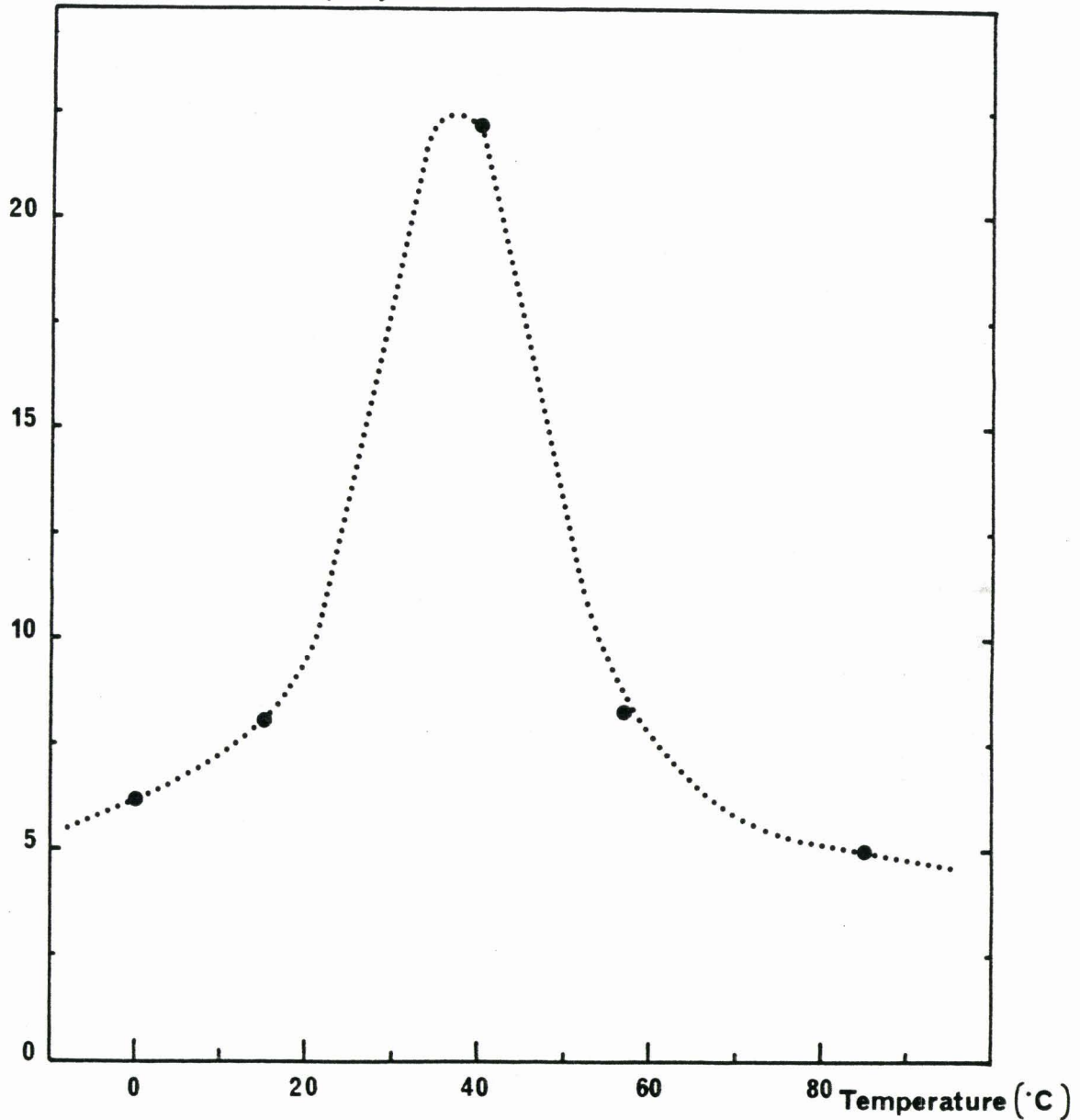


FIGURE 70 : Dimérisation du propylène. Vitesse de rotation en fonction de la température.

Conditions expérimentales :

- $NiCl_2(P\phi_3)_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  mole,  $NBu_4ClO_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  mole, carbonate de propylène  $100 \text{ cm}^3$ , propylène 50 g
- Potentiels de réduction par rapport à  $Ag/AgCl/Cl^-$  saturé (-850mV) anode en zinc



N° d'essai	33	28	30	31	32
Température °C	0	15 *	40	57	85
Methyl 4 pentène 1	2,89	1,89	3,22	6,44	11,92
Methyl 4 pentène 2 cis	15,41	9,19	9,51	11,74	10,67
Dimethyl 2,3 butène 1	8,88	9,70	10,41	11,48	11,52
Methyl 4 pentène 2 trans	34,08	32,29	29,83	26,42	21,33
Methyl 2 pentène 1	15,38	16,52	17,15	18,79	19,63
Hexène 1	0,110	0,09	0,22	0,40	0,95
Hexène 3 trans	2,72	4,90	4,31	2,35	1,81
Hexène 2 trans	16,62	19,87	17,77	16,88	15,20
Methyl 2 pentène 2	-	1,65	2,97		
Methyl 3 pentène 2	3,74	3,82	4,62	5,50	6,19
Hexène 2 cis					
Methyl 3 pentène 2 trans	-	0,08	-	-	-
Dimethyl 2,2 butène 2					
Total des $\alpha$ oléfines	27,26	28,2	31,0	37,11	44,02

TABLEAU 58 : Dimérisation du propylène. Sélectivité exprimée en % en fonction de la température.

Conditions expérimentales : idem tableau 57; \* la durée des réactions est voisine de 20 heures sauf pour celle à 15°C.

20°C on doit obtenir pour valeur de NR avec l'éthylène et le propylène respectivement 4200 et 200.

Cette diminution notable de réactivité entre les deux oléfines a par ailleurs été observée dans une étude similaire mettant en oeuvre le complexe  $\text{Co}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$  (<sup>201</sup>). Dans ce cas, le NR à 8 h de la dimérisation de l'éthylène est à la même température, voisin de 720 alors que celui de la dimérisation du propylène se rapproche de 40.

Il est particulièrement difficile de comparer l'efficacité des deux systèmes catalytiques ne connaissant pas dans le cas du cobalt la durée de la période d'induction si elle existe. A durée identique, le système au nickel paraît 1,5 à 2 fois plus performant.

### 3.3.2. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SELECTIVITE.

Le tableau 58 visualisé par la figure 71 nous situe l'évolution des sélectivités pour les différents isomères ou famille d'isomères en  $\text{C}_6$ . Les variations les plus importantes sont enregistrées à la "baisse" pour le M4P2 trans et à la "hausse" pour le M4P1. Nous noterons également que la proportion globale d' $\alpha$  oléfines a tendance à augmenter avec la température.

### 3.4. - CAS DU BUTENE 1.

Il a été montré dans le procédé Dimersol que la réactivité relative des oléfines dépend de leur degré de substitution. Elle a été étudiée dans le cas de la coréaction du propylène avec les butènes. Un calcul suivant la cinétique d'ordre deux donne les valeurs suivantes des constantes de vitesses (<sup>202</sup>) (en valeur relative) :

propylène + propylène	:	$k_{33} = 2500$
propylène + butène	:	$k_{34} = 50$
butène + butène	:	$k_{44} = 1$

La vitesse de dimérisation du butène 1 n'a donc pas de commune mesure avec celle de l'éthylène ou même du propylène. Avec l'activité de notre système catalytique, elle ne devient donc plus mesurable.

Par contre, on met ici facilement en évidence la réaction d'isomérisation (figure 72). En partant d'un butène 1 de pureté 98,81 % (Ao de coordonné 0,161) on montre que les isomères de l' $\alpha$  oléfine sont assez rapidement présents

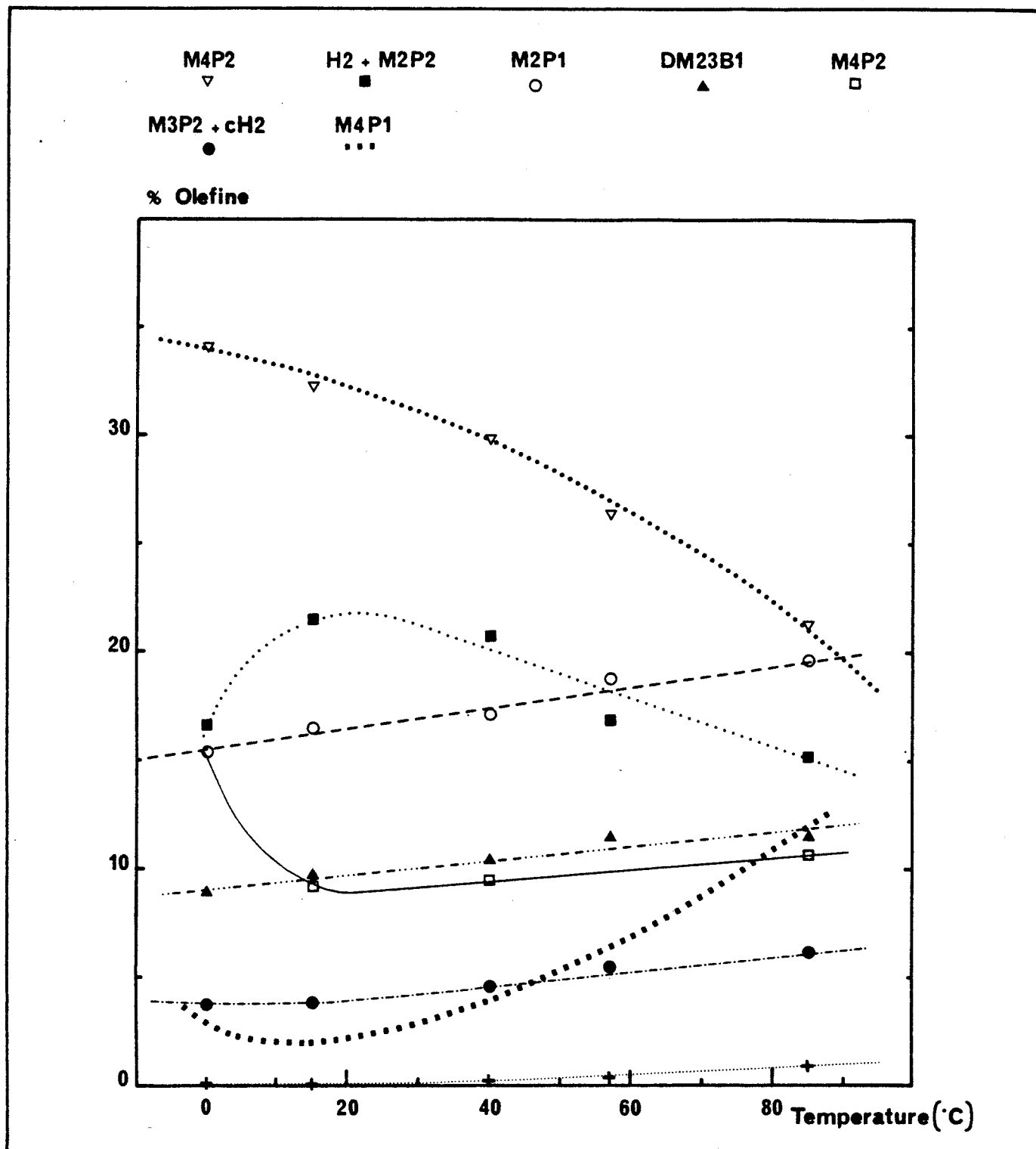


FIGURE 71 : Dimérisation du propylène. Sélectivité des principales oléfines exprimée en %, en fonction de la température.

Conditions expérimentales :

- $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  mole,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  mole, carbonate de propylène  $100 \text{ cm}^3$ , propylène 50 g
- Potentiel de réduction par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  saturé (-850 anode en zinc)

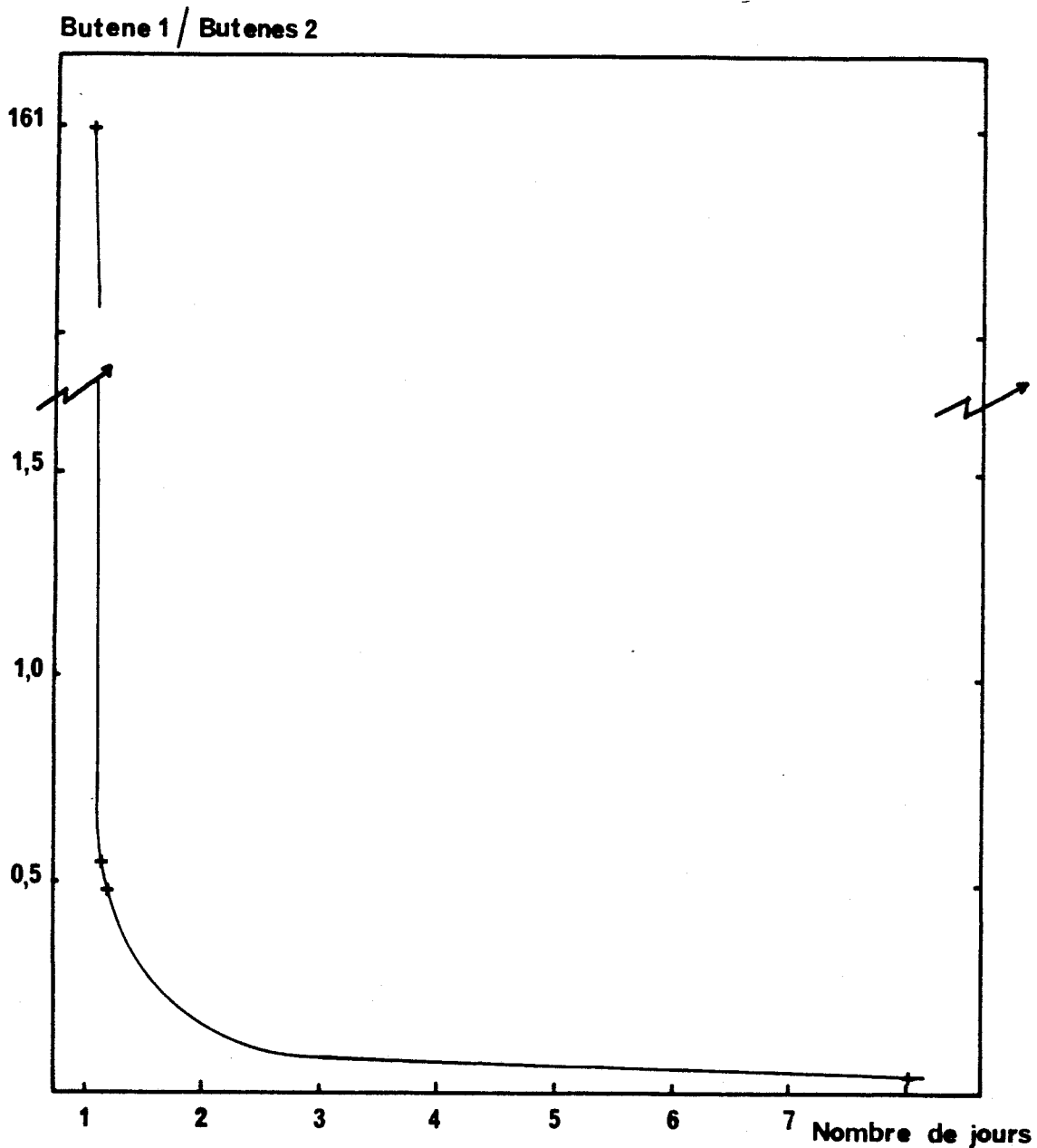


FIGURE 72 : Isomérisation du butène 1. Evolution du rapport butène 1/ butènes 2 en fonction du temps.

Conditions expérimentales :

- $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  mole,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  mole, carbonate de propylène  $100 \text{ cm}^3$
- Réduction à  $- 800 \text{ mV}$  par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  saturé sous 1,1 mole de butène 1, anode zinc

dans des proportions très proches des valeurs thermodynamiques. Rappelons en effet, qu'à 300°K le rapport  $B_1/\Sigma B_2$  est égal à 0,027 alors que nous trouvons au bout d'un jour de réaction une valeur proche de 0,045.

Il est possible d'estimer par défaut la valeur de la vitesse d'isomérisation en faisant la moyenne sur les deux premières heures de la réaction. La VR, expression du nombre de mole de butène 1 transformé par mole de catalyseur et par heure, est dans ce cas égal à 740 ( $h^{-1}$ ).

Nous avons donc prouvé qu'il se forme au cours de la réduction, une espèce catalytique responsable de la réaction d'isomérisation. La présence d'un intermédiaire hydrure se confirme de nouveau.

### 3.5. - CONCLUSIONS.

Nous avons donc au cours de cette étude transposé grâce à la réduction électrochimique la réaction de dimérisation de l'éthylène et du propylène.

Il a été mis en évidence :

- que la présence de sel de fond ( $NBu_4ClO_4$ ) perturbe l'activité catalytique ;

- qu'il y a compétition au niveau de la réduction électrochimique entre la réduction du  $Ni^{II}$  et celle des cations générés par l'anode soluble lorsque la cation est reductible dans le domaine d'électroactivité considéré ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) ;

- qu'il existe une période d'activation limitée à la durée de la réduction (environ 4 heures pour une manipulation électrochimique, environ 20 heures pour une réaction chimique) ;

- que parmi les anodes étudiées (Ti, Ni, Al, Cd, Zn) la plus intéressante est l'anode de Zinc qui conduit à 20°C à une VR proche de 260  $h^{-1}$  pour l'éthylène ;

- que les cations générés par les anodes solubles jouent le rôle d'accepteur de chlorure favorisant ainsi la formation des intermédiaires réactionnels " $Ni^I - H$ " ou " $Ni^{II} - H$ ".

- que l'espèce active est générée aussi bien sur le premier palier de réduction (-150 mV/Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> saturé en KCl) que sur le second (-850 mV/même électrode de référence) et qu'elle se trouve en solution et non à la surface des électrodes ;

- que l'activité catalytique maximale à 40°C, est d'autant plus importante que le pouvoir dissociant du solvant l'est ;

- que l'ordre de réactivité décroissant des oléfines va bien dans le sens éthylène, propylène, butène ;

- qu'au cours de la réaction de dimérisation de l'éthylène, le butène 1 est le produit primaire de la réaction qui s'isomérisise ensuite préférentiellement d'abord en butène 2 cis ;

- que le système catalytique le plus performant considéré NiCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Zn/e<sup>-</sup> est fortement isomérisant;

La juxtaposition des études électrochimiques et de ces résultats catalytiques montre clairement que c'est une espèce Ni<sup>I</sup> qui est responsable de la dimérisation de l'éthylène et du propylène. Les oléfines supérieures sont seulement isomérisées. Pour obtenir de bonnes activités catalytiques, de faibles concentrations en phosphine (Pφ<sub>3</sub>/Ni = 1) sont nécessaires de même que l'absence d'halogénure.

De telles conditions sont réunies lors de la réduction de NiCl<sub>2</sub>(Pφ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> associé à l'oxydation d'une anode soluble de Zn ou de Cd dans une cellule d'électrolyse à compartiment non séparé.

La catalyse peut aussi avoir lieu directement dans un autoclave, ou le potentiel de l'électrode de travail est piloté par une électrode de référence. Même si les activités catalytiques observées ne sont pas si élevées que celles obtenues avec des systèmes réduits chimiquement, la technique électrochimique supprime l'emploi de réactif organoaluminique et par conséquent devient une voie simple et aisée de synthèse d'espèces catalytiques actives pour la dimérisation des oléfines.

V - C O N C L U S I O N   G E N E R A L E

Dans le cadre des réactions de dimérisation et de télomérisation linéaires du butadiène 1-3, le système chimique  $\text{Pd}(\text{P}\emptyset_3)_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  a été trouvé plus performant que celui électrogénéré à partir de  $\text{PdCl}_2$ . Si pour le chlorure, les espèces de départ semblent assez bien définies, les produits issus de la réduction le sont beaucoup moins. Des études complémentaires seront donc nécessaires pour espérer mettre au point un système électrochimique performant et pour savoir si l'attaque d'un solvant polaire simultanée à la réduction du palladium<sup>II</sup> explique la formation des substrats obtenus.

Pour ce qui concerne la dimérisation ou l'oligomérisation de l'éthylène, la juxtaposition des études catalytiques et électrochimiques a permis de prouver que c'est une espèce de nickel<sup>I</sup> qui est responsable de la réaction. Des travaux récents de L. BONNEVIOT, D. OLIVIER et M. CHE aboutissent à la même conclusion. Ces chercheurs synthétisent des complexes de nickel<sup>I</sup> actifs supportés soit sur  $\text{SiO}_2$ , soit sur zéolite du type X.

Ce travail aura de plus apporté une contribution active dans la maîtrise de l'électrochimie sous pression, permettant ainsi d'envisager la synthèse d'espèces catalytiques actives dans des conditions difficiles.



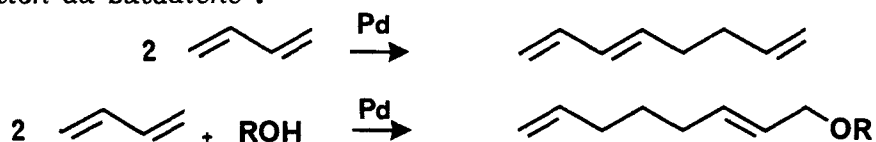
**VI - RESUME - SUMMARY**

## RESUME DE LA THESE

Les réactions de transformation des oléfines (oligomérisation, codimérisation, télomérisation) présentent un grand intérêt tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue appliqué.

En synthèse, parmi les complexes organométalliques susceptibles de catalyser les réactions de dimérisation linéaire ou de télomérisation des diènes conjugués 1-3, le choix se porte généralement sur le palladium. Les télomères formés sont valorisables dans l'industrie de la Chimie Fine.

Dans notre mémoire, en accord avec le principe où les cycles catalytiques sont basés sur des précurseurs à 14 électrons ou des intermédiaires hydrures, nous avons développé un premier système chimique ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) pour la dimérisation et la télomérisation du butadiène :



Il a été possible d'obtenir des résultats similaires, avec une activité plus faible, grâce à un système  $\text{PdCl}_2$  électroréduit.

Les catalyseurs au nickel sont également connus pour la dimérisation des oléfines et notre intérêt s'est porté vers la production d'oléfines supérieures utilisant ce métal de transition en accord avec :



De bonnes activités catalytiques sont atteintes avec un complexe provenant de l'électroréduction de  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  dans une cellule d'électrolyse sous pression à compartiments non séparés en présence d'une anode soluble de zinc ou de cadmium. Les études électrochimiques qui ont été effectuées sur ce système montrent clairement que c'est une espèce de niclel (I) qui est responsable de la dimérisation de l'éthylène et du propylène. Dans ces conditions, il est constaté que les alpha oléfines supérieures présentent un phénomène d'isomérisation.

### MOTS-CLES :

Catalyse homogène

Electrocatalyse

Dimérisation

Télomérisation

Oléfines

Dioléfines

Nickel

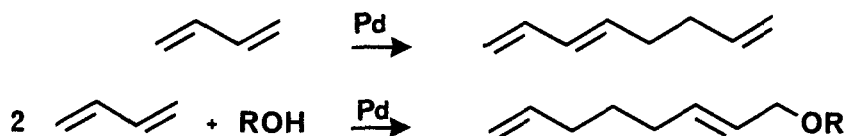
Palladium

## S U M M A R Y

Olefin catalyzed reactions such as oligomerization, codimerization and telomerization are of great interest from both fundamental and industrial points of view.

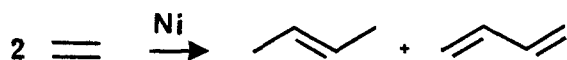
Among organometallic complexes involved in linear dimerization and telomerization of 1,3 dienes, Palladium catalysts are generally used. The telomers can be considered as fine chemicals.

In this work, taking in account the concept that the catalytic cycles are based on precursors of 14 electrons species or hydride intermediates, we have developed a first "chemical"  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  system for butadiene telomerization and dimerization.



It has been possible to obtain similar results with an electroreduced  $\text{PdCl}_2$  system, but with a lower activity.

Nickel catalysts are also known for olefin dimerization and our interest has then been focussed towards production of higher olefins using this transition metal according to



Good catalytic activities are obtained with systems produced by electroreduction of  $\text{NiCl}_2 (\text{PPh}_3)_2$  in an undivided cell under pressure with a soluble zinc or cadmium anode. Electrochemical studies performed on these systems have shown that (Ni (I) species are responsible for ethylene and propylene dimerization.

Under such conditions, higher alpha olefins are only isomerized.

### KEYS WORDS

Catalyse homogène

Electrocatalyse

Dimerisation

Telomerisation

Olefines

Diolefines

Nickel

Palladium

VII - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

PARTIE II - PROTOCOLES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 1 J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER, Organic solvents, Techniques of chemistry, Physical properties and methods of purification, Pergamon Press 2, 638, (1969)
- 2 T.B. REDDY, Pure and applied chemistry, Pergamon Press 25, 459, (1971)
- 3 D. COUTAGNE, Bull. Soc. Chim. Fr. 5, 1940, (1971)
- 4 J.H. WENGROVIUS, R.R. SCHROCK, M.R. CHURCHILL, J.R. MISSERT, W.J. YOUNGS, J. Amer. Chem. Soc. 102, 4515, (1980)
- 5 A.J. BARD, Electroanalytical chemistry, 3, (1969), M. DEKKER, Inc., New-York, C.K. MANN, Nonaqueous solvents for electrochemical use, 3, 119, (1969)
- 6 G.J. JANZ, R.P.T. TOMKINS, Non aqueous electrolytes handbook, Academic press, New-York, 1, 1023, (1972)
- 7 J.N. BUTLER, J. Electroanal. Chem., 14, 89, (1967)
- 8 J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER, Organic solvents, Techniques of chemistry, Physical properties and methods of purification, 2, 858, (1969)
- 9 A.J. BARD, Electroanalytical chemistry, 3, (1969), M. DEKKER, Inc., New-York, C.K. MANN, Nonaqueous solvents for electrochemical use, 3, 112, (1969)
- 10 J. JUILLARD, Pure and applied chemistry, Pergamon Press 49, 885, (1977)
- 11 J.F. COETZEE, Pure and applied chemistry, Pergamon Press 49, 877, (1977)
- 12 G. PALIANI, Z. Naturforsch., B 25, 786, (1970)

- 13 J.A. RIDDICK, W.B. BUNGER, Organic solvents, Techniques of chemistry, Physical properties and methods of purification, 2, 836, (1969)
- 14 A.J. BARD, Electroanalytical chemistry, 3, (1969), M. DEKKER, Inc., New-York, C.K. MANN, Nonaqueous solvent for electrochemical use, 3, 75, (1969)
- 15 A. SEURAT, Thèse de docteur ingénieur, Strasbourg, (1978)
- 16 P.M. TREICHEL, G.E. DIRREEN, J. Organometal. Chem., 39, C 20, (1972)
- 17 J.C. KOTZ, C.L. NIVERT, J.M. LIEBER, J. Organometal. Chem. 84, 255, (1975)
- 18 J. VECERNIK, J. MASEK, A.A. VLCEK, Inorg. Chim. Acta 16, 143, (1976)
- 19 E.H. MOTTUS, M.R. ORT, J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science, 117, 7, 885, (1970)
- 20 J. COURTOT-COUCPEZ, M. L'HER, Bull. Soc. Chim. Fr., 675, (1969)
- 21 J. COURTOT-COUCPEZ, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 1631, (1970)
- 22 B. GOSSE, A. DENAT, C. R. Acad. Sci. C 279 (6), 249, (1970)
- 23 R. JASINSKI, J. Electroanal. Chem., 15, 89, (1967)
- 24 J.A. PAGE, G. WILKINSON, J. Am. Chem. Soc., 74, 6149, (1952)
- 25 A.A. VLCEK, Nature, Lond. 1043, (1956)
- 26 A.J. BARD, Electroanalytical chemistry, 3, (1969), M. DEKKER, Inc., New-York, C.K. MANN, Nonaqueous solvent for electrochemical use, 3, 122, (1969)

- 27 D. DE MONTAUZON, R. POILBLANC, P. LEMOINE, M. GROSS, *Electrochimic. Acta*, 23, 1247, (1978)
- 28 A.J. BARD, *Electroanalytical chemistry*, 3, (1969), M. DEKKER, Inc., New-York, C.K. MANN, *Nonaqueous solvents for electrochemical use*, Appendix 2, 3, 132, (1969)
- 29 S. TAKAHASHI, N. HAGIHARA, *Nippon Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 88, 1306, (1967), *Chem. Abstr.*, 69, 27514g, (1968)
- 30 L.M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 719, (1958)
- 31 K.A. JENSEN, P.H. NIELSEN, C.T. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1115, (1963)
- 32 M.C. BROWNING, J.R. MELLOR, D.J. MORGAN, S.A.J. PRATT, L.E. SUTTON, L.M. VENANZI, *J. Chem. Soc.* 693, (1962)
- 33 I. FRIED, H. BARAK, *J. Electroanal. Chem.*, 27, 167, (1970)
- 34 H.J. Mc COMSEY, M.S. SPRITZER, *Anal. Letters*, 3 (8), 427, (1970)
- 35 W.G. LEWICH, *Acta Physiochim. URSS*, 19, 117, (1944)
- 36 E. KIROWA-EISNER, E. GILEADI, *J. Electroanal. Chem.*, 25, 481, (1970)
- 37 J. COURTOT-COUCPEZ, M. LE DEMEZET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12, 4744, (1967)
- 38 J.N. BUTLER, D.R. COGLEY, W. ZUROSKY, *J. Electrochem. Soc.*, 115 (5), 445, (1968)
- 39 D.M. ADAMS, M. GOLDSTEIN, E.F. MOONEY, *J. Chem. Soc., Trans Faraday*, 59, 2228, (1963)
- 40 G.E. COATES, C. PARKIN, *J. Chem. Soc.*, 421, (1963)
- 41 Coblenz Society Special Collection n° 5541

- 42 Coblenz Society Spécial Collection n° 971
- 43 Varian Associates. NMR Spectra Catalogue
- 44 Stadler Research Laboratories. Spectra Collection.  
SAD n° 8675
- 45 C.A. TOLMAN, W.C. SEIDEL, D.H. GERLACH, J. Am. Chem. Soc  
94 (8), 2669, (1972)
- 46 L. MALATESTA, M. ANGOLETTA, J. Chem. Soc., 1186, (1957)
- 47 R. VAN DER LINDE, R.O. DE JONGH, J. Chem. Soc. Chem. Com  
563, (1971)
- 48 C.J. NYMAN, C.E. WYMORE, G. WILKINSON, J. Chem. Soc. (A)  
561, (1968)
- 49 G. WILKE, H. SCHOTT, P. HEIMBACH, Angew. Chem. Internat.  
Edit., 6 (1), 92, (1967)
- 50 C.D. COOK, G.S. JAUHAL, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3, 31,  
(1967)
- 51 G.M. KOSOLAPOFF, L. MAIER, J. WILEY, New-York, 3, 423, (1967)
- 52 G.M. KOSOLAPOFF, L. MAIER, J. WILEY, New-York, 1, 99, (1967)
- 52 Bis B.E. MANN, A. MUSCO, J. Chem. Soc. Dalton, 1673, (1975)
- 53 G. GARTON, D.E. HENN, H.M. POWELL, L.M. VENANZI, J. Chem.  
Soc., 3625, (1963)
- 54 J.R. ALLAN, D.H. BRONN, R.H. NUTTALL, D.W. SHARP, J. Inor  
Nucl. Chem., 27, 1305, (1965)
- 55 G.M. KOSOLAPOFF, L. MAIER, J. WILEY, New-York, 1, 98, (1967)



- 56 S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. HAGIHARA, Tetrahedron Lett.,  
26, 2451, (1967)
- 57 J. BEGER, Ch. DUSCHEK, H. FULLBIER, W. GAUBE, J. Prakt.  
Chem., 316 (1), 26, (1974)
- 58 R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER, Identification spectro-  
métrique des composés organiques, Masson et Cie, Gauthier-  
Villars, Paris (1968)
- 59 H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, D.H. WILLIAMS, Interpretation  
of mass spectra of organic compounds, Holden-Day, Inc.,  
San Francisco, (1964)
- 60 B.J. MILLARD, Quantitative Mass Spectrometry, Heyden & Son  
Ltd., (1978)

PARTIE III - DIMERISATION LINEAIRE ET TELOMERISATION DE DIOLEFINES A  
L'AIDE DE COMPLEXES DU PALLADIUM

- 61 W. KURAN, A. MUSCO, *Inorg. Chim. Acta*, 12, 187, (1975)
- 62 C.A. TOLMAN, *Chem. Rev.*, 77 (3), 313, (1977)
- 63 L. MALATESTA, R. UGO, S. CENINI, *Adv. Chem. Ser.*, 62, 318, (1966)
- 64 F.R. HARTLEY, *The chemistry of platinum and palladium*, Applied Science Publishers Ltd., 33, (1973)
- 65 M.L.H. GREEN, H. MUNAKATA, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 881, (1970)
- 66 M.L.H. GREEN, H. MUNAKATA, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 549, (1971)
- 67 M.L.H. GREEN, H. MUNAKATA, T. SAITO, *J. Chem. Soc. (A)*, 469, (1971)
- 68 K. KUDO, M. HIDAI, Y. UCHIDA, *J. Organometal. Chem.*, 56, 413, (1973)
- 69 S. OTSUKA, T. YOSHIDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 2134, (1977)
- 70 S. TAKAHASHI, K. SONOGAHIRA, H. HAGIHARA, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 87, 610, (1966)
- 71 T. YOSHIDA, K. TATSUMI, M. MATSUMOTO, K. NAKATSU, A. NAKAMURA, T. FUENO, S. OTSUKA, *Nouveau Journal de Chimie*, 3 (12), 761, (1979)
- 72 P. FITTON, J.E. Mc KEON, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 4, (1977)
- 73 P. FITTON, M.P. JOHNSON, J.E. Mc KEON, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 6, (1968)

- 74 F.R. HARTLEY, The Chemistry of platinum and palladium, Applied Science Publishers Ltd., 44, (1973)
- 75 B. BOGDANOVIC, P. HEIMBACH, M. KRONER, G. WILKE, E.G. HOFFMANN, J. BRANDT, Justus Liebigs Ann. Chem., 727, 143, (1969) ; W. BRENNER, P. HEIMBACH, H. HEY, E.W. MÜLLER, G. WILKE, Justus Liebigs Ann. Chem., 727, 161, (1969)
- 76 S. TAKAHASHI, H. YAMAZAKI, N. HAGIHARA, Mem. Inst. Sc. & Ind. Res., Osaka Univ., 25, 125, (1968)
- 77 J. TSUJI, Adv. Organomet. Chem., 17, 141, (1979)
- 78 D. ROSE, H. LEPPER, J. Organometal. Chem., 49, 473, (1973)
- 79 S. GARDNER, D. WRIGHT, Tetrahedron Lett., 2, 163, (1972)
- 80 P. ROFFIA, G. GREGORIO, F. CONTI, G.F. PREGAGLIA, R. UGO, J. Organomet. Chem., 55, 405, (1973)
- 81 D. MEDEMA, R. VAN HELDEN, Rec. Trav. Chim., 90, 324, (1971)
- 82 D. MEDEMA, R. VAN HELDEN, C.F. KOHLL, Inorg. Chim. Acta, 3 (2), 255, (1969)
- 83 E.J. SMUTNY, J. Am. Chem. Soc., 89 (25), 6793, (1967)
- 84 E.J. SMUTNY, H. CHUNG, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Preprints, B 112, (1969)
- 85 D. COMMEREUC, Y. CHAUVIN, Bull. Chem. Soc. Fr., 3-4, 652, (1974)
- 86 J. TSUJI, Organic Synthesis with Palladium Compounds, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 93, (1980)
- 87 K.E. ATKINS, W.E. WALKER, R.M. MANYIK, J. Chem. Soc. Chem. Com., 330, (1971)
- 88 J. TSUJI, T. MITSUYASU, Japanese Patent, 74/3 5803 (1974) ; Chem. Abstr. 82, 124743 g, (1975)

- 89 S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. HAGIHARA, Bull. Chem. Soc. Jp., 41, 454, (1968)
- 90 J. BEGER, H. REICHEL, J. Prakt. Chem., 315 (6), 1067, (1967)
- 91 W.E. WALKER, R.M. MANYIK, K.E. ATKINS, M.L. FARMER, Tetrahedron Lett., 43, 3817, (1970)
- 92 T. ARAKAWA, H. MIYAKE, KOGYO KAGAKU ZASSHI, 74, 1143, (1971)
- 93 T. MITSUYASU, J. TSUJI, Ger. Offen. 2,040,708, (1971); Chem. Abstr., 76, 3411 q, (1972)
- 94 C.U. PITTMAN, JR. S. K. WUU, S.E. JACOBSON, J. Catal., 44, 87, (1976)
- 95 T. MITSUYASU, M. HARA, J. TSUJI, J. Chem. Soc. Chem. Com. 345, (1971)
- 96 K. TAKAHASHI, A. MIYAKE, G. HATA, Bull. Chem. Soc. Jp., 45, 1183, (1972)
- 97 A.M. LAZUTKIN, A.I. LAZUTKINA, Y.I. ERMAKOV, Kinet. Katal. 14 (6), 1593, (1973)
- 98 J.K. BECCONSALL, B.E. JOB, S.O. BRIEN, J. Chem. Soc., (A) 423, (1967)
- 99 J. POWELL, S.D. ROBINSON, B.L. SHAW, J. Chem. Soc. Chem. Com., 78, (1965)
- 100 SATTON, K.C. RAMEY, J. Am. Chem. Soc., 88, 1327, (1966)
- 101 F.J. WEIGERT, W.C. DRINKARD, J. Org. Chem., 38 (2), 335, (1973)
- 102 D.L. TIBBETTS, T.L. BROWN, J. Am. Chem. Soc., 92 (10), 3031, (1970)
- 103 J. POWELL, B.L. SHAW, J. Chem. Soc., (A), 774, (1968)

- 104 D.A. WHITE, J. Chem. Research, (S), 226, (1977)
- 105 D.A. WHITE, J. Chem. Research, (M), 2401, (1977)
- 106 F.A. COTTON, R. FRANCIS, W.D. HORROCKS, J. Phys. Chem., 64, 1534, (1960)
- 107 F.A. COTTON, R. FRANCIS, J. Am. Chem. Soc., 82, 2986, (1960)
- 108 E.J. SMUTNY, Ann. N. Y. Acad. Sci., 214, 125, (1973)
- 109 E.J. SMUTNY, H. CHUNG, K.C. DEWHIRST, W. KEIM, T.M. SHRYNE, H.E. THYRET, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints B 100, (1969)
- 110 H.C. CHUNG, W. KEIM, E.J. SMUTNY, Gordon Res. Conf. on Hydrocarbon, (1969)
- 111 D. ASSENS, Thèse (Paris VI), 25 juin 1982
- 112 G. WILKE, B. BOGDANOVIC, P. HARDT, P. HEIMBACH, W. KEIM, M. KRONER, W. OBERKIRCH, K. TANAKA, E. STEINRUCKE, D. WALTER, H. ZIMMERMANN, Angew. Chem. Int. Ed., 5 (2), 151, (1966)
- 113 B.L. SHAW, Chem. Ind., 1190, (1962)
- 114 Inorganic Syntheses, 6, 218, (1960)
- 115 J. LINDLEY, J. Chem. Educ., 57 (9), 671, (1980)
- 116 T.G. APPLETON, J.D. COTTON, J. Chem. Educ., 55 (2), 131, (1978)
- 117 H.C. DEHM, J.C.W. CHIEN, J. Am. Chem. Soc., 82, 4429, (1960)
- 118 J.C.W. CHIEN, H.C. DEHM, Chem. Ind. London, 745, (1961)

- 119 S.D. ROBINSON, B.L. SHAW, J. Chem. Soc., 4806, (1963)
- 120 K. VRIESE, C. MACLEAN, P. COSSEE, C.W. HILBERS, Rec. Tra  
Chim., 85, 1077, (1966)
- 121 J.M. ROWE, Proc. Chem. Soc., 66, (1962)
- 122 W.E. OBERHANSLI, L.F. DAHL, J. Organometal. Chem.,  
3, 43, (1965)
- 123 A.E. SMITH, Acta Cryst., 18, 331, (1965)
- 124 R. MASON, D.R. RUSSELL, J. Chem. Soc. Chem. Com., 26, (1

PARTIE IV - DIMERISATION ET OLIGOMERISATION DES OLEFINES A L'AIDE DE  
COMPLEXES DU NICKEL

- 126 L. MOND, C. LANGER, F. QUINCKE, J. Chem. Soc., 749, (1890)
- 127 W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER, H. TOEPEL, Annalen,  
1, 560, (1948)
- 128 K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, Angew. Chem.,  
67, 541, (1955)
- 129 E. LEROY, F. PETIT, J. HENNION, J. NICOLE, Tetrahedron  
Lett., 2403, (1978)
- 130 D. HUCHETTE, J. NICOLE, F. PETIT, Tetrahedron Lett.,  
103, (1979)
- 131 F. PETIT, D. HUCHETTE, demande Fr. 78/13697
- 132 F. PETIT, D. HUCHETTE, demande Fr. 78/53880
- 133 M. GILET, A. MORTREUX, F. PETIT, J. NICOLE, J. Chem. Soc.  
Chem. Com., 521, (1979)
- 134 S.R.I. International World Petrochemicals, 6, (1984)
- 135 European Chemical News, 19, (1982)
- 136 A. BRE, Thèse à E.N.S.P.M., (1984)
- 137 J.S. YOO, R. KONCOS, Atlantic Richfield Co., U.S. Pat.  
3.641.188
- 138 T. ALDERSON, E.L. JENNER, R.V. LINDSEY, J. Am. Chem. Soc.,  
87, 5638, (1965)

- 139 J.T. VAN GEMERT, P.R. WILKINSON, J. Phy. Chem., 68, 645, (1964)
- 140 M.G. BARLOW, M.J. BRYANT, R.N. HASZELDINE, A.G. MACKIE, J. Organomet. Chem., 21, 215, (1970)
- 141 A.D. KETLEY, L.P. FISCHER, A.J. BERLIN, C.R. MORGAN, E.H. GORMAN, T.R. STEADMAN, Inorg. Chem., 6, 657, (1967)
- 142 N.H. PHUNG, G. LEFEBVRE, C.R. Acad. Sc., 265 (C), 519, (1967)
- 143 L.S. PU, A. YAMAMOTO, S. IKEDA, J. Am. Chem. Soc., 90, 7170, (1968)
- 144 F. PETIT, C. ARZOUYAN, G. PEIFFER, E. GAYDOU, J. Organomet. Chem., 202, 319, (1980)
- 145 K. KAWAKAMI, T. MIZOROKI, A. OZAKI, Bull. Chem. Soc. Jp., 51, 21, (1978)
- 146 G. LEFEBVRE, Y. CHAUVIN, Aspects of homogeneous catalysis, R. UGO, Carli Manfredi, Milano, 1, 144, (1970)
- 147 J. EWERS, Angew. Chem. Int. Ed., 5, 584, (1966)
- 148 M. UCHINO, Y. CHAUVIN, G. LEFEBVRE, C.R. Hebd. Séance Acad. Science Ser. C, 265, 103, (1967)
- 149 B. BOGDANOVIC, Adv. Organomet. Chem., 17, 105, (1979)
- 150 P.W. JOLLY, G. WILKE, The Organic Chemistry of Nickel, Organic Synthesis, Academic Press, New-York, San Francisco, London, 2, 20, (1975)
- 151 K. MARUYA, T. MIZOROKI, A. OZAKI, Bull. Chem. Soc. Jp., 45, 2255, (1972)
- 152 G. HATA, A. MIYAKE, Chem. Ind., 921, (1967)



- 153 R. DE HAAN, J. DEKKER, J. Catal., 35, 202, (1974)
- 154 F.K. SHMIDT, L.V. MIRONOVA, V.S. TKACK, A.V. KALABIME, Kinetika i Kataliz, 16, 270, (1975) ; 19, 150, (1978)
- 155 A.W. LANGER, J. Macromol. Sci., (A), 4, 775, (1970)
- 156 G. HENRICI-OLIVE, S. OLIVE, Angew. Chem. Int. Ed., 9, 243, (1970)
- 157 H. BESTIAN, K. CLAUSS, Angew. Chem., 75, 1068, (1963)
- 158 C.J. ATTRIDGE, R. JACKSON, S.J. MADDOCK, D.T. THOMPSON, J. Chem. Soc. Chem. Com., 132, (1973)
- 159 P. LONGI, F. GRECO, U. ROSSI, Chim. Industria, 55, 252, (1973)
- 160 M. PEUCKERT, W. KEIM, Organometallics, 2, 594, (1983)
- 161 E.R. FREITAS, C.R. GUM, Chem. Eng. Progress, 73, (1979)
- 162 W. KEIM, B. HOFFMANN, R. LODEVICK, M. PEUCKERT, G. SCHMITT, J. FLEICHKAUER, U. MEIER, J. Mol. Catal., 6, 79, (1979)
- 163 K. ZIEGLER, H. MARTIN, U. S. Pat. 2.943.125
- 164 S. CESCA, W. MARCONI, M.L. SANTOSTASI, J. Polym. Sci., (B), 7, 547, (1969)
- 165 M.R. CHAMBERS, Br. Brit. 1.235.631
- 166 Chem. Werke Hüls, Belg. Pat. 634.232, CA : 61, 4211, (1964)
- 167 G. PEZ, U. S. Pat. 4.231.948
- 168 S. DATTA, M.B. FISCHER, S.S. WREFORD, J. Organomet. Chem., 188, 353, (1980)

- 169 R. SCHROCK, S. Mc LAIN, J. SANCHO, Pure Appl. Chem., 52, 729, (1980)
- 170 J.M. MAYER, J.E. BERCAW, J. Am. Chem. Soc., 104, 2157, (
- 171 H.R. MENAPACE, N.A. MALY, J.L. WANG, L.G. WIDEMAN, J. Org. Chem., 40, 2983, (1975)
- 172 R.H. GRUBBS, A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc., 100, 7416, (1978)
- 173 W. KEIM, A. BEHR, M. ROPER, Alkene and alkyne oligomérisation and télomérisation réactions. In comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, New-York, 5, 371, (1982)
- 174 K.J. IVIN, J.J. ROONEY, C.D. STEWART, M.L.H. GREEN, R. MAHTAB, J. Chem. Soc. Chem. Com., 604, (1978)
- 175 H.W. TURNER, R.R. SCHROCK, J.D. FELIMANN, S.J. HOLMES, J. Am. Chem. Soc., 105, 4942, (1983)
- 176 S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Adv. Organomet. Chem., 14, 245, (1976)
- 177 R.H. GRUBBS, A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc., 100, 7416, (1978)
- 178 S.J. Mc LAIN, J. SANCHO, R.R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., 102, 5610, (1980)
- 179 R.R. SCHROCK, Science, 219 (4580), 13, (1983)
- 180 J. COULOMBEIX, Thèse Paris VI, (1982)
- 181 L. MALATESTA, S. CENINI, Zérovalent compounds of metals, Academic Press, (1974)
- 182 M. TROUPEL, Y. ROLLIN, C. CHEVROT, F. PFLUGER, J.F. FAUVARQUE, J. Chem. Res., (S), 50, (1979) ; (M), 601 (1979)

- 183 M. TROUPEL, Y. ROLLIN, S. SIBILLE, J.F. FAUVARQUE, J. PERICHON, J. Chem. Res., (S), 24, (1980) ; (M), 173, (1980)
- 184 S. SIBILLE, M. TROUPEL, J.F. FAUVARQUE, J. PERICHON, J. Chem. Res., (S), 147, (1980) ; (M), 2201, (1980)
- 185 M. TROUPEL, Thèse Paris XII, (1980)
- 186 G. BONTEMPELLI, F. MAGNO, B. GORAIN, G. SHIAVON, J. Electroanal. Chem., 103, 243, (1979)
- 187 G. BONTEMPELLI, F. MAGNO, G. SHIAVON, B. GORAIN, Inorg. Chem., 20, 2579, (1981)
- 188 G. BONTEMPELLI, F. MAGNO, M.D. NOBILI, G. SHIAVON, J. Chem. Soc. Dalton, 2288, (1980)
- 189 F. PETIT, demande Fr. 77/35924
- 190 D. HUCHETTE, B. THERY, F. PETIT, J. Mol. Catalysis, 4, 433, (1978)
- 191 G.A. SHORT, E.C. SHOKAL, J. Polym. Sci., (B 3), 859, (1965)
- 192 J.L. HOLMES, L.S.M. RUO, J. Chem. Soc., (A), 1924, (1969)
- 193 H. KANAI, J. Chem. Soc. Chem. Com., 203, (1972)
- 194 R. CRAMER, R.V. LINDSEY, J. Am. Chem. Soc., 88, 3534, (1966)
- 195 H. KANAI, K. KUSHI, K. SAKANOVE, N. KISHIMOTO, Bull. Chem. Soc. Jp., 53, 2711, (1980)
- 196 M.J. D'ANIELLO, E.L. BAREFIELD, J. Am. Chem. Soc., 100, 1474, (1978)
- 197 M. WADA, K. OGURO, Inorg. Chem., 15, 2346, (1976)

- 198 Y. ISHIMURA, K.I. MARUYA, Y. NAKAMURA, T. MIZOROKI,  
A. OZAKI, Chem. Lett., 657, (1981)
- 199 S. SIBILLE, J. COULOMBEIX, J. PERICHON, J-M FUCHS,  
A. MORTREUX, F. PETIT, J. Mol. Catal., 32, 239, (1985)
- 200 H. LEHMKUHL, R. SCHAFFER, Tetrahedron Lett., 21, 2315, (1980)
- 201 H. MASOTTI, Thèse Aix-Marseille, (1982)
- 202 D. COMMEREUC, Y. CHAUVIN, G. LEGER, J. GAILLARD, Revue  
de l'Institut Français du Pétrole, 37 (5), 639, (1982)

