

65 CH

**THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR**  
**PRESENTEE**  
**A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS VI**  
**POUR OBTENIR**  
**LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR**  
**PAR**

**Didier MOREL**  
Ingénieur E.H.E.I.

*Sujet de la thèse*

**SYNTHESE DE POLYMERES**  
**A GROUPEMENTS FLUOROCARBOXYLIQUES**  
**ET LEUR UTILISATION**  
**COMME SUPPORT DE CATALYSEURS ORGANOMETALLIQUES**

*Soutenue le 7 avril 1976 devant le jury composé de*

|                            |                      |                   |
|----------------------------|----------------------|-------------------|
| <i>M. le Professeur</i>    | <b>G. CHAMPETIER</b> | <i>Président</i>  |
|                            | <b>P. SIGWALT</b>    |                   |
| <i>MM. les Professeurs</i> | <b>H. KAGAN</b>      | <i>Examineurs</i> |
|                            | <b>F. DAWANS</b>     |                   |

**THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR**  
**PRESENTEE**  
**A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS VI**  
**POUR OBTENIR**  
**LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR**  
**PAR**

**Didier MOREL**  
Ingénieur E.H.E.I.

*Sujet de la thèse*

**SYNTHESE DE POLYMERES**  
**A GROUPEMENTS FLUOROCARBOXYLIQUES**  
**ET LEUR UTILISATION**  
**COMME SUPPORT DE CATALYSEURS ORGANOMETALLIQUES**

*Soutenu le 7 avril 1976 devant le jury composé de*

|                            |                      |                   |
|----------------------------|----------------------|-------------------|
| <i>M. le Professeur</i>    | <b>G. CHAMPETIER</b> | <i>Président</i>  |
|                            | <b>P. SIGWALT</b>    |                   |
| <i>MM. les Professeurs</i> | <b>H. KAGAN</b>      | <i>Examineurs</i> |
|                            | <b>F. DAWANS</b>     |                   |

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'INSTITUT, pour avoir bien voulu présider ce jury et pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la responsabilité de cette thèse.

Je tiens à remercier très vivement Messieurs les Professeurs P. SIGWALT et H. KAGAN qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en faisant partie du jury.

Je prie l'Institut Français du Pétrole, qui a mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Que Monsieur F. DAWANS, Maître de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance pour la part qu'il a prise dans l'orientation de mon travail, pour ses nombreux conseils et pour sa contribution à ma formation de chercheur.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur J.P. DURAND dont les conseils et la grande amabilité m'ont beaucoup aidé dans l'élaboration de cette thèse.

Enfin, je remercie également les ingénieurs et techniciens des différents services de l'Institut Français du Pétrole, notamment MM. Y. CHAUVIN, G. MARTINO, J.C. ROUSSEL, DO THAO, P. GATEAU, R. MOISSON et R. SNAPPE ainsi que mes camarades de thèse, particulièrement D. BOULINGUIEZ, R. GACHOT et P. LEROUX dont l'aide et la sympathie m'ont été des plus précieuses.

## SOMMAIRE

|   | Pages |
|---|-------|
| INTRODUCTION  | 1     |
| I. SYNTHESE D'UN MONOMERE FLUOROCARBOXYLIQUE, LE DIFLUORO 2,2<br>BUTENE 3 OATE D'ETHYLE | 3     |
| I.1.- Données bibliographiques  | 3     |
| I.11.- Préparation de composés perfluorocarboxyliques insaturés                         | 3     |
| I.111.- Première méthode  | 3     |
| I.112.- Deuxième méthode  | 4     |
| I.12.- Préparation de composés hydrofluorocarboxyliques<br>insaturés                    | 5     |
| I.13.- Discussion   | 6     |
| I.2.- Synthèse du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle                                   | 6     |
| I.21.- Bromation du chlorotrifluoroéthylène   | 7     |
| I.211.- Principe et réalisation   | 7     |
| I.212.- Résultats quantitatifs  | 8     |
| I.213.- Résultats analytiques   | 9     |
| I.22.- Hydrolyse à l'oléum  | 9     |
| I.221.- Principe et réalisation   | 9     |
| I.222.- Résultats quantitatifs  | 11    |
| I.223.- Résultats analytiques   | 11    |
| I.23.- Télomérisation avec l'éthylène   | 13    |
| I.231.- Principe et réalisation   | 13    |
| I.232.- Résultats quantitatifs  | 14    |
| I.233.- Résultats analytiques   | 15    |
| I.2331.- Télomère n = 1   | 15    |
| I.2332.- Télomère n = 2   | 16    |
| I.24.- Deshydrobromation  | 18    |
| I.241.- Principe et réalisation   | 18    |
| I.242.- Résultats quantitatifs  | 19    |
| I.243.- Résultats analytiques   | 20    |
| I.3.- Conclusion  | 22    |



|  |    |
|--|----|
| II. SYNTHÈSE DE POLYMERES A GROUPEMENTS DIFLUOROCARBOXYLIQUES                              | 23 |
| II.1.- Données bibliographiques  | 23 |
| II.11.- Polymères à fonctions carboxyliques  | 24 |
| II.12.- Polymères à fonctions fluorocarboxyliques  | 25 |
| II.13.- Transformations chimiques des fonctions carboxyliques                              | 25 |
| II.2.- Etude de la copolymérisation du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle avec le styrène | 26 |
| II.21.- Principe et réalisation  | 26 |
| II.22.- Rapports de réactivité   | 27 |
| II.221.- Généralités   | 27 |
| II.222.- Détermination expérimentale   | 29 |
| II.3.- Etude de la terpolymérisation   | 32 |
| II.31.- Généralités  | 32 |
| II.32.- Terpolymérisation dans le toluène  | 32 |
| II.321.- Principe  | 32 |
| II.322.- Résultats expérimentaux   | 33 |
| II.33.- Terpolymérisation en suspension dans l'eau   | 34 |
| II.331.- Principe  | 34 |
| II.332.- Résultats expérimentaux   | 34 |
| II.333.- Caractéristiques physiques des "perles"   | 35 |
| II.3331.- Le taux de gonflement  | 35 |
| II.3332.- La stabilité thermique   | 36 |
| II.3333.- Autres caractéristiques physiques  | 36 |
| II.4.- Transformations chimiques des co-et ter-polymères                                   | 37 |
| II.41.- Hydrolyse acide directe des copolymères  | 38 |
| II.42.- Saponification suivie d'acidification dans le cas des terpolymères                 | 39 |
| II.421.- Saponification des fonctions ester éthylique                                      | 39 |
| II.422.- Acidification   | 39 |
| II.43.- Estérification des fonction acide  | 40 |
| II.5.- Conclusion  | 40 |

|   | Pages     |
|---|-----------|
| <b>III. SYNTHÈSE DE COMPLEXES SUPPORTES</b>                                       | <b>43</b> |
| III.1.- Données bibliographiques  | 43        |
| III.11.- Dérivés trifluoroacétiques des métaux de transition                      | 43        |
| III.12.- Dérivés polyacryliques des métaux de transition                          | 45        |
| III.2.- Synthèse de complexes supportés   | 46        |
| III.21.- Complexes supportés par les copolymères                                  | 46        |
| III.211.- Complexe du type A  | 47        |
| III.212.- Complexe du type B  | 47        |
| III.213.- Complexe du type C  | 47        |
| III.214.- Complexe du type D  | 47        |
| III.215.- Résultats quantitatifs  | 48        |
| III.216.- Résultats analytiques   | 50        |
| III.22.- Complexes supportés par les terpolymères                                 | 50        |
| III.221.- Résultats quantitatifs  | 50        |
| III.222.- Résultats analytiques   | 52        |
| III.3.- Conclusion  | 52        |
| <b>IV. CATALYSE PAR LES COMPLEXES SUPPORTES PAR LES POLYMERES</b>                 | <b>53</b> |
| IV.1.- Données bibliographiques   | 53        |
| IV.11.- Catalyse par des complexes comportant un anion trifluoroacétique          | 53        |
| IV.12.- Considérations générales sur la catalyse supportée par un polymère        | 54        |
| IV.13.- Emploi des catalyseurs supportés en polymérisation                        | 55        |
| IV.14.- Emploi des catalyseurs supportés en hydrogénation                         | 57        |
| IV.15.- Emploi des catalyseurs supportés en oligomérisation                       | 60        |
| IV.16.- Autres réactions catalysées par des complexes supportés par des polymères | 60        |
| IV.17.- Discussion  | 61        |
| IV.2.- Utilisation en catalyse des complexes supportés au Nickel et au Molybdène  | 62        |
| IV.21.- Polymérisation du butadiène 1,3   | 62        |

|   | Pages     |
|---|-----------|
| IV.211.- Complexes sur copolymères solubles                           | 62        |
| IV.2111.- Complexes du Nickel   | 62        |
| IV.2112.- Complexes du Molybdène                                      | 63        |
| IV.212.- Complexes sur terpolymères insolubles                        | 66        |
| IV.2121.- Complexes du Nickel   | 66        |
| IV.2122.- Complexes du Molybdène                                      | 66        |
| IV.2123.- Polymérisations successives avec recyclage<br>du catalyseur | 69        |
| IV.213.- Conclusion   | 71        |
| IV.22.- Hydrogénation de mono- et de di-oléfines                      | 71        |
| IV.221.- Hydrogénation du cyclohexène                                 | 71        |
| IV.2211.- Généralités   | 71        |
| IV.2212.- Résultats expérimentaux                                     | 72        |
| IV.2213.- Interprétation des résultats                                | 74        |
| IV.222.- Hydrogénation de l'isoprène                                  | 76        |
| IV.2221.- Généralités   | 76        |
| IV.2222.- Résultats expérimentaux                                     | 77        |
| IV.2223.- Interprétation des résultats                                | 79        |
| IV.223.- Hydrogénation du cyclopentadiène                             | 82        |
| IV.2231.- Généralités   | 82        |
| IV.2232.- Résultats expérimentaux                                     | 82        |
| IV.2233.- Interprétation des résultats                                | 84        |
| IV.224.- Conclusion   | 85        |
| IV.23.- Dimérisation du propylène                                     | 85        |
| IV.231.- Généralités  | 85        |
| IV.232.- Résultats expérimentaux                                      | 87        |
| IV.233.- Interprétation des résultats                                 | 88        |
| IV.234.- Récupération du support polymérique insoluble                | 91        |
| IV.235.- Conclusion   |           |
| <b>CONCLUSIONS</b>  | <b>93</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>V. PARTIE EXPERIMENTALE</b>  | <b>95</b>  |
| <b>V.1.- Synthèse du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle</b>                                | <b>95</b>  |
| V.11.- Bromation du chlorotrifluoroéthylène   | 95         |
| V.12.- Hydrolyse à l'oléum  | 95         |
| V.13.- Télomérisation avec de l'éthylène  | 95         |
| V.14.- Déshydrobromation  | 96         |
| V.15.- Exemple d'une synthèse   | 97         |
| V.16.- Caractérisation des produits   | 97         |
| V.161.- Calcul de l'indice de réfraction molaire  | 97         |
| V.162.- Par spectrophotométrie dans l'infra-rouge   | 98         |
| V.163.- Par résonance magnétique nucléaire  | 98         |
| V.164.- Par spectrographie de masse   | 98         |
| <b>V.2.- Synthèse de polymères à groupements difluorocarboxyliques</b>                      | <b>98</b>  |
| V.21.- Synthèse des copolymères   | 99         |
| V.22.- Synthèse des terpolymères  | 99         |
| V.221.- Généralités   | 99         |
| V.222.- Exemple d'une terpolymérisation en suspension dans l'eau                            | 99         |
| V.23.- Transformations chimiques des fonctions fluoro-carboxyliques                         | 100        |
| V.231.- Dans le cas des copolymères   | 100        |
| V.232.- Dans le cas des terpolymères  | 100        |
| V.24.- Mesures physiques sur les terpolymères   | 101        |
| V.25.- Détermination quantitative des fonctions difluoro-carboxyliques dans les copolymères | 101        |
| V.251.- Par spectrophotométrie infra-rouge  | 101        |
| V.252.- Par analyse élémentaire   | 101        |
| V.26.- Détermination quantitative des fonctions difluorocarboxyliques dans les terpolymères | 102        |
| <b>V.3.- Synthèse des complexes</b>   | <b>103</b> |
| V.31.- Complexes supportés par les terpolymères solubles                                    | 103        |
| V.32.- Complexes supportés par les terpolymères insolubles                                  | 104        |
| V.33.- Synthèse d'un complexe au Nickel, de type B <sub>1</sub>                             | 104        |

|   | Pages      |
|---|------------|
| V.4.- Utilisation des complexes supportés en catalyse                                     | 105        |
| V.41.- En polymérisation du butadiène 1,3   | 105        |
| V.411.- Catalyse par les complexes sur copolymères solubles                               | 105        |
| V.412.- Catalyse par les complexes sur terpolymères insolubles                            | 105        |
| V.413.- Caractérisation du polybutadiène  | 106        |
| V.4131.- Etude de la microstructure   | 106        |
| V.4132.- Etude des masses moléculaires par chromatographie de perméation sur gel (G.P.C.) | 106        |
| V.42.- En hydrogénation d'oléfines  | 106        |
| V.421.- Hydrogénation du cyclohexène  | 106        |
| V.422.- Hydrogénation de l'isoprène   | 107        |
| V.423.- Hydrogénation du cyclopentadiène  | 107        |
| V.43.- En dimérisation du propylène   | 108        |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>  | <b>109</b> |

## INTRODUCTION

Durant la dernière décennie, de nombreux dérivés des métaux de transition ont été utilisés comme catalyseurs sélectifs dans des réactions chimiques. La plupart de ces catalyseurs sont homogènes et ils présentent plusieurs avantages sur les catalyseurs hétérogènes conventionnels : en particulier les centres actifs sont généralement plus accessibles aux réactifs et leurs propriétés peuvent être contrôlées de manière plus systématique en variant le nombre et la nature des ligandes coordonnés sur le métal de transition. Cependant l'utilisation des catalyseurs homogènes à l'échelle industrielle a rencontré jusqu'à présent un certain nombre de problèmes pratiques tels que la corrosion, le dépôt du catalyseur sur les parois du réacteur, la récupération du catalyseur et la purification des produits de la réaction : de plus, ces catalyseurs, employés à faible dose, sont plus sensibles aux impuretés et nécessitent des charges réactionnelles à haut degré de pureté.

Une façon de concilier certains avantages des catalyseurs homogènes et hétérogènes sans en avoir certains inconvénients est de fixer les dérivés de métaux de transition sur un support partiellement ou complètement insoluble dans le milieu réactionnel. Les nouveaux catalyseurs ainsi obtenus peuvent alors combiner un certain nombre de qualités, telles qu'une activité à faible dose, une bonne sélectivité, une durée de vie prolongée et une plus grande facilité d'isolement et de purification des produits de la réaction.

Les deux voies principales d'insolubilisation des complexes sont les suivantes :

- 1) - Dépôt sur un support minéral, type silice ou alumine.
- 2) - Dépôt sur un support polymérique organique.

A l'inverse du support minéral entièrement insoluble dans le milieu réactionnel, le support polymérique organique peut être partiellement gonflé, suivant son degré de réticulation, ce qui permet de recréer au niveau du site catalytique des conditions similaires à celles de la catalyse homogène.

Les différentes voies d'accès possibles pour obtenir des complexes supportés par des polymères organiques sont :

- 1) - L'utilisation de groupements fonctionnels préexistant dans les polymères, tels que la polyvinylpyridine, le nylon.
- 2) - La modification de polymères permettant l'implantation de fonctions complexantes, telle que la chlorométhylation du polystyrène suivie de l'addition de diphénylphosphure de Lithium.
- 3) - La polymérisation et la copolymérisation de monomères complexés, tels que le vinylferrocène ou la vinylcimantrène.
- 4) - La fixation du métal par l'intermédiaire d'un composé organo-réducteur.
- 5) - La copolymérisation de monomères portant une fonction capable de se coordonner à un métal.

Cette dernière voie sera choisie dans la suite du travail pour obtenir des complexes supportés.

Les supports polymériques organiques les plus utilisés jusqu'à présent sont essentiellement des polymères comportant des fonctions à caractère électrodonneur prononcé, telles que des fonctions amines, amides, phosphines ou phosphites. Cependant de tels groupements présentent le désavantage de limiter considérablement l'activité des catalyseurs dans un certain nombre de réactions. Il était donc intéressant de préparer des polymères comportant des fonctions exaltant plutôt l'activité catalytique du métal tout en maintenant celui-ci convenablement fixé sur le support polymérique afin d'éviter que le complexe catalytique ne soit libéré dans le milieu au cours de l'acte catalytique.

Parmi ces fonctions, les groupements carboxyliques et plus particulièrement fluorocarboxyliques nous ont paru à priori intéressants. En effet, d'une part, on connaissait déjà un certain nombre d'exemples de complexes entre un polymère à groupements carboxyliques et des composés de métaux de transition qui présentent des propriétés catalytiques dans diverses réactions chimiques, telles que l'hydrogénation, l'isomérisation et la polymérisation d'oléfines. On peut citer à titre d'exemple, des complexes du Rhodium, Ruthénium, Nickel et Molybdène préparés à partir de copolymères à base d'acide acrylique.

D'autre part, des travaux réalisés précédemment au laboratoire sur la catalyse de polymérisation en présence de dérivés halogénoacétiques des métaux de transition ont montré que des groupements fluorocarboxyliques restent dans la sphère de coordination du métal durant tout le processus catalytique, tout en exaltant l'activité catalytique du métal : l'effet est d'autant plus marqué que le caractère électrodonneur de l'anion est moins prononcé. Il était donc intéressant de préparer des polymères possédant des groupements fluorocarboxyliques capables de coordonner ultérieurement des dérivés organo-métalliques.

C'est l'objet de cette étude ; elle a permis d'accéder à une nouvelle famille de polymères à groupements fluorocarboxyliques qui, par réaction avec des dérivés de métaux de transition, conduisent à la formation de complexes supportés. Ces complexes ont pu être utilisés comme catalyseurs pour la polymérisation stéréospécifique du butadiène 1,3, pour l'hydrogénation de dioléfines conjuguées et de cyclooléfines et pour la dimérisation d'oléfines  $\alpha$ .

La première partie de cette étude est consacré à la synthèse d'un monomère fluorocarboxylique, précurseur des supports polymériques.

La copolymérisation de ce monomère avec du styrène et du divinylbenzène a permis de préparer des copolymères à fonctions fluorocarboxyliques à taux de réticulation variable et fera l'objet d'une deuxième partie.

Dans une troisième partie, nous avons étudié la synthèse de complexes organo-métalliques à partir des copolymères et enfin, dans la quatrième partie, les produits obtenus ont été testés comme catalyseurs supportés dans diverses réactions chimiques.

SYNTHESE D'UN MONOMERE FLUOROCARBOXYLIQUE,  
LE DIFLUORO 2,2 BUTENE 3 OATE D'ETHYLE

Le choix du monomère fluorocarboxylique est guidé par deux conditions essentielles : d'une part il doit comporter une double liaison oléfinique polymérisable, donc de préférence terminale : d'autre part le groupement carboxylique doit être du type  $-R_F\text{COOR}$ ,  $R_F$  désignant un radical perfluorocarboné. Nous avons donc retenu le composé le plus simple, satisfaisant à ces deux conditions, c'est-à-dire le difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle,  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Ce monomère n'est pas accessible commercialement. Il a donc fallu mettre au point sa synthèse. Avant de décrire le mode de synthèse utilisé, nous avons rassemblé quelques données bibliographiques concernant la synthèse de composés fluorocarboxyliques insaturés.

I.1.- DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

La préparation des composés fluorocarboxyliques insaturés est réalisée généralement en deux étapes : la première consiste à créer la fonction carboxylique et la deuxième à engendrer l'insaturation oléfinique. Diverses méthodes ont été employées pour l'obtention de dérivés perfluoro- ou hydrofluoro-carboxyliques ; elles mettent généralement en oeuvre un nombre limité de réactions, qui sont l'halogénéation, l'hydrolyse à l'oléum, la télomérisation, la déshalogénéation ou la déshydrohalogénéation. Nous envisagerons successivement la préparation de composés perfluorocarboxyliques suivant deux de ces méthodes et puis celle de composés hydrofluorocarboxyliques, cette dernière pouvant servir de modèle pour la synthèse du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle.

I.11.- PREPARATION DE COMPOSES PERFLUOROCARBOXYLIQUES INSATURES

Les composés perfluorocarboxyliques insaturés peuvent être préparés suivant deux méthodes. La première met en jeu quatre réactions (halogénéation, télomérisation, hydrolyse et déshalogénéation) alors que la deuxième n'utilise que les trois dernières.

I.111.- Première méthode

En 1951, BARR et Coll. (1) ont décrit l'addition du monochlorure d'iode ( $\text{ICl}$ ) sur le chlorotrifluoroéthylène ( $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ ). Par analogie avec d'autres réactions d'addition sur cette oléfine, ils en ont déduit avoir obtenu le dichloro 1,2 trifluoro 1,1,2 iodo 2 éthane,  $\text{CF}_2\text{Cl} - \text{CFClI}$  (I). Selon HASZELDINE (2), le sens d'addition de  $\text{I}^+\text{Cl}^-$  sur le chlorotrifluoroéthylène est en accord avec l'addition des alcools et des amines dans des conditions favorisant les réactions ioniques et il a obtenu le composé (I) avec un rendement de 97 % . Mais contrairement aux publications précédentes, certains chercheurs (3) ont trouvé que cette addition est bidirectionnelle et que deux isomères, (I) et  $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{I}$  (II) sont formés. Le rapport des deux isomères dépend de la température de réaction,



les températures égales ou inférieures à 0°C favorisant la formation du composé (I), celui-ci pouvant, dans ces conditions, être obtenu avec une conversion élevée, de l'ordre de 98 à 100 %. Par contre, la présence de Fer ou de sels de Fer, tel que le chlorure ferrique, favorise la formation de l'isomère (II). D'autres auteurs (4), (5), (6) ont confirmé ces résultats surprenants et plus récemment FEARN (7) a abouti aux mêmes conclusions.

Par réaction du composé (I) sur le chlorotrifluoroéthylène, HASZELDINE (8) a synthétisé des composés de formule  $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{I}$  (III) ( $n = 2, 3, \dots$ ) séparables par distillation fractionnée. En présence de rayonnement ultra-violet et avec un rapport molaire égal à 15 : 1 de (I) par rapport à l'oléfine, il a obtenu le composé (III)  $n = 2$  avec un rendement de 75 % (basé sur l'oléfine). Cette réaction, appelée télomérisation, a été reprise en utilisant le tétrafluoroéthylène comme oléfine. Initiée thermiquement (9), cette réaction conduit à des composés de haut poids moléculaire, de formule générale  $\text{ClCF}_2\text{CFCl}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{I}$  (IV). Par action de peroxyde de dibenzoyl, cette réaction peut être facilement contrôlée et les produits séparables par distillation (10), (11). De cette façon, les auteurs ont orienté la télomérisation vers la formation du composé  $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CF}_2\text{I}$  (V) avec une sélectivité en (V) égale à 57 %. Sous l'action du rayonnement  $\gamma$  d'une source au cobalt 60, la télomérisation fournit principalement le composé (V) (7).

Le composé (III), avec  $n = 2$ , est transformé en acide carboxylique  $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{COOH}$  (VI) par oxydation photochimique du radical -  $\text{CFClI}$  en présence d'oxygène (8). Le même composé est aussi obtenu par hydrolyse à l'oléum du radical -  $\text{CF}_2\text{I}$  du composé (V) (7), (12). L'hydrolyse a lieu sous l'action du  $\text{SO}_3$  et conduit au fluorure d'acide qui, par action d'eau, donne (VI). Dans un brevet belge (13), des auteurs produisent des acides perfluorocarboxyliques par l'hydrolyse à l'oléum des iodures de perfluoroalkyles, en présence de chlore et de sels de métaux du sous-groupe IIB du tableau périodique des éléments.

La déshalogénéation de composés dichloro  $\alpha, \beta$  perfluorés a été utilisée par certains auteurs (7), (10), (11), (14), (15), pour préparer des perfluorodiènes ainsi que des oléfines et des époxydes fluorés à insaturation éthylénique. Cette réaction se fait dans des solvants polaires, tels que l'acétone, le dioxanne ou l'alcool éthylique, en présence de Zinc et de traces de chlorure de Zinc. Appliquée au composé (VI), sous forme d'ester (16), elle conduit à l'obtention d'un dérivé perfluorocarboxylique insaturé  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2\text{COOR}$  (VII). Ce monomère peut être utilisé dans la synthèse de polymères fluorocarboxyliques (16). D'autres chercheurs (17), (18) ont synthétisé, avec des conversions assez faibles, des produits identiques ou analogues, tels que le dérivé  $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ .

### I. 112.- Deuxième méthode

Dans le but d'obtenir des composés entièrement halogénés de bas poids moléculaire, tels que des huiles, graisses et cires, la réaction de télomérisation a été effectuée entre des oléfines halogénées comme le chlorotrifluoroéthylène et des télogènes, tels que le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. De cette façon, les produits majeurs sont de haut

poids moléculaire et ne sont pas séparables par distillation. En employant le chlorure de sulfuryle ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) comme télogène, il a été possible de préparer des télomères de bas poids moléculaire et séparables (19), (20), 21. Ces produits ont comme formule générale  $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Cl}$  (VIII).

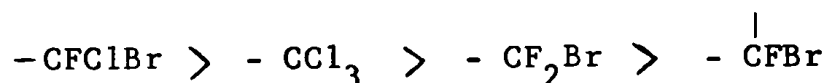
L'hydrolyse à l'oléum de ces télomères, dans des conditions relativement douces (oléum à 10 %, température du reflux, 36 heures), n'a lieu que d'un seul côté de la molécule (22). Par exemple, avec le composé (VIII) dans lequel  $n = 3$ , on obtient l'acide trichloro 3,5,6 octafluorocaproïque. Pour faciliter l'hydrolyse, des chercheurs ont transformé le radical  $-\text{CFCl}_2$  des composés (VIII) en radical  $-\text{CCl}_3$  par action du chlorure d'Aluminium (23), (24). L'hydrolyse conduit à des composés de formule générale  $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_{n-1}\text{CF}_2\text{COOH}$  (IX) (23), (24), (25). De cette façon, un groupement terminal des télomères a été transformé en groupement réactif, par l'hydrolyse à l'oléum, méthode la plus efficace (26). A partir de ces acides ont été préparés des sels, des halogénures d'acide et des esters (27), (28), (29). Les propriétés physiques et chimiques ont été étudiées et répertoriées par W.S. BARNHART et Coll. (30). A cette époque, ces acides étaient disponibles commercialement, alors que maintenant ils ne le sont plus.

Soumis à une déchloration (16), (25), les esters de l'acide (IX) où  $n = 1$  conduisent au composé VII, de formule  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2\text{COOR}$ . La déchloration a lieu dans des conditions identiques à celle de la première méthode.

#### I.12.- PREPARATION DE COMPOSES HYDROFLUOROCARBOXYLIQUES INSATURES

En vue d'obtenir de nouveaux composés contenant du Fluor, W.S. BARNHART et R.H. WADE (31), (32) ont étudié la télomérisation entre la chlorotrifluoroéthylène et des chlorobromo - ou bromo-fluoroalcanes. Le produit issu de la télomérisation avec le bromo-trichlorométhane a comme formule générale  $\text{CCl}_3(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Br}$ . YUNG K. KIM (33), (34) a repris cette réaction en employant le tétrafluoroéthylène comme oléfine et a obtenu le composé  $\text{BrCF}_2\text{CF}_2-\text{CCl}_3$  (X) avec une sélectivité de 77 % basé sur le bromotrifluorométhane consommé. D'autres chercheurs (35), utilisant la même réaction, aboutissent au même produit (X) avec une sélectivité de 58 %.

Par hydrolyse à l'oléum du composé (X), YUNG K. KIM (33), (34) a synthétisé l'acide  $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$  (XI). D'après ses résultats et ceux de W.S. BARNHART et R.H. WADE (31), pour l'hydrolyse des radicaux halogénés attachés aux chaînes de polyfluoroalcanes, il propose l'échelle de réactivité suivante :



De la même façon qu'on peut télomériser l'éthylène avec le bromoacétate de méthyle (36), cette réaction est effectuée avec des perfluorochloro-et perfluorobromo- alcanes, en présence de peroxydes organiques comme initiateurs (35). Avec le composé (XI), sous forme

d'ester éthylique, la télomérisation avec l'éthylène conduit aux composés de formule générale  $\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (XII) où  $m = 1, 2$  (37), (38). Le rapport  $\frac{(\text{XII})_{m=1}}{(\text{XII})_{m=2}}$  dépend de la pression d'éthylène, de

la température et de la concentration en initiateur. Cette réaction de télomérisation a été étudiée de façon approfondie par des chercheurs russes (39). Ils ont déterminé les paramètres en vue d'orienter la réaction vers l'obtention de composés séparables par distillation fractionnée.

Soumis à une déshydrohalogénéation, les produits (XII) conduisent à des composés insaturés, de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{m-1} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (XIII) ( $m = 1, 2$ ) (37), (38). Cette réaction, qui a lieu en présence d'alcoolate de métal alcalin, est favorisée par le caractère électroattracteur des atomes de Fluor.

Tous les composés, dont la synthèse vient d'être décrite, ont en commun les deux caractéristiques essentielles, à savoir un radical fluorocarboxylique et une insaturation oléfinique polymérisable.

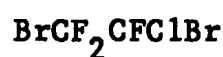
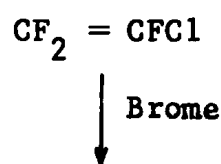
### I.13.- DISCUSSION

D'après l'examen des données bibliographiques, nous constatons que la synthèse des composés fluorocarboxyliques insaturés nécessite dans chaque cas trois ou quatre étapes, l'étape limitative étant toujours celle de la télomérisation. De plus, lorsque cette réaction est effectuée à partir de chlorotrifluoroéthylène ou de tétrafluoroéthylène, elle est généralement plus difficile à contrôler et elle conduit dans tous les cas à des taux de conversion peu élevés. C'est la raison pour laquelle il nous a semblé intéressant de limiter l'étape de télomérisation à l'éthylène en utilisant comme télogène le bromodifluoroacétate d'éthyle dont la synthèse a fait l'objet de publications antérieures (40), (41) ; Cette réaction conduit à l'obtention d'un monomère hydrofluorocarboxylique.

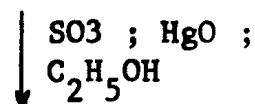
### I.2.- SYNTHÈSE DU DIFLUORO 2,2 BUTÈNE 3 OATE D'ÉTHYLE

La formule développée du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle est la suivante :  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  et les différentes étapes de sa synthèse sont :

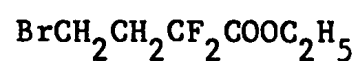
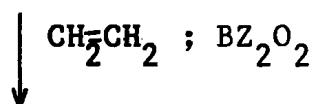
1) - Bromation du chlorotrifluoroéthylène



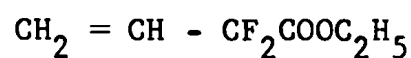
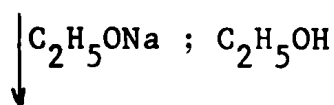
2) - Hydrolyse à l'oléum



3) - Télomérisation avec l'éthylène



4) - Déshydrobromation

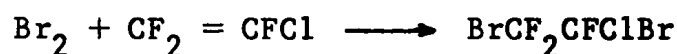


Après chaque étape, le produit de la réaction a été isolé par distillation fractionnée et a été soumis à diverses analyses (densité indice de réfraction, analyse élémentaire, chromatographie en phase gazeuse, spectrophotométrie infra-rouge, résonance magnétique nucléaire -  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ., spectrographie de masse). Ces différentes analyses ont permis de vérifier l'obtention des composés attendus avec des degrés de pureté élevés, ce qui est important puisque le résultat d'une étape conditionne la suivante.

## I.21.- BROMATION DU CHLOROTRIFLUOROETHYLENE

### I.211.- Principe et réalisation

L'addition de Brome sur le chlorotrifluoroéthylène conduit au trifluoro 1,1,2 dibromo 1,2 chloro 2 éthane suivant la réaction :



Cette réaction a lieu par un mécanisme radicalaire



Elle peut être activée par un rayonnement visible à travers un réacteur en quartz. Le chlorotrifluoroéthylène est introduit à l'état gazeux dans du brome pur. L'addition étant exothermique, le refroidissement du milieu réactionnel est nécessaire pour le maintenir à 20°C. L'introduction du gaz est arrêtée quand la couleur rouge du brome disparaît, ce qui signifie qu'il a été entièrement transformé, la durée de réaction étant déterminée par le débit d'introduction du gaz. Le produit est ensuite séché sur du sulfate de magnésium anhydre, filtré et distillé à la pression atmosphérique. Sa température d'ébullition se situe à 92,5°C, ce qui est en accord avec la littérature et la pureté du composé a été vérifiée par l'existence d'un seul pic en chromatographie en phase gazeuse.

I.212.- Résultats quantitatifs

Ces résultats, rassemblés dans le tableau 1, montrent que l'addition du brome sur le chlorotrifluoroéthylène est dans tous les cas à peu près quantitative.

Tableau 1  
ADDITION DE BROME SUR  $CF_2 = CFC1$

| Brome |       | Débit<br>$CF_2 = CFC1$<br>$l.h^{-1}$ | Durée de<br>Réaction<br>h | $BrCF_2CFC1Br$ |       | Conversion<br>% |
|-------|-------|--------------------------------------|---------------------------|----------------|-------|-----------------|
| g     | mole  |                                      |                           | g              | mole  |                 |
| 274   | 1,712 | 3                                    | 12,8                      | 467            | 1,69  | 98,7            |
| 468   | 2,925 | 4                                    | 16,4                      | 806            | 2,915 | 99,6            |
| 500   | 3,12  | 4                                    | 17,5                      | 854            | 3,088 | 98,9            |
| 500   | 3,12  | 6                                    | 11,6                      | 827,5          | 2,99  | 96              |

Température de réaction : 20°C.

I.213.- Résultats analytiques

Les caractéristiques physiques de l'éthane perhalogéné sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2  
CARACTERISTIQUES DE  $\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$

| Masse molaire<br>M(g) | Température d'ébullition<br>°C/mmHg | Densité<br>d | Indice de Réfraction<br>n | Réfraction molaire |               | Chlore<br>% |       | Brome<br>% |       |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------|---------------------------|--------------------|---------------|-------------|-------|------------|-------|
|                       |                                     |              |                           | Calculée           | $R_M$ Trouvée | Calc        | Trouv | Calc       | Trouv |
| 276,5                 | 92,5/760                            | 2,220        | 1,424                     | 31,82              | 31,78         | 12,84       | 13,5  | 57,86      | 57    |

- Spectrophotométrie infra-rouge

Le spectre infra-rouge, donné à la fig. 1, a été enregistré sur le composé à l'état pur. Il est conforme au spectre de référence SADTLER.

La transparence dans les fréquences d'absorption voisines de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  montre l'absence de liaisons C - H.

- Spectrographie de masse

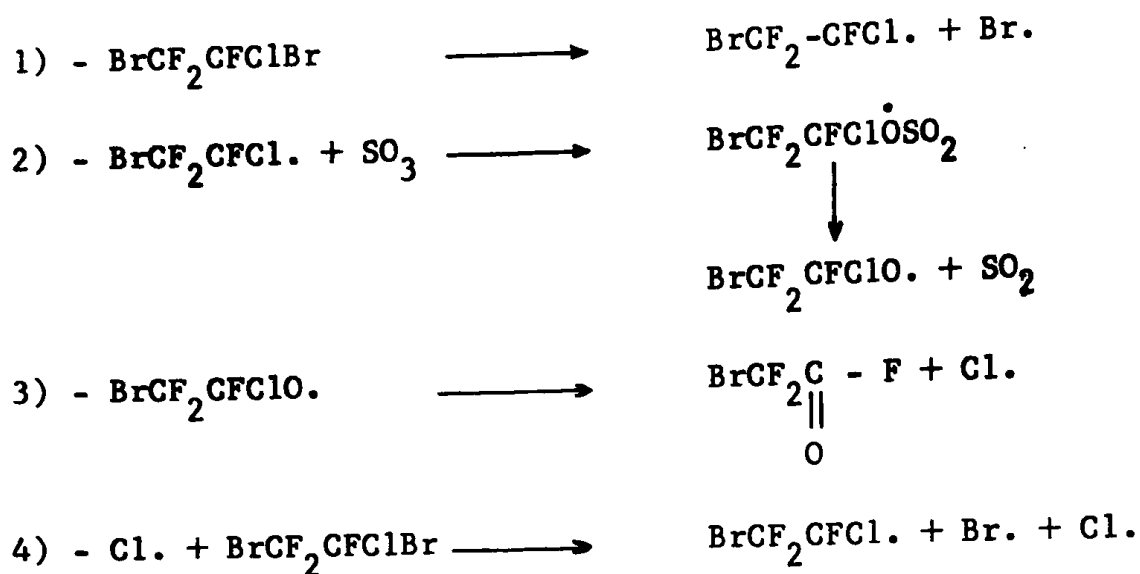
Le spectre de masse confirme la présence d'ions totalement halogénés, tels que  $\text{CF}_2\text{Br}$ ,  $\text{CFClBr}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_3\text{ClBr}$  et  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}_2$ . L'absence de pic moléculaire empêche la détermination de la masse.

I.22.- HYDROLYSE A L'OLEUM

I.221.- Principe et réalisation

L'éthane substitué,  $\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$ , est soumis à une hydrolyse acide par de l'oléum à 40%, en présence d'oxyde mercurique. Le gaz formé est piégé dans de l'éthanol absolu. Après addition d'eau à la solution alcoolique, on recueille par décantation la phase la plus dense, qui contient le bromodifluoroacétate d'éthyle :  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

La présence d'oxyde mercurique, en faible quantité, est nécessaire à l'avancement de la réaction qui en son absence est très lente. Le mécanisme de la réaction, initiée thermiquement, pourrait être le suivant :



L'oxyde mercurique intervient dans l'étape (1) qui est l'initiation, car sans lui, la dissociation, purement thermique, se fait très lentement.

SO<sub>2</sub>, Cl. et Br. se combinent entre eux pour donner SO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>. La coloration rouge de la solution d'hydrolyse indique la présence de brome libre.

Le produit formé dans l'étape (3), gazeux dans les conditions opératoires, se dégage au fur et à mesure de sa formation et est piégé dans de l'alcool éthylique et se transforme en ester suivant la réaction :



Le caractère exothermique de cette réaction nécessite le refroidissement de la solution alcoolique et le fluorure d'hydrogène formé réagit avec du fluorure de potassium en suspension dans l'alcool pour donner du fluorure de potassium acide KF.HF.

Après filtration, isolement et séchage sur du sulfate de magnésium anhydre, la phase organique est analysée par chromatographie en phase gazeuse avant d'être distillée.

La présence d'un sous-produit de la réaction (température d'ébullition à 760 mm de mercure : 40°C) mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse (environ 10 % du mélange) nécessite la distillation fractionnée du mélange brut pour récupérer l'ester à l'état pur. La température d'ébullition de ce dernier sous pression atmosphérique est égale à 113°C.

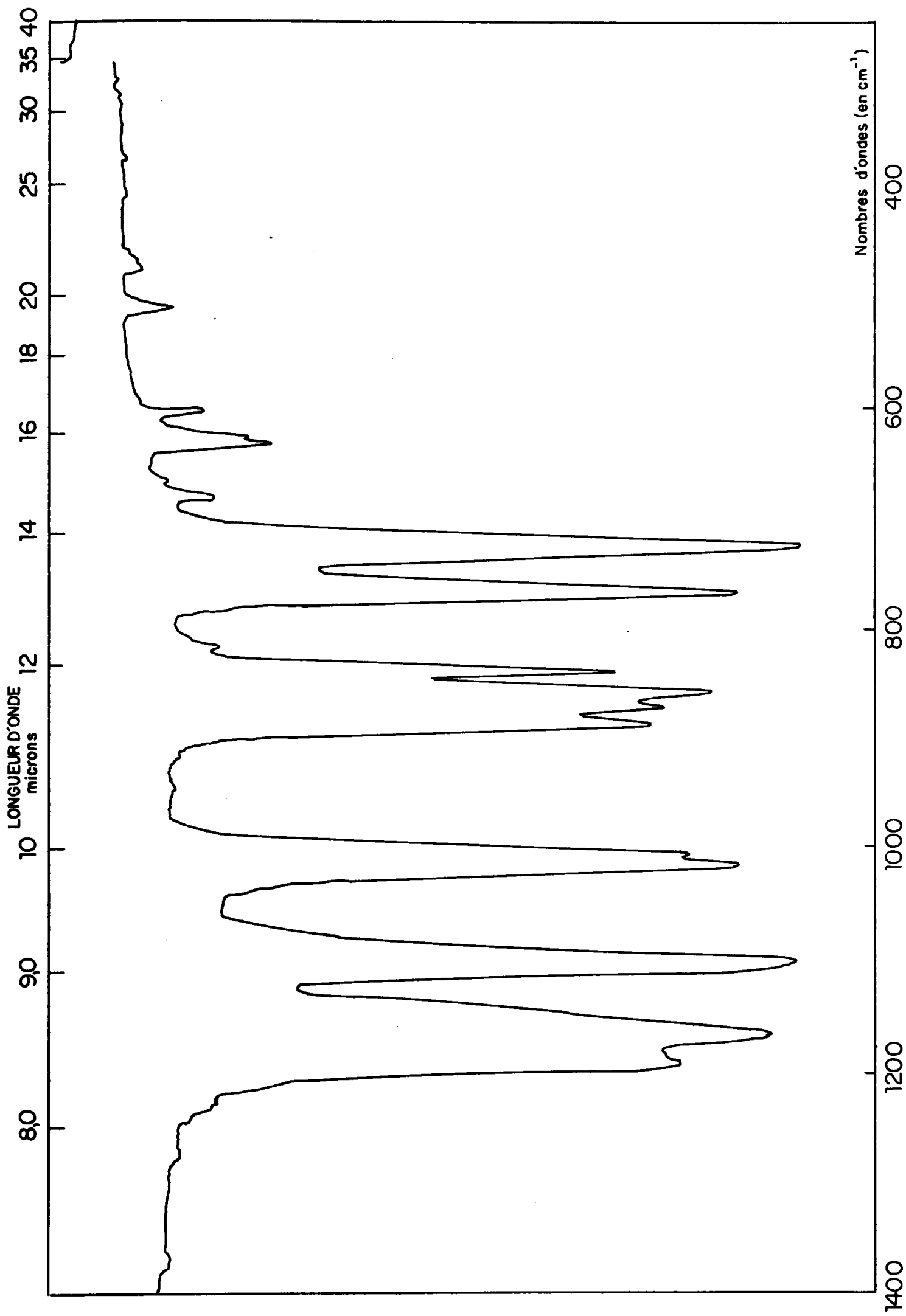


FIG. 1 SPECTRE IR DE  $\text{BrCF}_2\text{ClBr}$  (1400  $\rightarrow$  250  $\text{cm}^{-1}$ )



I.222.- Résultats quantitatifs

Le tableau 3 rassemble les résultats de l'hydrolyse effectuée sur différentes quantités initiales d'éthane perhalogéné.

Tableau 3

HYDROLYSE DE L'ETHANE

| Ethane halogéné |       | HgO<br>g | Ester récupéré |       | Conversion<br>% |
|-----------------|-------|----------|----------------|-------|-----------------|
| g               | mole  |          | g              | mole  |                 |
| 200             | 0,723 | 2        | 111            | 0,546 | 75,6            |
| 553             | 2     | 5        | 296            | 1,46  | 73              |
| 420             | 1,52  | 4        | 250            | 1,23  | 81              |
| 829,5           | 3     | 7        | 450,5          | 2,222 | 74              |
| 800             | 2,89  | 7        | 500            | 2,46  | 85              |

Dans chaque cas, le rapport molaire  $\frac{SO_3}{\text{éthane}}$  est maintenu égal à 1,5. La durée de l'hydrolyse est égale à 20 heures et la température qui se maintient vers 75/80°C augmente brutalement à plus de 100°C quand tout l'éthane est consommé.

I.223.- Résultats analytiques

Les caractéristiques physiques du bromodifluoroacétate d'éthyle sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4

CARACTERISTIQUES DE  $BrCF_2COOC_2H_5$

| Masse molaire<br>M(g) | Température<br>d'ébullition<br>°C/mmHg | Densité<br>d | Indice de Réfraction<br>n | Réfraction molaire<br>$R_M$ |         | Brome<br>% |        |
|-----------------------|--|--------------|---------------------------|-----------------------------|---------|------------|--------|
|                       |  |              |                           | Calculée                    | trouvée | Calculé    | trouvé |
| 203                   | 113/760                                | 1,5926       | 1,388                     | 30,09                       | 30,07   | 39,4       | 36,5   |

- Spectrophotométrie infra-rouge

Le spectre infra-rouge de l'ester analysé à l'état pur est donné à la fig. 2 et les principales bandes d'absorption sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5

BANDES D'ABSORPTION I.R. DE  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

| Fréquence $\bar{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$ | Attribution des bandes   |
|--|--|
| 706                                    | Vibration d'élongation de C-Br   |
| 855                                    | Vibration d'élongation de $\text{CF}_2\text{-COO}$   |
| 1014,1124,1174                         | Vibration d'élongation asymétrique du C-F  |
| 1305                                   | Vibration d'élongation de C-O  |
| 1371                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $\text{CH}_3$   |
| 1450                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $\text{CH}_2$ et asymétrique des C-H de $\text{CH}_3$ |
| 1780                                   | Vibration d'élongation de C = O  |
| 2980                                   | Vibration d'élongation des C-H   |

- Spectrographie de masse

La structure de l'ester est confirmée par la présence des ions  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  et  $\text{BrCF}_2$ .

- Résonance magnétique nucléaire du proton

Le spectre R.M.N. de l'ester donné à la fig. 3 et dont l'interprétation est rassemblée dans le tableau 6 confirme la structure de la molécule

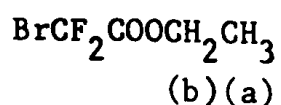


Tableau 6

ATTRIBUTION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN R.M.N.

| Déplacement Chimique ppm | allure     | Intégrale | Attribution |
|--------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1,4                      | triplet    | 150       | (a)         |
| 4,4                      | quadruplet | 102       | (b)         |

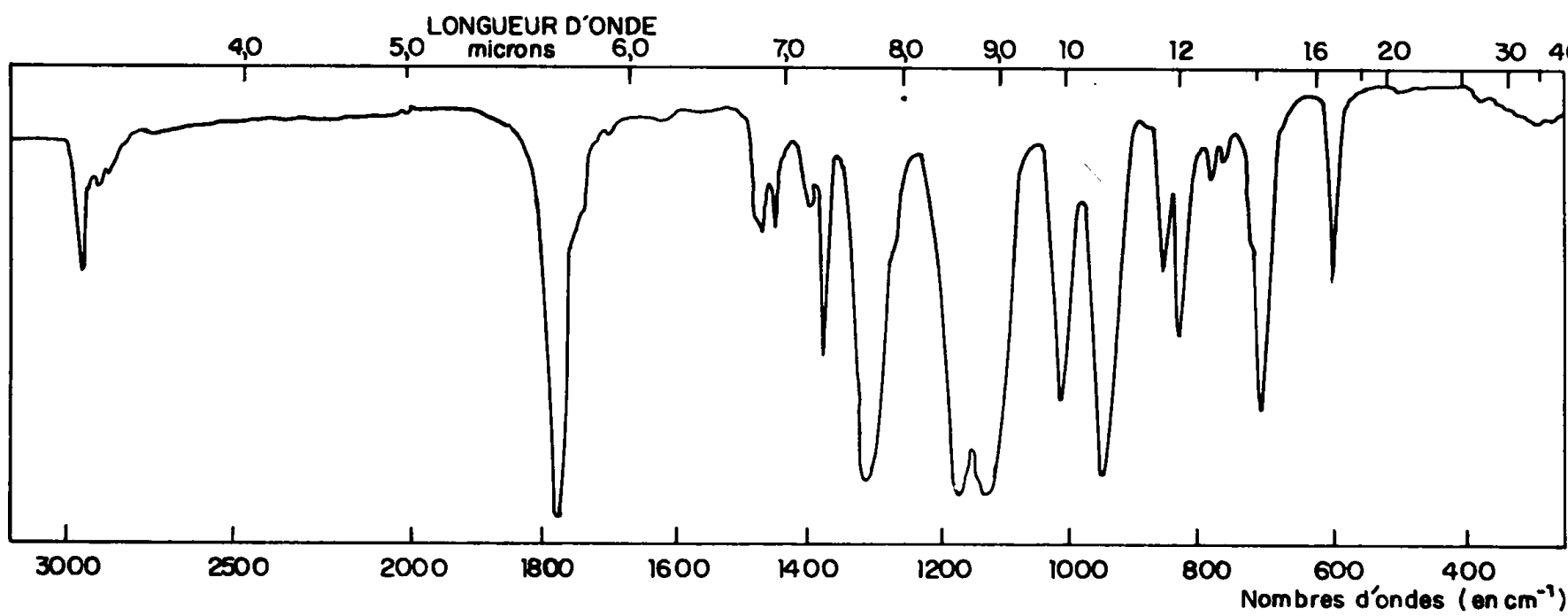


FIG. 2 SPECTRE IR DE  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  ( $3200 \rightarrow 250 \text{cm}^{-1}$ )

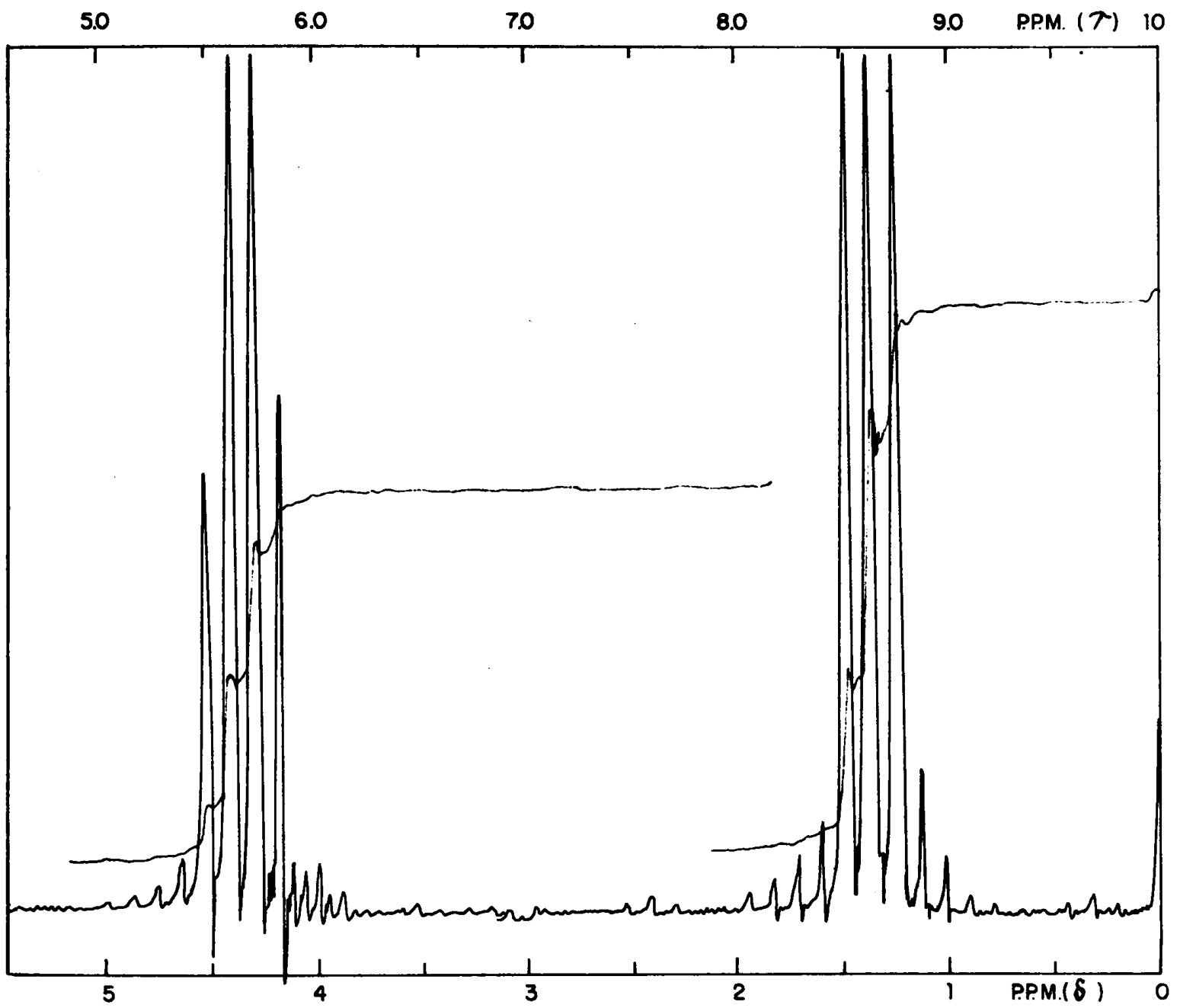


FIG. 3 SPECTRE RMN DE BR  $\text{CF}_2\text{COO C}_2\text{H}_5$

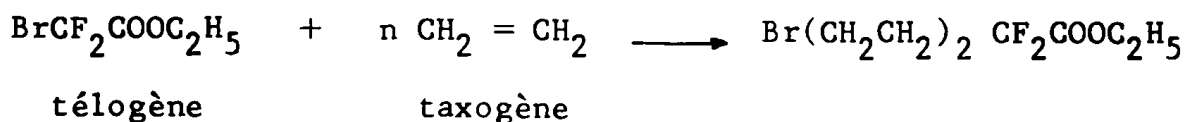
## I.23.- TELOMERISATION AVEC L'ETHYLENE

### I.231.- Principe et réalisation

La télomérisation est définie comme la réaction amorcée radicalement entre une molécule Y-Z appelée télogène et une ou plusieurs molécules d'un composé A polymérisable, nommé taxogène (42). Au cours de la réaction, le télogène se divise en deux parties qui s'attachent aux extrémités des molécules nouvellement créées. Quel que soit le promoteur radicalaire utilisé, les produits obtenus sont du type  $Y-(A)_n-Z$ , le degré de polymérisation n est faible et dans tous les cas inférieur à 200. Ce degré n augmente quand le rapport taxogène/télogène augmente et quand la quantité de promoteur diminue.

Dans notre cas, nous employons l'ester  $BrCF_2COOC_2H_5$  comme télogène et l'éthylène comme taxogène. L'initiateur est un peroxyde organique, le peroxyde de ditertiobutyle ou le peroxyde de dibenzoyle.

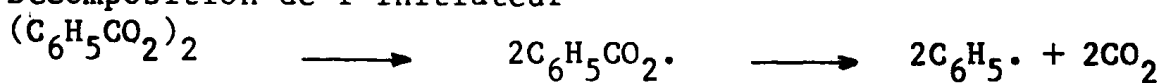
Le schéma réactionnel est le suivant :



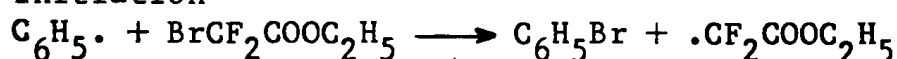
n doit être très petit, de préférence égal à 1. Pour cela, il faut une faible pression partielle d'éthylène pour avoir le rapport taxogène/télogène petit et une assez grande concentration en initiateur.

La réaction s'effectue suivant le mécanisme :

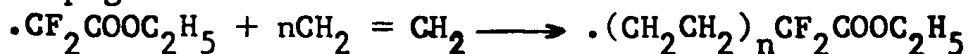
1) - Décomposition de l'initiateur



2) - Initiation

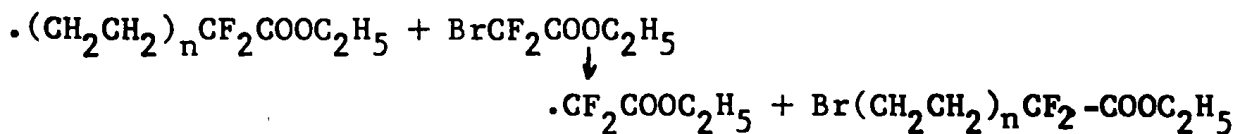


3) - Propagation

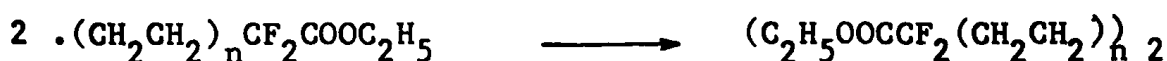


4) - Terminaison

. par transfert



. par recombinaison



D'après les résultats obtenus, la réaction de terminaison par recombinaison n'a pas lieu.

Après chaque télomérisation, le mélange réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les spectres comportent quatre pics dûs dans l'ordre de température d'ébullition croissante aux composés suivants :

$\text{BrCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (n=1) et  $\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (n=2).

Le mélange réactionnel est ensuite soumis à une distillation fractionnée, d'abord à la pression atmosphérique pour recueillir l'ester non transformé, puis sous pression réduite, permettant d'obtenir à l'état pur le télomère n = 1.

Le télogène qui n'a pas réagi peut être réutilisé dans une autre télomérisation. On peut de cette façon augmenter la quantité des télomères n = 1 et n = 2 dans le mélange soumis à la distillation sous pression réduite en recyclant le télogène après distillation à la pression atmosphérique, ce qui a été réalisé dans les deux derniers essais du tableau 7.

Les résidus de distillation, contenant essentiellement le télomère n = 2, ont été rassemblés et distillés sous pression réduite, ce qui a permis de récupérer le difluoro 2,2 bromo 6 hexanoate d'éthyle (télomère n = 2).

#### I.232.- Résultats quantitatifs

Les résultats des divers essais sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7  
TELOMERISATION AVEC L'ETHYLENE

| Initiateur                    |           | Durée de Réaction<br>h | Conversion<br>du télogène<br>% molaire | % molaire |     | g de produit<br>formé/mole<br>d'initiateur |
|-------------------------------|-----------|------------------------|--|-----------|-----|--|
| Type                          | %télogène |                        |  | n=1       | n=2 |  |
| PditB                         | 4,36      | 6,5                    | 80                                     | 85        | 15  | 3126                                       |
| -                             | -         | 7.                     | 40                                     | 86        | 14  | 1580                                       |
| -                             | 6,4       | 3.                     | 30                                     | 90        | 10  | 1050                                       |
| B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,5       | 5.                     | 45                                     | 95        | 5   | 6613                                       |
| -                             | 1,44      | 6.                     | 65                                     | 95        | 5   | 9436                                       |
| -                             | 1,69      | 5.                     | 65                                     | 90        | 10  | 9000                                       |
| -                             | 1,40      | 6.                     | 80                                     | 85        | 15  | 8637                                       |
| -                             | 2,69      | 2.                     | 85                                     | 90        | 10  | 8175                                       |

Initiateur : peroxyde de ditertiobutyle (PditB) à 130°C

peroxyde de dibenzoyle (B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à 95°C

Pression constante d'éthylène : 3,5 bar

L'emploi du PditB a été abandonné car l'eau qu'il contenait hydrolysait l'ester en acide qui inhibait ensuite la réaction. On a donc utilisé le  $\text{Bz}_2\text{O}_2$ , à température plus basse, avec de bonnes conversions (80 à 85 %) et d'excellentes sélectivités en  $n = 1$  (85 à 90 %).

I.233.- Résultats analytiques

Les analyses portent sur les télomères  $n = 1$  et  $n = 2$ .

I.2331.- Télomère  $n = 1$

Le tableau 8 rassemble les caractéristiques physiques de l'ester  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Tableau 8  
CARACTERISTIQUES DE  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

| Masse Molaire<br>M(g) | Température d'ébullition<br>°C/mmHg | Densité<br>d | Indice de Réfraction<br>n | Réfraction molaire $R_M$ |         | Dosage du Brome % |        |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------|---------------------------|--------------------------|---------|-------------------|--------|
|                       |                                     |              |                           | Calculée                 | trouvée | calculé           | trouvé |
| 231                   | 66 / 3,5                            | 1,4926       | 1,4215                    | 39,33                    | 39,29   | 34,6              | 34,5   |

- Spectrophotométrie infra-rouge

Le spectre infra-rouge de l'ester analysé à l'état pur est donné à la fig. 4 et les principales bandes d'absorption sont rassemblées dans le tableau 9.

Tableau 9  
BANDES D'ABSORPTION I.R. de  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

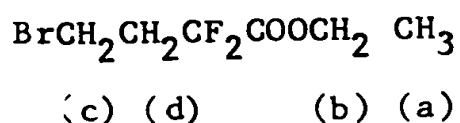
| Fréquence $\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup> | Attribution des bandes   |
|--|--|
| 620                                    | Vibration d'élongation de C-Br   |
| 852                                    | Vibration d'élongation de $\text{CF}_2\text{-COO}$   |
| 1024, 1065, 1090, 1185                 | Vibration d'élongation asymétrique du C-F  |
| 1310                                   | Vibration d'élongation de C-O  |
| 1375                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $\text{CH}_3$   |
| 1450                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $\text{CH}_2$ et asymétrique des C-H de $\text{CH}_3$ |
| 1770                                   | Vibration d'élongation de C = O  |
| 2980                                   | Vibration d'élongation des C-H   |

- Spectrographie de masse

On trouve effectivement la masse 230 correspondant au produit annoncé ainsi également que des ions de masses  $78(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)$ ,  $123(\text{CF}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$  et  $157(\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)$ .

- Résonance magnétique nucléaire du proton

Le spectre, représenté à la fig. 5, est conforme à la formule



et les déplacements chimiques sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10  
ATTRIBUTION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN R.M.N.

| Déplacement chimique (ppm) | Allure              | Attribution |
|----------------------------|---------------------|-------------|
| 1,35                       | triplet             | (a)         |
| 2,7                        | multiplet (9 raies) | (d)         |
| 3,45                       | triplet             | (c)         |
| 4,3                        | quadruplet          | (b)         |

1.2332.- Télomère n = 2

Les caractéristiques physiques du télomère n = 2, de formule  $\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  sont rassemblées dans le tableau 11.

Tableau 11  
CARACTERISTIQUES DE  $\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

| Masse Molaires M(g) | Température d'ébullition °C/mmHg | Densité d | Indice de Réfraction $n_D$ | Réfraction molaire $R_M$ |         | Dosage du Brome % |        |
|---------------------|----------------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------|---------|-------------------|--------|
|                     |                                  |           |                            | calculée                 | trouvée | calculé           | trouvé |
| 259                 | 101 / 2,5                        | 1,4055    | 1,442                      | 48,57                    | 48,75   | 30,88             | 31,86  |



- Spectrophotométrie infra-rouge

Le spectre infra-rouge de l'ester analysé à l'état pur est donné à la fig. 6 ; le tableau 12 rassemble les principales bandes d'absorption.

Tableau 12  
BANDES D'ABSORPTION I.R. de  $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

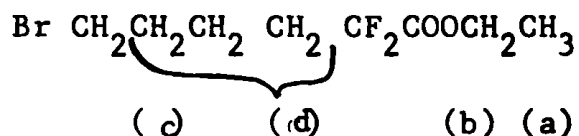
| Fréquence $\bar{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$ | Attribution des bandes   |
|--|--|
| 565                                    | Vibration d'élongation de C-Br   |
| 850                                    | Vibration d'élongation de $\text{CF}_2\text{-COO}$   |
| 1015, 1080, 1095 et 1190               | Vibration d'élongation asymétrique du C-F  |
| 1315                                   | Vibration d'élongation de C-O  |
| 1375                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $\text{CH}_2$   |
| 1450                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $\text{CH}_2$ et asymétrique des C-H de $\text{CH}_3$ |
| 1770                                   | Vibration d'élongation de C=O  |
| 2980                                   | Vibration d'élongation des C-H   |

- Spectrographie de masse

Le spectre de masse correspond à la formule proposée, les masses moléculaires trouvées étant 258 et 260 (isotopes 79 et 81 du Brome).

- Résonance magnétique nucléaire du proton

Le spectre, donné à la fig. 7, est conforme à la formule



et les déplacements chimiques sont rassemblés dans le tableau 13.

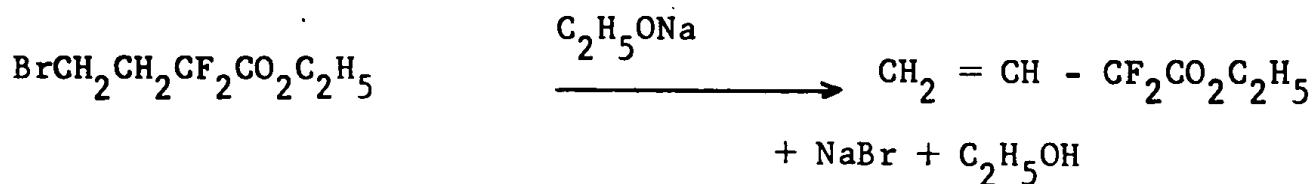
Tableau 13  
ATTRIBUTION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN R.M.N.

| Déplacement chimique (ppm) | Allure     | Attribution |
|----------------------------|------------|-------------|
| 1,3                        | triplet    | (a)         |
| 1,5 - 2,5                  | massif     | (d)         |
| 3,4                        | triplet    | (c)         |
| 4,25                       | quadruplet | (b)         |

I.24.- DESHYDROBROMATION

I.241.- Principe et réalisation

Le produit d'addition de l'éthylène, l'ester n = 1 en l'occurrence,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}$ , est déshydrohalogéné par réaction avec un alcoolate de métal alcalin, en solvant alcoolique, suivant le schéma réactionnel :

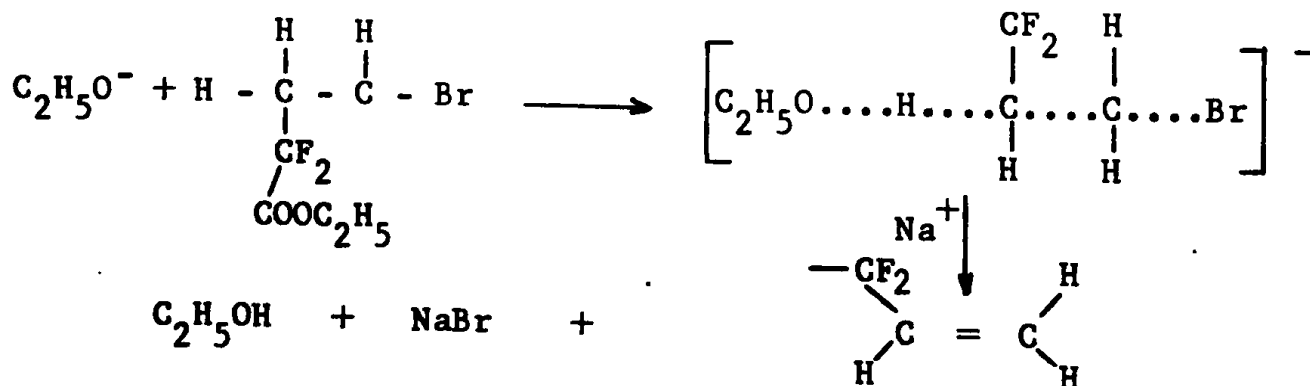


Le composé formé est le difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle.

Comme les esters réagissent avec les alcoolates par réaction de transestérification (43), dans la mise en oeuvre de la réaction, on utilise de préférence l'alcoolate de l'alcool précurseur de l'ester et le même alcool comme solvant.

La réaction est du type élimination d'ordre 2 (E2) et fait intervenir un mécanisme en deux étapes :

- 1). Départ nucléophile du proton sous l'influence de la base
- 2). Départ électrophile du brome sous l'influence de la base



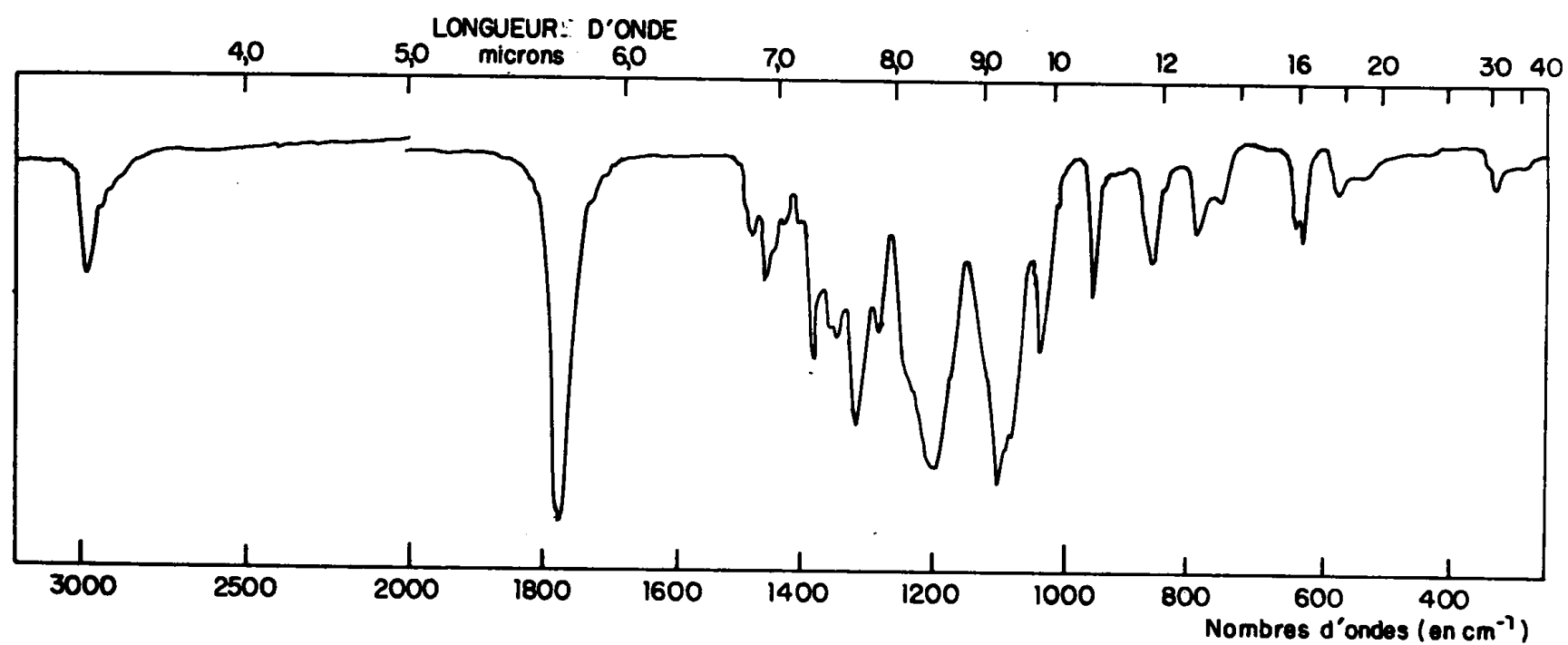


FIG. 4 SPECTRE IR de  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  ( $3200 \rightarrow 250 \text{ cm}^{-1}$ )

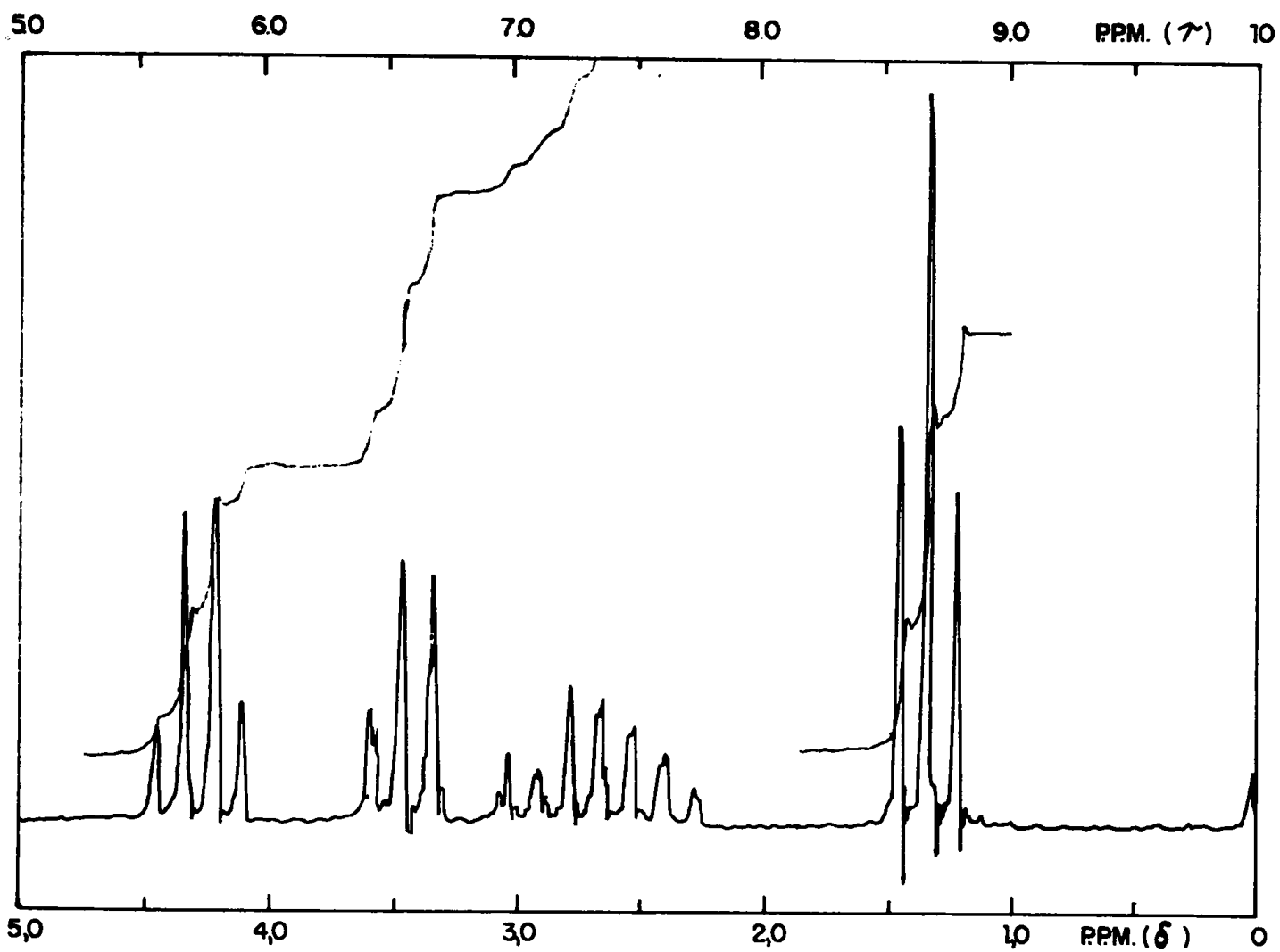


FIG. 5 SPECTRE RMN DE BR CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> COO C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>

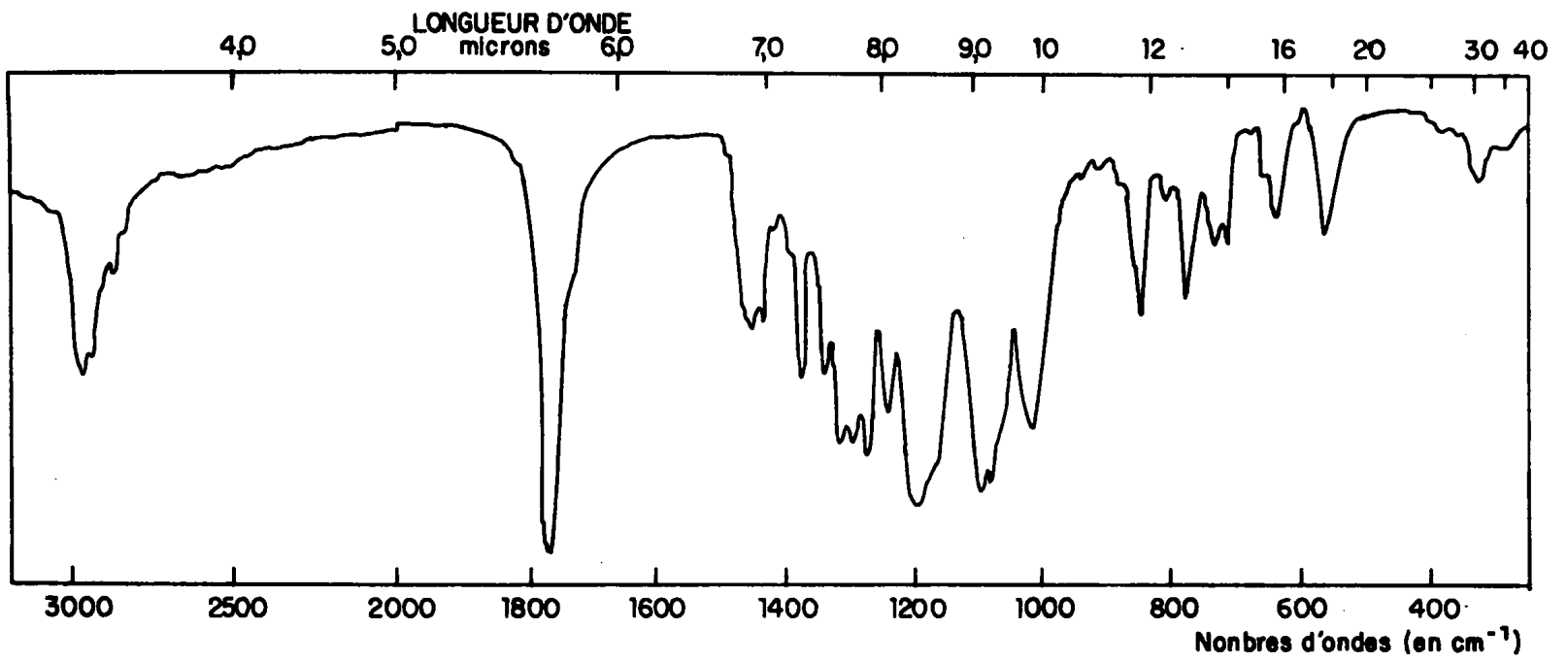


FIG. 6 SPECTRE IR DE  $\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  ( $3200 \rightarrow 250 \text{ cm}^{-1}$ )

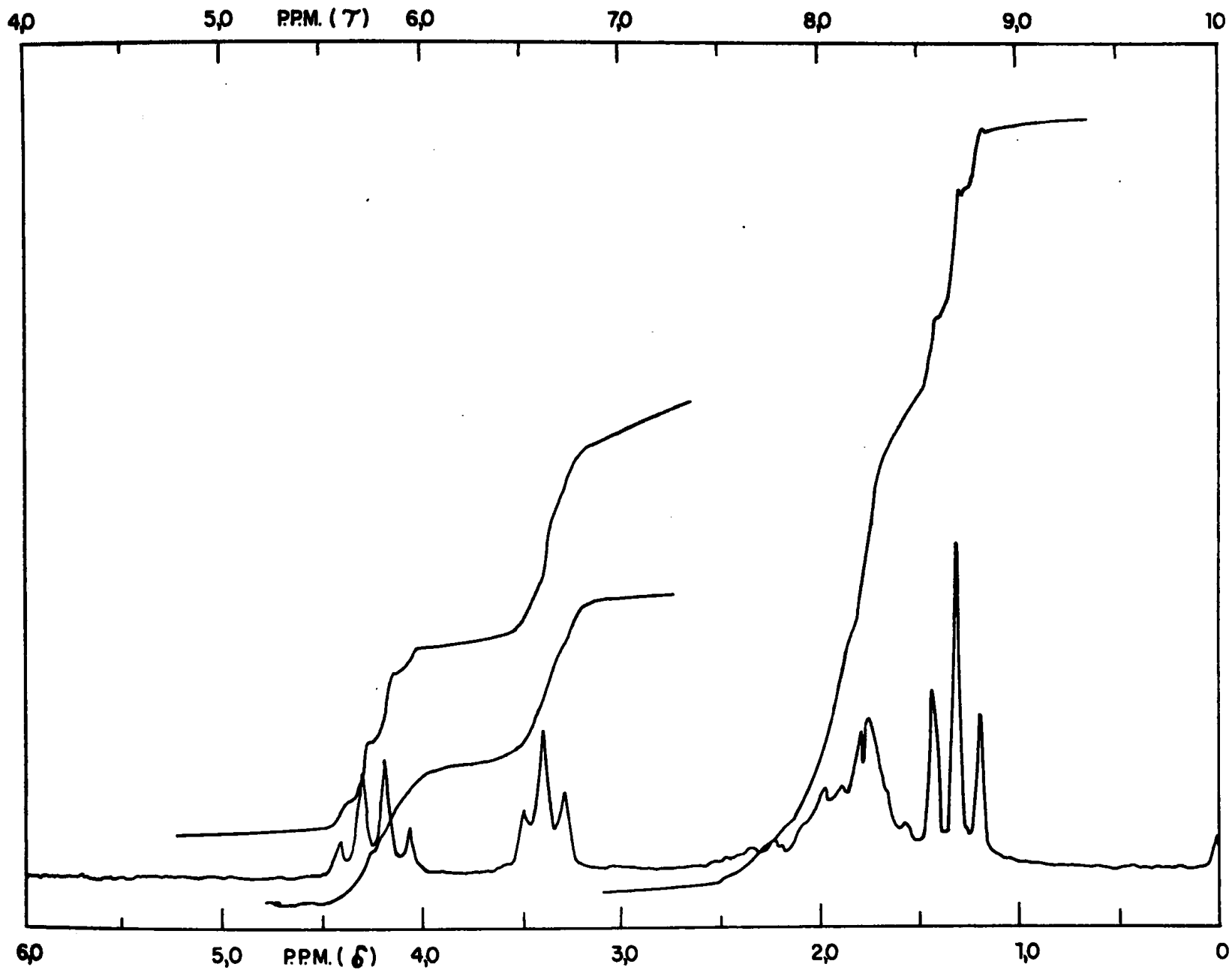


FIG.7 SPECTRE RMN DE  $\text{Br}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{COO C}_2\text{H}_5$

La présence des deux atomes de fluor sur le carbone en position  $\alpha$  de celui portant les protons active ces derniers et favorise leur attaque par la base. La réaction d'élimination d'ordre 2 a lieu préférentiellement à la réaction parasite de substitution nucléophile d'ordre 1 (SN<sub>1</sub>) qui donnerait le composé suivant : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

En fait, après réaction et distillation fractionnée (voir la partie expérimentale) on isole deux composés, dont l'un (80 à 85 % du mélange) est le monomère difluorocarboxylique et l'autre un diéther, de formule C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, déterminée par infra-rouge et résonance magnétique nucléaire. Il proviendrait donc de la décarbonylation du composé parasite issu de la substitution nucléophile d'ordre 1.

#### I.242.- Résultats quantitatifs

Les résultats, rassemblés dans le tableau 14, montrent que la conversion en difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle est élevée. Avant distillation de l'ester insaturé, elle est de l'ordre de 90 %, le complément étant le diéther.

Tableau 14  
DESHYDROBROMATION DE BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

| Ester n = 1 |       | Ester insaturé |       | Conversion<br>% |
|-------------|-------|----------------|-------|-----------------|
| g           | mole  | g              | mole  |                 |
| 90          | 0,39  | 47,3           | 0,315 | 81              |
| 100         | 0,433 | 55,2           | 0,368 | 85              |
| 110         | 0,476 | 57             | 0,380 | 80              |
| 118         | 0,51  | 61,3           | 0,408 | 80              |
| 380         | 1,64  | 210            | 1,345 | 82              |

Rapport molaire :  $\frac{C_2H_5ONa}{\text{ester}} = 1,15$

Solvant : alcool éthylique absolu

[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa] : 2,2 M.l<sup>-1</sup>

Débit d'introduction de l'ester : 100 g. h<sup>-1</sup>

Température : 20°C

I.243.- Résultats analytiques

Comme le difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle servira à la synthèse de support de complexes, en plus des analyses rassemblées dans le tableau 15 nous avons effectué une analyse élémentaire dont les résultats (tableau 16) sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Tableau 15  
CARACTERISTIQUES DE  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

| Masse Molaire<br>M(g) | Température d'ébullition<br>°C/mmHg | Densité<br>d | Indice de Réfraction<br>n | Réfraction molaire<br>$R_M$ |         |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------|---------------------------|-----------------------------|---------|
|                       |                                     |              |                           | Calculée                    | Trouvée |
| 150                   | 40,5/18                             | 1,010        | 1,3728                    | 31,10                       | 31,01   |

Tableau 16  
ANALYSE ELEMENTAIRE DE  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

|                        | % C   | % H  | % F   | % O    |
|------------------------|-------|------|-------|--------|
| Valeurs expérimentales | 47,98 | 5,39 | 25,16 | 21,47* |
| Valeurs calculées      | 48,00 | 5,33 | 25,33 | 21,33  |

\* valeur calculée par différence.

## - Spectrophotométrie infra-rouge

Le spectre, enregistré sur l'ester insaturé à l'état pur, est représenté à la fig. 8 et les principales bandes d'absorption sont rassemblées dans le tableau 17.

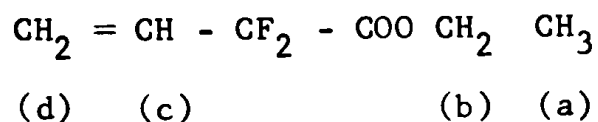


Tableau 17  
BANDES D'ABSORPTION I.R. DE  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

| Fréquence $\bar{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$ | Attribution des bandes  |
|--|---|
| 845                                    | Vibration d'élongation de $\text{CF}_2-\text{COO}$  |
| 980                                    | Vibration de déformation de C-H du = CH-  |
| 1005, 1080 et 1130                     | Vibration d'élongation asymétrique du C-F   |
| 1305                                   | Vibration d'élongation de C-O   |
| 1370                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $\text{CH}_3$  |
| 1420                                   | Vibration de déformation des C-H de = $\text{CH}_2$   |
| 1450                                   | Vibration de déformation symétrique des C-H de $-\text{CH}_2$ et asymétrique des C-H de $\text{CH}_3$ |
| 1650                                   | Vibration d'élongation de C = C   |
| 1770                                   | Vibration d'élongation de C = O   |
| 2980                                   | Vibration d'élongation des C-H  |

- Résonance magnétique nucléaire du proton

Le spectre, donné à la fig. 9, est conforme à la formule proposée



et les déplacements chimiques sont rassemblés dans le tableau 18.

Tableau 18  
ATTRIBUTION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN R.M.N.

| Déplacement chimique (ppm) | Allure               | Attribution |
|----------------------------|----------------------|-------------|
| 1,34                       | triplet              | (a)         |
| 4,3                        | quadruplet           | (b)         |
| 5,6                        | multiplet (5 raies)  | (c)         |
| 5,9                        | multiplet (10 raies) | (d)         |

- Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$

La structure du composé a également été confirmée par le spectre R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  à 15,08 MC. Ce spectre, ainsi que l'attribution des déplacements chimiques, sont représentés à la fig. 10.

### I.3.- CONCLUSION

Bien que la synthèse du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle nécessite quatre étapes, nous avons pu atteindre une conversion élevée, de l'ordre de 65 %.

La télomérisation a été principalement orientée vers la formation du composé  $n = 1$  mais nous n'avons pu éviter celle du télomère  $n = 2$ . Les conditions opératoires utilisées ont permis d'atteindre une bonne conversion du télogène (85 %) avec une sélectivité en  $n = 1$  égale à 90 % et même 95 % dans certains cas (voir le tableau 7).

Cependant la télomérisation n'est pas la seule étape limitative ; en effet la formation de produits secondaires dans les étapes (2) et (4) semble également difficile à éviter. Lors de l'hydrolyse à l'oléum, les conversions (voir le tableau 3) sont supérieures à celles signalées dans la littérature (41) .

Après chaque distillation, les réactifs non transformés sont récupérés à l'état pur et recyclés dans d'autres essais.

Cette première partie de l'étude a donc permis de définir un mode opératoire conduisant à l'obtention d'un nouveau monomère fluorocarboxylique avec de bons rendements et pureté.

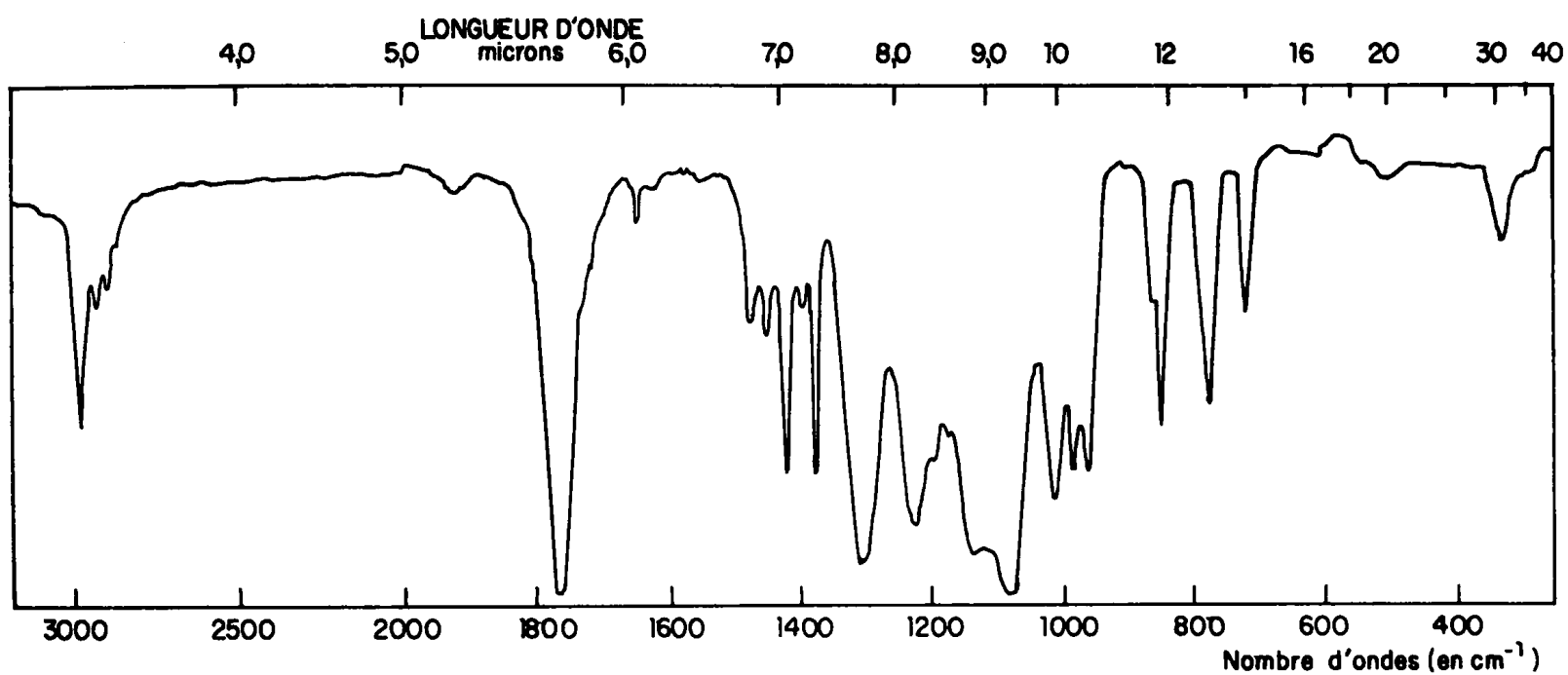


FIG. 8 SPECTRE IR DE  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (3200  $\rightarrow$  250  $\text{cm}^{-1}$ )

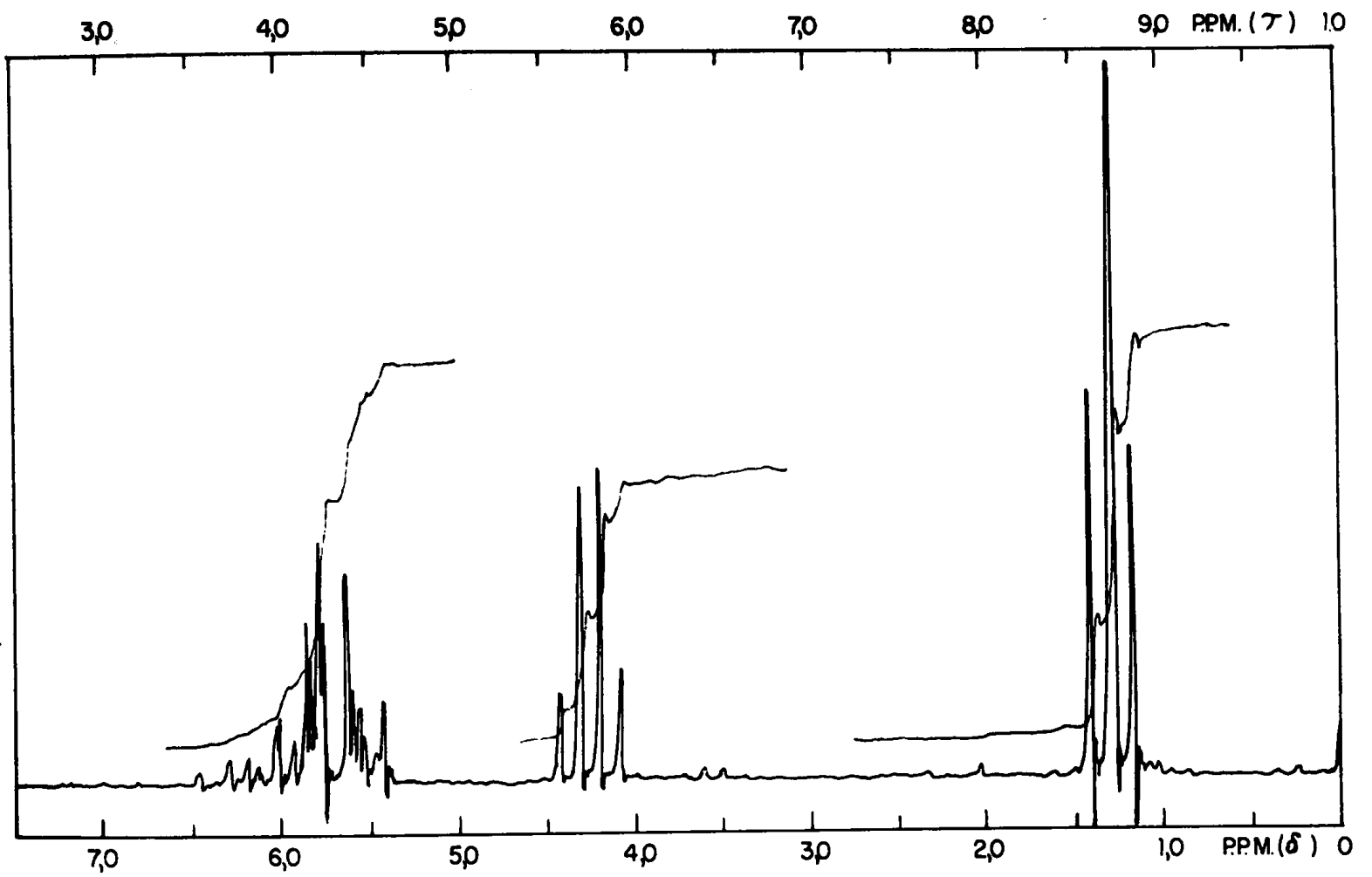


FIG.9 SPECTRE RMN DE  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CF}_2 \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

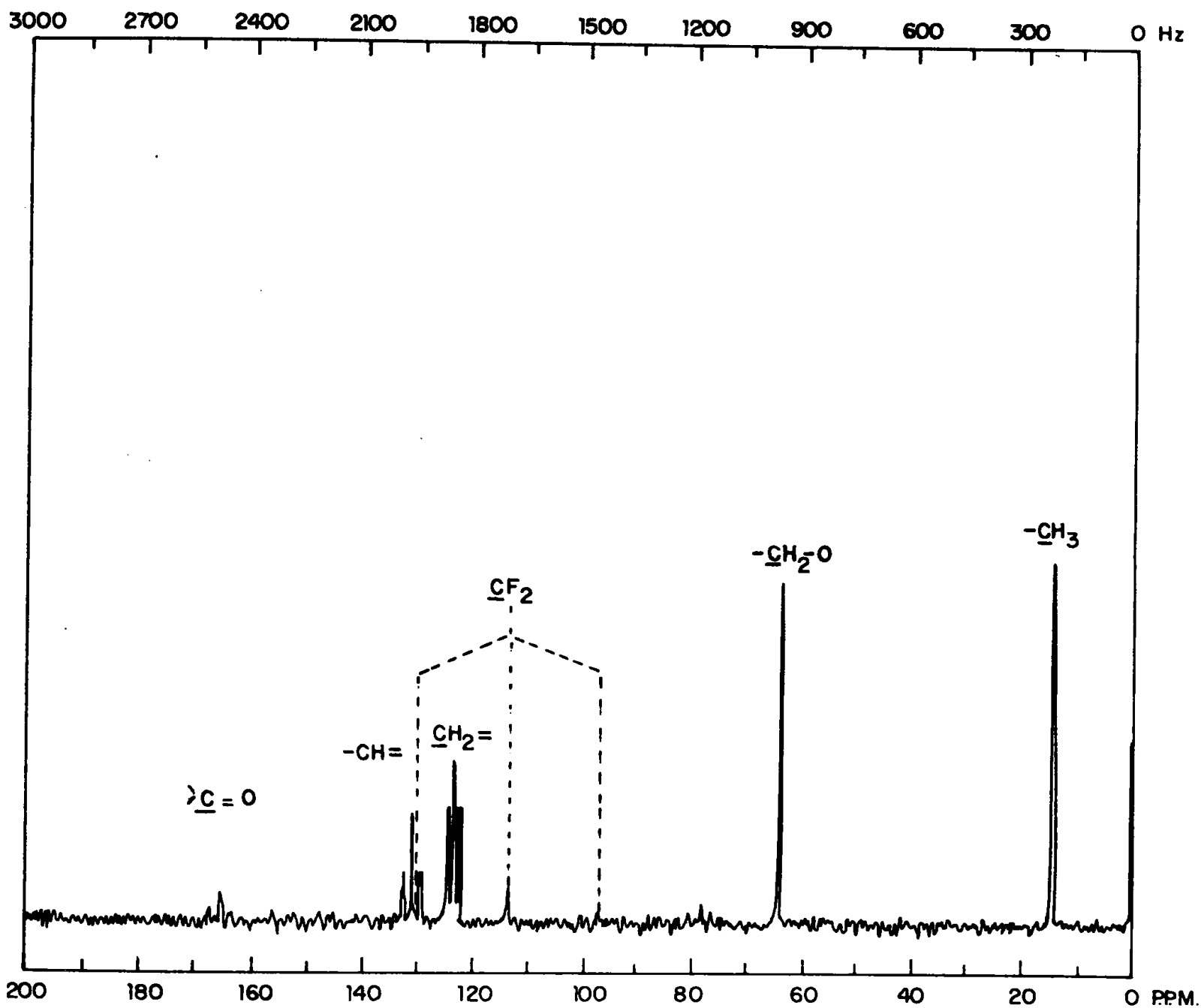
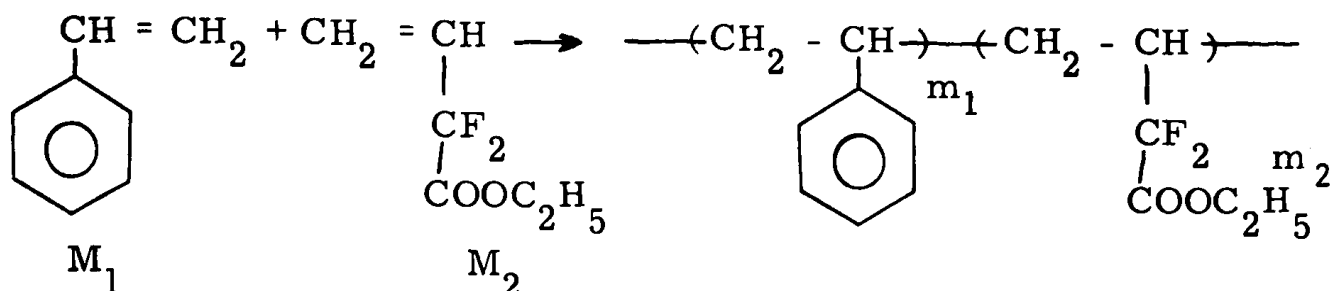


FIG. 10 SPECTRE RMN DU  $^{13}\text{C}$  DE  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

II

SYNTHESE DE POLYMERES A GROUPEMENTS  
DIFLUOROCARBOXYLIQUES

Le monomère fluorocarboxylique décrit dans la première partie de cette étude est utilisé pour la synthèse de polymères possédant des groupements latéraux difluorocarboxyliques. A cette fin, il est copolymérisé avec le styrène, pour donner des copolymères de composition suivante :



$M_1$ ,  $M_2$  et  $m_1$ ,  $m_2$  représentent les fractions molaires du styrène et du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle respectivement dans les mélanges de départ et dans les copolymères : ces dernières varient suivant les conditions de polymérisation. Ce type de copolymère, pour des valeurs de  $m_2$  égales ou inférieures à 0,40 est soluble dans les solvants du polystyrène (hydrocarbures aromatiques et certains éthers).

On peut rendre le copolymère insoluble dans ces solvants en ajoutant un troisième monomère tel que le divinylbenzène. C'est le type de terpolymère qui s'est avéré être le plus intéressant dans la suite de l'étude, pour la préparation des catalyseurs supportés.

Après avoir rappelé quelques données bibliographiques sur l'obtention de polymères possédant des fonctions carboxyliques, nous étudierons plus en détail la copolymérisation du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle avec le styrène ; puis nous envisagerons la terpolymérisation avec le divinylbenzène en vue d'obtenir des terpolymères du type "résine échangeuse d'ions". Enfin nous discuterons la transformation chimique des fonctions carboxyliques afin qu'elles puissent réagir avec des dérivés de métaux de transition.

II.1. - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

L'introduction de groupements fonctionnels appropriés dans les polymères peut être réalisée de deux manières principales : l'une est la polymérisation ou la copolymérisation de monomères contenant déjà la fonction désirée, l'autre est l'implantation des groupements fonctionnels par transformation chimique d'un polymère préexistant (4).

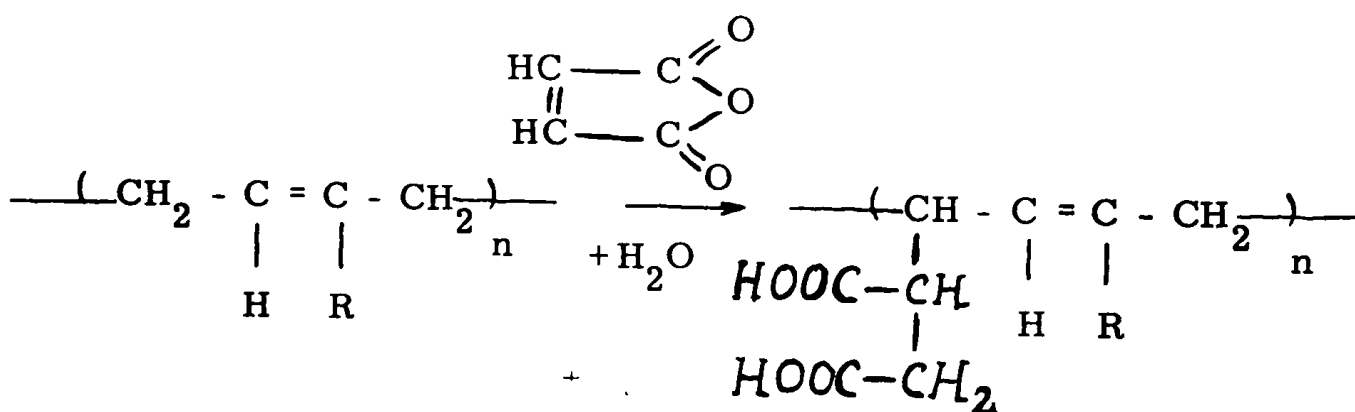
Dans le cas de la synthèse de polymères comportant des fonctions carboxyliques, les deux méthodes ont été employées, alors que les polymères à groupements fluorocarboxyliques sont préparés essentiellement par la première méthode.

En général les fonctions carboxyliques d'un polymère peuvent subir des transformations chimiques ultérieures, comme dans le cas des molécules simples.

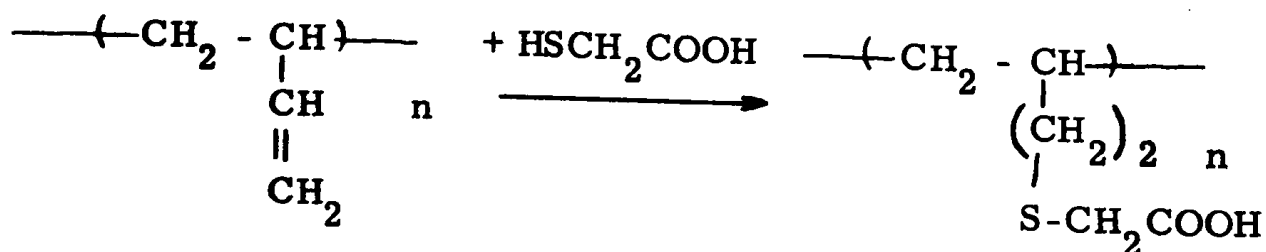
## II. 11. - POLYMERES A FONCTIONS CARBOXYLIQUES

La polymérisation radicalaire des acides acrylique et méthacrylique ou de leurs dérivés (45) conduit à des polymères comportant des fonctions carboxyliques. Si l'on veut espacer les fonctions, on peut copolymériser ces monomères avec d'autres composés à insaturation oléfinique, tels que le styrène et l'éthylène. Dans ce cas, il est possible de contrôler la quantité des groupements carboxyliques dans les chaînes de copolymère. D'autres monomères carboxyliques comme l'anhydride maléique ou l'acide cinnamique peuvent également copolymériser avec le styrène pour donner des copolymères à fonctions carboxyliques.

On peut également envisager la transformation chimique d'une chaîne polymérique préformée ; par exemple, des réactions initiées thermiquement ou radicalairement permettent de greffer de l'anhydride maléique sur du polyisoprène ou du polybutadiène (46), (47). Il en résulte des polymères à fonctions anhydride qui, après hydrolyse, donnent chacune deux groupements carboxyliques voisins selon le schéma :



Si l'on veut espacer davantage les groupements carboxyliques, on peut utiliser l'addition d'acide thioglycolique (47), (48) sur un polydiène :



On peut encore citer d'autres voies pour obtenir des polymères à fonctions carboxyliques, telles que l'addition du mélange  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  sur les doubles liaisons vinyliques du polybutadiène 1,2 (49) ou la carboxylation du polybutadiène 1,4 par l'acide acétique, en présence d'oxygène et d'octoate de Cobalt (50).

Une application importante des polymères à fonctions carboxyliques est leur utilisation comme résines échangeuses de cations, type faible. Ce sont des polymères réticulés, donc insolubles dans tous les solvants. Ils sont obtenus soit par copolymérisation en suspension dans l'eau de mélanges d'acides acrylique ou méthacrylique ou de leurs dérivés avec du divinylbenzène (51), (52), soit par fonctionnalisation de polymères préexistants, essentiellement des copolymères styrène-divinylbenzène (53), (54).

## II.12. - POLYMERES A FONCTIONS FLUOROCARBOXYLIQUES

Ce type de polymères est essentiellement préparé à partir de monomères perfluorocarboxyliques (16), (25), (55), (56) ou hydrofluorocarboxyliques (38). Ces monomères sont homopolymérisés ou copolymérisés avec des monomères fluorés, comme le tétrafluoroéthylène ou hydrocarbonés, comme l'éthylène et le styrène. L'avantage d'un monomère hydrofluorocarboxylique réside dans une plus grande réactivité en polymérisation de la double liaison hydrocarbonée par rapport à celle d'une double liaison fluorocarbonée. C'est une des raisons justifiant le choix du monomère hydrofluorocarboxylique synthétisé au cours de cette étude.

## II.13. - TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DES FONCTIONS CARBOXYLIQUES

Les transformations chimiques sur des polymères mettent en jeu des mécanismes identiques à ceux des réactions sur des composés identiques de bas poids moléculaire. Mais ces réactions ont lieu dans des systèmes où l'effet stérique est fortement prononcé, où l'interaction entre les groupes fonctionnels est favorisée et où les effets structuraux peuvent dépendre du degré de conversion (57).

Ainsi les fonctions carboxyliques des polymères peuvent-elles être hydrolysées - passage de la forme ester à la forme acide - (58), (59), (60), estérifiées, amidifiées, réduites.

Contrairement à l'hydrolyse acide, l'hydrolyse basique, ou saponification, dont le mécanisme met en jeu un puissant agent nucléophile  $\text{OH}^-$  apparaît être une réaction irréversible (61). Elle est donc plus appropriée que l'hydrolyse acide pour transformer les fonctions ester en fonctions acide, le passage de la forme sel à la forme acide carboxylique étant quantitative par déplacement du sel par un acide minéral plus fort que l'acide organique.



II. 2. - ETUDE DE LA COPOLYMERISATION DU  
DIFLUORO 2,2 BUTENE 3 OATE D'ETHYLE AVEC LE STYRENE

II. 21. - PRINCIPE ET REALISATION

Les copolymérisations sont conduites en solution dans des solvants aromatiques en présence de générateurs de radicaux libres comme initiateurs. Après la réaction, le copolymère est récupéré soit par précipitation du mélange réactionnel dans le méthanol, filtration, lavage et séchage sous vide à 60°C, soit par évaporation du solvant et des monomères résiduels. La teneur en fonctions fluorocarboxyliques est déterminée par spectrophotométrie infra-rouge et par analyse élémentaire (voir la partie expérimentale). La masse moléculaire moyenne en nombre,  $\overline{M}_n$ , est déterminée par tonométrie sur des solutions benzéniques de copolymères.

Après quelques essais de copolymérisation à des taux de conversion élevés (tableau 19), nous avons déterminé les rapports de réactivité des comonomères pour des taux de conversion plus faibles (généralement inférieurs à 15 %).

Nous appelons  $[M_1]$  et  $[M_2]$  les concentrations du styrène et du monomère fluorocarboxylique,  $M_1$ ,  $M_2$  et  $m_1$ ,  $m_2$  les fractions molaires des comonomères précités respectivement dans le mélange à polymériser et dans le copolymère .

Tableau 19

RESULTATS DE COPOLYMERISATION

| $[M_1]$<br>M. L <sup>-1</sup> | $M_1$ | $[M_2]$<br>M. L <sup>-1</sup> | $M_2$ | I<br>Type                      | T<br>°C | t<br>h | Conver-<br>sion<br>%poids | $m_2$ | $\overline{M}_n$ | Nombre moyen<br>de motifs $M_2$<br>par chaîne |
|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|--------------------------------|---------|--------|---------------------------|-------|------------------|---|
| 0,95                          | 0,65  | 0,5                           | 0,35  | B <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 80      | 20     | 66                        | 0,086 | 3700             | 2,94  |
| 6,5                           | 0,78  | 1,8                           | 0,22  | PditB                          | 130     | 10     | 72                        | 0,066 | 5500             | 3,40  |

Solvant : toluène

Initiateur (I) à 1 % en poids par rapport aux deux monomères.

Il apparaît, d'après ces premiers résultats, que la réactivité du monomère fluorocarboxylique est beaucoup plus faible que celle du styrène. En effet, bien que les taux de conversion soient élevés, la fraction molaire  $m_2$  est faible vis à vis de la fraction molaire  $M_2$  dans le mélange des comonomères. De plus, la masse moléculaire moyenne

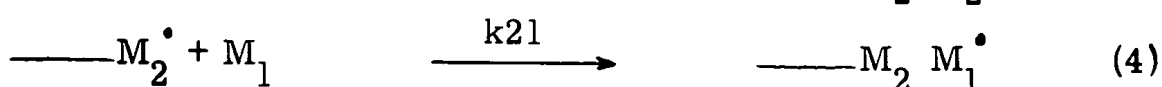
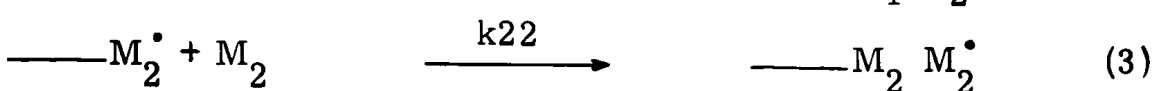
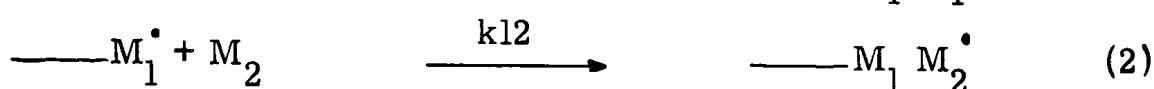
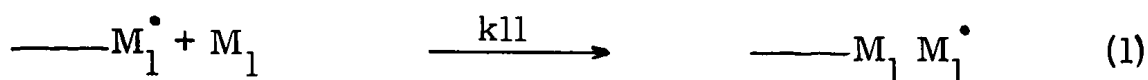
en nombre,  $\overline{M}_n$ , diminue quand  $m_2$  augmente. Ceci semblerait indiquer que l'insertion du comonomère fluorocarboxylique entraîne des réactions de transfert de chaîne. Cependant, comme nous le verrons ultérieurement, cette insertion ne s'effectue pas exclusivement à l'extrémité des chaînes.

La détermination des rapports de réactivité va nous permettre de confirmer ces observations.

## II. 22. - RAPPORTS DE REACTIVITE

### II. 221. - Généralités

La composition globale du copolymère et l'enchaînement des motifs dans la chaîne sont déterminés essentiellement par les vitesses respectives d'addition des monomères sur les centres actifs. Lorsque deux monomères sont mis à copolymériser, ils le font selon les équations :



En première approximation, on peut ne considérer que l'intervention du motif terminal et négliger de ce fait l'effet pénultième. L'équation donnant le rapport des quantités des deux monomères  $\frac{dM_1}{dM_2}$  dans le copolymère formé, quand le rapport des concentrations

des monomères non polymérisés est  $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ , est :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

dans laquelle

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$r_1$  et  $r_2$  sont appelés "rapports de réactivité" des monomères et sont en fait la mesure de la préférence d'un centre actif pour l'addition d'un monomère de son type ou de l'autre type.

Au début de la copolymérisation, tant que le taux de conversion est faible, les fractions molaires  $m_1$  et  $m_2$  dans le copolymère sont

liées par la relation :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\frac{[M_1]_{t+1}}{[M_2]_{t+1}}}{\frac{[M_2]_0}{[M_1]_0}} \quad (6)$$

L'indice 0 indiquant les concentrations au temps  $t = 0$ . L'exploitation de cette méthode constitue la méthode dite "différentielle". L'équation (6) peut s'écrire sous la forme d'une équation linéaire :

$$\text{avec } \begin{aligned} X &= r_1 Y - r_2 \\ f &= \frac{m_1}{m_2} \quad \text{et } F = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} \end{aligned} \quad (7)$$

$$X = F \left( 1 - \frac{1}{f} \right)$$

$$Y = \frac{F^2}{f}$$

Chaque ensemble de valeurs  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $[M_1]_0$  et  $[M_2]_0$  permet de tracer un point (X, Y). Par les points (X, Y) passe une droite dont la pente donne  $r_1$  et l'ordonnée à l'origine  $r_2$ .

On admet que l'équation (7) est utilisable tant que le taux de conversion est inférieur à 10 %, ce que nous nous sommes efforcés d'obtenir.

II.222. - Détermination expérimentale

Les résultats permettant d'accéder à la détermination des rapports de réactivité sont rassemblés dans le tableau 20.

Tableau 20

COPOLYMERISATION A FAIBLES TAUX DE CONVERSION

| Temps<br>h | Conver-<br>sion<br>% poids | $\frac{[M_1]_{0-F}}{[M_2]_0}$ | $m_2$ | $\frac{m_1=f}{m_2}$ | $F(1-\frac{1}{f})$ | $\frac{F^2}{f}$ | $\bar{M}_n$ | Nombre moyen<br>de motifs $M_2$<br>par chaîne |
|------------|----------------------------|-------------------------------|-------|---------------------|--------------------|-----------------|-------------|---|
| 4,2        | 13,2                       | 10,88                         | 0,054 | 17,5                | 10,26              | 6,76            | 2300        | 1,20  |
| 4,5        | 12,2                       | 4,94                          | 0,09  | 10,1                | 4,45               | 2,40            | 1600        | 1,33  |
| 6          | 10,8                       | 1,97                          | 0,112 | 7,93                | 1,72               | 0,49            | 1300        | 1,35  |
| 8,5        | 9,9                        | 0,98                          | 0,136 | 6,35                | 0,83               | 0,15            | 1200        | 1,48  |
| 15         | 7,5                        | 0,48                          | 0,154 | 5,50                | 0,33               | 0,042           | 1250        | 1,70  |
| 21         | 7,4                        | 0,32                          | 0,184 | 4,43                | 0,25               | 0,023           | 1050        | 1,73  |
| 30         | 5,2                        | 0,19                          | 0,24  | 3,2                 | 0,13               | 0,011           | 1050        | 2,20  |
| 48         | 4,1                        | 0,08                          | 0,42  | 1,4                 | 0,022              | 0,046           | 1000        | 3,40  |

Solvant : toluène

$$[M_1 + M_2]_0 : 1,45 \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$B \cdot \frac{3}{2} O_2 : 7,25 \cdot 10^{-3} \text{ M soit } 0,5 \% \text{ molaire par rapport aux deux monomères.}$$

$$T : 70^\circ\text{C}$$

Ces résultats permettent de tracer la courbe, donnée à la fig. 11, représentant la fraction molaire  $m_2$  dans les copolymères en fonction de la fraction molaire  $M_2$  dans les mélanges de monomères.

L'allure de cette courbe montre que la fraction molaire  $m_2$  croît très faiblement avec  $M_2$ . Le rapport de réactivité  $r_2$  est donc plus petit que  $r_1$  ;

de plus, comme la courbe ne coupe pas la première bissectrice, d'équation  $m_2 = M_2$ , nous sommes dans le cas où l'un des rapports de réactivité, en l'occurrence  $r_2$ , est inférieur à 1, l'autre,  $r_1$ , étant supérieur à 1.

Ces premiers résultats sont confirmés par la détermination graphique de  $r_1$  et  $r_2$  suivant l'équation (7) représentée à la fig. 12.

Les valeurs trouvées sont :

$$\begin{aligned} r_1 &= 13 \\ r_2 &= 0,03 \end{aligned}$$

D'autre part, on remarque que les vitesses de copolymérisation, à concentration égale en monomères et en initiateur, ainsi que les masses moléculaires  $\overline{M}_n$  décroissent quand  $M_2$  augmente.

L'ensemble des résultats indique que le monomère carboxylique  $M_2$  copolymérise difficilement.

$$\begin{aligned} r_1 &\gg 1 && \text{donc } k_{11} \gg k_{12} \\ \text{et } r_2 &\ll 1 && \text{donc } k_{22} \ll k_{21} \end{aligned}$$

D'après les équations (1) à (4), les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  indiquent qu'un radical  $\text{---}M_1^\bullet$  a plus tendance à additionner un molécule  $M_1$  qu'un molécule  $M_2$  et inversement un radical  $\text{---}M_2^\bullet$  aura plus d'affinité pour  $M_1$  que pour  $M_2$ .

La probabilité d'avoir des motifs  $\text{---}M_2 M_2\text{---}$  est donc très faible et par conséquent, bien que la distribution soit statistique, le monomère  $M_2$  aura plus tendance à être bien réparti et séparé au sein des chaînes, ce qui constitue un facteur favorable pour la suite de l'étude ; en effet on peut penser que l'accessibilité des fonctions fluorocarboxyliques sera d'autant plus grande que les groupements seront bien répartis dans les chaînes des copolymères.

Les valeurs de  $m_2$ , et de  $\overline{M}_n$  du tableau 20 semblent indiquer que dans les copolymérisations où  $m_2$  est inférieur à 0,15, le monomère  $M_2$  n'est inséré qu'à l'extrémité des chaînes. En effet, le nombre moyen de motifs  $M_2$  par chaîne n'est qu'un peu supérieur à l'unité. Mais par contre, quand  $M_2$  est supérieur à 0,75 (fig. 11 et tableau 20) ou quand la conversion est plus élevée (tableau 19), le nombre moyen de motifs  $M_2$  par chaîne

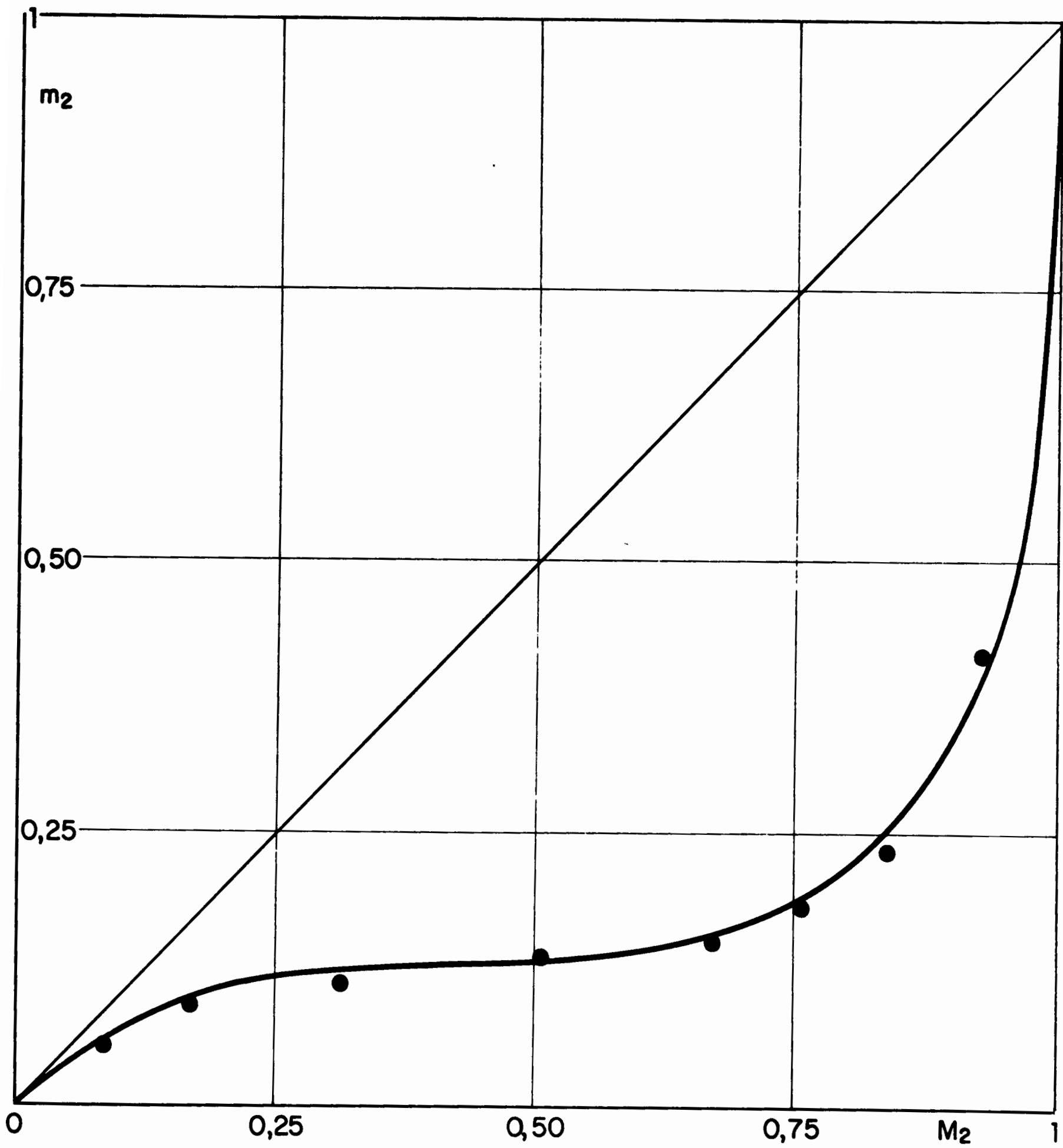


Fig.11.  $m_2$  EN FONCTION DE  $M_2$

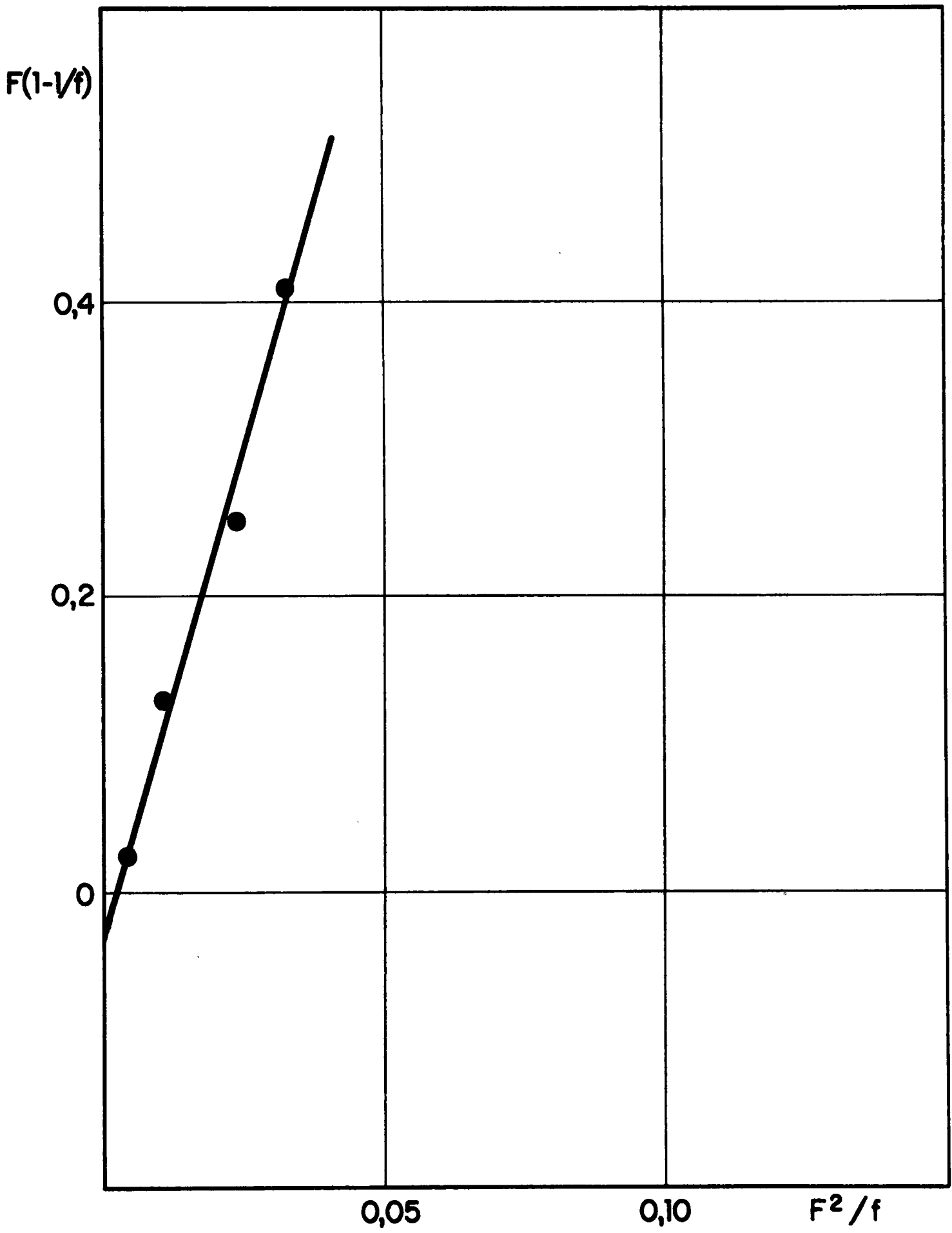


Fig.12. DETERMINATION GRAPHIQUE DES RAPPORTS DE REACTIVITE

devient supérieur à 2. Ceci semble indiquer que dans ces cas, le monomère fluorocarboxylique ne s'insère dans les chaînes pas seulement lors des réactions de transfert. Ces résultats confirment que le rapport de réactivité  $r_2$  n'est pas égal à 0.

En faisant intervenir des considérations de polarité et de réactivité, on peut établir la signification théorique des rapports de réactivité en la reliant à la structure des monomères et des radicaux.

La polarité d'une double liaison est déterminée par la structure des substituants, un substituant électro attractif polarisant positivement la double liaison, un substituant électrorépulsif la polarisant négativement. Dans le cas d'un radical, le sens général de la polarisation sera la même que pour le même monomère. Le caractère polaire d'un radical ou du monomère correspondant sera représenté par la valeur  $e$ .

L'influence de la résonance (caractérisée par la valeur  $Q$ ) est par contre essentielle sur la réactivité des monomères et des radicaux. La réactivité spécifique d'un monomère est en effet déterminée par l'effet de résonance : si le radical résultant de l'addition d'un monomère sur le radical initial est fortement stabilisé par résonance (par exemple, par suite de la présence d'un substituant aromatique), ce monomère aura une forte tendance à s'ajouter au radical initial. On dira que c'est un monomère très réactif, pour lequel  $Q$  est très grand.

Les rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  ont pour valeur

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2))$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1))$$

$$r_1 \cdot r_2 = \exp(-(e_1 - e_2)^2)$$

Les indices 1 et 2 sont attribués respectivement au styrène et au difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle.

$$r_1 = 13$$

$$r_2 = 0,03$$

$$\text{et } e_1 = -0,80$$

$$Q_1 = 1,00$$

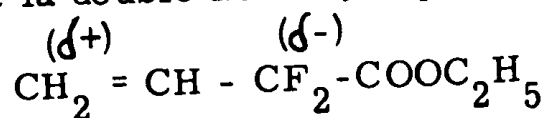
On peut déterminer les valeurs  $e_2$  et  $Q_2$

$$e_2 = 0,17$$

$$Q_2 = 0,16$$



La valeur positive de  $e_2$ , égale à 0,17, s'interprète comme un retrait d'électron de la double liaison, représenté schématiquement par



Ce phénomène peut être expliqué par l'effet attracteur des deux atomes de Fluor sur le carbone en  $\alpha$  de la double liaison.

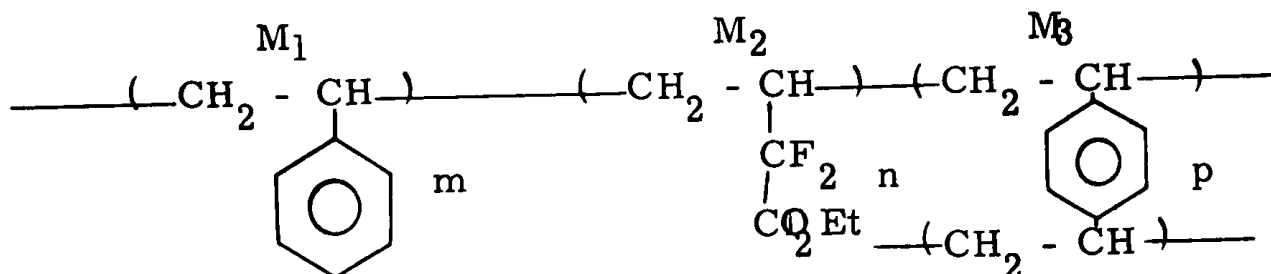
L'orientation inverse de la double liaison du styrène permet donc la copolymérisation, mais comme la réactivité  $Q_2$  du monomère  $M_2$ , égale à 0,16, est inférieure à celle du styrène, égale à 1,00, un radical d'une chaîne en croissance aura plus tendance à additionner le styrène, pour être plus stabilisé par résonance.

## II.3. - ETUDE DE LA TERPOLYMERISATION

### II.31. - GENERALITES

La terpolymérisation est effectuée à partir d'un mélange de trois monomères dont un, l'agent réticulant, possède deux insaturations éthyléniques polymérisables, tel que le divinylbenzène.

Le terpolymère a la composition suivante :



La quantité de divinylbenzène  $p$ , est réglée de telle façon que le terpolymère insoluble dans des solvants organiques puisse encore y gonfler.

Les terpolymérisations sont conduites de deux façons différentes : dans le toluène et en suspension dans l'eau.

Le dosage des fonctions ester par spectrophotométrie infra-rouge n'est plus possible, car les terpolymères sont insolubles dans le sulfure de carbone ; il est alors effectué soit par analyse élémentaire (voir la partie expérimentale), soit par saponification lors de l'hydrolyse basique.

### II.32. - TERPOLYMERISATION DANS LE TOLUENE

#### II.321. - Principe

Les terpolymérisations sont effectuées dans le toluène, en présence

de peroxyde de ditertiobutyle à 130°C. Après refroidissement, le terpolymère est rétracté dans l'éther de pétrole, remis à gonfler dans le benzène, de nouveau rétracté et séché sous vide à 60°C. Ces opérations permettent de débarrasser le terpolymère des solvants et monomères résiduels.

## II. 322. - Résultats expérimentaux

Le tableau 21 rassemble les principaux résultats des terpolymérisations effectuées dans le toluène.

Tableau 21

### TERPOLYMERISATIONS DANS LE TOLUENE

| $\overline{[M_1]}$<br>M. L <sup>-1</sup> | $\overline{[M_2]}$<br>M. L <sup>-1</sup> | M <sub>3</sub><br>% poids | M <sub>2</sub> | Conver-<br>sion<br>% poids | Mole d'ester<br>par g de terpoly-<br>mère<br>x 10 <sup>3</sup> |
|--|--|---------------------------|----------------|----------------------------|--|
| 2,3                                      | 0,5                                      | 10                        | 0,19           | 55                         | 0,25   |
| 2,2                                      | 0,5                                      | 10                        | 0,20           | 83                         | 0,35   |
| 1,60                                     | 0,4                                      | 8                         | 0,18           | 70                         | 0,28   |
| 1,60                                     | 0,27                                     | 10                        | 0,145          | 75                         | 0,33   |

Initiateur : PditB à 1 % en poids par rapport aux trois monomères

Durée de réaction : 6 heures

Le dosage a été effectué par saponification des fonctions ester. Les terpolymères se présentent en morceaux irréguliers, de taille et de forme non définies.

Les teneurs en groupements fluorocarboxyliques restent néanmoins assez faibles et du même ordre de grandeur que celles des copolymères obtenus à des conversions élevées (tableau 19).

Comme le monomère fluorocarboxylique comporte une partie hydrophile -  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  - OEt et une partie hydrophobe CH<sub>2</sub> = CH-CF<sub>2</sub> -, nous avons

essayé d'utiliser cette caractéristique lors des terpolymérisations suivantes, effectuées en suspension dans l'eau. En effet, lors de la formation des "perles", les fonctions carboxyliques auront tendance à s'orienter vers l'extérieur des perles.

## II. 33. - TERPOLYMERISATION EN SUSPENSION DANS L'EAU

### II. 331. - Principe

Si l'on agite énergiquement un mélange des trois monomères  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  dans l'eau en présence d'un agent stabilisant, tel que l'alcool polyvinylique, qui empêche les gouttelettes de se réunir, il se forme une suspension qui se maintient tant que l'agitation persiste. Les gouttelettes, dont le diamètre peut varier de 0,1 à 5 mm (suivant la forme du récipient, la vitesse d'agitation, la quantité d'agent stabilisant, la concentration en monomères), ne s'agglomèrent pas et se transforment progressivement en "perles" de polymères. La polymérisation est amorcée par des générateurs de radicaux libres solubles dans le mélange des monomères. Chaque particule se comporte comme un système isolé dans lequel se produit une polymérisation en masse. A la fin de chaque terpolymérisation, les "perles" sont filtrées, lavées à l'eau, mises à gonfler dans le benzène, rétractées dans l'alcool méthylique et séchées sous vide à 60°C.

### II. 332. - Résultats expérimentaux

Le tableau 22 rassemble les principaux résultats des terpolymérisations effectuées en suspension dans l'eau.

Tableau 22

#### TERPOLYMERISATIONS EN SUSPENSION DANS L'EAU

| Nombre de moles de $M_1$ | Nombre de moles de $M_2$ | $M_3$<br>% poids | $M_2$<br>fraction molaire | Eau<br>ml | Conversion<br>% poids | Mole d'ester par g de terpolymère $\times 10^3$ |      |
|--------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------|-----------|-----------------------|---|------|
|                          |                          |                  |                           |           |                       | (a)   | (b)  |
| 0,131                    | 0,022                    | 4,1              | 0,135                     | 70        | 75                    | 0,26  | 0,25 |
| 0,175                    | 0,11                     | 5,25             | 0,35                      | 175       | 59                    | 0,55  | 0,52 |
| 0,22                     | 0,073                    | 5,35             | 0,23                      | 150       | 75                    | 0,37  | 0,36 |
| 0,26                     | "                        | 5,35             | 0,20                      | 150       | 79                    | 0,34  | 0,32 |
| "                        | "                        | 3,7              | 0,207                     | 140       | 77                    | 0,33  | 0,32 |
| "                        | "                        | 3                | 0,21                      | 160       | 77                    | 0,36  | 0,36 |

(a) : déterminé par analyse élémentaire

(b) : déterminé par saponification

Initiateur :  $B_z_2O_2$  à 1 % en poids par rapport aux trois monomères  
Stabilisant : alcool polyvinylique à 0,2 % en poids par rapport à l'eau  
T : 95°C  
Durée de polymérisation : 6 heures  
Vitesse d'agitation : 400 tours.  $mn^{-1}$

Pour des fractions molaires  $M_2$  égales ou inférieures à 0,23, la conversion et la quantité d'ester par gramme de terpolymère restent à peu près constante. Quand la fraction molaire augmente ( $M_2$  égal à 0,35), la conversion diminue mais par contre la quantité d'ester par gramme augmente. Ceci indique que le monomère fluorocarboxylique a tendance non seulement à terminer la croissance des chaînes, mais à ralentir la terpolymérisation quand il est en grande quantité.

Pour l'utilisation ultérieure des terpolymères, une fraction molaire  $M_2$  de l'ordre de 0,20 dans le mélange à terpolymériser est suffisante pour que la teneur en fonctions fluorocarboxyliques soit de 0,3 à 0,4  $mM.g^{-1}$ .

Le monomère fluorocarboxylique n'ayant pas participé à la terpolymérisation peut être récupéré. A cet effet, le milieu de polymérisation, après récupération des perles par filtration, est additionné de soude caustique qui transforme le monomère en sel sodique. Ce dernier, après addition d'acide sulfurique, se transforme en acide carboxylique qui est extrait par l'éther diéthylique du milieu aqueux. Cet acide, après isolement, peut ensuite être estérifié par l'alcool éthylique ou utilisé tel quel.

## II.333. - Caractéristiques physiques des perles

Les terpolymères issus de la polymérisation en suspension dans l'eau se présentent sous forme de "perles" blanches, identiques aux résines styrène - divinylbenzène commerciales. Nous avons pu mesurer le taux de gonflement, la stabilité thermique et d'autres caractéristiques physiques telles que la surface spécifique, la porosité...

### II.3331. - Le taux de gonflement

Une quantité connue de perles sèches est mise à gonfler dans du toluène trois jours à température ambiante. Après filtration sous légère dépression, on mesure par pesée l'augmentation de poids. L'accroissement de poids varie de 10 % pour les perles à taux de réticulation le plus élevé (5,35 % en poids de divinylbenzène) à 30 % pour celles à taux de réticulation le moins élevé (3 % en poids de divinylbenzène).

II. 3332. - La stabilité thermique

Par analyse thermogravimétrique, nous avons pu déterminer la stabilité thermique des terpolymères, rassemblée dans le tableau 23.

Tableau 23

STABILITE THERMIQUE

|  | Sous azote | Sous oxygène |
|--|------------|--------------|
| Température de début de perte de poids | 110°C      | 115°C        |
| Perte de poids à 200°C                 | 1,4 %      | 1,7 %        |
| Perte de poids à 250°C                 | 1,7 %      | 2,3 %        |
| Perte de poids à 300°C                 | 10 %       | 13,8 %       |

La stabilité thermique est suffisante pour l'emploi des terpolymères en tant que support de complexes organométalliques, ces derniers étant utilisés en général à des températures inférieures à 110°C.

II. 3333. - Autres caractéristiques physiques

Elles ont été déterminées sur des échantillons à l'état sec et sont rassemblées dans le tableau 24.

Les méthodes employées sont décrites dans la partie expérimentale.

Tableau 24

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

| Diamètre moyen<br>mm | Densité  |             | Volume poreux total<br>cc/100g | Surface<br>m <sup>2</sup> /g | Porosité au Hg HP<br>cc/100g |
|----------------------|----------|-------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                      | de grain | structurale |                                |                              |                              |
| 0,1                  | 0,99     | 1,00        | 1                              | 0,3                          | 7,9                          |
| 0,1                  | 1,04     | 1,06        | 1,8                            | 0,12                         | 53,2                         |

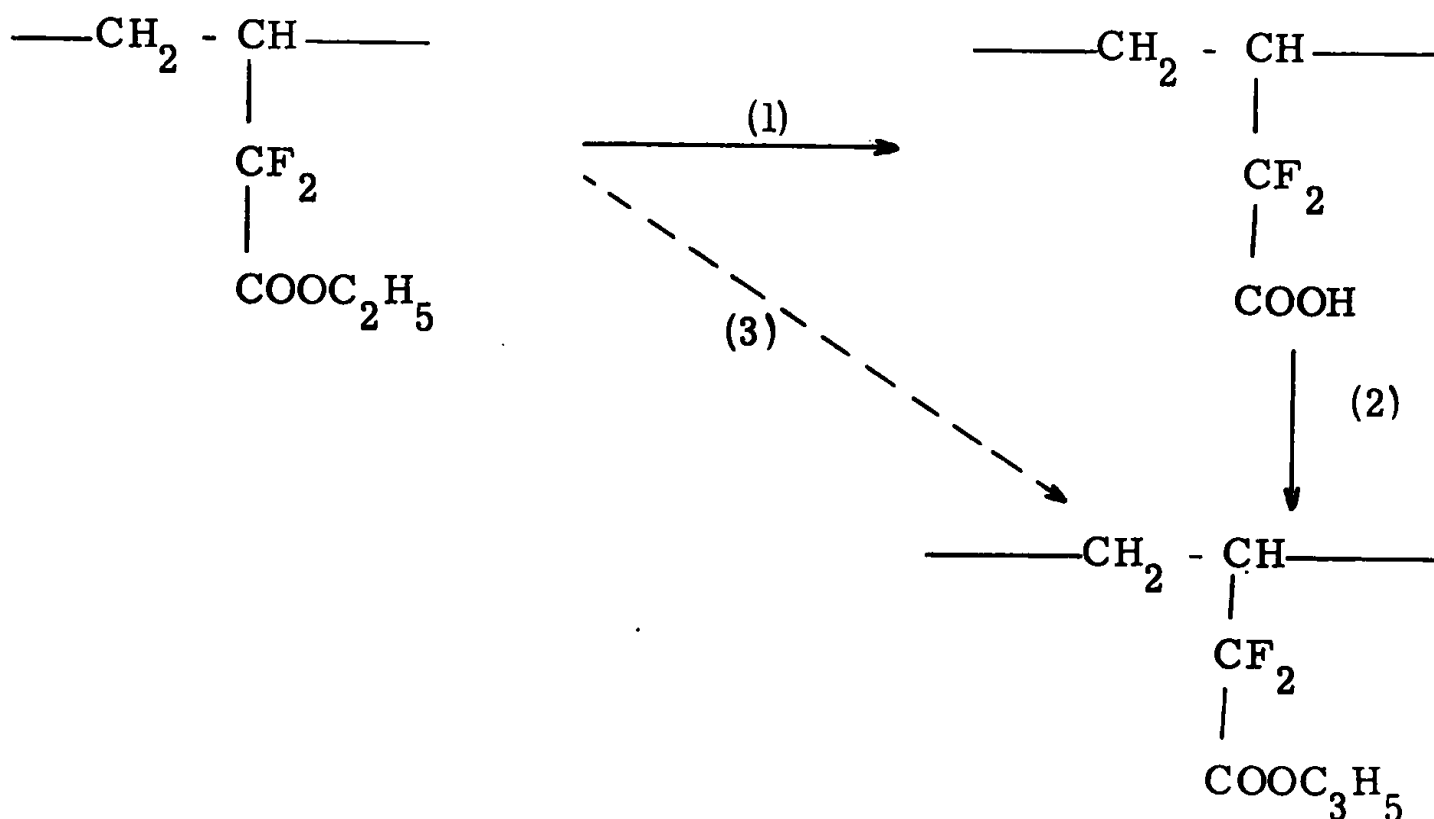
Les perles, à l'état sec, sont donc entièrement rétractées et ne présentent aucune porosité, ce qui est normal puisque nous n'avons pas utilisé une méthode permettant l'obtention de résine macroporeuse.

A titre de comparaison, certaines résines commerciales, telle que l'Amberlite XE305, ont des surfaces spécifiques de l'ordre de  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Mais leurs taux de réticulation élevés, de l'ordre de 25 % en poids de divinylbenzène, ne leur permettent plus de gonfler dans des solvants organiques.

Les caractéristiques physiques du tableau 24 sont représentatives de l'état sec, mais en aucun cas de l'état gonflé lors de leur utilisation comme support de complexes organométalliques.

#### II.4. - TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DES CO-ET TER-POLYMERES

Pour pouvoir utiliser les polymères comme support de complexes (partie III), il est nécessaire que la fonction carboxylique puisse réagir avec des dérivés de métaux de transition. Pour ce faire, les fonctions ester éthylique sont transformées en fonctions acide et ester allylique selon le schéma :



L'étape (1) aurait pu être évitée en employant le monomère carboxylique sous sa forme acide, mais pour des raisons de commodité, il est préférable de l'employer sous sa forme ester éthylique ; d'autre part la forme ester allylique est écartée du fait de l'aptitude à polymériser de la double liaison du groupement allylique.

(1) - Le passage de l'ester éthylique à l'acide se fait de deux façons différentes, soit par hydrolyse acide directe dans le cas des copolymères, soit par saponification suivie d'acidification dans le cas des terpolymères.

- (2) - L'ester allylique est obtenu par estérification directe de l'acide carboxylique avec l'alcool allylique.
- (3) - La transestérification n'a pu être réalisée avec succès.

## II.41. - HYDROLYSE ACIDE DIRECTE DES COPOLYMERES

Les fonctions ester éthylique sont transformées en acide carboxylique par hydrolyse des copolymères en solution dans un milieu dioxanne-eau (97-3 en volume) en présence d'acide sulfurique concentré.

L'avancement de la réaction est suivi par spectrophotométrie infra-rouge. On observe la disparition de la bande d'absorption due à l'ester  $\nu(\text{C} = \text{O})$  à  $1765 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de la bande d'absorption due à l'acide  $\nu(\text{C} = \text{O})$  à  $1745 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 13). Après hydrolyse totale du polymère et isolement par précipitation dans l'éther de pétrole, on dose quantitativement les fonctions acides. Ce dosage s'effectue sur des solutions de polymères dans le dioxanne, par de la potasse alcoolique 0,5 N, en présence de bleu de bromothymol comme indicateur.

Si  $m_2$  représente la fonction molaire d'ester dans le copolymère, la quantité d'ester en mole.  $\text{g}^{-1}$  est exprimée par la formule

$$X = \frac{m_2}{104 + 46 m_2}$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 25.

Tableau 25  
HYDROLYSE ACIDE DES COPOLYMERES

| $m_2$ | $X \times 10^3$ | Durée d'hydrolyse h | Dosage par KOH mole. $\text{g}^{-1} \times 10^3$ |
|-------|-----------------|---------------------|--|
| 0,086 | 0,81            | 24                  | 0,80   |
| 0,048 | 0,45            | 30                  | 0,43   |
| 0,066 | 0,62            | 35                  | 0,60   |
| 0,044 | 0,41            | 30                  | 0,40   |

$$\frac{[\text{-COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 0,1 \text{ M. L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{-COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 1,10$$

$$T : 95^\circ\text{C}$$

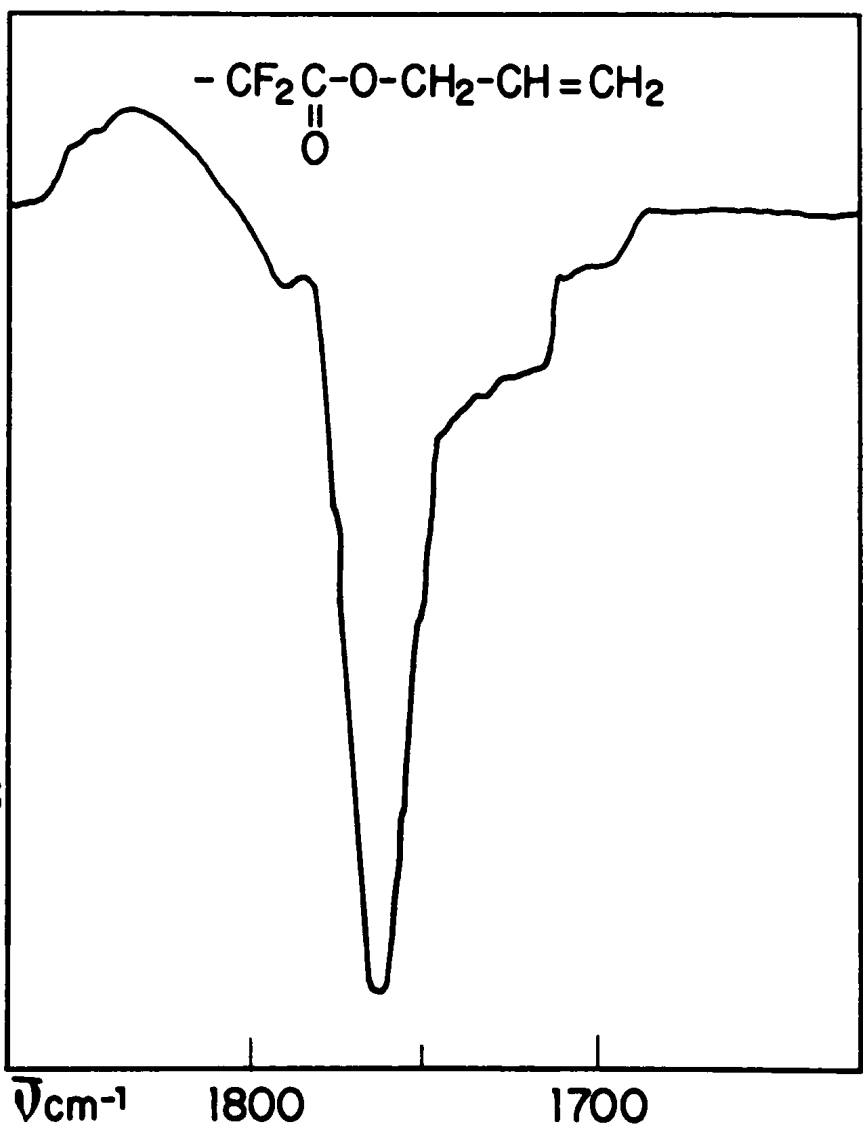
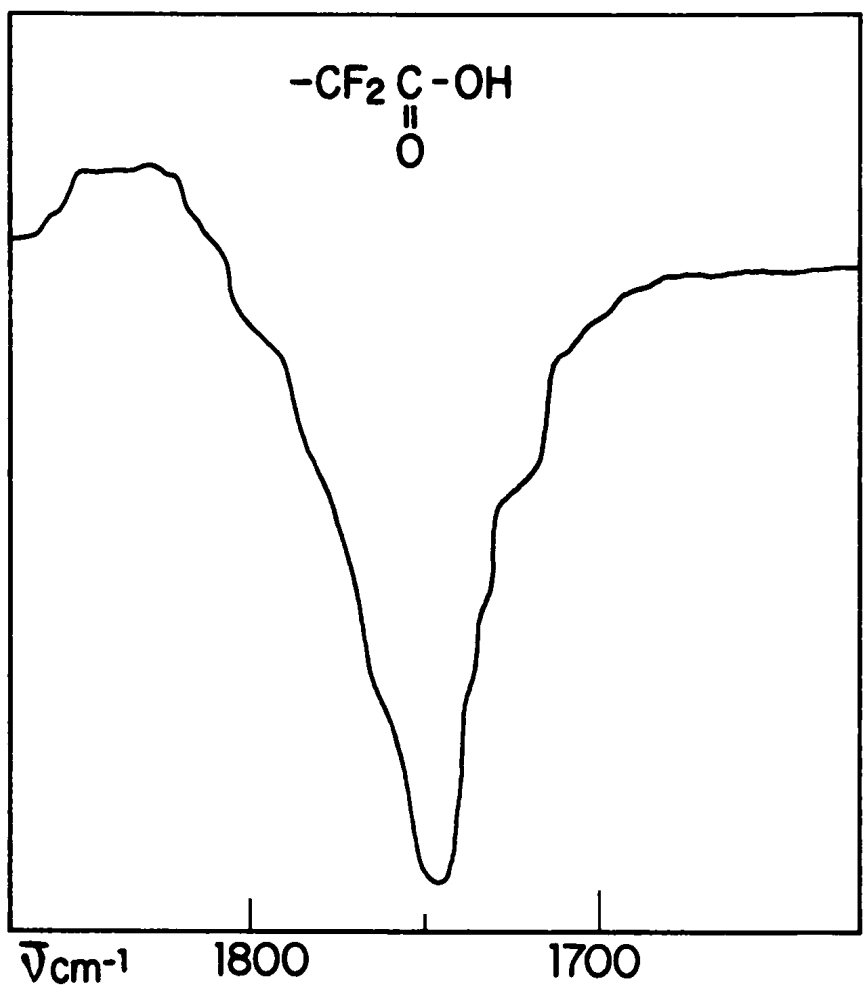
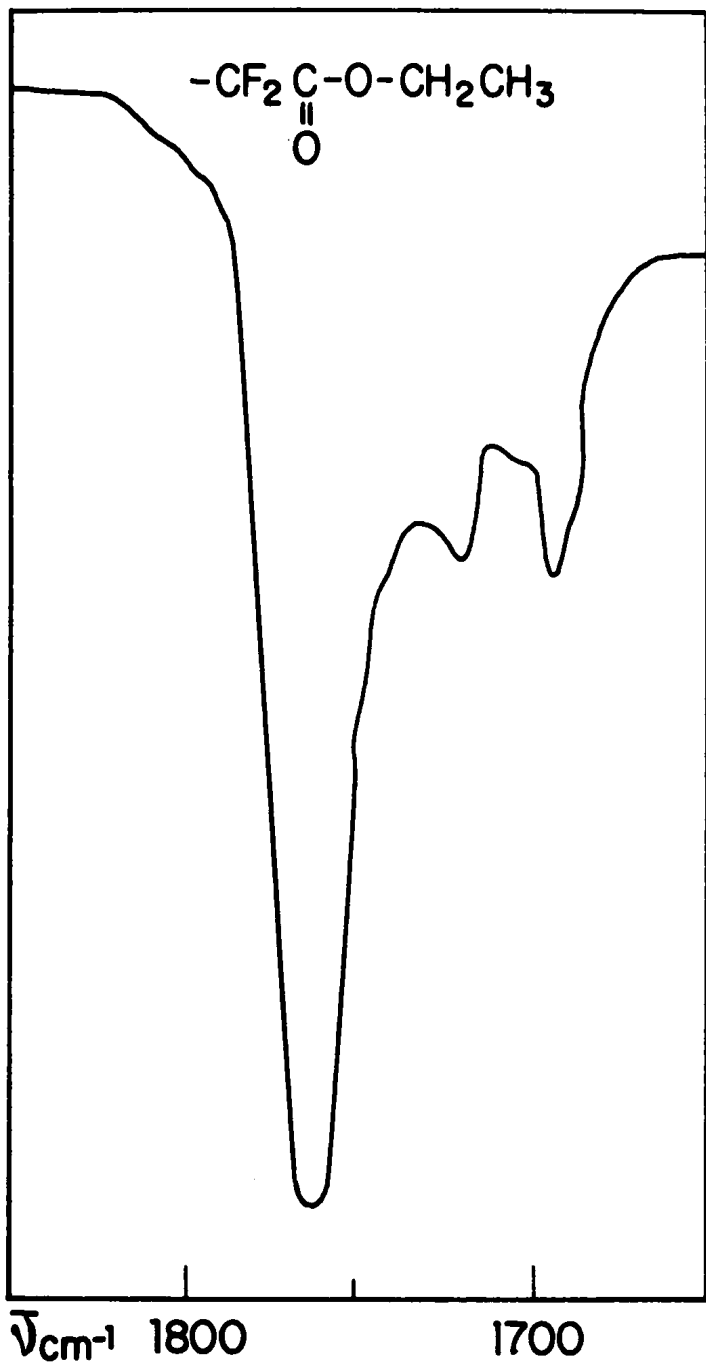


Fig. 13. SPECTRE IR DES FONCTIONS FLUOROCARBOXYLIQUES

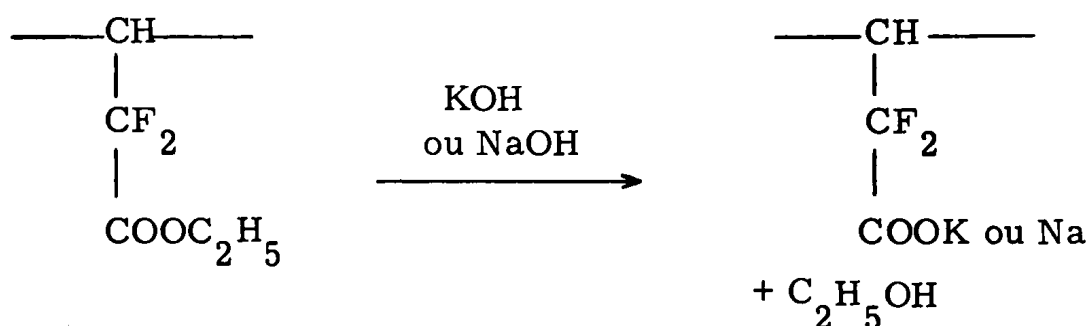


## II.42. - SAPONIFICATION SUIVIE D'ACIDIFICATION DANS LE CAS DES TERPOLYMERES

La transformation chimique des groupements ester éthylique s'effectue en deux étapes. L'ester est transformé en sel par saponification, puis le déplacement du sel par l'acide sulfurique conduit à l'acide carboxylique. Nous utilisons, en l'adoptant, la méthode appliquée aux résines échangeuses de cations, type faible (62).

### II.421. - Saponification des fonctions ester éthylique

Elles se font suivant la réaction



Le terpolymère, ne présentant aucune porosité à l'état rétracté, est mis à gonfler dans du dioxanne avant la saponification. La base alcoolique peut alors diffuser à l'intérieur de la résine et réagir avec les fonctions ester. A la fin de la réaction, le terpolymère est récupéré par filtration et lavage au dioxanne. Le dosage en retour de la base excédentaire présente dans le filtrat permet, en connaissant les quantités initiales de terpolymères et de base, de déterminer la quantité d'ester dans la résine et de la comparer avec la valeur trouvée par analyse élémentaire (voir le tableau 22).

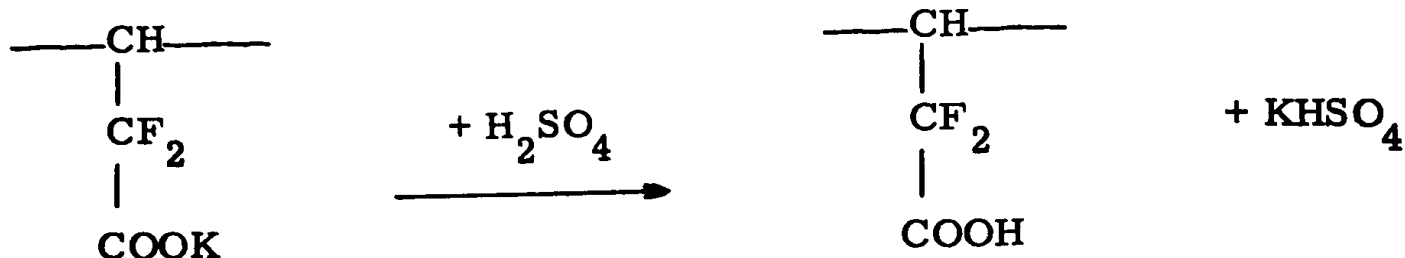
Les conditions de saponification sont :

$$\begin{array}{l}
 [\text{terpolymère}] : 100 \text{ g.l}^{-1} \\
 \frac{[\text{base alcoolique 2 N}]}{[-\text{COO Et}]} = 2 \\
 T : 95^\circ\text{C}
 \end{array}$$

Durée de saponification : 10 heures

### II.422. - Acidification

Le sel de sodium ou de potassium est déplacé par l'acide sulfurique dans un mélange dioxanne-eau (90 % - 10 % en volume) à 95°C pendant 4 heures, suivant la réaction :



$$[\text{Terpolymère}] : 100 \text{ g.l}^{-1} ; \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{COOK}]} = 10$$

Les perles sont ensuite filtrées, lavées au dioxanne et à l'eau puis séchées sous vide à 60°C.

Aucun dosage n'a été réalisé sur les perles possédant des fonctions acide, à cause de la faible teneur en ces fonctions. Néanmoins les résultats obtenus lors de la synthèse des complexes laissent entrevoir que l'acidification est complète.

#### II.43. - ESTERIFICATION DES FONCTIONS ACIDE

Les co- ou ter-polymères sont mis en solution ou à gonfler dans du benzène. L'ester allylique est formé par estérification directe des groupements acide par l'alcool allylique, en présence de faibles quantités d'acide paratoluène sulfonique. L'eau formée est éliminée sous forme d'azéotrope benzène-eau.

Dans le cas du copolymère, l'avancement de la réaction est suivie par spectrophotométrie infra-rouge. La bande d'absorption due à l'acide  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à  $1745 \text{ cm}^{-1}$  est remplacée par celle due à l'ester  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à  $1765 \text{ cm}^{-1}$ . (Fig. 13).

La concentration en polymère est égale à  $100 \text{ g.l}^{-1}$  et l'alcool allylique est <sup>en</sup> grand excès,  $\frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{COOH}]} = 50$ . Après 20 heures de chauffage, la transformation est complète, même dans le cas des terpolymères, ce qui sera vérifié dans la troisième partie.

#### II.5. - CONCLUSION

La co- et la ter- polymérisation du difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle avec le styrène et le divinylbenzène permettent d'obtenir des matériaux polymériques possédant des groupements difluorocarboxyliques. Alors que les copolymères obtenus restent solubles dans les solvants usuels du polystyrène (hydrocarbures aromatiques et certains éthers tels que le tétrahydrofurane (THF) et le diméthoxyéthane (DME)), les terpolymères ne le sont plus, étant donné leur réticulation. Ces

derniers, rétractés à l'état sec, gonflent dans les solvants précités. Les terpolymères utilisés dans la suite des travaux seront essentiellement les perles obtenues par polymérisation en suspension dans l'eau. En effet ces dernières, dont la dispersion granulométrique est étroite, sont mieux adaptées comme support de complexes organométalliques.

La transformation chimique des groupements difluorocarboxyliques s'effectue de façon quantitative, les effets de voisinage étant atténués par la bonne dispersion des fonctions carboxyliques au sein des chaînes. Elle met en évidence leur réactivité et leur bonne accessibilité car, surtout dans le cas des terpolymères, on pouvait craindre que les réactifs mis en oeuvre ne puissent plus atteindre les groupements fonctionnels.

Les copolymères, porteurs de fonctions acide et ester allylique, par réaction avec divers dérivés de métaux de transition, vont conduire à l'obtention de complexes supportés, ce qui fait l'objet de la troisième partie.

### III

#### SYNTHESE DE COMPLEXES SUPPORTES

Les matériaux polymériques synthétisés dans la deuxième partie de cette étude sont utilisés comme supports de complexes organo-métalliques par l'intermédiaire des fonctions fluorocarboxyliques ; nous avons synthétisé principalement des composés à base de Nickel et de Molybdène.

A cet effet, nous avons utilisé des méthodes mises au point précédemment au laboratoire pour la préparation de dérivés trifluoroacétiques de métaux de transition non supportés.

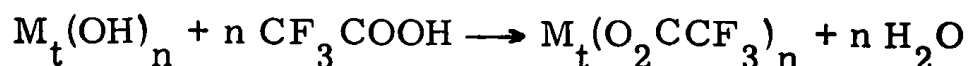
Après le rappel de quelques données bibliographiques concernant la synthèse de dérivés trifluoroacétiques des métaux de transition et de composés métalliques fixés sur des polymères à groupements carboxyliques, nous étudierons la synthèse de complexes supportés par des polymères à groupements difluorocarboxyliques.

#### III.1. - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

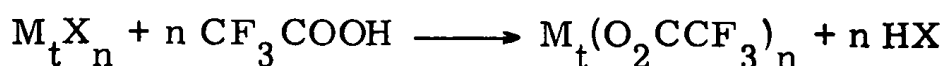
##### III.1.1. - DERIVES TRIFLUOROACETIQUES DES METAUX DE TRANSITION

Trois principaux modes de synthèse sont couramment utilisés pour la préparation de composés trifluoroacétiques des métaux de transition. Il s'agit de :

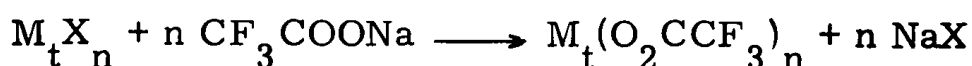
1) - La neutralisation des carbonates ou hydroxydes



2) - La substitution d'un sel ou halogénure



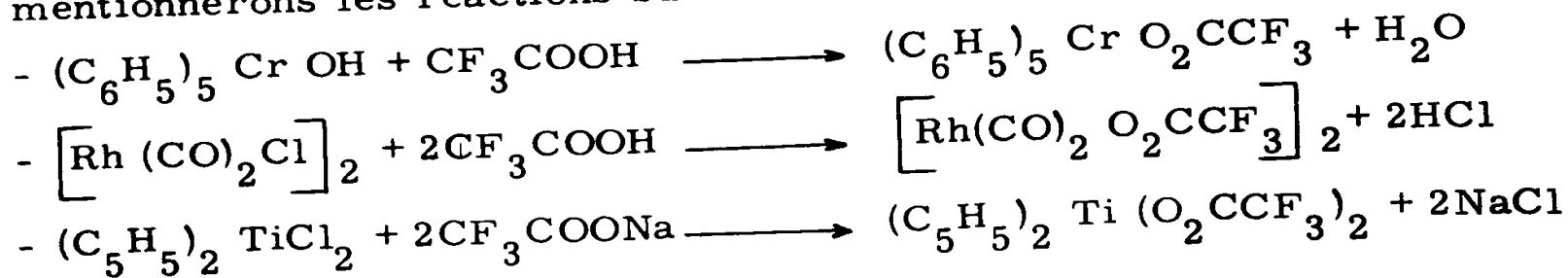
3) - La métathèse entre un halogénure et un trifluoroacétate d'Argent ou de Sodium



Cette dernière réaction est la plus souvent utilisée pour l'obtention de trifluoroacétates anhydres.

Parmi les principaux dérivés organométalliques des trifluoroacétates de métaux de transition qui ont fait l'objet d'une description dans la littérature, on peut citer ceux contenant des ligandes oléfinique, isonitrile, cyclopentadiényle, phényle, carbonyle

et allylique. Ces composés peuvent, en général, être également obtenus selon les trois modes de synthèse précités. A titre d'illustration, nous mentionnerons les réactions suivantes :

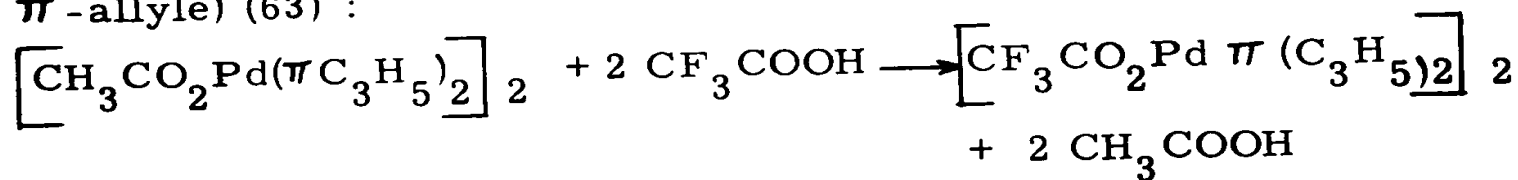


Au cours de la présente étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la synthèse de complexes supportés de type  $\pi$ -allylique.

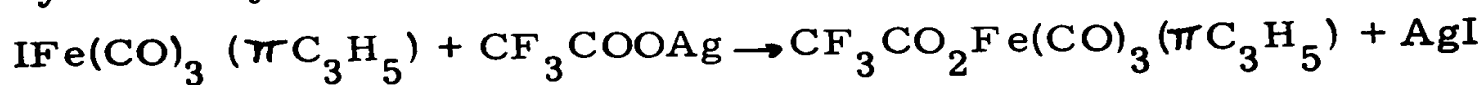
Les données de la littérature concernant l'obtention de composés  $\pi$ -allyliques des métaux de transition comportant un groupement trifluoroacétique sont encore assez peu nombreuses.

Il s'agit essentiellement de :

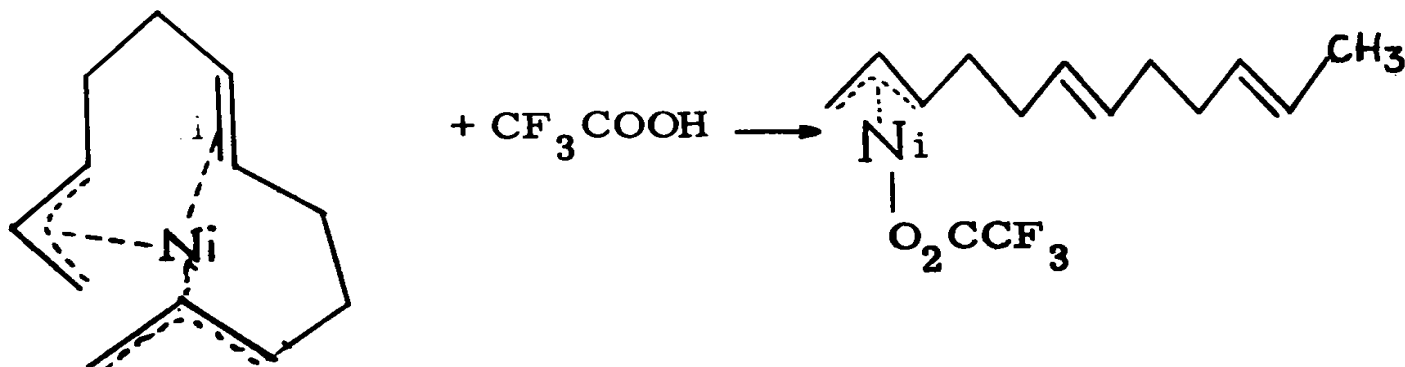
- 1) - le bis (trifluoroacétate de Palladium  $\pi$ -allyle) obtenu par action de l'acide trifluoroacétique sur le bis (acétate de Palladium  $\pi$ -allyle) (63) :



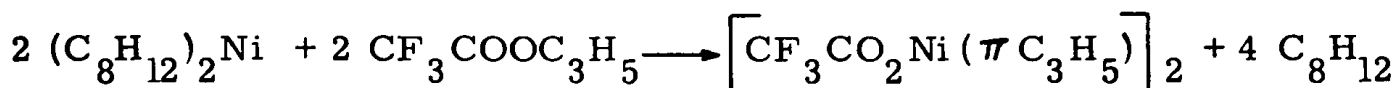
- 2) - Le trifluoroacétate de Fer tricarbonyle  $\pi$ -allyle obtenu par action du trifluoroacétate d'Argent sur l'iodure de Fer tricarbonyle  $\pi$ -allyle (64) :



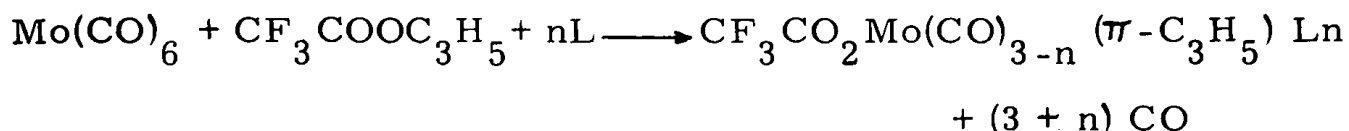
- 3) - Le trifluoroacétate de Nickel 2,6,10 dodécatriène 1,2 yle préparé par la réaction de l'acide trifluoroacétique avec le 2,6,10 dodécatriène 1,12 diyle de Nickel (65) :



4) - Le bis (trifluoroacétate de Nickel  $\pi$ -allyle) obtenu par l'addition oxydante de trifluoroacétate d'allyle sur le bis (cyclooctadiène 1,5) Nickel (66) :

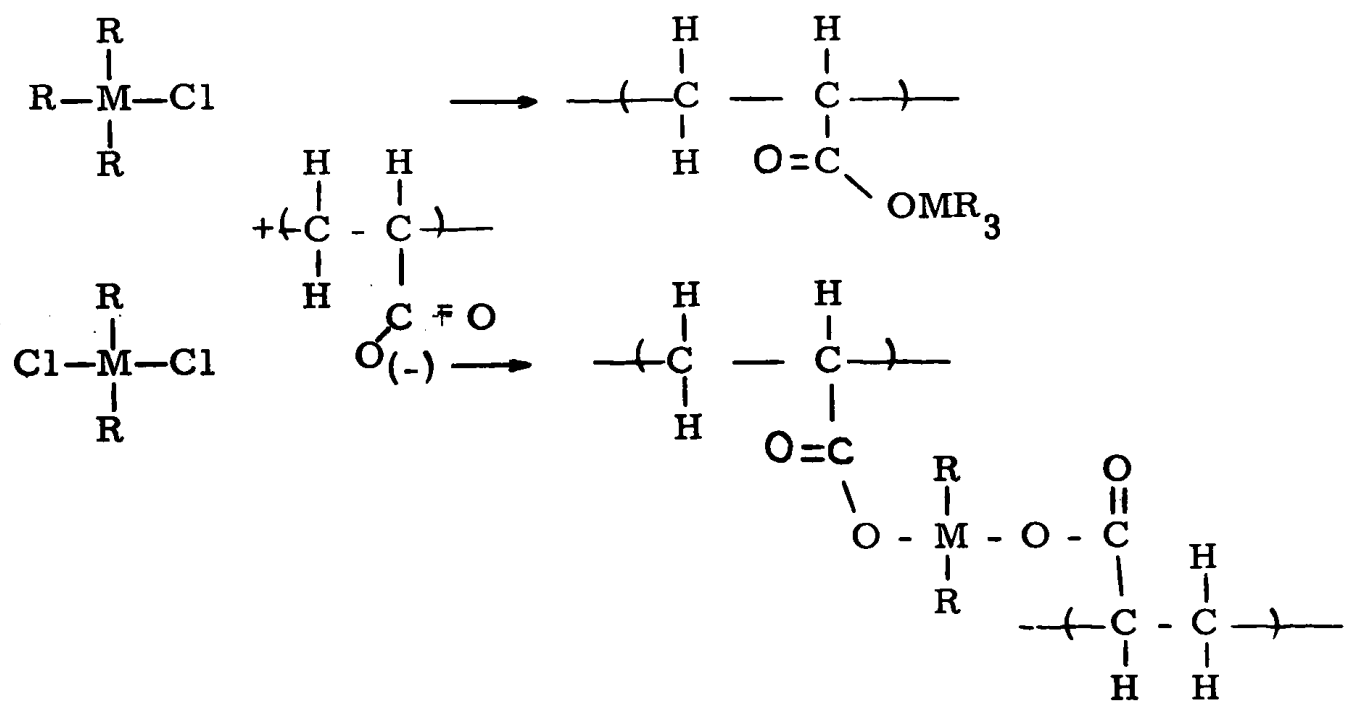


5) - Les trifluoroacétates de Molybdène ou Tungstène  $\pi$ -allyle tricarbonyle solvatés par le tétrahydrofurane ou dicarbonyle solvatés par le diméthoxyéthane, préparés par l'addition de trifluoroacétate d'allyle sur le Molybdène ou le Tungstène hexacarbonyle, en présence d'un éther (67) :



### III.12. - DERIVES POLYACRYLIQUES DES METAUX DE TRANSITION

Il est possible, par une technique interfaciale, de modifier l'acide polyacrylique par des chlorures de métaux du groupe IV A, tels que le Titane et le Zirconium (68). Les réactifs monofonctionnels forment des polyesters linéaires alors que les difonctionnels forment des produits réticulés, selon les équations :



D'autres auteurs ont étudié la complexation de sels de métaux de transition soit par des acides polyacrylique et polyméthacrylique en phase aqueuse (69), (70), (71) et en phase organique (72) soit par des polymères caoutchoutiques comportant des groupements carboxyliques (73).

L'action de l'acide polyacrylique sur une solution de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en présence de soude dans un mélange méthanol-eau conduit

à l'obtention d'un complexe (acide polyacrylique-Rh - Na) stable à l'air (74). Des complexes supportés analogues sont aussi préparés à partir du Ruthénium (75), en attachant l'espèce Ru-H à l'acide polyacrylique de la même façon que pour les composés non supportés (76).

La possibilité d'utiliser des résines échangeuses de cations a aussi été signalée par WILKINSON (77) pour faire des carboxylates de Rhodium, Ruthénium et de Molybdène et par NAKAMURA et HIRAI (78). Ces derniers emploient l'Amberlite IRC-84 (Na) et obtiennent le complexe au Rhodium IRC-84 (Rh) ayant la même structure que le complexe cité en référence (74).

---

L'utilisation des polymères comportant des groupements difluoroacétiques va nous permettre d'obtenir des complexes supportés de structures analogues à la fois à ceux dérivés de l'acide polyacrylique et de l'acide trifluoroacétique.

### III.2. - SYNTHÈSE DE COMPLEXES SUPPORTÉS

Les complexes non supportés et supportés sont préparés de façon identique, l'acide trifluoroacétique et le trifluoroacétate d'allyle étant remplacés par des solutions ou des suspensions benzéniques de copolymères ou de terpolymères, comportant les groupements  $-CF_2COOH$  ou  $-CF_2COOC_3H_5$ .

Les supports polymériques sont purifiés et dégazés avant d'être mis en contact avec les solutions de composés organométalliques. Après la réaction les complexes supportés sont soit précipités et lavés à l'hexane s'il s'agit des copolymères solubles, soit lavés au benzène et rétractés par l'hexane dans le cas des terpolymères insolubles. Ils sont ensuite séchés sous vide à température ambiante.

La teneur en métal est déterminée par absorption atomique.

#### III.21. - COMPLEXES SUPPORTÉS PAR LES COPOLYMERES

Les complexes supportés sont solubles dans les hydrocarbures aromatiques et certains éthers, solvants des copolymères à fonctions fluorocarboxyliques utilisés. Toutes les opérations auront donc lieu en phase homogène.

Suivant l'état de la fonction carboxylique (acide et ester allylique) et les métaux de transition (Ni et Mo), divers complexes peuvent être préparés. Les modes de synthèse et les types de complexes sont

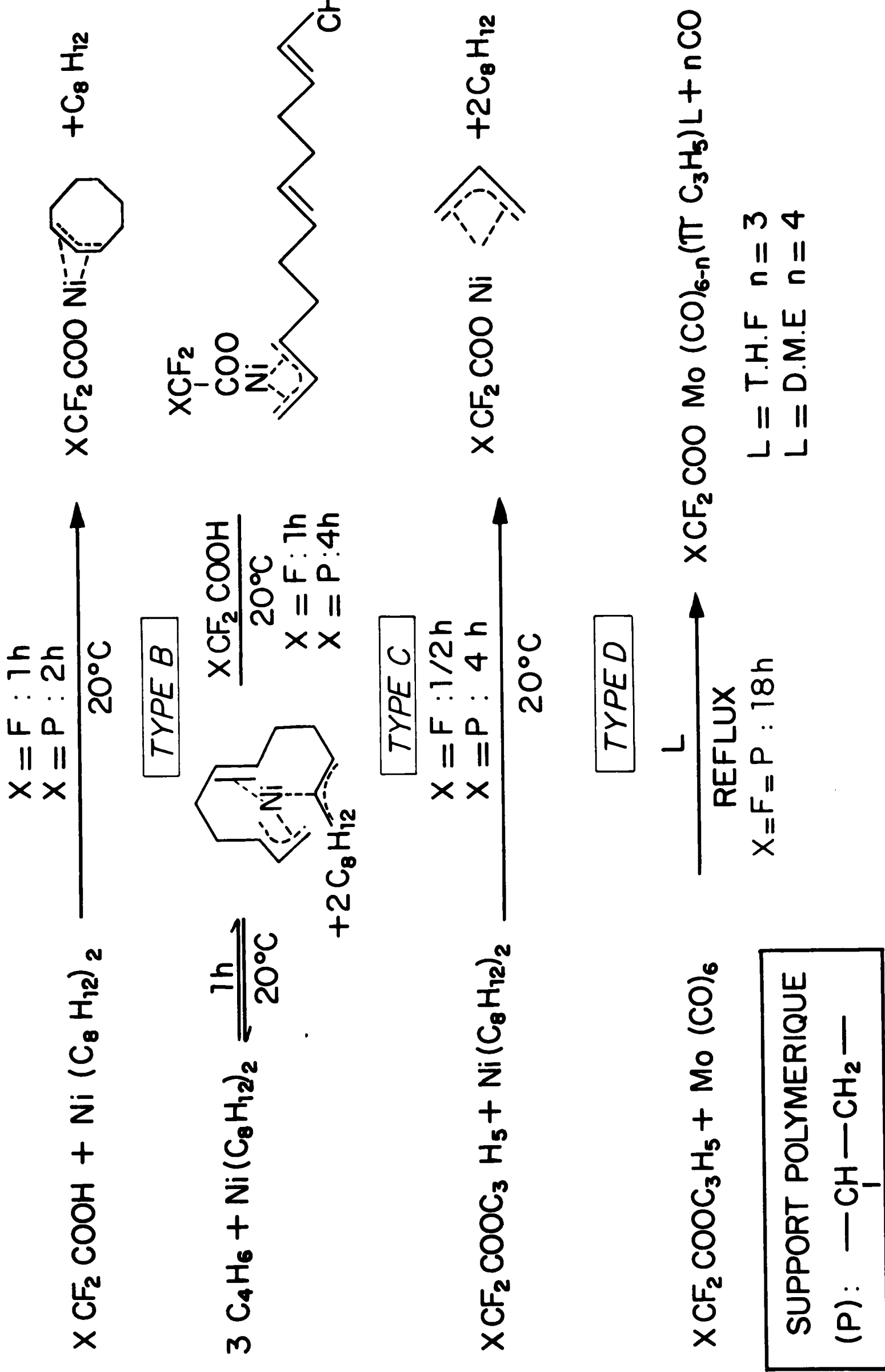


FIG.14 SYNTHESSES ET TYPES DE COMPLEXES



rassemblés à la fig. 14. Dans le cas des complexes au Nickel, la concentration en copolymère dans le benzène est égale à 100 grammes par litre et le rapport molaire initial  $\frac{\text{Ni}}{-\text{COOR}}$  est égal à 1 ; les durées de réaction sont indiquées à la fig. 14.

### III.211. - Complexe du type A

Il est obtenu par addition stoechiométrique d'une solution benzénique de copolymère acide à une solution de bis (cyclooctadiène 1,5) Nickel,  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$  dans le benzène à température ambiante.

Le complexe supporté se présente sous la forme d'une poudre orangée.

### III.212. - Complexe du type B

Il faut d'abord préparer une solution de dodécatriène 2,6,10 diyl 1,12 de Nickel. Elle est obtenue par action du butadiène 1,3 sur du bis (cyclooctadiène 1,5) Nickel dans le benzène, le rapport molaire  $\frac{\text{C}_4\text{H}_6}{\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2}$  étant égal à 12, pour déplacer la réaction vers la formation du

complexe de Nickel (dans ce cas, on note la formation d'un peu de cyclododécatriène). Le mélange devient alors rouge vif.

Puis on l'ajoute à une solution benzénique de copolymère acide. Le mélange réactionnel devient marron et le complexe supporté est jaune - marron.

### III.213. - Complexe du type C

La réaction s'effectue à température ambiante en ajoutant une quantité stoechiométrique de copolymère ester allylique en solution dans le benzène à une solution benzénique de bis (cyclooctadiène 1,5) Nickel.

Le complexe supporté récupéré est jaune-marron

### III.214. - Complexe du type D

Le copolymère ester allylique est mis en solution dans du tétrahydrofurane (THF) ou du diméthoxyéthane (DME) en présence d'un léger excès de Molybdène hexacarbonyle,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . La solution est laissée à reflux pendant 18 heures. Elle se colore progressivement en rouge. En fin de réaction on récupère, après purification, une poudre jaune.

Lors d'une synthèse, nous avons suivi l'avancement de la réaction par spectrophotométrie infra-rouge en différentiel, suivant la méthode utilisée par DEWAILLY (79).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

solvant : diméthoxyéthane

$$[-\text{COOC}_3\text{H}_5] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$$

$$\frac{[\text{Mo}(\text{CO})_6]}{[-\text{COOC}_3\text{H}_5]} = 1,15$$

T : 85°C, au reflux du solvant

Des prélèvements du milieu réactionnel ont permis de suivre l'avancement de la synthèse en mesurant la disparition des fonctions ester allylique au cours du temps. En effet la bande d'absorption  $\nu(\text{C} = \text{O})$  à  $1765 \text{ cm}^{-1}$  due à l'ester disparaît au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et en même temps apparaît une bande d'absorption à  $1840 \text{ cm}^{-1}$ , due à un groupement carbonyle.

Nous avons représenté à la fig. 15 la densité optique à la fréquence de  $1765 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps.

La conversion est complète au bout de 18 heures. La progression de la réaction est analogue à celle des complexes non supportés du même type. Il est donc vraisemblable que le complexe formé a la composition proposée à la fig. 14 type D. Cette structure sera d'ailleurs précisée ultérieurement.

### III. 215. - Résultats quantitatifs

Les résultats, rassemblés dans le tableau 26, concernent les types de complexes obtenus et leurs teneurs en métal. On a pu déterminer un pourcentage de complexation, obtenu de la façon suivante :

$$\frac{\% \text{ de métal} \cdot 10 / \text{M}}{\text{mole de COO. g}^{-1}} \cdot 100$$

où M est égal à 58,7 dans le cas du Nickel et à 96 dans celui du Molybdène, et qui représente en fait le degré de conversion de la synthèse (équivalent métal / équivalent carboxylique).

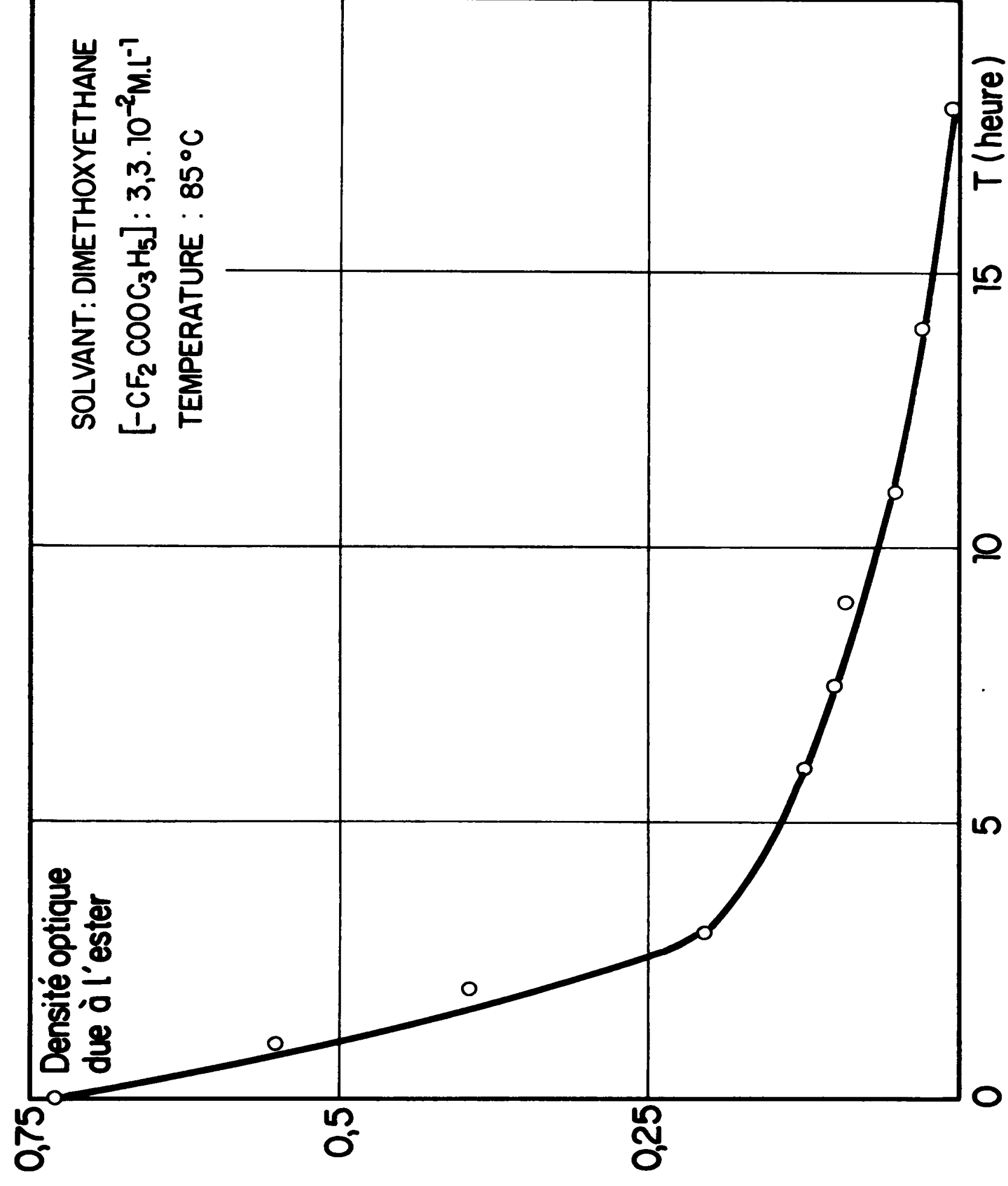


FIG.15 SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE SUPPORTÉ AU MOLYBDÈNE

Lors d'une synthèse, nous avons suivi l'avancement de la réaction par spectrophotométrie infra-rouge en différentiel, suivant la méthode utilisée par DEWAILLY (79).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

solvant : diméthoxyéthane

$$[-\text{COOC}_3\text{H}_5] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$$

$$\frac{[\text{Mo}(\text{CO})_6]}{[-\text{COOC}_3\text{H}_5]} = 1,15$$

T : 85°C, au reflux du solvant

Des prélèvements du milieu réactionnel ont permis de suivre l'avancement de la synthèse en mesurant la disparition des fonctions ester allylique au cours du temps. En effet la bande d'absorption  $\nu(\text{C} = \text{O})$  à  $1765 \text{ cm}^{-1}$  due à l'ester disparaît au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et en même temps apparaît une bande d'absorption à  $1840 \text{ cm}^{-1}$ , due à un groupement carbonyle.

Nous avons représenté à la fig. 15 la densité optique à la fréquence de  $1765 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps.

La conversion est complète au bout de 18 heures. La progression de la réaction est analogue à celle des complexes non supportés du même type. Il est donc vraisemblable que le complexe formé a la composition proposée à la fig. 14 type D. Cette structure sera d'ailleurs précisée ultérieurement.

### III.215. - Résultats quantitatifs

Les résultats, rassemblés dans le tableau 26, concernent les types de complexes obtenus et leurs teneurs en métal. On a pu déterminer un pourcentage de complexation, obtenu de la façon suivante :

$$\frac{\% \text{ de métal} \cdot 10 / \text{M}}{\text{mole de COO. g}^{-1}} \cdot 100$$

où M est égal à 58,7 dans le cas du Nickel et à 96 dans celui du Molybdène, et qui représente en fait le degré de conversion de la synthèse (équivalent métal / équivalent carboxylique).

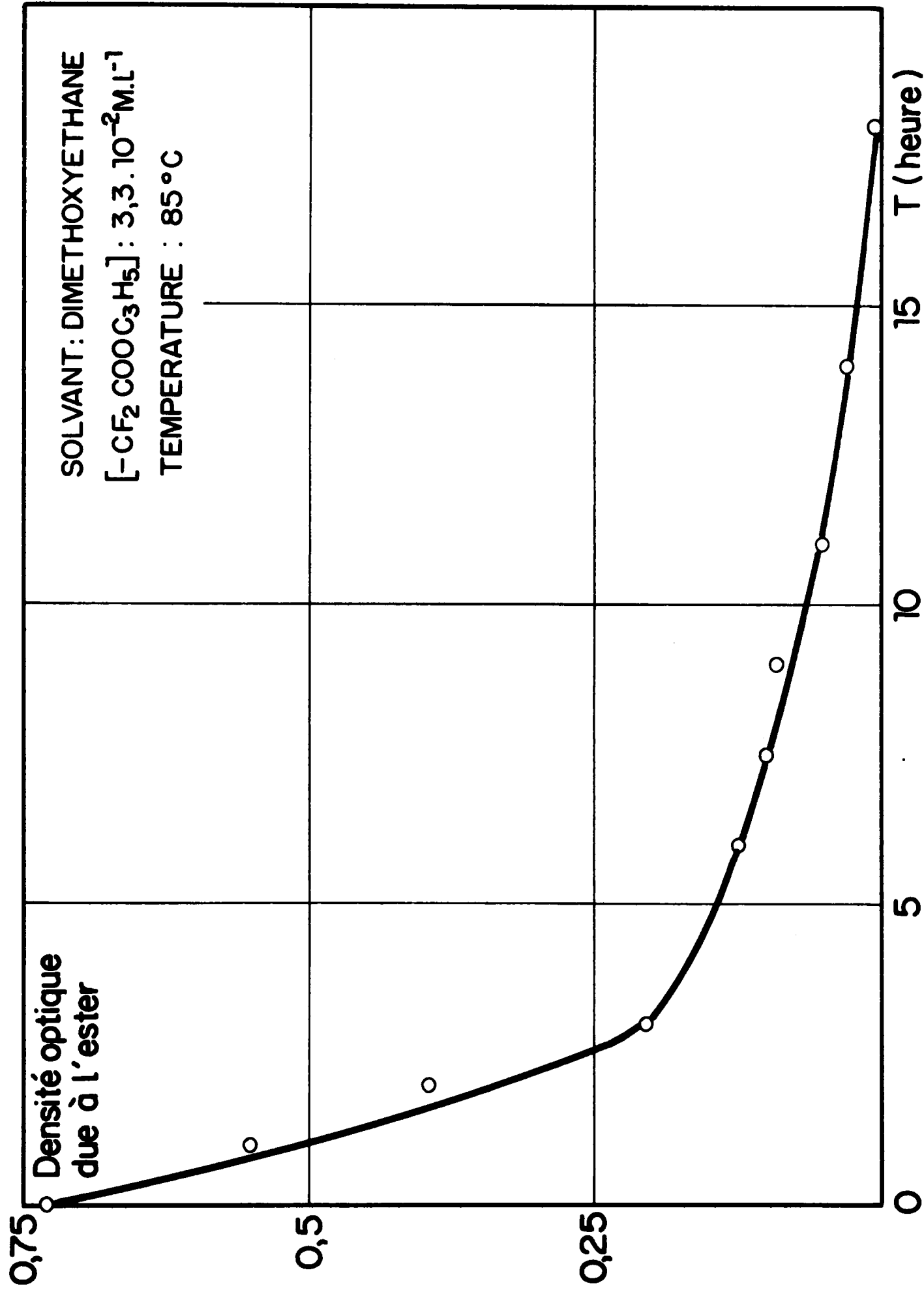


FIG.15 SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE SUPPORTÉ AU MOLYBDÈNE

Tableau 26

COMPLEXES SUR COPOLYMERES

| Type de complexe supporté | Teneur en métal dans le complexe % poids | Pourcentage de complexation |
|---------------------------|--|-----------------------------|
| A                         | 1,0                                      | 60                          |
| A                         | 2,8                                      | 65                          |
| B                         | 1,6                                      | 78                          |
| B                         | 2,2                                      | 90                          |
| C'                        | 1,8                                      | 68                          |
| C''                       | 3,5                                      | 80                          |
| D                         | 6,8                                      | 94                          |
| D                         | 3,1                                      | 98                          |

Dans le cas des complexes de type C, le pourcentage de complexation égal à 68 % (C') a été obtenu après 2 heures de réaction et celui de 80 % (C'') après 4 heures de réaction. Par contre, les différences observées dans le cas des complexes de type B (78 et 90 %) pour 4 heures de réaction proviennent de l'utilisation de différents supports polymériques.

Dans l'ensemble, les taux de complexation obtenus sont relativement élevés et parfois même, pratiquement quantitatifs, comme dans le cas des complexes du type D ; ces résultats permettent de vérifier que les transformations chimiques effectuées précédemment sur les copolymères sont effectivement quantitatives et que les dosages sont bien représentatifs.

La solubilité des complexes supportés indique l'absence d'interactions entre les chaînes au niveau des liaisons polymère-métal de transition, due à la faible quantité par chaîne des motifs difluorocarboxyliques, généralement comprise entre 2 et 3.

### III.216. - Résultats analytiques

La faible teneur en métal a rendu impossible dans la plupart des cas la vérification des structures des complexes par des méthodes spectrales. Néanmoins, dans le cas d'un complexe au Molybdène dont la teneur en métal est égale à 6,8 %, nous avons pu tracer le spectre infra-rouge dans le domaine 2000  $\text{cm}^{-1}$  à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , représenté à la fig. 16. Le spectre a été enregistré en différentiel sur une solution du complexe dans le diméthoxyéthane, en y indiquant les bandes d'absorption dues au polystyrène.

Les bandes d'absorption à 1840  $\text{cm}^{-1}$  et 1905  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux deux groupements carbonyles présents dans le complexe. Il devient ensuite impossible d'observer les autres bandes d'absorption du complexe, dont celles correspondant aux fréquences d'absorption symétrique et asymétrique du groupement -COO, situées dans le domaine d'absorption du diméthoxyéthane.

### III.22. - COMPLEXES SUPPORTES PAR LES TERPOLYMERES

En utilisant les terpolymères partiellement réticulés comme support, on peut insolubiliser les divers complexes supportés synthétisés précédemment ; en effet les complexes supportés par les terpolymères ne sont plus solubles dans des solvants organiques. Néanmoins les terpolymères peuvent encore y gonfler suffisamment pour faciliter l'accès des composés organométalliques aux groupements difluorocarboxyliques et par conséquent la synthèse des complexes.

Les complexes supportés par les terpolymères sont préparés de la même façon que ceux à base de copolymères ; les solutions organométalliques sont ajoutées à des suspensions de terpolymères dans le benzène.

Les types de complexes synthétisés au cours de cette étude sont désignés par  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$  et  $D_1$  identiques respectivement à A, B, C et D représentés à la fig. 14. Ils se présentent sous la forme de perles colorées (du jaune au rouge suivant le type) et doivent être manipulées sous atmosphère inerte.

### III.221. - Résultats quantitatifs

Dans le tableau 27, nous avons rassemblé les principaux résultats concernant les quatre types de complexes supportés obtenus, ainsi que leurs teneurs en métal et les pourcentages de complexation, calculés par la formule indiquée en III.215.

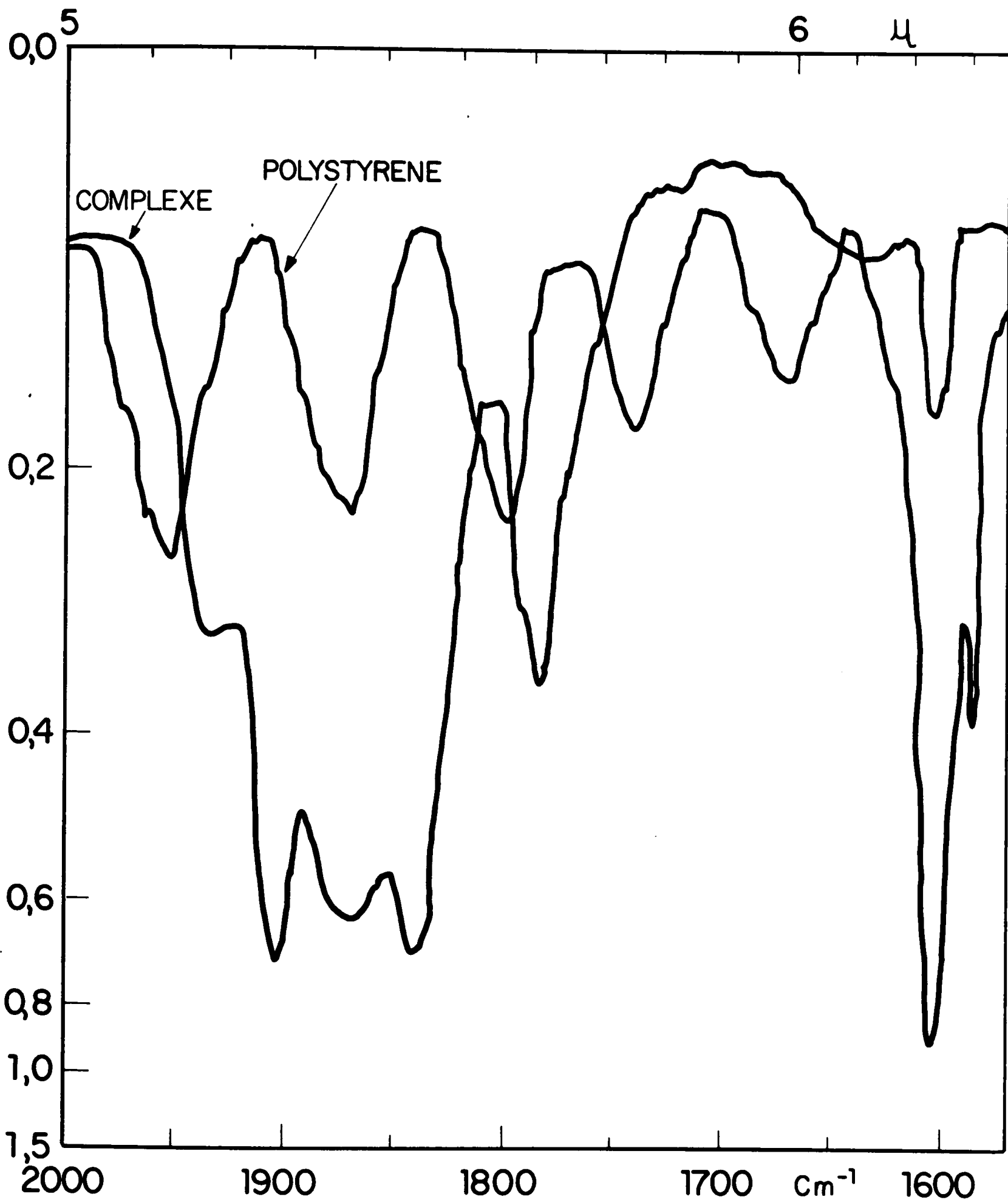


FIG.16 SPECTRE I.R. DES COMPLEXES SUPPORTES AU MOLYBDENE



Tableau 27

COMPLEXES SUR TERPOLYMERES

| Type de complexe supportés | Teneur en métal dans le complexe % poids | Pourcentage de complexation |
|----------------------------|--|-----------------------------|
| A <sub>1</sub>             | 2,5                                      | 81                          |
| B <sub>1</sub>             | 1,8                                      | 76                          |
| B <sub>1</sub>             | 1,3                                      | 88                          |
| B <sub>1</sub>             | 1,7                                      | 80                          |
| C <sub>1</sub>             | 0,9                                      | 51                          |
| C <sub>1</sub>             | 0,8                                      | 54                          |
| D <sub>1</sub> (THF)       | 1,1                                      | 46                          |
| D <sub>1</sub> (DME)       | 2,35                                     | 98                          |
| D <sub>1</sub> (DME)       | 2,6                                      | 90                          |
| D <sub>1</sub> (DME)       | 1,75                                     | 75                          |

Il ressort de ces résultats que les pourcentages de complexation sont élevés, excepté pour les complexes du type C<sub>1</sub> et D<sub>1</sub> (THF).

Dans le cas du complexe du type C<sub>1</sub>, les résultats pourraient s'expliquer par une transformation incomplète de la fonction acide en ester allylique, lors de l'étape d'estérification appliquée aux terpolymères en II.43. -. Néanmoins comme la fonction acide réagit par ailleurs avec le bis-cyclooctadiène 1,5 Nickel pour aboutir aux complexes du type A<sub>1</sub>, le pourcentage de complexation devrait être plus élevé. Cette explication peut aussi s'appliquer au complexe du type D<sub>1</sub>(THF), c'est-à-dire que dans ce cas, le Molybdène hexacarbonyle peut aussi réagir avec les fonctions acide. D'autre part les durées de contact

entre les solutions organométalliques et les terpolymères sont maximales ; les pourcentages de complexation n'augmentent pas si on prolonge les temps de séjour au delà de ceux indiqués à la fig. 14, qui sont respectivement égaux à 4 heures et à 18 heures dans le cas des complexes au Nickel et au Molybdène. On peut admettre que pour ces trois cas, le dosage des fonctions carboxyliques n'est pas correct et que le résultat est supérieur à la réalité.

Pour les autres types de complexe, les pourcentages de complexation s'échelonnent de 73 à 98 %, ce qui semble indiquer que la plupart des fonctions carboxyliques sont accessibles aux réactifs, ce qui est favorable à l'utilisation de ces complexes comme catalyseurs dans diverses réactions chimiques que nous détaillerons dans la IVème partie de cette étude.

### III.222. - Résultats analytiques

L'insolubilité des complexes supportés et dans tous les cas la faible teneur en métal ne nous ont pas permis de vérifier les structures des complexes.

Seule une visualisation du nickel par la microsonde de Castaing, dans le cas d'un complexe du type B<sub>1</sub> fournit quelques renseignements intéressants. En effet les clichés de la fig. 17 représentent la répartition du Nickel dans une perle de terpolymère, de diamètre égal à 1,7 mm. Cette répartition est uniforme à l'intérieur du grain, sauf aux deux cassures apparues lors de la mise sous vide de l'échantillon. L'imprégnation a donc eu lieu "à coeur", démontrant une fois de plus l'accessibilité des réactifs aux fonctions carboxyliques. De plus le Nickel se trouvant uniformément réparti ne forme pas d'agglomérats, néfastes pour l'utilisation ultérieure des complexes en catalyse.

### III.3. - CONCLUSION

L'action de divers composés organométalliques du Nickel et du Molybdène sur les Co- et ter- polymères permet d'accéder à une famille de complexes supportés.

Dans la plupart des cas, les synthèses ont été effectuées avec des rendements élevés, de l'ordre de 80 % et nous avons pu obtenir des complexes supportés soit solubles soit partiellement gonflés dans certains solvants organiques.

Les structures des complexes n'ont pu malheureusement être vérifiées avec certitude et sont supposées être celles indiquées à la fig. 14, par analogie avec celles des types de complexes non supportés. Néanmoins il ne faut pas oublier que des changements de structure au niveau du complexe peuvent apparaître en utilisant des ligandes macromoléculaires et qu'ils sont plus accentués s'il s'agit de ligandes partiellement gonflés (80).

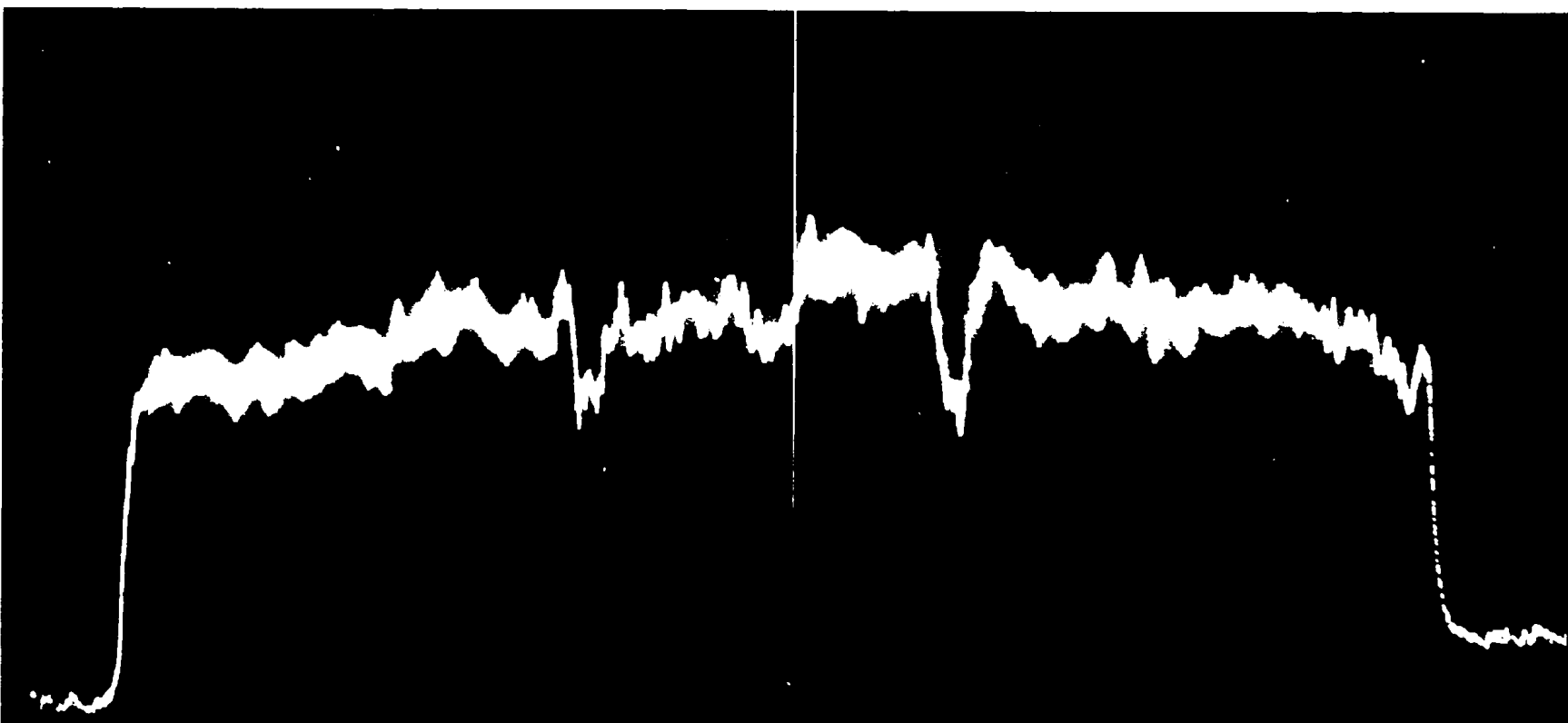


FIG.17 REPARTITION DU NICKEL DANS LA RESINE

## IV

### CATALYSE PAR LES COMPLEXES SUPPORTES PAR LES POLYMERES

Les différents complexes sur polymères synthétisés dans la partie précédente vont être utilisés comme catalyseurs dans diverses réactions chimiques, telles que la polymérisation stéréospécifique du butadiène 1,3, l'hydrogénation d'oléfines et la dimérisation du propylène.

Alors qu'avec les complexes supportés par les copolymères nous resterons dans le domaine de la catalyse homogène, il en sera autrement avec les complexes sur terpolymères. Dans ce cas, nous les utiliserons comme des gels catalytiques. En effet les supports polymériques peuvent gonfler dans les milieux réactionnels, ce qui doit favoriser l'accessibilité des centres catalytiques aux réactifs et faciliter leur diffusion à l'intérieur du support.

Après le rappel de quelques données bibliographiques concernant l'utilisation en catalyse de complexes non supportés comportant l'anion trifluoroacétique et de celle de complexes supportés par des polymères, nous examinerons les résultats de catalyse avec les complexes synthétisés au cours de cette étude.

#### IV.1. - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

##### IV.11. - CATALYSE PAR DES COMPLEXES COMPORTANT UN ANION TRIFLUOROACETIQUE

Des études antérieures réalisées au laboratoire, ont mis en évidence, dans le cas de complexes  $\pi$ -allyliques de métaux de transition, le rôle important de l'anion ; c'est ainsi que lors de l'utilisation de ces complexes pour la polymérisation du butadiène 1,3, le rôle de l'anion apparaît déterminant non seulement sur la stéréospécificité, mais également sur l'activité (81). Par exemple, le remplacement des atomes d'hydrogène par des halogènes et plus particulièrement le fluor dans un anion acétate, conduit à une exaltation considérable de l'activité catalytique.

Une corrélation a d'ailleurs pu être obtenue entre l'activité catalytique des complexes et le pouvoir électrodonneur de l'anion, les activités étant inversement proportionnelles au pK des acides correspondants dans l'eau.

Ainsi des complexes du Nickel, du type  $\text{CF}_3\text{COONi}\pi\text{-Allyle}$  se sont révélés être des catalyseurs de polymérisation stéréospécifique du butadiène 1,3, de l'isoprène et du cyclohexadiène 1,3 (82), (83), (84) et de dimérisation du styrène (85) sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter aucun cocatalyseur organoréducteur.

D'autres composés du Nickel (86) et du Cobalt (87) ainsi que des complexes  $\pi$ -allyliques du Molybdène et du Tungstène (79), comportant un anion trifluoroacétique, se sont aussi révélés être actifs en polymérisation du butadiène 1,3.

Dans tous les cas, on a pu observer que l'anion halogénoacétique reste dans la sphère de coordination du métal durant tout le processus de la catalyse, ce qui constitue évidemment un facteur favorable en vue de l'application de ces espèces catalytiques sur un support comportant le même genre d'anion.

#### IV.12. - CONSIDERATIONS GENERALES SUR LA CATALYSE SUPPORTEE PAR UN POLYMERE

Récemment, plusieurs auteurs (88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95), ont fait le point sur les différents aspects de la catalyse en présence de dérivés de métaux de transition supportés par des polymères.

La plupart des catalyseurs homogènes peuvent être transposés sur un support polymérique et le cas échéant devenir ainsi hétérogènes. Le plus souvent, ces nouveaux catalyseurs présentent des activités et sélectivités similaires à celles des catalyseurs homogènes non supportés, tout en facilitant leur récupération du milieu réactionnel et en améliorant leur efficacité.

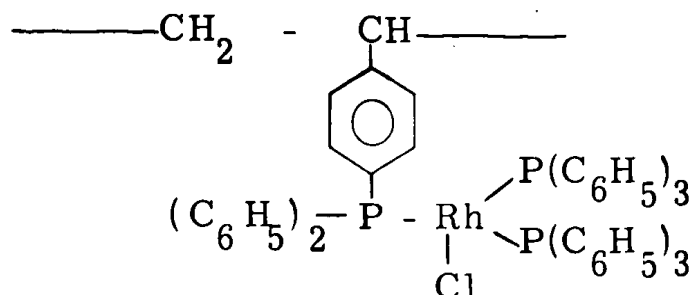
L'activité est conservée dans la mesure où les centres catalytiques présentent la même structure et elle peut être améliorée par une diminution de l'agrégation de ces centres par effet de dilution, surtout quand leur concentration augmente et quand le support est insoluble. On peut également s'attendre à une amélioration de l'activité catalytique provenant du fait qu'une chaîne polymérique en solution peut prendre certaines conformations préférées et, par conséquent, changer la stéréochimie au niveau du site catalytique (96). L'activité des catalyseurs homogènes dépendant généralement de leur dissociation en solution :



si l'une ou plusieurs molécules du coordinaat L font partie intégrante d'une chaîne polymérique, l'équilibre de cette dissociation et par conséquent l'activité catalytique globale peut être modifiée. Néanmoins il ne faut pas oublier que l'on peut également retrouver dans certains cas les désavantages des catalyseurs hétérogènes, tels qu'une mauvaise définition et une faible accessibilité des centres actifs ainsi que la difficulté de reproduction des lots de catalyseurs.

La sélectivité peut également être améliorée par rapport aux catalyseurs hétérogènes conventionnels ; en général les catalyseurs supportés par des polymères assurent un compromis entre les performances des catalyseurs hétérogènes et celles supérieures des catalyseurs

homogènes ; en outre, l'emploi d'un support polymérique peut, dans certains cas, permettre de sélectionner les réactifs susceptibles d'entrer en contact avec les centres catalytiques. C'est ainsi que lors de la catalyse d'hydrogénation de différentes oléfines, par un dérivé du Rhodium coordonné sur un support polymérique, en l'occurrence :



les vitesses d'hydrogénation deviennent fonction de la dimension et de la rigidité de l'oléfine à réduire (D<sup>2</sup>-cholestène < cyclododécène < cyclo-octène < cyclohexène < hexène 1) (97).

Enfin la catalyse supportée facilite éventuellement l'isolement des produits de la réaction lorsque ceux-ci sont solubles dans le milieu réactionnel ; par conséquent, elle permet l'obtention de composés avec une plus grande pureté et le fait de déposer le catalyseur sur un support insoluble permet le recyclage éventuel du système catalytique, ce qui augmente l'efficacité du catalyseur. C'est ainsi, par exemple, que des dérivés du Rhodium (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhX, déposé sur une résine du type Amberlite et utilisés pour l'hydrogénation de diverses oléfines, ne manifestent au bout de dix opérations successives, qu'une variation d'activité d'environ 5 %.

#### IV.13. - EMPLOI DES CATALYSEURS SUPPORTES EN POLYMERISATION

Dans le tableau 28, nous avons rassemblé les principaux types de catalyseurs supportés par des polymères qui ont été utilisés pour la polymérisation d'oléfines.

La plupart des complexes supportés, à part ceux obtenus par réaction d'un dérivé d'un métal de transition sur un polymère comportant le dérivé aluminique (TiCl<sub>4</sub> fixé par l'intermédiaire de - AlR<sub>2</sub>), sont activés par des composés organoréducteurs, tels que l'aluminium triisobutyle (Al(i C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>) ou l'aluminium chlorodiéthyle (AlCl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>).

Dans le cas de la polymérisation d'oléfines- $\alpha$ , ces catalyseurs, non seulement manifestent le plus souvent une augmentation d'activité par rapport aux catalyseurs non supportés, mais de plus, le polymère obtenu contient moins de métal résiduel du fait d'une plus faible dissolution des composés métalliques dans le milieu réactionnel. Lors de la copolymérisation éthylène-propylène, des catalyseurs supportés permettent d'obtenir d'excellents élastomères à structure parfaitement amorphe,

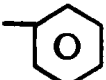
alors que les produits obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (même métal de transition, même réducteur aluminique), mais sans support, présentent une certaine cristallinité. Ces différences de comportement peuvent être expliquées par l'absence de dépôts catalytiques sur les parois du réacteur et par conséquent, par un contrôle amélioré de la réaction lorsque les sites catalytiques sont inclus dans une matrice polymérique.

Dans le cas de la polymérisation des dioléfines conjuguées, les complexes supportés par les polymères possèdent en général une activité catalytique inférieure à d'autres types de catalyseurs supportés, tels que, en particulier, ceux sur supports inorganiques. Néanmoins ils permettent, comme c'est le cas lors de la catalyse non supportée, d'orienter à volonté la polymérisation de la dioléfine vers une microstructure particulière.

Enfin, l'homopolymérisation de monomères insaturés autres que les oléfines- $\alpha$  ou les dioléfines conjuguées, catalysée en présence d'un métal de transition déposé sur un support polymérique, est en général difficile à réaliser. Dans la plupart des cas, il s'agit de réactions amorcées par des radicaux qui, en outre, conduisent le plus souvent à la formation de copolymères formés par greffage sur le support (91).

Il faut citer aussi le cas où un polymère est ajouté à une solution catalytique, sans qu'il y ait d'interactions chimiques entre le catalyseur et le polymère (104, 105, 106), ce dernier jouant alors plutôt le rôle d'agent stabilisateur ou dispersant.

Tableau 28  
POLYMERISATION EN PRESENCE DE CATALYSEURS SUPPORTES  
PAR DES POLYMERES

| Groupement Complexant des supports polymériques                                     | Dérivé métallique   | Substrat               | Référence        |
|---|---|------------------------|------------------|
| - COOH  | sels de Cr, Mo, V   | Oléfines               | (73), (88)       |
| >C = O  | TiCl <sub>4</sub> , (BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>  |                        | (94), (98), (99) |
| - C - O - C -   | COCl <sub>2</sub>   |                        | (88)             |
| - C≡N, >C = N -   | COCl <sub>2</sub> , VOCl <sub>3</sub> , VCl <sub>4</sub> ,<br>Cr O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                 |                        | (100), (101)     |
| - NHOH  | NiCl <sub>2</sub> , COCl <sub>2</sub>   |                        | (102)            |
| - Cl  | Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ,<br>Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> |                        | (103)            |
| - AlR <sub>2</sub>  | TiCl <sub>4</sub> , VOCl <sub>3</sub>   |                        | (88)             |
| - OH  | TiCl <sub>4</sub>   | Oléfines<br>Dioléfines | (88)             |
|  | Cr(CO) <sub>6</sub>   |                        | (88)             |
| -P(Ph <sub>2</sub> )  | sels de métaux de transition  |                        | (88)             |
|   | NiCl <sub>2</sub>   | Propionate d'éthyle    | (94)             |

#### IV.14. - EMPLOI DES CATALYSEURS SUPPORTES EN HYDROGENATION

La catalyse d'hydrogénation en présence de dérivés de métaux de transition déposés sur des supports polymériques organiques se fait généralement en milieu hétérogène ; le système polymère-catalyseur reste en lit fixe et l'oléfine réduite est isolée par filtration, ce qui permet en principe une utilisation répétée de ce catalyseur.

Le tableau 29 rassemble les principaux systèmes catalytiques supportés par des polymères utilisés en hydrogénation.



Les polymères les plus souvent utilisés comme support sont essentiellement des polyamides (Nylon 66), des résines styrène-divinylbenzène portant des fonctions  $-PPh_2$  et des résines échangeuses d'ions, du type Amberlite, comportant des fonctions  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  ou  $-NH_2$ .

Quant aux métaux, il s'agit dans la plupart des cas de dérivés du Palladium, du Platine et du Rhodium. D'autres métaux, tels que l'Iridium, le Titane, le Ruthénium, le Nickel et le Cobalt sont moins couramment employés.

L'activation des complexes polymère-métal a souvent lieu directement par l'hydrogène moléculaire. Elle requiert cependant dans certains cas (marqués d'une astérisque dans le tableau 28) l'utilisation d'un cocatalyseur (hydrazine ou hydrure de sodium et de bore). Le métal à l'état réduit devient seulement alors actif en catalyse d'hydrogénation.


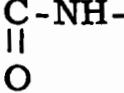
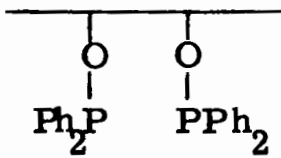
Dans beaucoup d'exemples, les catalyseurs supportés se sont révélés être plus actifs que leurs homologues non supportés (93, 94, 111, 116, 120).

En effet, la fixation d'un complexe organométallique sur un polymère insoluble permet d'obtenir, après activation du métal, une plus grande concentration d'espèces catalytiques isolées que celle obtenue par des systèmes solubles (89), car le support polymérique réduit considérablement les associations des centres actifs et évite leur agglomération (120).

La diffusion des réactifs à l'intérieur du catalyseur peut également intervenir ; dans ce cas les molécules à hydrogéner peuvent être sélectionnées suivant leur encombrement et par conséquent l'utilisation d'un support polymérique permet de modifier la sélectivité (93), (112).

Enfin un grand nombre de ces catalyseurs supportés peuvent être réutilisés plusieurs fois et permettent parfois d'obtenir des produits de réaction exempts de métal (108).

Tableau 29  
HYDROGENATION EN PRESENCE DE CATALYSEURS SUPPORTES  
PAR DES POLYMERES

| Groupement fonctionnel des supports polymériques                                    | Dérivé métallique  | Substrat                 | Référence                 |
|---|--|--------------------------|---------------------------|
| -COOH   | sels de Pt, Pd   | Oléfines                 | (88), (94), (98)<br>(107) |
|   | Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H(CO)   | Cétones                  | (121)                     |
|   | RhCl <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O  | Oléfines                 | (74), (78)                |
|   | RuH <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO)                                   | -                        | (75), (77)                |
| -COOR   | sels de Pt, Pd   | -                        | (88)                      |
| -C≡N  | sels de Pd   | Ethynyldiméthyl méthanol | (113)                     |
| -NH <sub>2</sub>  | -  | Arènes                   |                           |
| -OH   | PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | Oléfines                 | (88)                      |
| * -CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH   | Ni <sub>2</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O                   | Cinnamaldéhyde           | (127)                     |
| * -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | [Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>           | Hexyne 1                 | (88)                      |
|  | M <sub>t</sub> (CO) <sub>x</sub> Ly  | Sorbate de méthyle       | (125)                     |
| -Cl   | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                       | Oléfines                 | (88), (89), (90)          |
|   | TiCpCl <sub>3</sub>  | Alcyne                   | (92), (95)                |
| -C(=O)-NH-  | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>   | Oléfines                 | (109), (110)              |
|  |  | Dioléfines               |                           |
|   | sel de Pd  | Arènes                   |                           |
|   |  | Ethynyldiméthyl méthanol | (114)                     |
|  | Rh(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | Oléfines                 | (122)                     |
| -PPh <sub>2</sub>   | Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PtCl <sub>2</sub>                   | Huile de soja            | (92), (93)                |
|   | PdCl <sub>2</sub>  |                          | (108)                     |
|   | IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Arènes                   | (93), (115)               |
|   |  | cyclooctadiène 1,5       | (116)                     |
|   |  | Vinyl 4 cyclohexène      | (117)                     |
|   | RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | Oléfines                 | (77), (90), (95)<br>(118) |
|   | Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>                     |                          | (119), (120)              |
|   | [RhCl(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                       | Dioléfines               | (123)                     |
|   | [Rh(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )Cl] <sub>2</sub>                                     | -                        | (93), (124)               |
|   | Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>                                     | Oléfines                 | (118), (119)              |
|   | NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O  | Nitrobenzène             | (126)                     |
|   | NiCl <sub>2</sub> , COCl <sub>2</sub> , Ni(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>2</sub> | Oléfines                 | (124)                     |
|   | M <sub>t</sub> (CO) <sub>x</sub> Ly  | -                        | (90), (92), (93)          |

#### IV.15. - EMPLOI DES CATALYSEURS SUPPORTES EN OLIGOMERISATION

En plus des systèmes catalytiques développés à partir de sels ou de complexes de métaux de transition déposés soit sur divers supports polymériques solubles ou insolubles porteurs de groupements phosphines, soit sur des résines échangeuses d'ions (88), nous avons relevé d'autres catalyseurs actifs en oligomérisation (tableau 30).

Les supports les plus utilisés sont des polyvinylpyridines ou des résines portant des fonctions -  $\text{PPh}_2$ .

Le métal couramment employé est le Nickel et les complexes supportés nécessitent l'addition d'un cocatalyseur présentant des propriétés d'acide de Lewis, tels que l'aluminium dichloromonoéthyle ( $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) ou l'éthérate de trifluorure de bore ( $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ).

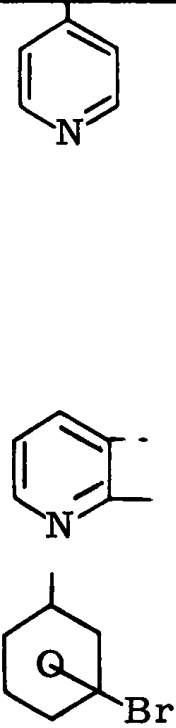
En effet la vitesse de dimérisation du butadiène 1,3 par un système faiblement actif ( $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$  + polymère à groupements -  $\text{PPh}_2$ ) augmente considérablement par addition d'aluminium monoéthoxydiéthyle dans le milieu réactionnel, mais dans ce cas la sélectivité est modifiée (118), (124).

D'autres auteurs (128), (130) ont mis en évidence le rôle important d'un solvant lors de la dimérisation du propylène. Ils emploient le bromobenzène, qui permet le gonflement du catalyseur et facilite l'accès du cocatalyseur et du propylène aux centres actifs.

#### IV.16. - AUTRES REACTIONS CATALYSEES PAR DES COMPLEXES SUPPORTES PAR DES POLYMERES

Parmi les autres réactions sur les oléfines catalysées par des métaux de transition déposés sur des polymères organiques, on peut citer l'hydroformylation et la carbonylation par le complexe  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  - polyvinyl 4 pyridine (88), (98), l'hydrosilylation par les complexes  $\text{RhCl}_3$  -  $\text{PPh}_2$ - $\text{P}$  ou  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  -  $\text{PPh}_2$  -  $\text{P}$ (94), l'oxydation par les complexes  $\text{PdCl}_2$  - résine contenant des groupes diméthylaminométhylés (88) et l'isomérisation par les complexes du Ruthénium et du Rhodium déposés sur la polyvinyl 4 pyridine (75), (134).

Tableau 30  
OLIGOMERISATION EN PRESENCE DE CATALYSEURS SUPPORTES  
PAR DES POLYMERES

| Groupement fonctionnel des supports polymériques  | Dérivé métallique   | Substrat   | Référence             |              |
|---|---|--|-----------------------|--------------|
| <br>-PPh <sub>2</sub> | Ni (P(i C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | Oléfines   | (88), (94)            |              |
|   | Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>                                  |  | (98)                  |              |
|   | NiCl <sub>2</sub>   |  | (88)                  |              |
|   |   | COCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O                |                       | (88)         |
|   |   | NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O                | Propylène             | (128), (129) |
|   |   | Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                   | Ethylène<br>Propylène | (130)        |
|   |   | Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> | Butadiène             | (118), (119) |
|   | Ni(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>2</sub>                                    | -  | (124), (132)<br>(133) |              |
|   | Ni(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>                                 | Propionate<br>d'éthyle                               | (131)                 |              |

#### IV.17. - DISCUSSION

D'après ces données bibliographiques, nous constatons que la plupart des catalyseurs homogènes peuvent être supportés par des polymères.

Les supports les plus couramment employés sont des résines styrène-divinylbenzène portant des groupements phosphines, amines ou carboxyliques. Ils permettent de complexer des métaux de transition, tels que le Platine, le Palladium, le Rhodium, le Cobalt et le Nickel pour ne citer que les principaux.

Ces complexes supportés nécessitent souvent d'être activés par l'emploi d'un cocatalyseur réducteur ou acide de Lewis.

L'utilisation d'un polymère insoluble comme support permet dans certains cas, d'une part d'augmenter l'activité des catalyseurs en réduisant leur agglomération et d'autre part de changer la sélectivité en limitant l'accès de certaines molécules aux centres actifs, mais dans tous les cas, le dépôt du catalyseur augmente son efficacité et la qualité des produits de réaction.

#### IV.2. - UTILISATION EN CATALYSE DES COMPLEXES SUPPORTES AU NICKEL ET AU MOLYBDENE

D'après l'examen des données bibliographiques, il apparaît que les complexes synthétisés dans la troisième partie de cette étude, déposés sur des supports polymériques par l'intermédiaire du groupement difluoroacétique, lequel exalte l'activité des catalyseurs non supportés, peuvent être envisagés tels quels comme catalyseurs pour la polymérisation stéréospécifique du butadiène 1,3 ; en outre leur utilisation en présence de cocatalyseur réducteur ou acide de Lewis méritait également d'être étudiée lors de la catalyse d'hydrogénation d'oléfines et de dioléfines conjuguées et de dimérisation du propylène.

##### IV.21. - POLYMERISATION DU BUTADIENE 1,3

###### IV.211. - Complexes sur copolymères solubles

Dans un premier temps, nous avons envisagé l'étude de la polymérisation stéréospécifique du butadiène 1,3, en phase homogène, en présence de complexes supportés solubles, afin de déterminer l'influence de l'inclusion d'un site catalytique dans une matrice polymérique sur la vitesse de réaction et la spécificité. A cette fin, nous avons utilisé des complexes du Nickel et du Molybdène supportés par des copolymères solubles en milieu aromatique.

###### IV.2111. - Complexes du Nickel

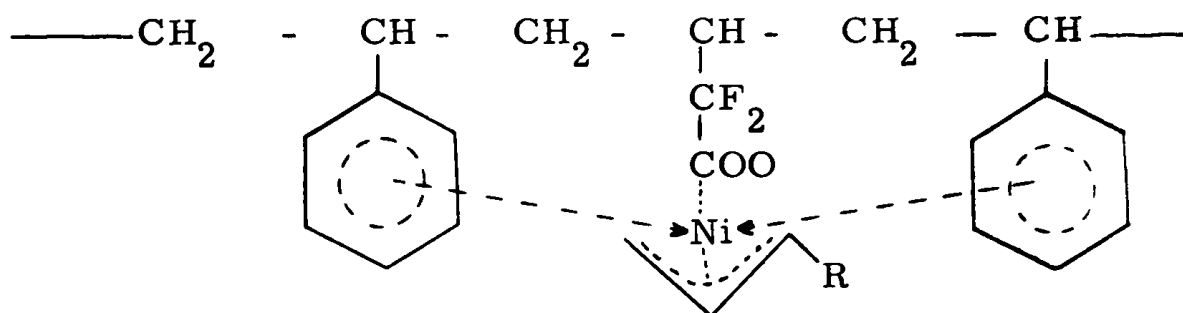
Les complexes supportés des types A, B et C (voir le tableau 14) sont très faiblement actifs en polymérisation du butadiène 1,3, par comparaison avec des catalyseurs non supportés du même type (82), (83), (84).

En effet, avec des concentrations en catalyseur supporté et en butadiène respectivement égales à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$  et  $5 \text{ M.l}^{-1}$ , on n'obtient à  $50^\circ\text{C}$  que 20 % de conversion en polybutadiène au bout de 48 heures.

Le polybutadiène formé a une microstructure semblable à celle que l'on observe avec des catalyseurs au Nickel non supportés, c'est-à-dire 85 % à 90 % d'unités cis 1,4, 12 % d'unités trans 1,4, et le complément en unités 1,2 égal ou inférieur à 3 % de l'insaturation.

Cette faible activité des catalyseurs supportés peut être expliquée de plusieurs façons ; tout d'abord l'on sait que la substitution d'un anion trifluoroacétique par un anion difluoroacétique diminue la vitesse de polymérisation d'un facteur 10 (81). D'autre part, il n'est pas exclu de penser que la complexation du butadiène, qui nécessite probablement deux positions vacantes de coordination dans un processus de propagation cis1,4, est plus lente étant donné l'empêchement stérique occasionné par le support polymérique au niveau des centres actifs ; or très souvent, c'est la coordination du monomère qui constitue l'étape déterminante de vitesse dans un processus de polymérisation par coordination.

Enfin, sur la base des observations effectuées avec les mêmes espèces catalytiques non supportés, il est possible que les atomes de Nickel soient également complexés par un ou plusieurs noyaux benzéniques des unités styréniques, pour former des espèces de type "sandwich", généralement plus stables :



#### IV.2112. - Complexes du Molybdène

L'utilisation des complexes au Molybdène du type D se sont révélés être actifs en polymérisation du butadiène 1,3, dans les conditions identiques à l'espèce non supportée, comportant l'anion  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  (79). Les résultats du tableau 31 portent sur un essai comparatif qui nous a servi de test.

Tableau 31  
POLYMERISATION DU BUTADIENE 1,3 PAR UN COMPLEXE  
SUPPORTÉ AU MOLYBDÈNE

| Complexe supporté | $[\text{Mo}]$ | $[\text{C}_4\text{H}_6]$ | Conversion | Micromolaires du |
|-------------------|---------------|--------------------------|------------|------------------|
| masse en g        | % Mo          | atg.l <sup>-1</sup>      | % poids    | monomère         |
| 0,173             | 6,8           | $4 \cdot 10^{-3}$        | 60         | 13               |

Catalyseur : Type D (D.M.E.)  
Solvant : benzène  
Durée : 5 heures  
Température : 30°C

La conversion est plus faible que celle obtenue avec le catalyseur non supporté (79) comportant l'anion trifluoroacétique, alors que la microstructure du polybutadiène formé est identique.

La masse moléculaire expérimentale  $\overline{M}_n$  est supérieure à celle calculée selon les concentrations respectives en catalyseur et en monomère mises en jeu (52000 au lieu de 26000) ; ce résultat semble indiquer que tous les atomes de métal du catalyseur supporté ne sont pas actifs en polymérisation.

Pour donner un ordre de grandeur de la différence des vitesses en catalyses non supportée et supportée, nous avons effectué une étude cinétique en nous basant sur une cinétique globale d'ordre 1 en monomère et en catalyseur, déterminée par DEWAILLY (79).

L'équation de vitesse peut donc s'écrire :

$$v = - \frac{d[M]}{dt} = k [C] [M]$$

$[C]$  = concentration en catalyseur

$[M]$  = concentration en butadiène

$$\text{d'où} \quad \text{Log} \frac{[M]}{[M]_0} = k [C] t$$

Par pesée des polymères obtenus à des temps différents, on peut en tirer la courbe  $\text{Log} [M] = f(t)$ , qui est une droite dont la pente donne la valeur de  $k$ , constante de vitesse de la réaction, en  $\text{l. mole}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$  (fig. 18).

La détermination de  $k$  à différentes températures permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  par la loi d'Arrhénius qui s'écrit :

$$\text{Log } k = \text{Log } A - \frac{E_a}{4,57 T}$$

En portant  $\text{Log } k$  en fonction de  $1 / T$ , on obtient une droite dont la pente est  $- E_a / 4,57$  (fig. 19).

Le tableau 32 rassemble les constantes de vitesse  $k$  pour 3 températures différentes, ainsi que les valeurs nécessaires à la détermination de l'énergie d'activation  $E_a$ .

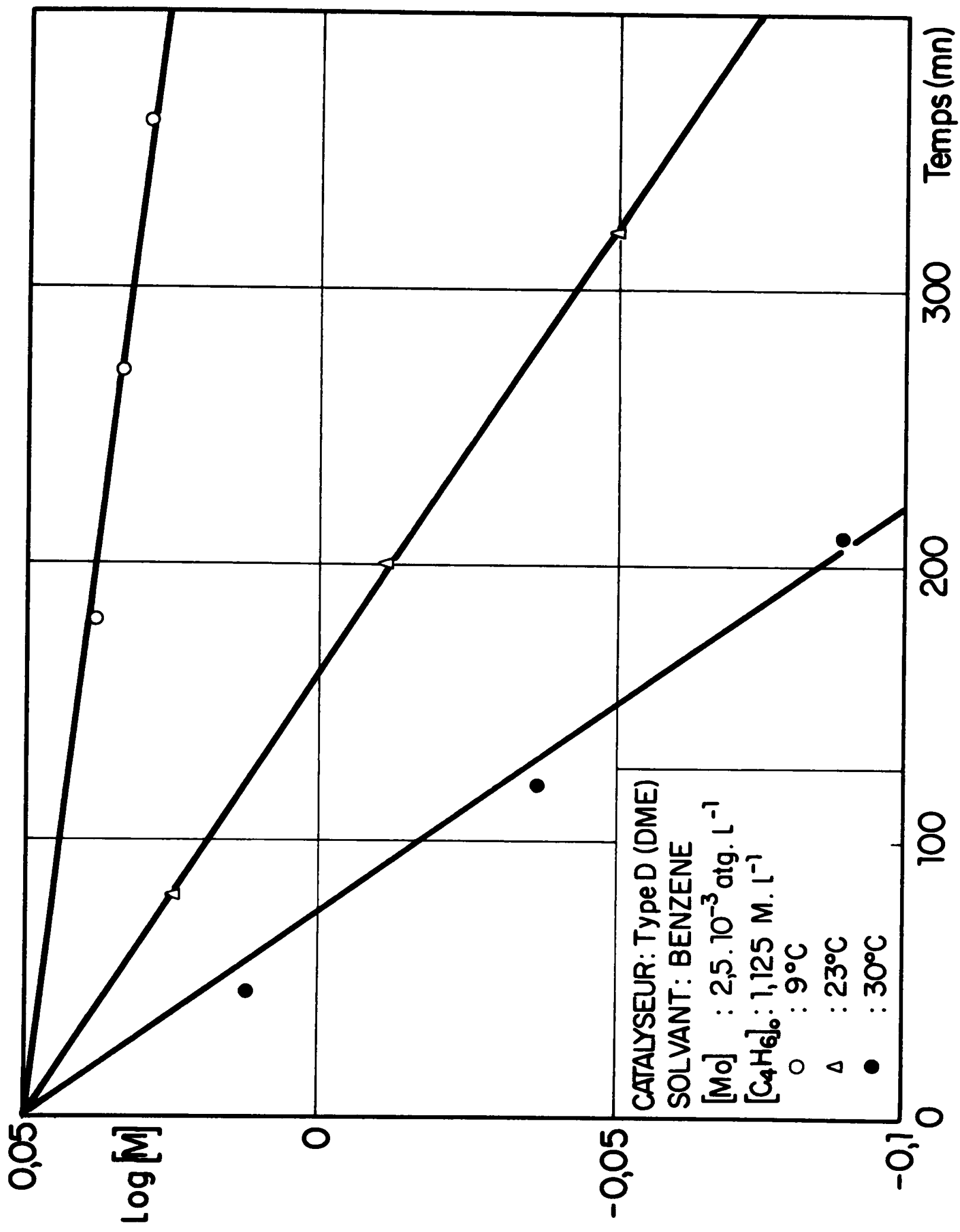


FIG. 18 DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE



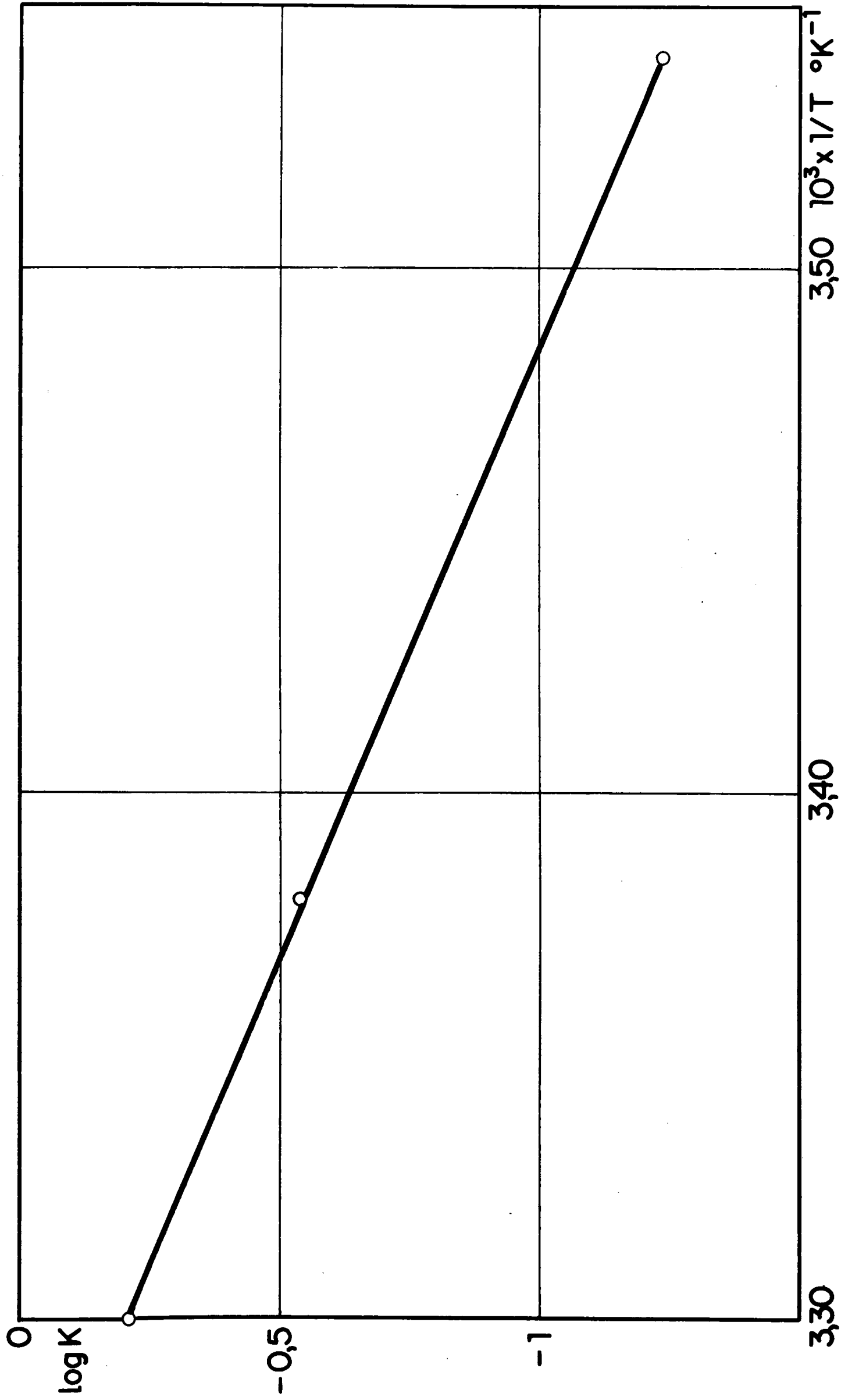


FIG. 19 ENERGIE D'ACTIVATION

Tableau 32  
VALEURS DES CONSTANTES DE VITESSE

| T<br>°K | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$<br>°K <sup>-1</sup> | k<br>l. mole <sup>-1</sup> . mn <sup>-1</sup> | Log k   |
|---------|--|---|---------|
| 282     | 3,54   | 0,056   | - 1,24  |
| 296     | 3,38   | 0,288   | - 0,54  |
| 303     | 3,30   | 0,625   | - 0,204 |

Complexe du type D(D. M. E) à 6,8 % en poids de Molybdène

Solvant : benzène

$[Mo]$  :  $2,5 \cdot 10^{-3}$  atg. l<sup>-1</sup>

$[C_4H_6]_o$  : 1,125 M. l<sup>-1</sup>

La valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  pour la polymérisation du butadiène 1,3 est égale à 19,7 kcal-mole<sup>-1</sup> pour le complexe supporté Type D (D. M. E).

Si l'on compare les constantes de vitesse k obtenues avec le catalyseur homogène  $CF_3CO_2Mo(CO)_2(\pi C_3H_5)$  D. M. E et celles obtenues avec le catalyseur supporté type D<sup>3</sup> (D. M. E), on constate que les premières sont environ 40 fois plus élevées à 10°C et environ 16 fois à 20 et 30°C.

Outre le fait que l'activité des complexes est liée à la nature de l'anion ( $k_{CF_3COO^-} > k_{CF_2COO^-}$ ), ce qui implique que les complexes non supportés soient plus actifs que leurs homologues supportés, le support peut aussi entraîner une réduction de la vitesse de polymérisation par un encombrement important autour du site catalytique comme nous l'avons déjà signalé ; cet effet est d'ailleurs d'autant plus marqué que la température est plus basse car les molécules de polymères ne sont pas entièrement désenchevêtrées en solution et il se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation qui passe de 13,4 kcal. mole<sup>-1</sup> à 19,7 kcal. mole<sup>-1</sup>.

Il semble cependant que le mécanisme de la stéréorégulation reste identique dans les deux cas, car la microstructure du polybutadiène ne varie pas ; elle est constituée de 75 % à 80 % d'unités 1,2 et de 15 à 20 % d'unités cis 1,4, le complément en unités trans 1,4 restant toujours égal ou inférieur à 5 % de l'insaturation.

#### IV.212. - Complexes sur terpolymères insolubles

Les complexes supportés par les terpolymères réticulés vont se comporter comme des gels catalytiques lors de la polymérisation du butadiène et ils vont permettre, dans le cas de ceux au Molybdène, d'effectuer plusieurs polymérisations successives en recyclant le même catalyseur.

##### IV.2121. Complexes du Nickel

Les complexes supportés, des types A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, et C<sub>1</sub>, comme ceux des types A, B et C sont très faiblement actifs en polymérisation du butadiène 1,3, mais ils ont toutefois permis d'obtenir du polybutadiène dont la microstructure est composée essentiellement d'unités cis 1,4 (85 % à 90 %).

##### IV.2122 - Complexes du Molybdène

Les complexes au Molybdène du type D<sub>1</sub> catalysent la polymérisation du butadiène 1,3 ; le catalyseur est mis à gonfler dans du benzène auquel on ajoute une quantité connue de butadiène 1,3. Au fur et à mesure que la réaction progresse, le gel catalytique augmente de taille en s'imprégnant de polybutadiène et en même temps la viscosité de la solution croît, indiquant la présence du polymère formé. Après décantation du catalyseur, qui s'effectue lentement, on soutire une solution incolore de polybutadiène dans le benzène. Le polymère produit peut ensuite être directement récupéré à l'état sec par l'élimination du solvant, sans aucun autre traitement de purification.

Comme l'indiquent les résultats du tableau 33, la microstructure du polybutadiène formé reste inchangée.

Tableau 33  
POLYMERISATION DU BUTADIENE 1,3 PAR UN COMPLEXE  
SUPPORTÉ AU MOLYBDENE

| Complexe supporté |      | [Mo]                   | [C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ] | Conversion<br>% poids | Microstructure du<br>polybutadiène |           | $\bar{M}_p$ | $\bar{M}_n$ |
|-------------------|------|------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------|-------------|-------------|
| masse en g        | % Mo | atg.l <sup>-1</sup>    | M.l <sup>-1</sup>                |                       | % 1,2                              | % cis 1,4 |             |             |
| 0,100             | 2,35 | 1,6 · 10 <sup>-3</sup> | 2                                | 55                    | 80                                 | 16        | 101400      | 78000       |
| 0,200             | 2,35 | 3,2 · 10 <sup>-3</sup> | 2                                | 70                    | 80                                 | 16        | 60000       | 45000       |

Catalyseur : type D<sub>1</sub> (DME)

Solvant : benzène

Durée : 6 heures - Température : 50°C

Dans les deux essais la teneur en Molybdène dans les solutions benzéniques de polybutadiène, après filtration pour éliminer le catalyseur, est inférieure à 1 ppm. Ce qui indique que le métal reste fortement lié au support pendant l'acte catalytique.

Afin de comparer l'activité des complexes des types D et D<sub>1</sub>, nous allons déterminer des constantes de vitesse relatives aux complexes de type D<sub>1</sub>.

Les déterminations des constantes de vitesse k à plusieurs températures et de l'énergie d'activation E<sub>a</sub> sont effectuées par les équations établies dans le paragraphe IV.2112. Comme précédemment on se base sur une cinétique globale d'ordre 1 en monomère et en catalyseur.

Quand la suspension de catalyseur dans le benzène est en température, on introduit à la pression atmosphérique environ 5 ml de butadiène 1,3 liquide et on suit la consommation de ce dernier par la diminution de pression indiquée par un manomètre à mercure.

La pression lue  $P = x_{BD} \cdot P_{BD}$  où

$x_{BD}$  = fraction molaire du butadiène

$P_{BD}$  = tension de vapeur du butadiène à la température donnée  
est donc reliée à la concentration du butadiène dans le benzène

$$x_{BD} = \frac{P}{P_{BD}} = \frac{M_{BD}}{M_{BD} + M_{BZ}}$$

où  $M_{BD}$  et  $M_{BZ}$  représentent respectivement les quantités molaires de butadiène et de benzène.

De l'équation précédente on détermine  $M_{BD}$

$$M_{BD} = \frac{M_{BZ} \cdot P}{P_{BD} - P}$$

Connaissant les volumes de benzène et de butadiène introduits, on peut calculer la concentration en butadiène,  $[M_{BD}]$ .

En suivant la pression P en fonction du temps, on peut accéder à  $\text{Log } [M_{BD}] = f(t)$ , représenté par une droite dont la pente est égale à la constante de vitesse k (fig. 20). La droite représentant Log k en fonction de 1/T permet de calculer E<sub>a</sub> (Fig. 21).

Les valeurs des constantes de vitesse sont rassemblées dans le tableau 34.

Tableau 34  
VALEURS DES CONSTANTES DE VITESSE

| T<br>°K | $\frac{1}{T} \cdot 10^3$<br>°K <sup>-1</sup> | k<br>l. mole <sup>-1</sup> . mn <sup>-1</sup> | Log k   |
|---------|--|---|---------|
| 292     | 3,425  | 0,41  | - 0,384 |
| 303     | 3,30   | 1,03  | 0,013   |
| 313     | 3,19   | 2,36  | 0,373   |

Complexe du type D<sub>1</sub> (D. M. E) à 1,9 % en poids de Molybdène

Solvant : benzène

[Mo] :  $2,65 \cdot 10^{-3}$  atg. l<sup>-1</sup>

La valeur de l'énergie d'activation E<sub>a</sub> est égale à 14,6 Kcal. mole<sup>-1</sup>.

Les constantes de vitesse du catalyseur de type D<sub>1</sub> (D. M. E) sont 1,4 et 1,6 fois plus élevées à 20°C et 30°C que celles attribuées au catalyseur de type D (D. M. E). Il apparaît donc que le fait d'insolubiliser le catalyseur en réticulant le support tend à augmenter légèrement son activité. Cette observation peut être expliquée par une moindre interaction entre les sites catalytiques car d'une part la teneur en métal est nettement plus faible pour le complexe de type D<sub>1</sub> (D. M. E) (1,9 % en poids) que pour celui de type D (D. M. E) (6,8 % en poids) et d'autre part la mobilité des chaînes est réduite quand le support est réticulé.

On note aussi une diminution de l'énergie d'activation qui devient du même ordre de grandeur que celle obtenue en catalyse non supportée : 14,6 Kcal. mole<sup>-1</sup> au lieu de 13,4 Kcal. mole<sup>-1</sup>.

Les masses moléculaires des polymères obtenus (tableau 33) sont nettement supérieures aux masses théoriques calculées à partir des concentrations en Molybdène et en monomère (respectivement 78000 et 45000 au lieu de 37200 et 27000) et les polymères présentent une distribution assez étroite des masses moléculaires, de l'ordre de 1,3.

Comme dans le cas des catalyseurs supportés solubles, il apparaît que tous les atomes de métal ne sont pas actifs ou accessibles au butadiène. Néanmoins le mécanisme de la polymérisation reste

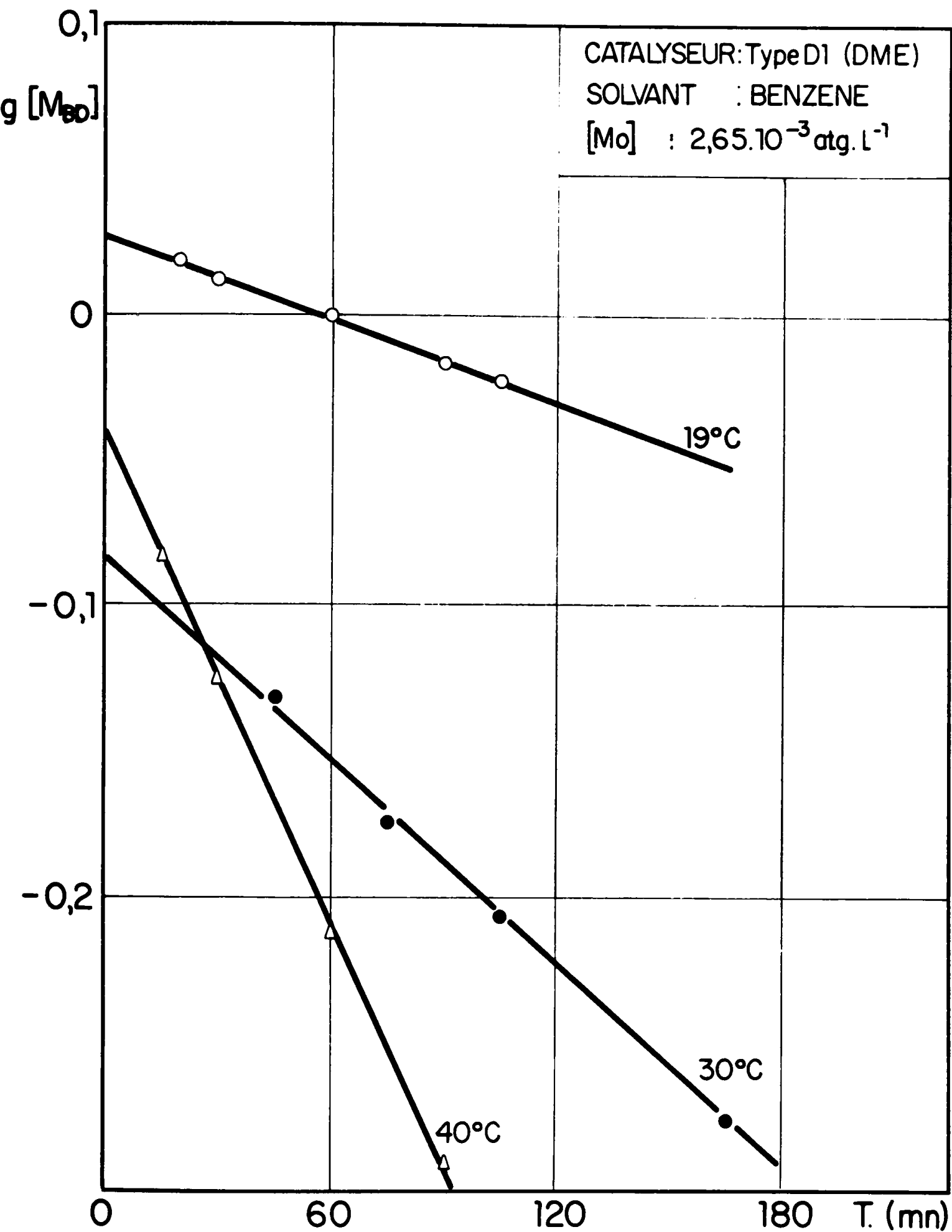


FIG.20 DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE

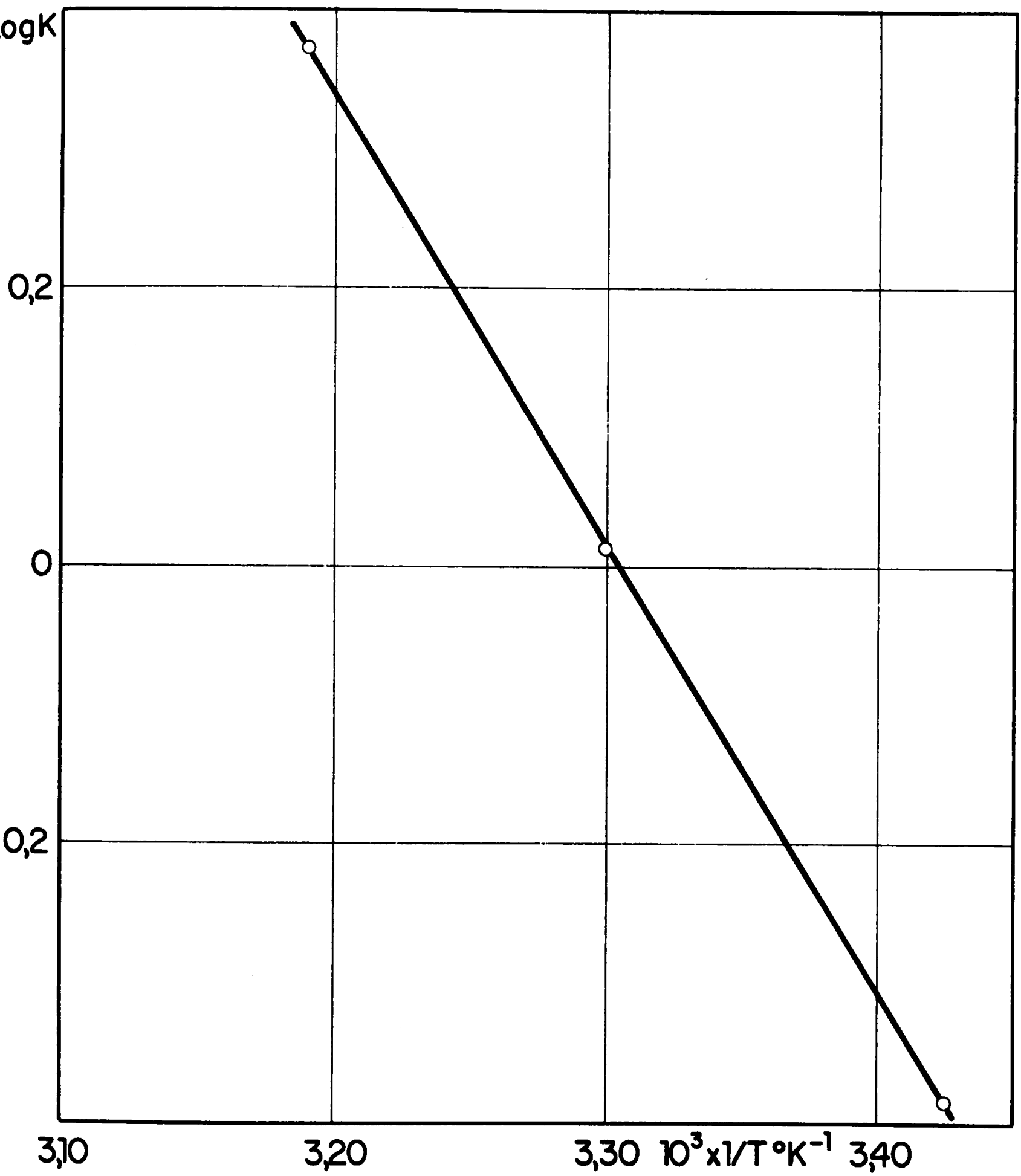
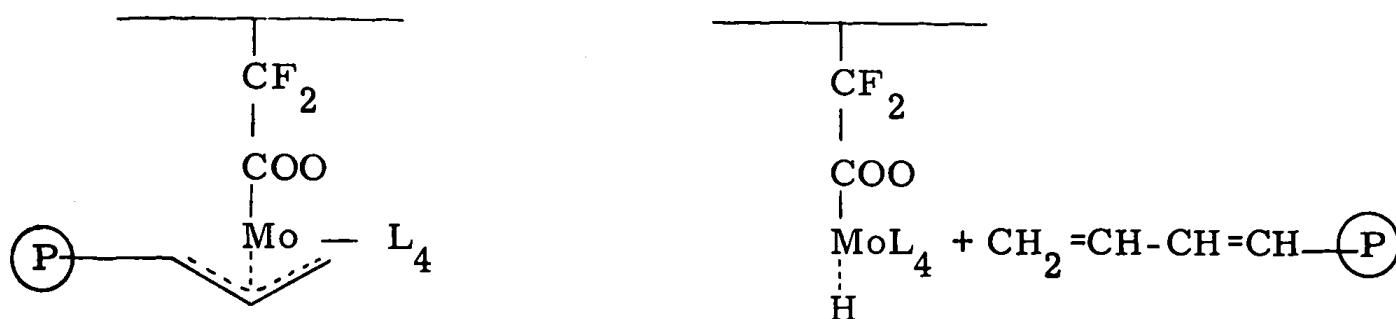


FIG. 21 ENERGIE D'ACTIVATION

inchangé car la microstructure des polymères formés est la même (80 % d'unités 1,2 et 16 % d'unités cis 1,4).

Enfin la récupération du polymère formé dans la solution implique que les chaînes formées ne restent pas coordonnées sur le métal ; on peut penser que lors de l'étape de terminaison, les chaînes sont libérées au delà d'un certain degré d'avancement de la réaction, en laissant une espèce, par exemple de type hydrure, capable de réamorcer la croissance d'une nouvelle chaîne :



Sur cette base, nous avons d'ailleurs réalisé plusieurs polymérisations successives en recyclant le catalyseur.

#### IV.2123. - Polymérisations successives avec recyclage du catalyseur

Un échantillon de catalyseur a pu être utilisé pour réaliser plusieurs polymérisations successives du butadiène 1,3. A cet effet, on introduit une quantité connue de catalyseur supporté insoluble, de type D<sub>1</sub>(D. M. E), dans un réacteur en verre thermostaté relié à un manomètre à mercure. L'introduction des réactifs est effectuée comme en IV.2122.

A la fin de chaque réaction, on arrête l'agitation pour permettre au gel catalytique de décanter. La solution surnageante contenant du polybutadiène est prélevée et l'on y effectue un dosage de Molybdène. Le résidu catalytique est alors lavé au benzène pour le débarrasser du polymère formé et une nouvelle charge benzène-butadiène est alors introduite, en essayant de garder constants les paramètres  $[Mo]$  et  $[C_4H_6]_{t=0}$ .

Cette opération est effectuée plusieurs fois de suite jusqu'à ce que l'activité du catalyseur devienne trop faible pour que la vitesse de polymérisation soit significative.

Dans le tableau 35 nous avons rassemblé des résultats concernant la polymérisation avec recyclage du catalyseur et sur la fig. 22 se trouvent les avancements des polymérisations successives déterminés en relevant la pression P en fonction du temps.



Tableau 35  
RECYCLAGE DU CATALYSEUR EN POLYMERISATION

| Essai | Conversion<br>% poids | Quantité de Métal<br>dans la solution<br>réactionnelle (ppm) | Quantité de Métal<br>dans le polymère*<br>(ppm) | $\bar{M}_p$ | $\bar{M}_n$ | $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n}$ |
|-------|-----------------------|--|---|-------------|-------------|-------------------------------|
| 1     | 85                    | 6,8  | 60  | 43000       | 33000       | 1,3                           |
| 2     | 58                    | <1   | <10   | 74000       | 41000       | 1,8                           |
| 3     | 33                    | <1   | <10   | 101000      | 48500       | 2,1                           |
| 4     | 13                    | <1   | <10   | 182000      | 63000       | 2,9                           |

0,64 g de catalyseur de type D<sub>1</sub> (D.M.E) à 1,9 % en poids de Molybdène

Solvant : benzène

$[Mo]$  :  $2,5 \cdot 10^{-3}$  atg. l<sup>-1</sup>

$[C_4H_6]_0$  : environ 1,1 M.l<sup>-1</sup>

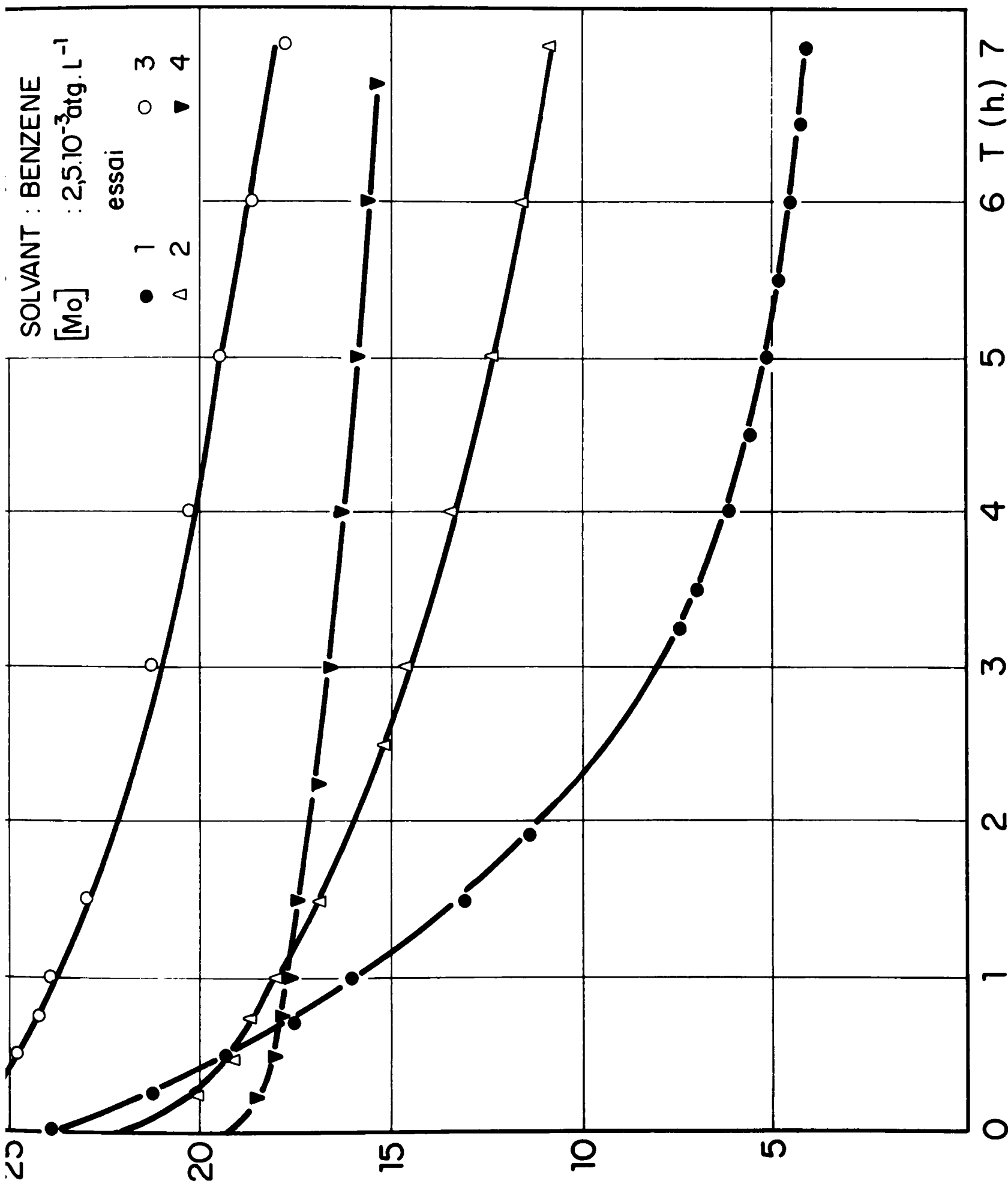
Durée : 7 heures

Température : 40°C

\* le polymère a été isolé par évaporation du solvant

D'après le tableau 35 et la fig. 22, on remarque que les vitesses de polymérisation décroissent très vite d'un essai à l'autre. La baisse d'activité n'est pas apparemment due à une perte de métal par dissolution dans le milieu réactionnel : en effet la quantité de métal dissous à chaque essai d'excède pas 0,3 mg soit 2 % du métal mis en jeu.

La diminution de la vitesse de polymérisation serait plutôt due à un enrobage du gel catalytique par le polybutadiène formé. En effet le catalyseur, dont le volume initial est inférieur à 1 ml, gonfle énormément en cours de réaction pour atteindre un volume apparent égal à 15 ml à la fin du 4ème essai. Cet enrobage du catalyseur doit réduire la diffusion du butadiène à l'intérieur du support et il est probable que la plupart des sites catalytiques encore actifs ne sont plus en contact avec le monomère pour participer à la polymérisation.



Les masses moléculaires des polybutadiènes obtenus, ainsi que leur polydispersité, augmentent d'un essai à l'autre, ce qui semblerait indiquer aussi que les centres actifs sont de moins en moins nombreux et qu'il y a de plus en plus de réactions de terminaison dues éventuellement à la limitation diffusionnelle du butadiène dans le support du catalyseur. Mais ces phénomènes n'influent pas sur la microstructure du polybutadiène, toujours identique à celle donnée dans le tableau 33.

#### IV.213. - Conclusion

Les complexes supportés du Nickel se sont révélés peu actifs en polymérisation du butadiène 1,3, mais ils permettent néanmoins de produire du polybutadiène stéréorégulier, de microstructure identique à celui obtenu avec certains complexes non supportés du Nickel.

Par contre, l'activité catalytique des complexes supportés du Molybdène est plus élevée pour la polymérisation du butadiène 1,3. Les catalyseurs se classent dans l'ordre décroissant de vitesse de polymérisation suivant : complexe non supporté  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\pi\text{C}_3\text{H}_5)\text{DME}$  > complexe supporté insoluble > complexe supporté soluble (les complexes supportés comportant l'anion  $-\text{CF}_2\text{COO}^-$ ). Ces trois catalyseurs permettent d'obtenir du polybutadiène de microstructure similaire, c'est-à-dire contenant environ 80 % d'unités 1,2 et 15 % d'unités cis 1,4.

D'après la microstructure des polybutadiènes formés, il apparaît donc probable que la structure des complexes supportés est analogue à celle des complexes non supportés (tableau 14), si l'on suppose que les catalyseurs non supportés et supportés mettent en jeu le même mécanisme lors de la polymérisation du butadiène 1,3.

#### IV.22. - HYDROGENATION DE MONO-ET DE DI-OLEFINES

Avec un complexe au Nickel de type  $B_1$  ayant préalablement réagi avec un composé organoaluminique, nous avons étudié l'hydrogénation du cyclohexène, de l'isoprène et du cyclopentadiène.

#### IV.221. - Hydrogénation du cyclohexène

##### IV.2211. - Généralités

Elle est effectuée en discontinu dans un réacteur en acier inoxydable équipé pour travailler sous pression d'hydrogène.

Une quantité connue de Nickel sous forme de complexe de type  $B_1$  est introduite sous Argon dans le réacteur. On y ajoute sous hydrogène du benzène qui gonfle le support puis l'aluminium triéthyle.

Ensuite on ajoute le substrat à hydrogéner. Tout en essayant d'agiter violemment pour ne pas limiter l'hydrogénation à une diffusion interfaciale gaz-liquide, on admet de l'hydrogène que l'on maintient à une pression constante.

Par lecture en fonction du temps de la pression d'hydrogène dans un réservoir alimentant le réacteur, on peut tracer des courbes  $\Delta P = f(t)$  qui représentent la consommation d'hydrogène en fonction du temps. En fin de réaction, quand la pression dans le réservoir n'évolue plus, on laisse décanter le catalyseur et on soutire le mélange réactionnel qui est analysé par chromatographie en phase gazeuse. On effectue parallèlement sur cette solution un dosage de Nickel et d'Aluminium.

On peut alors charger de nouveau le réacteur avec un mélange benzène-substrat et recommencer l'hydrogénation.

#### IV.2212. - Résultats expérimentaux

La lecture de la pression d'hydrogène dans le réservoir permet de tracer les courbes  $\Delta P = f(t)$  représentées à la fig. 23 pour 7 des 11 hydrogénations successives effectuées avec le même système catalytique. La pente de la partie linéaire des courbes permet de calculer une vitesse spécifique d'hydrogénation  $V_s$ , exprimée en mole d'hydrogène par seconde et par atome-gramme de nickel mis en jeu.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 36.

Tableau 36  
VITESSES D'HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

| Essai | Température<br>°C | $V_s$<br>mole $H_2 \cdot (atgNi)^{-1} \cdot sec^{-1}$<br>$\times 10^2$ |
|-------|-------------------|--|
| 1     | 25                | 3,13   |
| 2     | -                 | 9,80   |
| 3     | -                 | 6,15   |
| 4     | -                 | 5,28   |
| 5     | -                 | 4,99   |
| 6     | -                 | 4,99   |
| 7     | -                 | 5,28   |
| 8     | 35                | 5,56   |
| 9     | -                 | 5,56   |
| 10    | 30                | 5,40   |
| 11    | -                 | 5,40   |

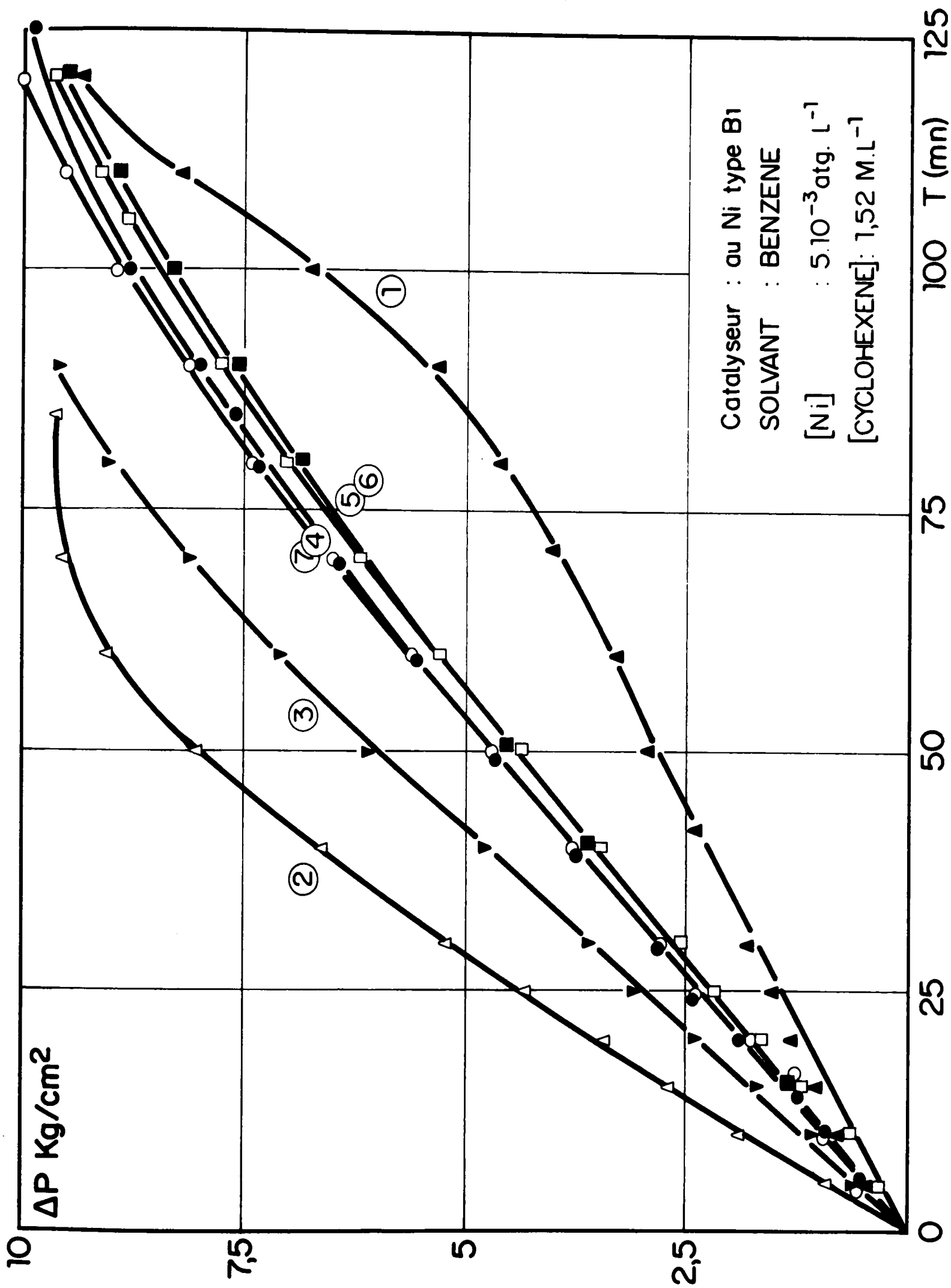


FIG. 23 HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE ( Vitesse )

1,5 g de complexe au Nickel, type B<sub>1</sub>, à 1,3 % en poids de métal

|   |   |                          |
|---|---|--------------------------|
| Solvant                                       | : benzène                               | } → Complexe catalytique |
| [Ni]  | : $5 \cdot 10^{-3} \text{ atg. l}^{-1}$ |                          |
| Rapport molaire $\frac{\text{Al}}{\text{Ni}}$ | : 3                                     |                          |
| Durée de réduction                            | : 15 mn                                 |                          |
| Température de réduction                      | : 25°C                                  |                          |
| [Cyclohexène]                                 | : $1,52 \text{ M. l}^{-1}$              |                          |
| Pression totale d'hydrogénation               | : $2 \text{ kg/cm}^2$                   |                          |
| Agitation                                     | : $1000 \text{ tours. mn}^{-1}$         |                          |

Dans les conditions de température et de pression utilisées, le benzène n'est pas hydrogéné.

Après chaque essai, il reste environ 2 % en mole de cyclohexène non hydrogéné.

La masse totale de benzène - cyclohexène mise en contact avec le catalyseur est égale à 391 g.+89,2 g ; les proportions relatives de Nickel mises en jeu par rapport au substrat à hydrogéner et à la charge totale sont donc respectivement égales à 220 ppm et à 40 ppm. La masse totale de cyclohexène hydrogéné par gramme de Nickel mis en jeu est égale à 4,54 kg, mais cette valeur ne constitue pas un maximum puisque le catalyseur s'est avéré être encore actif lorsque nous avons arrêté l'essai d'hydrogénation du cyclohexène.

Il a été possible d'utiliser le même système catalytique pendant 11 essais successifs sans ajouter une quantité supplémentaire de composé organoaluminique et les solutions réactionnelles sont exemptes de Nickel et d'Aluminium (teneur inférieure à 0,2 ppm).

Les déterminations de vitesses spécifiques d'hydrogénation à trois températures différentes (25°C, 30°C et 35°C) permettent de calculer l'énergie d'activation de la réaction suivant la loi d'Arrhénius :

$$\text{Log } V_s = \text{Log } A - \frac{E_a}{4,57 T}$$

En portant Log V<sub>s</sub> en fonction de 1/T (tableau 37) on obtient une droite (fig. 24) dont la pente est égale à -E<sub>a</sub>/4,57.

Tableau 37  
ENERGIE D'ACTIVATION

| T<br>°K | $\frac{1}{T} \times 10^3$<br>°K <sup>-1</sup> | mole H <sub>2</sub> $\frac{V_s}{\text{sec}^{-1} \cdot 10^2} (\text{atgNi})^{-1}$ | Log V <sub>s</sub> |
|---------|---|--|--------------------|
| 298     | 3,356   | 5,13   | - 1,289            |
| 303     | 3,30  | 5,40   | - 1,266            |
| 308     | 3,246   | 5,56   | - 1,255            |

La valeur de l'énergie d'activation E<sub>a</sub> pour l'hydrogénation du cyclohexène est égale à 1,3 Kcal.mole<sup>-1</sup>.

Elle semble indiquer que l'hydrogénation a lieu en régime diffusionnel dû d'une part à une vitesse d'agitation insuffisante et d'autre part à une trop lente diffusion des molécules de substrat à l'intérieur du support polymérique.

#### IV.2213. - Interprétation des résultats

Le complexe au Nickel de type B<sub>1</sub>, supporté par un terpolymère réticulé, après réaction avec l'aluminium triéthyle sous atmosphère d'hydrogène, catalyse l'hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane dans des conditions relativement douces.

Après une période d'induction (courbe 1 de la fig. 23) la vitesse atteint un maximum à l'essai 2 pour ensuite se stabiliser dans les essais suivants. Cette période d'induction peut s'expliquer par une durée de gonflement du support dans le benzène trop courte pour que l'accessibilité aux centres actifs soit maximale ; par conséquent une partie des atomes de Nickel peut ne pas être activée par l'aluminium triéthyle avant l'addition du cyclohexène.

Le gonflement du support ainsi que l'activation continuent pendant le premier essai, expliquant l'augmentation de vitesse constatée à l'essai 1 à partir de 40 % de conversion, (fig. 23) la pente de la seconde partie pseudo-linéaire de la courbe 1 étant égale à celle de la partie linéaire de la courbe 2. Après une période de gonflement assez longue (12 heures) le catalyseur devrait donc présenter son activité maximale quand la durée de réaction entre le complexe au Nickel et l'aluminium triéthyle est égale à 15 mn + 75 mn soit au total 90 mn, ceci en l'absence de cyclohexène.

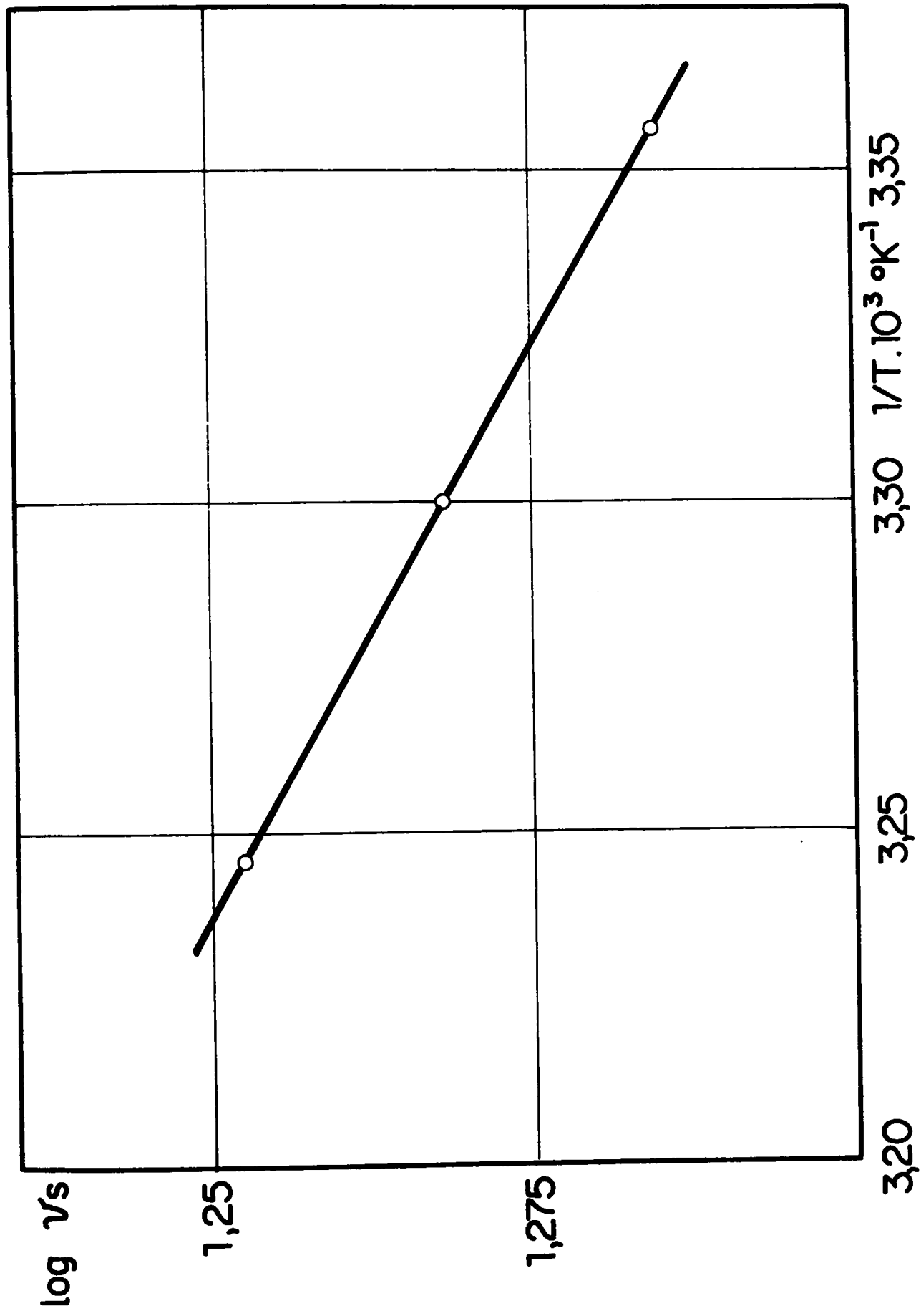
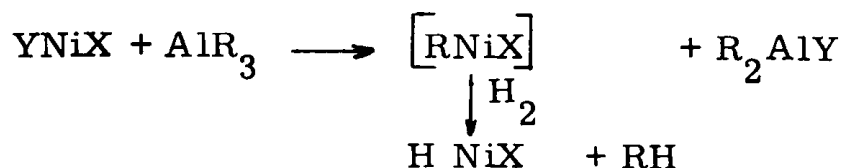


FIG. 24 ENERGIE D'ACTIVATION



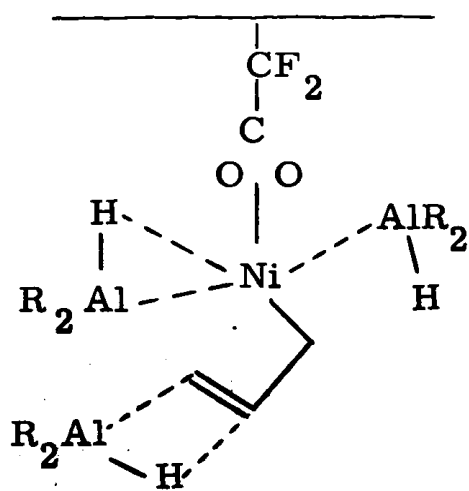
L'absence de Nickel et d'Aluminium dans les solutions réactionnelles indique que nous sommes en présence d'une espèce catalytique fortement liée au support polymérique et relativement stable car elle conserve la même activité pendant plusieurs essais consécutifs.

Le complexe  $\pi$ -allylique de départ doit être activé par réaction avec l'aluminium triéthyle et l'hydrogène, pour donner une espèce hydrure selon le mécanisme classique suivant :

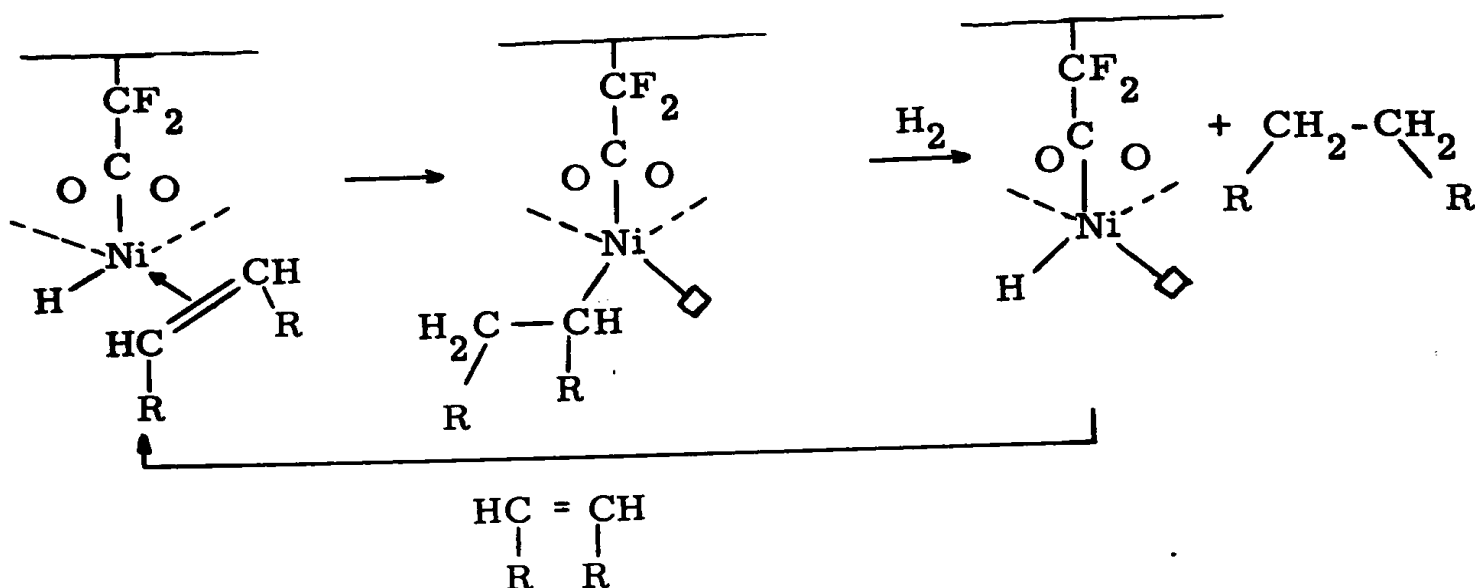


X étant, dans notre cas, l'anion difluoroacétique et Y le groupe  $\pi$ -allylique.

Cependant, comme la solution réactionnelle est exempte de composé organoaluminique dès le premier essai, même lorsqu'on utilise au départ un rapport molaire Al/Ni égal à 3, on doit admettre que toutes les molécules du composé organoaluminique restent dans la sphère de coordination du métal de transition, pour former un complexe relativement stable mais néanmoins actif en hydrogénation ; sur la base des données de la littérature concernant la nature du produit de la réaction d'un complexe  $\pi$ -allylique d'un métal de transition avec un composé organoaluminique sous pression d'hydrogène (135), on peut proposer la formation d'un complexe associé suivant :



Ce complexe serait relativement stable, mais il comporterait une liaison Ni-H responsable de la catalyse d'hydrogénation de l'oléfine suivant le processus :



A titre de comparaison, l'hydrogénation du cyclohexène dans le benzène, dans les mêmes conditions, avec un catalyseur homogène obtenu par réaction de décanoate de Nickel avec de l'Aluminium triéthyle (température de réaction : 80°C ; temps de réaction : 3 mn) a une vitesse spécifique égale à 0,52 mole d'H<sub>2</sub>. (atg Ni)<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup> ; la fixation du même catalyseur sur de la silice permet d'atteindre une vitesse légèrement supérieure, égale à 0,60 mole d'H<sub>2</sub>. (atgNi)<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup> (136). Dans ce cas, le dépôt du catalyseur augmente légèrement la vitesse d'hydrogénation.

Ne disposant pas dans la littérature de renseignements concernant l'hydrogénation du cyclohexène par des complexes du Nickel supportés par des polymères, nous ne pouvons comparer nos résultats qu'avec d'autres catalyseurs au Nickel, mais l'on constate que les vitesses indiquées dans le tableau 36 sont environ 10 fois plus faibles que celles obtenues avec les catalyseurs au Nickel précités.

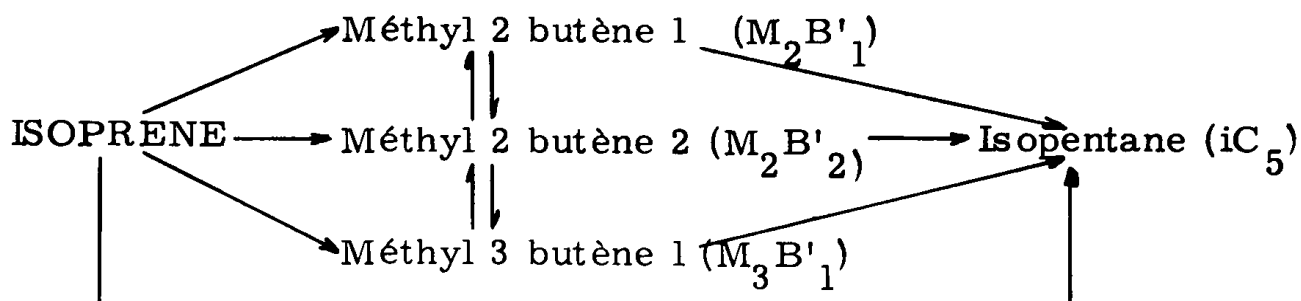
Par contre l'efficacité du catalyseur au Nickel supporté par le terpolymère, calculée précédemment et trouvée égale à 4,54 kg de cyclohexène hydrogéné par gramme de Nickel mis en jeu, est supérieure à celle du catalyseur non supporté précité égale à 1,33 kg (135).

#### IV.222. - Hydrogénation de l'isoprène

##### IV.2221. - Généralités

Cette étude a été entreprise dans le but de préciser si l'emploi d'un catalyseur d'hydrogénation supporté par un polymère modifie la sélectivité.

Nous avons utilisé comme substrat l'isoprène qui, par hydrogénation, donne des méthylbutènes et de l'isopentane, selon le schéma réactionnel :



Le catalyseur est identique à celui employé pour l'hydrogénation du cyclohexène.

La vitesse d'hydrogénation est suivie par la lecture de la pression du réservoir d'hydrogène en fonction du temps et la composition du mélange réactionnel est suivie par l'analyse chromatographique des prélèvements effectués au cours de la réaction. Ces prélèvements sont recueillis dans des tubes préalablement séchés et refroidis à -78°C ; les échantillons sont ensuite injectés sous forme gazeuse sur une colonne de chromatographie garnie de diméthyl sulfolane maintenue à 20°C, ce qui permet une bonne séparation des constituants.

#### IV.2222.- Résultats expérimentaux

A partir des courbes  $\Delta P = f(t)$  représentées à la fig. 25, on peut calculer les vitesses spécifiques d'hydrogénation  $V_s$  de la même façon qu'en IV.2212 ; les résultats sont rassemblés dans le tableau 38.

Tableau 38

#### VITESSES D'HYDROGENATION DE L'ISOPRENE

| Essai | Température<br>°C | Pression totale<br>Kg/cm <sup>2</sup> | Vs<br>mole H <sub>2</sub> . (atgNi) <sup>-1</sup> . sec <sup>-1</sup><br>x 10 |
|-------|-------------------|---------------------------------------|---|
| 1     | 25                | 2                                     | 0,65  |
| 2     | 25                | 2                                     | 2,0   |
| 3     | 25                | 2                                     | 1,67  |
| 4     | 25                | 2                                     | 2,0   |
| 5     | 25                | 2                                     | 2,0   |
| 6     | 35                | 2                                     | 2,4   |
| 7     | 30                | 8                                     | 3,2   |

1,5 g de complexe au Nickel, type B<sub>1</sub>, à 1,3 % en poids de métal

Solvant : benzène

[Ni] : 5.10<sup>-3</sup> atg.l<sup>-1</sup>

Rapport molaire  $\frac{Al}{Ni} = 3$

Durée de réduction : 60 mn

Température de réduction: 25°C

→ Complexe catalytique

[Isoprène] : 1,53 M. l<sup>-1</sup>

Agitation : 1000 tours. mn<sup>-1</sup>

Le même système catalytique a été utilisé pendant 7 essais consécutifs sans ajouter une quantité supplémentaire d'aluminium triéthyle. On observe une bonne reproductibilité des vitesses quand les conditions de température et de pression sont identiques (essais 2 à 5) ; les solutions réactionnelles sont exemptes de Nickel et d'Aluminium (teneur inférieure à 0,2 ppm).

L'énergie d'activation de la réaction, E<sub>a</sub>, déterminée par la loi d'Arrhénius à partir des essais 5 et 6 est égale à 3,5 Kcal.mole<sup>-1</sup>.

Chaque prélèvement permet, par analyse chromatographique, de connaître l'évolution des concentrations molaires en isoprène [M<sub>2</sub>B''], isopentane [iC<sub>5</sub>], méthyl 2 butène 1 [M<sub>2</sub>B'<sub>1</sub>], méthyl 2 butène 2 [M<sub>2</sub>B'<sub>2</sub>] et méthyl 3 butène 1 [M<sub>3</sub>B'<sub>1</sub>] en fonction du temps. Néanmoins, pour éliminer la variable temps et les erreurs dues à la diminution du volume réactionnel par les prélèvements successifs et avoir une bonne homogénéité dans la représentation des résultats, nous préférons porter les concentrations en fonction de l'avancement de la réaction (fig. 26, 27 et 28).

Celui-ci est défini par le pourcentage déjà consommé de l'hydrogène nécessaire à la conversion complète de l'isoprène en isopentane ; la conversion est calculée à l'aide de la relation :

$$\% \text{ conversion} = \frac{2(\% [iC_5] - \% [iC_5]_0) + (\% [MB'] - \% [MB']_0)}{\text{nombre total de moles d'hydrogène à consommer}} \times 100$$

Dans cette relation, [iC<sub>5</sub>]<sub>0</sub> et [MB']<sub>0</sub> représentent respectivement les concentrations d'isopentane et de diméthylbutènes présents initialement dans le réacteur, ce qui est notre cas car après chaque essai, il est impossible de soutirer totalement le mélange réactionnel.

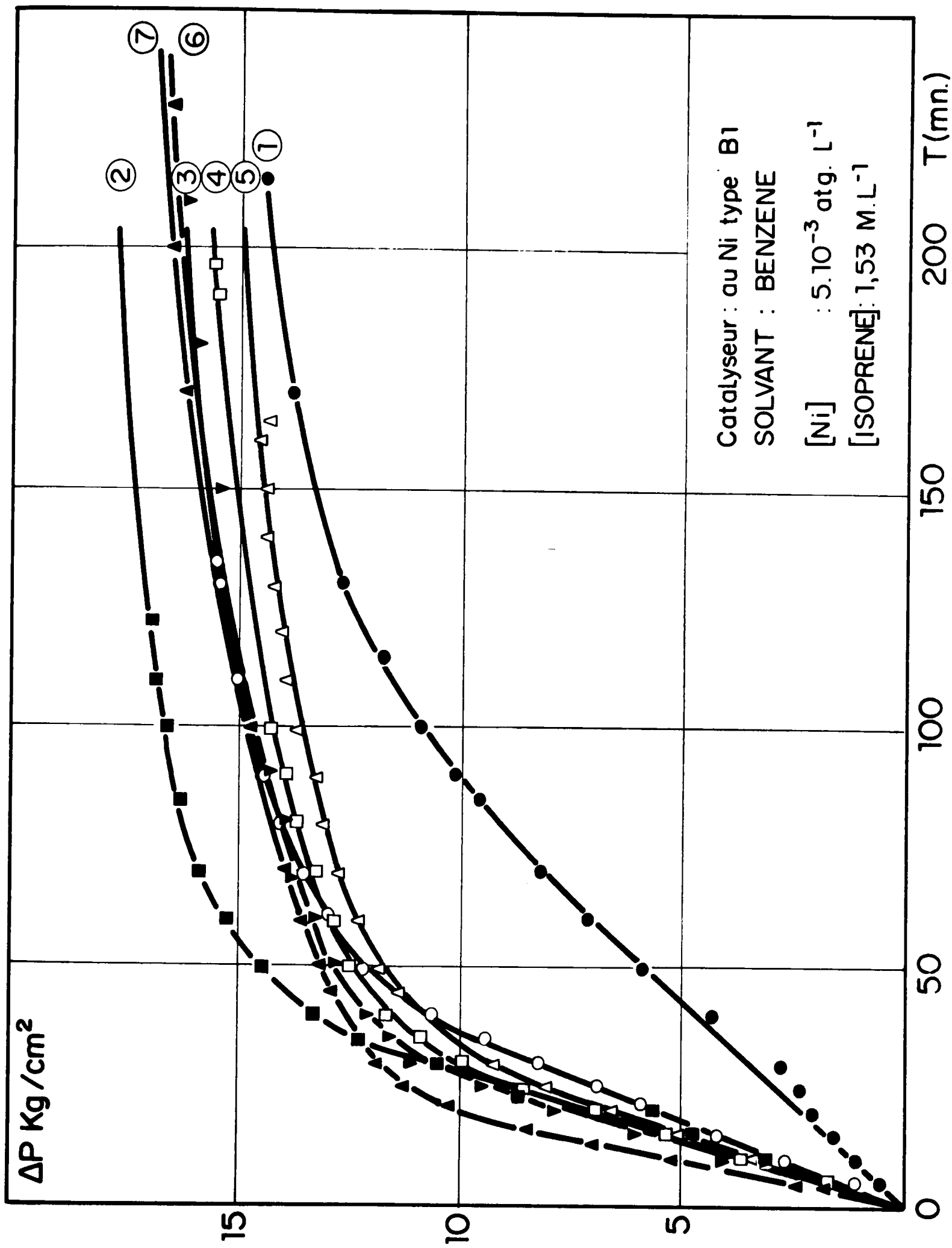


FIG. 25 HYDROGENATION DE L'ISOPRENE (VITESSE)

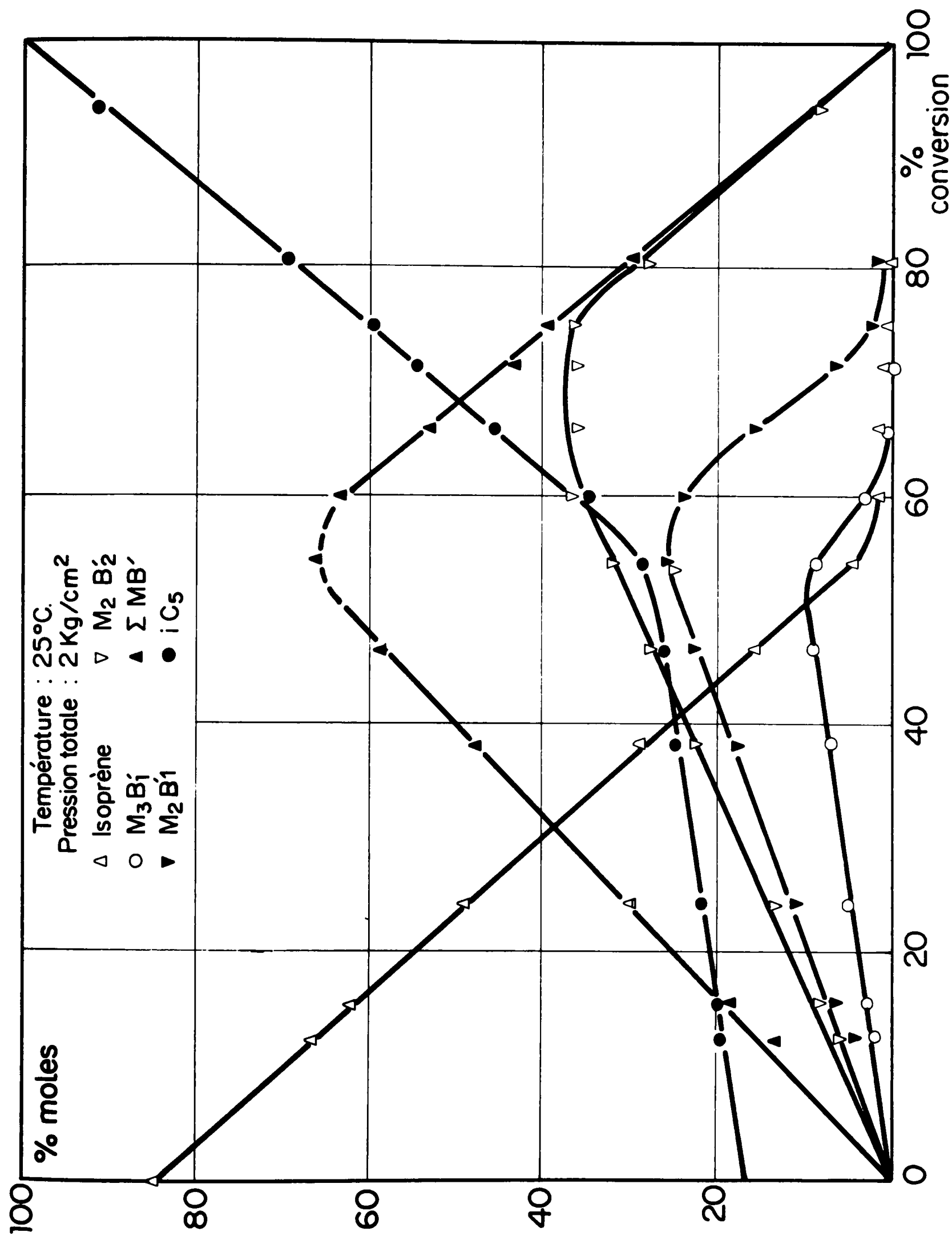


FIG. 26 HYDROGENATION DE L'ISOPRENE (SELECTIVITE)

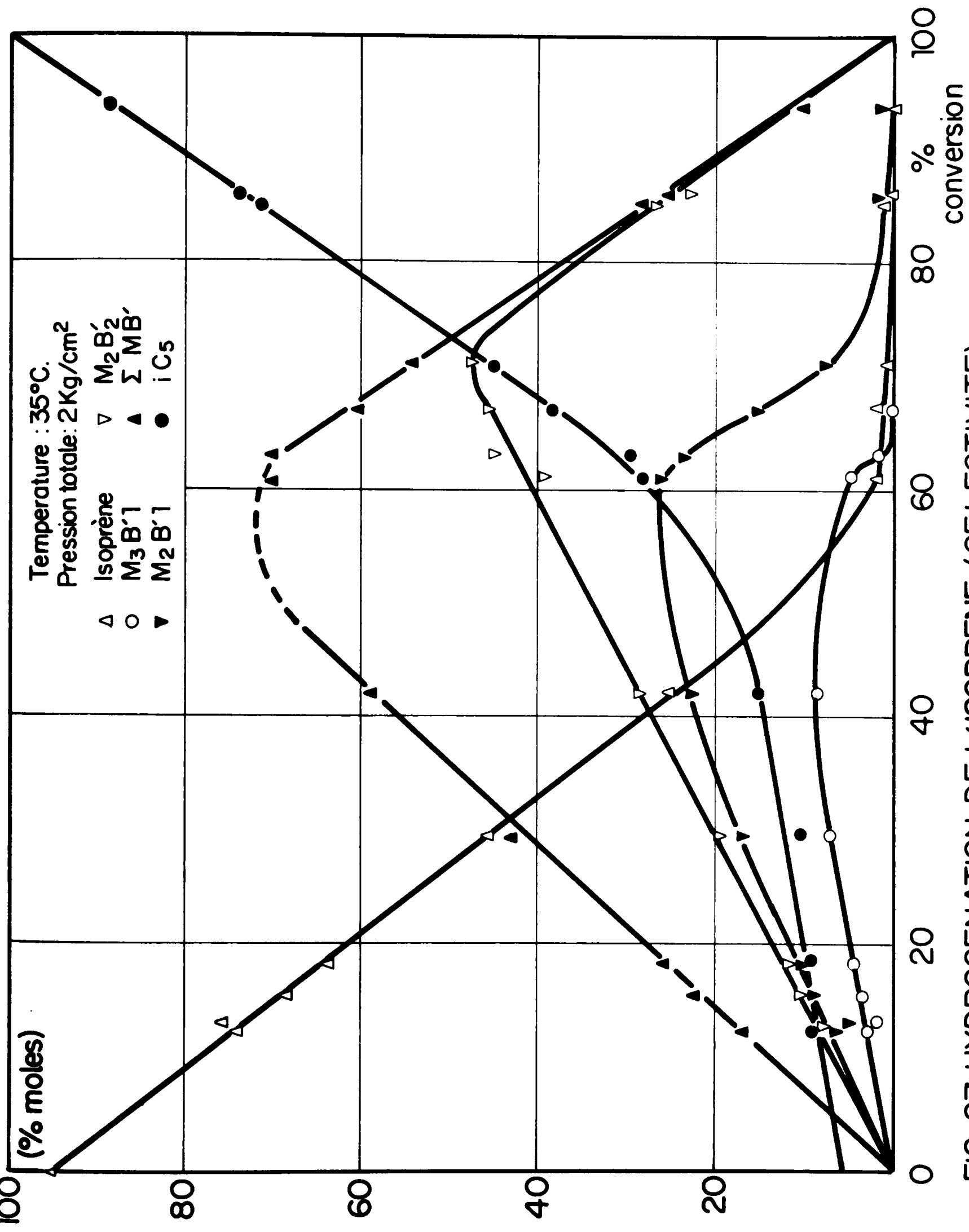


FIG. 27 HYDROGENATION DE L'ISOPRENE (SELECTIVITE)

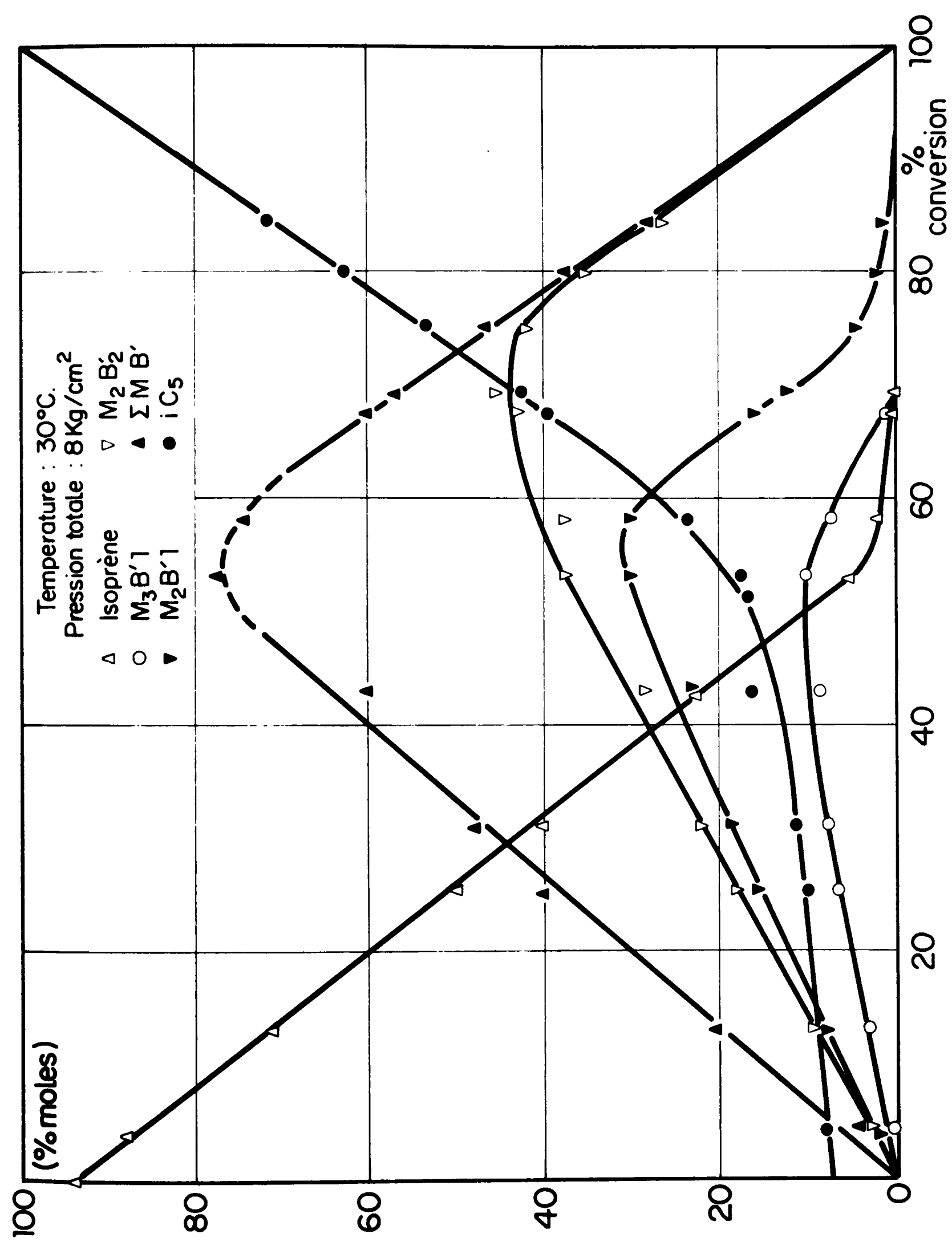


FIG. 28 HYDROGENATION DE L'ISOPRENE (SELECTIVITE)



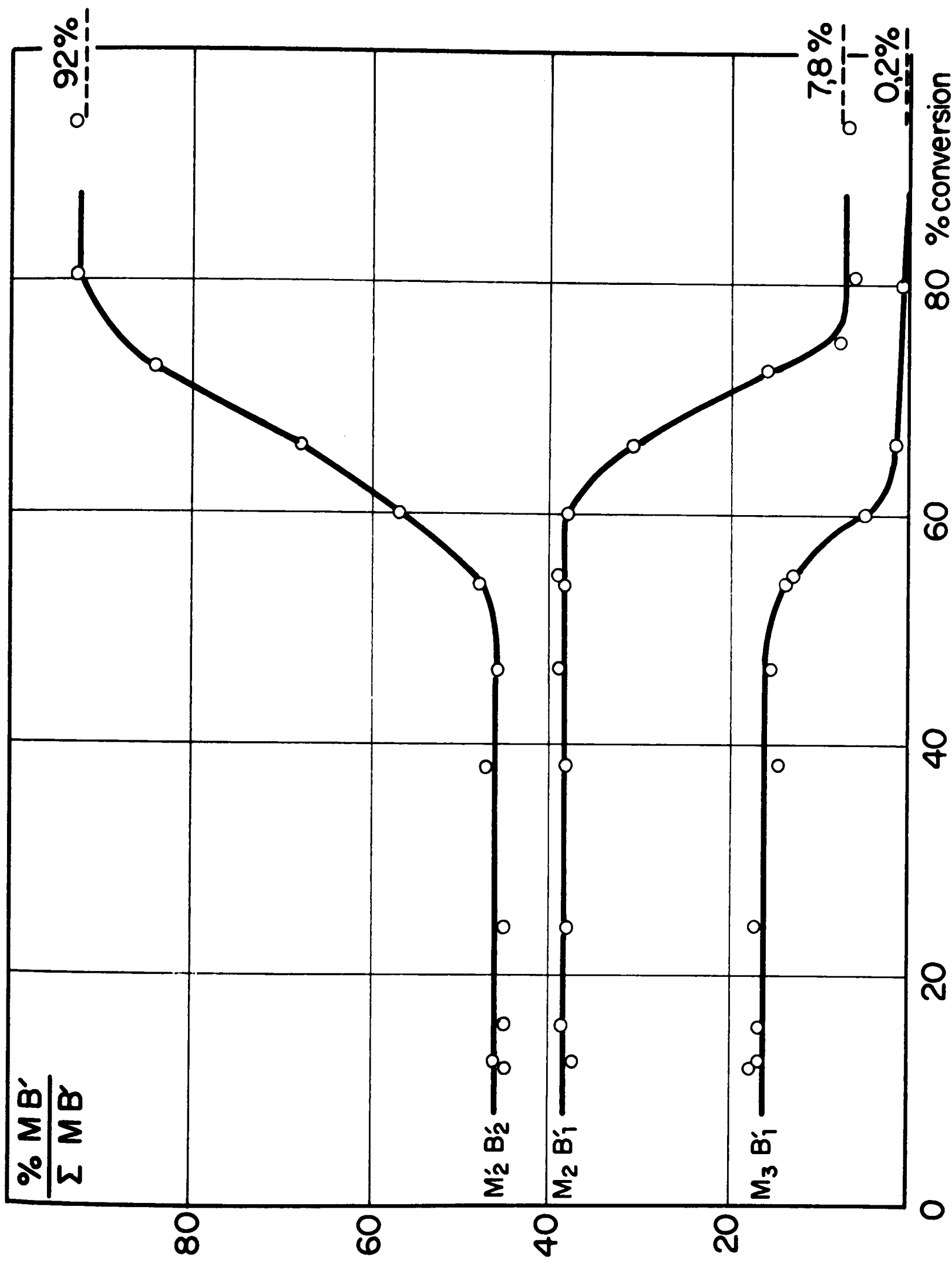


FIG. 29 REPARTITION DES METHYLBUTENES

IV.2223. - Interprétation des résultats

Le tableau 38 montre que la température de réaction a peu d'influence sur la vitesse, contrairement à la pression d'hydrogène et à l'agitation qui contrôlent la quantité de gaz dissous. En effet la faible valeur de l'énergie d'activation, égale à 3,5 Kcal, semble indiquer que l'hydrogénation a lieu une fois encore en régime diffusionnel. De plus, la vitesse de diffusion des molécules de substrat à l'intérieur du support peut aussi être une étape déterminante de vitesse ; cependant comme la diffusion de l'isoprène est supérieure à celle du cyclohexène du fait d'un moindre encombrement stérique, une légère augmentation de température a plus d'influence sur la vitesse de réaction dans le cas de l'hydrogénation de l'isoprène.

Le type de représentation adoptée pour tracer les courbes des figures 26, 27 et 28 fait apparaître trois domaines :

1)- un premier domaine jusqu'à 55 % de conversion : l'hydrogénation de l'isoprène, qui disparaît suivant un ordre zéro, donne lieu à la formation concurrente de méthylbutènes et d'isopentane, lequel apparaît suivant un ordre zéro avec une pente initiale non nulle. Parmi les méthylbutènes, dont la répartition est stable, comme l'indiquent le tableau 39 et la fig. 29, on forme surtout du méthyl 2 butène 2  $\boxed{M_2B'2}$ .

Tableau 39

REPARTITION DES METHYLBUTENES

| T<br>°C | P<br>kg/cm <sup>2</sup> | M <sub>2</sub> B' <sub>2</sub><br>% molaire | M <sub>2</sub> B' <sub>1</sub><br>% molaire | M <sub>3</sub> B' <sub>1</sub><br>% molaire |
|---------|-------------------------|---|---|---|
| 25      | 2                       | 46,5  | 38  | 15,5  |
| 35      | 2                       | 45,6  | 38,5  | 15,9  |
| 30      | 8                       | 45,5  | 38,6  | 15,9  |

Ces résultats montrent que d'une part, l'addition de l'hydrogène est favorisée en position 1,4 et que d'autre part la pression d'hydrogène, ainsi que la température, tout au moins dans la gamme étudiée, n'ont pas d'influence sur la répartition des isomères.

2)- un domaine transitoire, entre 55 et 70 % de conversion, correspondant à la fin de l'hydrogénation de l'isoprène ; la concentration en méthylbutènes atteint son maximum et on observe un décollement très net de la courbe de formation de l'isopentane. Le méthyl 3 butène 1 et le méthyl 2 butène 1 disparaissent presque entièrement alors que la teneur en méthyl 2 butène 2 n'atteint son maximum que vers 70 % de conversion.

3)- un troisième domaine, au delà de 70 % de conversion : il ne reste alors pratiquement plus d'isoprène. Les méthylbutènes 1 disparaissent rapidement pour donner un milieu réactionnel qui ne contient plus que du méthyl 2 butène 2. En fin de réaction, on tend vers la répartition des trois isomères à l'équilibre thermodynamique (fig. 29) qui, dans la gamme de température étudiée (25 à 35°C) est la suivante :

|           |   |           |   |           |              |
|-----------|---|-----------|---|-----------|--------------|
| $M_2B'_2$ | / | $M_2B'_1$ | / | $M_3B'_1$ |              |
| 92        | / | 7,8       | / | 0,2       | en % molaire |

Nous constatons que les méthylbutènes 1, qui sont des oléfines terminales, s'hydrogènent beaucoup plus rapidement que le méthyl 2 butène 2 qui est une oléfine interne, ce qui est en accord avec ce que l'on sait sur l'effet néfaste de l'encombrement stérique sur la réactivité de la liaison oléfinique. Ceci explique l'allure des courbes de la fig. 25, pour lesquelles la vitesse en fin d'hydrogénation est très lente quand il ne reste plus que du méthyl 2 butène 2.

Nous savons que l'isopentane apparaît suivant un ordre zéro avec une pente non nulle. C'est pourquoi nous avons choisi de caractériser cette courbe par la pente de la droite du premier domaine rapportée à la pente de formation des méthylbutènes.

Par analogie avec des réactions simples, nous parlerons de sélectivité parallèle (137) :

$$Sp = \frac{\sum [MB']}{[iC_5]}$$

dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau 40.

Tableau 40  
VALEURS DES SELECTIVITES PARALLELES

| Température<br>°C | Pression totale<br>kg/cm <sup>2</sup> | Sp  |
|-------------------|---------------------------------------|-----|
| 25                | 2                                     | 6,2 |
| 35                | 2                                     | 6,6 |
| 30                | 8                                     | 12  |

Nous constatons que la sélectivité parallèle double quand la pression d'hydrogène augmente (vitesse de réaction plus élevée) alors qu'à pression identique, elle ne varie pas avec la température.

La faible sélectivité parallèle peut s'expliquer par une hydrogénation directe de l'isoprène en isopentane sans que la monooléfine formée intermédiairement ne se décomplexe du centre catalytique avant d'être complètement hydrogénée ; elle peut être due également à la plus grande réactivité de la monooléfine la moins encombrante, c'est-à-dire le méthyl 3 butène 1.

De plus, bien que la constante d'équilibre de coordination de l'isoprène soit plus élevée que celle des monooléfines, la complexation de l'isoprène est néanmoins défavorisée quand le rapport des concentrations méthylbutènes sur isoprène devient très grand (vers 60 % de conversion), ce qui peut expliquer la lente disparition de l'isoprène à la fin de l'hydrogénation.

Outre des réactions d'hydrogénation, les centres catalytiques peuvent aussi être le siège de réactions d'isomérisation entre les trois monooléfines formées. D'après la fig. 29, on observe très peu d'isomérisation jusqu'à 50 % de conversion ; elle devient ensuite très importante et l'on obtient en fin de réaction les trois monooléfines avec une répartition qui est celle observée à l'équilibre thermodynamique.

Certains systèmes catalytiques homogènes ou supportés par de la silice, comme celui décrit à la fin du paragraphe IV.2213, permettent, avec des vitesses élevées (respectivement 14,6 et 4 moles d'H<sub>2</sub>. (atgNi)<sup>-1</sup>. sec<sup>-1</sup> en catalyses homogène et supportée), d'atteindre des sélectivités parallèles de l'ordre de 40, donc nettement plus élevées que celles que nous avons obtenues (tableau 40) (136). De plus, la répartition

des isomères, en formation initiale à partir de l'isoprène, est différente de celles indiquées dans le tableau 39 :

|           |   |           |   |           |
|-----------|---|-----------|---|-----------|
| $M_2B'_2$ | / | $M_2B'_1$ | / | $M_3B'_1$ |
| 37,2 %    | / | 40,5 %    | / | 22,3 %    |

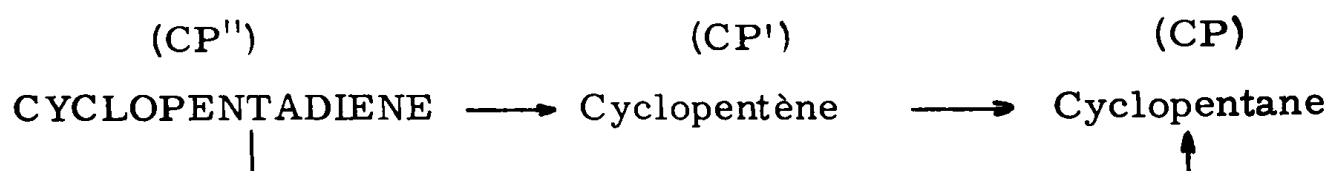
Les valeurs de sélectivité que nous avons trouvées se rapprochent de celles obtenues en utilisant comme catalyseur du Nickel de Raney (138) qui n'est pas un catalyseur sélectif pour l'hydrogénation des dioléfines conjuguées en monooléfines.

Enfin l'augmentation de la sélectivité quand la pression augmente (tableau 40), comme la faible valeur de l'énergie d'activation, semble indiquer que la réaction a lieu en régime diffusionnel dû d'une part au support du catalyseur et d'autre part à une vitesse d'agitation insuffisante. On peut donc penser que les sélectivités en régime non diffusionnel, par exemple en adaptant le système d'agitation, pourraient être plus élevées, bien qu'il n'est pas exclu de penser que ce phénomène soit finalement inhérent à ce système de catalyseur nécessitant la diffusion des réactifs à travers le gel polymérique.

#### IV.223. - Hydrogénation du cyclopentadiène

##### IV.2231. - Généralités

Afin de compléter l'étude de la sélectivité, nous avons choisi comme substrat le cyclopentadiène qui se transforme en cyclopentane par hydrogénation, avec formation intermédiaire de cyclopentène, suivant le schéma réactionnel :



Deux hydrogénations successives ont été effectuées avec le même catalyseur ayant servi à hydrogéner l'isoprène et préalablement lavé au benzène pour enlever toutes traces de composés résultant des réactions précédentes.

L'avancement de la réaction et la composition du mélange réactionnel sont suivis par les méthodes indiquées en IV.2221. -

##### IV.2232. - Résultats expérimentaux

Les courbes représentées à la fig. 30 permettent de calculer les vitesses spécifiques d'hydrogénation Vs. Elles présentent chacune deux parties linéaires distinctes, correspondant respectivement à la

transformation du cyclopentadiène en cyclopentène (environ jusqu'à 50 % de conversion) puis en cyclopentane (de 50 % à 85 % de conversion) chaque courbe permet donc de déterminer deux vitesses  $V_{s_1}$  (0 à 50 % de conversion) et  $V_{s_2}$  (50 à 85 % de conversion), rassemblées dans le tableau 41.

Tableau 41  
VITESSES D'HYDROGENATION DU CYCLOPENTADIENE

| Essai | $V_{s_1}$<br>mole $H_2 \cdot (atgNi)^{-1} \cdot sec^{-1}$<br>x 10 | $V_{s_2}$<br>mole $H_2 \cdot (atgNi)^{-1} \cdot sec^{-1}$<br>x 10 | $\frac{V_{s_1}}{V_{s_2}}$ |
|-------|---|---|---------------------------|
| 1     | 1,45  | 1,13  | 1,28                      |
| 2     | 1,14  | 0,93  | 1,22                      |

Système catalytique employé en hydrogénation de l'isoprène

Solvant: benzène

$[Ni]$  :  $5 \cdot 10^{-3}$  atg.l<sup>-1</sup>

$[Cyclopentadiène]$  : 2,1 M.l<sup>-1</sup>

Température : 30°C

Pression totale : 5 Kg/cm<sup>2</sup>

Agitation : 1100 tours.mn<sup>-1</sup>

Une fois encore les solutions réactionnelles soutirées du réacteur sont exemptes de Nickel et d'Aluminium. Nous avons tracé à la fig. 31 les courbes représentant l'évolution des différents constituants du mélange réactionnel en fonction du pourcentage de conversion défini auparavant (IV.2222) ; nous n'avons reporté que les résultats du premier essai, identiques à ceux du second, en ne tenant pas compte de la formation du dimère, peu importante à 30°C.

Au cours des 9 hydrogénations successives de l'isoprène et du cyclopentadiène, les quantités de benzène et de substrats à hydrogéner mises en contact avec le catalyseur sont respectivement égales à 450 g et 65 g, ce qui fait une teneur en nickel égale à 300 ppm par rapport au substrat et à 38 ppm par rapport à la charge. La masse de substrats hydrogénés est égale à 3,34 Kg par gramme de Nickel mis en jeu, mais elle ne représente pas une limite supérieure.

#### IV.2233. - Interprétation des résultats

Le tableau 40 indique une légère diminution de vitesse entre les deux essais qui n'est due en fait qu'à une perte de catalyseur pendant le soutirage du mélange réactionnel après le premier essai. Par contre les rapports des vitesses  $V_{s_1}/V_{s_2}$  varient très peu, indiquant que le comportement du catalyseur est identique durant les deux essais ; de plus l'activité du catalyseur est suffisamment élevée pour rendre négligeable la dimérisation.

D'après les courbes représentées à la fig. 31, on distingue deux domaines :

1) - un premier domaine jusqu'à 55 % de conversion où l'hydrogénation du cyclopentadiène, qui disparaît suivant un ordre zéro, donne lieu à la formation concurrente de cyclopentène et de cyclopentane qui apparaît avec une pente initiale non nulle et suivant un ordre zéro (jusqu'à 30 % de conversion) ; la vitesse d'hydrogénation est alors égale à  $V_{s_1}$ .

A 55 % de conversion, la concentration du cyclopentène est maximale et la composition du mélange réactionnel est la suivante : CP'' : 5 %, CP' : 80,5 %, CP : 14,5 %.

2) - un second domaine, à partir de 55 % de conversion ; il correspond à la fin d'hydrogénation du cyclopentadiène et au début de celle du cyclopentène avec une vitesse  $V_{s_2}$ , ce qui provoque une forte augmentation de la concentration en cyclopentane. A partir de 70 % de conversion, il ne reste plus de cyclopentadiène et la seule réaction est l'hydrogénation du cyclopentène.

La valeur de la sélectivité parallèle est égale à 12.

Dans le premier domaine, une partie importante du cyclopentadiène s'hydrogène directement en cyclopentane, ce qui peut expliquer la valeur assez faible de la sélectivité parallèle ; de plus la forte concentration en cyclopentène défavorise légèrement la complexation du cyclopentadiène qui ne disparaît entièrement que vers 70 % de conversion.

Par comparaison avec les résultats obtenus en présence de catalyseurs homogènes non supportés (sel de Nickel plus un composé organoaluminique) la sélectivité est identique, c'est-à-dire que quand la teneur en cyclopentadiène est faible (de l'ordre de 2 %), la teneur en cyclopentène est de l'ordre de 75 à 80 % ; cependant dans ce cas, l'addition d'un coordinaat supplémentaire, par exemple la pyridine, au système catalytique permet d'augmenter considérablement la sélectivité (136), (139). On observe alors des sélectivités parallèles de l'ordre de 180 à 300 selon que les catalyseurs sont homogènes ou supportés par de la silice.

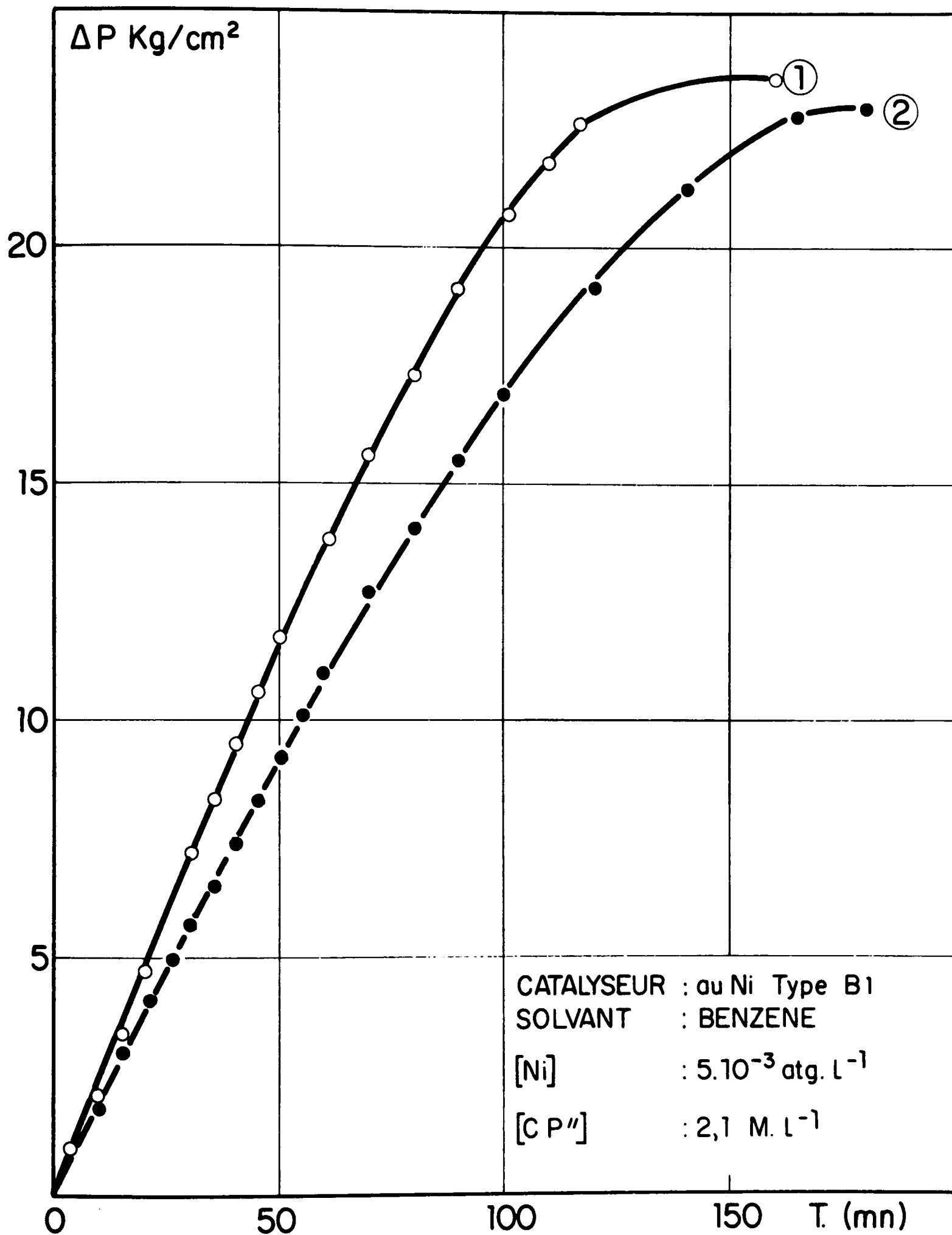


FIG. 30 HYDROGENATION DU CYCLOPENTADIENE (VITESSE)



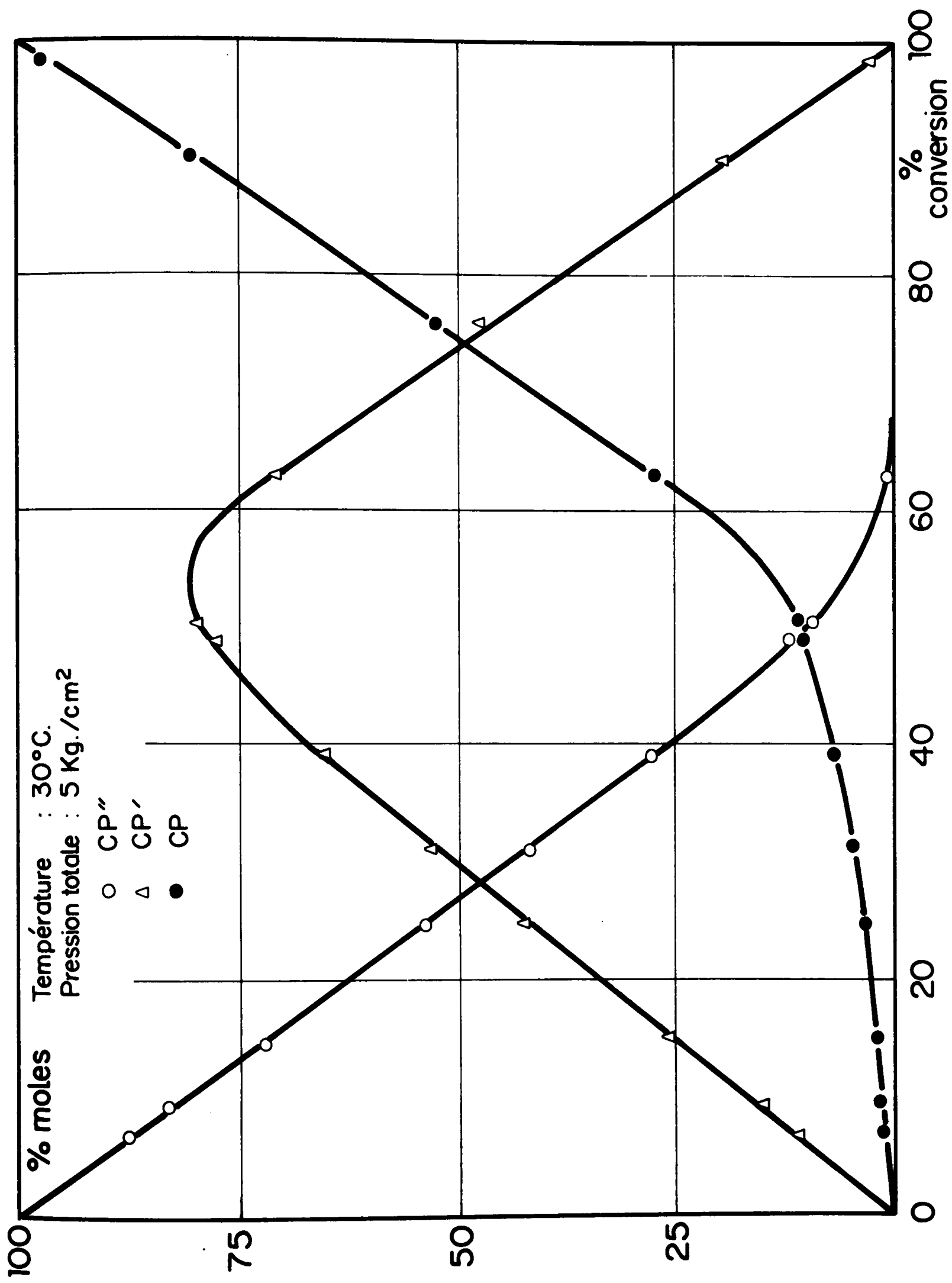


FIG. 31 HYDROGENATION DU CYCLOPENTADIENE ( Selectivité )

Comme lors de l'hydrogénation de l'isoprène, bien que nous n'ayons pas déterminé la valeur de l'énergie d'activation, il est probable que la réaction a lieu en régime diffusionnel ; par conséquent la sélectivité que nous avons déterminée représente une valeur minimale, inférieure à celle que l'on observerait en régime non diffusionnel.

#### IV.224. - Conclusion

Nous avons pu montrer qu'un complexe au Nickel, supporté par un terpolymère insoluble et convenablement activé sous hydrogène par l'aluminium triéthyle, est actif en hydrogénation de mono et de dioléfines.

Au cours de l'acte catalytique, le métal, probablement sous une forme hydrure, reste fortement lié au support, ce qui augmente considérablement son efficacité, bien que les vitesses de réaction observées soient généralement assez faibles ; en effet le catalyseur peut être utilisé dans plusieurs opérations successives, sans perte importante d'activité et sans qu'il soit nécessaire de réajouter de composé organoaluminique.

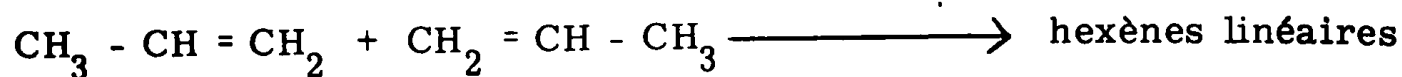
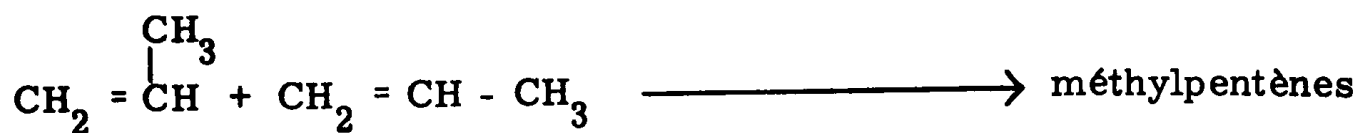
Par contre, la sélectivité de ce type de catalyseur, en hydrogénation de dioléfines conjuguées, est peu élevée et semble être limitée principalement par le régime diffusionnel de la réaction. Il est probable que la sélectivité que l'on pourrait obtenir dans des conditions opératoires optimales devrait être plus élevée. Cependant elle risque d'être toujours limitée par la vitesse de diffusion des molécules de réactifs à l'intérieur du gel catalytique ; celle-ci détermine aussi les vitesses d'hydrogénation qui semblent être dans l'ordre décroissant suivant :

Vs isoprène  $\gg$  Vs cyclopentadiène  $>$  Vs cyclopentène  $\gg$  Vs cyclohexène

### IV.23. - DIMERISATION DU PROPYLENE

#### IV.231. - Généralités

Des systèmes catalytiques non supportés, composés d'un dérivé de métal de transition, plus particulièrement le Nickel, et d'un cocatalyseur, acide de Lewis, comme l'aluminium dichloroéthyle, peuvent dimériser du propylène pour donner un mélange contenant essentiellement des diméthylbutènes, des méthylpentènes et des hexènes linéaires (140), (141), selon le schéma suivant :



Parmi ces systèmes catalytiques, on sait que la réaction d'un complexe  $\pi$ -allylique de certains métaux de transition avec des acides de Lewis peut conduire à des espèces catalysant la dimérisation du propylène (142).

Il était donc intéressant d'étudier le comportement des complexes  $\pi$ -allyliques du Nickel supportés par des terpolymères pour la catalyse de dimérisation du propylène.

La réaction de dimérisation du propylène a été conduite de deux façons différentes, en masse et en solution, en présence du même système catalytique, obtenu par réaction d'un complexe au Nickel de type  $B_1$  avec l'aluminium dichloromonoéthyle.

Le premier essai est effectué sans solvant ; on admet un volume connu de propylène liquide dans un réacteur thermostaté contenant le complexe au Nickel. L'addition d'un grand excès de cocatalyseur par rapport au métal de transition permet le démarrage de la réaction dont l'avancement est suivi par lecture de l'évolution de la pression dans le réacteur sur un manomètre. En fin de manipulation et après décantation du catalyseur, on soutire la solution réactionnelle qui, cette fois, contient du composé organoaluminique.

Les trois essais suivants ont eu lieu en solution dans le chlorobenzène ; ce solvant fait gonfler le support du catalyseur et n'est pas susceptible d'être alkylé par le propylène. Nous avons employé le résidu catalytique du premier essai, sans devoir ajouter une quantité supplémentaire de cocatalyseur pour que la réaction ait lieu.

La composition des mélanges réactionnels est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. L'analyse est effectuée d'une part sur les solutions soutirées du réacteur et d'autre part sur les mêmes solutions dont les différents dimères ont été hydrogénés totalement en présence de Palladium déposé sur charbon actif comme catalyseur (Pression totale : 30 bars, température : 40°C, durée : 48 heures). Cette méthode permet de caractériser tous les composants des mélanges réactionnels, car la colonne utilisée ne sépare pas distinctement le méthyl 4 pentène 2 cis du diméthyl 2, 3 butène 1.

IV.232. - Résultats expérimentaux

Les résultats portent essentiellement sur les conversions du propylène (tableau 42) et sur la répartition des différents dimères.

Tableau 42  
CONVERSION DU PROPYLENE

| Essai | Quantité de solvant ml | Quantité de propylène liquide |      | Durée de réaction h | Conversion % poids |
|-------|------------------------|-------------------------------|------|---------------------|--------------------|
|       |                        | ml                            | mole |                     |                    |
| 1     | 0                      | 100                           | 1,24 | 8                   | 20                 |
| 2     | 30                     | 20                            | 0,25 | 4                   | 85                 |
| 3     | 30                     | 20                            | 0,25 | 4                   | 82                 |
| 4     | 30                     | 20                            | 0,25 | 6                   | 75                 |

1 g de complexe au Nickel de type B<sub>1</sub>, à 1,3 % en poids de métal, soit  $0,22 \cdot 10^{-3}$  atg de Nickel

Solvant : Chlorobenzène

Rapport molaire initial  $AlCl_2Et/Ni = 18$

Température : 14°C

Pression initiale : sans solvant : 8,2 bars

avec solvant : 3,5 bars

La masse de propylène dimérisé par gramme de Nickel mis en jeu est égale à 2,74 Kg et elle ne constitue pas une valeur maximale car le catalyseur est encore actif lorsque l'essai a été arrêté.

Les analyses chromatographiques effectuées sur les solutions réactionnelles avant et après hydrogénation donnent des résultats identiques pour les quatre essais (la formation de trimères est négligeable).

La répartition des différents dimères est la suivante :

1) - Après hydrogénation, en pourcentages molaires

|                 |   |      |
|-----------------|---|------|
| diméthylbutanes | : | 2 %  |
| méthylpentanes  | : | 67 % |
| n-hexanes       | : | 31 % |

2) - Avant hydrogénation, en pourcentages molaires

|  |   |        |
|--|---|--------|
| diméthyl 2,3 butène 1 ( $DM_{2,3} B'_1$ )    | : | 0,8 %  |
| diméthyl 2,3 butène 2 ( $DM_{2,3} B'_2$ )    | : | 1 %    |
| Total  | : | 1,8 %  |
| méthyl 2 pentène 1 ( $M_2 P'_1$ )            | : | 0,5 %  |
| méthyl 2 pentène 2 ( $M_2 P'_2$ )            | : | 12, %  |
| méthyl 4 pentène 1 ( $M_4 P'_1$ )            | : | 1,6 %  |
| méthyl 4 pentène 2 cis ( $M_4 P'_2$ cis)     | : | 6,6 %  |
| méthyl 4 pentène 2 trans ( $M_4 P'_2$ trans) | : | 46,8 % |
| Total  | : | 67,5 % |
| hexène 1 ( $H'_1$ )                          | : | 2,3 %  |
| hexène 2 cis ( $H'_2$ cis)                   | : | 4,3 %  |
| hexène 2 trans ( $H'_2$ trans)               | : | 17,8 % |
| hexène 3 ( $H'_3$ )                          | : | 5,3 %  |
| Total  | : | 29,7 % |

Le complément à 100 % est constitué de diverses impuretés provenant du milieu réactionnel.

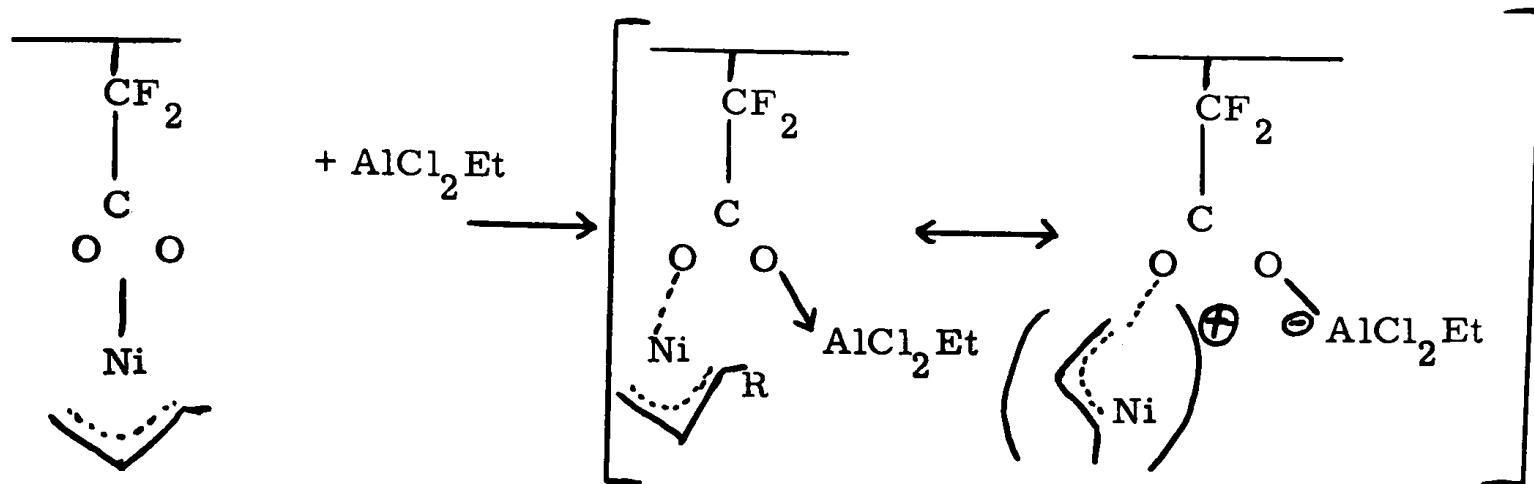
#### IV.233. - Interprétation des résultats

Le tableau 42 indique une importante augmentation de la vitesse de réaction lorsque l'on travaille en présence d'un solvant ; en effet les conversions des essais 2 à 4 sont nettement plus élevées que celle de l'essai 1 et ceci pour des durées de réaction plus courtes ; la chute de vitesse constatée à l'essai 4 est due à une perte de catalyseur lors du soutirage du mélange réactionnel de l'essai 3.

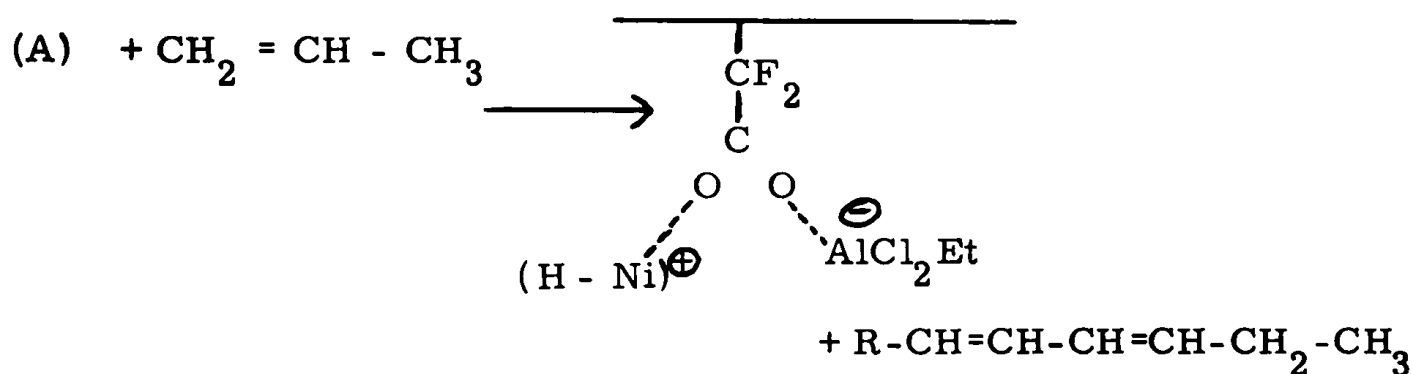
L'augmentation de la conversion lors des essais 2 à 4 peut s'expliquer par un gonflement du support du catalyseur qui permet une meilleure accessibilité du propylène aux centres actifs, sans pour autant changer la sélectivité de la réaction.

L'addition d'un excès d'acide de Lewis comme cocatalyseur est nécessaire pour générer l'espèce catalytique au cours du premier essai ; par contre il apparaît que l'espèce formée est relativement stable puisqu'il ne faut plus ajouter de cocatalyseur lors des essais suivants.

D'après des données de la littérature (143), on peut penser que l'espèce catalytique est du type hydrure, formée de la manière suivante :



Des électrons du groupement difluoroacétique sont partagés avec l'aluminium. Ceci crée au moins une position libre de coordination sur le Nickel qui permet alors au propylène de se complexer. Le propylène coordonné s'insère ensuite dans la liaison formée entre le métal et le groupement  $\pi$ -allyle ; le nouveau complexe formé étant instable, se décompose en libérant une dioléfine conjuguée et en formant alors une espèce du type hydrure.



Ensuite l'hydrure de Ni catalyse la dimérisation du propylène suivant le processus indiqué à la Fig: 32 (143).

Les résultats d'analyse chromatographique indiquent une proportion assez élevée, environ 30 %, d'hexènes linéaires et la présence d'une très faible quantité de diméthylbutènes, ce qui montre

que le catalyseur employé possède une sélectivité pour la formation de méthylpentènes et d'hexènes linéaires.

A titre de comparaison, nous avons rassemblé dans le tableau 43 quelques exemples de répartition des dimères avec des catalyseurs homogènes, tout en nous limitant aux cas les plus représentatifs et dans le bas du tableau nous avons indiqué la répartition que nous avons obtenue.

Tableau 43  
DIMERISATION DU PROPYLENE EN PRESENCE  
DE CATALYSEURS HOMOGENES

| Catalyseur  | Hexènes linéaires % molaire                     | Méthylpentènes % molaire | Diméthylbutènes % molaire |      |
|---|---|--------------------------|---------------------------|------|
| Octoate de Ni<br>+<br>AlCl <sub>2</sub> Et  | 20 %  | 75 %                     | 5 %                       |      |
| $(\nu\text{C}_3\text{H}_5)\text{NiXPR}_3$<br>+<br>AlCl <sub>2</sub> Et <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;">                     ↗<br/>↔<br/>↘                 </div> | P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 9,9                      | 80,3                      | 9,8  |
|   | P(iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> | 1,8                      | 30,3                      | 67,9 |
|   | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | 21,6                     | 73,9                      | 4,5  |
| Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + BF <sub>3</sub> + HF   | 37,1  | 56,5                     | 6,4                       |      |
| (R <sub>4</sub> P) (R <sub>3</sub> PNiCl <sub>3</sub> )<br>+<br>AlCl <sub>2</sub> Et  | 2,3   | 22,9                     | 74,8                      |      |
| Complexe supporté au Nickel<br>type B1 + AlCl <sub>2</sub> Et   | 29,7  | 67,5                     | 1,8                       |      |

Comme l'indiquent les données du tableau 43, la sélectivité en formation d'hexènes linéaires que nous avons observée (environ 30 %) est plus élevée que celle constatée avec des systèmes homogènes non supportés à base de sel de Nickel, par exemple l'octoate de Nickel, et d'aluminium dichloroéthyle (140) ; par contre l'emploi d'un complexe de Nickel préformé avec la triphénylphosphine tel que Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (144) permet d'obtenir une sélectivité en hexènes linéaires légèrement plus élevée

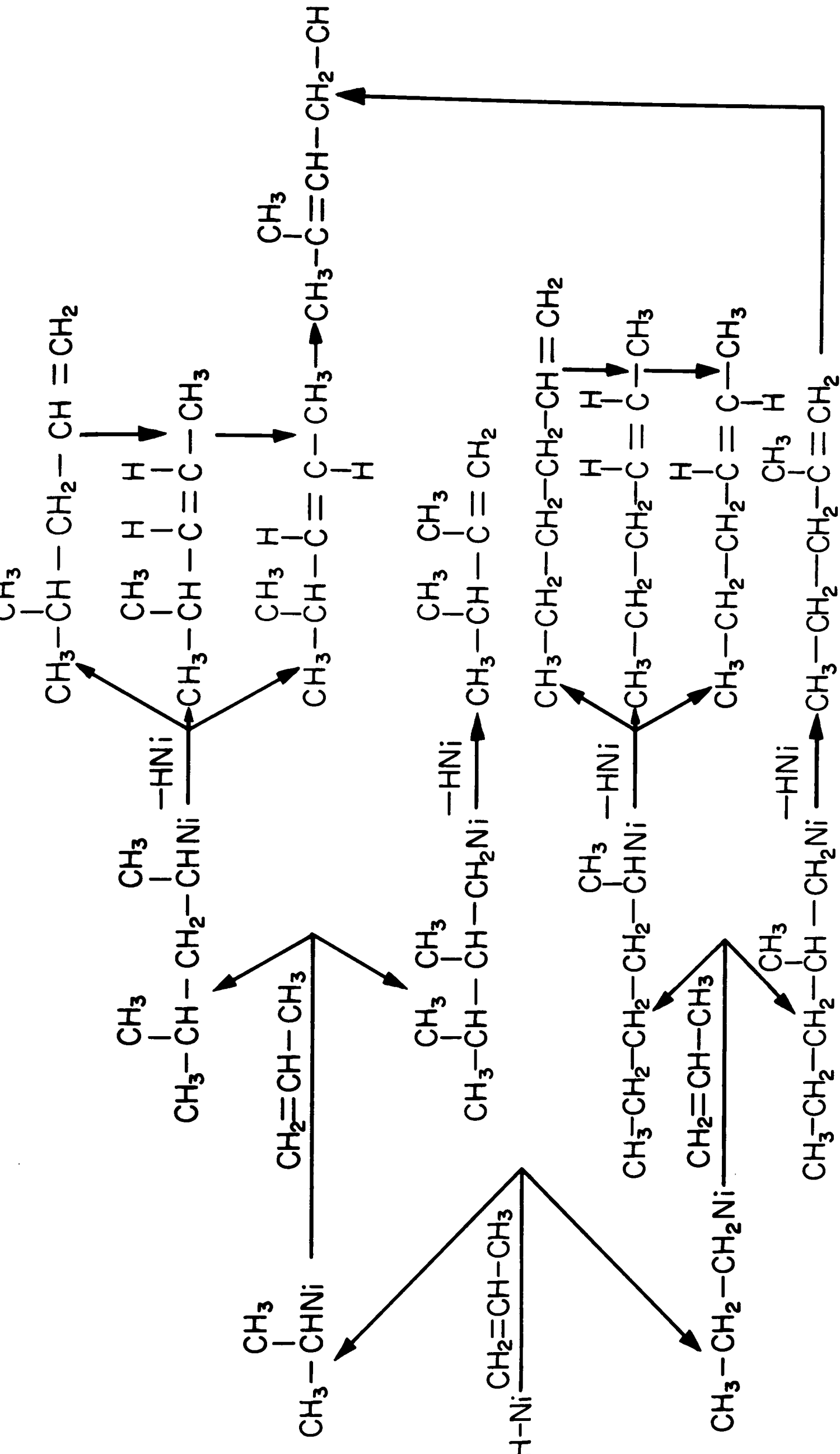


FIG. 32 DIMERISATION DU PROPYLENE



que celle que nous avons observée, mais dans ce cas, la formation des diméthylbutènes est également plus importante. Enfin l'addition de phosphines dans le milieu réactionnel (143) (145), ainsi que l'utilisation de systèmes catalytiques du type  $(R_4P)(R_3P Ni Cl_3)$  combiné avec un acide de Lewis (146) orientent plutôt la dimérisation vers la formation de diméthylbutènes et de méthylpentènes.

Autrement, le dépôt soit d'un sel de Nickel sur un support minéral ( $NiCl_2$  sur aluminosilicate) (147), soit d'un complexe de Nickel sur un support polymérique organique (voir le tableau 30) (128), (129), (130) ne semble pas permettre l'obtention de sélectivités en hexènes linéaires supérieures à celle que nous avons observée.

#### IV.234. - Récupération du support polymérique insoluble

Après les diverses réactions d'hydrogénation et de dimérisation, nous avons essayé de récupérer le support polymérique. Cette opération s'est révélée être possible par l'hydrolyse à l'acide sulfurique des divers complexes contenant à la fois du Nickel et de l'Aluminium. Elle s'effectue dans un mélange dioxanne (95) - eau (5) au reflux pendant 8 heures. En fin de réaction, la phase liquide qui contient les sels de Nickel et d'Aluminium est séparée du terpolymère insoluble par filtration et l'on peut récupérer ainsi le support polymérique sous sa forme acide. Un dosage des divers éléments montre que la quantité de groupements difluorocarboxyliques reste inchangée. Par exemple, les teneurs en acide avant la première complexation et après la récupération du support sont respectivement égales à 0,36 et 0,35 m M. g<sup>-1</sup>.

Le support ainsi récupéré peut alors être de nouveau utilisé en synthèse de complexes supportés. Par exemple le support précité, dont la teneur en fonction acide est égale à 0,35 m M. g<sup>-1</sup>, permet la formation d'un complexe au Nickel de type  $B_1$  dont la teneur en métal est trouvée égale à 1,8 %, soit un pourcentage de complexation égale à 87 %, au lieu de 80,5 % lors de la première synthèse du même type de complexe.

Ces deux exemples montrent que, d'une part, après utilisation des catalyseurs supportés insolubles, on peut récupérer le support et d'autre part ce support permet de synthétiser de nouveaux complexes qui peuvent ensuite être de nouveau utilisés en catalyse.

#### IV.235. - Conclusion

Un complexe au Nickel supporté par un terpolymère insoluble, traité avec de l'aluminium dichloroéthyle en présence de propylène, catalyse la dimérisation de ce dernier.

Il est nécessaire d'opérer dans un milieu qui fait gonfler le support polymérique afin d'obtenir des vitesses de réaction élevées.

Enfin ce catalyseur, qui peut être utilisé plusieurs fois consécutives sans nécessiter une addition supplémentaire de cocatalyseur permet, sans la présence de phosphines dans le milieu réactionnel, d'obtenir principalement des hexènes linéaires (environ 30 %) et des méthylpentènes (environ 67 %).

## CONCLUSIONS

La synthèse d'un nouveau monomère difluorocarboxylique a permis d'accéder à une famille de copolymères solubles ou plus ou moins réticulés, porteurs de groupements latéraux difluoroacétiques. Leur réaction avec divers dérivés organométalliques du Nickel et du Molybdène a conduit à l'obtention de complexes supportés par les polymères qui se sont révélés être actifs en catalyse de polymérisation  $\sigma$ -spécifique du butadiène 1,3, d'hydrogénation d'oléfines et de dioléfines et de dimérisation sélective du propylène.

La synthèse du monomère difluorocarboxylique a nécessité quatre étapes qui sont la bromation du chlorotrifluoroéthylène, l'hydrolyse à l'oléum, la télomérisation avec l'éthylène et enfin la déshydrobromation, chacune permettant l'obtention de composés à haut degré de pureté avec une conversion assez élevée. Le produit final présente deux caractéristiques essentielles qui sont d'une part un groupement difluoroacétique et d'autre part une liaison vinylique polymérisable.

C'est par l'intermédiaire de cette liaison vinylique que nous avons pu préparer des produits polymériques possédant des fonctions latérales difluorocarboxyliques. En effet, la copolymérisation avec du styrène du monomère précité donne des copolymères solubles et l'addition de divinylbenzène aux comonomères permet d'insolubiliser ces copolymères qui peuvent alors plus ou moins gonfler dans certains solvants organiques. La réactivité du monomère difluorocarboxylique est très faible par rapport à celle du styrène, ce qui constitue plutôt un avantage dans l'optique de l'application envisagée. En effet, une valeur plus élevée pour la constante de vitesse de propagation croisée permet d'obtenir une meilleure distribution des unités fluorocarboxyliques au sein des chaînes, en évitant que deux ou plusieurs de ces unités soient juxtaposées. Nous avons retenu la technique de la polymérisation en suspension dans l'eau pour obtenir des terpolymères en "perles", faciles à mettre en oeuvre dans la suite des opérations. Par ailleurs, la transformation chimique pratiquement quantitative des fonctions carboxyliques les rend aptes à réagir avec certains dérivés de métaux de transition pour former des complexes supportés par les polymères.

En effet, par des méthodes identiques à celles employées pour la préparation des complexes non supportés du type  $\pi$ -allylique comportant l'anion trifluoroacétique, nous avons pu préparer, avec des conversions élevées, des complexes à base de Nickel et de Molybdène supportés par l'intermédiaire des groupements difluoroacétiques liés aux supports polymériques. Bien qu'il n'ait pas été possible de vérifier leur structure, on peut penser qu'elle est similaire à celle des complexes non supportés.

De plus, les conversions élevées, ainsi que la transformation chimique pratiquement quantitative précitée indiquent que la plupart des fonctions carboxyliques sont accessibles aux réactifs mis en jeu, ce qui constitue un facteur favorable pour l'utilisation des divers complexes en catalyse.

Nous avons pu montrer que ces nouveaux complexes supportés par des polymères sont actifs dans trois réactions différentes.

En catalyse de polymérisation, sans addition de cocatalyseur, les complexes supportés au Molybdène permettent, avec néanmoins des vitesses plus faibles que leurs homologues non supportés, d'obtenir du polybutadiène stéréorégulier pratiquement exempt de métal résiduel. Le recyclage du catalyseur est possible, mais il est rendu difficile à cause de l'enrobage du support par du polybutadiène formé qui empêche l'accès des molécules de butadiène aux centres actifs et par conséquent ralentit la vitesse de la réaction.

Cet effet néfaste du produit de la réaction n'intervient pas lorsqu'on utilise les complexes supportés au Nickel pour la catalyse d'hydrogénation des oléfines. Activés au départ sous hydrogène par de l'aluminium triéthyle, ils deviennent des catalyseurs qui peuvent être utilisés plusieurs fois consécutives sans perdre de leur activité, ce qui semblerait montrer <sup>que</sup> l'espèce catalytique, vraisemblablement de type hydrure, est relativement stable. Le recyclage du catalyseur permet d'atteindre des efficacités plus élevées que celles constatées en catalyse non supportée, tout en ayant des produits de réaction exempts de métal résiduel. Par contre, la sélectivité en hydrogénation de dioléfines conjuguées a été considérablement limitée d'une part par une vitesse d'agitation insuffisante et d'autre part par la diffusion des molécules à hydrogéner à l'intérieur du support polymérique.

Les mêmes complexes supportés au Nickel, activés par l'aluminium dichloroéthyle, ont permis de catalyser la dimérisation du propylène, essentiellement en méthylpentènes et en hexènes linéaires. Nous avons pu mettre en évidence l'importance de l'utilisation d'un solvant qui permet le gonflement du support polymérique et augmente la vitesse de la réaction. Le catalyseur a conservé son activité dans plusieurs essais consécutifs sans avoir à ajouter une quantité supplémentaire de cocatalyseur et sa sélectivité en hexènes linéaires est identique à celle obtenue en catalyse non supportée en présence de phosphines.

L'examen des résultats de catalyse a mis en évidence le rôle important de la diffusion des réactifs à l'intérieur des gels catalytiques, tant sur les vitesses de réaction que sur les sélectivités des catalyseurs. En outre, après utilisation des complexes supportés, il a été possible de récupérer les supports polymériques insolubles et de les réutiliser pour la synthèse de nouveaux complexes du même type, ce qui indique que le recyclage ne s'applique pas seulement aux catalyseurs supportés, mais aussi aux supports polymériques, après la destruction du catalyseur.

V

PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. - SYNTHÈSE DU DIFLUORO 2,2 BUTENE 3 OATE D'ETHYLE

V.11. - BROMATION DU CHLOROTRIFLUOROETHYLENE

La réaction est réalisée dans un réacteur en quartz (Fig. 33). Le chlorotrifluoroéthylène gazeux (de la Société Seppic-Labo), après passage dans un débitmètre à billes, est admis dans le brome pur par un fritté en verre, distributeur du gaz. La durée de réaction est déterminée par l'équation suivante :

$$t \text{ en heure} = \frac{\text{mole de brome} \times 22,4}{\text{débit du gaz en l. h}^{-1}}$$

Le gaz est absorbé au fur et à mesure de son introduction dans le brome.

V.12. - HYDROLYSE A L'OLEUM

Après introduction du  $\text{BrCF}_2\text{CFC1Br}$  et de l'oxyde de mercure dans le ballon réactionnel (fig. 34), on y ajoute un mélange d'oléum à 65 % et d'acide sulfurique concentré (98 %) (ceci pour avoir l'oléum à 40 %). Le tout est chauffé lentement. Le dégagement gazeux de  $\text{BrCF}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C-F}$  commence à 60°C et la température se stabilise vers 75°C. Après 5 heures de chauffage, on ajoute de nouveau, après refroidissement, une quantité connue d'oléum à 65 % et on poursuit l'opération jusqu'à totale transformation de l'éthane perhalogéné.

Le gaz formé se transforme en ester  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  par contact avec de l'alcool éthylique absolu, mis en excès. Après filtration pour éliminer le sel de potassium acide,  $\text{KF-HF}$ , on ajoute de l'eau glacée contenant du thiosulfate de sodium (pour détruire le brome) au mélange alcool-ester. L'ester se sépare par décantation, est séché sur sulfate de magnésium anhydre et est filtré. Puis il est soumis à une distillation fractionnée, sous argon, à pression atmosphérique et est conservé sous argon.

V.13. - TELOMERISATION AVEC L'ETHYLENE

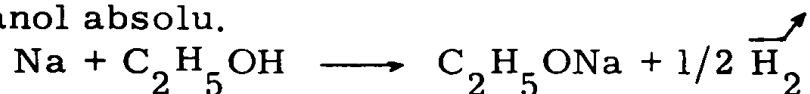
Les télomérisations sont effectuées à l'abri de l'air, dans un réacteur de 250 cm<sup>3</sup> à double enveloppe, en acier inoxydable. Le peroxyde

de dibenzoyl anhydride est dissous dans l'ester  $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  et après dissolution le mélange est introduit dans le réacteur à l'aide d'une aiguille de transfert. Toutes les opérations s'effectuent sous atmosphère inerte et les transvasements de liquides à l'aide de seringues hypodermiques ou d'aiguilles de transfert. Le réacteur est ensuite chauffé, avec agitation et sous faible pression d'éthylène (1 bar). L'éthylène, de la Société Air Liquide, est séché par passage à l'état gazeux sur du tamis moléculaire 4Å. Quand la température atteint 80°C, la réaction commence (consommation d'éthylène). On augmente alors l'arrivée d'éthylène pour atteindre 3,5 bars et le chauffage pour atteindre 95°C. L'exothermicité de la télomérisation provoque une augmentation de la température de 5 à 6°C.

Le chauffage est arrêté dès que cesse la consommation d'éthylène. Le réacteur est alors vidé de son contenu et rechargé pour une autre télomérisation. Le mélange réactionnel est ensuite distillé.

#### V.14. - DESHYDROBROMATION

L'éthylate de sodium est obtenu par réaction du sodium avec de l'éthanol absolu.



On ajoute l'alcool à du sodium contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant (Fig. 35). Après refroidissement on introduit l'ester à déshydrohalogéner à raison de 100 g par heure. Il se forme aussitôt un précipité blanc de bromure de sodium et la température est maintenue à 20°C par un refroidissement extérieur. Le mélange est agité 2 heures supplémentaires. Il est ensuite soumis à une évaporation sous vide dans un piège refroidi par un mélange d'acétone et d'anhydride carbonique solide jusqu'à ce qu'il ne reste plus de liquide dans le récipient. Le contenu du piège, analysé par chromatographie en phase gazeuse, est composé d'éthanol, d'ester insaturé et de diéther en faible quantité par rapport à l'ester insaturé.

Par une première distillation à pression atmosphérique en présence d'hexane normal, on élimine un azéotrope éthanol-hexane et on récupère l'ester insaturé exempt d'alcool. Puis une distillation finale sous pression réduite fournit le monomère pur.

\* L'éthanol et l'ester formant un azéotrope distillant à 77°C, l'adjonction d'hexane permet de créer un azéotrope avec l'éthanol distillant à 58,7°C (éthanol : 21 % ; hexane : 79 %). L'hexane résiduel est lui-même facilement séparé de l'ester, car il ne forme pas d'azéotrope avec ce dernier.

Le difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle est conservé sous argon à - 10°C.

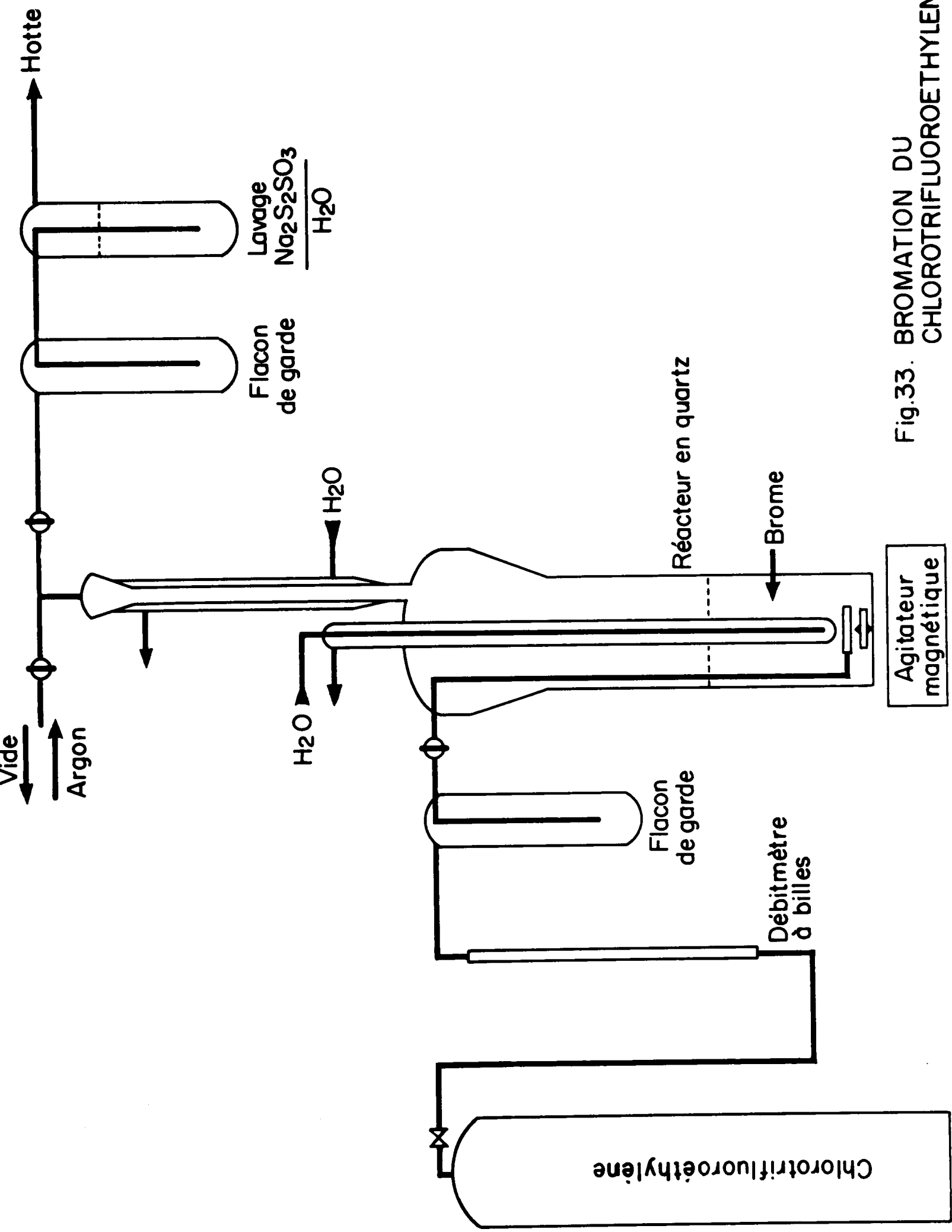


Fig.33. BROMATION DU CHLOROTRIFLUOROETHYLENE

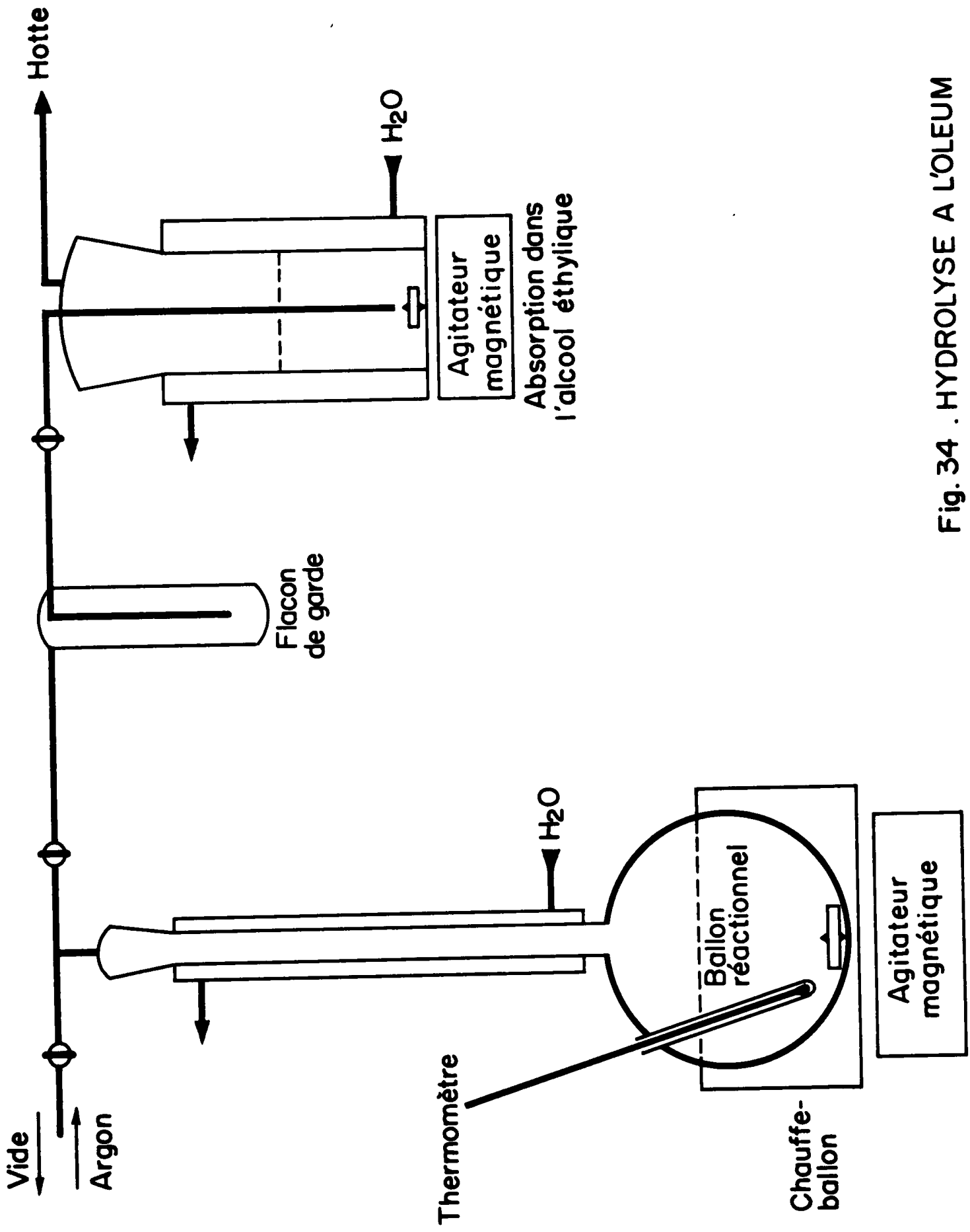


Fig. 34 . HYDROLYSE A L'OLEUM



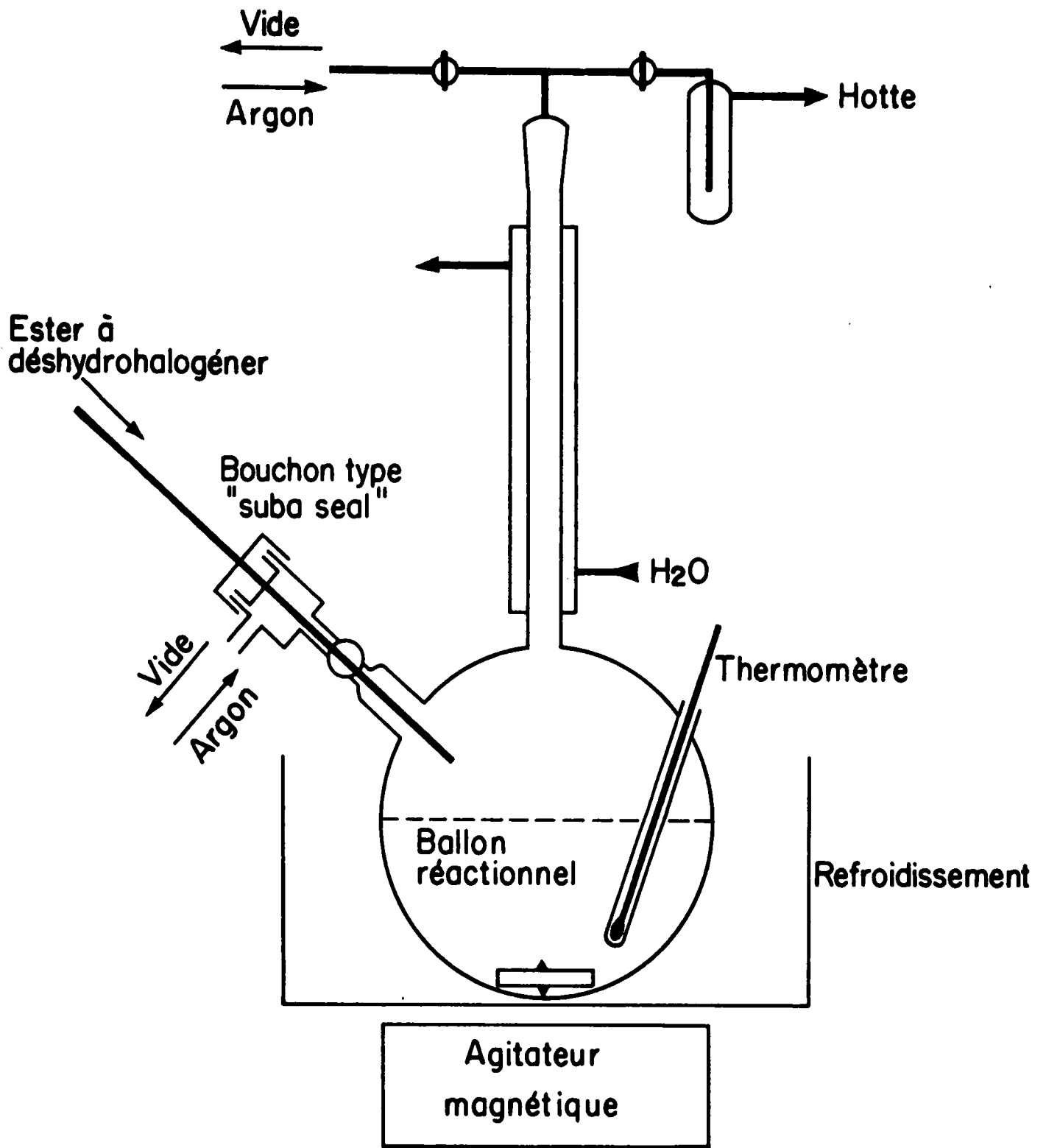


Fig.35 . DESHYDROBROMATION

### V.15. - EXEMPLE D'UNE SYNTHÈSE

340 g de chlorotrifluoroéthylène sont traités à température ambiante avec 468 g de Brome ; le mélange réactionnel est ensuite distillé et l'on récupère vers 92°C, 806 g de trifluoro 1,1,2 chloro 2 dibromo 1,2 éthane,  $\text{BrCF}_2\text{CFC1Br}$ .

800 g de ce composé sont chauffés à 80°C durant 20 heures en présence d'oléum à 40 % et d'oxyde mercurique ; le gaz qui se dégage est collecté dans de l'éthanol. Par distillation de la phase organique, après extraction à l'eau de l'éthanol, on récupère, vers 112-114°C, 500 g de bromodifluoroacétate d'éthyle,  $\text{BrCF}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

On télomériser alors 400 g de ce composé, à 95°C, en présence de 5,6 g de peroxyde de dibenzoyl et sous une pression de 3,5 bars d'éthylène. Le produit de la réaction est fractionné sous pression réduite : on récupère vers 65-67°C, sous 3,5 mm de Hg, 350 g de difluoro 2,2 bromo 4 butanoate d'éthyle,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Les 350 g de ce dernier composé sont déshydrobromés par de l'éthylate de sodium. On obtient de cette manière 185 g de difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

### V.16. - CARACTERISATION DES PRODUITS

La densité est déterminée par un picnomètre et l'indice de réfraction par réfractomètre universel OPL.

Les teneurs en Chlore et en Brome sont mesurées par Fluorescence X.

#### V.161. - Calcul de l'indice de réfraction molaire

Les trois valeurs  $d$ ,  $n$ ,  $M$  servent à calculer l'indice de réfraction molaire  $R_M$  par l'équation de Lorenz-Lorentz

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} * \frac{M}{d}$$

L'indice de réfraction molaire théorique, que l'on compare à l'indice calculé par la formule ci-dessus, est la somme des indices de réfraction atomique plus des exaltations dues aux insaturations, cycles et différents groupes fonctionnels. Les valeurs les plus couramment utilisées sont les suivantes :

| Atomes et Structures | C    | H    | F    | Cl   | Br   | O(OR) | = O  | =    |
|----------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Indice de réfraction | 2,42 | 1,10 | 1,10 | 5,96 | 8,86 | 1,64  | 2,21 | 1,73 |

A titre d'illustration, le calcul pour  $\text{BrCF}_2\text{CFC1Br}$  s'effectue de la façon suivante :

$$R_M \text{ calculé} = \underbrace{(2 \times 2,42)}_{2C} + \underbrace{(2 \times 8,86)}_{2Br} + \underbrace{(3 \times 1,10)}_{3F} + \underbrace{5,96}_{1Cl} = 31,82$$

$$R_M \text{ trouvé} = \frac{(1,424)^2 - 1}{(1,424)^2 + 2} \times \frac{276,5}{2,22} = 31,78$$

#### V.162. - Par spectrophotométrie dans l'infra-rouge

Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457 entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Les produits sont analysés à l'état pur, sous forme d'un film liquide entre deux fenêtres d'iodure de Césium.

#### V.163. - Par résonance magnétique nucléaire du proton

L'étude par R.M.N. a été effectuée sur un "Varian HA 60". Pour faire les spectres, on introduit les composés à l'état pur dans des tubes spéciaux en y ajoutant quelques gouttes d'hexaméthylidisiloxane pour avoir l'origine des déplacements chimiques.

#### V.164. - Par spectrographie de masse

L'appareil utilisé est un MS 12 de la société AEI. Les produits ont été analysés à l'état pur.

### V.2. - SYNTHÈSE DES POLYMERES A GROUPEMENTS DIFLUORO-CARBOXYLIQUES

Toutes les opérations ont lieu sous atmosphère d'argon et les solvants sont séchés, distillés et conservés sous argon. Le styrène est débarrassé de l'inhibiteur par lavage avec une solution aqueuse de soude caustique à 10 % et rinçage à l'eau distillée. Il est ensuite séché sur du sulfate de magnésium anhydre avant d'être distillé sous pression réduite et conservé à  $-20^\circ\text{C}$ .

## V. 21. - SYNTHÈSE DES COPOLYMERES

La copolymérisation a lieu dans des tubes en verre épais que l'on a purgés préalablement<sup>et</sup> que l'on scelle au chalumeau après avoir introduit les réactifs à l'aide de seringues hypodermiques. Le tube est ensuite mis à agiter dans un bain thermostatique.

L'introduction des réactifs se fait généralement dans cet ordre :

on dissout le peroxyde organique dans un volume connu de solvant (toluène) et on le répartit dans différents tubes de polymérisation ; puis on introduit des quantités connues de styrène fraîchement distillé et de difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle.

Les copolymères sont ensuite récupérés, soit par évaporation sous pression réduite du solvant et des réactifs non transformés, soit par précipitation du mélange réactionnel dans du méthanol. Dans les deux cas, ils sont récupérés sous forme d'une poudre blanche que l'on peut filtrer et laver au méthanol. Le séchage est effectué sous pression réduite à 60°C jusqu'à poids constant.

## V. 22. - SYNTHÈSE DES TERPOLYMERES

### V. 221. - Généralités

Les terpolymérisations en solution dans le toluène sont conduites de la même façon que les copolymérisations.

Par contre il en est autrement pour les terpolymérisations en suspension dans l'eau. Ces dernières sont effectuées dans un réacteur en verre à double enveloppe (fig. 36). On dissout l'alcool polyvinylique dans de l'eau distillée. Quand cette solution a atteint la température de 95°C, on y introduit sous agitation le mélange à polymériser préparé ex tempore et composé de peroxyde de dibenzoyl, de difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle, de styrène et de divinylbenzène. La récupération du terpolymère sous forme de "perles" s'effectue comme indiqué dans la partie suivante.

### V. 222. - Exemple d'une terpolymérisation en suspension dans l'eau

A une solution de 0,25 g d'alcool polyvinylique dans 150 ml d'eau déoxygénée, portée à 95°C et agitée par un barreau magnétique, on ajoute par une aiguille de transfert un mélange composé de 0,4 g de peroxyde de dibenzoyl sec, de 10 ml de difluoro 2,2 butène 3 oate d'éthyle, de 30 ml de styrène et de 3 ml de divinylbenzène.

Au bout de 6 heures de réaction, et après refroidissement, on filtre les perles sur un fritté N° 1 et on les lave à l'eau et au méthanol. Elles sont ensuite mises à gonfler dans du benzène, filtrées, lavées au benzène et à l'éther de pétrole et séchées sous vide à 60°C jusqu'à un poids constant égal à 31,6 g, soit une conversion de 77,5 %. La teneur en groupements carboxyliques, déterminée par analyse élémentaire (voir partie V.24) est égale à 0,33 m M.g<sup>-1</sup>.

### V.23. - TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DES FONCTIONS FLUOROCARBOXYLIQUES

#### V.231. - Dans le cas des copolymères

Elles s'effectuent comme indiqué en II.41 et II.43, qu'il s'agisse de l'hydrolyse acide directe ou de l'estérification avec l'alcool allylique.

#### V.232. - Dans le cas des terpolymères

L'exemple suivant illustre le mode opératoire utilisé.

31 g du terpolymère synthétisé en V.222 sont mis à gonfler dans 300 ml de dioxanne pur. On y ajoute ensuite 10 ml d'une solution de soude caustique dans le méthanol dont le titre est égal à 1,98 N, soit 19,8 mM de soude. Le mélange est alors porté à reflux pendant 10 heures. Après réaction, les "perles" sont récupérées par filtration sous légère dépression sur un fritté en verre N°1 et elles sont lavées au dioxanne, puis au méthanol. L'excédent de soude, dosé dans le filtrat par de l'acide chlorhydrique N en présence de rouge de méthyle, correspond à 9,9 mM. La quantité de fonctions carboxyliques dans les 31 g du terpolymère est donc égale à 9,9 mM, soit 0,32 mM.g<sup>-1</sup>, ce qui correspond à la valeur trouvée par analyse élémentaire égale à 0,33 mM.g<sup>-1</sup>.

Les perles sont ensuite remises à gonfler dans un mélange composé de 270 ml de dioxanne et de 30 ml d'eau, additionné de 2 ml d'acide sulfurique concentré et le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures. En fin de réaction, les "perles" sont récupérées par filtration comme précédemment, lavées successivement à l'eau et au dioxanne, puis rétractées à l'éther de pétrole et séchées sous vide à 60°C jusqu'à un poids constant égal à 30,7 g. Le dosage indique que les fonctions carboxyliques sont alors sous forme acide. Ensuite, l'estérification s'effectue comme indiqué en II.43.

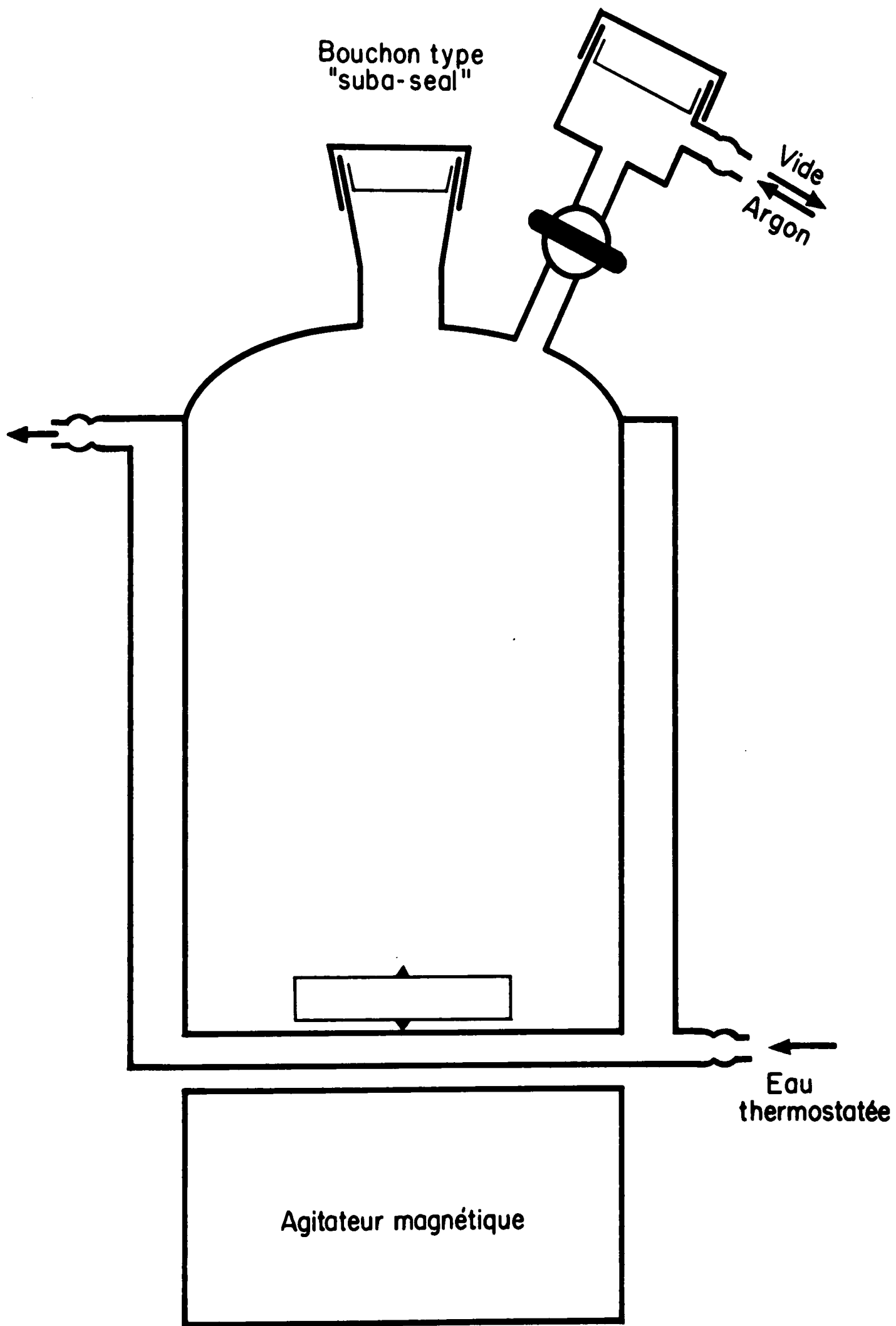


Fig.36. TERPOLYMERISATION EN SUSPENSION DANS L'EAU

### V.24.- MESURES PHYSIQUES SUR LES TERPOLYMERES

La densité de grain (dg) est déterminée par la mise en contact d'une masse connue de l'échantillon avec du mercure ; puis par mise sous pression d'alcool, ce qui permet au mercure de diffuser dans les pores, on obtient la distribution de la porosité au mercure Haute Pression. La densité structurale (ds), déterminée par picnomètre à comparaison de la société Beckman, permet, connaissant la densité de grain, de calculer le volume poreux total exprimé en  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ , suivant la formule  $100 \left( \frac{1}{dg} - \frac{1}{ds} \right)$  et la surface en  $\text{m}^2/\text{g}$  est mesurée par absorption d'azote.

### V.25.- DETERMINATION QUANTITATIVE DES FONCTIONS DIFLUOROCARBOXYLIQUES DANS LES COPOLYMERES

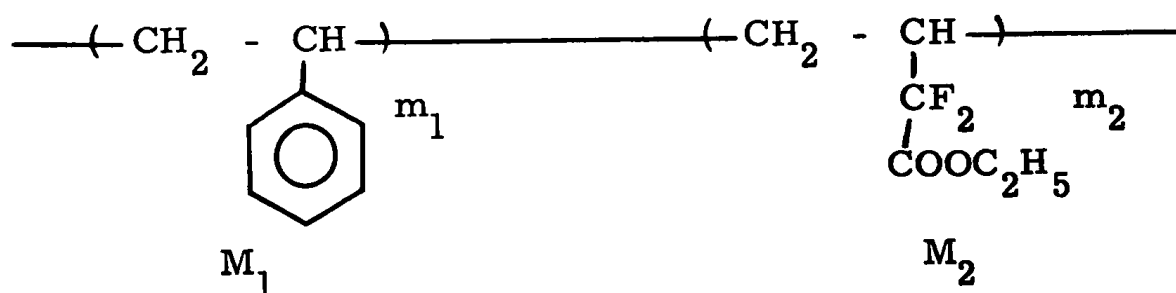
Le nombre de fonctions carboxyliques est déterminé soit par spectrophotométrie infra-rouge, soit par analyse élémentaire.

#### V.251.- Par spectrophotométrie infra-rouge

Les groupements ester éthylique dans les copolymères sont dosés quantitativement par spectrophotométrie infra-rouge en différentiel dans le sulfure de carbone. On établit une courbe d'étalonnage sur la bande d'absorption  $\nu(\text{C} = \text{O})$  à  $1770 \text{ cm}^{-1}$  de l'ester monomérique. Pour ce faire, on trace  $X =$  fraction molaire d'ester en fonction de la densité optique de la bande  $\nu(\text{C} = \text{O})$ . Deux courbes ont été ainsi tracées, suivant l'épaisseur des cellules (0,5 et 1 mm) (fig. 37). Le dosage sur les copolymères est effectué sur des solutions contenant 0,5 % et 1 % en poids de copolymères dans le sulfure de carbone, selon la teneur en ester.

#### V.252.- Par analyse élémentaire

Le copolymère a la composition suivante :



Pour  $m_1 + m_2 = 100$ , la masse molaire des 100 motifs est égale à

$$\bar{M} = m_1 M_1 + m_2 M_2$$

Les pourcentages des différents éléments sont :

$$\% C = \frac{12 \times 8 \times m_1 + 12 \times 6 \times m_2}{\bar{M}} \times 100$$

$$\% H = \frac{1 \times 8 \times m_1 + 1 \times 8 \times m_2}{\bar{M}} \times 100 = \frac{8 \times 100}{\bar{M}} \times 100$$

$$\% F = \frac{19 \times 2 \times m_2}{\bar{M}} \times 100$$

$$\% O = \frac{16 \times 2 \times m_2}{\bar{M}} \times 100$$

$$\text{Si } A = \% F + \% O = 100 - (\%C + \%H) = \frac{2 \times m_2}{\bar{M}} \times 35 \times 100$$

$$\bar{M} = \frac{2 m_2 \times 35 \times 100}{A}$$

En remplaçant  $\bar{M}$  par sa valeur dans  $\% H$

$$\% H = \frac{4 \times 100 \times A}{m_2 \times 35}$$

$$\text{d'où } m_2 = \frac{400 \times A}{\% H \times 35} \quad \text{en mole } \%$$

L'analyse élémentaire est effectuée sur le carbone et l'hydrogène. Les pourcentages de ces éléments permettent donc de déterminer  $m_2$ .

#### V.26. - DETERMINATION QUANTITATIVE DES FONCTIONS DIFLUOROCARBOXYLIQUES DANS LES TERPOLYMERES

Les terpolymères n'étant plus solubles dans des solvants organiques, la détermination par spectrophotométrie infra-rouge n'est plus possible, mais elle l'est par analyse élémentaire.



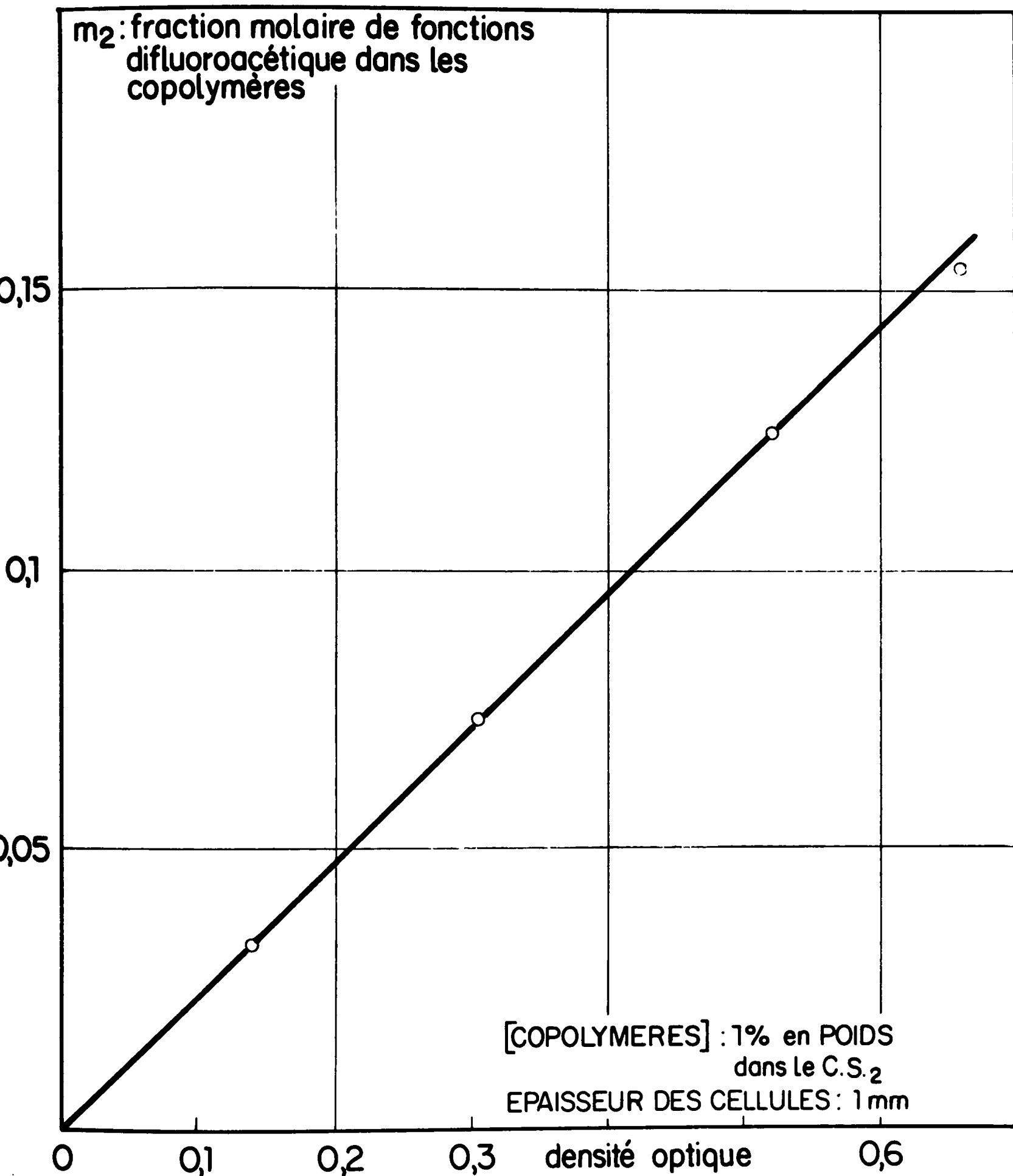


FIG. 37 DOSAGE DES FONCTIONS DIFLUOROCARBOXYLIQUES PAR SPECTROPHOTOMETRIE I.R.

Par dosage du carbone et de l'hydrogène, on obtient

$$a = \% (F + O) = 100 - \% (C + H)$$

d'autre part

$$\frac{\% F}{\% O} = \frac{19}{16} \quad \text{d'où } a = \% O \times \frac{35}{16} \quad \text{et } \% O = \frac{a \times 16}{35}$$

A 2 moles d'oxygène correspond une mole de fonction carboxylique.

Dans 1 g de terpolymère, il y a  $\frac{a \times 16}{35} \times \frac{1}{100}$  g d'oxygène, soit

$$\frac{a}{35} \times \frac{1}{100} \text{ mole d'oxygène,}$$

donc en fonction carboxylique,  $\frac{a}{35 \times 2} \times \frac{1}{100}$  mole

En définitive, la teneur en fonction carboxylique est :

$$\frac{a}{7}, \text{ en millimole par gramme.}$$

### V.3.- SYNTHÈSE DES COMPLEXES

Toutes les opérations ont lieu sous atmosphère d'argon anhydre et les solvants sont préalablement séchés, distillés et conservés sous argon.

#### V.31.- COMPLEXES SUPPORTES PAR LES COPOLYMERES SOLUBLES

Avant leur emploi, les copolymères sont purifiés par dissolution dans le benzène et élimination du solvant par lyophilisation, ils sont ensuite remis en solution soit dans du benzène, soit dans du T.H.F. ou du D.M.E.

Dans le cas des complexes au Nickel, on ajoute, par une aiguille de transfert, la solution benzénique du copolymère à une quantité connue du composé du Nickel en solution dans un ballon. A la fin de la réaction, on précipite le complexe supporté par addition d'hexane normal à la solution benzénique. Le complexe supporté précipite et la phase liquide est soutirée. On effectue la remise en solution dans le benzène et la précipitation jusqu'à décoloration totale du liquide soutiré. Le complexe est alors séché par lyophilisation après remise en solution dans le benzène.

Dans le cas des complexes au Molybdène, on ajoute le copolymère en solution dans le T.H.F. ou le D.M.E. à une quantité connue de Molybdène hexacarbonyle dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le mélange réactionnel est laissé à reflux sous un léger courant d'Argon pendant 18 heures. La solution se colore progressivement en rouge. Le complexe formé est ensuite purifié et séché comme indiqué pour les complexes au Nickel.

### V.32. - COMPLEXES SUPPORTES PAR LES TERPOLYMERES INSOLUBLES

Les solutions benzéniques des composés du Nickel sont ajoutées aux terpolymères gonflés et lavés auparavant par du benzène. Après réaction, la phase liquide est soutirée et les terpolymères sont lavés au benzène jusqu'à décoloration totale du benzène. Ils sont ensuite rétractés par de l'hexane et séchés sous pression réduite et à température ordinaire jusqu'à poids constant.

Les complexes supportés au Molybdène sont préparés par addition d'une solution de Molybdène hexacarbonyle dans un éther à un terpolymère sec contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le mélange est laissé à reflux pendant 18 heures et le complexe formé est lavé par plusieurs lavages au benzène avant d'être séché sous pression réduite jusqu'à poids constant.

### V.33. - SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE AU NICKEL, DE TYPE B<sub>1</sub>

58 g de terpolymère sous forme acide, à 0,30 mM. g de fonctions carboxyliques, sont dégazés sous vide, puis mis à gonfler dans 400 ml de benzène qui est ensuite soutiré. La quantité totale de fonctions acide est égale à 17,56 mM.

La solution d'imprégnation, contenant 17,6 m atg de Nickel, est préparée en dissolvant du bis (cyclooctadiène 1,5) Nickel dans le benzène et en lui ajoutant du butadiène, de manière à avoir un rapport molaire  $\frac{C_4H_6}{Ni}$  égal à 12. Ce mélange réactionnel, de couleur rouge est

agité 1 heure à température ambiante ; il est ensuite ajouté au terpolymère gonflé par le benzène. L'imprégnation est poursuivie 4 heures sous agitation à température ambiante et 12 heures sans agitation à 5°C. Le terpolymère devient alors rouge et la solution surnageante se décolore.

La phase liquide est ensuite soutirée et le complexe supporté formé est lavé plusieurs fois avec 150 ml de benzène. Au 11ème lavage, le benzène est incolore et exempt de métal et le terpolymère est alors

rétracté et lavé 1 fois avec de l'hexane normal. Après séchage sous pression réduite à 20°C, la masse récupérée est égale à 60,2 g. La teneur en Nickel, déterminée par absorption atomique, est égale à 1,25 % en poids, ce qui indique un taux de complexation égal à 71 %.

#### V.4. - UTILISATION DES COMPLEXES SUPPORTES EN CATALYSE

Comme précédemment, toutes les réactions ont lieu sous atmosphère inerte, en utilisant des solvants préalablement séchés, distillés et conservés sous argon.

##### V.41. - EN POLYMERISATION DU BUTADIENE 1,3

##### V.411. - Catalyse par les complexes sur copolymères solubles

La polymérisation est effectuée dans des tubes en verre épais, purgés préalablement et scellés au chalumeau après introduction des réactifs à l'aide de seringues hypodermiques.

L'introduction des réactifs se fait dans cet ordre : la solution de catalyseur dans le benzène, du benzène puis du butadiène ; ce dernier est préalablement purifié par passage successif sur des colonnes de soude en pastilles, de drierite, d'hydrure de calcium et de tamis moléculaire 4 Å et il est ensuite liquéfié dans un piège à -78°C (1 ml de butadiène liquide correspond à 12 mM). Le tube scellé est ensuite mis à agiter dans un bain thermostaté.

Après réaction, le mélange est versé dans du méthanol ; le polymère formé et le support du catalyseur y précipitent. L'addition d'heptane normal au mélange des deux polymères permet de solubiliser seulement le polybutadiène ; après filtration et élimination du solvant, on obtient le polymère exempt de support du catalyseur.

##### V.412. - Catalyse par les complexes sur terpolymères insolubles

Les catalyseurs sont introduits sous forme solide dans les tubes de réaction par l'intermédiaire d'une boîte à gants (type C. E. A.) à circulation d'argon. On y ajoute ensuite du benzène et du butadiène sous forme liquide. Les tubes sont soit scellés au chalumeau et plongés dans un bain thermostaté, soit chauffés par circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe (dans le cas de l'étude cinétique et des essais en vue de recycler le catalyseur).

Le mélange réactionnel est ensuite dilué et filtré pour éliminer le catalyseur et le polybutadiène est récupéré à l'état sec par évaporation du filtrat.

V.413.- Caractérisation du polybutadiène

V.4131.- Etude de la microstructure

La microstructure est déterminée par spectrophotométrie infra-rouge en différentiel sur un appareil Perkin-Elmer modèle 21 à partir de solutions de polymères à 0,25 et 0,5 % en poids dans le sulfure de carbone, en utilisant la méthode de Ciampelli (79), (87).

V.4132.- Etude des masses moléculaires par chromatographie de perméation sur gel (G.P.C.)

Nous avons utilisé l'appareil G.P.C. 200 (Water associates) dans les conditions suivantes : colonnes en acier (diamètre 8 mm, longueur 120 cm), support sphérosil R (Rhône Poulenc), solvant tétrahydrofurane (débit  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ ), quantité de polymère injecté : 4 mg.

V.4133.- Etude de la teneur en métal résiduel

Elle est déterminée par absorption atomique sur les solutions de polybutadiène et sur les polymères secs.

V.42.- EN HYDROGENATION D'OLEFINES

V.421.- Hydrogénation du cyclohexène

Le cyclohexène est débarrassé des peroxydes par lavage avec une solution de bisulfite de sodium suivi de plusieurs rinçages à l'eau. Il est ensuite séché sur du chlorure de calcium et distillé sur sodium et sous atmosphère d'argon au fur et à mesure de son utilisation.

Dans un réacteur préalablement purgé, on introduit 1,5 g de complexe au Nickel de type B<sub>1</sub> contenant 1,3 % en poids de métal, ce qui représente 19,5 mg de Nickel soit  $0,33 \cdot 10^{-3}$  atg.

On y ajoute sous hydrogène 30 ml de benzène et après 1 heure de gonflement une solution d'aluminium triéthyle dans le benzène. On laisse alors réagir pendant 15 mn, puis on introduit 20 ml de benzène et 10 ml de cyclohexène.

Quand le mélange réactionnel est en température, on met le réacteur sous pression d'hydrogène et la mise en route de l'agitation correspond au temps  $t = 0$ . On note alors en fonction du temps la pression dans le réservoir d'hydrogène.

Une diminution de la pression égale à  $1 \text{ Kg/cm}^2$  correspond à une consommation d'hydrogène égale à 250 ml dans les conditions normales de température et de pression, ce qui permet de calculer les vitesses spécifiques d'hydrogénation.

En fin de réaction, quand la pression dans le réservoir n'évolue plus, l'arrêt de l'agitation permet au catalyseur de décanter et on soutire alors sous pression un liquide incolore qui est filtré pour éliminer les quelques particules qui peuvent s'y trouver.

Le réacteur est ensuite de nouveau chargé de 45 ml de benzène et de 10 ml de cyclohexène et la réaction est poursuivie comme indiqué précédemment.

Les différents constituants du mélange réactionnel sont caractérisés par chromatographie en phase gazeuse, en utilisant une colonne garnie de Carbowax et maintenue à  $70^\circ\text{C}$ . L'ordre de sortie des produits est le suivant : cyclohexane, cyclohexène, benzène.

#### V.422. - Hydrogénation de l'isoprène

L'isoprène est séché sur hydrure de calcium et il est distillé sous argon à la pression atmosphérique.

L'hydrogénation de l'isoprène est identique en tous points à celle du cyclohexène (les 10 ml de ce dernier étant remplacés par 10 ml d'isoprène). En plus, des prélèvements sont effectués en cours de réaction. A cet effet, on arrête l'agitation pendant 2 minutes pour permettre au catalyseur de décanter puis on soutire sous pression environ 1 ml du mélange réactionnel :  $3/4$  ml servant à purger le tuyau de prises d'essais et  $1/4$  ml introduit dans des tubes maintenus à  $-78^\circ\text{C}$ .

L'analyse chromatographique, sur une colonne garnie de diméthylsulfolane et maintenue à  $20^\circ\text{C}$ , permet de séparer les divers composants dans l'ordre de sortie suivant : isopentane, méthyl 3 butène 1, méthyl 2 butène 1, méthyl 2 butène 2, isoprène et enfin beaucoup plus loin le benzène.

#### V.423. - Hydrogénation du cyclopentadiène

Le cyclopentadiène est obtenu par craquage thermique de son dimère et conservé sous argon à  $-78^\circ\text{C}$  (139).

L'hydrogénation et les prélèvements sont effectués comme indiqué précédemment dans le cas de l'isoprène (les 10 ml de cyclopentadiène fraîchement préparé sont introduits à  $-78^\circ\text{C}$  dans le réacteur)

densité du cyclopentadiène à  $-78^{\circ}\text{C}$  : 0,87-). Les divers constituants sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne garnie de diméthylsulfolane et maintenue à  $20^{\circ}\text{C}$ . L'ordre de sortie est : cyclopentane, cyclopentène, cyclopentadiène et benzène.

#### V.43. - EN DIMERISATION DU PROPYLENE

Le propylène, de la société Air Liquide est séché par passage à l'état liquide sur du tamis moléculaire 4 Å.

1 g de complexe au Nickel de type B<sub>1</sub>, contenant 1,3 % en poids de métal, est introduit dans un réacteur en acier inoxydable préalablement purgé, ce qui correspond à 13 mg de Nickel, soit  $0,22 \cdot 10^{-3}$  atg.

Lors du premier essai, à l'aide d'une burette graduée, on y admet 100 ml de propylène liquide ( $d = 0,52$ ), puis sous agitation une solution d'aluminium dichloroéthyle dans l'heptane contenue dans une deuxième burette. L'avancement de la réaction peut alors être suivi par la diminution de pression dans le réacteur.

En fin de réaction, on laisse décanter le catalyseur après arrêt de l'agitation puis on soutire le mélange réactionnel ; ce dernier est alors lavé à l'eau pour le débarrasser du cocatalyseur puis séché sur du sulfate de magnésium anhydre.

Le réacteur, lors des 3 autres essais, est chargé de 30 ml de chlorobenzène et de 20 ml de propylène liquide et en fin de réaction la solution est soutirée.

Les mélanges réactionnels sont caractérisés avant et après hydrogénation par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire garnie de SE 30 et maintenue à  $0^{\circ}\text{C}$ . L'ordre de sortie des produits non hydrogénés est : méthyl 4 pentène 1, diméthyl 2, 3 butène 1 + méthyl 4 pentène 2 cis, méthyl 4 pentène 2 trans, méthyl 2 pentène 1, hexène 1, hexène 3, hexène 2 trans, méthyl 2 pentène 2, hexène 2 cis et diméthyl 2,3 butène 2 et celui des produits hydrogénés est : diméthyl 2,3 butane, méthylpentane et hexane normal.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.T. BARR, J.D. GIBSON et R.H. LAFFERTY JR  
J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1352
- (2) R.N. HASZELDINE  
J. Chem. Soc., 1952, 4423
- (3) M. HAUPTSCHHEIN, M. BRAID et A.H. FAINBERG  
J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 2495
- (4) R.D. CHAMBERS, W.K.R. MUSGRAVE et J. SAVORY  
J. Chem. Soc., 1961, 3779
- (5) I.L. KNUNYANTS, LI CHIH-YUAN et V.V. SHOKINA  
Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect., 1961, 136, 89
- (6) E.R. BISSEL et G.C. SHAW  
J. Org. Chem., 1962, 27, 1482
- (7) J.E. FEARN  
J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A. Phy. and Chem.,  
Janv. Fev. 1971, 75 A, N°1, 41
- (8) R.N. HASZELDINE  
J. Chem. Sec., 1955, 4291
- (9) M. HAUPTSCHHEIN, M. BRAID et F.E. LAWLOR  
J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 2549
- (10) I.L. KNUNYANTS, V.V. SHOKINA et LI CHIH-YUAN  
Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect., 1959, 129, 971
- (11) I.L. KNUNYANTS, LI CHIH-YUAN et V.V. SHOKINA  
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1961, 8, 1361
- (12) I.L. KNUNYANTS, LI CHIH-YUAN et V.V. SHOKINA  
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1961, 10, 1785
- (13) KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Brevet belge 794.223 (1973)
- (14) J.C. SAUER  
Organic Syntheses John Wiley and Sons, 1963, 4, 268



- (15) B. C. ANDERSON  
Brevet U.S. 3.366.610 (1968)  
Brevet français 1.479.871 (1967)
- (16) Y. KOMETANI, SANDA-SHI et M. TATEMOTO  
Brevet U.S. 3.654.245 (1972)
- (17) W. T. MILLER  
Brevet U.S. 2.671.799 (1954)
- (18) R. N. HASZELDINE  
Brevet U.S. 2.833.831 (1958)
- (19) M. W. KELLOGG COMPANY  
Brevet britannique 744.256 (1953)
- (20) W. S. BARNHART  
Brevet U.S. 2.770.659 (1956)
- (21) W. S. BARNHART  
Brevet U.S. 2.837.580 (1958)
- (22) W. S. BARNHART et R. H. WADE  
Brevet U.S. 2.806.866 (1957)
- (23) W. S. BARNHART et H. WADE  
Brevet U.S. 2.915.552 (1959)
- (24) W. S. BARNHART et R. H. WADE  
Brevet U.S. 2.939.888 (1960)
- (25) DAIKIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA  
Brevet britannique 1.110.007 (1965)
- (26) B. BOUTEVIN, J. CALS et Y. PIETRASANTA  
Tetrahedron Letters, 1974, 12, 939
- (27) W. S. BARNHART et R. H. WADE  
Brevet U.S. 2.806.867 (1957)
- (28) W. S. BARNHART et R. H. WADE  
Brevet U.S. 2.996.525 (1961)
- (29) W. S. BARNHART et R. H. WADE  
Brevet U.S. 2.856.388 (1958)

- (30) W.S. BARNHART, R.J. SEFFL, R.H. WADE, F.W. WEST  
et J.L. ZOLLINGER  
IEC, Chem. Eng. Data Ser., 1957, 2, N°1, 80
- (31) W.S. BARNHART et R.H. WADE  
Brevet U.S. 2.806.865 (1957)
- (32) W.S. BARNHART  
Brevet U.S. 2.875.253 (1952)
- (33) YUNG KI KIM  
J. Org. Chem., 1967, 32, 3673
- (34) YUNG KI KIM  
Brevet français 1.533.794 (1968)
- (35) P. TARRANT et J.P. TANDON  
J. Org. Chem., 1969, 34, N°4, 864
- (36) W.A. SKINNER, J.D. JOHNSTON et ~~MARY FISHER~~  
J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5790
- (37) Y.K. KIM et O. R. PIERCE  
J. Org. Chem., 1969, 34, N°3, 602
- (38) Y.K. KIM  
Brevet français 1.546.167 (1968)
- (39) R. Kh. FREIDLINA et Sh. A. KARAPETYAN  
Telomerisation and new synthetic materials  
Pergamon Press, 1961
- (40) G.A. GRINDAHL, W.X. BAJZER et O.R. PIERCE  
J. Org. Chem., 1967, 32, 603
- (41) O. PALETA, F. LISKA et A. POSTA  
Coll. Czech. Chem. Comm., 1970, 35, 1302
- (42) Y. PIETRASANTA, J.P. RABAT et J.L. VERNET  
Eur. Polym. J., 1974, 10, 633
- (43) D.C. BRADLEY  
Progress in inorganic chemistry, Interscience,  
John Wiley and Sons, 2, page 303
- (44) P. FERRUPI  
Functionalization of polymers  
Reactions on polymers, édité par J.A. MOORE  
D. Reidel Publishing Company, 1973, page 73

- (45) C. E. SCHILDKNECHT  
Vinyl and related polymers  
John Wiley and Sons, 1952
- (46) J. LE BRAS, R. PAUTRAT et C. PINAZZI  
Chemical reactions of polymers. FETTES  
High Polymers, Interscience, 1964, 19, page 203
- (47) J. J. CUNEEN et M. PORTER  
Encycl. Polym. Sci. and Techn., 1970, 12, 304
- (48) J. A. TUTORSKII, S. V. NOVIKOV et B. A. DORADKIN  
Russ. Chem. Rev., 1967, 36, N°11, 881
- (49) R. PAUTRAT  
Information Chimie, 1975, 144, 179
- (50) G. M. DICKAKIAN  
Brevet britannique 1.175.766
- (51) Encycl. of Polym. Sci. and Techn., 1970, 7, 692
- (52) T. V. ARDEN  
Informations Chimie, 1975, 143, 205
- (53) B. N. KOLARZ  
J. Polymer. Sci., 1974, Symposium 47, 197
- (54) C. R. HARRISON, P. HODGE, J. KEMP et G. M. PERRY  
Makromol. Chem., 1975, 176, 267
- (55) B. C. ANDERSON  
Brevet U.S. 3.506.635 (1970)
- (56) R. J. JONES  
Brevet U.S. 3.792.022 (1974)
- (57) G. J. SMETS  
Chemical reactions of polymers, FETTES  
High Polymers, Interscience, 1964, 29, page 74
- (58) W. DE LOECKER et G. SMETS  
J. Polymer Sci., part A, 1959, 40, 203
- (59) G. SMETS et W. VAN HUMBEECK  
J. Polymer Sci., part A, 1963, 1, 1227

- (60) ASAHI DOW CO LTD  
Brevet japonais 9.121.891 (1973)
- (61) BUEHLER et PEARSON  
Survey of organic syntheses, Interscience, 1970, page 748
- (62) ROHM et HAAS G.m.b.H.  
Brevet britannique 781.400
- (63) S.D. ROBINSON, B.C. SHAW  
J. Organometal. Chem., 1965, 3, 367
- (64) R.B. KING  
Organometallic Syntheses, Transition Metal Compounds,  
Academic Press, New York, 1965, 1, page 176
- (65) F. DAWANS et Ph. TEYSSIE  
I.E.C. Prod. Res. Develop, 1971, 10, 261
- (66) F. DAWANS, J.C. MARECHAL et Ph. TEYSSIE  
J. Organometal. Chem., 1970, 21, 259
- (67) F. DAWANS, J. DEWAILLY, J. MEUNIER-PIRET, P. PIRET  
J. Organometal. Chem., 1974, 76, 53
- (68) C.E. CARRAHER, JR., J.D. PIERSMA et LONG-SHYONG WANG  
ACS Organic Coatings and Plastics Chem., 1971, 31, 254
- (69) C. TRAVERS et J.A. MARINSKY  
J. Polym. Sci., 1974, Symposium 47, 285
- (70) W.M. ANSPACH et J.A. MARINSKY  
J. Phys. Chem., 1975, 79, N°5, 433
- (71) J.A. MARINSKY et W.M. ANSPACH  
J. Phys. Chem., 1975, 79, N°5, 439
- (72) W.J. LEONARD, JR  
Brevet U.S. 3.779.952 (1971)
- (73) INSTITUT NEFTEKHIM. SINTEZA  
Brevet français 2.245.676 (1975)
- (74) Y. NAKAMURA et H. HIRAI  
Chem. Letters, 1974, 645

- (75) G. BRACA, G. SBRANA, C. CARLINI et F. CIARDELLI  
Colloque International, CERIA COOVI Bruxelles 23-25 Oct  
1974, D1.1
- (76) S.D. ROBINSON et M.F. UTTLEY  
J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 1912
- (77) P. LEGZDINS, G.L. REMPEL et G. WILKINSON  
Chem. Comm., 1969, 825
- (78) Y. NAKAMURA et H. HIRAI  
Chem. Letters, 1974, 809
- (79) J. DEWAILLY  
Thèse Université Pierre et Marie Curie, 1975
- (80) S.L. DAVYDOVA et N.A. PLATE  
Coord. Chem. Rev., 1975, 16, 195
- (81) F. DAWANS et Ph. TEYSSIE  
Polymer Letters, 1969, 7, 111
- (82) J.P. DURAND, F. DAWANS et Ph. TEYSSIE  
Polymer Letters, 1968, 6, 757
- (83) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
Brevet français 1.556.962 (1969)
- (84) J.C. MARECHAL, F. DAWANS et Ph. TEYSSIE  
J. Polymer Sci., part A1, 1970, 8, 1993
- (85) F. DAWANS  
Tetrahedron Letters, 1971, 22, 1943
- (86) F. DAWANS, J.P. DURAND et Ph. TEYSSIE  
Polymer Letters, 1972, 10, 493
- (87) J. OTTON  
Thèse Université de Paris VI, 1973
- (88) N. KOHLER et F. DAWANS  
Rev. Inst. Fr. du Pétrole, 1972, 27 N°1, 105
- (89) R.H. GRUBBS, C. GIBBONS, L.C. KROLL, W.D. BONDS, JR  
et C.H. BRUBAKER, JR  
J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 2373

- (90) C. U. PITTMAN, JR et G. O. EVANS  
Chemtech, 1973, 560
- (91) F. DAWANS  
Informations Chimie, 1973, 122, 125
- (92) J. C. BAILAR, JR  
Catalysis Rev., 1974, 10, 17
- (93) G. DOLCETTI et N. W. HOFFMAN  
Inorg. Chim. Acta, 1974, 9, 296
- (94) Z. M. MICHALSKA et D. E. WEBSTER  
Chemtech, 1975, 118
- (95) L. C. KROLL  
Dissert. Abstracts, 1975, 36, N°1, 238-B
- (96) J. MANASSEN  
Plat. Mat. Rev., 1971, 15, 142
- (97) R. H. GRUBBS et L. C. KROLL  
J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 3062
- (98) Milos KRAUS  
Chemicke Listy, 1972, 66, N°12, 1281
- (99) CHEM. OIL SALT AS KAZAKH.  
Brevet Sud Africain 420.330 (1971)
- (100) INST. NEFTEKHIM TOPCHIEVA  
Brevet belge 818.000 (1973)
- (101) A. D. POMOGAILO, A. P. LISITSKAYA,  
N. S. GOR'KOVA et F. S. D'YACHKOVSKII  
Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect., 1975, 219,  
N°4-6, 896
- (102) SOLVAY et CIE  
Brevet belge 778.966 (1972)
- (103) TOKYO INST. OF TECHN.  
Brevet Allemagne de l'Ouest 2.412.105 (1973)
- (104) SCHOLVEN-CHEMIE AG  
Brevet U.S. 3.772.261 19

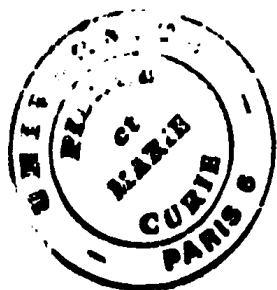
- (105) THE GODDYEAR TIRE and RUBBER COMPANY  
Brevet français 2.204.634 (1974)
- (106) MONTECATINI EDISON S; p.A.  
Brevet U.S. 3.652.528 (1972)
- (107) SHELL INT. RES. MIJN. V.  
Brevet Allemagne de l'Ouest 2.213.485 (1972)
- (108) H.S. BRUNER et J.C. BAILAR, JR  
J. Amer. Oil Chem. Soc., 1972, 49 N°9, 533
- (109) J.R. BERNARD  
Thèse Université Claude Bernard. Lyon, 1972
- (110) RHONE-POULENC-TEXTILE  
Brevet Français 2.181;603 (1973)
- (111) E.N. RASADKINA, A.T. TELESHEV, I.D. ROZHDESTVENSKAYA  
et I.V. KALECHITS  
Kin. Catalysis, 1973, 14, 1065
- (112) R.G. MURATOVA, R.Z. KHAIRULLINA, S.V. SHULYNDIN,  
B.E. IVANOV et R.I. IZMAILOV  
Kin. Catalysis, 1974, 15, 115
- (113) O.A. TYURENKOVA et N.A. TERPUGOVA  
Russ. J. Phys. Chem., 1974, 48, N°1, 36
- (114) O.A. TYURENKOVA (décédé), L.A. CHIMAROVA et  
L.A. KOLMAKOVA  
Russ. J. Phys. Chem., 1974, 48 N°10, 1553
- (115) J.P. COLLMAN, L.S. HEGEDUS, M.P. COOKE,  
J.R. NORTON, G. DOLCETTI et D.N. MARQUARDT  
J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94 N°5, 1789
- (116) C.U. PITTMAN, JR, S.E. JACOBSON et H. HIRAMOTO  
J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97 N°16, 4774
- (117) S. JACOBSON, W. CLEMENTS, H. HIRAMOTO  
J. Molecular. Cat., 1975/76, 1, 73
- (118) C.U. PITTMAN, JR, L.R. SMITH et R.M. HANES  
J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97 N°7, 1742
- (119) C.U. PITTMAN, JR et L.R. SMITH  
J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97 N°7, 1750

- (120) J.M. MORETO, J. ALBAIGES et F. CAMPS  
Colloque International CERIA COOVI Bruxelles 23-25 Oct.  
1974, D4.1
- (121) M. GRAZIANI, G. STRUKUL, M. BONIVENTO et F. PINNA  
Colloque International CERIA COOVI Bruxelles 23-25 oct.  
1974, D3.1
- (122) W.R. CULLEN et D.J. PATMORE, A.J. CHAPMAN  
et A.D. JENKINS  
J. Organometal. Chem., 1975, 102, C 12
- (123) J. KIJI, S. KADOI et F. FURUKAWA  
Angew. Makromol. Chem., 1975, 46, 163
- (124) K.G. ALLUM, R.D. HANCOCK, I.V. HOWELL,  
R.C. PITKETHLY et P.J. ROBINSON  
J. Organometal. Chem., 1975, 87, 189
- (125) C.U. PITTMAN, JR, B.T. KIM et W.M. DOUGLAS  
J. Org. Chem., 1975, 40, N°5, 590
- (126) B. LOUBINOX, J.J. CHANOT et P. CAUBERE  
J. Organometal. Chem., 1975, 88, C 4
- (127) L. HINES, K.F. O'DRISCOLL et G.L. REMPEL  
J. Catalysis, 1975, 38, 435
- (128) H.E. DUNN  
Brevet U.S. 3.737.474 (1973)
- (129) H.E. DUNN  
Brevet U.S. 3.872.026 (1975)
- (130) T. MIZOROKI, N. KAWATA, S. HINATA, K. MARUYA  
et A. OZAKI  
Colloque International CERIA COOVI Bruxelles 23-25 oct  
1974, D2.1
- (131) G.O. EVANS, C.U. PITTMAN, JR, R.M. MILLAN,  
R.T. BEACH et R. JONES  
J. Organometal. Chem., 1974, 67, 295
- (132) BRITISH PETROLEUM CO  
Brevet britannique 1.383.908 (1971)



- (133) DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU  
BERLIN  
Brevet d'Allemagne de l'Ouest 2.230.739 (1972)
- (134) Y. IWASAWA, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU  
J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 1972, 68, N°9, 1617
- (135) G. WILKE, B. BOGDANOVIC, P. HARDT et al  
Angew. Chem. (Internat. Ed.), 1966, 5, N°2, 151
- (136) D. BOULINGUIEZ  
Thèse en préparation. Université Claude Bernard - Lyon
- (137) R. GACHOT  
Thèse en préparation. Université Pierre et Marie Curie  
Paris
- (138) J. VERBOIS  
Travail de fin d'études. Université Catholique de Louvain -  
Belgique
- (139) D. DURAND  
Mémoire C.N.A.M. - Paris, 1974
- (140) Y. CHAUVIN, J. GAILLARD, H. VAN LANDEGHEM et  
J.P. WAUQUIER  
Rev. Inst. Fr. du Pétrole., 1972, 27, N°4, 597
- (141) R. UGO  
Aspects of homogeneous catalysis 2  
D. REIDEL PUBL., 1974
- (142) G. WILKE  
Proc. R.A. WELCH Foundation - Conference on Chem.  
Res. 9 organometal. Compounds, 1966
- (143) B. BOGDANOVIC, B. HENC, H.G. KARMANN, H.G. NUSSEL,  
D. WALTER et G. WILKE  
I.E.C., 1970, 62, N°12, 34
- (144) F.K. SHMIDT, L.V. MIRONOVA, V.S. TKACH et  
A.V. KALABINA  
Kin. Catalysis, 1975, 16, N°1, 236
- (145) G. WILKE et al  
Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 1966, 5, 151

- (146) G.G. EBERHARDT et W.P. GRIFFIN  
J. Catalysis, 1970, 16, 245
- (147) V. SH. FEL'DBLYUM et coll  
J. Org. Chem. USSR, 1972, 8, N°3, 657
- (148) Identification of organic compounds  
SHRINER et FUSON  
3ème édition - John Wiley and Sons, 1948, page 40



**Vu et Approuvé**

**PARIS, le . . . 22 AVRIL 1976**

**Le Président**

**de l'Université de PARIS VI**

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Mandry'.