

THESE

PRESENTEE

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

EN VUE DE L'OBTENTION DU

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Moléculaire

PAR

Roberto Fernando de SOUZA

ETUDE DES REACTIONS D'OLIGOMERISATION, ISOMERISATION ET POLYMERISATION DE SUBSTRATS INSATURES CATALYSEES PAR DES COMPLEXES ALLYLE CATIONIQUES DU NICKEL

Soutenu le 18 Juin 1987 devant la Commission d'Examen

MM.	H. Arzoumanian	Rapporteur
	J. J. Bonnet	Président
	Y. Chauvin	Rapporteur
Mme.	D. Olivier	Rapporteur
MM.	W. Keim	
	D. Neibecker	
	A. Revillon	
	I. Tkatchenko	

Recherches effectuées

à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein - 69626 Villeurbanne Cedex
au Laboratoire des Matériaux Organiques, CNRS, B.P. 24, Echangeur de Solaize - 69390 Vernaison
et
au Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, 205 Route de Narbonne - 31077 Toulouse Cedex

A Michèle

A ceux qui me sont chers

Le premier [précepte] était de ne recevoir jamais aucune chose pour vraie que je ne la connusse évidemment être telle : c'est-à-dire d'éviter soigneusement la précipitation et la prévention, et de ne comprendre rien de plus en mes jugements que ce qui se présentait si clairement et si distinctement à mon esprit que je n'eusse aucune occasion de le mettre en doute.

Descartes

Ce travail a été réalisé dans différentes unités du CNRS : à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, au Laboratoire des Matériaux Organiques et au Laboratoire de Chimie de Coordination. Je tiens à remercier Messieurs les Directeurs de ces unités, MM. B. IMELIK, R. MAUREL, A.GUYOT, R. POILBLANC et I. TKATCHENKO pour l'honneur qu'ils m'ont fait en m'y accueillant.

Je suis particulièrement heureux de remercier Monsieur I. TKATCHENKO, Directeur de Recherches au CNRS, sous la direction duquel ce travail a été effectué. Qu'il me soit permis de lui témoigner ici toute ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son équipe, pour avoir guidé ma formation scientifique ainsi que pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame D. OLIVIER, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et à Messieurs Y. CHAUVIN, Directeur de Recherches à l'Institut Français du Pétrole, et H. ARZOUMANIAN, Directeur de Recherches au CNRS pour avoir bien voulu analyser l'ensemble de ce travail et honorer de leur participation cette soutenance de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur W. KEIM, Professeur à l'Université d'Aix-la-Chapelle (RFA), qu'il sache combien je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de juger ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J. J. BONNET, Professeur à l'Université Paul Sabatier, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur A. REVILLON, Directeur de Recherches au CNRS, pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé dans son équipe au Laboratoire des Matériaux Organiques et pour intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie également Monsieur D. NEIBECKER, Chargé de Recherches au CNRS, pour les conseils qu'il m'a donnés tout au long de ce travail, ainsi que Monsieur P. GRENOUILLET pour son attention bienveillante.

Je tiens à remercier différents chercheurs pour leur collaborations efficaces et enrichissantes :

- Monsieur C. MIRODATOS, de l'Institut de Recherches sur la Catalyse ;
- Monsieur M. BARTHOLIN, du Laboratoire des Matériaux Organiques;
- Madame G. BOITEUX-STEFFAN, de l'Université Claude Bernard - Lyon I.

Il m'est très agréable de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier aux collègues du Groupe Catalyse Homogène.

J'adresse aussi mes remerciements au Centre National de la Recherche Scientifique, CNRS, ainsi que son homologue brésilien, le "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico", CNPq, pour leur aide financière.

Merci enfin aux membres de l'Institut de Chimie de l'Université Fédérale du Rio Grande do Sul (Brésil), pour m'avoir encouragé et soutenu dans la réalisation de ce travail.

GLOSSAIRE

1. Définitions des termes utilisés dans le mémoire

- Nombre de rotation (NR) : nombre de moles de substrat converti par mole de métal mis en œuvre.
- Fréquence de rotation (FR) : nombre de moles de substrat converti par mole de métal mis en œuvre et par unité de temps.
Fréquence de rotation totale : calculée en tenant compte du temps total de réaction.
Fréquence de rotation corrigée : calculée en tenant compte du temps réel de réaction.
- Productivité horaire : masse de produits obtenus par unité de masse de métal par unité de temps.
- Masse molaire moyenne :
 en nombre (\bar{M}_n) :
$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$
 en masse (M_w) :
$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i^2 M_i}{\sum N_i^2}$$
- Degré de polymérisation (\bar{DP}) : nombre moyen d'unités de monomère dans la chaîne polymère
- Longueur cinétique de chaîne (n) : nombre de molécules de monomère converties par atome de métal mis en œuvre.

2. Symboles et abréviations

		(unité)
Hapticité d'ordre i :	η^i	
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton :	RMN ^1H	
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 :	RMN ^{13}C	
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 :	RMN ^{31}P	
Déplacement chimique :	δ	(ppm)
Constante de couplage entre les atomes A et B séparés par n liaisons :	$^n J_{\text{A-B}}$	(Hz)
Largeur de raie :	τ	(Hz)

Multiplicité (des pics en RMN)

s :	singulet
d :	doublet
t :	triplet
q :	quadruplet
m :	multiplet
mf :	massif

Types de vibrations :

élongation ("stretching")	ν
déformation dans le plan	β
déformation en dehors du plan	γ

Longueur d'onde :	λ	(nm)
Température :	T	(°C)
Temps :	t	(h. , min. ou s.)
Pression :	P	(bar)
Concentration en espèce i	[i]	(mol.l ⁻¹)
Constante de vitesse :	k	
Vitesse de l'étape i :	v_i	
Constante diélectrique du milieu :	ϵ	
Résistance :	R	(ohm, Ω)
Différence de potentiel :	V	(volt, V)
Intensité de courant :	I	(Ampère)
Conductivité :	σ	(S.cm ⁻¹)

III. Abréviations*

Composés hydruro nickel (HNiL _n)	HNi
Ligand	L
Alcènes	C _n H _{2n}
Fraction butènes	C ₄
Fraction hexènes et méthyl pentènes	C ₆
Butène-1	B1
Butène-2	B2
Méthyl-3 pentène-1	M3P1
Hexènes	Hn
Mn3P	Méthylène-3 pentane
Méthyl-3 pentène-2	M3P2
Cyclooctadiène-1,5 <i>cis-cis</i>	COD (libre), cod(coordiné)
Tri(alkyl ou aryl)phosphine	PR ₃

*liste complète dans les tableaux 23, 24 et 26.

Multiplicité (des pics en RMN)

s :	singulet
d :	doublet
t :	triplet
q :	quadruplet
m :	multiplet
mf :	massif

Types de vibrations :

élongation ("stretching")	ν
déformation dans le plan	β
déformation en dehors du plan	γ

Longueur d'onde :	λ	(nm)
Température :	T	(°C)
Temps :	t	(h. , min. ou s.)
Pression :	P	(bar)
Concentration en espèce i	[i]	(mol.l ⁻¹)
Constante de vitesse :	k	
Vitesse de l'étape i :	v_i	
Constante diélectrique du milieu :	ϵ	
Résistance :	R	(ohm, Ω)
Différence de potentiel :	V	(volt, V)
Intensité de courant :	I	(Ampère)
Conductivité :	σ	(S.cm ⁻¹)

3. Abréviations*

IR	Infrarouge
SM	Spectrométrie de Masse
CPV	Chromatographie en phase vapeur
VPO	Osmométrie de pression de vapeur
GPC	Chromatographie sur gel perméable
Composés hydruro nickel (HNiL _n)	HNi
Ligand	L
Alcènes	C _n H _{2n}
Fraction butènes	C ₄
Fraction hexènes et méthyl pentènes	C ₆
Butène-1	B1
Butène-2	B2
Méthyl-3 pentène-1	M3P1
Hexènes	Hn
Mn3P	Méthylène-3 pentane
Méthyl-3 pentène-2	M3P2
Cyclooctadiène-1,5 <i>cis-cis</i>	COD (libre), cod (coordiné)
Tri(alkyl ou aryl)phosphine	PR ₃

*liste complète dans les tableaux 23, 24 et 26.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

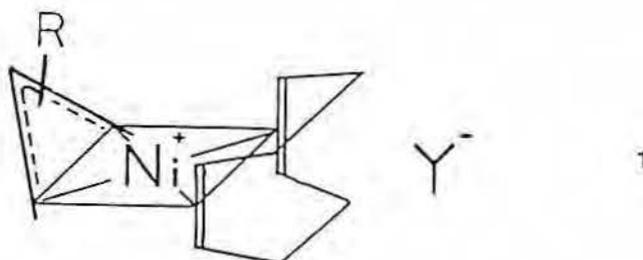
Une partie importante de la chimie organométallique actuelle s'est développée autour des complexes du nickel, car ils sont à l'origine de nombreux systèmes catalytiques industriels de transformation de substrats insaturés.

Ainsi les procédés DIMERSOL et SHOP qui produisent aujourd'hui commercialement des coupes oléfiniques au départ de l'éthylène et d'oléfines en C₃ et C₄, font intervenir des composés du nickel.

Des composés comme le bis(η^4 -cyclooctadiène-1,5) nickel et le bis(η^3 -allyl) nickel ont été synthétisés par Wilke et ses collaborateurs il y a plus de 25 ans. Ils ont ouvert une grande variété de lignes de recherche et d'utilisations industrielles en raison de leurs propriétés catalytiques.

Les composés allyliques du nickel se sont révélés des catalyseurs performants en oligomérisation des alcènes, essentiellement en présence d'acides de Lewis comme les composés organoaluminiques.

Une synthèse efficace des sels $[(\eta^3\text{-R-allyl})(\eta^4\text{-cyclooctadiène-1,5})\text{nickel(II)}] \text{Y}^-$ (**1**) a été mise au point au laboratoire, en 1979. Une étude préliminaire a montré que ces complexes étaient, sans adjonction d'acide de Lewis, des catalyseurs efficaces pour l'oligomérisation de l'éthylène, notamment en trimères.



L'objet de notre travail était d'examiner le comportement des composés **1** en catalyse de transformation de substrats insaturés.

Le mémoire que nous présentons rend compte des résultats obtenus et comprend quatre parties.

Dans une première partie, nous exposerons les aspects catalytiques de l'**oligomérisation de l'éthylène**, à savoir l'analyse qualitative et quantitative des produits formés, l'optimisation des paramètres réactionnels et les modifications apportées pour obtenir des systèmes catalytiques plus actifs et sélectifs.

La deuxième partie de ce mémoire décrira le comportement des complexes allyle cationiques du nickel en isomérisation et oligomérisation de toute une variété d'oléfines linéaires et cycliques, différemment substituées.

L'étude de la structure des complexes organométalliques et de leurs transformations au contact des oléfines supérieures fera l'objet de la troisième partie. En particulier, nous décrirons une nouvelle réaction en chimie organométallique, appelée **échange allylique** ou **transallylation organométallique**, qui permet l'obtention de nouveaux complexes allyle cationiques du nickel:



Dans une quatrième partie, nous décrirons la **polymérisation du phénylacétylène**, réaction qui a conduit, pour la première fois, à des polymères des composés acétyléniques substitués semi-conducteurs.

Les travaux seront décrits de manière à présenter : (i) les effets des paramètres réactionnels sur la conversion, la sélectivité et la structure des produits et (ii) l'étude des mécanismes de formation des liaisons C-H (isomérisation) et C-C (oligomérisation et polymérisation), comprenant dans certains cas une étude de la cinétique des réactions.

Nous nous attacherons à mettre en évidence les résultats nouveaux apportés par les complexes allyle cationiques du nickel. Ces résultats proviennent d'une approche "catalyse", qui utilise l'analyse des produits obtenus (quantités, structures et sélectivités) et/ou d'une approche "chimie de coordination", où l'information est obtenue à partir de la structure des complexes du nickel et des connaissances des processus qu'ils subissent ou imposent aux substrats insaturés.

CHAPITRE 1

OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE

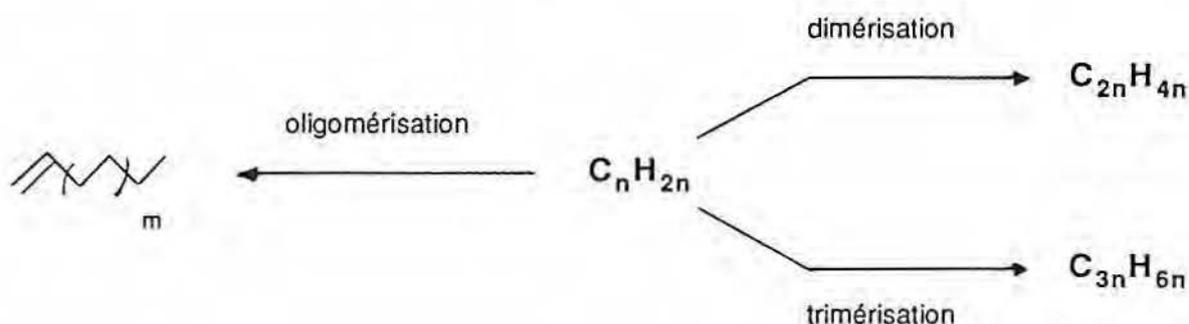
CHAPITRE 1

OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE

1.1. INTRODUCTION : résumé bibliographique

Les oléfines, composés de base de la chimie organique industrielle actuelle, ne sont présentes dans le gaz naturel et dans le pétrole brut qu'en quantités très faibles. Aujourd'hui, c'est le craquage des naphthes qui fournit la plupart des oléfines légères, essentiellement l'éthylène et le propylène ¹. Le manque de sélectivité des réactions de craquage empêche leur utilisation pour l'obtention des oléfines supérieures qui, par cette voie, sont obtenues en mélanges complexes et sont impossibles à séparer.

L'accès sélectif à des oléfines supérieures est actuellement limité, industriellement, aux réactions d'oligomérisation des alcènes légers :



Ces réactions sont réalisées en employant des catalyseurs homogènes à base de nickel dans le procédé SHOP ^{2,3} (Shell Higher Olefins Process), qui dépasse 0.8 Mt.an^{-1} d'oléfines terminales (oléfines- α), C_8 - C_{20} , et dans le procédé DIMERSOL ^{4,5}, qui atteint 0.5 Mt.an^{-1} de dimères et codimères propylène-butènes.

L'oligomérisation catalytique des alcènes en présence de complexes de nickel compte parmi les réactions les plus étudiées de la catalyse homogène. Plusieurs ouvrages ⁶ et un grand nombre d'articles de mise au point ^{7,8} sont consacrés à ce sujet.

Parmi ces ouvrages nous pouvons signaler :

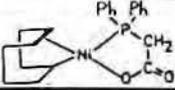
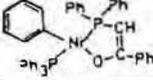
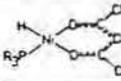
- *The Organic Chemistry of Nickel* ⁶, livre de référence relié à certaines des bases de la catalyse homogène moderne.
- Les articles de Jolly ⁷ et de Keim et ses collaborateurs ⁸ dans *Comprehensive Organometallic Chemistry*, publications qui contiennent l'ensemble des résultats importants en oligomérisation des alcènes jusqu'à 1982.
- Les travaux de Chauvin et ses collaborateurs ⁹, concernant le procédé DIMERSOL.

Il est à noter qu'une grande variété de complexes de métaux de transition sont actifs en oligomérisation des oléfines. Cependant, les complexes du nickel occupent une place tout à fait particulière car ils fournissent les meilleurs systèmes catalytiques : ce seront les seuls considérés. Dans la suite de ce paragraphe, nous résumons les informations recueillies dans la bibliographie se rapportant à la nature des systèmes catalytiques et aux mécanismes réactionnels proposés.

1.1.1. Systèmes catalytiques

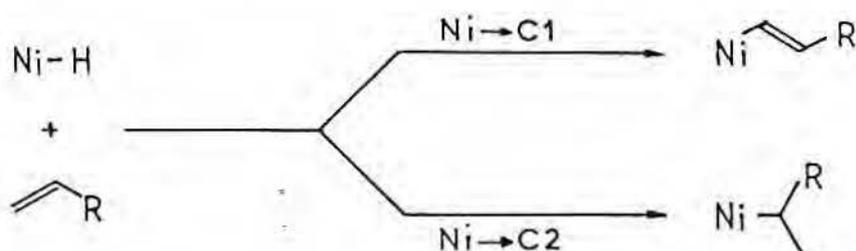
De nombreux complexes de nickel sont, selon la bibliographie, actifs en oligomérisation des oléfines. Des systèmes parmi les plus importants sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Systèmes catalytiques à base de composés du nickel utilisés en oligomérisation des oléfines.

Système Catalytique	Oléfines		Observations	Réf.
	Départ	Obtenues		
	Ethylène (75°C, 10-80bar)	Oléf.lin.supérieures C8 - C20	F.R.=0.8 s-1	10
	Ethylène (50°C, 50bar)	Oléf.lin.supérieures	F.R.=60 s-1	10,11
	Ethylène (75°C, 47bar)	Oléf.lin.supérieures C4 - C14	actif aussi pour B1, H1 et O1	12
$\langle \text{Ni} \rangle_{\text{d}}^{\text{Br}}$	Oléfines terminales		faible activité	13
$\langle \text{Ni} \rangle_{\text{d}}^{\text{Br}} + \text{AlX}_{3-n}\text{R}_n$	Ethylène	(B1), B2	structure cationique proposée	13,14
$\langle \text{Ni} \rangle_{\text{d}}^{\text{Er}} + \text{AlX}_{3-n}\text{R}_n + \text{PR}_3$	Propylène	Méthyl pentènes et Hexènes	influence des Phosphines	13
$\langle \text{Ni}(\text{cod}) \rangle^+ \text{AlBr}_4^-$	Ethylène	inactif	structure proposée	15
$\langle \text{Ni} \rangle_{\text{d}}^{\text{Er}} + \text{AlEtCl}_2$	Propylène (-55°C)	Méthyl pentènes et Hexènes	F.R.=230 s-1	16

L'examen de ce tableau indique que :

- les complexes allyliques du nickel, particulièrement en présence d'un composé organoaluminique, constituent les systèmes les plus actifs connus en oligomérisation d'oléfines. Des activités comparables à celles des processus enzymatiques ont été observées ¹⁶ ;
- les ligands du type "P--O" conduisent au contrôle de la sélectivité du système vers les oléfines- α linéaires (procédé SHOP) ;
- l'addition de phosphines permet de maîtriser la sélectivité en dimérisation du propène. Le contrôle de régiosélectivité se fait au niveau des réactions de déplacement-1,2 ($\text{Ni} \rightarrow \text{C1}/\text{Ni} \rightarrow \text{C2}$)⁷ :



- malgré la diversité des systèmes, les sélectivités observées suggèrent l'intervention d'une espèce hydronickel, "HNi", espèce active commune à tous les systèmes.

L'oligomérisation catalytique des alcènes a aussi été observée avec d'autres métaux que le nickel, mais avec des activités beaucoup moins élevées. Parmi ceux-ci nous pouvons citer :

- les complexes du zirconium et du titane, pour lesquels des intermédiaires métallacycliques ont été isolés ¹⁷ ;
- les complexes dicationiques du palladium ¹⁸ : $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$

Les réactions de formation de liaisons C-C à partir d'oléfines légères peuvent, de nos jours, être classées en : (i) dimérisation, (ii) oligomérisation linéaire (entre 5 et 10 unités d'oléfine incorporées) et (iii) polymérisation. Seule la dimérisation sélective est bien maîtrisée. Il existe encore, de ce fait, des limitations très importantes sur les classes d'oléfines accessibles sélectivement à partir des termes inférieurs de la série des alcènes.

1.1.2. Mécanismes

Le mécanisme des réactions catalytiques d'oligomérisation des alcènes par les complexes du nickel est encore controversé. Des informations sur la sélectivité et la nature des composés organométalliques mis en jeu suggèrent fortement l'intervention d'espèces actives de type hydronickel, HNi, mais, dans des cas particuliers, des composés métallacycliques ont été isolés.

Le mécanisme impliquant un complexe hydruronickel, HNiL_n , 1, est admis comme le plus probable dans la plupart des réactions d'oligomérisation catalytique des alcènes. Cet hydrure de nickel serait le catalyseur de la formation des liaisons C-C, engendrées par des réactions de déplacement-1,2. Le fragment alkylnickel formé subirait une réaction d'élimination- β pour mener à l'oléfine et reconduire au catalyseur.

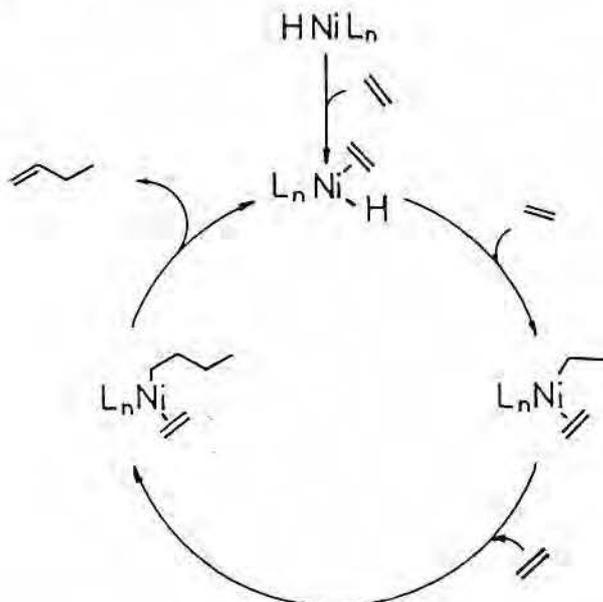


Schéma 1

Le mécanisme de l'oligomérisation catalysée par un hydrure métallique explique la formation de tous les produits organiques identifiés, ainsi que le contrôle de sélectivité exercé par les ligands fixés sur le centre métallique.

Il est probable que deux caractéristiques principales déterminent l'activité de ces complexes: l'existence de sites de coordination vacants et d'un nombre total d'électrons inférieur à 18.

Le mécanisme qui fait intervenir des espèces métallacyclopentane, schéma 2, a été proposé particulièrement en ce qui concerne la formation de cyclobutane et de butène-1. Une espèce zérovalente de nickel, non isomérisante du fait de l'absence de ligand hydrure, est mise en jeu.

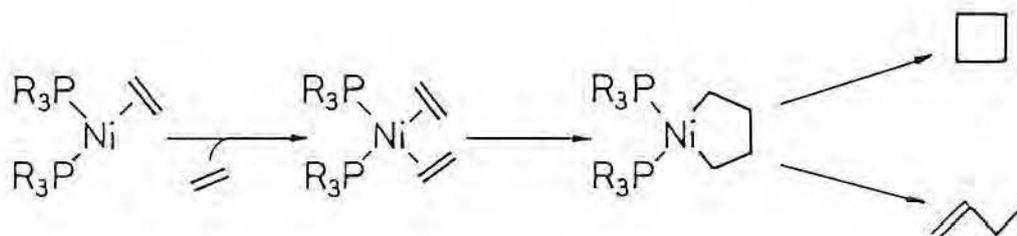


Schéma 2

Plusieurs complexes métallacyclopentane ont été isolés et certains résultats de catalyse s'expliqueraient par ce mécanisme ^{19,20}.

Bien que d'autres propositions existent, comme par exemple les "carbocations légers" décrits par Sen ¹⁸, il ne semble pas qu'il y ait de bonnes indications de l'intervention de tels mécanismes réactionnels.

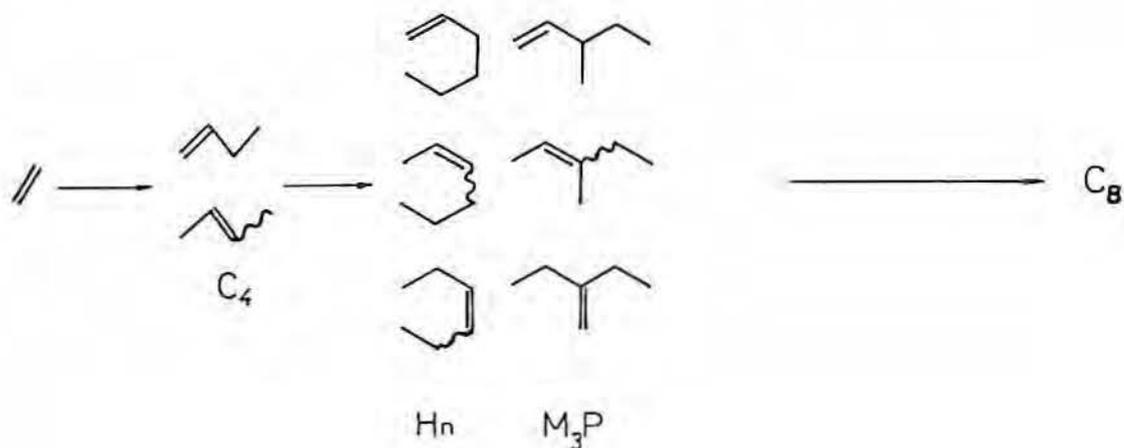
Les complexes allyle cationiques du nickel, **1**, ont été synthétisés au laboratoire ²¹ et ont montré une réactivité intéressante vis-à-vis de l'éthylène.

La possibilité d'obtenir des systèmes catalytiques actifs en oligomérisation des oléfines sans l'addition d'acides de Lewis forts (par exemple des composés organoaluminiques) est d'un grand intérêt et nous nous sommes donc proposés d'étudier en détail cette réaction.

1.2. RESULTATS ET DISCUSSION

Les complexes allyle cationiques du nickel **1** sont des précurseurs catalytiques pour l'oligomérisation de l'éthylène en dimères, trimères et tétramères.

Le schéma 3 présente les structures des oligomères que nous avons identifiés :



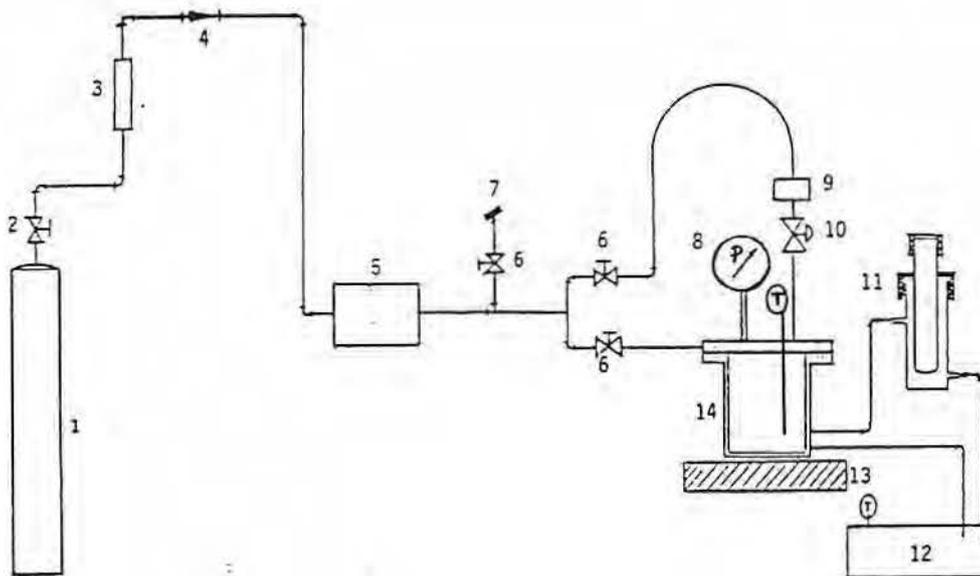
C₆

Schéma 3

La mise en œuvre de cette réaction pose des problèmes techniques importants :

- comme nous le verrons par la suite, l'activité du système est extrêmement élevée et subit des variations considérables quand les paramètres température et pression varient ;
- la formation de liaisons C-C est très exothermique, de l'ordre de 15 kcal.mol^{-1} par liaison formée²², ce qui pose le problème du contrôle thermique de la réaction.

Pour surmonter en partie ces difficultés, nous avons mis au point un réacteur avec injection en continu (pression constante) d'éthylène, décrit par la figure 1 :



1. bouteille d'éthylène
2. vanne "double détente"
3. zéolithe
4. clapet anti-retour
5. système de réglage de la pression
6. vanne pointeau
7. ligne vide-argon

8. manomètre
9. réservoir de méthanol
10. vanne à bille
11. bouteille "SVL"
12. cryothermostat
13. agitateur magnétique
14. autoclave

Figure 1. Réacteur semi-continu pour l'oligomérisation de l'éthylène.

L'équipement du réacteur (figure 1) permet le choix des conditions réactionnelles nécessaires à l'étude de l'oligomérisation de l'éthylène.

L'étude de l'effet de la variation des paramètres a été menée par référence à un "essai standard" défini par les conditions suivantes:

- précurseur catalytique : $\text{Ni}(\text{cod})^+ \text{PF}_6^-$ (1a) ; 0.25 mmol
- pression d'éthylène : 5 bar
- température : 25°C
- temps : 45 min
- agitation : $400 \text{ tours.min}^{-1}$
- solvant : CH_2Cl_2 , 25 ml

La figure 2 présente un exemple de profil de température dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène quand l'intérieur de l'autoclave est muni d'un chemisage en verre (pour l'isolement chimique).

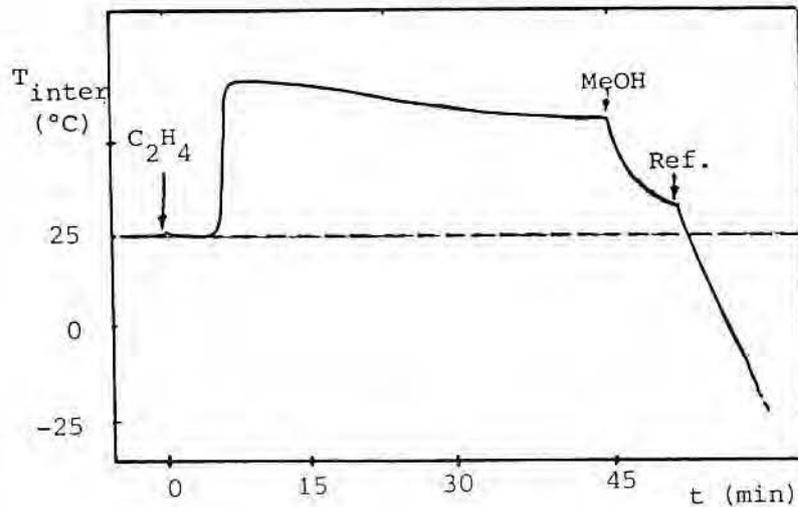


Figure 2. Profil de température lors de l'oligomérisation de l'éthylène.

Ce profil montre :

- l'existence d'un temps d'induction, qui peut varier entre 0 et 20 min selon les conditions réactionnelles ;
- une augmentation de température, qui peut aller jusqu'à 70°C par rapport à la température de consigne ($\Delta T = T_{intérieure} - T_{consigne}$) ;
- un palier correspondant à l'équilibre thermique interne ;
- l'arrêt possible de la réaction au temps choisi, par injection de méthanol.

Après réaction l'ensemble est refroidi pour la récupération des produits et leur analyse qualitative et quantitative par CPV (Fig.2, "Ref.").

Dans le but de maîtriser la température interne du réacteur, nous avons enlevé le chemisage en verre. Il s'ensuit une augmentation de température beaucoup plus faible au cours de la réaction d'oligomérisation, qui peut être prévue et compensée par le choix de la température appliquée sur le réacteur. La contrepartie est la multiplication des "essais à blanc" et des "essais standard" de sorte à se prémunir d'un "effet de paroi" dû au dépôt du catalyseur sur le corps du réacteur. Cette solution a été adoptée pour la suite des travaux qui concerne l'étude des effets des paramètres réactionnels sur le cours de la réaction d'oligomérisation catalytique de l'éthylène en présence des complexes 1.

1.2.1. Effet des paramètres réactionnels

Cette étude a été entreprise afin d'optimiser la réaction d'oligomérisation de l'éthylène en présence des complexes allyle cationiques du nickel 1. Nous décrivons dans ce qui suit l'influence des différents paramètres sur l'activité (mesurée par la fréquence de rotation de transformation de l'éthylène pendant une période donnée) et sur la sélectivité.

1.2.1.1. Pression

Le tableau 2 montre les effets de l'augmentation de la pression d'éthylène sur le cours de l'oligomérisation de l'éthylène.

Tableau 2. Effet de la pression sur l'oligomérisation de l'éthylène.

Essai (n°)	Pression (bar)	Oléfines C4			Total	Oléfines C6 (%)				F.R. (s ⁻¹)
		Total	B1	B2		M3P1	Hn	Mn3P	M3P2	
1	3	38	2	36	40	0,3	13	3	24	0,15
2	5	43	3	31	46	0,5	11	3	31	0,58
3	10	52	13	39	38	0,7	16	3	18	1,50

La figure 3 permet de visualiser ces effets et de constater une augmentation de la fraction C₄ avec la pression (essais 1 à 3).

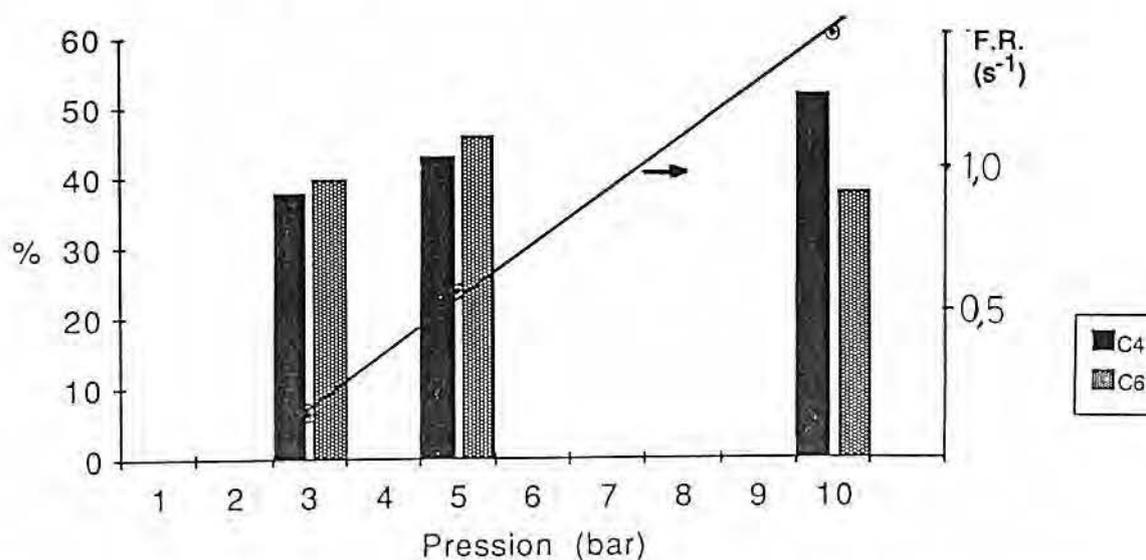


Figure 3. Effet de la pression sur l'oligomérisation de l'éthylène : fréquence de rotation et sélectivité.

A 10 bar, la quantité de butènes augmente et la quantité de produits lourds (C_6^+) diminue. L'augmentation de la quantité de dimères avec la pression d'éthylène peut être le résultat de la compétition entre les réactions de dimérisation de l'éthylène et de codimérisation éthylène-butène en faveur de la dimérisation de l'éthylène.

En ce qui concerne la fréquence de rotation, qui passe de 0.15 s^{-1} à 1.5 s^{-1} alors que la pression ne varie que de 3 à 10 bar, trois explications, au moins, peuvent être avancées :

- la dimérisation de l'éthylène, réaction prépondérante à haute pression, conduit à une augmentation de l'activité, car la vitesse de la réaction de dimérisation est plus importante que la vitesse de la réaction de codimérisation ;
- la réaction peut être globalement d'ordre supérieur à 1, ce qui ne peut pas être évalué dans nos conditions de travail ;
- la réaction est sous contrôle diffusionnel, la vitesse étant déterminée par le transfert de matière entre les phases gaz et liquide. Cette explication est la plus probable du fait, par exemple, de l'effet de l'agitation (cf. 1.2.1.5.). Dans ce cas, même à faible pression, l'activité mesurée serait sous-évaluée par rapport à sa valeur réelle.

1.2.1.2. Température

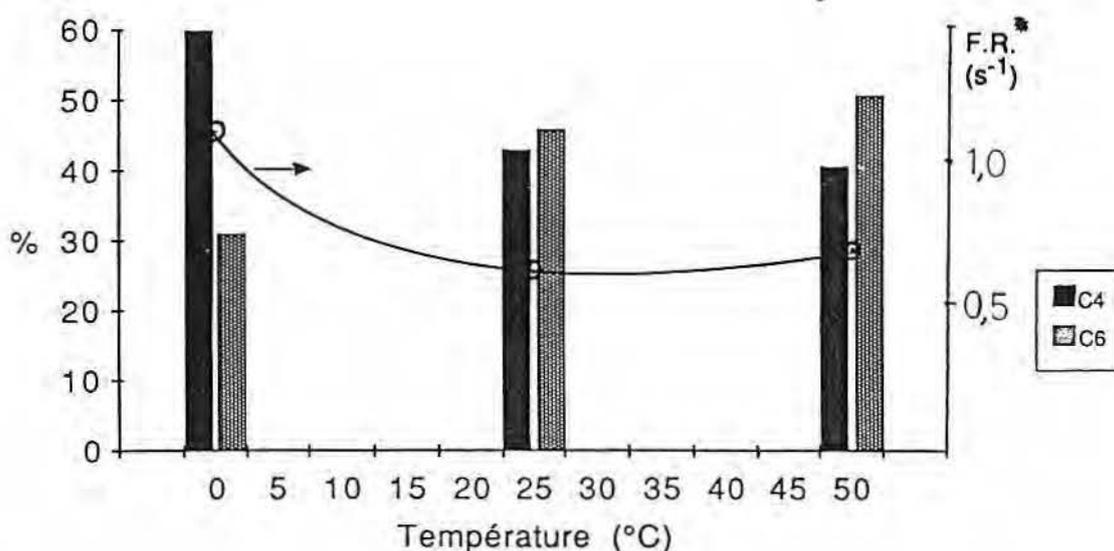
Le tableau 3 présente les résultats de réactions mises en œuvre à différentes températures.

Tableau 3. Effet de la température sur l'oligomérisation de l'éthylène.

Essai (n°)	Température (°C)*	Oléfines C4			Oléfines C6 (%)					F.R. (s^{-1})	
		Total	B1	B2	Total	M3P1	Hn	Mn3P	M3P2	Totale	Corr.
4	0	60	14	16	31	0,6	12	3	16	0,67	1,10
2	25	43	3	31	46	0,5	11	3	31	0,58	0,62
5	50	41	8	33	51	0,8	19	2	29	0,70	0,70

* Température de consigne.

La figure 4 montre l'augmentation de la fraction C_4 avec la diminution de la température, accompagnée d'une augmentation de la fréquence de rotation corrigée (où le temps d'induction est décompté du temps total pris en compte pour le calcul). La quantité de produits lourds n'est pas affectée par la température.



L'augmentation d'activité à basse température est vraisemblablement reliée à la formation privilégiée de butènes, réaction plus rapide que la formation de composés C₆.

1.2.1.3. Temps de réaction

Comme le montre le tableau 4, deux effets importants sont observés avec l'augmentation du temps de réaction : la désactivation progressive du système (visible sur la figure 5), et la diminution de la fraction C₆ à des temps de réaction importants (essai 9 vs. essais 2, 6 à 8).

Tableau 4. Effet du temps de réaction sur l'oligomérisation de l'éthylène.

Essai (n°)	Temps (min)	Oléfines C4			Oléfines C6 (%)					F.R. (s ⁻¹)	
		Total	B1	B2	Total	M3P1	Hn	Mn3P	M3P2	Totale	Corr.
6	15	52	5	47	48	1,0	21	4	23	0,33	1,00
7	30	51	6	45	49	0,5	17	4	26	0,30	0,69
2	45	43	3	31	46	0,5	11	3	31	0,58	0,59
8	60	53	6	46	48	0,4	17	4	27	0,32	0,36
9	120	52	7	45	38	0,4	16	3	18	0,28	0,29

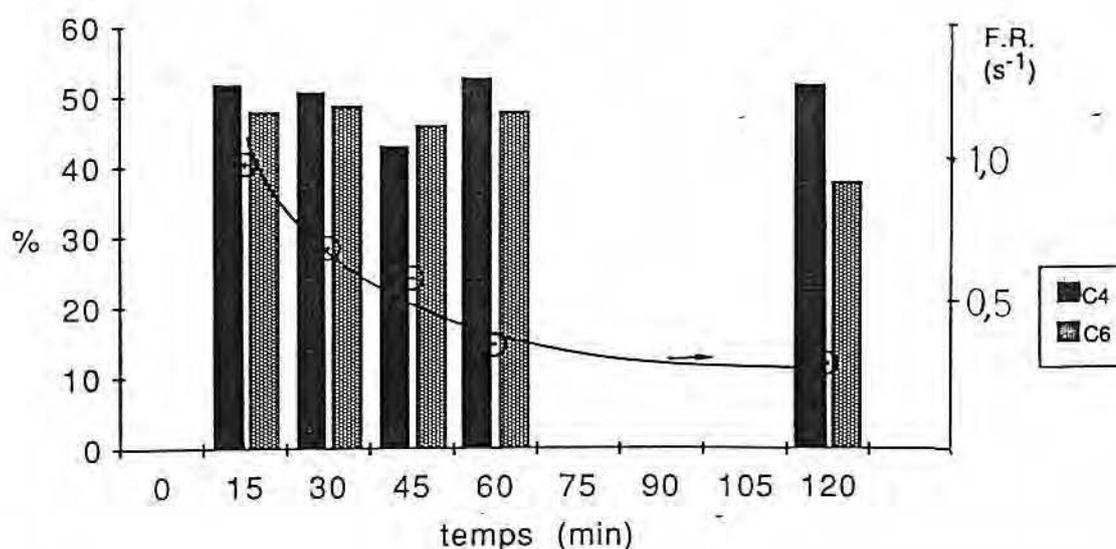


Figure 5. Effet du temps de réaction sur l'oligomérisation de l'éthylène.

La désactivation observée, qui n'est cependant pas complète, est certainement liée à la diminution de solubilité du précurseur catalytique cationique dans le milieu réactionnel où s'accumulent progressivement les oléfines synthétisées. En effet, en fin de réaction, le solvant ne représente plus que 30% du volume total, conditions dans lesquelles les complexes allyle cationiques du nickel sont de moins en moins solubles.

Quant à la diminution de la fraction C_6 , elle semble due à la consommation des oléfines C_6 pour la formation des oléfines supérieures, probablement par des réactions de co-oligomérisation.

1.2.1.4. Quantité de précurseur catalytique

La meilleure indication de la sous-évaluation de l'activité catalytique a été l'étude des effets de la variation de la quantité de précurseur catalytique (tableau 5 et figure 6).

Tableau 5. Effet de la variation de la quantité de précurseur catalytique sur l'oligomérisation de l'éthylène.

Essai (n°)	Quant.Préc. (mmol)	Oléfines C4			Oléfines C6 (%)					F.R. (s ⁻¹)	
		Total	B1	B2	Total	M3P1	Hn	Mn3P	M3P2	Totale	Corr.
10	0,50	38	2	36	50	0,4	12	3	36	0,15	0,15
2	0,25	43	3	31	46	0,5	11	3	31	0,58	0,62
11	0,10	31	2	29	56	0,4	14	3	39	1,21	1,28
12	0,03	34	2	32	49	0,3	13	4	32	3,60	32 ^a
13	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

a: temps de réaction effectif de 5 min.

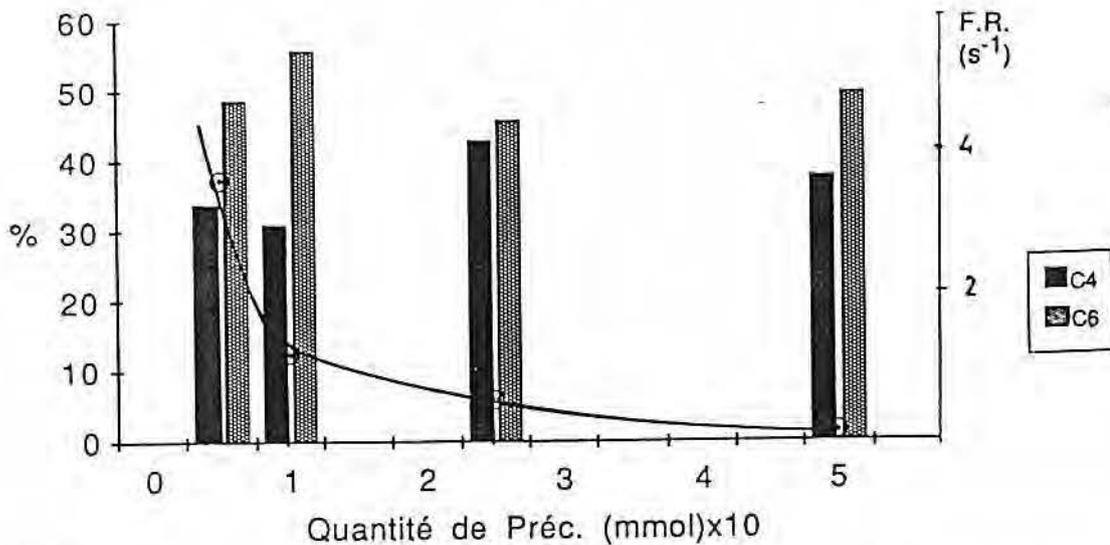


Figure 6. Effet de la variation de la quantité de précurseur catalytique sur l'oligomérisation de l'éthylène.

La variation de la concentration n'influe pas sur la sélectivité du système mais nous observons une diminution de la fréquence de rotation avec l'augmentation de la quantité de précurseur catalytique (essais 10, 2, 11 et 12).

Cette observation indique que le précurseur catalytique n'est pas complètement converti en catalyseur. La transformation précurseur-catalyseur, qui commence pendant la période d'induction, ne fait intervenir qu'une très faible quantité de complexe précurseur, ce qui fausse le calcul de la fréquence de rotation où nous tenons compte de la quantité *totale* de métal mis en œuvre :

$$FR = \frac{n_{\text{éthylène convertis}}}{n_{\text{précurseur}} \cdot \text{temps}} = \frac{n_{\text{éthylène convertis}}}{(n_{\text{précurseur inchangé}} + n_{\text{catalyseur}}) \cdot \text{temps}}$$

où n_i est le nombre de moles de l'espèce i .

L'augmentation de la quantité de précurseur affecte essentiellement la quantité de précurseur catalytique inchangée, et non pas celle du catalyseur d'oligomérisation de l'éthylène.

Le nouveau composé allyle cationique du nickel, récupéré quantitativement en fin de réaction (cf.3.2.1.) présente le même comportement catalytique que les complexes 1.

1.2.1.5. Effet de l'agitation

Il est important de rappeler que les réactions d'oligomérisation de l'éthylène catalysées par les composés allyle cationiques du nickel sont de mise en œuvre délicate.

Ces difficultés se manifestent particulièrement au niveau de l'agitation. Le changement de la vitesse d'agitation, ou bien des caractéristiques du système d'agitation (taille, forme, ...), entraîne des changements d'activité et même de sélectivité.

L'évaluation quantitative de cet effet est difficile, mais nous avons pu montrer que des conditions d'agitation moins performantes entraînaient des diminutions d'activité allant jusqu'à 40% et une augmentation de la fraction C_6 .

Ces effets sont caractéristiques du contrôle diffusionnel de la réaction catalytique et nous amènent, une fois de plus, à la conclusion de la sous-évaluation de l'activité du système.

1.2.2. Effet de la composition du système catalytique

Bien que la composition d'un système puisse être considérée comme un (des) paramètre(s) réactionnel(s), nous avons choisi de présenter séparément l'effet de la variation de ses constituants car la nature du système catalytique est, dans certains cas, profondément altérée.

Le solvant a une importance capitale. En remplaçant le dichlorométhane par le chlorobenzène, le tétrahydrofurane, l'acétonitrile ou l'acétone nous n'observons pas la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Dans ces solvants il y a vraisemblablement blocage de sites de coordination (notamment dans l'acétonitrile où des changements structuraux ont lieu) ou un manque de solubilité des complexes (cas du chlorobenzène et du tétrahydrofurane). De ce fait nous avons utilisé exclusivement le dichlorométhane.

1.2.2.1. Ligands ancillaires

La possibilité de contrôler l'oligomérisation de l'éthylène et du propylène par l'addition de composés du phosphore (III) ⁷ a motivé notre intérêt pour l'étude de l'effet de ces ligands sur le cours de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène catalysée par les complexes allyle cationiques du nickel.

La figure 7 montre les effets de l'addition des composés du phosphore (III) (rapport P/Ni = 1) sur l'activité du système catalytique, relativement à l'essai S (sans ligand ancillaire).

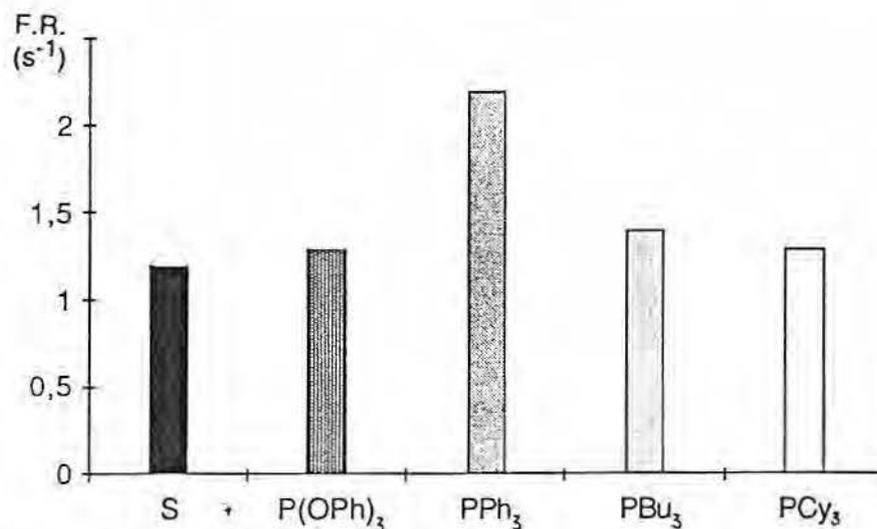


Figure 7. Effet des composés du phosphore (III) (rapport P/Ni = 1) sur l'activité du système catalytique en oligomérisation de l'éthylène.

Une première caractéristique est la disparition du temps d'induction ; il n'est, tout au moins, plus mesurable. Il est possible que cela soit une conséquence d'un passage plus facile de l'état η^3 -allyle à η^1 -allyle en présence de ligands du groupe 15 :



Ce changement d'haptacité faciliterait la réaction de formation de l'espèce active dans l'oligomérisation de l'éthylène.

Du point de vue de l'activité, dont la mesure est particulièrement sensible aux erreurs, la seule observation incontestable est une augmentation d'activité en présence d'un équivalent de triphénylphosphine (P/Ni=1). Cette augmentation peut être expliquée par une désactivation plus lente du système en fonction du temps grâce à la plus grande solubilité du complexe cationique en présence de phosphine.

L'addition de 2 équivalents de phosphine (P/Ni=2) entraîne un ralentissement très important de la réaction. Dans nos conditions, seuls des traces de produits sont observées.

La figure 8 présente les variations d'activité du système catalytique en présence de différents ligands du groupe 15 (rapport L/Ni = 1).

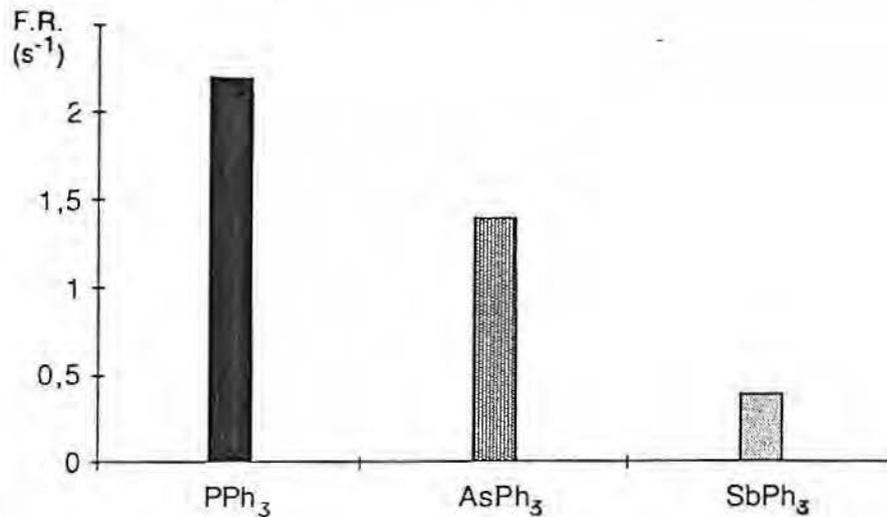


Figure 8. Effet des ligands du groupe 15 sur l'activité des systèmes d'oligomérisation de l'éthylène (rapport L/Ni = 1).

Il est clair que les ligands AsPh₃ et SbPh₃ entraînent une diminution de l'activité du système catalytique. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cet effet : une basicité plus faible (par rapport à PPh₃), une dissociation plus facile, ... Il est cependant difficile d'expliquer complètement le phénomène sans avoir des renseignements complémentaires.

L'effet des ligands du groupe 15 sur la sélectivité globale de l'oligomérisation de l'éthylène est présenté dans la figure 9.

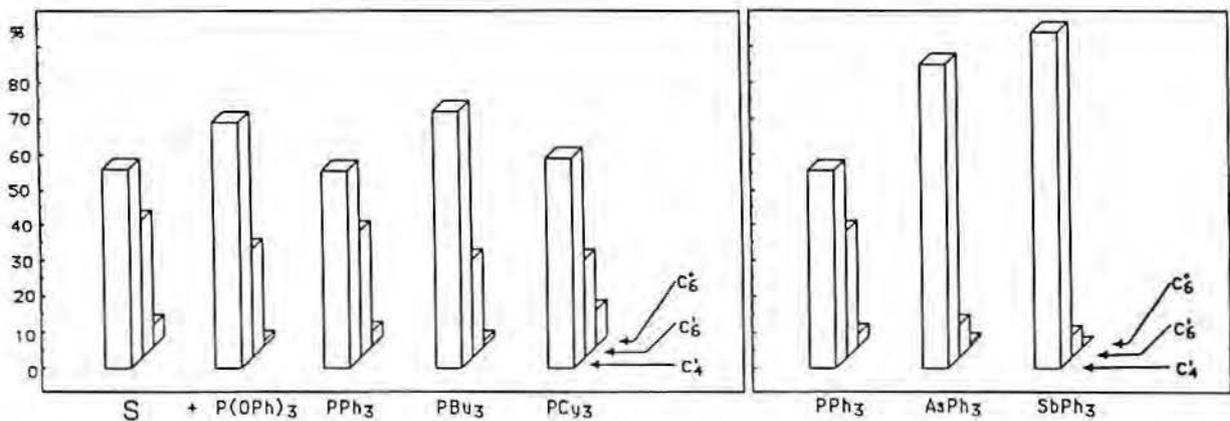


Figure 9. Sélectivité globale dans l'oligomérisation de l'éthylène : effet des ligands du groupe 15.

On remarque une légère augmentation de la fraction C_6 en présence de triphénylphosphine et sa diminution progressive dans la série PPh_3 , $AsPh_3$ et $SbPh_3$. Cet effet peut être expliqué par la basicité des ligands. Les phosphines basiques déterminent une perte de capacité isomérisante ¹³ des complexes HNi^+ et, par conséquent, l'accumulation d'oléfinés terminales capables de subir d'autres réactions d'oligomérisation vers les fractions plus lourdes.

L'effet des ligands phosphorés sur la sélectivité à l'intérieur des fractions oléfiniques (figure 10) est également important.

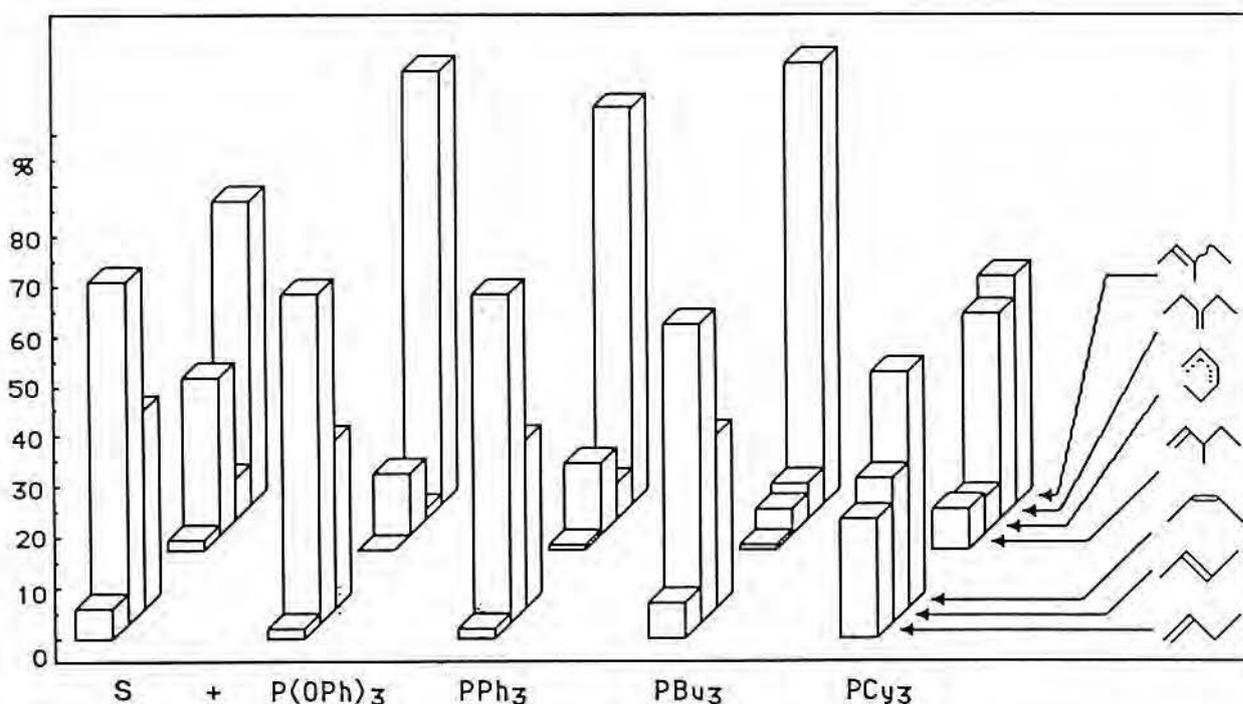


Figure 10. Effet des phosphines sur la sélectivité dans les fractions d'oligomères de l'éthylène.

L'essai de base (S) est caractérisé par un mélange thermodynamique de butènes ²² et un taux de ramification dans la fraction C_6 de l'ordre de 70%. Avec les ligands phosphorés plus basiques la quantité de butène-1 augmente (avec la tricyclohexylphosphine elle atteint 24% de la fraction C_4), ainsi que le taux de ramification de la fraction C_6 qui s'élève jusqu'à 93%.

L'obtention d'une corrélation entre les sélectivités et les caractéristiques d'encombrement et/ou de basicité des ligands ancillaires n'est pas évidente. Le problème est le même que pour la dimérisation du propène où la différence entre le système non modifié et les systèmes additionnés de phosphines est très importante, alors que les différences entre les ligands sont relativement faibles.

La figure 11 montre un essai de corrélations entre le taux de ramification de la fraction C_6 (quantité de méthyl pentènes + méthylène-3 pentane par rapport à la quantité totale d'oléfines C_6) et les propriétés stéréoélectroniques des ligands ancillaires ^{24,25}.

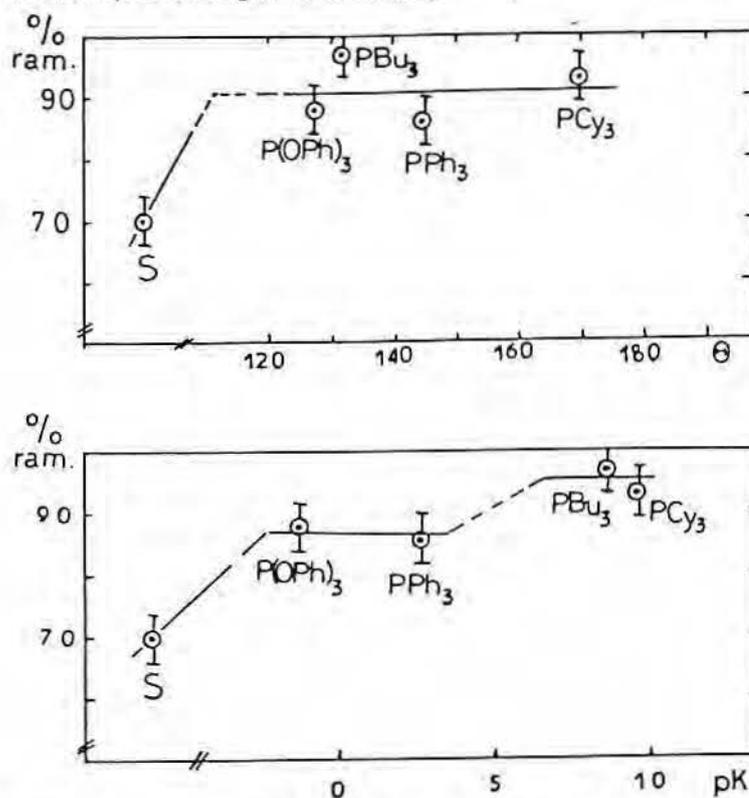


Figure 11. Effet des phosphines. Essai de corrélation entre le taux de ramification des alcènes C_6 et l'encombrement (θ) ou la basicité (pK) du ligand phosphoré.

Le taux de ramification de la fraction C_6 augmente d'environ 20% avec l'addition de ligands du phosphore (III), i.e. de 70 à $\approx 90\%$. Cependant dans la série des ligands phosphines, la variation maximale n'est que de 9% alors que la précision de la mesure est de $\pm 4\%$.

La corrélation obtenue entre le taux de ramification et la basicité (représentée par le pK ²⁵ ou par le paramètre ν de Tolman ²⁴) des ligands phosphorés semble être meilleure que celle observée avec l'encombrement. Cependant la précision des mesures ne permet pas de mieux expliquer les variations de sélectivité.

L'ensemble des résultats décrits dans ce chapitre doit être comparé à une publication récente de Taube et ses collaborateurs ²³ où les complexes cationiques $[Ni(\eta^3\text{-allyl})(L)_2]^+$ (avec L : $P(OR)_3$ ou $SbPh_3$, $L_2 = \text{cyclooctadiène-1,5}$) ont été examinés en catalyse d'oligomérisation de l'éthylène. Selon ce travail, des activités comparables sont mesurées pour le complexe contenant le cyclooctadiène-1,5 ($5,0 \text{ s}^{-1}$) et pour celui contenant de la triphénylstibine ($6,7 \text{ s}^{-1}$).

Ces résultats sont en désaccord avec les nôtres, qui montrent une réactivité moindre des complexes ayant des ligands du groupe 15 à la place du cyclooctadiène-1,5. Les travaux de Taube²³ décrivent la décomposition du complexe organométallique au cours de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène, alors que nous avons montré que des complexes du type 1 peuvent être récupérés quantitativement.

Il est probable que la divergence des résultats s'explique par la différence de stabilité des différents complexes précurseurs dans les conditions opératoires utilisées. Les systèmes comportant des ligands du groupe 15 sont moins sujets aux variations des conditions opératoires, surtout moins sensibles aux empoisonnements. L'utilisation d'un réacteur qui amène à la décomposition du complexe de nickel conduit, forcément, à la destruction plus rapide du composé ayant le ligand cyclooctadiène-1,5 que ceux comportant des ligands du groupe 15. L'effet global est la mesure d'une activité semblable pour les systèmes 1, rapidement désactivés, et pour les systèmes comportant des ligands du groupe 15, de plus longue durée de vie. En tout état de cause, la fréquence de rotation mesurée par Taube et ses collaborateurs²³ est nettement plus faible que celle décrite dans le présent mémoire pour les complexes 1.

L'expérience acquise au laboratoire montre que la pureté de l'éthylène et les précautions pour la mise en œuvre de la réaction catalytique sont fondamentales pour la reproductibilité des essais.

1.2.2.2. Ligands allyliques

Les effets de la nature des motifs allyliques sur le déroulement de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6. Effets des ligands allyliques sur l'oligomérisation de l'éthylène.

Essai (n°)	Substituants Allyliques	Oléfines C4			Oléfines C6 (%)					F.R. (s ⁻¹)	
		Total	B1	B2	Total	M3P1	Hn	Mn3P	M3P2	Totale	Corr.
14	H-2	84	26	58	16	0,2	10	1	6	0,05	0,06
15	Me-2	30	2	28	63	0,5	12	3	43	0,52	0,55
16	Ph-2	25	1	20	50	0,4	10	3	39	0,44	0,60
17	triMe-1,2,3	35	2	33	60	0,5	13	4	26	0,36	0,52

Obs: V_{solvant} : 5mL

Il en ressort que la nature des substituants allyliques ne modifie pas les performances des complexes **1**, (essais 15 à 17), ce qui indique la formation d'une même espèce active par élimination de ce ligand. Nous devons cependant signaler que cette étude a été effectuée en employant un réacteur encore muni d'un chemisage en verre et donc des conditions opératoires différentes de l'essai standard.

Dans le cas du composé ayant le ligand allyle (essai 14), l'activité moindre ($\approx 10\%$ de celle des autres systèmes) et une tendance plus prononcée à la dimérisation sont des phénomènes qui auraient demandé davantage d'études pour que l'on puisse les expliquer. Toutefois, ce complexe est moins stable et moins soluble que les autres complexes **1** dans les conditions de réaction.

L'étude des effets des paramètres réactionnels et de la composition du système catalytique nous a permis d'optimiser la réaction d'oligomérisation catalytique de l'éthylène en présence des complexes **1**. Les conditions d'activité maximale que nous avons déterminées sont : pression d'éthylène de 10 bar, température à l'intérieur de l'autoclave de 20°C , 0,30 mmol de précurseur catalytique, vitesse d'agitation de 800 tours par minute. Dans ces conditions nous avons pu atteindre des fréquences de rotation de l'ordre de 80 s^{-1} , ce qui correspond à une production de 137 kg d'oléfines / gramme de nickel.heure . Cette valeur n'est qu'une limite technique, car nous sommes à faible pression et vraisemblablement sous contrôle diffusionnel. La fréquence de rotation peut être extrapolée, raisonnablement, à plus de 3000 s^{-1} , *i.e.* une production horaire supérieure à 5 t d'oléfines / gramme de nickel. heure. De plus, l'addition des ligands du groupe 15 conduit au contrôle du taux de ramification dans la fraction C_6 , qui peut atteindre 93%.

Dans le domaine de l'oligomérisation des oléfines, l'activité la plus élevée décrite à ce jour concerne la dimérisation du propène en présence du système $([\eta^3\text{-allyl}]\text{NiCl})_2 + \text{Et}_2\text{AlCl} + \text{PCy}_3$. Une fréquence de rotation de 230 s^{-1} a été mesurée à -55°C et extrapolée à 60000 s^{-1} à la température ambiante, bien qu'il ne semble pas que le système soit stable dans ces conditions ²⁷. A notre connaissance les complexes **1** constituent les systèmes catalytiques les plus actifs connus à l'heure actuelle pour l'oligomérisation de l'éthylène.

1.2.3. Mécanisme de l'oligomérisation de l'éthylène

Le mécanisme de la réaction catalytique d'oligomérisation de l'éthylène par des complexes du nickel est encore discuté, malgré le grand nombre de travaux réalisés ²⁶. Le principal handicap à la résolution de cette question semble venir de la réactivité intrinsèque des espèces actives engendrées dans les conditions de réactions et qui ne sont donc pas isolables.

Il est donc souvent impossible d'utiliser des méthodes directes pour l'identification des complexes mis en jeu dans le cycle catalytique. Il faut avoir recours à des méthodes indirectes telles que des réactions modèles et l'analyse des produits de réaction.

La première information sur le mécanisme réactionnel provient de la structure des produits obtenus.

L'éventail des oléfines formées par notre système exclut un mécanisme faisant intervenir une espèce nickellacyclopentane (schéma 4), car il n'explique que la formation du butène-1 et de certaines oléfines C₆.

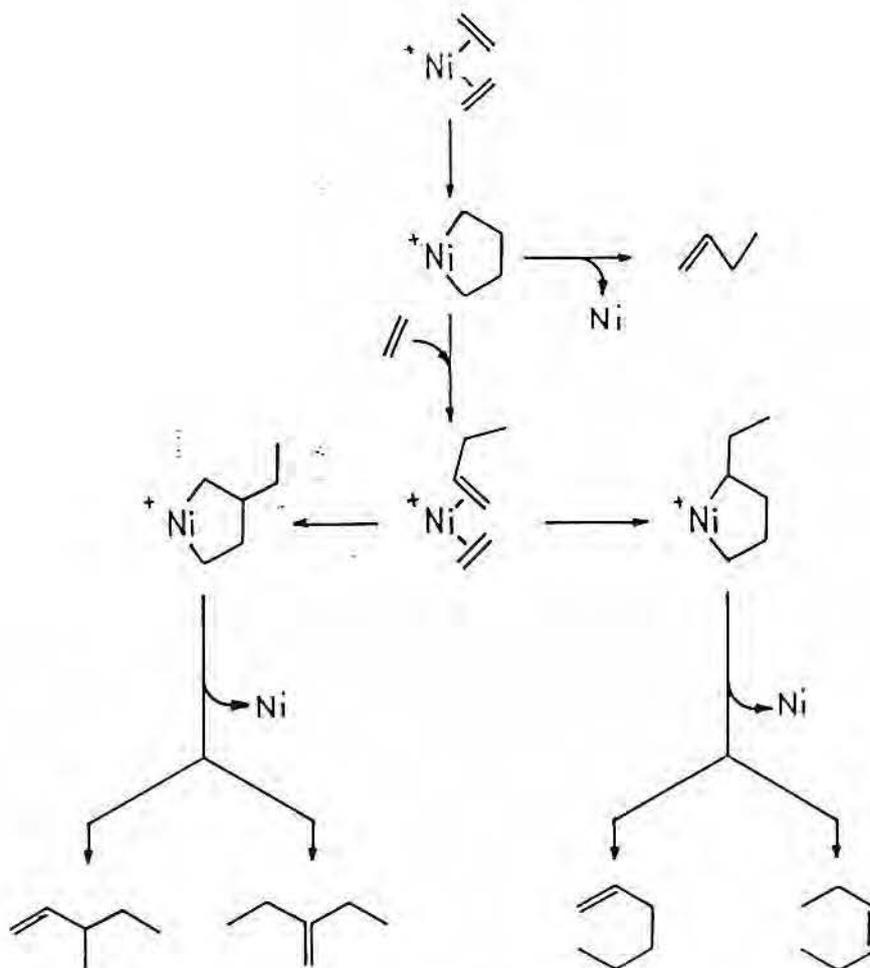


Schéma 4

Nous avons montré que le système catalytique constitué par les complexes 1 est isomérisant. La plupart des oléfines obtenues sont internes et l'addition de phosphines basiques a pour effet de diminuer cette capacité isomérisante. Ces faits expérimentaux ne peuvent pas être expliqués par un mécanisme mettant en œuvre des complexes nickellacyclopentanes.

Le mécanisme qui met en œuvre un complexe hydruronickel cationique, schéma 5, explique, dans notre cas, la formation de toutes les oléfines obtenues au départ de l'éthylène.

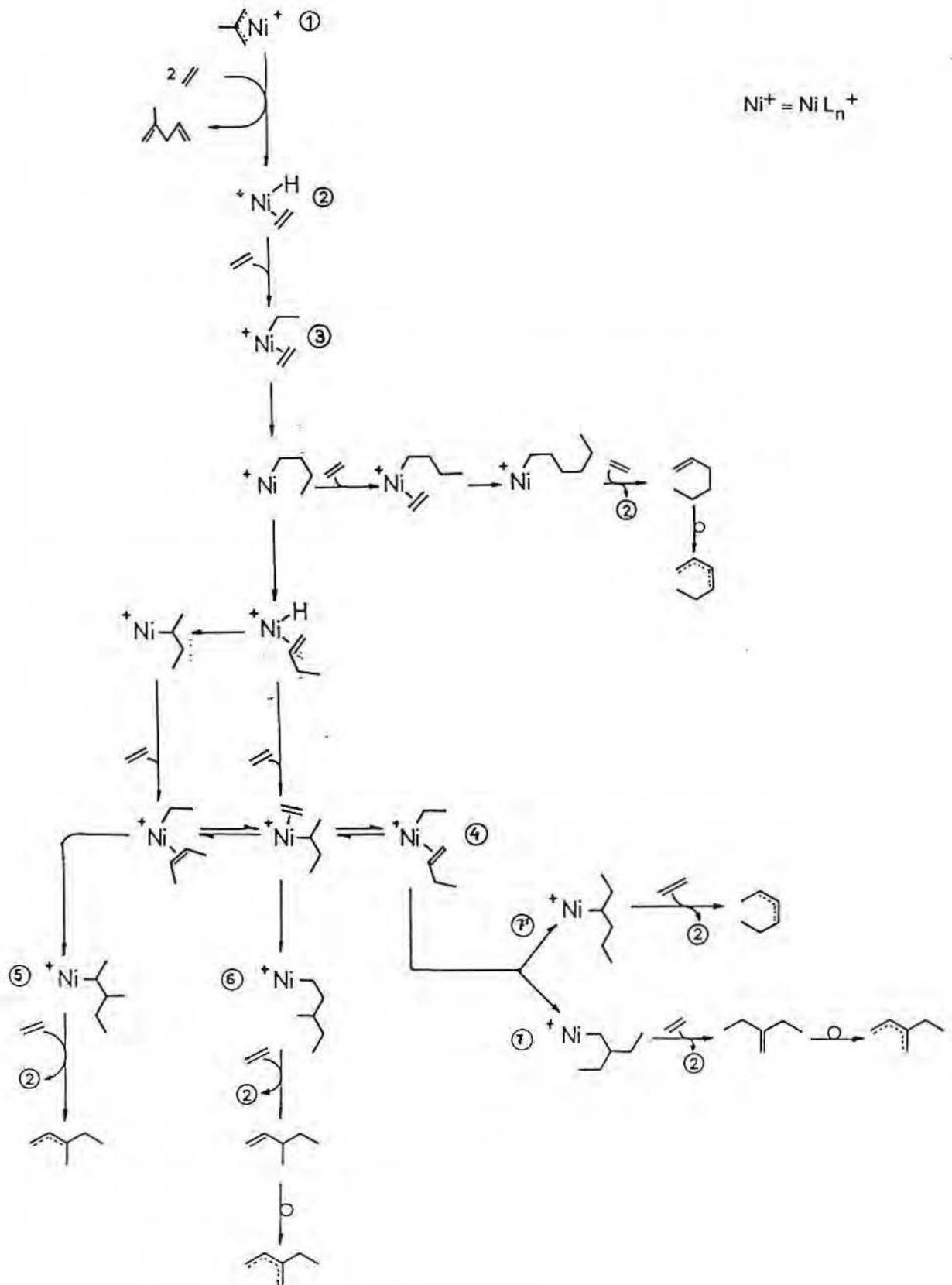
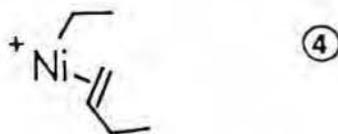


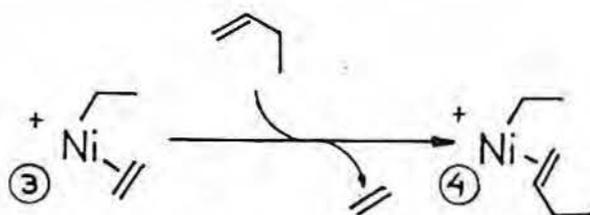
Schéma 5

Ce mécanisme rend compte des faits expérimentaux suivants :

- l'isomérisation des oléfines, qui résulte de l'interaction entre ces substrats et l'espèce HNi^+ ;
- la formation de méthylène-3 pentane, qui ne peut être expliqué que par l'intermédiaire 4 :

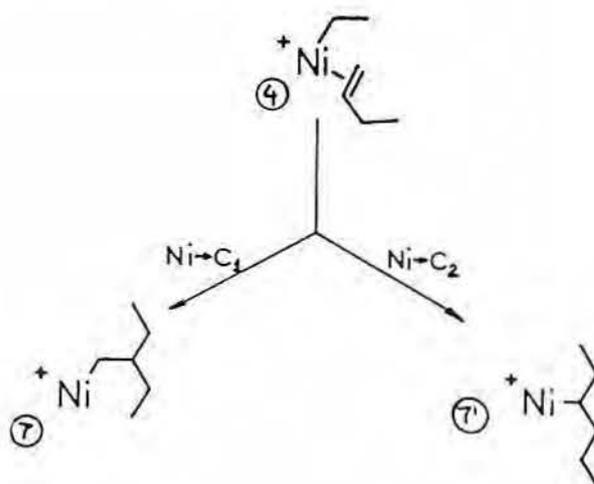


Cet intermédiaire peut être engendré par la voie *formelle* du schéma 5 ou bien par simple échange de ligands dans l'intermédiaire 3 :



- l'addition de phosphines basiques qui a pour effet le ralentissement des réactions d'isomérisation et l'augmentation de la quantité de produits primaires. Dans ce cas, des quantités importantes de butène-1 et de méthylène-3 pentane sont observées, alors que la quantité totale d'hexènes linéaires chute.

Toutes ces observations mènent à penser que le mécanisme de formation des composés C_6 peut être réduit à l'évolution de l'espèce 4 selon :



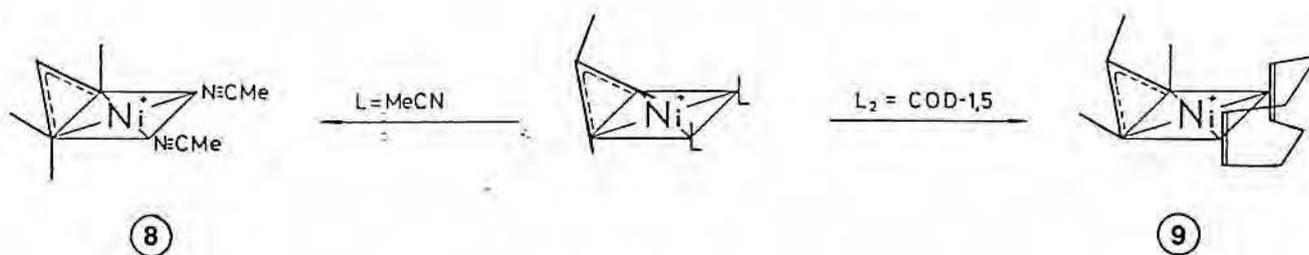
Il faut signaler que deux simplifications majeures ont été apportées sur le schéma 5 :

(i) la formation des méthyl pentènes (à partir des intermédiaires 5 et 6) correspond à l'addition Markownikov ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1$) car les espèces responsables sont en équilibre avec l'intermédiaire 7 (par des séquences d'élimination- β /déplacement-1,2 (qui ne sont pas représentées sur le schéma) et (ii) la formation de l'hexène-1 ne représente qu'une fraction minoritaire.

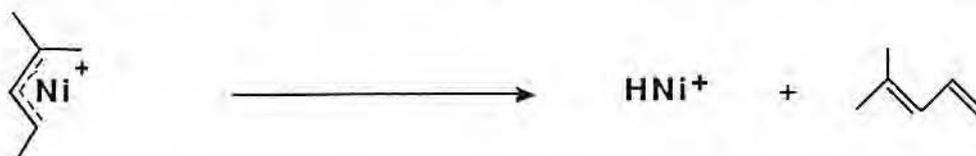
Dans ces conditions, le taux de ramification de la fraction C_6 est le reflet du taux de fixation du nickel, au cours des déplacements-1,2, sur les deux carbones du butène-1 ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1/\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2$ ou Markownikov/Anti-Markownikov). Ce taux est de l'ordre de 70% dans le système non modifié et, en présence de phosphines, peut atteindre 93%. En présence de phosphine la formation de l'espèce stériquement moins encombrée (au niveau du métal), 7' au lieu de 7, est presque totale.

L'analyse des transformations subies par les composés organométalliques en cours de ou après catalyse, est une autre source d'informations mécanistiques.

Il a été montré au laboratoire ²¹ que le précurseur catalytique présentait des modifications structurales après la réaction d'oligomérisation de l'éthylène :

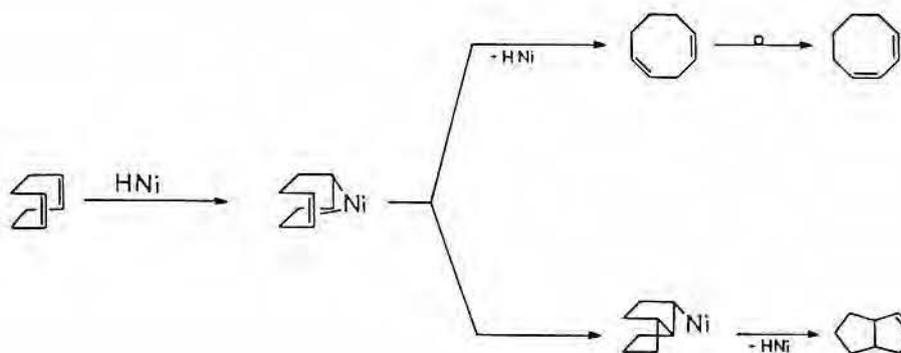


La voie conduisant au complexe 8 correspond au couplage d'une molécule d'éthylène avec le ligand allyle. Elle précède l'élimination d'un diène avec la formation d'une espèce HNi^+ ²⁷ :



La voie qui conduit au complexe 9, inexpliquée à l'époque, a été étudiée. Elle a conduit à la découverte de la réaction de transallylation organométallique qui sera décrite dans le chapitre 3 (§3.2).

La réaction de cyclisation transannulaire du cyclooctadiène-1,5 (§2.2.4.), réaction considérée dans la bibliographie ¹³ comme une des meilleures indications de l'intervention d'une espèce hydruronickel, HNi , est aussi observée en présence des complexes **1**. Cette observation est un élément supplémentaire en faveur de la présence d'espèces hydruronickel cationiques, HNi^+ :



La réaction de cyclisation transannulaire du cyclooctadiène passe vraisemblablement par un processus de déplacement-1,2 intramoléculaire (détaillé dans le §2.2.4), qui a pour origine l'addition de l'hydrure de nickel sur une double liaison $\text{C}=\text{C}$.

L'analyse des mécanismes pouvant rendre compte des produits observés dans l'oligomérisation catalytique de l'éthylène en présence des complexes allyle cationiques du nickel permet d'écartier l'hypothèse d'un mécanisme faisant intervenir des complexes métallacycliques. Ce mécanisme expliquerait la formation des oléfines terminales mais ne rendrait pas compte de la capacité isomérisante du système catalytique.

Il est fort probable qu'une espèce hydruronickel cationique, HNi^+ , puisse être le catalyseur des réactions d'oligomérisation décrites, car:

- l'intervention d'une espèce hydruronickel cationique explique tous les produits formés dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène ;
- l'existence de ces espèces est fortement indiquée par des réactions modèle telles que la réaction de cyclisation transannulaire du cyclooctadiène-1,5 ;
- il rend compte de certaines transformations subies par des complexes organométalliques précurseurs.

Dans l'optique d'une espèce catalytique HNi^+ , nous devons nous poser un certain nombre de questions, parmi lesquelles :

a) pourquoi le système catalytique produit-il autant d'oléfines C_6 ?

Nous pouvons donner deux explications:

(i) la présence d'une charge positive sur le nickel a pour effet d'augmenter le rapport entre la vitesse de déplacement-1,2 et la vitesse d'élimination- β . En d'autres termes, l'électrophilie du centre métallique favorise l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, mais n'explique pas la faible quantité d'oligomères C_8 .

(ii) l'électrophilie du centre métallique permet la coordination (ou évite l'élimination) des oléfines en C_4 qui interviennent dans le processus d'augmentation de longueur de chaîne ou de codimérisation.

Nos résultats ne permettent pas de répondre définitivement à cette question.

b) quel est le rôle du cyclooctadiène-1,5 ?

Le cyclooctadiène-1,5 semble être essentiel à la performance catalytique des complexes du type **1**, et son rôle peut être attribué à la stabilisation de l'hydruire métallique sous la forme de ligand cyclooctényle :



Ce composé serait formé par déplacement-1,2 entre l'hydruire et la double liaison du cyclooctadiène-1,5, probablement par l'intermédiaire d'une espèce tétragonale .

1.3. CONCLUSIONS

L'oligomérisation catalytique de l'éthylène en présence des complexes allyle cationiques du nickel **1** est une réaction extrêmement rapide qui présente une sélectivité nouvelle et intéressante sur le plan scientifique et industriel.

Les complexes allyle cationiques du nickel **1** conduisent à des fréquences de rotation de l'ordre de 80 s^{-1} dans l'oligomérisation de l'éthylène, valeur limitée techniquement, qui peut être extrapolée à 3000 s^{-1} , car nous nous trouvons encore à faible pression et sous contrôle diffusionnel. A notre connaissance, les complexes **1** sont les composés les plus actifs connus à l'heure actuelle pour l'oligomérisation de l'éthylène. Les fréquences de rotation citées correspondent à des productions horaires mesurées de 137kg d'oléfines / gramme de nickel.heure (extrapolées à plus de 5 t d'oléfines / gramme de nickel.heure).

Les complexes **1** allient à une activité exceptionnelle, sans adjonction d'acides de Lewis, une sélectivité nouvelle, ce qui peut apparaitre comme le point le plus important. Le tableau 7 résume la plage de variation des sélectivités dans l'oligomérisation de l'éthylène.

Tableau 7. Sélectivité en oligomérisation de l'éthylène catalysée par les complexes allyle cationiques du nickel.

Fraction	Produit		Quantités typiques (%)	
C4		butène-1 B1	50±10	6
		butène-2-trans B2T		61
		butène-2-cis B2C		33
C6		méthyl-3-pentène-1 M3P1	40±10	2
		méthylène-3 pentane Mn3P		8
		hexène-1 H1		1
		hexène-2 H2		29
		hexène-3 H3		
		méthyl-3-pentène-2 M3P2		60
C6+			10	

Les productivités et sélectivités décrites peuvent être expliquées par l'électrophilie du centre métallique cationique. De la même façon que l'activité des complexes du nickel comportant des ligands organoaluminiques a été expliquée par l'augmentation de l'électrophilie du métal, nous attribuons les résultats décrits dans l'oligomérisation de l'éthylène catalysée par les complexes 1 à l'existence d'une charge positive sur le nickel.

La formation de quantités importantes de trimères, qui peuvent même devenir majoritaires dans des conditions spécifiques, est un fait nouveau dans les réactions d'oligomérisation des alcènes. La possibilité de dépasser le stade de la dimérisation de façon contrôlée en accédant ainsi à des nouveaux termes de la série des alcènes, offre de nouvelles perspectives en réactions d'oligomérisation. Quelques exemples sont :

- l'accès sélectif à des oléfines supérieures qui ouvre de nouvelles voies de fabrication de composés importants comme l'isoprène à partir du méthyl-3 pentène-2 ;
- la préparation d'oléfines de caractéristiques semblables à celles du procédé Dimersol à partir du premier terme de la série des alcènes. Les produits ainsi obtenus sont utiles, soit comme additifs pour les essences (antidétonnants), soit comme produits chimiques de base ²⁸.

Bibliographie du Chapitre 1

1. K. Weissermel et H-J. Arpe, *Chimie Organique Industrielle*, Masson, Paris, 1981.
2. E. R. Freitas et C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.*, 1979, **75**, 73.
3. W. Keim, R. S. Bauer, P. W. Glockner et H. V. Zwet, brevet américain 3635937 , brevet hollandais 7016039, *Chem. Abs.*, 1971, **75**, 110729.

W. Keim, R. S. Bauer, P. W. Glockner, H. Chung et H. V. Zwet, brevet américain 3644563 , brevet hollandais 7016039, *Chem. Abs.*, 1971, **75**, 110729.

W. Keim, P. W. Glockner, R. F. Mason, brevet américain 3647914, demande de brevet allemand 2053758, *Chem. Abs.*, 1971, **75**, 88072.

W. Keim, R. S. Bauer, P. W. Glockner, R. F. Mason, brevet américain 3647915, demande de brevet allemand 2053758, *Chem. Abs.*, 1971, **75**, 88072.

F. F. Farley, brevet américain 3647906, *Chem. Abs.*, 1972, **76**, 112643.
4. D. Commereuc, Y. Chauvin, G. Léger et J. Gaillard, *Rev. Inst. Fr. Pétrol.*, 1982, **37**, 639.
5. Y. Chauvin, J. F. Gaillard, D. V. Quang et J. W. Andrews, *Chem. and Ind.*, 1974, 375.
6. P. W. Jolly et G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel* , Academic Press, Londres, 1974, **1** et **2**.
7. P. W. Jolly dans G. Wilkinson, F. G. A. Stone et E. W. Abel (éd), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, **8**, p. 615.
8. W. Keim, A. Behr et M. Röper dans G. Wilkinson, F. G. A. Stone et E. W. Abel (éd), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, **8**, p. 371.
9. Y. Chauvin et G. Lefevre dans R. Ugo (éd), *Aspects of Homogeneous Catalysis* , Carlo Manfredi, Milan, 1970, **1**, 108.
10. W. Keim et M. Peuckert, *Organometallics*, 1983, **2**, 594.
11. W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard et C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1978, **17**, 466.
12. W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert et G. Schmidt, *J. Mol. Catal.*, 1979, **6**, 75.

13. B. Bogdanovic, B. Henc, H-G. Karmann, H-G. Nüssel, D. Walter et G. Wilke , Ind. Eng. Chem., 1970, **32**, 34.
14. B. A. Krentsel, E. A. Mouchina et N. A. Borissova , Rev. Inst. Fr. Pétrol.,1977, **32**,159.
15. U. Birkenstock, H. Bönnemann, B. Bogdanovic, D. Walter et G. Wilke, Adv. Chem. Ser. ,1968, **70**, 250.
16. B. Bogdanovic, B. Spliethoff et G. Wilke, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1980, **19**, 622.
17. S. Datta, M. B. Fischer et S. S. Wredford, J. Organomet. Chem., 1980, **188**, 553.
18. A. Sen et T-W. Lai, J. Am. Chem. Soc.,1981,**103**, 4627.
19. R. H. Grubbs et A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc.,1978, **100**, 7416.
20. Y. Chauvin, D. Commereuc, J. Gaillard, J. Léonard et J. Andrews, Hydrocarbon Process.,1984, **11**, 118.
21. R. B. A. Pardy et I. Tkatchenko, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,1981, 49.
22. D. R. Stull, E. F. Westrum Jr. et G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Willey, New York, 1969.
23. J-P. Gehrke, R. Taube, E. Balbolov et K. Kurtev, J. Organomet. Chem., 1986, **304**, C4.
24. C. A. Tolman, Chem. Rev.,1977, **77**, 313.
25. M. M. Rahman, J. E. Belmonte et W. P. Giering, Organometallics,1985, **4**, 1981.
26. S. M. Pillai, M. Ravindranathan et S.Sivaram, Chem. Rev.,1986, **86**, 353.
27. B. Bogdanovic , Adv. Organomet. Chem.,1979, **17**, 105.
28. J. W. Andrews, Hydrocarbon Process.,1976, **4**,105.

CHAPITRE 2

OLIGOMERISATION ET ISOMERISATION DES OLEFINES SUPERIEURES

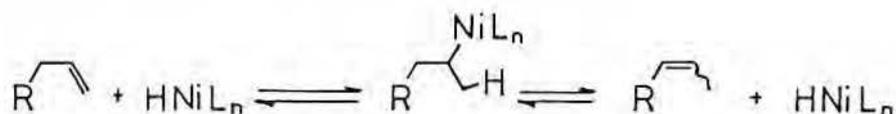
CHAPITRE 2

OLIGOMERISATION ET ISOMERISATION DES OLEFINES SUPERIEURES

2.1. INTRODUCTION

Il existe de nombreux systèmes catalytiques actifs en oligomérisation et isomérisation des oléfines supérieures. Les réactions catalysées par des systèmes à base de composés du nickel sont les plus nombreuses et ont fait l'objet de plusieurs revues bibliographiques ^{1,2}. L'analyse de la bibliographie conduit à dégager quelques caractéristiques communes à tous les systèmes catalytiques :

- la réactivité des oléfines décroît dans l'ordre : éthylène >> propylène > n-butène > n-pentène = C₆ et C₆⁺ ;
- l'isomérisation des alcènes supérieurs apparaît simultanément aux réactions d'oligomérisation. Elle résulte de séquences d'addition-élimination des espèces actives hydruronickel :



- les oléfines internes ont une réactivité faible ou nulle.

Les résultats des réactions d'oligomérisation de l'éthylène (cf.1.2.) et les modifications structurales des précurseurs catalytiques observées au cours de ces réactions (cf. 3.2.) ont orienté nos travaux de recherche vers les transformations d'oléfines et de dioléfines supérieures.

Parmi celles-ci, nous avons été amenés à choisir un ensemble d'oléfines dans le but de déterminer le champ d'application des complexes allyle cationiques du nickel **1** sans chercher à optimiser les réactions catalytiques. Les critères utilisés pour le choix de ces substrats ont été la position de la double liaison sur les chaînes (terminales ou internes) ou sur les cycles (internes ou exocycliques), les substituants sur les doubles liaisons et même le nombre de doubles liaisons (alcène ou diène).

Dans ce chapitre nous décrivons séparément, pour des questions de clarté, les réactions de transformation de ces substrats insaturés.

2.2. RESULTATS ET DISCUSSION

D'une façon générale les réactions de transformation des substrats insaturés en présence des complexes **1** ont été réalisées dans des réacteurs atmosphériques (la mise en œuvre de ces réactions est détaillée dans le chapitre 5).

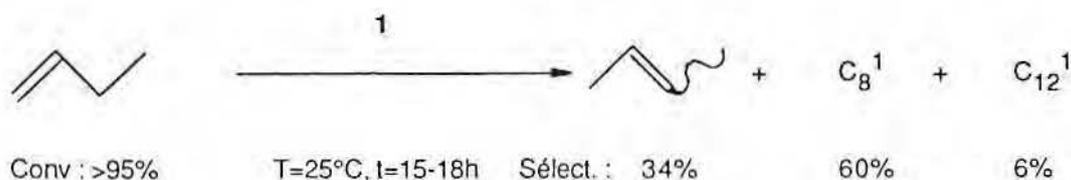
Les paramètres réactionnels ont été choisis pour assurer un taux de transformation suffisant de l'oléfine et, dans la mesure du possible, pour rester dans des conditions comparables à celles de l'oligomérisation de l'éthylène.

2.2.1. ALCENES-1

2.2.1.1. Linéaires

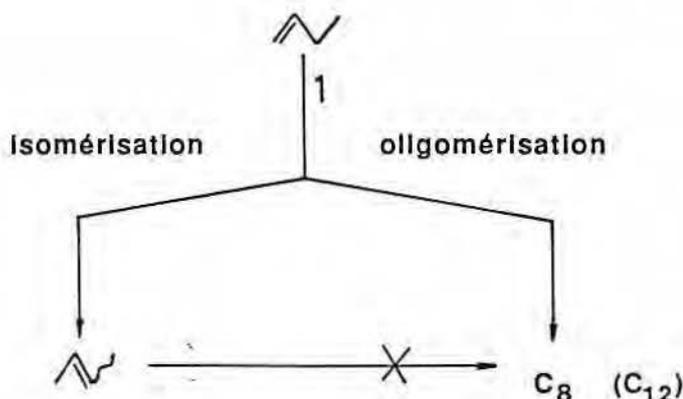
Les alcènes terminaux réagissent rapidement avec les complexes allyle cationiques du nickel (**1**), pour donner des mélanges d'oléfines internes issues de réactions d'isomérisation et/ou d'oligomérisation.

Le butène-1 est rapidement isomérisé et oligomérisé au contact des complexes **1** :



La réaction d'oligomérisation en dimères et trimères a lieu à la température ambiante mais est limitée par l'isomérisation en butènes-2 qui ne sont pas transformés par action du système catalytique (§2.2.2).

La faible quantité de butène-1 résiduelle (1 à 4%), inférieure au rapport thermodynamique³, montre que le substrat est consommé par deux réactions parallèles :

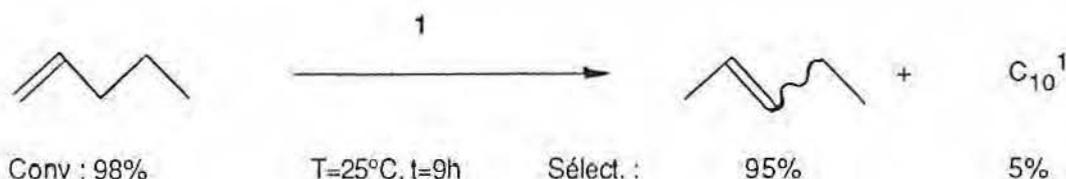


Selon la différence de sélectivité observée pour les différents produits de réaction, nous pouvons estimer que la réaction d'oligomérisation du butène-1 est approximativement deux fois plus rapide que la réaction d'isomérisation. Une évaluation rigoureuse de ces vitesses aurait demandé une étude de la cinétique de la réaction, que nous n'avons pas effectuée.

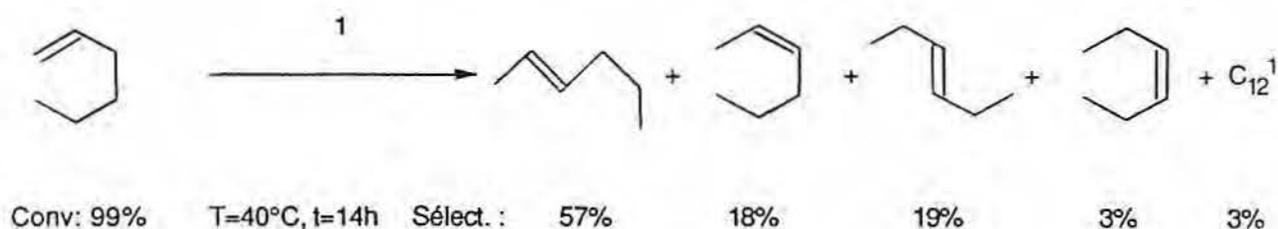
Des résultats tout à fait comparables sont obtenus en utilisant comme précurseur catalytique un complexe comportant le ligand (η^3 -phényl-2 allyle) à la place du ligand (η^3 -méthyl-2 allyle). Il semble donc que le fragment allylique n'intervienne pas, et qu'il ne soit plus présent dans l'espèce active.

Les résultats de l'étude de l'oligomérisation du butène-1 sont importants, car ils ouvrent un domaine de recherches en oligomérisation des oléfines supérieures, peu décrit jusqu'ici ou ayant conduit à des résultats décourageants. De plus il devrait être possible de maîtriser la capacité isomérisante du système par l'addition de ligands ancillaires (§1.2.), ce qui pourrait être mis à profit ultérieurement en oligomérisation ou co-oligomérisation des oléfines.

Le pentène-1 est isomérisé mais faiblement oligomérisé au contact des complexes **1** :



Nous avons concentré notre attention sur le cas de l'hexène-1 qui, comme le pentène-1 est essentiellement isomérisé :



Une première question sur cette réaction émanait des travaux déjà réalisés au laboratoire qui indiquaient le dégagement d'un composé organique en C₄ au cours de la réaction catalytique⁴. Nous avons pu l'identifier le produit organique C₄, par CPV-SM, comme étant de l'isobutène, qui provient du fragment allylique. L'étude de ce phénomène, qui à l'époque suggérait une réaction de métathèse de l'hexène-1, nous a amenés finalement à la découverte de la réaction d'échange allylique (§3.2) et à la compréhension du mécanisme de l'isomérisation des oléfines supérieures.

En fait, l'hexène-1 est principalement isomérisé en hexènes internes. La formation de dimères est faible (figure 12) :

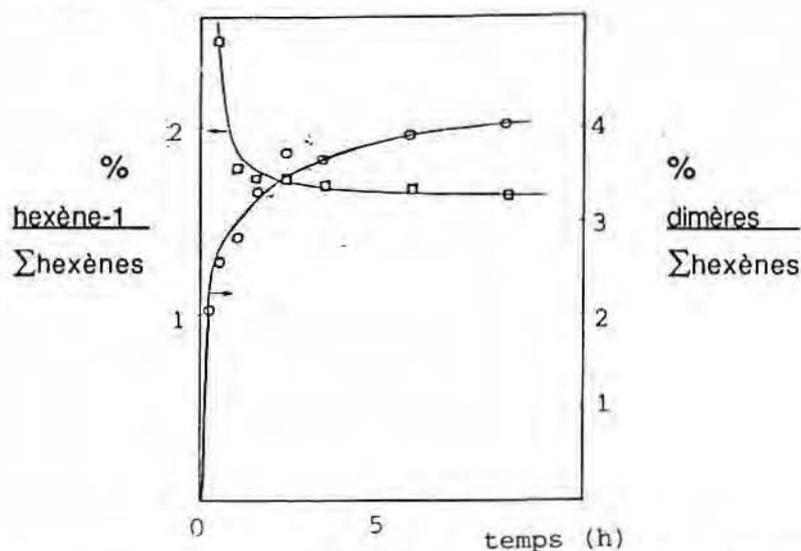


Figure 12. Cinétique d'isomérisation de l'hexène-1 : %hexène-1 et %dimères en fonction du temps.

Le taux d'oligomérisation de l'hexène-1 peut être augmenté par l'optimisation des conditions réactionnelles. Par exemple, une diminution de la température conduit à l'augmentation de la quantité de dimères. Toutefois, nous n'avons pas effectué d'essais systématiques dans ce sens.

Bien que nous n'ayons pas entrepris d'études complètes sur la cinétique de la transformation de l'hexène-1, une constante de vitesse d'isomérisation de 0,6 min⁻¹ est obtenue pour un ordre apparent de 1. Cette valeur témoigne de la haute activité des complexes cationiques du nickel 1 également en isomérisation d'oléfines.

Nous proposons dans le schéma 6 un mécanisme réactionnel qui prend en compte le dégagement d'isobutène pendant l'isomérisation de l'hexène-1.

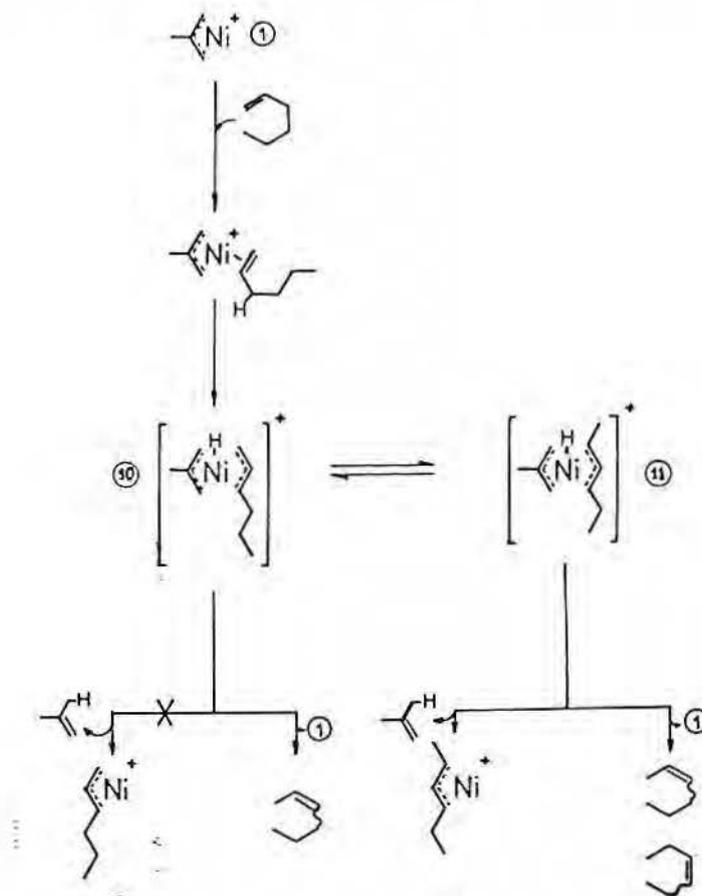


Schéma 6

Ce mécanisme (une isomérisation *via* un intermédiaire allylique⁵) est différent du mécanisme habituel d'isomérisation des oléfines mettant en œuvre un hydrure métallique, ce qui pouvait être envisagé à la suite des réactions d'oligomérisation de l'éthylène. Les résultats obtenus dans les réactions des oléfines-1 linéaires montrent que la compétition entre les réactions d'isomérisation et d'oligomérisation est contrôlée par la nature de l'oléfine, bien que ces réactions subissent l'influence des paramètres réactionnels.

La grande différence de réactivité entre le butène-1 (oligomérisé à 66%) et les autres alcènes terminaux (essentiellement isomérisés) semble indiquer qu'il existe deux mécanismes différents : une isomérisation par action d'une espèce HNi^+ , dans le premier cas, et une isomérisation allylique, dans les autres cas. Cela est indiqué par la transformation des complexes allyliques, car les complexes isolés dans la réaction du butène-1 ne sont pas des espèces π -crotyle mais des composés allyliques à huit atomes de carbone (§3.2). Les résultats expérimentaux indiqueraient que l'isomérisation catalysée par des espèces HNi^+ serait plus lente que l'isomérisation allylique.

Les détails de la transformation, surtout de l'interconversion des intermédiaires **10** et **11** et la structure des complexes récupérés après réactions catalytiques seront décrits dans le chapitre 3.

L'intervention des intermédiaires **10** et **11** appelle les commentaires suivants :

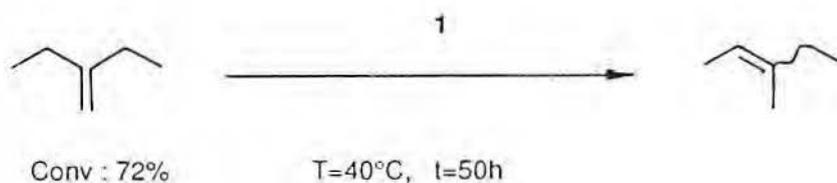
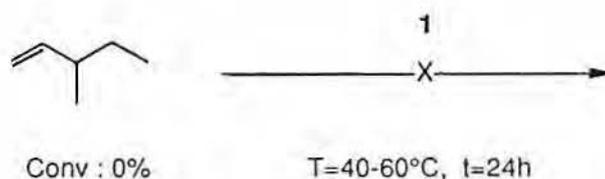
- ce sont des composés hydruronickel (IV). Bien que de tels états d'oxydation soient connus pour le nickel, il sont peu courants ^{6,7} ;
- les hapticités indiquées sont seulement formelles. Il est fort possible que d'autres états existent, surtout si l'on tient compte du cyclooctadiène-1,5, toujours présent dans ces intermédiaires ;
- la force motrice de la transformation **10**→**11** est, probablement, la stabilité thermodynamique accrue des complexes allyliques plus substitués ;
- le transfert d'hydrogène menant formellement aux intermédiaires **10** et **11** peut faire intervenir une interaction de caractère agostique ⁸ :



2.2.1.2. Oléfines C₆ ramifiées

Dans le but d'éclaircir l'origine de la transformation subie par le précurseur catalytique lors de l'oligomérisation de l'éthylène, nous avons examiné la réactivité de toutes les oléfines C₆ ramifiées obtenues dans cette réaction vis-à-vis des composés **1**.

Le méthyl-3 pentène-1 (et le méthyl-3 pentène-2) ne réagit(ssent) pas avec les complexes **1**. Par contre, le méthylène-3 pentane est isomérisé en méthyl-3 pentène-2 :



L'isomérisation du méthylène-3 pentane est une transformation qui, bien que lente, s'accomplit efficacement, comme le montre la figure 13.

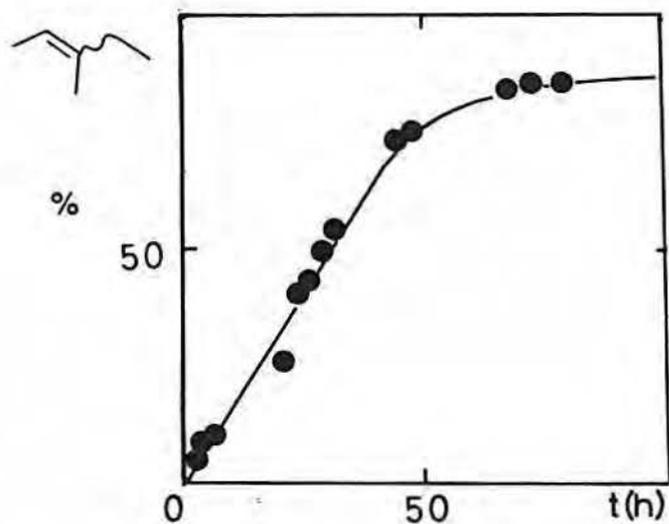


Figure 13. Cinétique d'isomérisation du méthylène-3 pentane en méthyl-3 pentène-2.

Le mécanisme que nous pouvons proposer pour cette transformation est équivalent à celui avancé pour l'isomérisation de l'hexène-1.

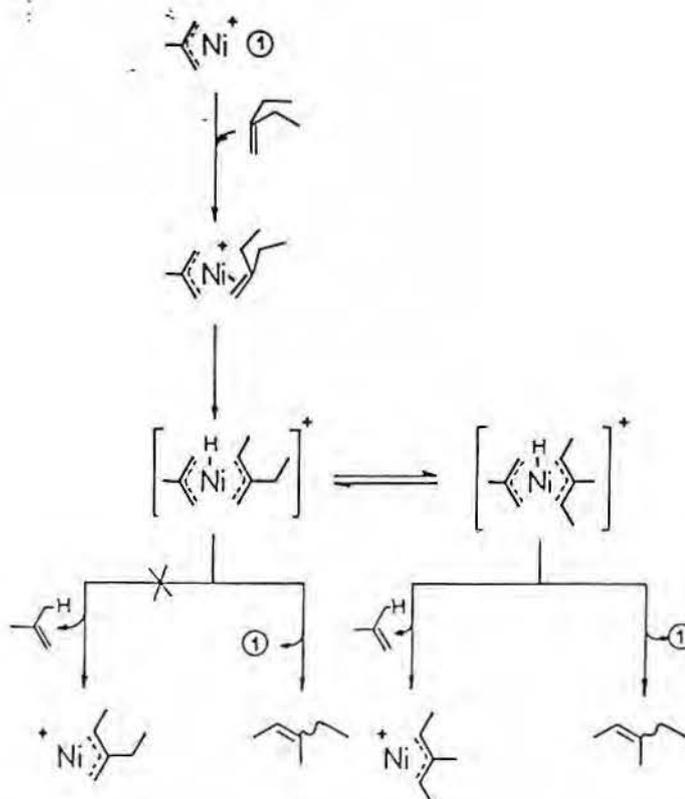
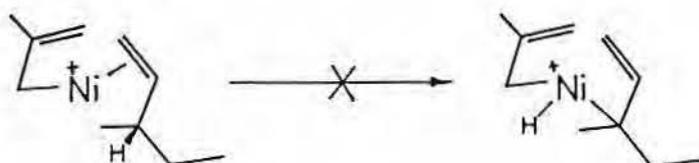


Schéma 7

Ce mécanisme explique l'isomérisation par transfert-1,3 d'hydrogène⁵. Il rend compte d'observations expérimentales telles que le dégagement de l'isobutène, la nécessité d'une oléfine-1 et d'un groupement méthylénique (-CH₂-) en α de la double liaison. Dans le cas du méthyl-3 pentène-1, le complexe intermédiaire proposé n'est pas favorable à l'activation de l'atome d'hydrogène en position allylique pour des raisons stériques:



La démonstration expérimentale du mécanisme de l'isomérisation des oléfines supérieures a été obtenue par marquage isotopique et sera décrite plus loin (§3.2).

2.2.1.3. Oléfines fonctionnelles

La réactivité des oléfines terminales avec les complexes 1 dépend de la nature des substituants sur les doubles liaisons.

Le schéma 8 montre des réactions effectuées avec diverses oléfines différemment substituées :

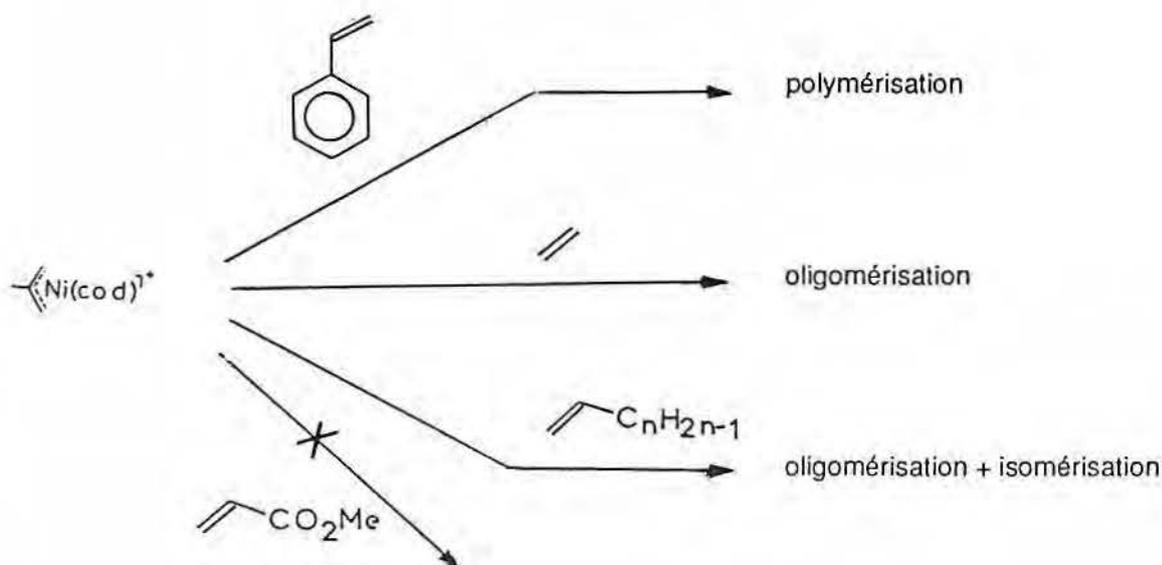
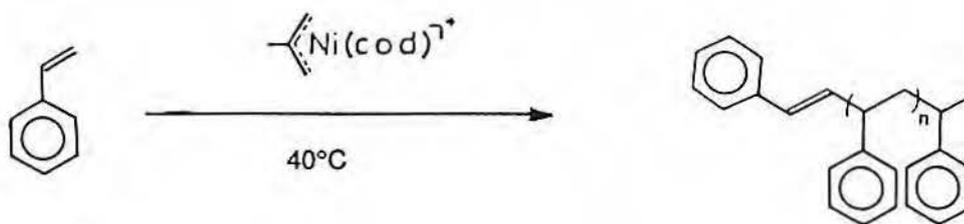


Schéma 8

Le **styrène** est polymérisé au contact des composés **1**, conduisant à des composés ayant une longueur moyenne de chaîne de 10 à 20 unités de monomère⁹ :



Conv. : 94%

L'**acrylate de méthyle** ne réagit pas avec les complexes allyle cationiques du nickel. Ce manque de réactivité peut être attribué à la désactivation (diminution de densité de charge) de la double liaison liée à l'effet inductif du groupement ester¹⁰.

L'**isobutène** est lentement oligomérisé sous l'action des complexes **1**. Les produits obtenus sont un mélange complexe d'oligomères (figure 14).

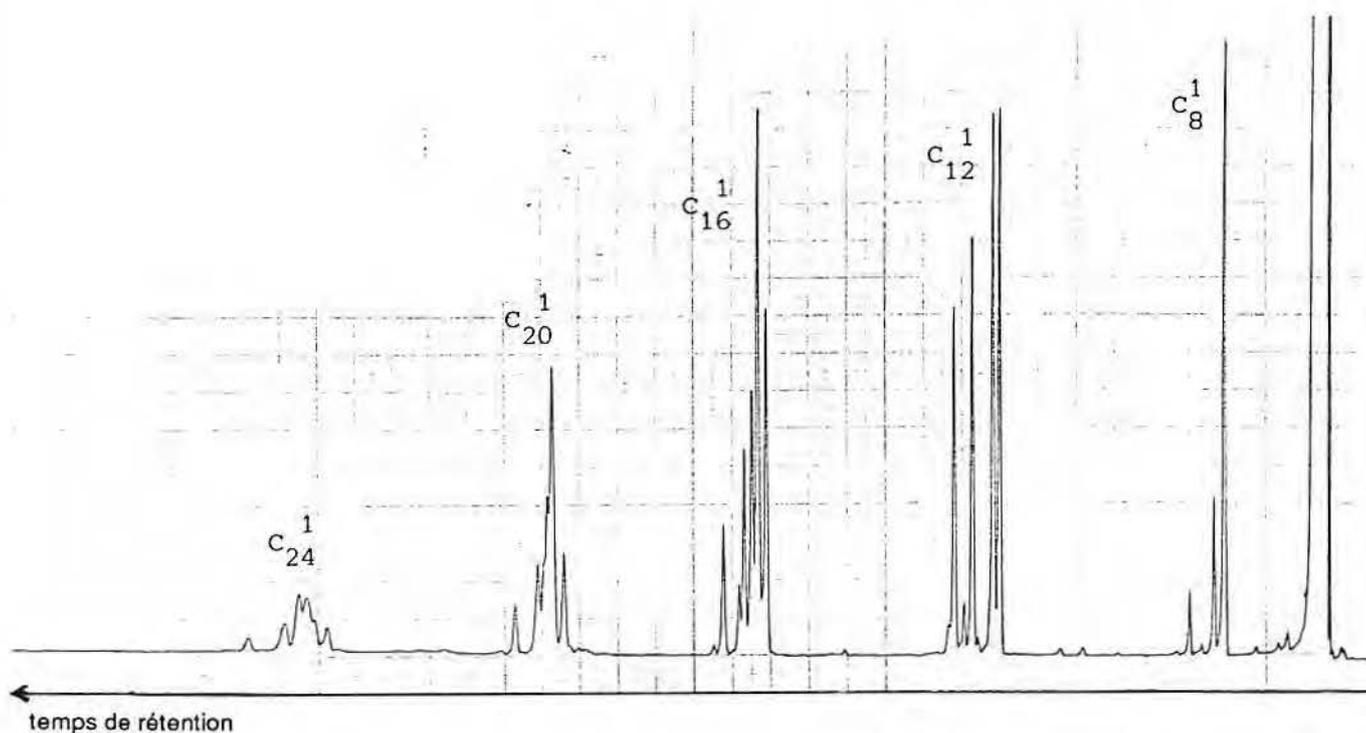


Figure 14. Chromatogramme (CPV) du mélange de produits obtenus dans l'oligomérisation de l'isobutène.

La distribution observée ressemble à celle obtenue dans l'oligomérisation catalytique de l'isobutène en présence des acides. Dans des essais comparatifs, les composés **1** et l'acide tétrafluoroborique ont donné des résultats analogues.

2.2.2. Alcènes internes

Les oléfines internes (non cycliques) ne réagissent pas au contact des complexes allyle cationiques du nickel.

Nous avons examiné, dans plusieurs conditions réactionnelles, la réactivité des complexes **1** vis-à-vis des oléfines suivantes :

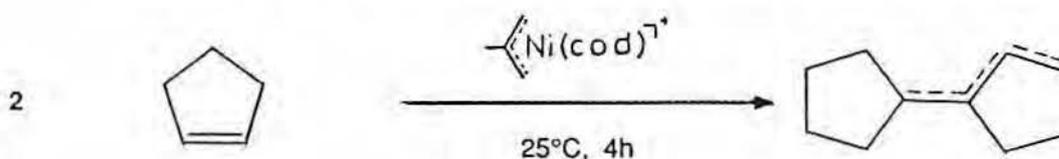
- Butène-2 *cis*, T = 25°C, t = 16h ;
- Hexène-2 *trans*, T = 25°C, t = 16-40h ;
- Méthyl-3 pentène-2, T = 40°C, t = 24h.

Dans tous les cas nous pouvons récupérer intégralement le substrat et le complexe organométallique. Un tel résultat n'est pas surprenant, car il existe peu de systèmes capables de transformer les alcènes internes ². Les réactions des oléfines internes passent probablement par une première étape d'isomérisation vers l'alcène terminal ¹¹, réaction qui n'a pas lieu avec les composés **1**.

2.2.3. Alcènes cycliques

Certaines oléfines cycliques réagissent avec les complexes allyle cationiques du nickel pour donner des réactions difficiles à prévoir, allant de l'isomérisation à l'oligomérisation et même à la polymérisation catalytique de ces substrats.

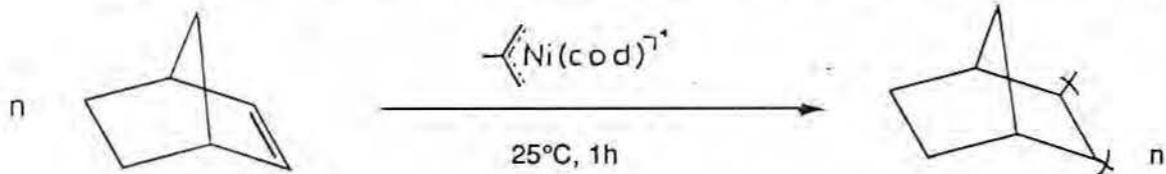
Le cyclopentène est dimérisé en présence de quantités catalytiques de complexes **1** :



Conv. : 54%

Les produits obtenus sont un mélange d'isomères de position de la double liaison, identifiés par les spectres de RMN (¹H et ¹³C) et par hydrogénation suivie d'analyse par spectrométrie de masse.

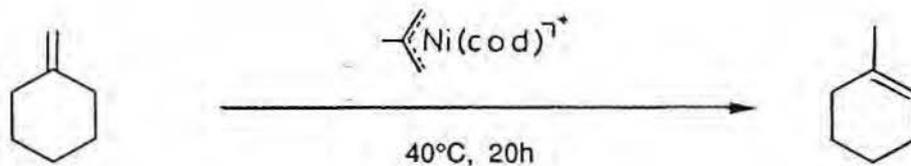
Le norbornène (bicyclo[2,2,1]heptène-2) est polymérisé au contact des composés 1 :



Conv. : 100%

Les matériaux obtenus sont des poudres blanches, issues de réactions d'addition de doubles liaisons ^{12,13} et non pas de métathèse ^{14,15}, comme en témoigne la disparition des bandes des doubles liaisons en spectroscopie IR.

Le méthylène cyclohexane est isomérisé en présence des complexes allyle cationiques du nickel 1 :



Conv. : 82%

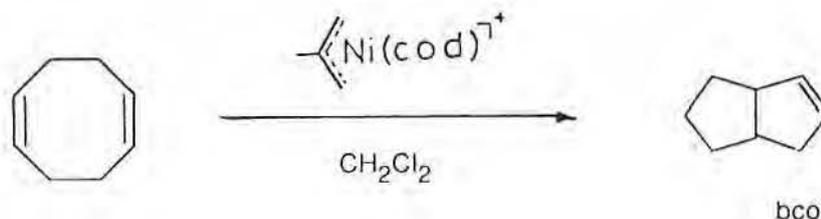
Ces réactions témoignent de la richesse de la chimie de transformation de substrats insaturés catalysées par les complexes allyle cationiques du nickel.

2.2.4. Diènes

Les diènes conjugués sont polymérisés par l'action des complexes allyle cationiques du nickel. Des exemples importants sont:

- la polymérisation stéréospécifique du **butadiène** ¹⁶⁻¹⁸ ;
- la formation d'un polymère caoutchouteux à partir du **cyclopentadiène**. Cette réaction pourrait être attrayante, car l'on recherche encore actuellement un procédé simple pour enlever sélectivement le cyclopentadiène des coupes légères de craquage des naphtes.

Parmi les diènes non conjugués, nous avons concentré notre attention sur le cyclooctadiène-1,5 car il subit une réaction de transannulation en bicyclo[3,3,0]octène-2 :



Le tableau 8 rassemble les résultats de l'étude systématique de cette réaction.

Tableau 8. Cyclisation transannulaire du cyclooctadiène-1,5.

Essai (n°)	Précurseur quant. (mmol)	Reactifs		Conv. (%)	Temp. (°C)	temps (h)	Sélectivité (%)	
		type	Substrat quant. (mmol)				bco	cod-1,3
14	0,26	cod-1,5	12,2	35	40	4,5	74	26
15	0,28	cod-1,5	14,6	100	40	16	94	6
16	0,31	cod-1,5	8,5	100	40	17	97	3
17	0,32	cod-1,5	9,9	3	25	10	100	-
18	0,32	cod-1,5	9,9	40	15	95	95	5
19	0,55	cod-1,5	77,4	100	40	46	96	4
20	0,63	cod-1,5	10,0	100	40	7	96	4
21	0,63	cod-1,5	13,2	100	40	15	94	6
22	0,42	cod-1,3	9,2	<1	40	7	-	100
23	0,23	bco	4,0	4	40	15	96	4

Ces résultats montrent que :

- à 25°C la réaction présente une activité faible (essai 17) alors qu'à 40°C, la conversion est complète en moins de 7 h de réaction (essai 20) ;
- la sélectivité en bicyclo[3,3,0]octène-2 est très élevée (>93%), le seul produit secondaire étant le cyclooctadiène-1,3 ;
- le cyclooctadiène-1,3 n'est pas transformé par le système catalytique (essai 22), il en est de même pour le bicyclo[3,3,0]octène-2 (essai 23).

La réaction de cyclisation transannulaire du cyclooctadiène-1,5 peut être expliquée par deux mécanismes :

- Une *Addition Transannulaire de Carbanion* ¹⁹ : il a été montré que le cyclooctadiène-1,5 peut être isomérisé en bicyclo[3,3,0]octène-2 en présence de bases fortes comme le phénylpotassium. La réaction, schéma 9, comprend deux étapes. La première est une isomérisation du cyclooctadiène-1,5 en cyclooctadiène-1,3 en présence d'une base forte et la seconde l'arrachement d'un proton allylique suivie de l'addition transannulaire du carbanion formé à l'extrémité du système conjugué, conduisant au produit observé.

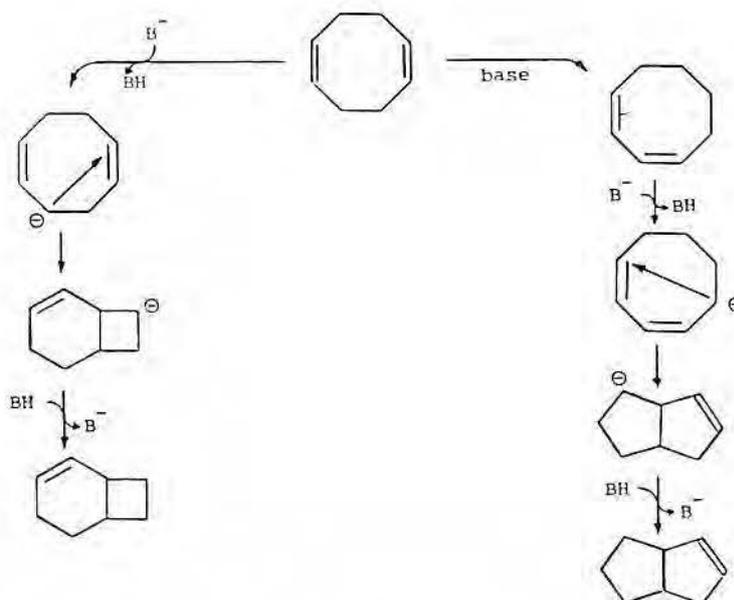


Schéma 9

Cette proposition de mécanisme réactionnel a été étayée par la cyclisation en milieu basique du cyclooctadiène-1,3 en bicyclo[3,3,0]octène-2. Par contre, l'arrachement direct d'un proton allylique du cyclooctadiène-1,5, qui conduirait à la formation du bicyclo[4,2,0]octène n'a jamais été observé.

Ce mécanisme est considéré comme peu probable dans le cas de catalyse par des hydrures métalliques²⁰, et n'est vraisemblablement pas envisageable pour notre système catalytique qui s'avère inactif vis-à-vis du cyclooctadiène-1,3.

- Une *Cyclisation Intramoléculaire* : de nombreux travaux concernant l'isomérisation catalytique du cyclooctadiène-1,5 proposent un mécanisme de coordination faisant intervenir un hydrure métallique (schéma 10)²¹⁻²⁴.

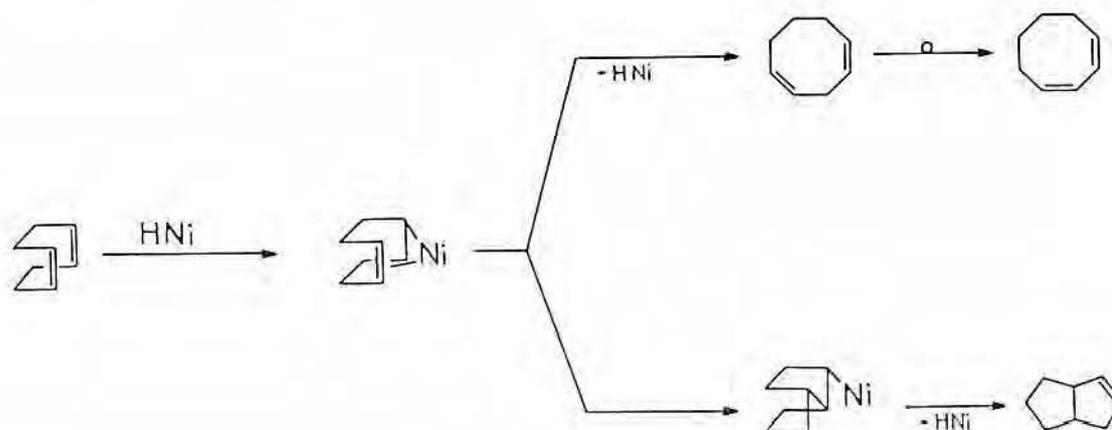


Schéma 10

Ce mécanisme explique les deux produits obtenus, le cyclooctadiène-1,3, par simple migration de la double liaison (séquence de déplacements-1,2 et d'éliminations- β) et le bicyclo[3,3,0]octène-2 par déplacement-1,2 intramoléculaire, suivi d'une élimination- β .

La réaction de cyclisation transannulaire du cyclooctadiène-1,5 est observée avec de nombreux systèmes catalytiques à base de nickel :

- $[\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2 + \text{AlEtCl}_2$ ²¹, où il est proposé que la formation du bicyclo[3,3,0]octène-2 soit considérée comme une preuve (indirecte) de l'existence d'une espèce hydrure métallique catalyseur de la transformation ;
- $\text{Ni}(\text{cod})_2 + \text{AcOH}$ ou CF_3COOH ²² ;
- $\text{Ni}(\text{éthyl-2 hexanoate})_2 + \text{AlEtCl}_2$ ²³ ;
- $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{HCl}$ ²⁴.

Il est à remarquer que le nombre de travaux réalisés autour de cette réaction a eu pour origine réelle l'intérêt industriel du bicyclo[3,3,0]octène-2. Ce produit peut être utilisé comme précurseur de la préparation d'acides dicarboxyliques, de plastifiants et de plusieurs types de résines (époxy, polyesters, polyamides), et a fait l'objet de nombreux brevets ²⁵⁻²⁸.

2.3. CONCLUSION

L'étude des réactions de transformation catalytique de divers substrats insaturés en présence des complexes allyle cationiques du nickel, **1**, a permis de délimiter le champ d'application de ces complexes et d'obtenir des informations sur la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu, à savoir :

- une meilleure connaissance des facteurs qui orientent la transformation des oléfines vers les réactions d'isomérisation et/ou oligomérisation. Ces connaissances s'avèrent importantes pour la compréhension de l'oligomérisation de l'éthylène : les produits primaires de l'oligomérisation de l'éthylène subissent des réactions qui, maintenant, peuvent être prévues ;
- une ouverture d'une nouvelle ligne de recherches concernant la polymérisation par coordination, dont le potentiel est considérable. La polymérisation par coordination catalysée par les complexes **1** permet l'accès à des matériaux tels que (i) des élastomères à partir du butadiène et du cyclopentadiène et (ii) des polyacétyléniques (cf.4) ;
- une meilleure compréhension de la nature de l'espèce active. La cyclisation intramoléculaire du cyclooctadiène-1,5 est, sinon une preuve, du moins une indication très forte de l'existence d'une espèce active hydruronickel cationique, HNi^+ , en catalyse de transformation des substrats organiques insaturés en présence des complexes **1**.

Les réactions présentées dans ce chapitre décrivent la transformation catalytique des substrats organiques et la nature des produits obtenus. Elles sont accompagnées de transformations structurales des complexes organométalliques qui sont décrites dans le chapitre 3.

Bibliographie du Chapitre 2

1. W. Keim, A. Behr et M. Röper dans G. Wilkinson, F. G. A. Stone et E. W. Abel (éd), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, 8, 371.
2. P. W. Jolly dans G. Wilkinson, F. G. A. Stone et E. W. Abel (éd), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, 8, 615.
3. D. R. Stull, E. F. Westrum Jr., G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley, New York, 1969.
4. R. B. A. Pardy et I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 49.
5. S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1983, 2, 266.
6. L. F. Warren et M. A. Bennett, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 3126.
7. A. T. Steel, M. C. Feiters, C. D. Garner, S. S. Hasnain, W. Levason et S. J. Higgins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 484.
8. M. Brookhart et M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 1983, 25, 395.
9. P. T. Gomes, thèse "de mestrado", Instituto Superior Técnico, Lisbonne, Portugal, 1984.
10. C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 2ème éd., 1969, 93.
11. P. W. Jolly et G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, Londres, 1974, 2, 11.
12. T. Tsujino, T. Saegusa et J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 1965, 85, 71.
13. N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal et M. Martan, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1977, A11, 1053.
14. K. J. Irvin, D. T. Lavery et J. J. Rooney, *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 253.
15. K. J. Irvin, D. T. Lavery et J. J. Rooney, *Makromol. Chem.*, 1979, 178, 1545.
16. N. Stransky, R. Herzsuh, J.-P. Gehrke et R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 1984, 270, 357.

17. R. Taube, J-P. Gehrke et U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **292**, 287.
18. R. Taube et U. Schmidt, *Z. Chem.*, 1977, **17**, 349.
19. P. R. Stapp et R. J. Kleinschmid, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 3006.
20. L. H. Slaugh, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 108.
21. B. Bogdanovic, B. Henc, H-G. Karmann, H-G. Nüssel, D. Walter et G. Wilke, *Ind. and Eng. Chem.*, 1970, **32**, 34.
22. J. Furukawa, J. Kiji et Y. Miura, *J. Mol. Catal.*, 1976, **1**, 447.
23. M. F. Farona, N. A. Maly et H. Menapace, *J. Catal.*, 1973, **29**, 182.
24. H. Mueller et D. Wittenberg, demande de brevet allemand, 1240852, *Chem. Abs.*, 1967, **67**, 108.
25. L. G. Cannel, brevet américain, 3250818, *Chem. Abs.*, 1966, **65**, 2149.
26. D. Wittenberg, brevet américain, 1167824, *Chem. Abs.*, 1964, **61**, 1776.
27. P. R. Stapp, brevet américain, 3523979, *Chem. Abs.*, 1970, **73**, 109377.
28. A. Kanai et A. Miyake, brevet japonais, 7022943, *Chem. Abs.*, 1970, **73**, 98488.

CHAPITRE 3

TRANSFORMATIONS MOLECULAIRES DES COMPLEXES ALLYLE CATIONIQUES DU NICKEL

CHAPITRE 3

TRANSFORMATIONS MOLECULAIRES DES COMPLEXES ALLYLE CATIONIQUES DU NICKEL

3.1. INTRODUCTION

Bien que les composés du nickel aient fait l'objet de nombreuses applications industrielles en catalyse de transformation des oléfines, le volume d'information concernant la structure moléculaire des composés mis en jeu est relativement faible. Cette constatation s'explique probablement par l'antinomie entre la réactivité et la stabilité, qui fait que plus un composé organométallique est stable moins il est réactif et réciproquement.

Un exemple en relation directe avec notre travail concerne l'oligomérisation catalytique des alcènes en présence d'un système composé d'un complexe allyle neutre du nickel, d'un dérivé organoaluminique et de phosphines ¹. Selon les auteurs, la formation des espèces actives et la réactivité de celles-ci peuvent être décrites par les schéma 11 et 12.

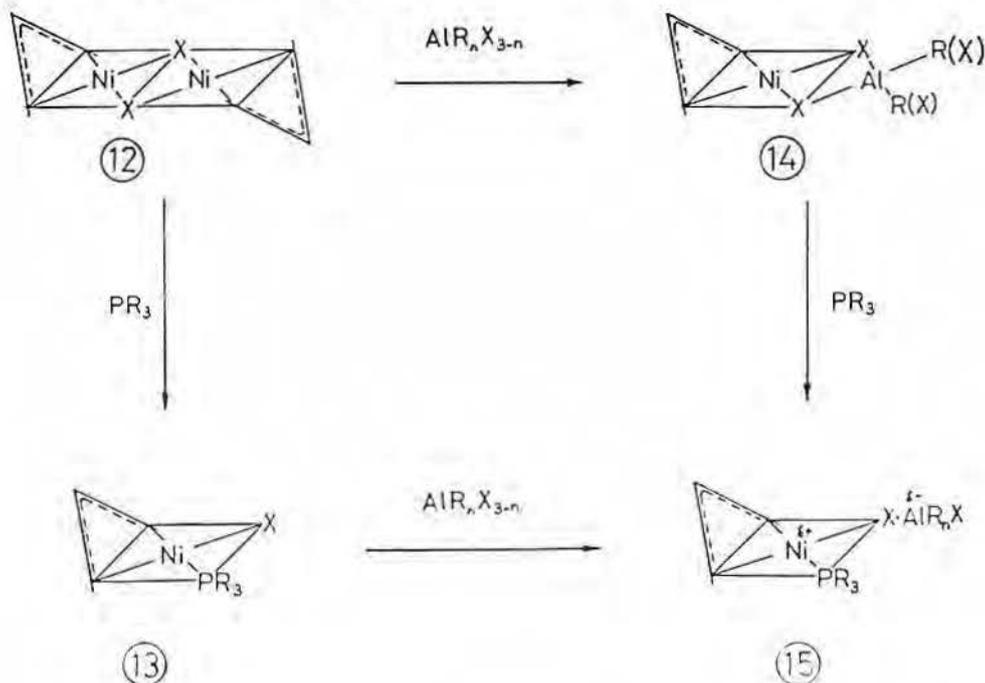


Schéma 11

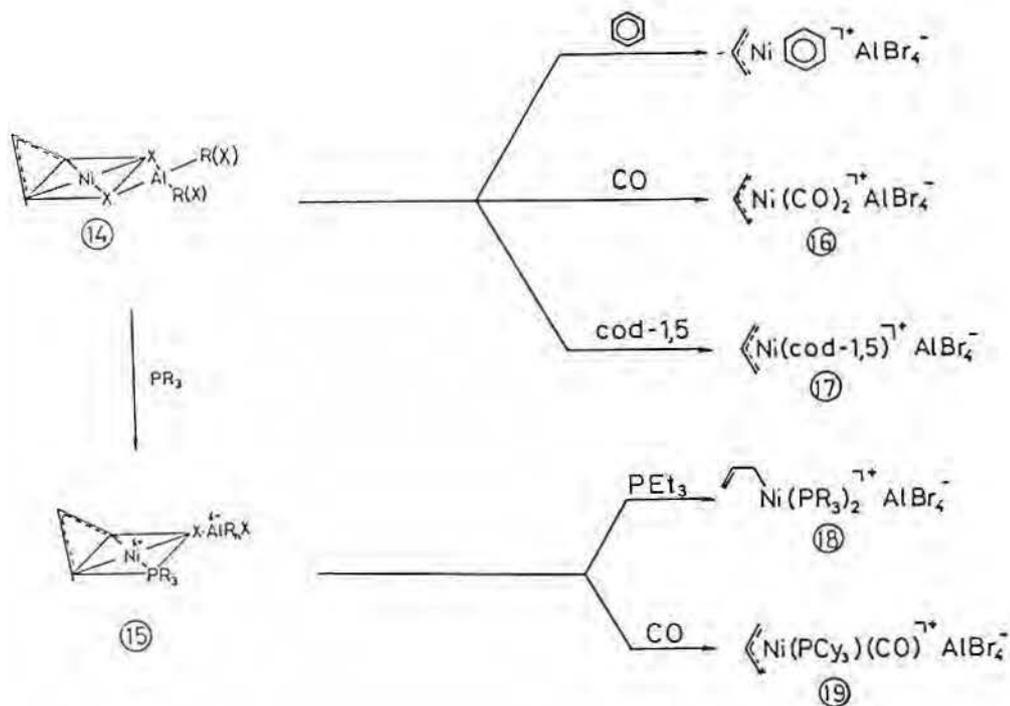


Schéma 12

Si les structures des composés 12 et 13 sont bien établies, celles des composés 14 et 15, comportant des dérivés organoaluminiques, ont été proposées uniquement sur la base de la structure radiocristallographique du complexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{allyl})(\text{PR}_3)(\text{AlMeCl}_2)]^2$. Les propriétés catalytiques du complexe 15 proviennent de son électrophilie vis-à-vis des alcènes, exaltée par rapport aux complexes neutres 12 et 13 du fait de l'introduction d'une charge positive partielle sur le centre métallique. Cependant, il est mentionné que les complexes 16 à 19 sont *inactifs* en catalyse de transformation des alcènes.

Par rapport à la bibliographie, nos résultats posent deux questions:

- la première est relative à la différence de réactivité entre les complexes 1 et 16 à 19, car nous avons montré dans les chapitres 1 et 2 que les complexes 1 étaient des catalyseurs performants en réactions de transformation d'alcènes. Leur activité pourrait être attribuée à la présence d'une charge positive sur le nickel ;
- la deuxième est rattachée à la nature des espèces responsables des réactions d'oligomérisation décrites. Il est probable que ce soient des espèces hydruronickel, HNi. Cependant, ces hydrures seraient si réactifs qu'il n'aurait pas été possible de les isoler et de les caractériser.

La première question peut trouver une réponse dans un examen détaillé de la bibliographie. Les complexes **16** à **19** sont en effet insolubles en milieu organique. Il n'est donc pas étonnant qu'ils soient inactifs en catalyse de transformation des oléfines. De même, leur caractérisation est aléatoire et les structures sont hypothétiques.

La deuxième question n'a pas de réponse immédiate. Néanmoins, des preuves indirectes de l'intervention des espèces HNi ont été obtenues par l'analyse de la distribution des produits en cours de réactions catalytiques et par l'examen de réactions modèles.

Un exemple de réaction modèle est présenté dans le schéma 13.

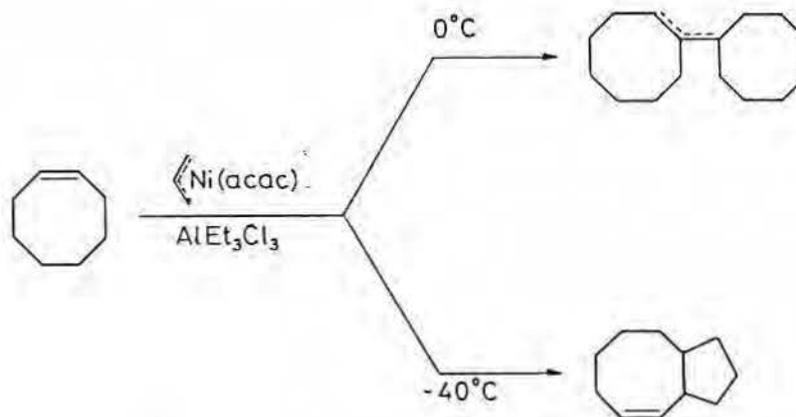


Schéma 13

A 0°C il y a dimérisation du cyclooctène et formation d'un nouveau complexe allylique **20** expliquée par le schéma 14.

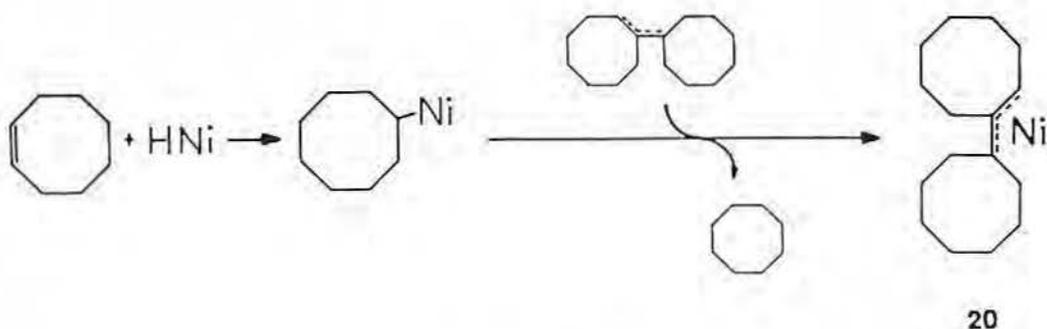


Schéma 14

A -40°C le bicyclo[6,3,0]undécène, issu du couplage entre le fragment allylique et le substrat est obtenu (schéma 15).

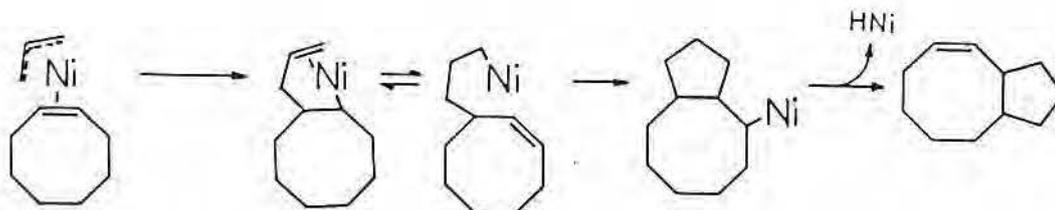


Schéma 15

S'il est concevable que la dimérisation du cyclooctène soit catalysée par un hydruure de nickel et que la formation de bicyclo[6,3,0]undécène soit une façon élégante de le montrer, la formation du complexe 20 pouvait difficilement être expliquée.

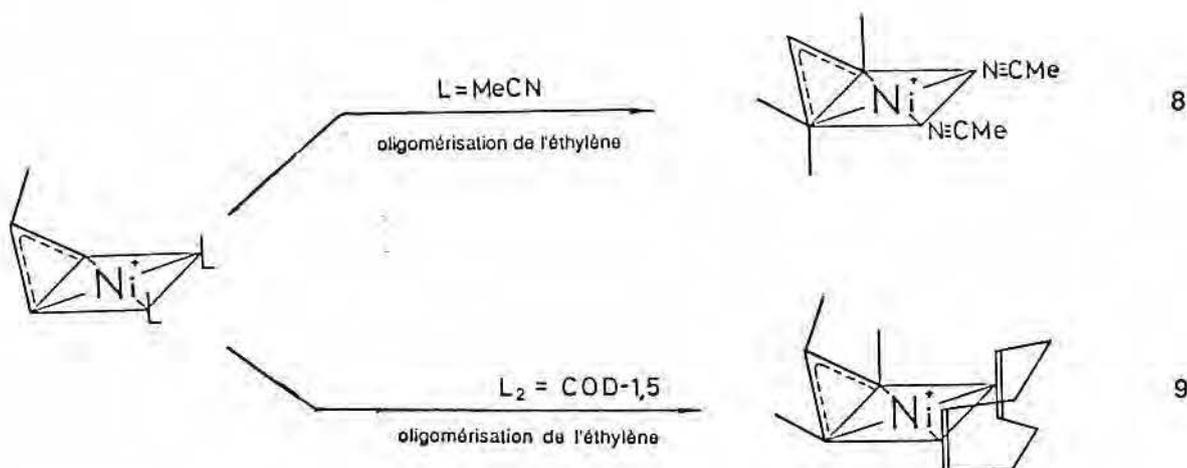
Nous nous sommes heurtés aux mêmes difficultés de compréhension des processus réactionnels mis en jeu. Pour tenter de les surmonter nous avons été amenés à étudier en détail :

- l'interaction des oléfines et des complexes allyle cationiques du nickel 1, ce qui nous a conduits à la découverte d'une réaction nouvelle de *transallylation organométallique* ;
- l'interaction des phosphines et des complexes 1 pour tenter d'expliquer l'influence des ligands sur le cours des réactions catalytiques.

3.2. TRANSALLYLATION ORGANOMETALLIQUE : résultats et discussion

Au début des travaux décrits dans ce mémoire, deux résultats découlant des réactions catalytiques d'oligomérisation de l'éthylène³ restaient inexpliqués :

- 1) Quelle est l'origine du cation $(\eta^3\text{-triméthyl-1,2,3 allyl})(\eta^4\text{-cyclooctadiène-1,5})\text{nickel}$, **9** ?



Si le composé **8** est issu du couplage allyle-alcène, préalable à la formation d'un hydrure métallique, le composé **9** ne peut pas être expliqué par simple insertion de l'oléfine dans une liaison métal-carbone du ligand méthyl-2 allyle.

- 2) Quelle est l'origine du composé C_4 obtenu lors de l'isomérisation/oligomérisation de l'hexène-1 ?

La formation du composé **9** à partir des complexes **1** a d'abord retenu notre intérêt. Le spectre de RMN ^1H du composé **9** est reproduit dans la figure 15. Nous avons constaté, toujours par spectroscopie de RMN ^1H , que le même composé **9** était obtenu après la réaction catalytique d'oligomérisation de l'éthylène, quels que soient les substituants présents sur le fragment allylique du complexe précurseur. Ceci montre le remplacement de la structure allylique et **non** une réaction de couplage.

La structure allylique d'origine est en fait éliminée dans le milieu réactionnel, sous forme d'isobutène. Ce dégagement n'est pas détectable dans l'oligomérisation de l'éthylène car il y a superposition, en CPV, entre les pic de l'isobutène et des butènes obtenus à partir de l'éthylène. Par contre dans les transformations catalytiques du méthylène-3 pentane et de l'hexène-1, nous avons pu isoler l'isobutène et le caractériser par couplage CPV-SM.

Ces faits expérimentaux nous ont permis de nous rendre compte d'une nouvelle réaction, dénommée **échange allylique ou transallylation organométallique** :



La réaction de transallylation entre le complexe **1a** et le méthylène-3 pentane est facilement identifiée par les transformations sur les spectres de RMN ^1H , comme présenté dans la figure 15.

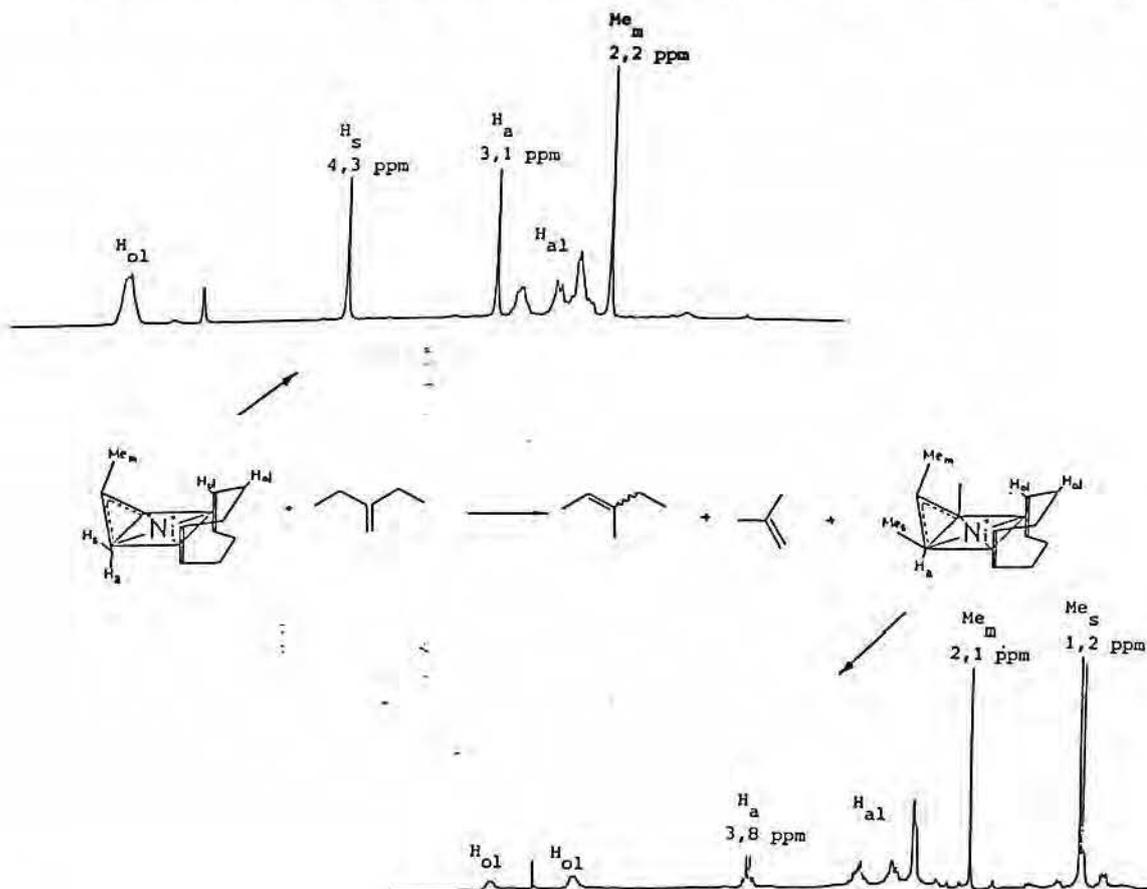


Figure 15. Mise en évidence de la réaction de transallylation entre le complexe **1** et le méthylène-3 pentane par spectroscopie RMN ^1H (90MHz, CD_2Cl_2).

Les spectres de RMN ^1H montrent clairement la formation du composé **9** :

- l'apparition d'un doublet à δ 1,2ppm (6H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, Me-*syn*) indique l'existence de groupements méthyle terminaux (positions 1 et 3), couplés aux protons *anti* ;
- l'existence d'un quadruplet à δ 3,78ppm (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, H-*anti*) est attribuée aux protons *anti*, couplés aux groupements méthyle terminaux.

Une caractéristique de la substitution sur le groupement allyle est son influence sur les déplacements chimiques des protons du cyclooctadiène. Elle se manifeste par la modification de l'allure des massifs des protons aliphatiques (δ 2,4-2,9ppm) et, plus encore, celle des massifs des protons oléfiniques (un massif à δ 5,9ppm dans le composé **1**, qui conduit à deux massifs à δ 5,1 et 5,7ppm dans le composé **9**).

Des transformations similaires du complexe **1a** sont observées lors des réactions d'isomérisation catalytiques du pentène-1 et de l'hexène-1. Ces transformations peuvent être mises en évidence par spectroscopie RMN ^1H (cf. chapitre 5) mais aussi par spectroscopie de RMN ^{13}C (figure 16).

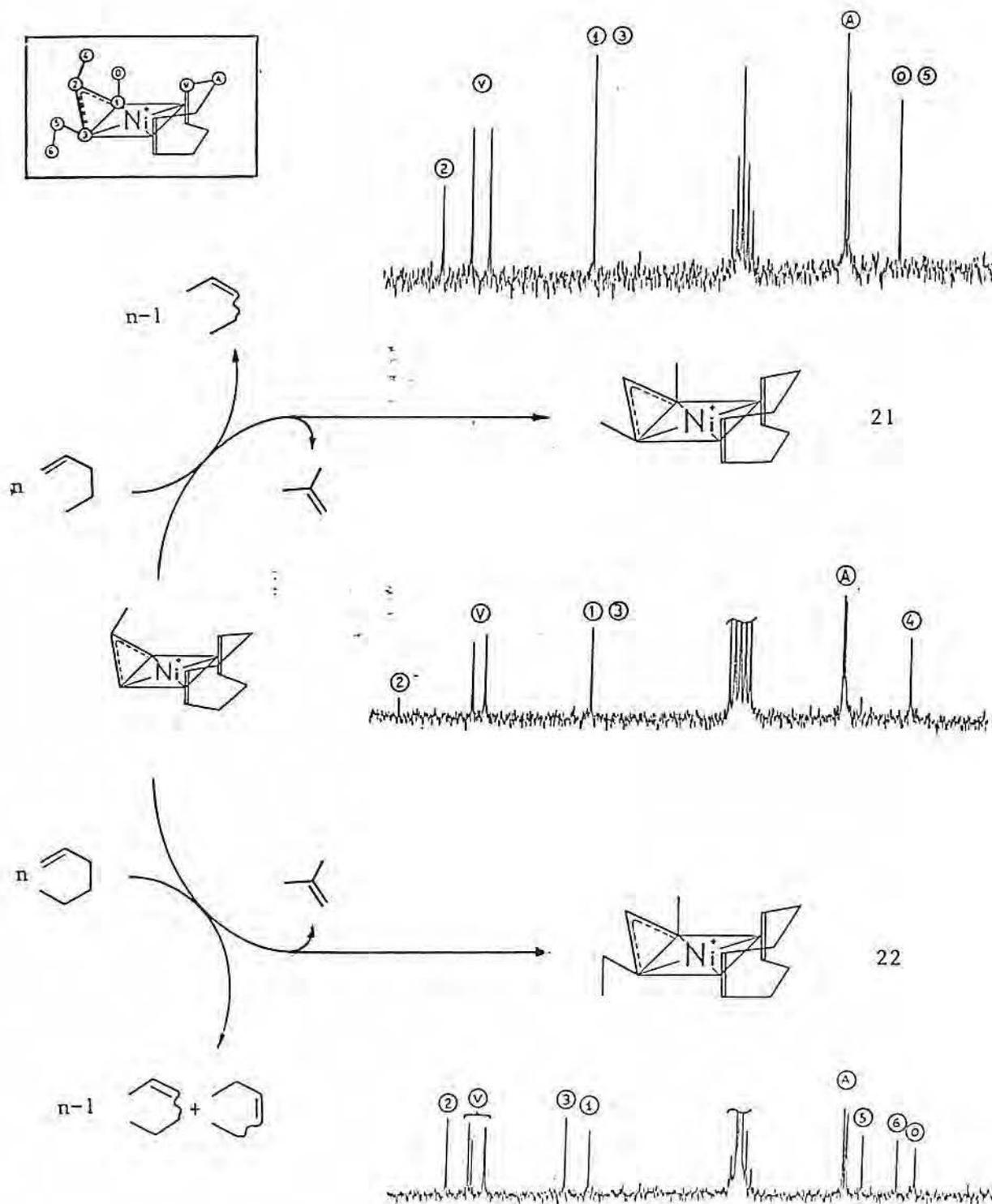


Figure 16. Réaction d'échange allylique entre le complexe **1** et le pentène-1 et l'hexène-1, mise en évidence par spectroscopie de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (22,6MHz, CD_2Cl_2).

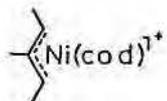
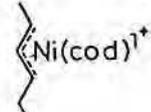
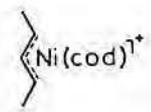
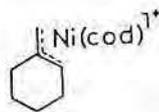
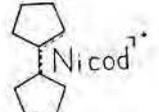
Les spectres de RMN ^{13}C montrent clairement la transformation :

- l'apparition de groupements méthyle terminaux dans le composé 21 à δ 17,3ppm et de trois signaux différents, à δ 12,6 , 16,9 et 24,9ppm, pour le composé 22, ce qui permet d'identifier les substitutions sur les fragments allyliques ;
- que les déplacements chimiques des atomes de carbone du squelette allylique sont sensibles à la substitution. Les atomes terminaux présentent un signal à δ 74,5ppm pour le composé 1, à δ 88,1ppm pour le composé 21 et deux résonances à δ 88,3 et 93,8ppm pour le composé 22.

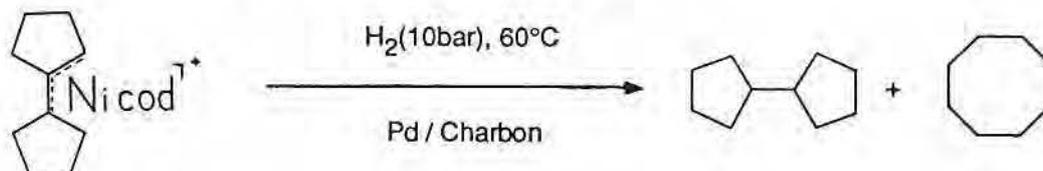
Pour l'atome central, le déplacement chimique augmente proportionnellement au degré de substitution sur cette position du fragment allylique (δ 138,4ppm pour le composé 1, δ 124,1ppm pour le composé 21 et δ 121,9 ppm pour le composé 22). De plus le temps de relaxation est fortement augmenté dans les composés les plus substitués, ce qui explique la faible intensité du signal dû à l'atome de carbone central, souvent difficile à observer dans les conditions standard d'enregistrement des spectres de RMN ^{13}C).

Dans le but de déterminer les caractéristiques de cette réaction de transallylation organométallique, nous avons étudié l'interaction des complexes 1 avec une variété de substrats organiques, comme le montre le tableau 9.

Tableau 9. Réactions de transallylation des composés allyle cationiques du nickel avec différents substrats oléfiniques.

Réaction catalytique	Complexe isolé
butène-1 \rightarrow butène-2 + C_8^+	mélange non caractérisé
méthylène-3 pentane \rightarrow méthyl-3 pentène-2	 $\text{Ni}(\text{cod})^{1+}$ 9
hexène-1 \rightarrow hexènes-2 et 3 + C_{12}	 $\text{Ni}(\text{cod})^{1+}$ 22
pentène-1 \rightarrow pentène-2 + C_{10}	 $\text{Ni}(\text{cod})^{1+}$ 21
méthylène cyclohexane \rightarrow méthyl-1 cyclohexène	 $\text{Ni}(\text{cod})^{1+}$ 23
cyclopentène \rightarrow dicyclopentène	 $\text{Ni}(\text{cod})^{1+}$ 24
bicyclo[3,3,0]octène-2	 $\text{Ni}(\text{cod})^{1+}$ 25

Pour le méthylène cyclohexane, le cyclopentène et le bicyclo[3.3.0]octène-2, bien qu'il soit évident qu'il y a eu une réaction de transallylation, nos analyses permettent seulement de proposer les structures 23, 24 et 25. En dimérisation du butène-1, il semble que le fragment allylique comprenne 8 atomes de carbone, mais il n'est pas possible d'écarter l'existence d'un mélange de complexes. La caractérisation des composés 21 à 25 a été établie par les méthodes spectroscopiques habituelles et par analyse élémentaire. Cependant, les produits obtenus lors des réactions des complexes 1 avec du butène-1, du méthylèncyclohexane, du cyclopentène et du bicyclo[3,3,0]octène-2 n'ont pu être identifiés par spectroscopie RMN. Nous avons eu recours à une hydrogénation des complexes qui permet de préciser le squelette du ligand allylique :



De ce fait nos analyses permettent de proposer les structures 23, 24 et 25. En dimérisation du butène-1, il semble d'après les résultats des réactions d'hydrogénation que le nouveau ligand allyle soit constitué par 8 atomes de carbone.

De l'ensemble de résultats présentés, il faut retenir :

- que la nouvelle structure allylique correspond aux *produits* des réactions d'isomérisation ou de dimérisation ;
- que l'isobutène est, sans exception, dégagé au cours de la réaction mettant en œuvre le complexe 1 ;
- qu'une quantité minimale d'oléfine est nécessaire pour observer la réaction (rapport substrat / nickel de l'ordre de 12 pour l'hexène-1) ;
- que la réaction est toujours observée pour des oléfines ayant au moins un groupement méthylène (-CH₂-) en position allylique.

En tenant compte de ces observations nous pouvons proposer le mécanisme décrit dans le schéma 16 pour la réaction de transallylation. Il correspond au mécanisme d'isomérisation décrit dans le paragraphe 2.2.1.

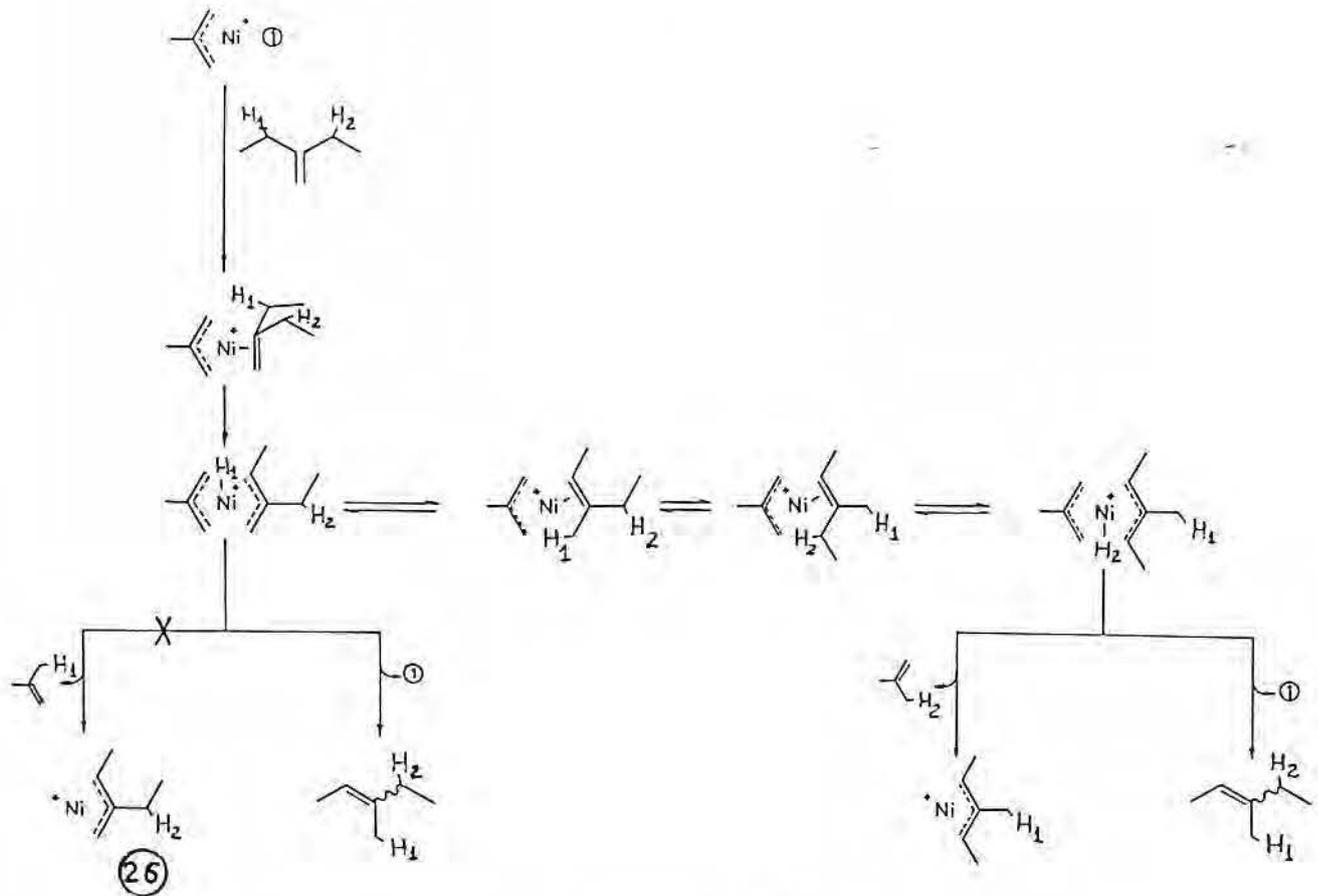
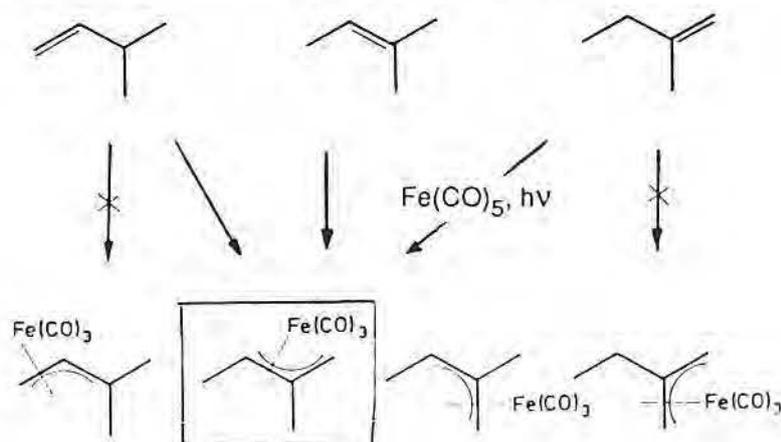


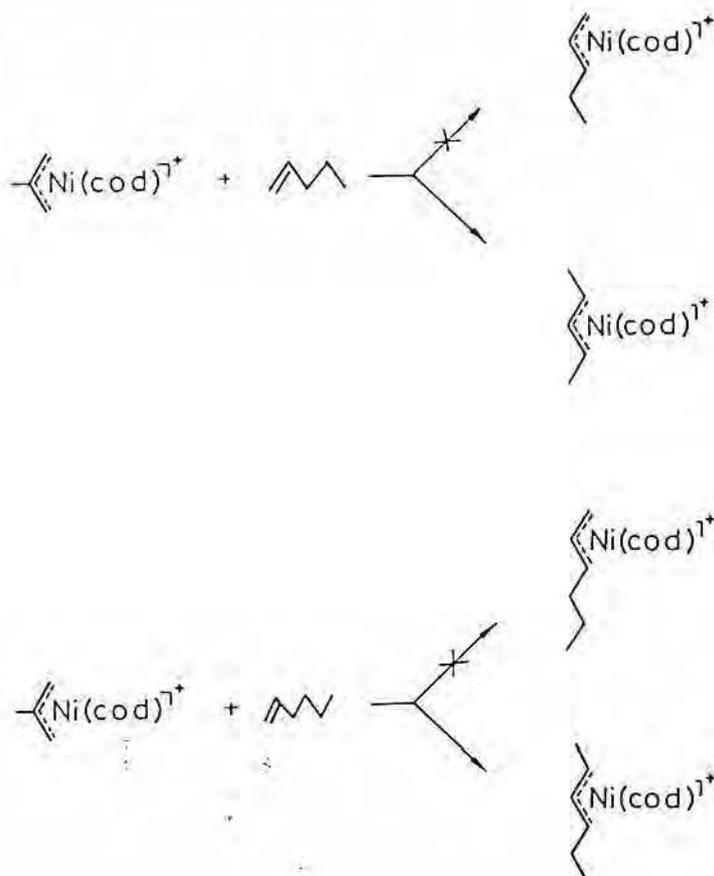
Schéma 16

Ce mécanisme suggère que :

- l'activation initiale de l'oléfine se fait par arrachement de l'hydrogène de la position allylique (position α à la double liaison) ;
- le transfert de ce proton, formellement via un complexe hydronickel(IV) cationique, peut faire intervenir une interaction agostique ⁴ ;
- la sélectivité de la réaction est déterminée par la stabilité thermodynamique des complexes allyle cationiques du nickel. Les complexes allyle comportant le plus grand nombre de substituants en position *meso* et *syn* sont généralement les plus stables. Cette caractéristique se rencontre des exemples dans la chimie du nickel ⁵, et aussi d'autres métaux. Un exemple typique a été décrit par Krusick et ses collaborateurs ⁶, dans le cas du fer :



Les auteurs montrent que c'est seul le complexe allyle substitué dans les positions *meso* et *syn* qui est obtenu à partir des différentes oléfines isomères mises en jeu. Dans notre cas, il faut noter que les complexes intermédiaires, du type 26, n'ont jamais été isolés, et il en est de même dans le cas de l'isomérisation du pentène-1 et de l'hexène-1 au contact des complexes 1:



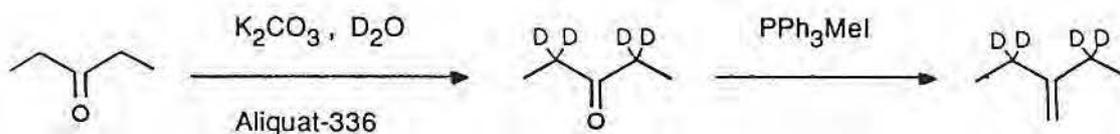
Ces observations suggèrent également que le transfert 1,3 d'hydrogène sur l'oléfine est beaucoup plus rapide que le transfert au fragment allylique originel.

Le mécanisme de la transallylation, et par conséquent de l'isomérisation du substrat organique, consiste donc à faire un transfert d'un atome d'hydrogène de la position α de la double liaison de l'oléfine, soit sur les positions terminales du fragment allylique (transallylation), soit sur la position allylique de l'oléfine (isomérisation allylique).

Une preuve de ce mécanisme a été apportée par le *marquage au deutérium* des positions en α de la double liaison du méthylène-3 pentane.

Le méthylène-3 pentane d_4 -2,2,4,4 a été obtenu en deux étapes :

- échange H/D sur les positions α de la diéthylcétone ;
- réaction de Wittig sur la diéthylcétone tétradeutérée.



L'oléfine ainsi synthétisée correspond à un mélange de distribution isotopique suivante : d_4 (45 %), d_3 (36%), d_2 (12%), d_1 (5 %), d_0 (2%).

La figure 17 montre le bilan isotopique total de la réaction d'isomérisation du méthylène-3 pentane d_n -2,2,4,4, catalysée par le cation $(\eta^3\text{-méthallyl})(\eta^4\text{-cyclooctadiène-1,5})\text{nickel}$.

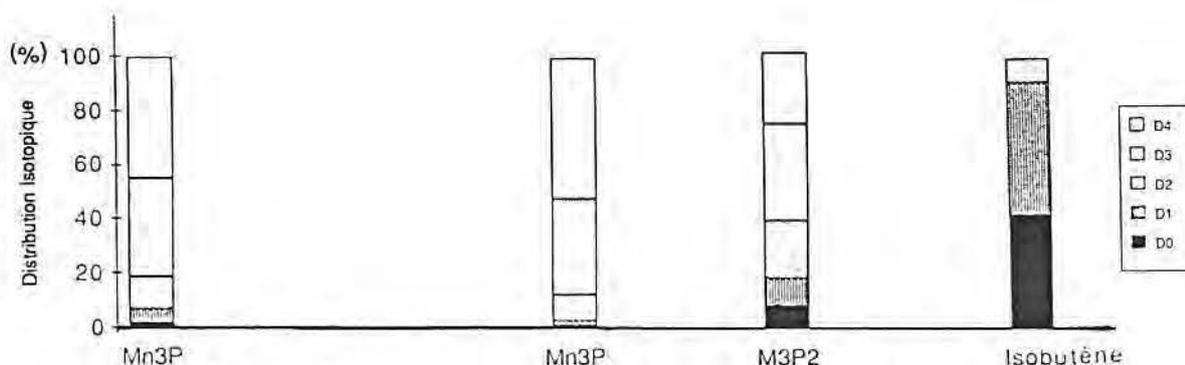
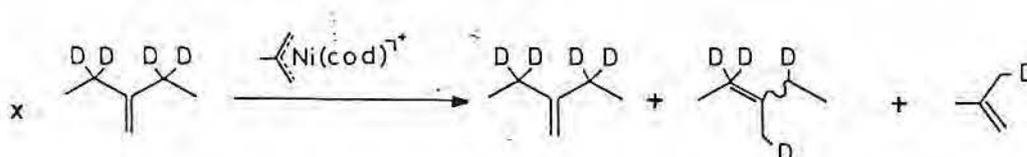


Figure 17. Bilan isotopique de la réaction d'échange allylique entre le méthylène-3 pentane d_n -2,2,4,4 et le cation $(\eta^3\text{-méthallyl})(\eta^4\text{-cyclooctadiène-1,5})\text{nickel}$.

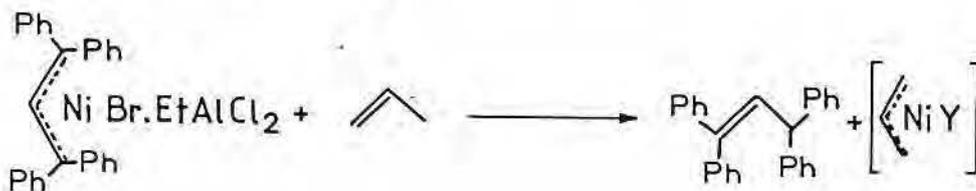
Ce bilan montre que :

- l'isobutène dégagé est formé par le transfert du deutérium des positions α à la double liaison de l'oléfine deutériée au ligand allylique. L'isobutène non deutérié (41%) provient des fractions moins deutériées de l'oléfine de départ, comme le traduit le bilan matière (figure 17) ;
- il existe un effet isotopique net, indiqué par l'augmentation du taux de produits moins deutériés dans l'oléfine isomérisée. Si l'on admet que le taux de distribution aléatoire des isotopes ("scrambling") est très faible, comme le prouve les 9% d'isobutène- d_2 , cet effet isotopique peut être évalué approximativement à 10% par hydrogène (*i.e.* $k_H/k_D = 1.1$) ;

Ces résultats prouvent que le mécanisme de la transallylation passe par un transfert-1,3 d'hydrogène, *i.e.* que l'échange allylique et l'isomérisation de l'oléfine sont intimement reliés.

Cette nouvelle réaction, autant que nous le sachions, n'a jamais été décrite dans la bibliographie. Ce processus permet de comprendre des transformations observées sur des complexes allyliques comme :

- 1) Des modifications connues sur des complexes du nickel⁷ :



- 2) La formation du complexe 20, expliquée auparavant par le mécanisme décrit schéma 14.
- 3) Des synthèses de composés du ruthénium récemment réalisées au laboratoire⁸.

Il est désormais possible d'interpréter par une voie telle que la transallylation organométallique toute une série de transformations de complexes des métaux de transition.

3.3. SUBSTITUTION NUCLEOPHILE : résultats et discussion

L'importance de l'utilisation des ligands phosphorés pour le contrôle de la sélectivité des réactions d'oligomérisation et de polymérisation des substrats insaturés nous a conduit à l'étude de la structure et de la réactivité des complexes organométalliques vis-à-vis des phosphines.

Le cation $(\eta^3\text{-méthallyl})(\eta^4\text{-cyclooctadiène-1,5})\text{nickel}$, composé de base de notre étude, est très bien caractérisé, par les techniques spectroscopiques mais aussi par sa structure radiocristallographique⁹ (figure 18).

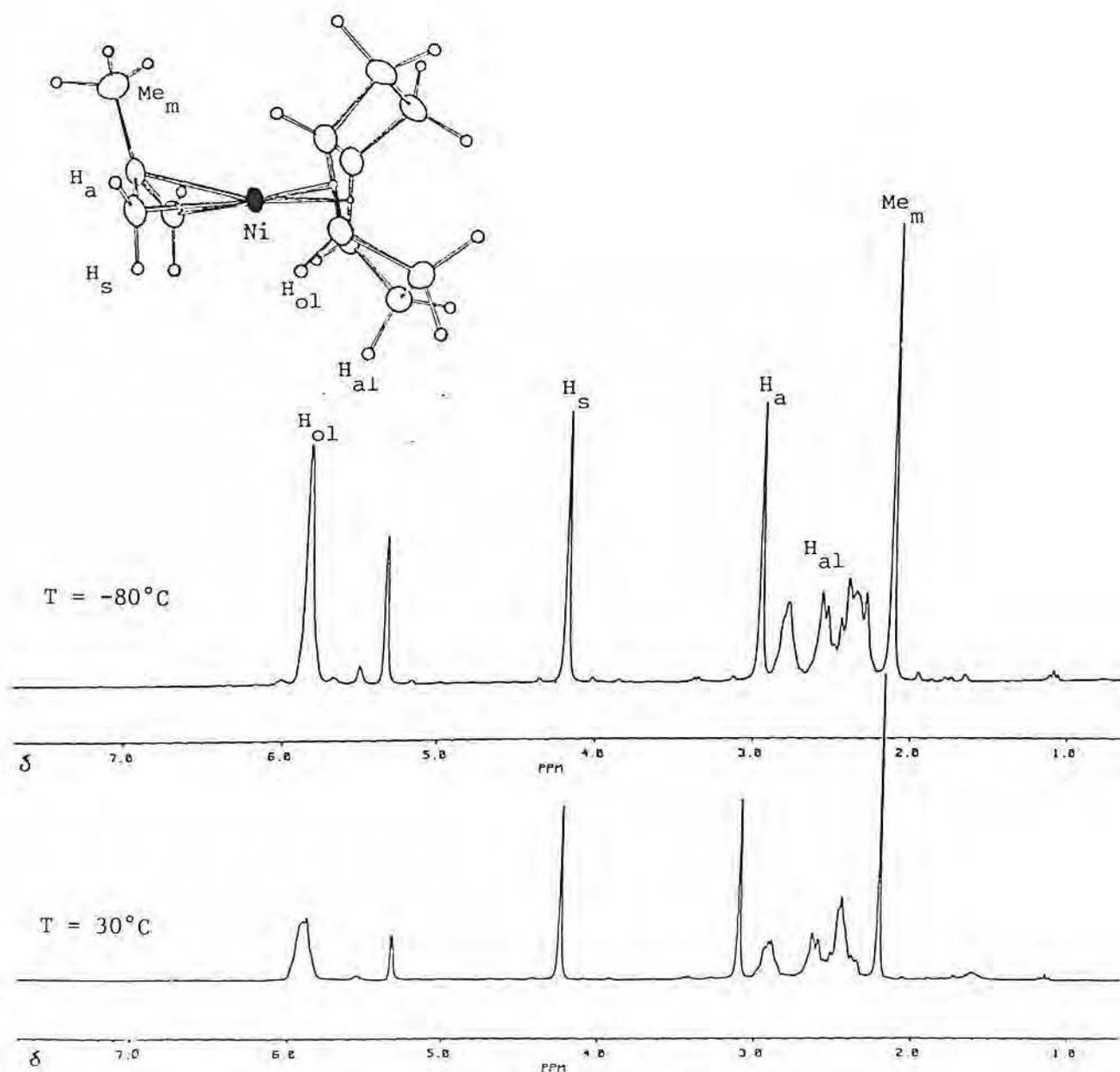


Figure 18. Spectres de RMN ^1H du cation $(\eta^3\text{-méthallyl})(\eta^4\text{-cyclooctadiène-1,5})\text{nickel}$ à différentes températures et sa structure radiocristallographique.

Les spectres de RMN ^1H de ce complexe sont très caractéristiques :

- la structure allylique (δ 2,21ppm (3H, s, méthyl-*meso*) ; δ 3,10ppm (2H, s, H-*anti*) et δ 4,25ppm (2H, s, H-*syn*)) n'est pas affectée par une variation de température, ce qui indique un comportement non stéréolabile (non "fluxionnel") ou correspondant à un temps d'échange *syn-anti* plus long que le temps de mesure en RMN ;

L'élargissement des pics peut être attribué à une composante paramagnétique toujours existante dans ces complexes du nickel, mesurée d'ailleurs par leur susceptibilité magnétique importante (cf.6.3.). Cette composante paramagnétique est vraisemblablement due à la configuration des complexes, qui est intermédiaire en solution entre plan carré et tétraédrique ¹⁰.

- la structure du ligand cyclooctadiène-1,5 dans ces complexes est caractérisée par des résonances à δ 5,9ppm (massif, 4H, H-oléfiniques) et δ 2,4 à 3,0ppm (plusieurs massifs, 8H, H-aliphatiques). Ces déplacements chimiques montrent la coordination du cyclooctadiène-1,5, qui dans son état libre présente des absorptions à δ 2,44 et 5,6 ppm.

Les massifs du cyclooctadiène-1,5 coordiné ont une allure dépendante de la température, surtout la partie aliphatique. La stéréolabilité de ce ligand n'est pas étonnante, car nous savons que le cyclooctadiène-1,5 présente ce comportement jusqu'à des températures inférieures à -178°C ⁸. La forme du massif à 2.4ppm, dans le ligand libre à -178°C devient un ensemble de quatre pics séparés (deux par deux) d'environ 100 Hz. Selon les travaux d'Anet¹¹ ces valeurs correspondent à une conformation bateau croisé du cyclooctadiène-1,5 coordiné et permettent d'exclure, pour le cas du ligand coordiné, les autres conformations possibles (schéma 17) à partir de la forme du massif méthylénique.

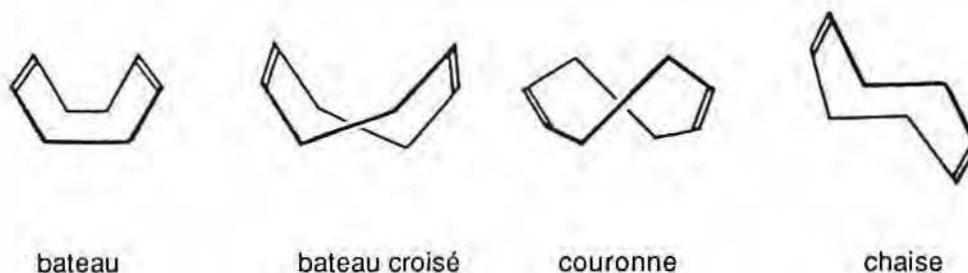


Schéma 17

L'addition progressive d'un ligand phosphoré à une solution de complexe allyle cationique du nickel **1** entraîne une réaction de substitution nucléophile du ligand cyclooctadiène-1,5.

La figure 19 montre l'évolution du spectre de RMN ^1H du complexe **1a** lors de l'addition progressive de triphénylphosphine.

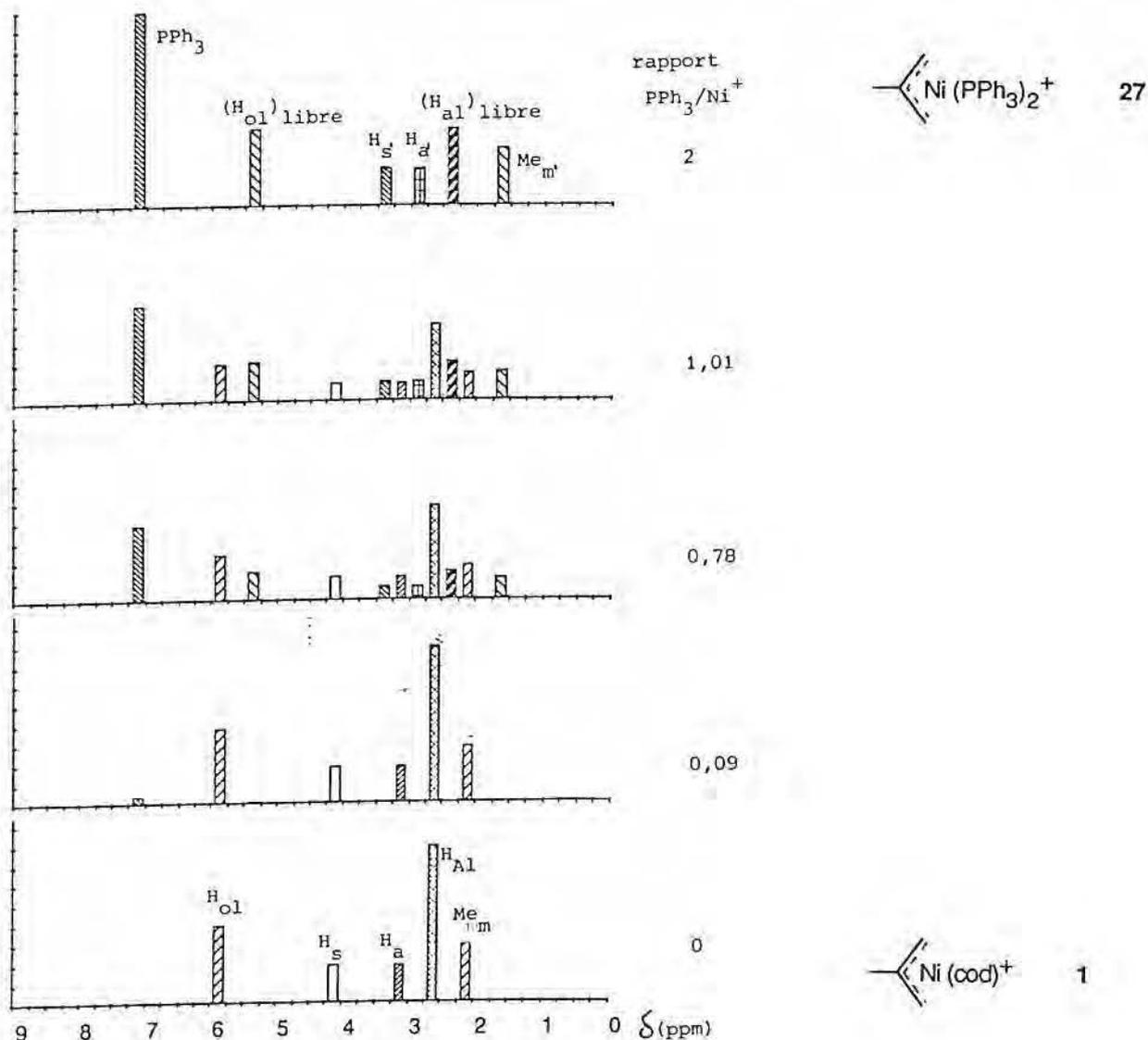


Figure 19. Substitution nucléophile du cyclooctadiène-1,5 par la triphénylphosphine sur le complexes **1**, caractérisée par spectroscopie de RMN ^1H .

Cette évolution indique la substitution du cyclooctadiène-1,5 par la triphénylphosphine pour donner le composé cationique de structure $[\text{Ni}(\eta^3\text{-méthallyl})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**27**), caractérisé par des absorptions à δ 1,81 ppm (3H, s, méthyl-*meso*), δ 3,22 ppm (2H, s, H-*anti*) et δ 3,45 ppm (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 3,2$ Hz, H-*syn*)¹².

Lors de cette réaction, nous constatons (i) l'isomérisation partielle du cyclooctadiène-1,5 et (ii) l'absence d'autres espèces que les complexes **1** et **27**; en particulier nous n'avons aucune indication de l'existence d'un complexe ne comportant qu'un seul ligand triphénylphosphine.

La figure 20 montre la même réaction de substitution du cyclooctadiène-1,5 par la triphénylphosphine suivie par spectroscopie de RMN ^{31}P .

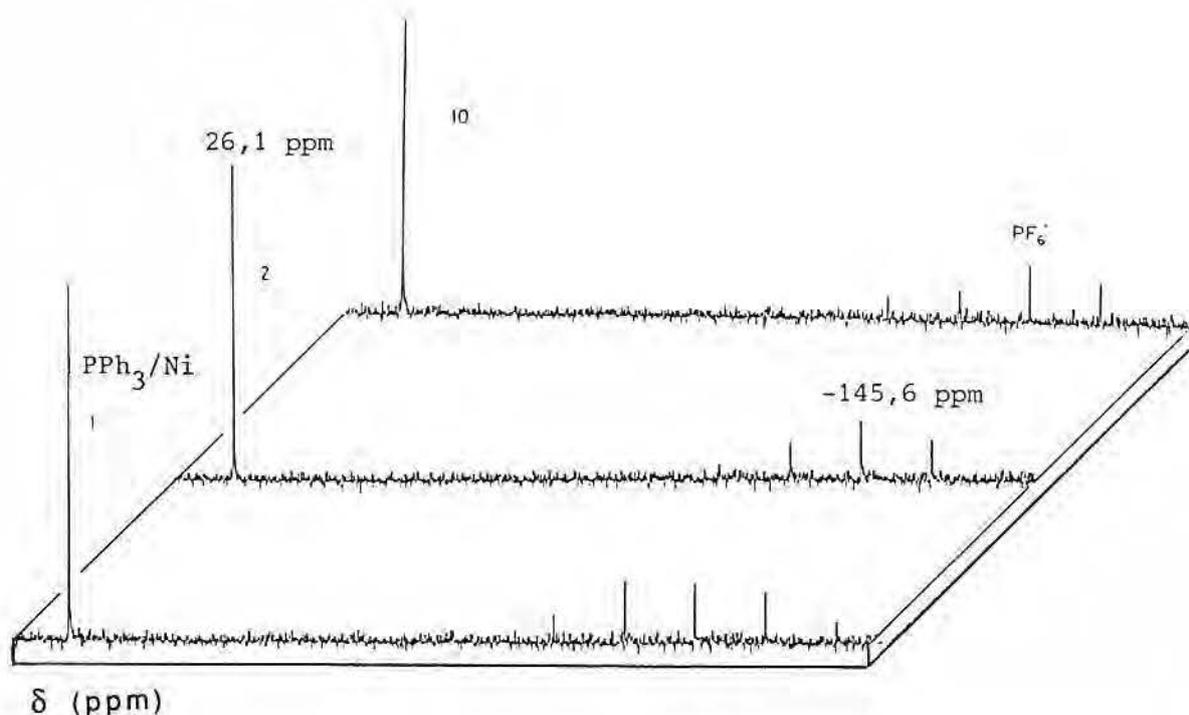


Figure 20. Spectres de RMN ^{31}P associés à la substitution nucléophile du cyclooctadiène-1,5 par la triphénylphosphine .

La formation d'un complexe nickel-phosphine est évidente, car il y a apparition d'un signal à δ 26,1ppm, *i.e.* une variation de déplacement chimique ($\delta_{\text{complexe}} - \delta_{\text{phosphine libre}}$) de l'ordre de 35,2 ppm pour la triphénylphosphine ($\delta_{\text{phosphine libre}} -9,1\text{ppm}$, dans les conditions utilisées) .

L'addition de plus grandes quantités de phosphine ne modifie pas le déplacement chimique ni la forme du pic à δ 26,1ppm. Toutefois le pic de la phosphine libre n'est pas observable à la température ambiante. Un massif très large est observé seulement pour des rapports P/Ni très élevés.

En diminuant la température (figure 21) le pic à δ 26,1ppm reste inchangé alors que le signal de la phosphine libre s'affine progressivement. Des températures aussi basses que -80°C sont nécessaires pour obtenir un pic fin.

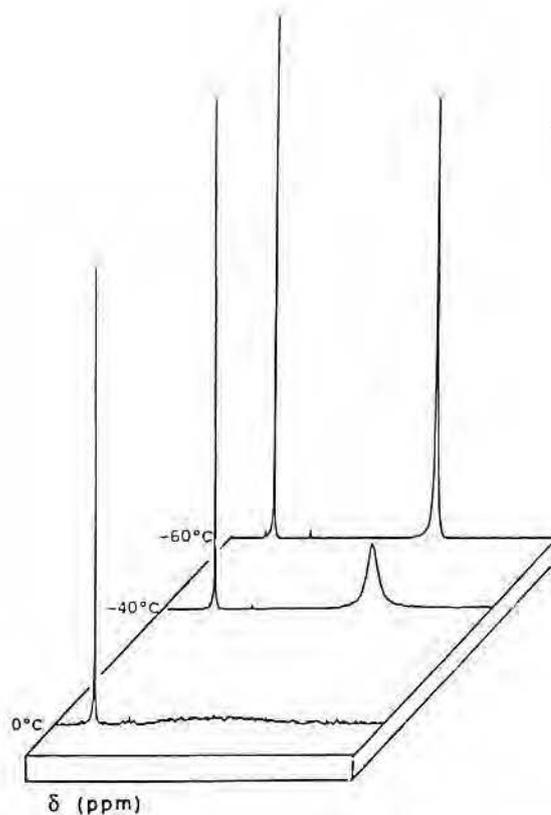
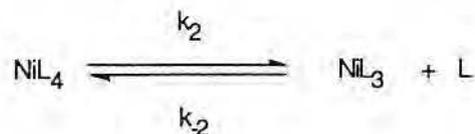


Figure 21. RMN ^{31}P à température variable du système $(\eta^3\text{méthallyl})(\eta^4\text{cyclooctadiène-1,5})$ nickel cation + 10 PPh_3 .

Un comportement semblable a été décrit par Tolman ¹³ pour les complexes $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$ en présence de quantités variables de phosphine libre. Dans ces travaux le phénomène a été expliqué sur la base d'une dissociation partielle de ligand et d'un échange rapide:

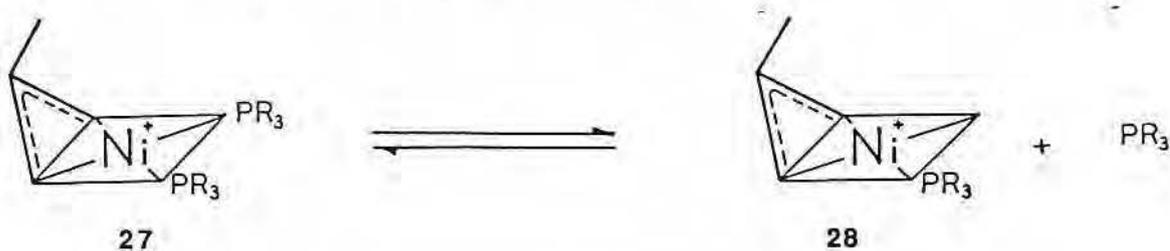


Selon Tolman, la forme du pic de résonance ($\tau_c =$ largeur du pic) du complexe NiL_4 est indépendante de la concentration en ligand libre, car le temps de vie du ligand complexé dépend seulement de la vitesse de dissociation k_2 ($\tau_c = k_2^{-1}$). Par contre, la forme du pic du ligand libre dépend de la concentration :

$$\tau_L = \{ k_2 [\text{NiL}_3] \}^{-1} = [\text{L}] \{ k_2 [\text{NiL}_4] \}^{-1}$$

Ces travaux montrent aussi que le comportement décrit (variation de la forme des pics) n'est pas compatible avec un échange de ligands par un mécanisme associatif, mettant en jeu un intermédiaire NiL_5 . Un tel mécanisme impliquerait l'élargissement du pic associé au ligand lié au métal lorsqu'il y a addition d'incrément de ligand libre.

Dans notre cas l'interprétation des résultats peut être équivalente à celle de Tolman. Elle est basée sur l'échange d'un ligand phosphine dans le complexe **27** :

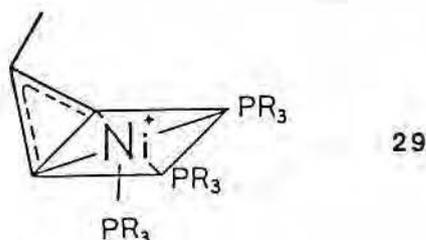


Le mécanisme de Tolman explique le comportement en fonction de la température, mais implique l'existence de l'espèce du type **28**, à 14 électrons.

Ce mécanisme est suggéré par l'augmentation d'intensité du pic à δ 26,1ppm avec la diminution de la température. Si l'on utilise les résonances de l'anion PF_6^- comme référence cette intensité double entre la température ambiante et -80°C .

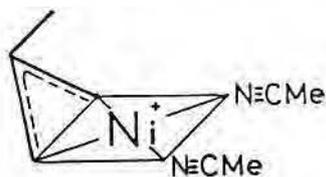
Le déplacement en fonction de la température du pic associé aux phosphines en échange rapide est faible, dans notre cas, car nous utilisons un rapport P/Ni de 10. Ce qui, selon le mécanisme de Tolman, amène à une variation de position inférieure à 1/9 de la différence de déplacement chimique entre les phosphines libres et coordinées.

En tout état de cause, le comportement mis en évidence par spectroscopie RMN écarte la possibilité de l'existence d'un intermédiaire pentacoordiné du type **29** :



Avec un mélange de phosphines ($\text{PPh}_3 + \text{PPh}_2\text{Me}$) la situation est équivalente, mais avec la tricyclohexylphosphine la vitesse d'échange est extrêmement ralentie. La même différence de comportement a été décrite par Tolman ¹⁴, et est compatible avec sa classification des ligands selon les caractéristiques d'échange des différents ligands phosphore(III). Dans cette classification la triphénylphosphine conduit à une *dissociation extensive et échange rapide* ¹³, phénomènes que nous observons également.

D'autres réactions de substitution nucléophile du cyclooctadiène-1,5, par exemple avec l'acétonitrile, ont lieu facilement, conduisant à d'autres espèces allyle cationiques du nickel :



La mise en œuvre de ce type de réaction permet la synthèse de nouveaux composés allyle cationiques du nickel³.

3.4. CONCLUSION

Nos études sur les transformations subies par les complexes allyle cationiques du nickel au cours des réactions catalytiques ont mis en évidence une nouvelle réaction que nous appelons *transallylation organométallique* ou *échange allylique* :



Cette réaction a lieu sous contrôle thermodynamique avec les oléfines ayant un groupement méthylène en position allylique. Les structures et réactivités laissent supposer l'existence d'une interaction agostique au niveau des intermédiaires lors de la transformation.

Le mécanisme de l'échange allylique a été établi de façon indubitable par le marquage au deutérium des positions allyliques du méthylène-3 pentane. Cette étude a mis en évidence le transfert d'hydrogène-1,3. Elle explique l'isomérisation catalytique des substrats insaturés au contact des composés 1, faisant intervenir un intermédiaire allylique, transformation intimement rattachée à la réaction d'échange allylique.

Le concept de transallylation permet d'expliquer des transformations observées auparavant telles que la formation de nouveaux complexes allyle du nickel, du ruthénium⁸, ...

La maîtrise de la sélectivité en oligomérisation de l'éthylène effectuée au contact des phosphines nous a amenés à nous intéresser à la formation des complexes nickel-phosphine. Nos études ont montré que des complexes de type 27 sont formés, sans indication de présence d'intermédiaires comportant un seul ligand phosphine. Des phénomènes d'échange rapide et de dissociation partielle ont été observés en spectroscopie de RMN ^{31}P .

Ces résultats ne permettent pas d'expliquer complètement le contrôle de sélectivité en oligomérisation de l'éthylène. Nous pouvons seulement émettre l'hypothèse que l'activité catalytique observée est en relation avec la quantité de complexe dissocié. Nous pourrions ainsi expliquer les faibles activités signalées pour les complexes cationiques (η^3 -méthallyl) bis(phosphine) nickel ¹⁵.

Les réactions décrites dans ce chapitre nous ont permis de synthétiser toute une nouvelle famille de composés allyle cationiques du nickel(II) . Actuellement nous sommes en mesure de préparer facilement des complexes variés, en choisissant les fragments allyliques et les ligands ancillaires.

Bibliographie du Chapitre 3

1. B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.*, 1979, **17**, 105.
2. M. R. Churchill et T. A. O'Brien, *Inorg. Chem.*, 1976, **6**, 1386.
3. R. B. A. Pardy et I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 49.
4. M. Brookhart et M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **25**, 395.
5. P. W. Jolly et G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, Londres, 1974, **1**, 329.
6. P. J. Krusic, R. Brière et P. Rey, *Organometallics*, 1985, **4**, 801.
7. A. Schott, Doktorarbeit, Université de Bochum, 1970.
8. F. Bouachir, B. Chaudret, D. Neibecker et I. Tkatchenko, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 347.
9. F. Bouachir, J. Galy, J. M. Savariault, D. Neibecker et I. Tkatchenko, résultats non publiés.
10. G. N. La Mar, W. De Horrocks Jr. et R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York, 1973, 289.
11. F. A. L. Anet et L. Kozerski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3407.
12. B. Castro et D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **85**, C39.
13. C. A. Tolman, W. C. Seidl et L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 53.
14. C. A. Tolman et E. J. Lukosius, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 940.
15. J-P. Gehrke, R. Taube, E. Balbolov et K. Kurtev, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **304**, C4.

CHAPITRE 4

POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE

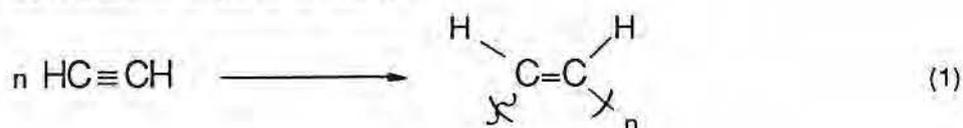
CHAPITRE 4

POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE

4.1. INTRODUCTION et BIBLIOGRAPHIE

L'importance des polymères conducteurs a entraîné un volume croissant de travaux dédiés à la polymérisation de substrats acétyléniques depuis le début des années 50¹.

Les travaux de K. Ziegler (1953)^{2,3} et G. Natta (1958)⁴ sur le polyacétylène ont marqué le début d'une ligne de recherche importante (éq.1) :



Le polyacétylène, $-(\text{CH}=\text{CH})-_n$, premier terme de la famille des hydrocarbures polyéniques conjugués, a été le sujet de nombreuses études. Il constitue, par ses caractéristiques moléculaires et électroniques qui induisent la conductivité électrique, l'exemple-type des polymères organiques conducteurs en général et plus spécifiquement des polyènes. De nombreux articles de mise au point^{5,6} et un ouvrage⁷ traitent de ce sujet.

Cependant le polyacétylène est une macromolécule très réactive, extrêmement sensible à la chaleur, à l'oxygène et à d'autres processus de vieillissement mal connus. Cette instabilité est un obstacle majeur à l'utilisation industrielle de ce polymère et les efforts de recherche ont porté sur d'autres systèmes conjugués. Actuellement des centaines de polymères de ce type sont connus^{8,9}.

Certains de ces composés ont des propriétés électriques intéressantes, domaine d'application où des progrès considérables ont été obtenus (figure 22).

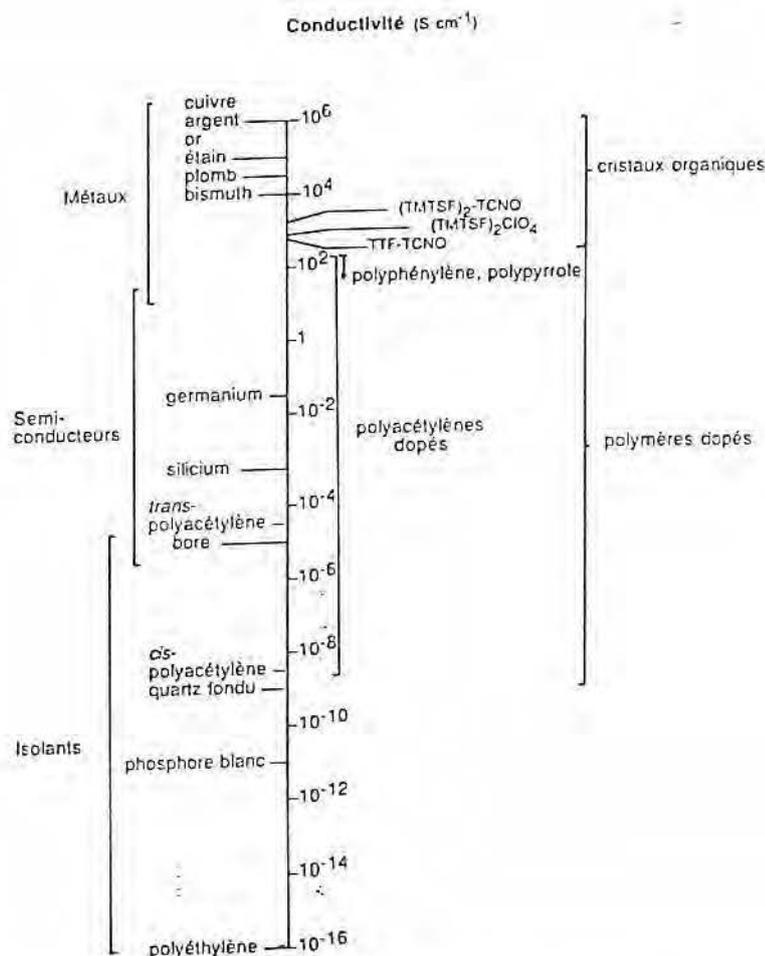


Figure 22. Comparaison des propriétés électriques des matériaux organiques et inorganiques.

La conductivité électrique des polyènes est associée à la délocalisation d'électrons π sur la chaîne carbonée. Dans le polyacétylène, la délocalisation est incomplète, sinon il serait conducteur sans qu'il soit nécessaire de le doper¹⁰. Le défaut de délocalisation est dû à la distortion de Peierls,¹¹ distortion due à la différence des longueurs des liaisons simples et doubles, différence faible, mais qui empêche la délocalisation complète du système π .

Les substrats acétyléniques substitués donnent naissance à des polymères qui ont des stabilités thermique et chimique accrues par rapport au polyacétylène. Ces propriétés sont dues à la réactivité moindre des doubles liaisons trisubstituées. Par contre, l'encombrement stérique détermine une perte de délocalisation, ce qui se traduit par une variation de la couleur de ces polymères (le polyacétylène est noir alors que le polyt-butylacétylène est blanc) et par leur moindre conductivité (souvent inférieure à $10^{-15}S.cm^{-1}$).

4.1.1. Structures des polyphénylacétylènes

Le phénylacétylène (PA) est un monomère particulier dans la famille des acétyléniques monosubstitués, où l'effet de réservoir d'électrons d'un noyau aromatique en interaction avec les doubles liaisons peut être mis à profit.

Sa polymérisation en polyphénylacétylène (PPA) est obtenue sous l'action de systèmes variés (éq. 2).

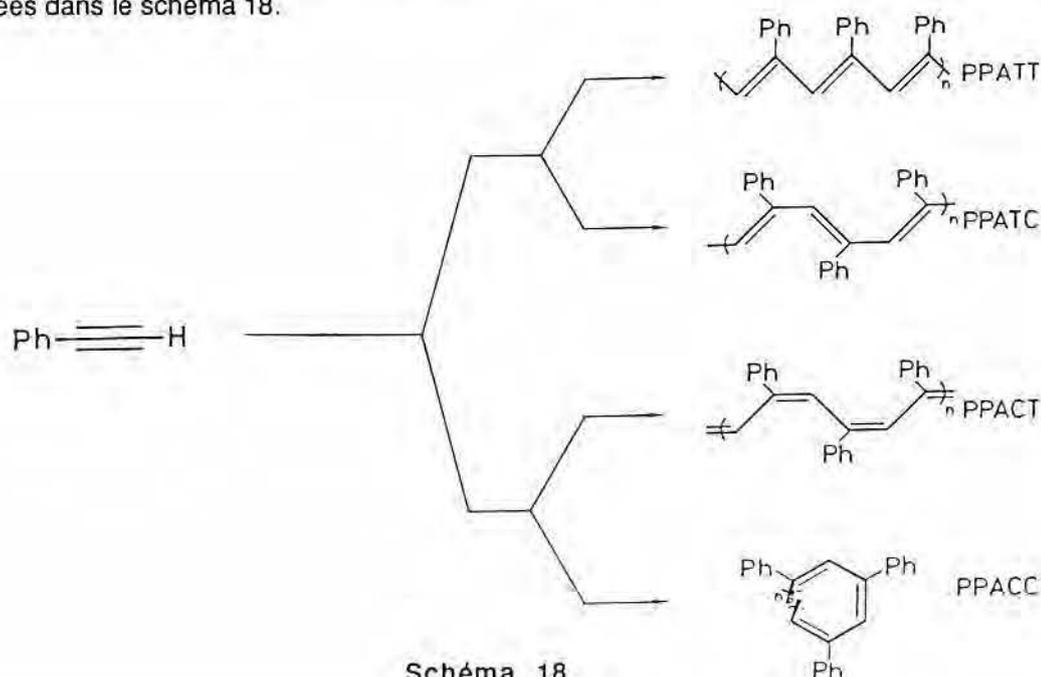


Cette polymérisation peut être amorcée par voie thermique¹², radicalaire¹³⁻¹⁵, cationique¹⁶ et par un processus de coordination^{19b}. Les produits thermiques, radicalaires et cationiques ne sont que des oligomères (degré de polymérisation (DP) jusqu'à 10).

Les premières publications sur le polyphénylacétylène datent de 1962¹⁷. Depuis lors, de nombreux systèmes catalytiques fondés sur un nombre important de complexes de métaux de transition ont été développés pour sa préparation. Les polyphénylacétylènes se présentent comme des poudres dont la couleur varie, selon le méthode de synthèse, du jaune-orange au marron, avec des masses molaires qui varient de $5 \cdot 10^2$ à 10^5 grammes¹⁸.

Plusieurs revues sur le polyphénylacétylène sont apparues, la première (1969) étant celle de Kern^{19a} et la plus récente étant celle de Higashimura^{19b}.

Une des principales caractéristiques structurales des polyphénylacétylènes est le mode d'enchaînement des doubles liaisons. Les quatre formes fondamentales et leurs dénominations sont montrées dans le schéma 18.



Le mode d'enchaînement résulte à la fois du mécanisme de polymérisation, des conditions de réaction et du traitement des produits.

Actuellement le formalisme de description de ces modes d'enchaînement consiste à nommer la stéréochimie des chaînes sur la double liaison (en tant que *cis* ou *trans*), suivi du mode d'enchaînement des doubles liaisons successives (en tant que *cisoidal* ou *transoidal*).

Les quatre structures fondamentales ont des caractéristiques physiques et des stabilités différentes :

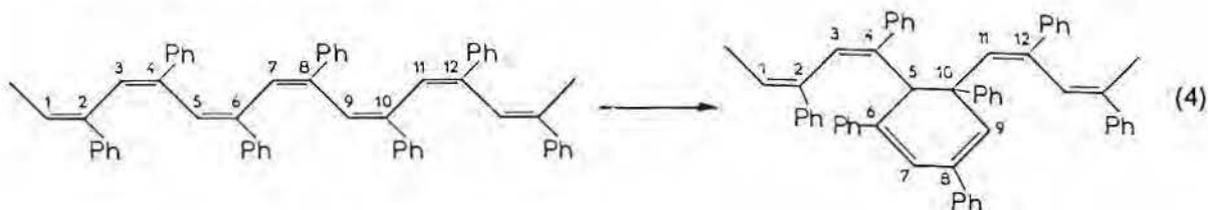
- le produit *cis-cisoidal* (PPACC) est de structure hélicoïdale ce qui augmente sa stabilité. Il est indiqué ^{19a} comme étant cristallin et insoluble. La structure hélicoïdale empêche la délocalisation électronique.
- l'isomère *trans-transoidal* (PPATT) présente des interactions stériques entre les groupements phényle, ce qui empêche de même la délocalisation complète des électrons π .
- l'isomère *cis-transoidal* est converti thermiquement en produit *trans-transoidal* ¹², thermodynamiquement plus stable :



Ce phénomène d'isomérisation a été abondamment étudié par Simionescu ^{12,20,21}, et mis en évidence par spectroscopies IR, RMN ¹H et par calorimétrie différentielle (ATD).

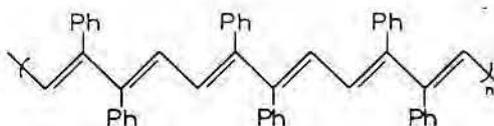
Outre les quatre modes d'enchaînement fondamentaux, d'autres structures peuvent être obtenues par :

- réactions de cyclisation interne ²¹ :



C'est ainsi que les réactions de pyrolyse des polyphénylacétylènes, décrites par Rembaum ⁹, passent par des réactions de cyclisation.

- le couplage tête-tête du phénylacétylène, ce qui détermine de nouvelles structures du polyphénylacétylène ¹⁸, par exemple :



La probabilité de formation de ces séquences est faible, du point de vue statistique, mais il est possible que des raisons mécanistiques imposent leur formation.

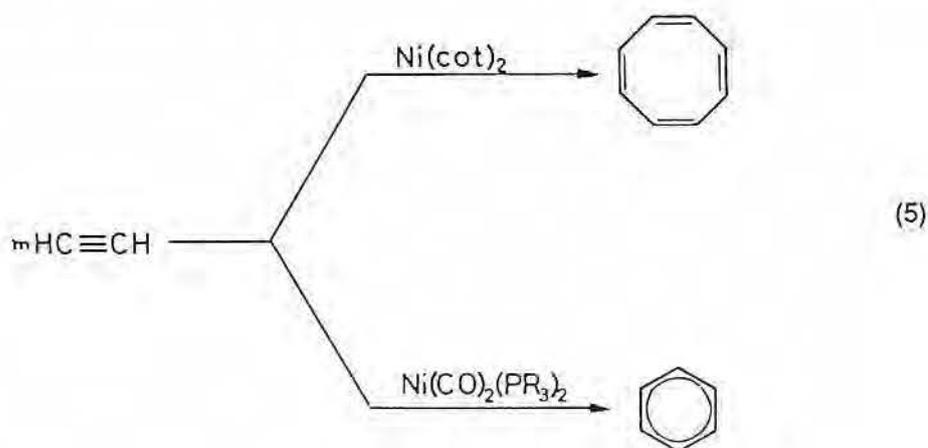
- réactions de réticulation, envisageables du fait de la réactivité des chaînes insaturées. Toutefois, elles n'ont jamais pu être mises en évidence par les méthodes d'analyse existantes.

4.1.2. Systèmes catalytiques

Les alcynes sont très réactifs vis-à-vis des complexes des métaux de transition, en raison de leur disponibilité électronique. Cette réactivité et l'importance des produits obtenus lors de leur condensation ont déterminé l'utilisation d'un grand nombre de systèmes catalytiques pour l'induction de la formation des liaisons carbone-carbone.

Les réactions peuvent être groupées en deux classes :

- **Oligomérisation.** La découverte de la réaction d'oligomérisation de l'acétylène par Reppe (1940-1948) ²² est un fait marquant de l'histoire de la catalyse homogène. La possibilité de variations importantes de sélectivité par addition de certaines phosphines a constitué une méthode fondamentale utilisée dans la chimie du nickel jusqu'à nos jours (éq. 5).



La plupart des systèmes catalytiques conduisent à l'oligomérisation des alcynes, plutôt qu'à leur polymérisation. Des publications pertinentes dans le domaine de l'oligomérisation des alcynes sont celles de Bird (1966) ²³, Jolly (1982) ²⁴, Schumman (1982) ²⁵ et Mantovani (1985) ²⁶.

- **Polymérisation.** Les substrats acétyléniques sont polymérisés par des systèmes aussi différents que les catalyseurs Ziegler-Natta (par exemple : $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$) et les catalyseurs de

métathèse (par exemple : carbènes de tungstène ou molybdène). Les systèmes les plus importants sont rassemblés dans le tableau 10, par ordre chronologique, ainsi que certaines caractéristiques des polymères obtenus.

Tableau 10. Systèmes catalytiques actifs en polymérisation du phénylacétylène.

Système Catalytique	Auteur	Année	Observations	\bar{M}_n	Réf.
Ni(CO) ₂ (PR ₃) ₂	Meriwether	1962	100% conv.	-	17
Ni(PR ₃) ₂ (H)(C ₂ R)	"		30-60% arom.	-	17
NiBr ₂ .2PR ₃	Daniels	1964	olig. + polym.	-	27
Fe(acac) ₃ +Bu ₃ AlH	Kern	1969	jaune	4200-4900	19
RhCl ₃ +LiBH ₄	"	"	"	5400	19
RhCl(PPh ₃) ₃	"	"	marron	1100	19
thermique	"	"	jaune	700-900	19
Pt(PPh ₃) ₂ (PhC ₂ H)	Furlani	1969	jaune-marron	600-1600	28
Ir(PhC ₂)(CO)(PPh ₃) ₂	Wilkinson	1971	rouge	-	29
ArM(CO) ₃ (M=Cr,Mo,W)	Farona	1974	marron	12000	30,31
WCl ₆ ; MoCl ₅	Higashimura	1975	rouge ; orange	5500-12000	18
WCl ₆ +EtOH+Et ₂ AlCl	Farona	1976	rouge	-	32
WCl ₆ +Ph ₂ Sn	Higashimura	1976	rouge	12000	33,34
FeL ₂ +AlEt ₃	Simionescu	1977	orange-rouge	4800	12
VO(acac) ₃ +AlEt ₃	"	"	jaune-orange	-	12
Co(acac) ₃ +AlEt ₃	"	"	orange-rouge	3500-4300	12
TiCl ₄ +AlEt ₃	"	"	marron	1200	12
TiCl ₄	"	"	jaune	900	12
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	"	"	orange	1750	12
thermique	"	"	jaune	850	12
Re(CO) ₅ (X)	Farona	1979	marron	2200	35
Re(CO) ₅ (C ₂ Ph)	Farona	1979	marron	-	36
TiCl ₄ +AlEt ₂ Cl	Simionescu	1980	-	-	21
(CO) ₅ W=C(Ph)(X)	Katz	1980	marron	9000-10000	37
W(CO) ₆ +irrad.	Higashimura	1982	-	79000-101000	38,39
Pd(CH ₃ CN) ₄ (BF ₄) ₂	Sen	1982	rouge	9000	40
PhW(CO) ₄ Br	Katz	1984	rouge	55000	32
Ni(CO) ₃ (PR ₃)	Mantovani	1985	oligomères	-	26
TiO ₂ /SiAl	Rao	1985	olig. + polym.	-	42
W(CO) ₆	Geoffroy	1985	rouge	-	43
W(CO) ₄ (=CROR')	Rudler	1985	-	-	45
W(CO) ₄ (=CROR') + AlEt ₃	Rudler	1985	-	-	46
Rh(COD)Chel (PF ₆)	Furlani	1986	jaune-orange	-	44

- : non déterminé

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- le phénylacétylène est polymérisé par l'action de complexes très variés des métaux de transition (des exemples de chaque groupe sont connus) et les masses molaires varient dans un très large domaine (600 à 10^5 g.mol⁻¹).
- les systèmes Ziegler-Natta présentent les activités les plus élevées, mais ce sont les systèmes de métathèse qui conduisent aux polymères de plus hautes masses molaires. Des résultats récents de Rudler et ses collaborateurs⁴⁵ montrent que l'activité des systèmes de métathèse peut être augmentée par l'addition de composés organoaluminiques, ce qui semble indiquer que les deux familles peuvent être associées.
- les systèmes à base de métaux du groupe 10 (Ni, Pd et Pt) présentent de bonnes activités.

4.1.3. Mécanismes de polymérisation

Le nombre de systèmes catalytiques et la richesse de la chimie des alcynes conduisent à proposer plusieurs mécanismes pour la formation des oligomères et/ou polymères.

En général ces propositions viennent de la connaissance du mode d'action des complexes mis en œuvre en d'autres réactions. Il ne semble pas qu'il y ait un seul mécanisme qui rende compte de tous les résultats expérimentaux, mais, comme nous le verrons par la suite, les informations recueillies permettent de proposer plusieurs mécanismes de polymérisation du phénylacétylène.

4.1.3.1. Mécanisme métal-acétylure

Le fait que plusieurs systèmes catalytiques soient inactifs vis-à-vis des alcynes disubstitués mais actifs pour les alcynes terminaux conduit à penser que l'hydrogène acide des alcynes vrais est nécessaire à la réaction de polymérisation.

La façon la plus directe de concevoir un tel processus est l'addition oxydante de l'alcyne avec la formation d'un acétylure métallique. Dans ce cas la croissance de chaîne aurait lieu par une succession de déplacements-1,2 (schéma 19).

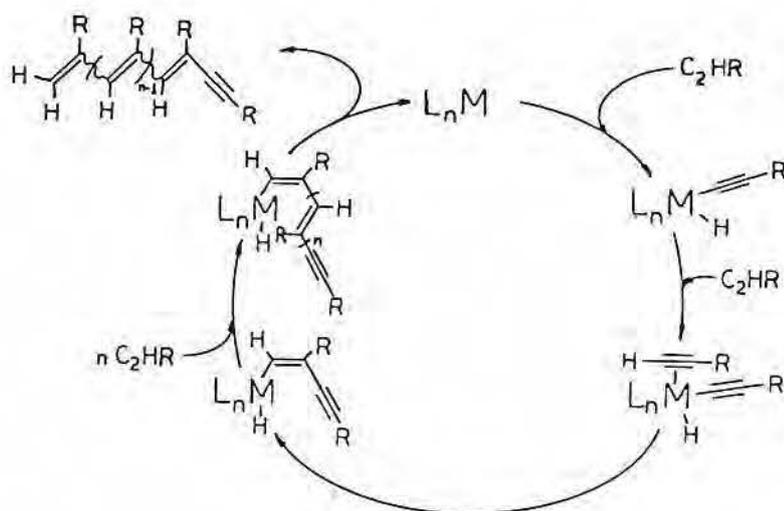


Schéma 19

Ce mécanisme est corroboré par le fait que les acétylures métalliques sont actifs en polymérisation. Parmi les complexes métal-acétylure actifs en polymérisation des substrats acétyléniques, il faut citer ceux du rhodium et de l'iridium^{19,29,47}, du rhénium^{35,36}, du nickel¹¹ et du platine²⁸.

4.1.3.2. Mécanisme par métathèse

Les catalyseurs de métathèse d'oléfines sont actifs en polymérisation des alcynes. Ceci a conduit à proposer un mécanisme faisant intervenir une espèce métallocarbène (schéma 20) pour la formation des polyacétyléniques³⁷.

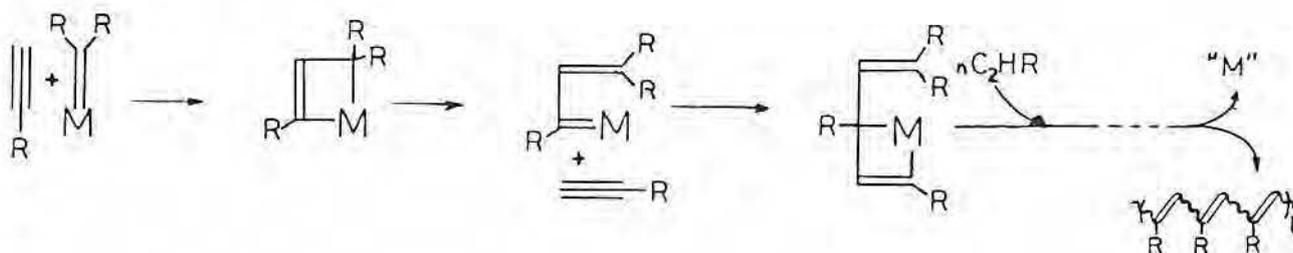
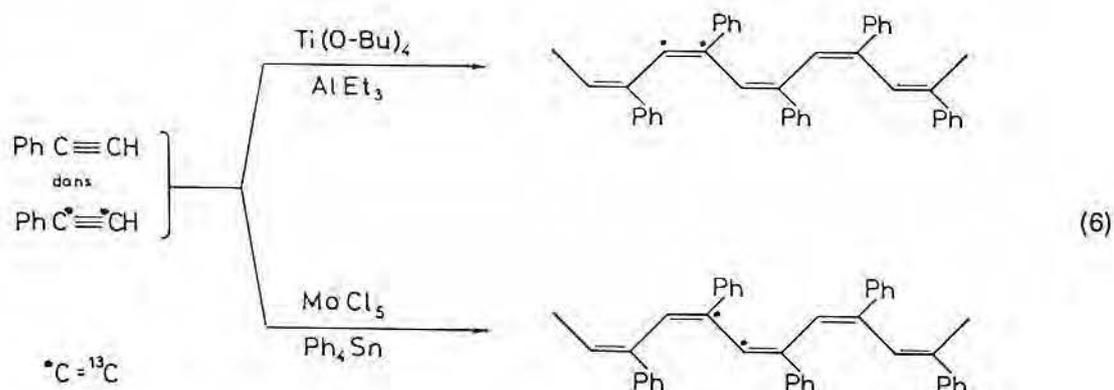


Schéma 20

Ce mécanisme est supporté par l'isolement d'intermédiaires métallacycliques par Geoffroy^{43,48}. L'intervention de différents mécanismes lors de la polymérisation du phénylacétylène catalysée par des systèmes de méthanèse ou par des systèmes Ziegler-Natta a été montrée par Katz⁴⁹ (éq. 6) :

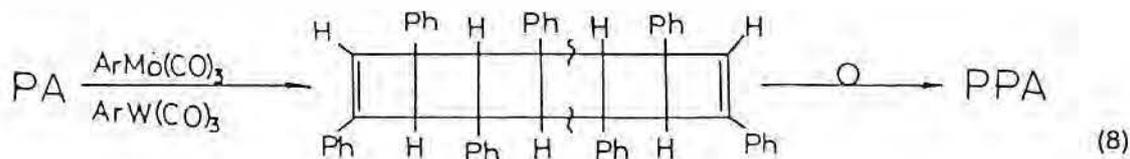


Enfin, la polymérisation du cyclopentène par ouverture de cycle (éq. 7), induite par l'addition de phénylacétylène suggère également la formation de complexes métal-alkylidènes :



4.1.3.3. Mécanisme par cycloaddition 2+2

En 1974, Farona^{30,31} a isolé un produit intermédiaire dans la polymérisation du phénylacétylène qui correspond à un enchaînement de cyclobutanes, 30 (éq. 8).



Ce produit résulterait d'une série de cycloadditions 2+2, qui deviennent permises selon les règles de Woodward-Hoffmann⁵⁰ en faisant intervenir le métal de transition (schéma 21).

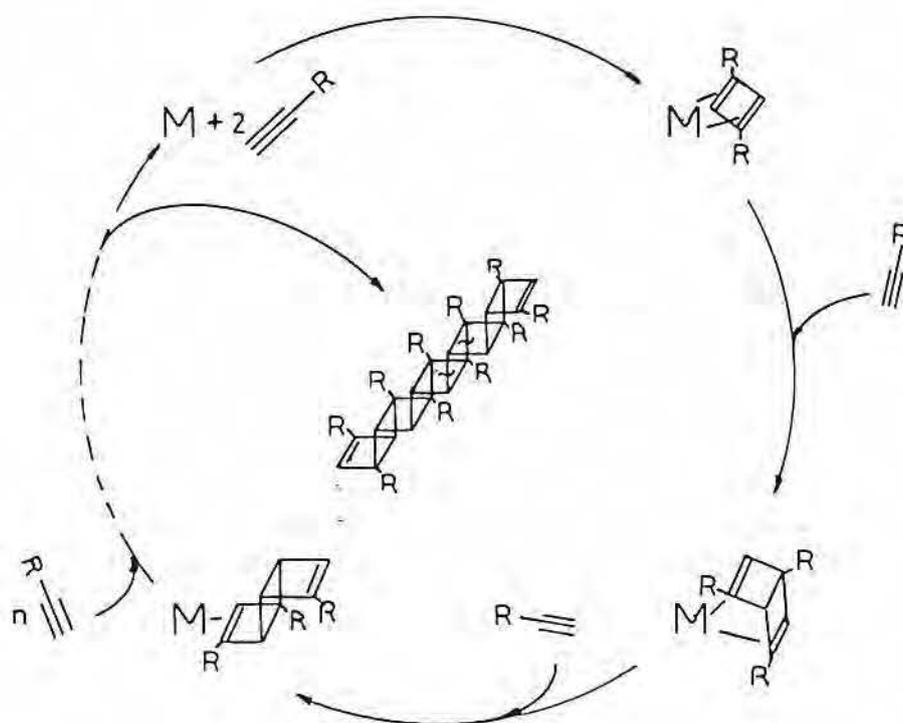


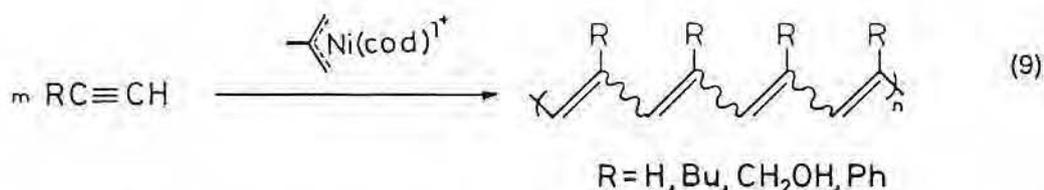
Schéma 21

Dans une série de publications, il a été montré que ces polymères évoluaient en présence de catalyseur vers le polyphénylacétylène^{30-32,34,35}. Cependant, dans des travaux récents⁴⁴, les intermédiaires cités n'ont pas pu être réobtenus.

L'observation d'une bonne réactivité des composés acétyléniques vis-à-vis des complexes allyle cationiques du nickel ainsi que les propriétés des produits obtenus nous ont conduit à l'étude approfondie de la réaction de polymérisation de certains de ces substrats.

4.2. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons étudié la polymérisation de plusieurs substrats acétyléniques au contact des complexes allyle cationiques du nickel 1 :



Cette réaction de polymérisation est générale. Des alcynes vrais avec des substituants très différents sont polymérisés avec des vitesses et des sélectivités déterminées par la nature de ces substituants.

Dans le cas du phénylacétylène la réaction est rapide et produit un très faible taux d'oligomères. Les polymères obtenus sont facilement isolés et traités. Nous nous sommes intéressés essentiellement à la polymérisation du phénylacétylène, substrat acétylénique qui comporte un noyau aromatique, susceptible de servir de "relais électronique", et qui conduit à des polymères présentant des propriétés attrayantes.

4.2.1. Cinétique de polymérisation

Le phénylacétylène est rapidement polymérisé au contact des complexes allyle cationiques du nickel. La mesure de la consommation du phénylacétylène en fonction du temps (figure 23) permet d'établir la cinétique de la réaction.

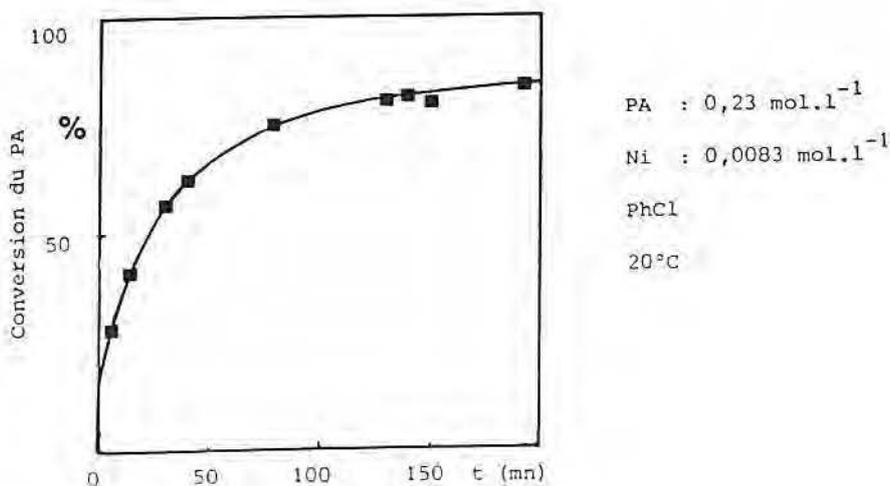


Figure 23. Cinétique de polymérisation du phénylacétylène amorcée par les complexes allyle cationiques du nickel, 1.

Les courbes cinétiques peuvent dans ce cas être exprimées de façon classique : concentration de phénylacétylène, $[PA]$, ou conversion, $1 - [PA]/[PA]_0$ en fonction du temps, mais aussi en fonction du nombre de molécules de substrat converties par atome de métal. Cette "longueur équivalente de chaîne", n , correspond à la notion de nombre de rotation et est en relation avec le degré moyen de polymérisation en nombre (DP). En effet le rapport n/DP représente le nombre de chaînes produites par atome métallique.

En se référant aux propriétés des complexes de nickel déjà exploitées en réactions d'oligomérisation des alcènes, nous pouvons proposer le modèle décrit dans le schéma 22 pour la réaction de polymérisation du phénylacétylène.

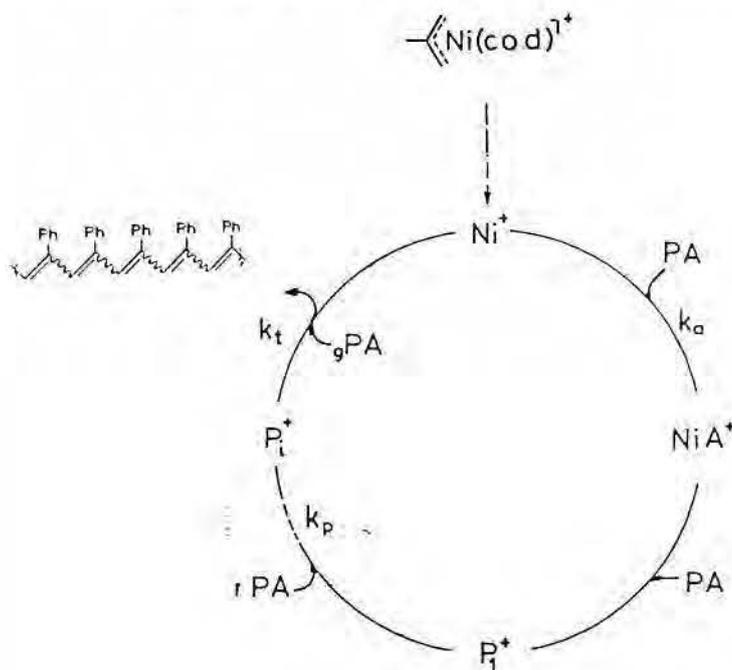


Schéma 22

Les mécanismes élémentaires d'un tel modèle sont mis en équations de la manière suivante :

Mécanisme	Equation Chimique	Equation Cinétique
Amorçage	$Ni^+ + PA \longrightarrow NiA^+$	$v_a = k_a [Ni^+] [PA]$ (10)
Propagation	$NiA^+ + PA \longrightarrow P_1^+$ $P_1^+ + PA \longrightarrow P_2^+$. $P_{i-1}^+ + PA \longrightarrow P_i^+$	$v_p = k_p [P_i^+] [PA]$ (11)
Terminaison (l'un des modes de)	$P_i^+ \longrightarrow P_i + Ni^+$	$v_t = k_t [P_i^+]$ (12)

La résolution du système d'équations ainsi constitué est facilitée en admettant qu'un *état quasi-stationnaire* est atteint. La vitesse d'amorçage est alors égale à la vitesse de terminaison :

$$v_a = v_t \quad (13)$$

d'où, par l'emploi des équations 10 et 12 :

$$k_a[\text{Ni}^+][\text{PA}] = k_t[\text{P}_i^+] \quad (14)$$

Le nombre d'unités en propagation, $[\text{P}_i^+]$, est déterminé par :

$$[\text{P}_i^+] = \{k_a/k_t\} [\text{Ni}^+][\text{PA}] \quad (15)$$

La vitesse de polymérisation, éq.11, peut alors être calculée comme étant :

$$v_p = \{k_p k_a/k_t\} [\text{Ni}^+][\text{PA}]^2 \quad (16)$$

Ce qui est, par définition, l'expression différentielle de la consommation de monomère :

$$v_p = -d[\text{PA}]/dt = \{k_p k_a/k_t\} [\text{Ni}^+][\text{PA}]^2 \quad (17)$$

résolue par intégration entre les limites $[\text{PA}] = [\text{PA}]_0$ et $[\text{PA}]$ respectivement pour $t = 0$ et t :

$$-\int_{[\text{PA}]_0}^{[\text{PA}]} \frac{d[\text{PA}]}{[\text{PA}]^2} = \{k_p k_a/k_t\} [\text{Ni}^+] \int_0^t dt \quad (18)$$

La concentration en monomère, selon ce modèle cinétique, est donc :

$$1/[\text{PA}] - 1/[\text{PA}]_0 = \{k_p k_a/k_t\} [\text{Ni}^+] t \quad (19)$$

L'équation 19, première expression mathématique du modèle cinétique développé, peut être comparée aux résultats expérimentaux.

La figure 24 présente la variation de $[PA]$, $\ln [PA]$ et $1/[PA]$ en fonction du temps.

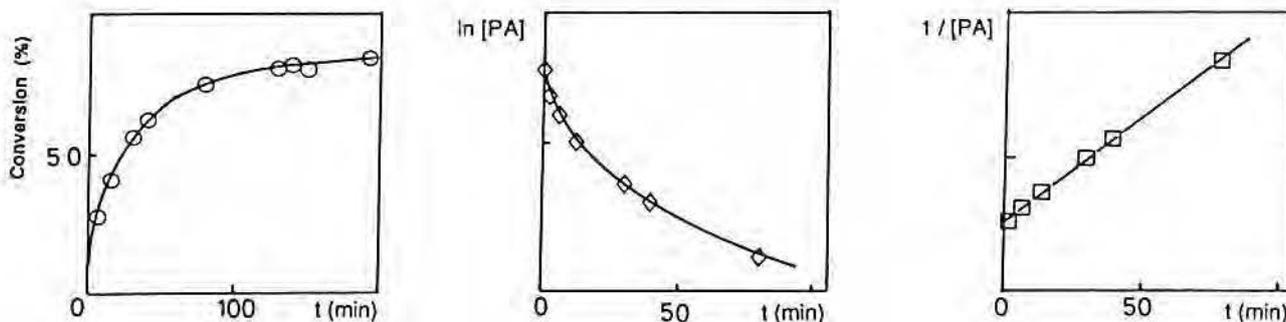


Figure 24. Evaluation expérimentale du modèle cinétique pour la polymérisation du phénylacétylène.

La valeur $1/[PA]$ dépend linéairement du temps, sauf aux fortes conversions où l'on observe un phénomène très marqué de désactivation.

Les courbes cinétiques des réactions mises en œuvre dans différents solvants sont présentées dans la figure 25.

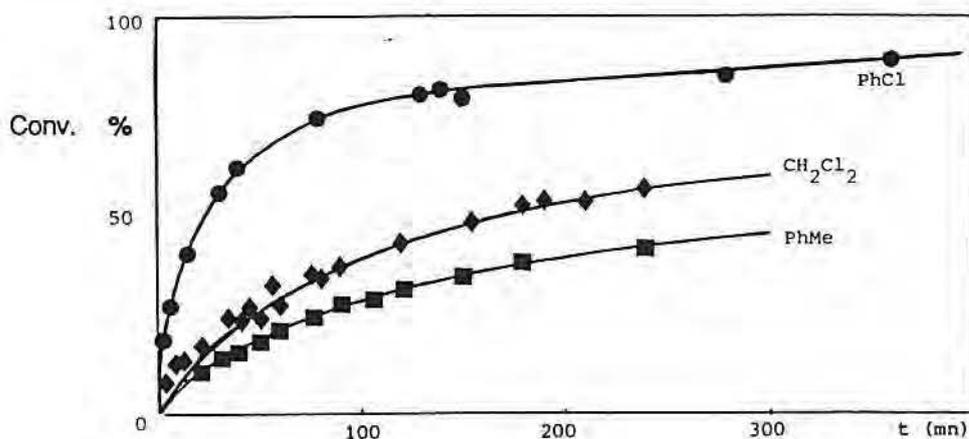


Figure 25. Effet de solvant sur la cinétique de polymérisation du phénylacétylène.

Ces courbes indiquent un effet de solvant important sur la vitesse de polymérisation, qui ne peut être uniquement lié à la constante diélectrique du milieu ($\epsilon_{PhCl} = 10,65$, $\epsilon_{CH_2Cl_2} = 9,08$, $\epsilon_{PhMe} = 2,38$).

La réaction de polymérisation est plus rapide dans le chlorobenzène, bien que dans le cas du toluène ce soit la faible solubilité du précurseur catalytique qui entraîne la limitation de la vitesse de polymérisation.

L'équation 19 correspond à une vitesse de polymérisation d'ordre 2 en phénylacétylène, ce qui est vérifié. Elle indique aussi une dépendance directe de la concentration en nickel, $[\text{Ni}^+]$, dans le milieu. Ceci peut être testé par l'effet du rapport $k_{ap}/[\text{Ni}^+]_0$, où $k_{ap} = (k_p k_a / k_t) [\text{Ni}^+]$. Les résultats associés à ces divers rapports sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11. Données de la cinétique de polymérisation du phénylacétylène amorcée par les composés du type 1.

Essai (n°)	Solvant	Concentrations		$k_{ap} \cdot 100$ ($\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{ap}/[\text{Ni}]_0$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
		$[\text{Ni}]_0$ ($\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$)	$[\text{PA}]$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)		
24	CH_2Cl_2	7,77	0,075	7,77	10,0
25	CH_2Cl_2	6,58	0,105	6,80	10,3
26	CH_2Cl_2	2,87	0,132	2,99	10,4
27	PhMe	8,50	0,364	9,60	1,13
28	PhMe	13,8	0,423	9,52	0,69
29	PhCl	3,34	0,288	5,29	15,8
30	PhCl	8,27	0,230	1,56	18,9

Le rapport $k_{ap}/[\text{Ni}^+]_0$ est strictement constant pour les réactions réalisées dans le dichlorométhane et varie peu pour celles qui utilisent du chlorobenzène, ce qui démontre la validité du modèle.

Dans le toluène, le modèle n'est plus valable car la quantité de précurseur est très différente de la quantité de nickel actif. Cette différence de comportement s'explique par la faible solubilité du complexe dans ce solvant.

De plus, l'observation d'une augmentation de la longueur équivalente de chaîne, n , dans les solvants aromatiques, tendance retrouvée dans la masse molaire des produits fait penser à l'absence de mécanisme de terminaison. L'hypothèse d'un polyphénylacétylène polymère vivant, contenant un atome de nickel en extrémité de chaîne a été évaluée en cinétique (figure 26).

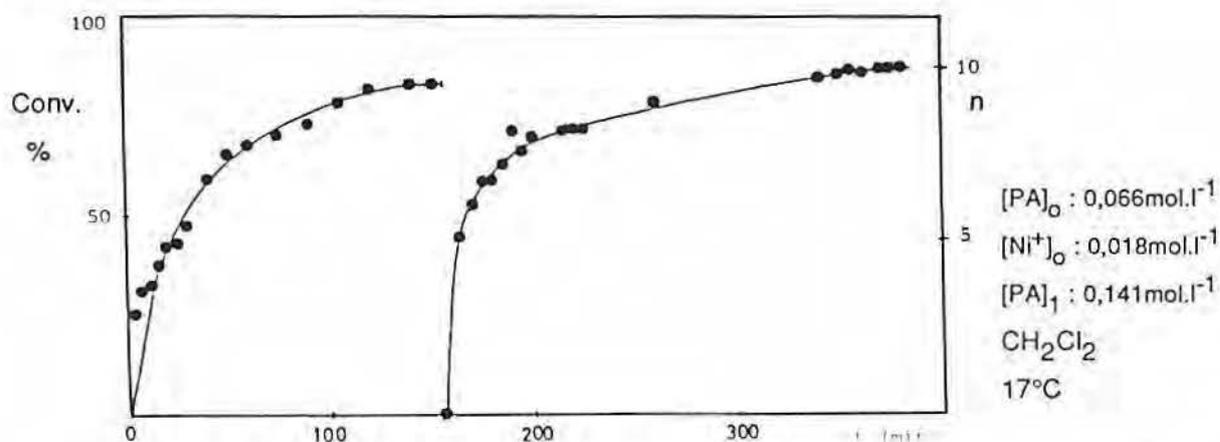


Figure 26. Effet d'une nouvelle addition de substrat lors de la polymérisation du phénylacétylène.

La prépolymérisation ($n=3$), suivie d'une nouvelle injection de substrat montre que l'activité subsiste après la première consommation de phénylacétylène.

La vérification complète de l'hypothèse implique la détermination de la relation entre n et \bar{DP} . Nos résultats préliminaires montrent une augmentation des deux quantités au cours des premiers moments de polymérisation. Pour des temps de réaction élevés, des valeurs de \bar{DP} supérieures à $5n$ ont pu être déterminées, ce qui nous oblige à écarter l'hypothèse d'un simple polymère vivant et à opter plutôt pour un phénomène de désactivation après la formation de la première chaîne de polyphénylacétylène.

Jusqu'ici nous avons montré que l'équation 19 traduit la cinétique de polymérisation du phénylacétylène, sauf en ce qui concerne la désactivation du système.

Le fait que la polymérisation se fasse efficacement en début de réaction et que le système devienne nettement moins actif après la formation de la première chaîne, suggère une réaction de disparition des espèces actives à la fin du cycle catalytique (schéma 23).

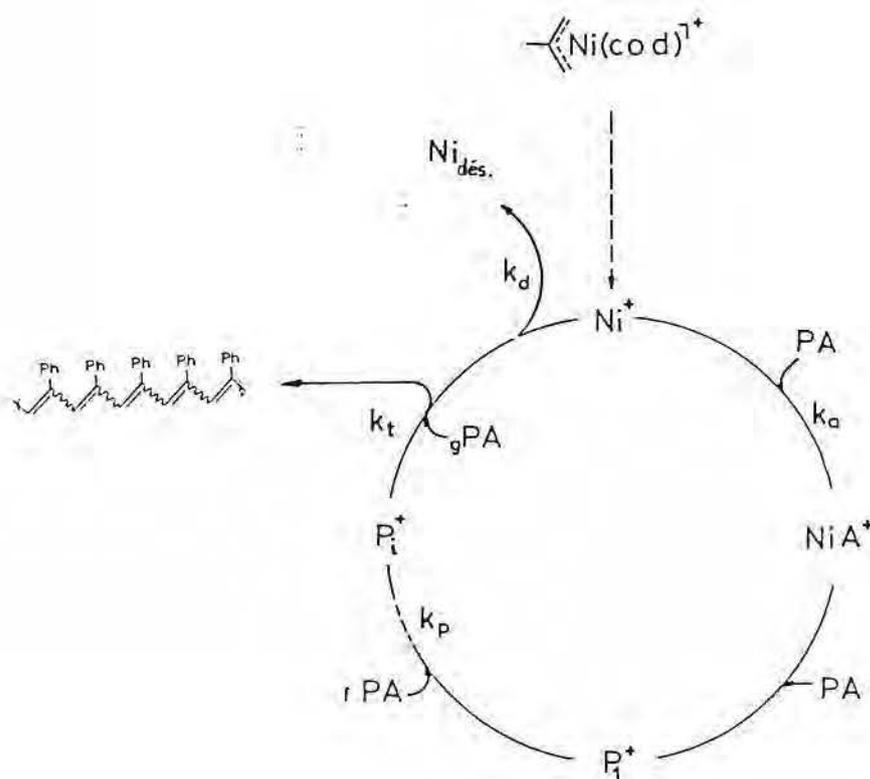
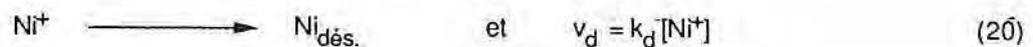


Schéma 23

Bien que nous n'ayons pas d'information mécanistique sur le processus de désactivation, celui-ci pourrait se traduire par :



Si nous supposons que la réaction est une désactivation du premier ordre, la vitesse de désactivation du système est :

$$-d[\text{Ni}^+]/dt = k_d[\text{Ni}^+] \quad (21)$$

équation qui peut être intégrée entre $[\text{Ni}^+] = [\text{Ni}^+]_0$ et $[\text{Ni}^+]$ pour $t=0$ et t respectivement :

$$-\int_{[\text{Ni}^+]_0}^{[\text{Ni}^+]} d[\text{Ni}^+]/[\text{Ni}^+] = k_d \int_0^t dt \quad (22)$$

d'où nous obtenons :

$$[\text{Ni}^+] = [\text{Ni}^+]_0 e^{-k_d t} \quad (23)$$

En rapportant dans l'équation 17, on obtient :

$$-d[\text{PA}]/dt = \{k_p k_a / k_t\} [\text{Ni}^+]_0 e^{-k_d t} \quad (24)$$

qui est facilement intégrée :

$$-\int_{[\text{PA}]_0}^{[\text{PA}]} d[\text{PA}]/[\text{PA}]^2 = \{k_p k_a / k_t\} [\text{Ni}^+]_0 \int_0^t e^{-k_d t} dt \quad (25)$$

ce qui conduit à l'expression :

$$1/[\text{PA}] - 1/[\text{PA}]_0 = \{k_p k_a / k_t k_d\} [\text{Ni}^+]_0 (1 - e^{-k_d t}) \quad (26)$$

L'équation 26 décrit la désactivation du catalyseur, ce qui est simulé dans la figure 27.

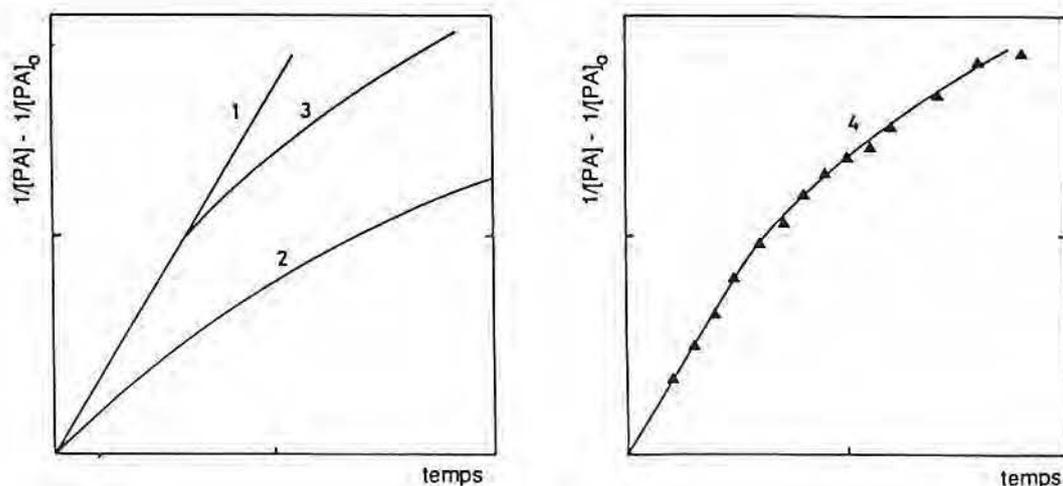


Figure 27. Courbes cinétiques simulées de la polymérisation désactivée. Comparaison entre les modèles cinétiques des réactions : (1) sans désactivation, (2) désactivé, (3) avec désactivation après la formation de la première chaîne de polymère (4) courbe expérimentale.

La forme des courbes expérimentales indique que les équations de désactivation après formation de la première chaîne sont correctes, sans que pour autant nous puissions être affirmatifs sur l'ordre de la réaction de désactivation.

4.2.2. Effets des paramètres réactionnels

La polymérisation du phénylacétylène amorcée par les complexes allyle cationiques du nickel s'est avérée sensible à plusieurs paramètres réactionnels. Ceux-ci ont des effets sur la cinétique de polymérisation et sur la structure des matériaux obtenus.

4.2.2.1. Temps de réaction

Nous avons constaté que le phénylacétylène est transformé essentiellement pendant la première heure de réaction (cf.4.2.1). Le tableau 12 montre l'effet du temps de réaction sur la conversion totale et la masse molaire des produits.

Tableau 12. Effet du temps de réaction sur la polymérisation du phénylacétylène.

Essai (n°)	temps (heures)	Temp. (°C)	[PA] (mol.l ⁻¹)	[Ni] (mmol.l ⁻¹)	[PA]/[Ni]	Conv. (%)	n	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
31	1	23	2,4	6,6	363	18	99	800	4,5
32	6	22	2,4	7,2	338	22	73	1600	2,5
33	14	23	2,4	7,5	319	24	78	-	-
34	3	20	1,8	7,4	237	23	55	2400	2,4
35	24	20	1,6	7,2	222	65	65	2000	2,6
36	48	20	1,5	7,0	215	68	68	1800	2,3

L'augmentation de masse molaire dans le dichlorométhane, présentée figure 28, est encore un effet du temps de réaction, alors que la faible diminution dans le chlorobenzène est attribuée à la formation à haute conversion de produits plus légers.

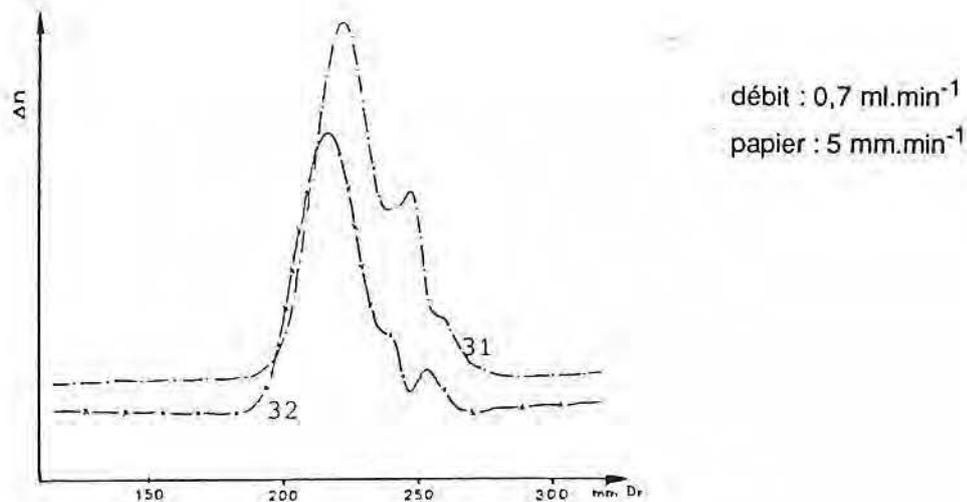


Figure 28. Effet du temps de réaction sur la masse molaire des polyphénylacétylènes. Chromatogrammes : - - - - - essai 31(1h) et -x-x-x-x- essai 32(6h).

4.2.2.2. Concentrations

La diminution de la concentration en phénylacétylène ou en complexe de nickel (tableau 13) a des effets importants sur la conversion et sur la masse molaire des produits.

Tableau 13. Effet des concentrations en monomère et en catalyseur sur la polymérisation du phénylacétylène.

Essai (n°)	temps (heures)	Temp. (°C)	[PA] (mol.l ⁻¹)	[Ni] (mmol.l ⁻¹)	[PA]/[Ni]	Conv. (%)	n	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
31	1	23	2,4	6,6	363	18	99	800	4,5
37	3	23	3,5	1,2	299	15	45	-	-
38	3	22	1,6	4,6	343	17	59	1485	8,0
39	3	23	2,4	3,9	616	16	99	1425	4,0
40	3	22	2,3	1,2	192	27	52	-	-
41	3	20	0,44	8,4	52	48	25	1300	3,7
34	3	20	1,8	7,4	237	23	55	2400	2,4
36	48	20	1,5	7,0	215	31	68	1800	2,3

La constatation la plus importante est la relation directe entre la conversion et le rapport nickel/phénylacétylène, surtout à des valeurs proches de la valeur du degré de polymérisation. Une fois de plus, ceci laisse penser que la production de la première chaîne par chaque atome métallique est beaucoup plus facile que la continuation du cycle catalytique : on atteint la même conclusion qu'au paragraphe 4.2.1.

4.2.2.3. Température

Une diminution de la température de réaction entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation, ainsi qu'une légère augmentation de la masse molaire des produits (tableau 14).

Tableau 14. Effet de la température sur la polymérisation du phénylacétylène.

Essai (n°)	temps (heures)	Temp. (°C)	[PA] (mol.l ⁻¹)	[Ni] (mmol.l ⁻¹)	[PA]/[Ni]	Conv. (%)	n	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
31	1	23	2,4	6,6	363	18	99	800	4,5
42	3	-44±3	2,5	6,4	391	13	49	1200	3,3
43	3	28	1,5	4,3	350	28	98	1500	2,6
44	3	120±3	1,5	6,8	216	70	151	700	3,0
45	3	30±5	1,5	8,4	181	37	67	4150	2,7
46	3	110±1	1,5	8,2	180	64	114	940	1,9
47	3	-24±2	0,68	7,4	92	23	21	2000	2,6
41	3	20	0,44	8,4	52	48	25	1300	3,7

L'effet sur les masses molaires est dû, majoritairement, à la diminution de la quantité d'oligomères à basse température (figure 29). Ces oligomères sont toujours formés parallèlement à la réaction de polymérisation, mais peuvent aussi avoir une origine thermique ¹².

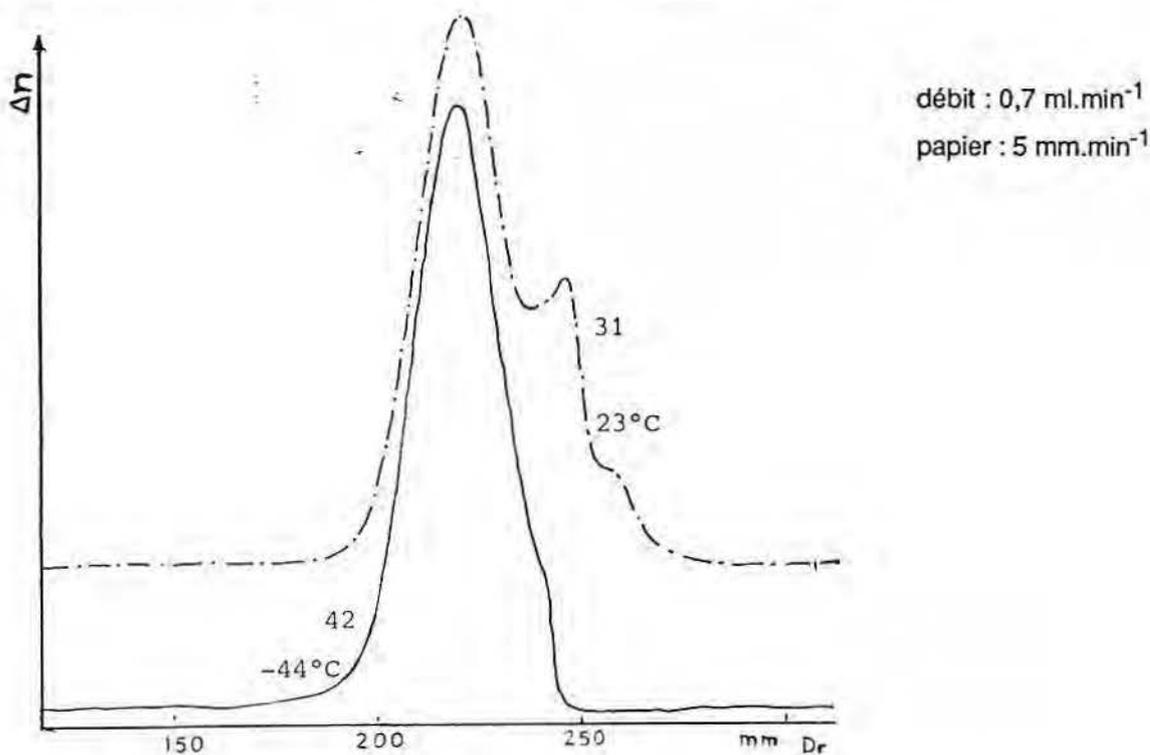


Figure 29. Chromatogrammes montrant les effets de la température sur les masses molaires des polyphénylacétylènes : ----- essai 42 (-44°C) et essai 31(23°C).

4.2.3. Effets de la composition du système catalytique

4.2.3.1. Solvants

La nature du solvant utilisé en réaction de polymérisation joue un rôle essentiel sur les performances du système catalytique (tableau 15).

Tableau 15. Effet de la nature des solvants sur la polymérisation du phénylacétylène.

Essai (n°)	Solvant	temps (heures)	Temp. (°C)	[PA] (mol.l ⁻¹)	[Ni] (mmol.l ⁻¹)	[PA]/[Ni]	Conv. (%)	n	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
31	CH ₂ Cl ₂	1	23	2,4	6,6	363	18	99	800	4,5
48	CH ₂ Cl ₂	3	23	9,3	20,0	435	>99	430	380 (610) ^a	1,5
43	PhMe	3	28	1,5	4,3	350	28	98	1500	2,6
49	MeCN	3	26	1,9	6,8	273	26	71	1300*	2,1
50	MeOH	3	26	2,1	5,8	359	12	43	2400*	1,9
51	PhCl	3	20	1,8	7,4	237	23	55	2400	2,9

*quantités importantes d'oligomères
a. détermination par VPO

La polymérisation peut être réalisée sans solvant. Dans ce cas, la vitesse de polymérisation est extrêmement élevée, mais les produits ne sont que des oligomères (DP=5, par GPC et SM). La conversion est complète en une demi-heure.

On remarquera plus particulièrement que :

- le système catalytique, bien que constitué par un complexe cationique, est efficace dans des solvants aussi différents que le toluène et le méthanol ;
- l'ordre de réactivité, déterminé par la vitesse de polymérisation, la conversion totale et la masse molaire des produits est : PhCl > PhMe > CH₂Cl₂ >> MeCN > MeOH (figure 30).

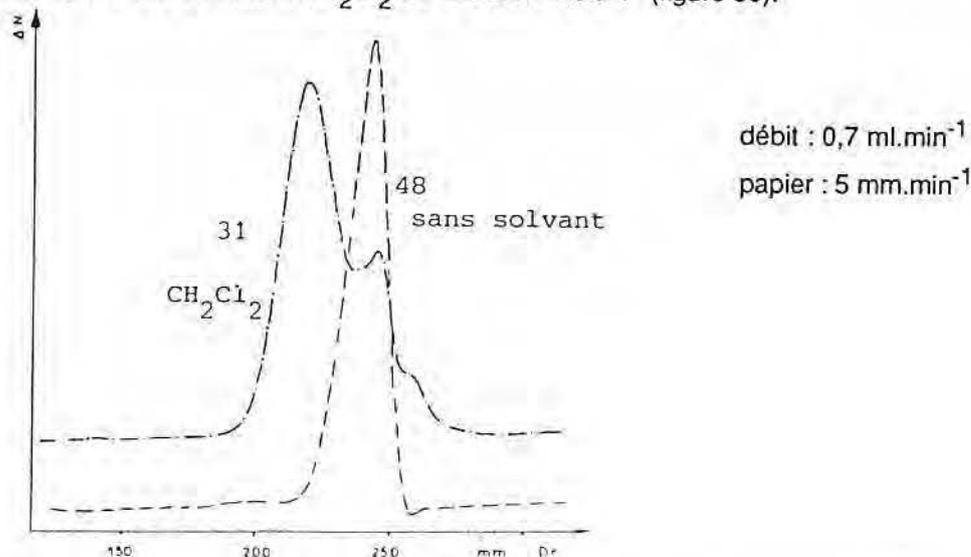


Figure 30. Chromatogrammes montrant l'effet du solvant sur la masse molaire des polyphénylacétylènes : - - - - - essai 31 (CH₂Cl₂) et - - - - - essai 48 (sans solvant).

4.2.3.2. Structure du précurseur

La structure du précurseur catalytique détermine les caractéristiques du polyphénylacétylène obtenu, comme le montre le tableau 16.

Tableau 16. Influence de la structure du précurseur catalytique sur la polymérisation du phénylacétylène.

Essai (n°)	Précurseur	temps (h.)	Temp. (°C)	[PA] (mol.l ⁻¹)	[Ni] (mmol.l ⁻¹)	[PA]/[Ni]	Conv. (%)	n	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
48	MeAllyl cod PF ₆	3	23	9,3	20,0	435	>99	430	380(610)	1,5
52	PhAllyl cod PF ₆	3	23	10,4	19,0	560	26	147	990	6,6
43	MeAllyl cod PF ₆	3	28	1,5	4,3	350	28	98	1500	2,6
53	MeAllyl cod BF ₄	3	26	1,8	7,3	252	18	45	3200	2,4
54	MeAllyl (THF) ₂ PF ₆	3	26	1,9	6,1	317	21	67	910	3,4

Sans que les effets observés puissent être complètement expliqués, il apparaît que :

- dans la polymérisation en masse (sans solvant), le substituant allylique influe sur la masse du polyphénylacétylène. Ceci peut être lié au processus de propagation mais peut être dû, aussi, à une diminution de la vitesse de la réaction : la polymérisation du phénylacétylène en masse reste très difficile à maîtriser en raison de la grande vitesse de la réaction et de son exothermicité.
- l'anion BF₄⁻ conduit à des polymères de masses molaires sensiblement plus élevées que celles obtenues avec l'anion PF₆⁻. Cet effet peut être relié à l'activité intrinsèque du complexe et aux effets de solubilité dans le milieu.
- le ligand cyclooctadiène-1,5 joue un rôle important, comme il a été observé dans d'autres réactions catalytiques (cf. 2.1.2.2.). Avec le ligand THF on observe une conversion et des masses molaires plus faibles que celles obtenues avec les complexes comportant le ligand cyclooctadiène-1,5.

4.2.3.3. Agents extérieurs

Des agents extérieurs au système, tels que les radiations UV et les ultrasons augmentent la conversion du phénylacétylène, comme l'indique le tableau 17.

Tableau 17. Effet d'agents extérieurs sur la polymérisation du phénylacétylène.

Essai (n°)	Agent Extérieur	temps (heures)	Temp. (°C)	[PA] (mol.l ⁻¹)	[Ni] (mmol.l ⁻¹)	[PA]/[Ni]	Conv. (%)	n	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
43		3	28	1,5	4,3	350	28	98	1500	2,6
55	Ultrason	3	25	1,8	6,8	265	41	109	1260	2,5
56	UV	3	25	1,8	7,3	244	45	110	3590	2,5

Il faut également remarquer l'augmentation des masses molaires sous irradiation UV.

4.2.3.4. Ligands Ancillaires

L'addition de phosphines au milieu réactionnel a pour effet de diminuer fortement la masse molaire des produits (tableau 18), proportionnellement au rapport P/Ni.

Tableau 18. Effet des phosphines sur la polymérisation du phénylacétylène.

Essai (n°)	Additif	temps (heures)	Temp. (°C)	[PA] (mol.l ⁻¹)	[Ni] (mmol.l ⁻¹)	[PA]/[Ni]	Conv. (%)	n	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
43	-	3	28	1,5	43	350	28	98	1500	2,6
57	1 PBU ₃	5	23	2,4	6,3	372	13	48	920	3,5
58	2PBU ₃	3	23	2,4	5,9	402	11	44	430	3,5
59	1 PPh ₃	3	27	1,7	7,6	229	59	135	1040	2,1

La même tendance (obtention de chaînes de plus faible longueur) a été observée dans la polymérisation du butadiène amorcée par les complexes 1 en présence de ligands phosphines⁵¹.

Il est intéressant de remarquer que la masse molaire diminue d'autant plus que le rapport PR₃/Ni augmente (figure 31).

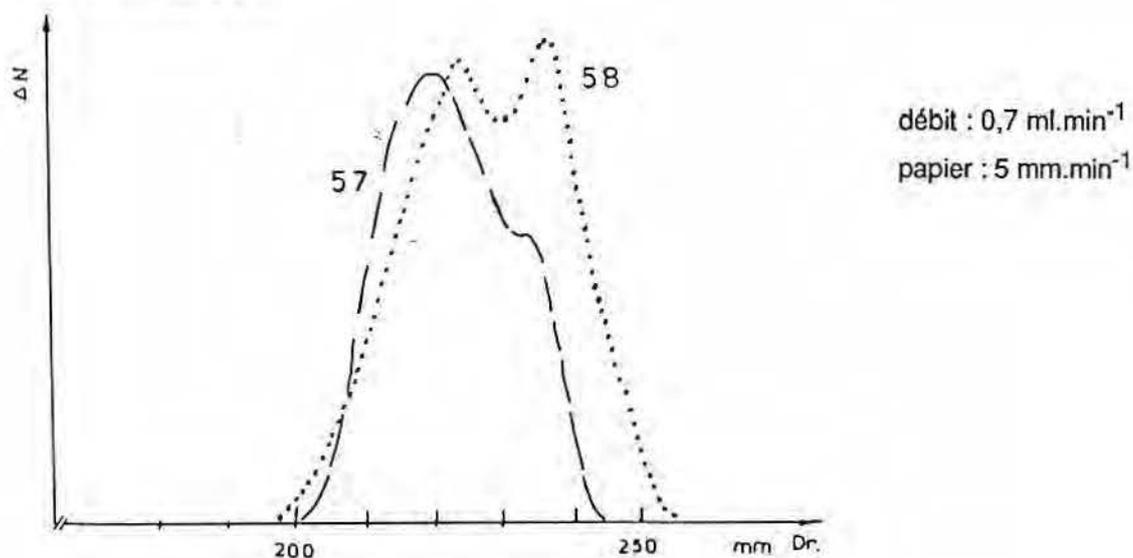


Figure 31. Chromatogrammes montrant l'effet des ligands ancillaires sur la masse molaire des polyphénylacétylènes : ----- essai 57 (1PBU₃) et essai 58 (2PBU₃).

En ce qui concerne la vitesse de polymérisation, l'effet varie selon le solvant : une diminution est observée dans le dichlorométhane, mais dans le toluène nous constatons une nette augmentation. En réalité, dans le second cas, la phosphine facilite la solubilisation du précurseur catalytique, entraînant donc l'augmentation de vitesse observée. Dans tous les cas, l'addition de phosphine conduit à une double distributions de masses (figure 31).

4.2.4. Structure des polyphénylacétylènes

Les polyphénylacétylènes sont constitués par des mélanges de séquences d'enchaînement des doubles liaisons C=C déjà signalées (cf. 4.1.2.).

Ces différents mélanges peuvent être mis en évidence par leurs propriétés spectroscopiques, physiques et électriques.

4.2.4.1. Caractéristiques spectroscopiques

4.2.4.1.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre d'infrarouge des polyphénylacétylènes (figure 32) est relativement simple et l'on peut remarquer sa ressemblance avec celui du polystyrène.

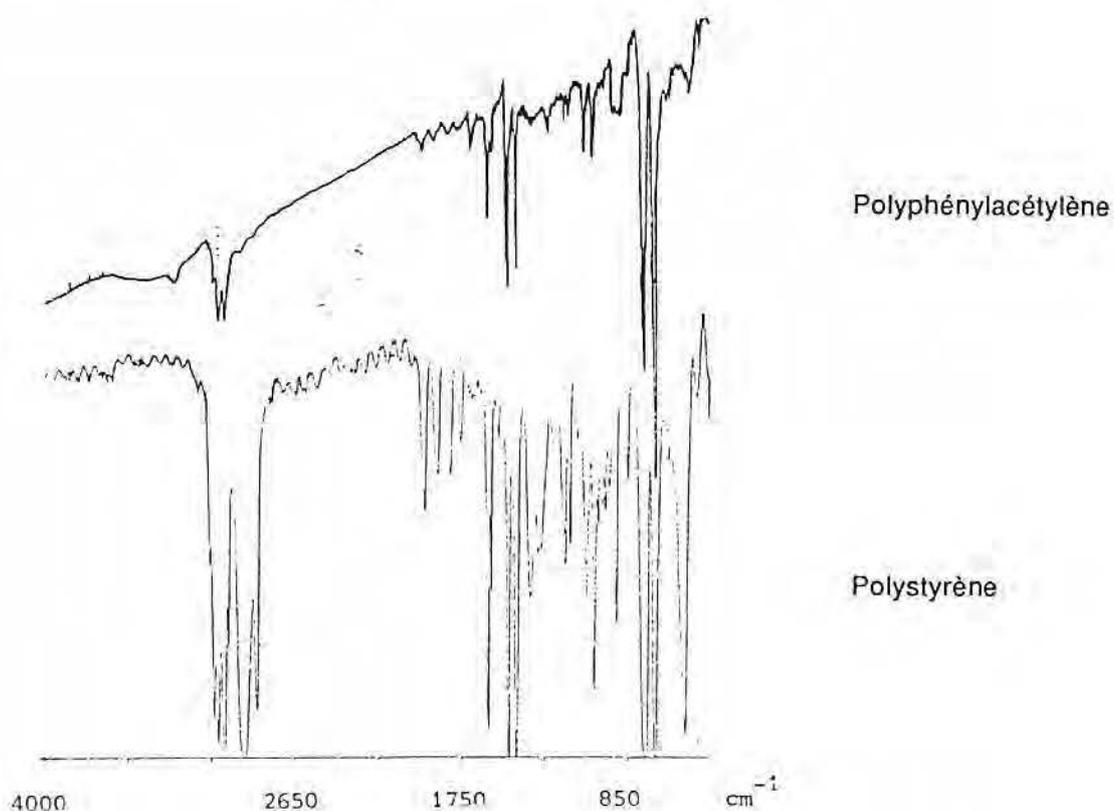


Figure 32. Spectre infrarouge du polyphénylacétylène et du polystyrène.

Ces spectres présentent les bandes caractéristiques des noyaux aromatiques monosubstitués ainsi que les vibrations dues à l'enchaînement de doubles liaisons conjuguées. L'attribution des bandes est présentée dans le tableau 19.

Tableau 19. Attribution des bandes du spectre IR du polyphénylacétylène (nombre d'onde en cm^{-1}).

ν (CH) :	3030-3050
ν ($\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$) :	2000 à 1600 (monosubstitué)
ν ($\text{C}=\text{C}_{\text{chaîne}}$) :	1596-1576
δ (CH_{arom}) :	1490-1443
β (CH) :	1070-1027
γ ($\text{CH}_{\text{chaîne}}$) :	756- 740
δ (cycle) :	695

La spectroscopie IR a été la technique la plus utilisée dans plusieurs laboratoires pour l'identification de la stéréochimie des polyènes conjugués ^{12,20,21,41}.

Les déformations CH hors-du-plan (γ CH), situées dans la région comprise entre 800 et 650cm^{-1} , sont sensibles à la stéréochimie des doubles liaisons dans la chaîne. La méthode classique de détermination du taux de produits *cis* dans les polyphénylacétylènes consiste à déterminer le rapport d'intensité d'absorption des bandes à 756 et 740cm^{-1} .

L'observation détaillée des spectres IR des polyphénylacétylènes montre que la région des déformations γ CH est plus complexe que les attributions faites auparavant. La figure 33 montre la simulation des bandes dans la région 800 à 650cm^{-1} , où nous voyons qu'il existe au moins 5 bandes importantes.

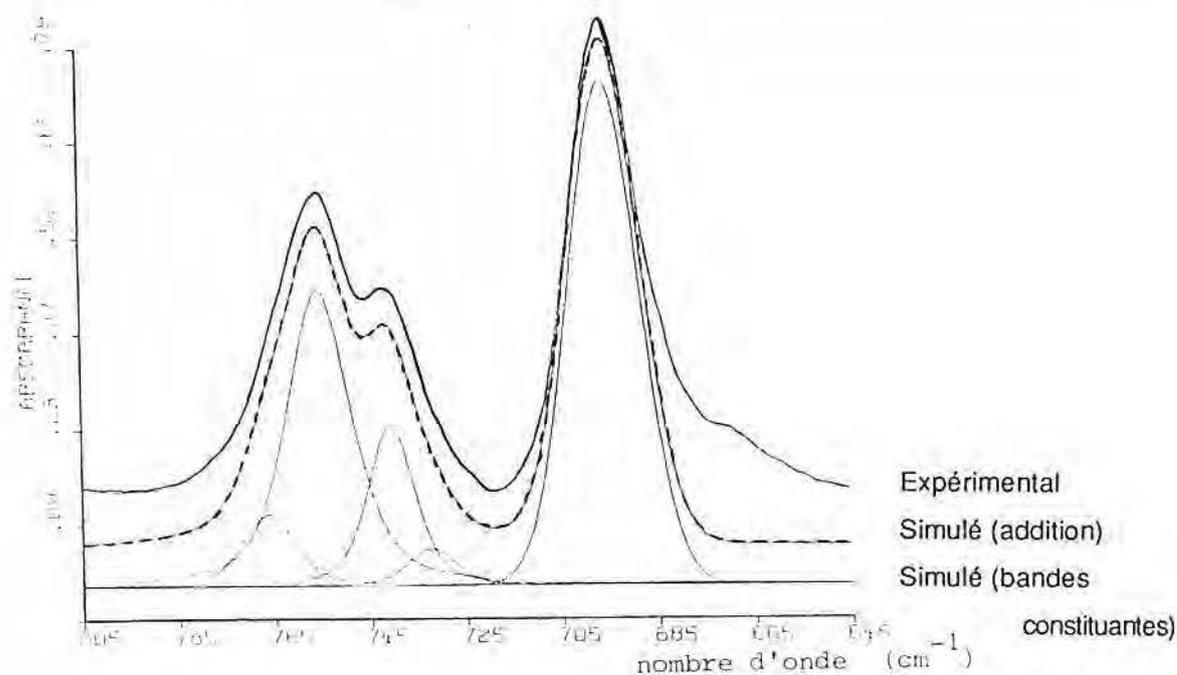


Figure 33. Spectre infrarouge à transformée de Fourier des polyphénylacétylènes : déconvolution des bandes dans la région 800 à 650cm^{-1} .

En présence d'oligomères la situation est beaucoup plus complexe, car nous identifions un minimum de 7 bandes dans cette région du spectre.

L'identification d'un plus grand nombre de bandes que celui considéré dans des travaux antérieurs remet en question la validité de la méthode de détermination du taux de produit *cis* dans les polyphénylacétylènes. Par déconvolution des bandes, nous avons pu déterminer les paramètres (hauteur, largeur et forme) des pics présentés dans la figure 33 et éprouver les différentes méthodes possibles d'évaluation de la fraction de produits *cis* :

- rapport entre les intensités des pics à 740 et 756 cm^{-1} , méthode classique de détermination du taux de produits *cis*¹², améliorée par la déconvolution des bandes. La corrélation faite avec le taux de produit *cis* déterminé en RMN ^1H (cf. 4.2.4.1.2.) est relativement bonne (figure 34), mais très sensible à des variations d'intensité de la bande à 756 cm^{-1} .
- rapport entre les intensités des pics à 740 et 695 cm^{-1} . La corrélation obtenue entre ce rapport et le taux de produits *cis*, déterminé en RMN ^1H est très bonne (figure 34), car les deux absorptions sont peu influencées par la variation des autres bandes existantes dans la région en question. Le choix de ces deux bandes respecte le principe de mesure d'une bande sensible aux unités *cis*, normée à une bande essentiellement invariable.

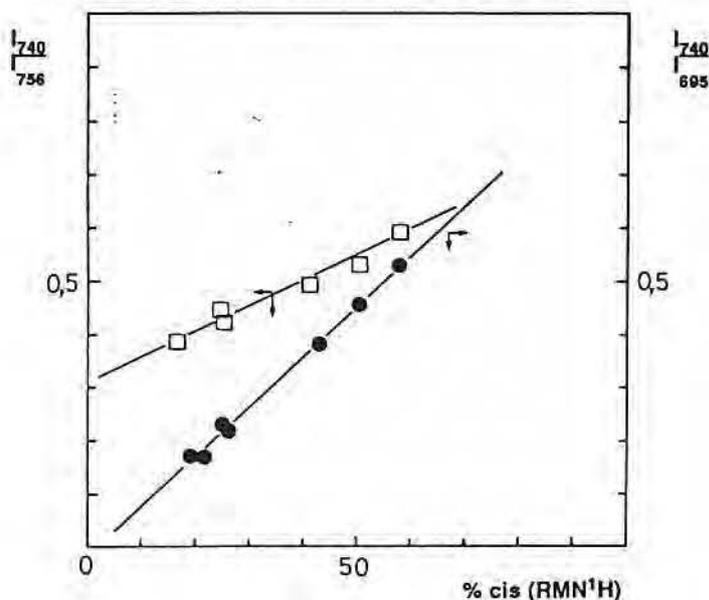


Figure 34. Comparaison entre les méthodes de détermination (par spectroscopies IR et RMN) du taux d'unités *cis* des polyphénylacétylènes préparés par action des complexes allyle cationiques du nickel.

- utilisation des surfaces des différents pics pour la détermination des mêmes rapports de pics. La surface des pics dépend fortement de leur caractère lorentzien ou gaussien. Cette détermination n'ayant pas été accomplie, l'utilisation de la méthode n'a pas pu être faite.

Cette étude nous amène à proposer une nouvelle méthode de détermination du taux de produits *cis*, fondée sur la mesure du rapport d'intensité des pics situés à 740 cm^{-1} et 695 cm^{-1} . La déconvolution des bandes dans la région 800 cm^{-1} à 650 cm^{-1} permet d'appliquer la méthode à des produits ayant un nombre d'unités *cis* $\geq 20\%$ avec une faible erreur, même en présence d'oligomères, alors que sans la déconvolution des bandes, la détermination était limitée à des taux d'unités *cis* très élevés ($>70\%$).

Effets des paramètres réactionnels

La connaissance des caractéristiques d'absorption IR des polyphénylacétylènes, du phénylacétylène et des oligomères cycliques (tels que le triphényl-1,3,4 benzène) rend cette technique particulièrement utile à la vérification des modifications structurales issues des variations des conditions de polymérisation.

Les effets qui ressortent de ces analyses sont :

- une légère augmentation du taux de produits *cis* à dilution croissante ;
- une dépendance directe du taux de produits *trans* avec la température (figure 35). A basse température le taux de produits *cis* peut aller jusqu'à 59%, alors qu'à haute température le polyphénylacétylène est essentiellement *trans* et accompagné de la formation de quantités considérables de trimères.

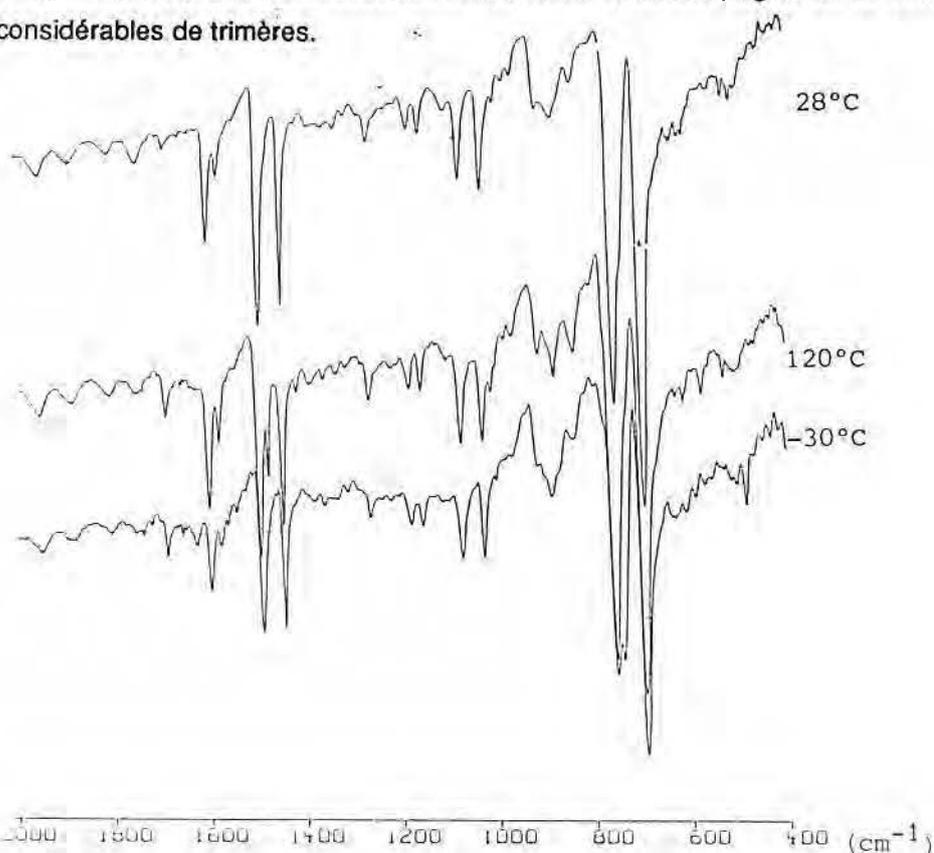


Figure 35. Spectres IR montrant les effets de la température sur la structure des polyphénylacétylènes.

- le solvant utilisé pour la polymérisation du phénylacétylène détermine essentiellement la quantité d'oligomères formés. Ces quantités sont faibles dans des *solvants peu coordinants* tels que le chlorobenzène, le dichlorométhane et le toluène, moyennes dans des *solvants coordinants* tels que l'acétonitrile et le méthanol, et très élevées en l'absence de solvant.
- l'effet de l'irradiation (UV) est surprenant autant par l'augmentation de la masse molaire des polymères (cf.4.2.4.) que par l'augmentation du taux d'unités *cis* (figure 36).

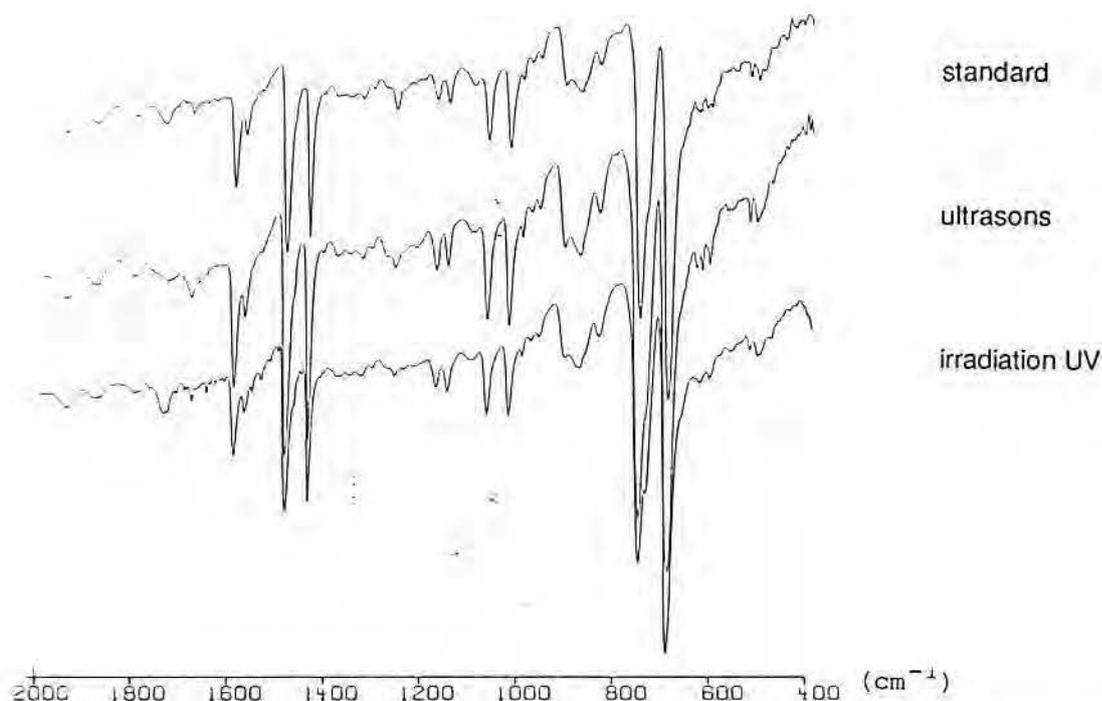


Figure 36. Spectres IR montrant l'effet d'irradiation sur la structure du polyphénylacétylène.

Isomérisation thermique du polyphénylacétylène

L'isomérisation thermique du polyphénylacétylène a été étudiée par Simionescu^{12,20,21}, qui indique que la transformation se passe entre 110°C et 130°C à l'état solide et vers 80°C en solution.

Nous avons étudié le comportement thermique des polyphénylacétylènes obtenus au contact des complexes allyle cationiques du nickel, 1, par spectroscopie IR-TF à température variable⁶⁵. La figure 37 montre l'évolution du spectre avec la température dans la région 800 cm^{-1} -650 cm^{-1} .

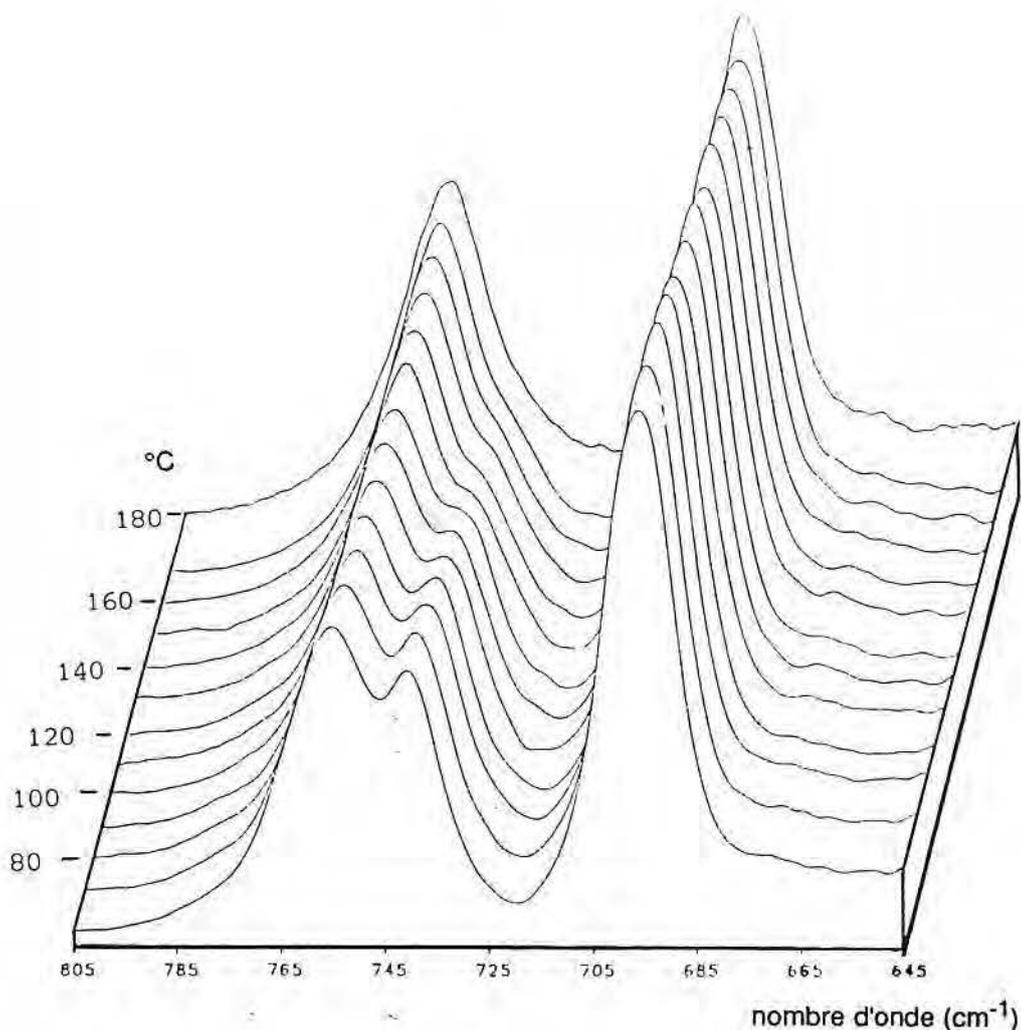


Figure 37. Spectres IR montrant l'isomérisation thermique du polyphénylacétylène.

Dans ces polymères, l'isomérisation thermique s'effectue à une vitesse importante à partir de 90°C et est complète à 150°C. La transformation est très rapide vers 120°C, domaine indiqué dans la bibliographie. L'observation continue de l'isomérisation du polyphénylacétylène en programmation linéaire de température, bien que fournissant des indications sur le domaine de températures pour lequel se produit l'isomérisation, ne permet pas de calculer les vitesses d'isomérisation et l'énergie d'activation du processus.

La détermination des caractéristiques de l'isomérisation des polyphénylacétylènes fait ressortir certaines observations :

- les chaînes conjuguées sont très sensibles à la température de traitement, à l'état solide et, plus encore, en solution. Il est vraisemblable que les travaux antérieurs concernant les structures des polyphénylacétylènes soient entachés d'erreur en raison des traitements des échantillons après isomérisation (séchage par exemple).
- bien que les bandes IR des polyphénylacétylènes soient présentes dans tout le domaine de températures étudié, il est fort possible qu'à partir de 200°C des phénomènes de cyclisation interne commencent à avoir lieu.

4.2.4.1.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN des polyphénylacétylènes est relativement pauvre en renseignements sur la structure des produits ^{12,33,34}. La nature des chaînes de doubles liaisons conjuguées et le caractère paramagnétique des matériaux expliquent ces phénomènes.

En RMN ¹H (figure 38) nous observons essentiellement deux massifs à δ 5.8 et δ 7ppm.

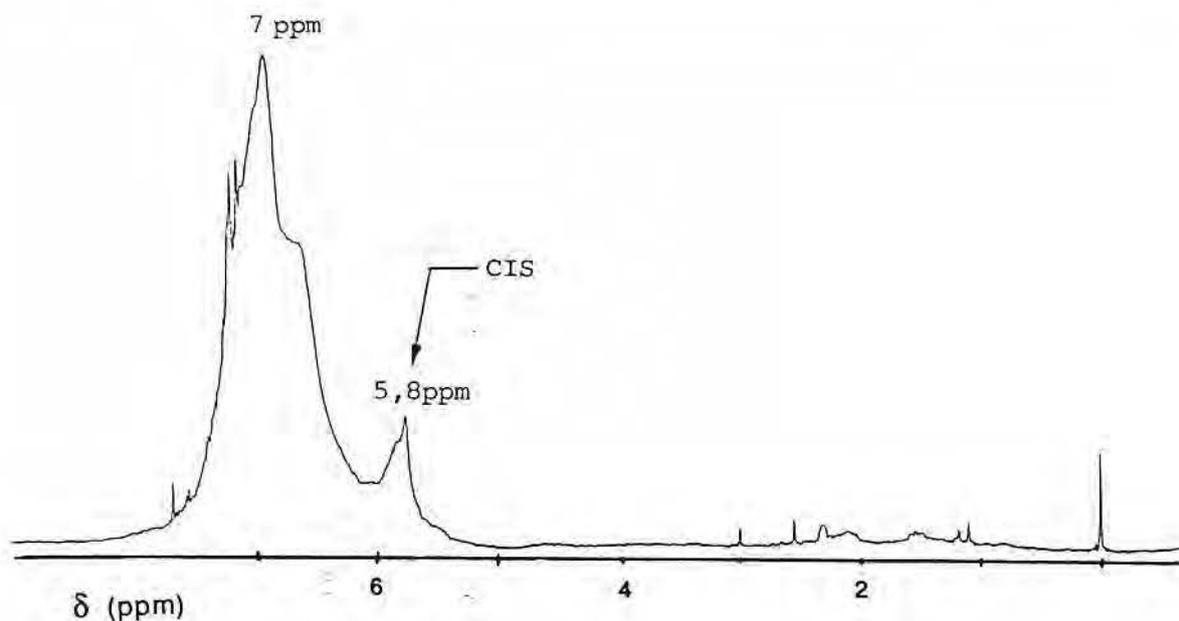


Figure 38. Spectre de RMN ¹H d'un polyphénylacétylène à fort taux d'unités *cis*.

Le fait que les protons des unités *cis* soient déplacés à champ plus fort (δ 5.8ppm) a été utilisé, par Simionescu et ses collaborateurs¹², pour la détermination du taux d'unités *cis* dans le polymère. Ce taux est donné par :

$$\%cis = \left(\frac{6A_{5,8}}{A_{\text{Totale}}} \right) 100 \quad (27)$$

où A_i est la surface de la bande de résonance i .

La figure 39 représente les spectres des polyphénylacétylènes obtenus dans des conditions réactionnelles différentes qui modulent ainsi le taux d'unités *cis*.

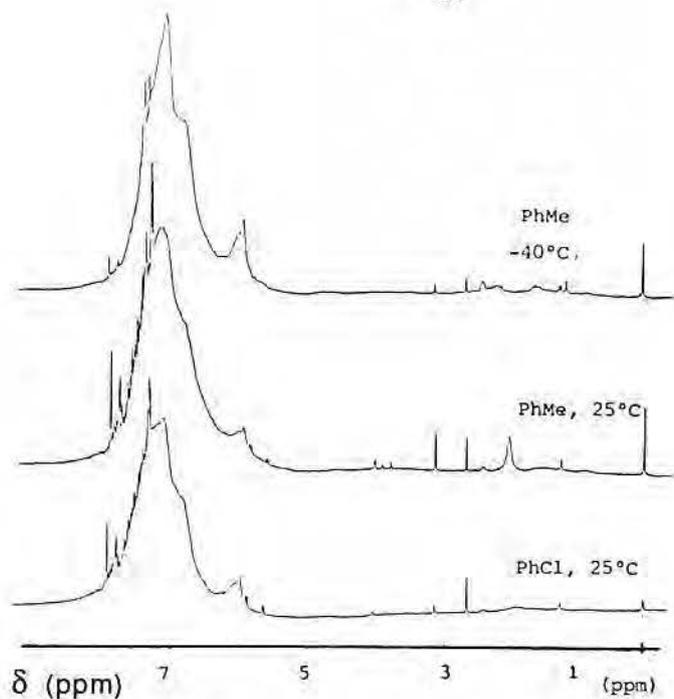


Figure 39. Spectres de RMN ^1H des polyphénylacétylènes obtenus dans plusieurs conditions réactionnelles (solvant, température).

La spectroscopie de RMN ^1H a été systématiquement utilisée pour le dosage du taux de produits *cis*, ainsi que pour le contrôle de la quantité d'oligomères présents. Le produit obtenu en absence de solvant, constitué par des oligomères avec un $\text{DP} = 5 \pm 1$, présente toute une série de bandes fines autour de $\delta 7.3$ ppm.

Les spectres de RMN ^{13}C donnent peu d'informations sur la structure des polyphénylacétylènes (figure 40). Les résonances observées sont d'attribution facile, mais les différentes structures ne peuvent pas être discernées.

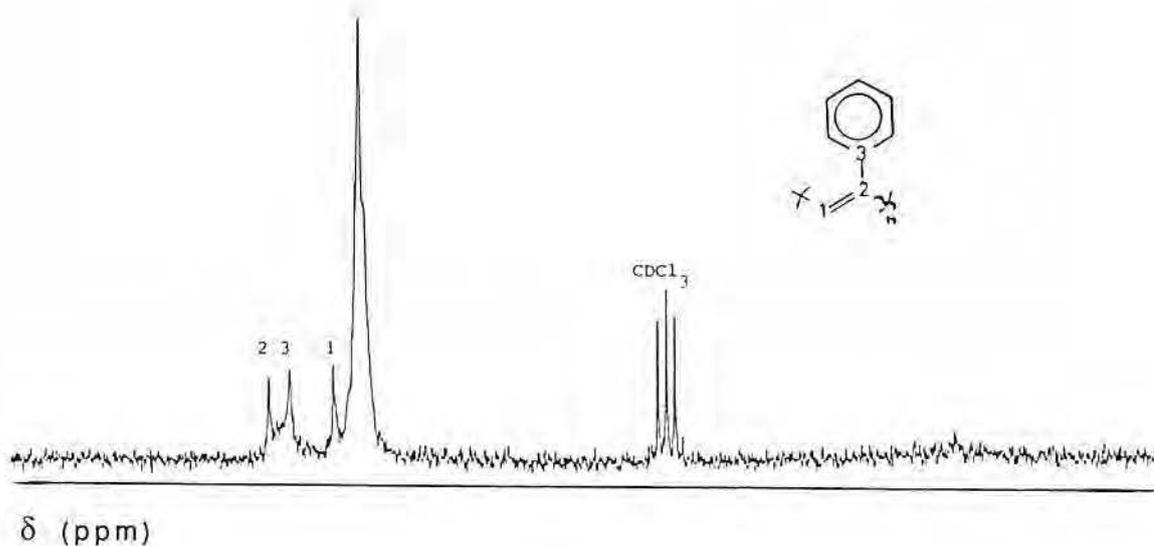


Figure 40. Spectres de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du polyphénylacétylène (essai 34).

4.2.4.1.3. Spectroscopie UV-Visible

La présence d'enchaînements de doubles liaisons conjuguées dans les polyphénylacétylènes entraîne une absorption de lumière dans les spectres UV-Visible (figure 41).

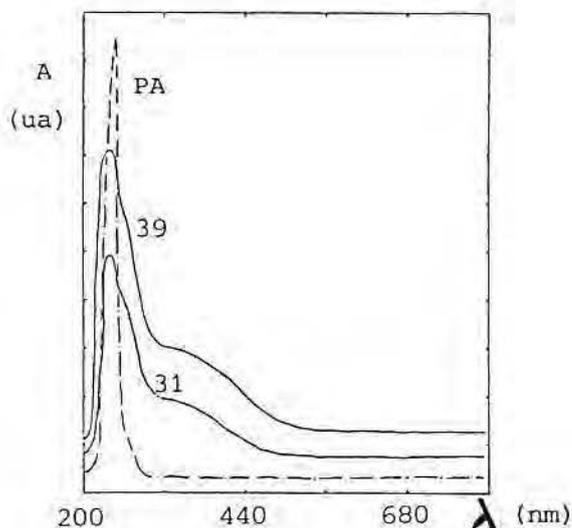


Figure 41. Spectres UV-Visible des polyphénylacétylènes : — essais 31 (CH_2Cl_2) et 39 (PhMe), - - - - - phénylacétylène (PA).

Les spectres UV-Visible des polyphénylacétylènes comportent une bande à 250 nm, caractéristique des noyaux aromatiques et un épaulement entre 320 nm et 360 nm, d'intensité proportionnelle à la longueur de la chaîne polyénique. L'épaulement caractérise une conjugaison de 4 à 5 unités seulement⁵⁶, mais il faut remarquer que l'absorption, bien que faible, est continue jusqu'à 500-550 nm.

4.2.4.1.4. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique

Les polyphénylacétylènes présentent des spectres RPE caractéristiques¹⁸. Pour les polymères obtenus le signal se situe à $g = 2,0029 \pm 0,0002$, avec une largeur de raie de 20 gauss (figure 42).

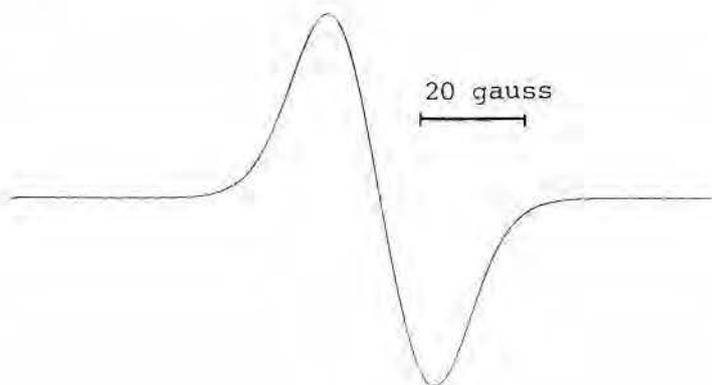


Figure 42. Spectre de RPE du polyphénylacétylène (essai 34).

L'analyse quantitative de ces spectres permet de déterminer la quantité totale de spins libres dans le polymère. Elle peut être exprimée en densité de spins (spins/gramme) ou longueur de chaîne carbonée nécessaire pour avoir un spin libre (nC/spin) :

T(°C)	Spins/gramme	n C/spin
20	$8 \cdot 10^{17}$	14 000
60	$3 \cdot 10^{18}$	3 650

Ces valeurs montrent qu'à température ambiante il existe un porteur d'électrons par 14 000 atomes de carbone de la chaîne alors qu'à 60°C ce nombre est quatre fois plus important.

Les paramètres du spectre RPE, identiques à ceux décrits antérieurement par Higashimura¹⁸, la valeur de g voisine de celle de l'électron libre, ainsi que la variation de l'intensité du signal avec la température, suggèrent que l'accroissement de température provoque le peuplement de la bande de conduction.

Des questions importantes restent sans réponse, quand on compare le nombre de spins libres de différents polymères et la conductivité électrique mesurée :

Polyène	n C/spin	Conductivité (S/cm)
Polyacétyle	3 000	10^{-4}
PPA-Higashimura	30 000	10^{-15} - 10^{-18}
PPA-Ni ⁺	14 000	10^{-7}

Ces valeurs semblent indiquer que la conductivité électrique n'est pas seulement la conséquence du nombre de spins libres mais aussi de leur mobilité dans la chaîne.

Nous avons observé qu'à 60°C l'intensité du signal RPE décroissait rapidement. Ceci est confirmé par l'étude de conductivité : le traitement thermique des polyphénylacétylènes fait fortement chuter la conductivité électrique. Il semble donc qu'un phénomène de neutralisation des porteurs intervienne.

4.2.4.2. Propriétés physiques

La première caractéristique qui a attiré notre intérêt pour les polyphénylacétylènes est leur apparence physique. Ce sont des poudres rouges, d'aspect cristallin. La figure 43 montre les clichés de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de polyphénylacétylène.

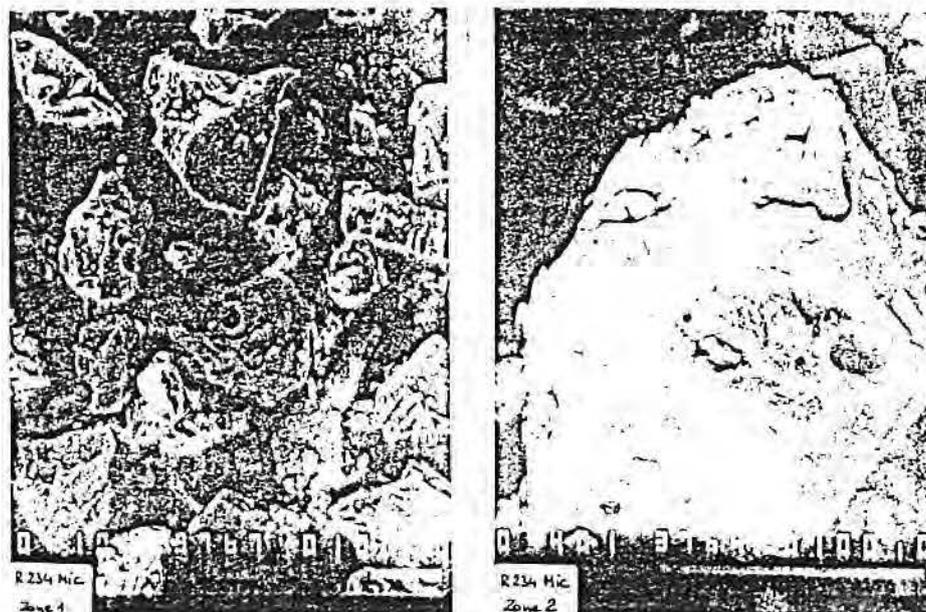


Figure 43. Clichés de microscopie électronique à balayage du polyphénylacétylène (essai 32).

Ces polymères sont solubles dans les solvants organiques chlorés (dichlorométhane, chloroforme) et aromatiques (chlorobenzène, toluène) et insolubles dans les alcanes (hexane, cyclohexane) et dans le méthanol.

Une propriété importante des polyphénylacétylènes est leur stabilité à l'air. Les spectres IR, UV-Visible et de RMN ^1H de ces matériaux ne changent pas même après des expositions à l'air supérieures à 6 mois. L'analyse thermogravimétrique montre que les polyphénylacétylènes sont stables jusqu'à 300-320°C. La perte de poids est moindre à l'air que sous argon vers 400°C (figure 44).

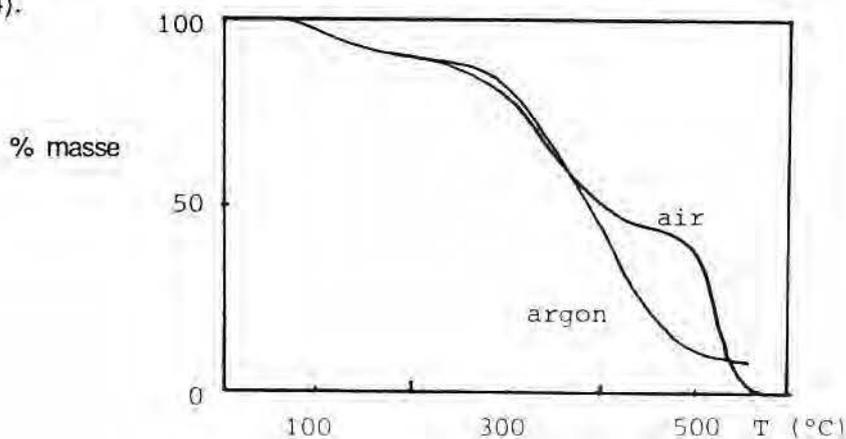
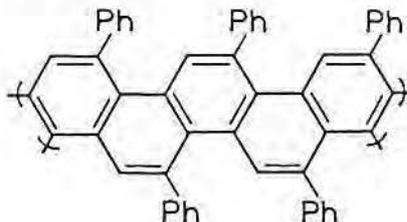


Figure 44. Analyse thermogravimétrique du polyphénylacétylène à l'air et sous argon. Programmation de température : 1°C/min.

La formation intermédiaire d'un produit stable, correspondant à 55% du poids initial dans l'air, est très probablement due à des structures polyaromatiques. Rembaum⁹ a décrit la pyrolyse des polyphénylacétylènes et a proposé la formation de structures condensées du type :



issues de la dégradation et de la réticulation des polymères initiaux.

Nous avons essayé d'évaluer la cristallinité des polyphénylacétylènes par diffraction des Rayons X (figure 45).

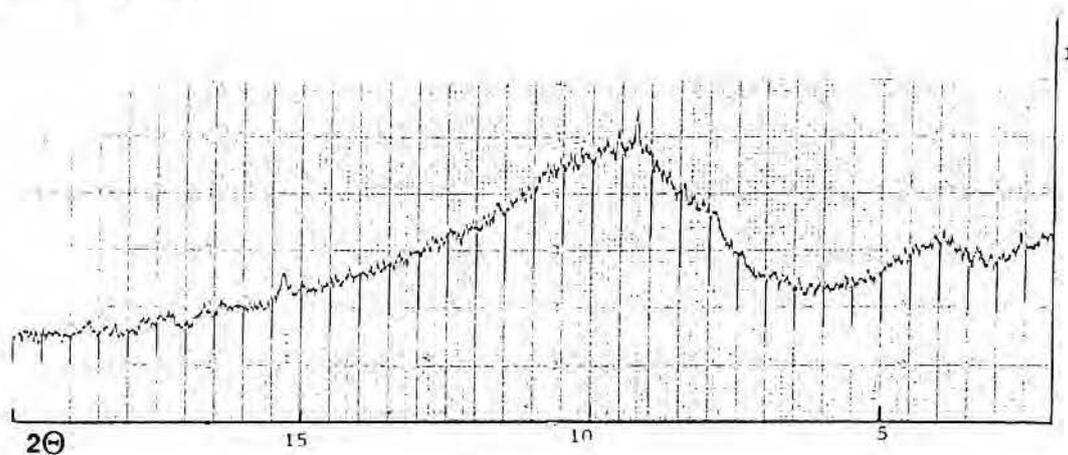


Figure 45. Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de polyphénylacétylène (essai 43; anticathode : Cu, tension : 40 kV).

Ce diffractogramme montre que le matériau est presque complètement amorphe : le taux de cristallinité est tellement faible qu'une valeur ne peut être donnée.

4.2.4.3. Propriétés électriques

Le but majeur de la recherche sur les polyacétyléniques substitués est l'obtention de macromolécules stables ayant de hautes conductivités électriques.

La figure 46 présente les courbes de charge (intensité en fonction du temps) obtenues par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes séparées par une pastille frittée de polyphénylacétylène (les détails de ces mesures et d'autres techniques utilisées sont décrits dans le chapitre 5).

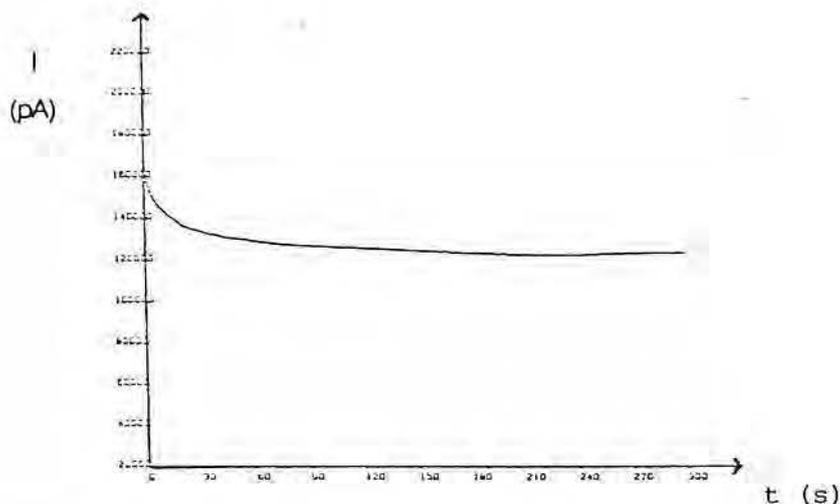


Figure 46. Courbes de charge { Intensité = f (temps) } d'un polyphénylacétylène obtenu de l'essai 36.

La valeur de l'intensité de courant au palier permet le calcul de la conductivité des produits. Le tableau 20 rassemble les valeurs des conductivités électriques mesurées sur différents échantillons.

Tableau 20. Conductivités électriques des polyphénylacétylènes (selon le solvant de polymérisation), effet du dopage à l'iode.

Essai	Conductivité ($S.cm^{-1}$)	Solvant	Obs.
31	$3 \cdot 10^{-16}$	CH_2Cl_2	
31/2	$2 \cdot 10^{-13}$	"	$I_2 \cong 9\%$
55	$4 \cdot 10^{-8}$	PhMe	
43	$1 \cdot 10^{-8}$	"	
56	$2 \cdot 10^{-9}$	"	
56/2	$3 \cdot 10^{-7}$	"	$I_2 \cong 10\%$
45	$6 \cdot 10^{-8}$	"	
34	$7 \cdot 10^{-8}$	PhCl	
41	$5 \cdot 10^{-7}$	"	
36	$2 \cdot 10^{-8}$	"	
47	$1 \cdot 10^{-7}$	"	

Les différences de conductivité selon le solvant sont remarquables. Les produits obtenus dans le dichlorométhane présentent des conductivités comparables à celles obtenues dans d'autres laboratoires pour les polyphénylacétylènes : 10^{-15} à 10^{-19} S/cm^{16,19,57-60}. Par contre l'emploi du toluène et du chlorobenzène conduit à des matériaux possédant des conductivités de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-6} S/cm, valeurs les plus élevées obtenues à ce jour pour des polyphénylacétylènes non dopés.

Les conductivités dans le domaine 10^{-9} à 10^{-6} S/cm sont caractéristiques des semi-conducteurs, et non plus des isolants comme l'étaient les valeurs de 10^{-18} à 10^{-14} S/cm.

L'explication de cette forte augmentation de conductivité est difficile à établir, bien que l'on puisse avancer plusieurs hypothèses:

- **effet de masse molalre.** Il expliquerait les différences de conductivité entre les produits obtenus dans le dichlorométhane (DP \approx 20), dans le toluène (DP \approx 35) et dans le chlorobenzène (DP \approx 40).

Ce phénomène n'explique pas la différence de conductivité électrique entre les polyphénylacétylènes que nous avons préparés et les matériaux obtenus par l'action des catalyseurs de métathèse ¹⁶. En effet, ces derniers ont des masses moléculaires plus élevées et des conductivités plus faibles).

- **effet de structure.** Comme le signalait récemment Furlani ⁴⁴ les données expérimentales exposées jusqu'ici ne sont pas suffisantes pour définir sans ambiguïté la structure des polyphénylacétylènes. C'est probablement la formation majoritaire d'une des structures fondamentales, de blocs de structures ou d'une plus faible quantité de défauts (par exemple par cyclisation interne) qui pourrait expliquer la plus haute conductivité des polyphénylacétylènes synthétisés dans cette étude.

- **effet des défauts de transport.** La description récente de polyacétylène-*trans* de spin faible, par Baker ⁶², montre qu'un matériau qui a toutes les propriétés spectroscopiques des polyacétylènes tels que ceux décrits par Shirakawa ⁶³, peut présenter une diminution du nombre de porteurs de spin de 1/3 000 atomes de carbone à 1/47 000 atomes de carbone selon les deux méthodes de synthèse. Il est clair que le nombre de porteurs, vraisemblablement des solitons neutres ⁷, est déterminé par plusieurs facteurs, souvent non détectables par les techniques spectroscopiques actuelles.

Bien qu'il faille souligner de nouveau que le mécanisme de la conduction électrique dans les polyphénylacétylènes est encore loin d'être bien compris, il est possible que, comme dans le cas du polyacétylène, les polyphénylacétylènes préparés par l'action des complexes allyle cationiques du nickel soient mieux décrits comme un *polyène à fort spin* et ceux de la bibliographie comme un polyène à faible spin.

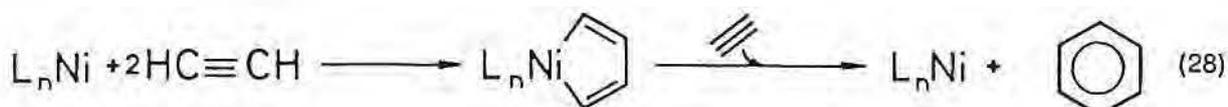
L'augmentation de conductivité par dopage à l'iode (dopage du type p ou oxydant) des polyphénylacétylènes est relativement faible, d'un facteur de 100 à 1000. Ces résultats, préliminaires, ne sont pas surprenants car le polyacétylène cristallin (en poudre) présente une augmentation similaire, de 10^{-4} - 10^{-5} S/cm à 10^{-2} S/cm lors du dopage ¹.

4.2.5. Mécanisme de la polymérisation

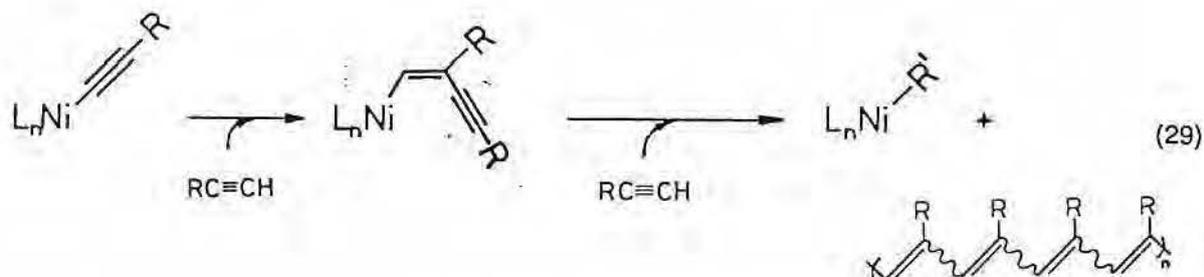
Le mécanisme de polymérisation des substrats acétyléniques comporte encore de nombreuses inconnues. La variété des systèmes catalytiques actifs en formation de liaisons carbone-carbone entre les substrats acétyléniques et la diversité de produits obtenus est, du point de vue mécanistique, extrêmement gênante.

Dans la chimie des complexes du nickel différents processus ont été mis en évidence :

- au départ de complexes neutres, on observe une réaction de cyclooligomérisation qui met en jeu des intermédiaires métallacycliques :



- au contact de complexes nickel-acétylure¹¹ la polymérisation des alcynes conduit à des matériaux de masse relativement faible. Leur formation procéderait d'une série de déplacements-1,2, selon un mécanisme classique pour la formation de liaisons C-C :



L'établissement du mécanisme de la polymérisation du phénylacétylène par action des composés allyle cationiques du nickel est difficile. Le mécanisme doit prendre en compte les faits suivants :

- les polyphénylacétylènes obtenus ont une structure semblable à ceux synthétisés par l'action des composés nickel-acétylure, la différence majeure résidant dans les masses molaires ;
- les composés cationiques du nickel induisent la formation de liaisons C-C pour une grande variété de substrats insaturés. Ces réactions semblent toujours se produire par des séquences de déplacements-1,2.

A partir de ces éléments, deux mécanismes de polymérisation peuvent être considérés : le mécanisme par métathèse et le mécanisme par déplacement-1,2.

Le mécanisme par métathèse, largement établi quand le système met en œuvre des métaux tels que le molybdène ou le tungstène, pourrait être adapté au cas du nickel selon le schéma 24.

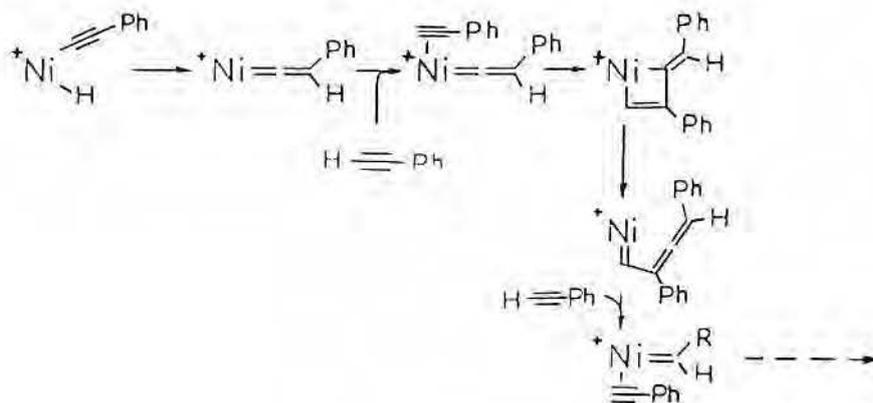


Schéma 24

La métathèse des oléfines n'est pas observée avec les complexes du nickel, mais il n'est pas impossible que la formation d'un métallocarbène ait lieu avec l'alcyne.

Le mécanisme par déplacement-1,2, nettement plus proche de la réactivité connue pour les complexes du nickel est représenté dans le schéma 25.

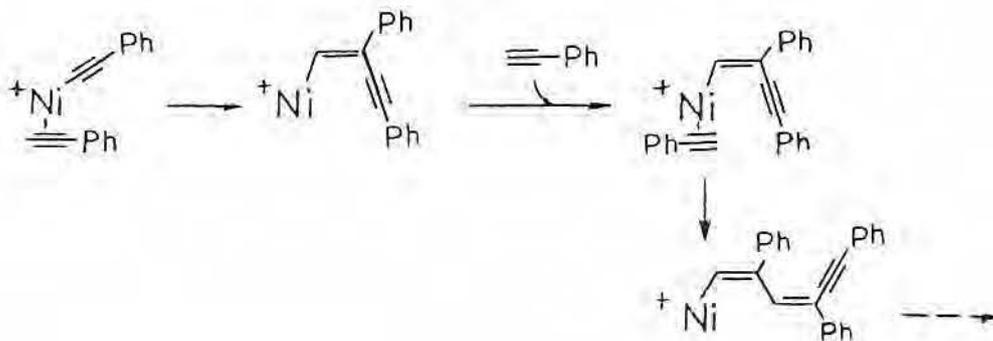
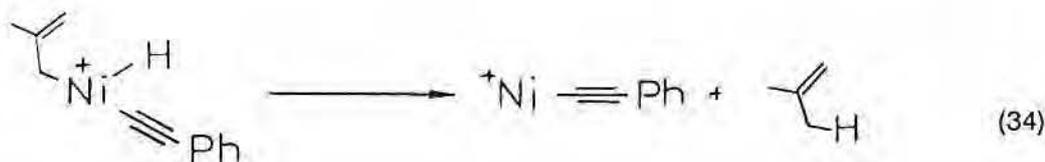


Schéma 25

- 2) le dégagement d'isobutène au cours de la polymérisation du phénylacétylène en milieu dichlorométhane, est une indication de l'existence d'une addition oxydante du substrat acétylénique. A partir de ce composé, il y aurait élimination réductive de l'isobutène :



Toutefois, il n'est pas exclu que ce dégagement d'isobutène soit lié à la désactivation du système catalytique.

- 3) le suivi de la réaction de polymérisation du phénylacétylène par spectroscopie de RMN ^1H montre qu'à faible taux de conversion les produits présentent essentiellement un enchaînement *cis*. Ce résultat suggère que le produit cinétique est du type *cis* et subit ensuite des réactions d'isomérisation en fonction des conditions expérimentales.

La démonstration de l'existence d'un "produit cinétique" *cis* indique que le mécanisme de polymérisation ne met pas en œuvre une espèce métal-carbocation, puisque les travaux de Clark et ses collaborateurs ⁶⁴ montrent que des complexes métal-carbocation conduisent à la formation de liaisons C-C *trans* à partir des substrats acétyléniques.

L'existence de liaisons métal-carbone et le couplage des espèces acétyléniques par addition-*cis* suggèrent que la polymérisation du phénylacétylène a lieu par un mécanisme mettant en œuvre des processus de déplacement-1,2.

Les résultats présentés montrent que la polymérisation du phénylacétylène, bien que restant une réaction particulièrement complexe, doit passer par des intermédiaires organométalliques où le métal est à des états d'oxydation élevés. Le passage par des états d'oxydation supérieurs semble être une caractéristique générale des réactions de formation de liaisons carbone-carbone à partir des substrats acétyléniques catalysées par des métaux de transition ²⁴.

4.3. CONCLUSIONS

La polymérisation du phénylacétylène catalysée par les complexes allyle cationiques du nickel montre, une fois de plus, la souplesse de ces composés pour l'induction de la formation de liaisons carbone-carbone au départ des substrats insaturés.

Ce comportement offre les moyens de maîtriser des transformations catalytiques, même quand elles sont aussi complexes que la polymérisation de substrats acétyléniques. Avec le phénylacétylène nous avons préparé une famille de produits qui va des oligomères cycliques ($DP=5\pm 1$) jusqu'à des polymères ($DP\approx 40$).

Ces polyphénylacétylènes présentent des propriétés très attrayantes. La plus importante est leur conductivité électrique : des polyphénylacétylènes de conductivité électrique nettement plus élevée que celles reportées dans la bibliographie ont été obtenus. Des valeurs jusqu'à $10^{-6} S/cm$, à l'état non dopé, ont pu être mesurées, ce qui représente le passage de l'état isolant (10^{-15} à $10^{-19} S/cm$) à l'état semi-conducteur. L'importance de ces valeurs apparaît lorsque nous nous référons à la conductivité du polyacétylène cristallin (en poudre), comprise entre 10^{-9} et $10^{-4} S.cm^{-1}$. Jusqu'ici le dopage, de l'ordre de 10% (I_2), n'apporte qu'un gain de conductivité d'un facteur 10^2 à 10^3 .

De plus, au contraire du polyacétylène, les polyphénylacétylènes sont stables à l'air pendant des périodes très longues. Le degré de polymérisation et la stéréochimie de la chaîne sont largement contrôlés par les conditions réactionelles et la nature des solvants. Ils présentent toutefois des défauts, surtout au niveau de la difficulté de fabrication de films et de la perte de conductivité à haute température.

En outre, la nécessité de mieux caractériser ces structures nous ont conduit à l'établissement de nouvelles méthodes d'analyse de ces enchaînements de doubles liaisons, notamment en spectroscopie IR-TF.

En ce qui concerne le mécanisme de la polymérisation, nous avons montré que la réaction procède par des séquences de déplacements-1,2 : la présence de liaisons métal-carbone assure la croissance de la chaîne et la formation de liaisons C-C avec rétention de configuration conduit à un polyène *cis*.

Nos travaux sur le polyphénylacétylène montrent que la voie ouverte par les polyacétyléniques peut être encore très fructueuse, au dépit des impressions laissées par l'instabilité du polyacétylène lui même et par les faibles conductivités des matériaux obtenus précédemment à partir des composés acétyléniques substitués.

Bibliographie du Chapitre 4

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, 2ème éd., J.Wiley, New York, 1985.
2. K. Ziegler, Demande de brevet belge, n° 533,362, 1953.
3. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 1955, **67**, 541.
4. G. Natta, *Rend. Accad. Nazl. Lincei., Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.*, 1958, **25**, 3.
5. F. Gutmann et L. E. Lyons, *Organic semiconductors*, J. Wiley, New York, 1967.
6. J. C. W. Chien et M. A. Schen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1985, **23**, 2447.
7. J. C. W. Chien, *Polyacetylene*, Academic Press, Orlando, 1984.
8. T. Pascal, Thèse de Doctorat de l'Université de Saint-Etienne, Saint-Etienne, France, 1985.
9. A. Rembaum, *J. Polym. Sci., Part.C*, 1970, **29**, 157.
10. H. W. Gibson, S. Kaplan, R. A. Mosher, W. M. Prest Jr., R. J. Weagley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6843.
11. A. G. MacDiarmid et A. Heeger, *J. Synth. Met.*, 1980, **1**, 101.
12. C. I. Simionescu, V. Percec et S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, **15**, 2497.
13. A. A. Berlin, *Vysokomol. Soedin.*, 1959, **1**, 1361.
14. N. Hamachi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1963, **66**, 374.
15. Y. Okamoto, *Chem. Ind. (London)*, 1961, 2004.
16. T. Higashimura, T. Masuda et N. Sasaki, *Macromolecules*, 1975, **8**, 717.
17. T. Higashimura, T. Masuda et K. Yamamoto, *Polymer*, 1982, **23**, 1663.
18. L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup et G. W. Kennerly, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 3930.

- 19a. R. J. Kern, J. Polym. Sci., Part A-1, 1969, 7, 621.
- 19b. T. Higashimura et T. Masuda, J. Polym. Sci., 1986, 12, 121.
20. C. I. Simionescu et V. Percec, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1979, 17, 421.
21. C. I. Simionescu et V. Percec, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, 18, 147.
22. W. Reppe et W. J. Schweckendiek, Ann., 1948, 560, 104.
23. C. W. Bird, *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, 1ère éd., Academic Press, New York, 1966.
24. P. W. Jolly dans G. Wilkinson, F. G. A. Stone et E. W. Abel (éd), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, 8, 615.
25. V. H. Schumann et G. Rodewald, J. Chem. Res., 1982, (M)2201.
26. A. Mantovani, A. Marcomini et U. Belluco, J. Mol. Catal., 1985, 30, 73.
27. W. F. Daniels, J. Org. Chem., 1964, 29, 2936.
28. A. Furlani, I. Collamati et G. Sartori, J. Organomet. Chem., 1969, 17, 463.
29. G. Wilkinson, C. K. Brown et D. Georgiou, J. Chem. Soc. (A), 1971, 3120.
30. M. F. Farona et P. S. Woon, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, 12, 1749.
31. M. F. Farona, P. A. Lofgren et P. S. Woon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 246.
32. M. F. Farona et F. R. Navarro, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, 14, 2335.
33. T. Higashimura, N. Sasaki et T. Masuda, Macromolecules, 1976, 9, 664.
34. T. Higashimura, K-Q. Thieu, N. Sasaki et T. Masuda, Macromolecules, 1976, 9, 661.
35. M. F. Farona et C. P. Tsonis, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, 17, 1779.

36. M. F. Faronà et C. P. Tsonis, dans M. Tsutsui (éd), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum Press, New York, 1979, 3, 409.
37. J. T. Katz et S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 422.
38. J. T. Katz, S. J. Lee, M. Nair et E. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7940.
39. J. T. Katz, E. B. Savage, S. J. Lee et M. Nair, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7942.
40. A. Sen et T-W. Lai, *Organometallics*, 1982, 1, 415.
41. J. T. Katz, T. H. Ho, N-Y. Shih, Y-C. Ying et V. I. W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2659.
42. K. V. C. Rao, V. G. Kumar et T. S. Shoba, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 6245.
43. G. L. Geoffroy, S. J. Landon et P. Shulman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 6739.
44. A. Furlani, S. Licocchia, M. V. Russo, A. Camus et N. Marsich, *J. Polym. Sci. A*, 1986, 24, 991.
45. H. Rudler, A. Soum, M. Fontanille et R. Gouarderes, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, 7, 525.
46. H. Rudler, D. J. Liaw, A. Soum, M. Fontanille et A. Parlier, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, 6, 309.
47. G. Wilkinson et H. Singer, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 849.
48. G. L. Geoffroy, H. C. Foley, L. M. Strubinger et T. S. Targos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 3064.
49. J. T. Katz, S. M. Hacker, R. D. Kendrick et C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 2182.
50. R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
51. P. T. Gomes, thèse "de mestrado", Instituto Superior Técnico, Lisbonne, Portugal, 1984.
52. H. A. Szymanski, *Interpreted Infrared Spectra*, 1, Plenum Press, New York, 1964.

53. N. B. Colthup, S. E. Wiberley et L. H. Daly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2ème éd., Academic Press, Londres, 1975.
54. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3ème éd., Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1981.
55. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3ème éd., Chapman and Hall, Londres, 1975.
56. A. Perichaud, Thèse d'Etat, Université d'Aix-Marseille II, France, 1983.
57. Y. Okamoto, Chem. Ind. (London), 1961, 2004.
58. A. A. Berlin, J. Polym. Sci., 1961, 55, 621.
59. A. G. Hankin, Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1525.
60. C. Simionescu, Eur. Polym. J., 1979, 15, 1155.
61. P. Cukor, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prep., 1980, 38, 161.
62. G. L. Baker et J. A. Shelburne III, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 7377.
63. H. Shirakawa, T. Ito et S. Ikeda, J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 1974, 12, 11.
64. H. C. Clark et M. H. Chisholm, Acc. Chem. Res., 1973, 6, 202.

CHAPITRE 5

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 5

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

5.1. GENERALITES

Le travail avec des composés organométalliques tels que ceux du nickel décrits dans ce mémoire demande l'utilisation de techniques spéciales pour la manipulation en atmosphère inerte ¹. De manière générale nous avons utilisé la technique du tube de Schlenck, suffisante en qualité pour nos besoins. Des équipements adaptés à ce genre de travail ont été mis au point au laboratoire pour la mise en œuvre de réactions catalytiques en autoclave sous atmosphère contrôlée.

En ce qui concerne les méthodes de préparation des complexes allyle cationiques du nickel, nous mentionnerons quelques aspects généraux :

- le précurseur type, le bis(η^3 -méthallyl bromo nickel) (cf.5.4.3.) est facilement préparé à partir du bis(cyclooctadiène-1,5)nickel (cf.5.4.2.) ;
- les complexes allyle cationiques du nickel (1) sont obtenus par échange métathétique (arrachement de l'ion bromure) avec un sel de thallium qui comporte un *anion non coordinant* (PF_6^- par exemple). Il faut signaler que les sels de thallium sont extrêmement toxiques, mais leur mise en œuvre est aisée ;
- la nature cationique des complexes obtenus rend extrêmement facile leur isolement et purification, car ils sont solubles dans des solvants halogénés tels que le dichlorométhane et insolubles dans des alcanes, tels que l'éther de pétrole, le cyclohexane, etc.

5.2. EQUIPEMENTS ET CONDITIONS ANALYTIQUES

5.2.1. Chromatographies

5.2.1.1. Chromatographie en phase vapeur

La chromatographie en phase vapeur (CPV) a été la technique la plus utilisée tout au long de ce travail.

La détermination quantitative des composants des mélanges analysés a été réalisée à l'aide des méthodes d'étalonnage interne ^{2-4a}, en employant les étalons appropriés.

Trois appareils ont été utilisés:

- 1) Intersmat IGC 120FL, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme ($p_{H_2} = 1,1$, $p_{Air} = 1,1$ bar) et de colonnes de 1/8" remplies, selon les conditions du tableau 21.

Tableau 21. Colonnes et conditions analytiques en CPV.

Long. (m)	Phase Stat.	Colonne Support	Débit d'azote (ml/min)	Températures (°C)				
				Initiale	Four Finale	Vit.(°C/min)	Inject.	Délect.
3,00	SE30-10%	Gas-ChromQ 80-100mesh	0,78	50	200	4-10	250	250
0,85	SE30-10%	Chromosorb PAW 60-80mesh	2,00	100	200	15	230	230
8,00	Fractonitril-II 5%	Chromosorb WAW 60-80mesh	0,55	25	25	-	120	125
4,00	n-octane	Porasil 100-200mesh	1,40	25	25	-	120	120
2,00	Carbowax20M 10%	Chromosorb 60-80mesh	0,70	50	150	2	200	200

Le signal de détection est acquis sur un enregistreur Servotrace Sefram et les surfaces des pics sont déterminées à l'aide d'un intégrateur Spectra-Physics Autolab System I.

- 2) Delsi série 330, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme ($T_{détection} : 160^{\circ}C$, $p_{H_2} : 1,8$, $p_{Air} : 1,2$ bar), d'un injecteur "on column", et muni d'une colonne capillaire SE30, longueur 50 m, travaillant entre la température ambiante et $100^{\circ}C$ ($p_{N_2} : 0,3$ bar).

Le signal de détection est acquis à l'aide d'un enregistreur Servotrace Sefram.

3) Carlo Erba Fractovap 2900, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme ($T_{\text{détection}} : 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} : 1\text{ bar}$, $p_{\text{Air}} : 1\text{ bar}$). Deux colonnes capillaires différentes ont été utilisées à température constante :

- OV-1 WCOTT, 25m, $p_{\text{N}_2} : 0,5\text{ bar}$, $T : 30\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- Pluronic, 25m., $p_{\text{N}_2} : 0,7\text{ bar}$, $T : 60\text{ }^{\circ}\text{C}$;

Le signal de détection est acquis à l'aide d'un enregistreur Kipp & Zonnen.

5.2.1.2. Chromatographie sur gel perméable

Les chromatogrammes sur gel perméable (GPC)^{4b} ont été obtenus sur un équipement décrit dans la figure 47, composé d'une pompe Waters F6000A, de trois colonnes Microstyrigel ($10^6, 10^4$ et 500 \AA), d'un détecteur UV-Visible Pye-Unicam et d'un réfractomètre différentiel Waters DR-R401. Le solvant étant le THF au débit de $0,7\text{ ml/min}$, 100 microlitres d'une solution d'échantillon à 1% en poids dans du THF sont injectés au moyen d'une vanne Valco. L'étalonnage est réalisé au moyen d'échantillons de polystyrène de masses molaires connues. Les calculs des masses molaires moyennes sont effectués sur ordinateur Hewlett-Packard.

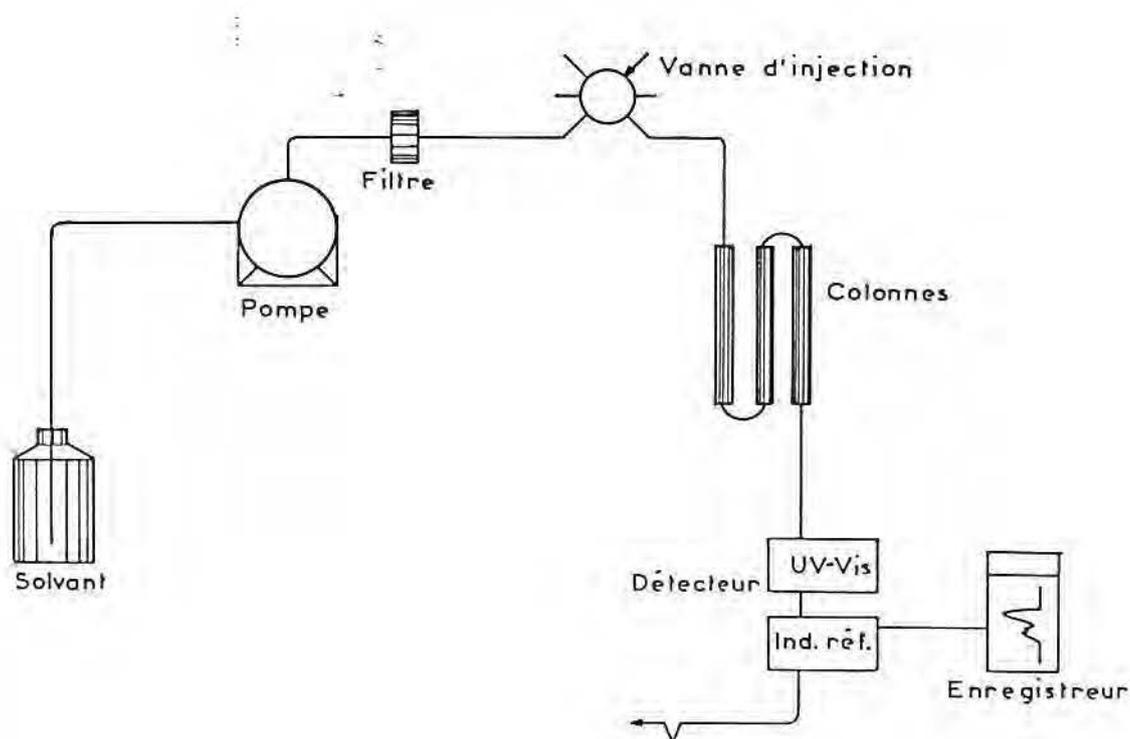


Figure 47. Equipement pour les mesures de masses molaires par GPC.

5.2.2. Spectroscopies

5.2.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN ont été obtenus, selon les besoins techniques, sur les différents équipements rassemblés dans le tableau 22.

Tableau 22. Equipements et conditions d'analyse en RMN.

Equipement	MHz	Noyau	Type de travail réalisé	Conc. prod. (%)	Transf. Fourier
Varian EM360	60	^1H	-produits organiques courants -contrôle de pureté	15-20	non
Bruker	90	^1H	-identification de composés organométalliques	3-4	oui
	36,4	^{31}P		20	oui
	22,6	^{13}C	-variation de température -découplage	20	oui
Bruker	200	^1H	-hautes résolutions	10	oui
Bruker	250	^1H	-hautes résolutions -composés dynamiques	10	oui

Certaines études ont demandé une mise en œuvre spéciale :

- pour le travail avec des composés instables à l'air, qui nécessite l'utilisation de solvants deutériés sous argon ainsi que la préparation de solutions et le remplissage de tubes sous atmosphère d'argon ;
- pour les études d'addition progressive d'un réactif (^{31}P essentiellement), où nous avons utilisé des tubes fermés à vis ;
- pour les études des polymères, des solutions particulièrement concentrées et des temps d'accumulation très importants ont été nécessaires pour atteindre des résolutions suffisantes⁵.

Les déplacements chimiques, δ , sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane, TMS, (RMN ^1H , RMN ^{13}C) ou à l'acide phosphorique, H_3PO_4 , (RMN ^{31}P). Dans les deux premiers cas, l'étalonnage a été établi à partir des signaux des solvants utilisés (CD_2Cl_2 et CDCl_3)⁶.

Le traitement quantitatif des spectres RMN ^1H est réalisé par intégration et, dans le cas des polymères, également sur des aires planimétrées⁵ ou pesées.

5.2.2.2. Spectroscopie infrarouge

Tout le travail courant de caractérisation des composés par spectroscopie IR a été réalisé sur un spectromètre Perkin Elmer 957. Les échantillons sont placés soit entre deux fenêtres de bromure de potassium (produits liquides ou en suspension dans l'hexadécane) soit en pastille frittée (1 à 5% dans du bromure de potassium). Dans des conditions normales une résolution de 3 cm^{-1} est obtenue, la fréquence étant étalonnée par rapport à un film de polystyrène.

L'analyse des polymères (cf.4.2.4.1.) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Nicolet 20XS, à transformée de Fourier. Les produits sont préparés en pastilles dans le bromure de potassium (1-5% en masse) et mis dans le compartiment du spectromètre, sous azote. Des résolutions de l'ordre de 1 cm^{-1} sont atteintes avec l'accumulation de 32 spectres.

Le traitement quantitatif à partir de ces spectres a été exécuté en utilisant les programmes d'approximation des courbes. Les variables dans ces approximations sont : le taux de caractère gaussien ou lorentzien, la largeur, l'intensité et la position des pics.

Un système pour l'obtention des spectres à température variable, constitué par une cellule chauffée par résistance électrique contrôlée par programmeur de température couplé à un thermocouple placé à l'intérieur du système de mesure, a été utilisé dans l'étude des propriétés thermiques des polymères.

5.2.2.3. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été obtenus à l'aide des spectromètres Varian Cary 219 ou Beckman DU-50. Les échantillons en solution (10^{-3} - 10^{-6} M) ont été placés dans des cellules en quartz d'épaisseur de 0,5 cm ou 1 cm.

5.2.2.4. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique

Les spectres de RPE sont obtenus sur un appareil Bruker ER200D. Les solutions des échantillons de polyphénylacétylènes, dans du toluène, sont placées dans des tubes en quartz.

Le dosage du nombre de spins dans les échantillons a été exécuté par étalonnage avec des solutions du radical diphenyl-2,2 picryl-1 hydrazyl (DPPH).

L'intégration du signal est réalisée au moyen d'un programme d'accumulation de la quantité de courant, exécuté sur un ordinateur PDP11/23.

La détermination de la fréquence précise est faite au moyen d'une sonde RMN. Pour les études à température variable un programmeur Bruker B-VT-1000 a été utilisé.

5.2.2.4. Spectrométrie de Masse

Différents types de travaux ont été réalisés à l'aide des méthodes de la spectrométrie de masse:

- caractérisation de composés organiques purs, réalisée au Laboratoire Central d'Analyse du CNRS, en employant un spectromètre VG-30F. Les échantillons sont introduits directement et l'ionisation est effectuée sous 70 eV ;
- caractérisation de mélanges de produits, réalisée au Laboratoire Central d'Analyse du CNRS, en employant le couplage CPV-SM sur un spectromètre VG 70-70F, avec ionisation des produits à 70 eV ;
- étude des composés deutériés, réalisée à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, en employant un spectromètre VG-MM6 à secteur magnétique ⁷, travaillant à 70eV. Les échantillons sont introduits directement sous courant d'hélium ou par l'intermédiaire d'un chromatographe en phase vapeur.

Les calculs de distributions isotopiques ont été réalisés par la résolution du système d'équations constitué par les distributions de masses dans les différentes plages de fragmentation, avec des corrections d'isotopes naturels et fragmentations secondaires. La fragmentation de chaque composé concerné a été déterminée expérimentalement et comparée avec les données publiées ⁸.

5.2.3. Mesures physiques

5.2.3.1. Tonométrie

La détermination des masses molaires des polymères par la mesure de la diminution de la pression de vapeur des solutions préparées à différentes concentrations (de 2 à 10%) a été exécutée sur un osmomètre à tension de vapeur AIS, dans le toluène à 25°C.

5.2.3.2. Viscosimétrie

Bien que les masses molaires des polymères préparés dans ce travail soient faibles pour cette méthode, nous avons essayé de déterminer la viscosité intrinsèque de ces matériaux.

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire VISCOMATIC MS (FICA) équipé d'un contrôle automatique de niveau d'écoulement. Les temps d'écoulement sont enregistrés jusqu'à ce que trois mesures au moins soient reproductibles. Cinq concentrations ont été considérées et les valeurs extrapolées à concentration nulle.

La relation expérimentale de la variation de la viscosité avec la concentration a été approximée selon les modèles de Huggins et Kraemer ⁹.

5.2.3.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des polymères a été réalisée sur une balance dont le schéma est présenté dans la figure 48.

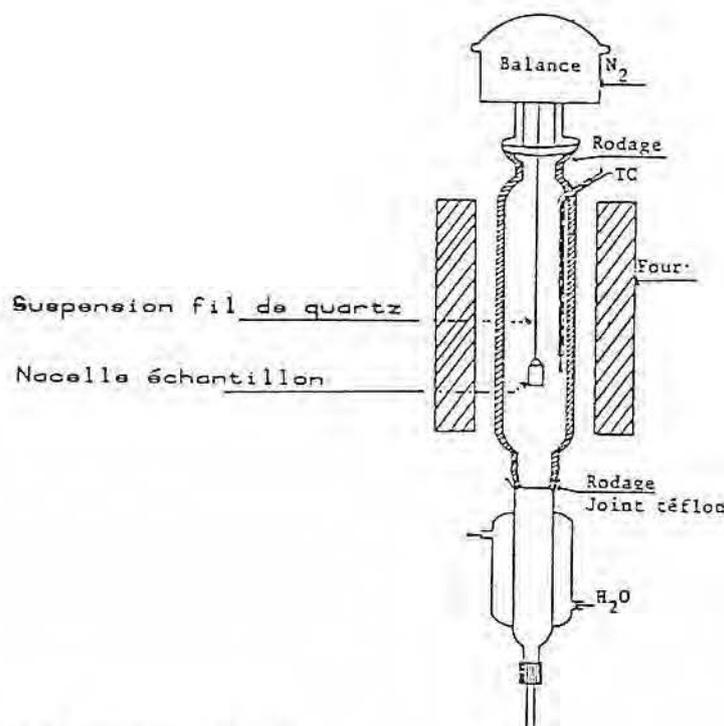


Figure 48. Balance thermogravimétrique.

L'échantillon est placé dans la nacelle et chauffé, sous l'atmosphère choisie, selon la vitesse d'augmentation de température désirée. Le poids et la température de l'échantillon sont acquis sur un enregistreur Servotrace Sefram.

5.2.3.4. Microscopie électronique à balayage

L'aspect des polymères, leurs défauts physiques de cristallinité ainsi que la qualité superficielle des films (pastilles frittées) ont été contrôlés par microscopie électronique à balayage réalisée sur appareil Jeol-JSM35.

5.2.3.5. Conductance en solution

La conductance des solutions des complexes allyle cationiques du nickel a été déterminée à l'aide d'un pont de conductivité Beckman.

La conductance des solutions 10^{-3} M des complexes dans du nitrométhane a été mesurée à température contrôlée (mesurée par thermocouple et multimètre Keithley 160). La cellule de conductivité a été étalonnée avec des solutions aqueuses de chlorure de potassium donnant une constante de cellule de 0,725.

5.2.3.6. Conductivité électrique

La conductivité électrique des matériaux polymères a été mesurée par deux méthodes différentes :

- a) la mesure de conductivité en masse, préconisée par la norme française ^{10,11a}. L'échantillon a été placé entre deux électrodes auxquelles on applique une différence de potentiel. On mesure alors le courant obtenu. La figure 49 présente les composants essentiels d'un tel équipement.

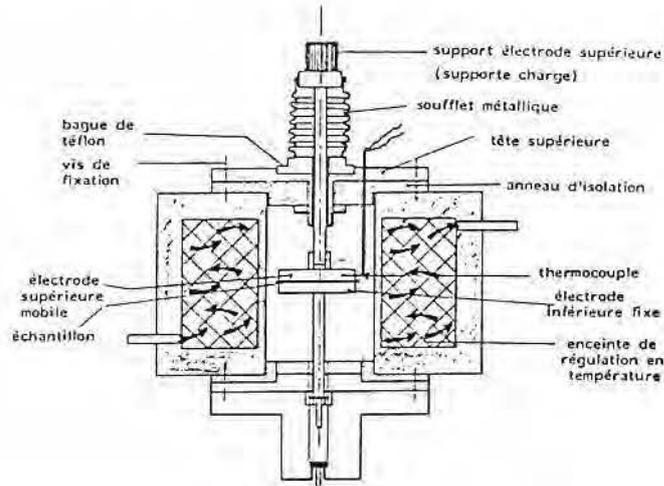


Figure 49. Equipement de mesure de conductivité électrique.

Les mesures ont été effectuées sur les électromètres Keithley 642 (pour les isolants, i.e. courants plus faibles que 10^{-9} A) ou Keithley 617 (pour les semi-conducteurs, i.e. courants plus élevés que 10^{-9} A), les tensions appliquées allant jusqu'à 50 V. ^{11b,11c}

L'enregistrement automatique des données est réalisé grâce à un micro-ordinateur Apple-IIc, ce qui permet d'obtenir les courbes de charge (figure 50) et de décharge.

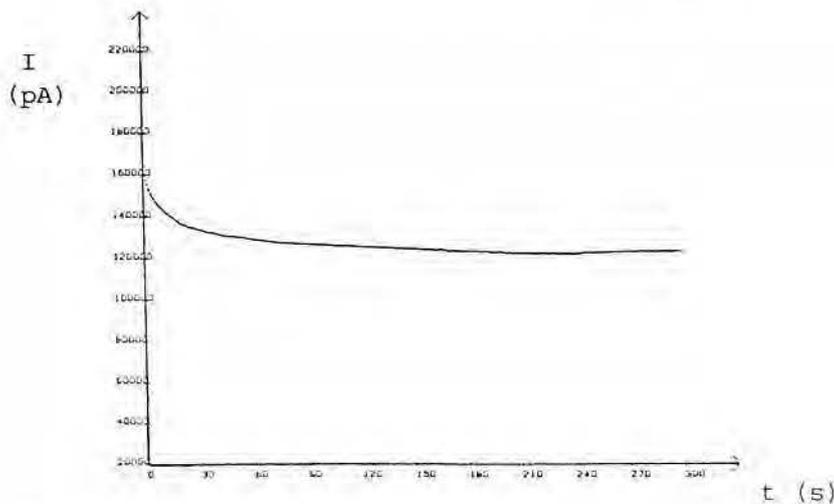


Figure 50. Détermination de la conductivité électrique des polyphénylacétylènes.

La mesure de l'intensité du courant (I) au palier permet le calcul de la conductivité du matériau (σ).
La résistance R est donné par :

$$R = V/I \quad \text{où } V \text{ est la différence de potentiel appliquée.}$$

La résistivité (ρ) est donnée par :

$$\rho = R \cdot S/L \quad \text{où } S \text{ est la surface de l'échantillon et } L \text{ son épaisseur.}$$

La conductivité σ est donc calculée par :

$$\sigma = 1/\rho = I.L.V.S$$

La conductivité σ ainsi calculée, avec l'intensité I donnée en ampères, l'épaisseur L donnée en centimètres, la surface de l'échantillon S donnée en centimètre carrés, la différence de potentiel V donnée en volts, a pour unité $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ou mieux S.cm^{-1} .

- b) la mesure par la méthode des quatre pointes ^{12,13} est très répandue en raison de la facilité de l'analyse qui consiste à établir un courant constant entre deux pointes et mesurer la différence de potentiel nécessaire pour la maintenir (figure 51).

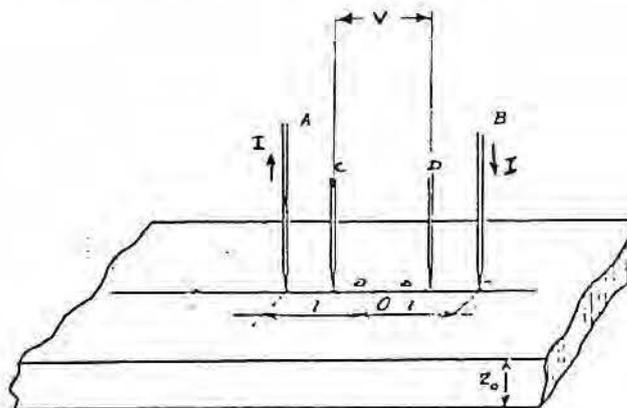


Figure 51. Mesure de conductivité par la méthode des quatre pointes

Les mesures exécutées par cette méthode ont donné des valeurs tout à fait comparables avec celles obtenues par la mesure de conductivité en masse.

5.2.3.7. Autres

D'autres analyses ont été effectuées :

- Analyses élémentaires : C, H, Ni, I, Br, P et S, réalisées par le Laboratoire Central d'Analyse du CNRS. Les échantillons des composés organométalliques ont été prélevés et analysés sous atmosphère inerte.
- Diffractions des rayons X : pour la vérification de la cristallinité des polyphénylacétylène ; la mesure a été réalisée sur diffractomètre pour poudres Guinier ($\text{CuK}\alpha - 1,5418\text{\AA}$).
- Points de fusion : déterminés sur appareil Büchi SMP-20 ; les échantillons solides sont placés dans des tubes capillaires scellés sous argon et chauffés à raison de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

- Points de ramollissement : déterminés sur banc de Kofler, type 7841, étalonné avec des produits connus.
- Susceptibilités magnétiques: déterminées sur balance de Gouy, microélectrobalance Sartorius 7085021. Les déterminations ont été faites sur des échantillons solides, par application de champs magnétiques différents. Le calcul de susceptibilité a tenu compte des contributions diamagnétiques individuelles des différents atomes ¹⁴.

5.3. REACTIFS ET SOLVANTS: origine et purification

Les solvants et réactifs de synthèse de composés organométalliques ou de mise en solution pour les essais de réactivité ou analyse doivent être strictement secs et sous atmosphère inerte (dans notre cas sous argon) et à un niveau de pureté suffisamment élevé. Le tableau 23 rassemble les caractéristiques de ces composés ainsi que la méthode de purification¹⁵ employée dans chaque cas.

Tableau 23. Solvants et réactifs de synthèse de composés organométalliques.

Produit	Formule	Origine	Pureté(%)	Séchage et Purification
Bis(acétylacétonate de nickel)	Ni(acac) ₂	Riedel	97	vide (10 ⁻⁶ mmHg), 80°C
Triéthylaluminium	AlEt ₃	Merck	-	-
Hexafluorophosphate de thallium	TlPF ₆	prép. au laboratoire		
Tétrafluoroborate de thallium	TlBF ₄	prép. au laboratoire		
Chlorure de méthallyle	MeallCl	Fluka	>97	
Bromure de lithium	LiBr	Jansen	+99	-
Bromure d'allyle	AlIBr	Merck	96	-
Cyclooctadiène-1,5 <i>cis-cis</i>	cod-1,5	Ega	99	distillation sur CaH ₂
Triphénylphosphine	PPh ₃	Janssen	99	recristal.hexane/ méthanol
Tricyclohexylphosphine	PCy ₃	Stem	-	vide (10 ⁻³ mmHg)
Triphénylphosphite	P(OPh) ₃	Fluka	-	distillation
Tributylphosphine	PBu ₃	Aldrich	99	
Méthylidiphénylphosphine	PPh ₂ Me	Interchim	-	vide (10 ⁻³ mmHg)
Bis(diphénylphosphino-1,2)éthane	dppe	Aldrich	97	vide (10 ⁻³ mmHg)
Triphénylarsine	AsPh ₃	Fluka	-	vide (10 ⁻³ mmHg)
Triphénylstibine	SbPh ₃	Fluka	-	vide (10 ⁻³ mmHg)
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	SDS	>99,8	distillation sur P ₂ O ₅
Toluène	PhMe	SDS	>99,8	distillation sur P ₂ O ₅
Tétrahydrofurane	THF	SDS	>99,8	dist. sur sodium/benzoph.
Acétonitrile	MeCN	SDS	>99	
Méthanol	MeOH	Prolabo	>99,8	
Ethanol	EtOH	Prolabo	>99,8	
Chlorobenzène	PhCl	Prolabo	>99,8	distillation sur P ₂ O ₅
Nitrométhane	MeNO ₂	Prolabo		dist. sur tamis moléc. 4Å
Dichlorométhane- <i>d</i> ₂	CD ₂ Cl ₂	SST	-	cycles vide/argon
Chloroforme- <i>d</i> ₁	CDCl ₃	SST	-	cycles vide/argon
Pentadeutérotoluène	C ₆ D ₅ Me	SST	-	-
Ether Ethylique	Et ₂ O	SDS	>99,7	dist. sur sodium/benzoph.
Cyclohexane	CyH	Prolabo	95	distillation sur P ₂ O ₅

Pour la synthèse de produits organiques précurseurs, le niveau de purification exigé est moins important, comme le montre le tableau 24.

Tableau 24. Solvants et réactifs utilisés pour la synthèse organique.

Produit	Formule	Origine	Pureté(%)	Purification
Magnésium	Mg	Merck	99	-
Iodure d'éthyle	C ₂ H ₅ I	Jansen	-	-
Méthyléthylcétone	MeEtCO	Fluka	-	-
Carbonate de Potassium	K ₂ CO ₃	Prolabo	-	-
Hydruure de Sodium	NaH	Fluka	60 (dans huile)	-
Palladium sur Charbon	Pd/C	Fluka	-	-
Platine Adams	PtO ₂	Aldrich	-	-
Acétone	Me ₂ CO	SDS	99,7	distillation
Eau lourde	D ₂ O	SST	-	-
Chlorure de tricaprylméthylammonium	Aliquat 336	Aldrich	-	-
Iodure de méthyl triphénylphosphonium	PPh ₃ MeI	préparé au laboratoire	-	-

Les substrats utilisés dans les essais de réactivité doivent être extrêmement purs, sinon, nous devons connaître la nature et la quantité des impuretés existantes (tableau 25).

Tableau 25. Substrats utilisés pour les essais de réactivité.

Produit	Origine	Pureté (%)	Séchage et Purification
Butène-1	Air Liquide	N20, >99	-
Butène-2 <i>cis</i>	Air Liquide	N20, >99	-
Butadiène	Air Liquide	N25, >99,5	tamis moléculaire 4Å
Pentène-1	Janssen	>99	distillation sur CaH ₂
Hexène-1	Janssen	>99	distillation sur CaH ₂
Hexène-2 <i>trans</i>	Janssen	>99	distillation sur CaH ₂
Méthyl-3 pentène-2	Fluka	>98	distillation sur CaH ₂
Méthyl-3 pentène-1	Janssen	>98	distillation sur CaH ₂
Diméthyl-2,3 butène-1	Janssen	>98	distillation sur CaH ₂
Méthylène-3 pentane	Fluka	>98	distillation sur CaH ₂
Cyclooctadiène-1,5 <i>cis, cis</i>	Ega	>99	distillation sur CaH ₂
Cyclooctadiène-1,3	Fluka	>95	distillation sur CaH ₂
Norbornène (bicyclo[2,2,1]heptène-2)	Fluka	>97	sublimation
Méthylèncyclohexane	Aldrich	>99	distillation sur CaH ₂
Cyclopentadiène	-	crakage du dicyclopentadiène	
Styrène	Aldrich	99	distillation piège à piège
Acrylate de méthyle	Merck	99	distillation piège à piège
Phénylacétylène	Fluka	>97	distillation sur CaH ₂
Diphénylacétylène	Ega	99	distillation sur CaH ₂
Hexyne-1	Merk	98	distillation sur CaH ₂
Diphénylacétylène	Ega	99	vide (10 ⁻³ mmHg)
Alcool propargylique	Aldrich	98	dist. avec 1% d'acide succinique
Cyclopentène	Merck	99	distillation sur CaH ₂
Ethylène	Air Liquide	N40, >99,99	tamis moléculaire 3Å
Dicyclopentadiène	Merck	96	-

Une place bien particulière dans les purifications de réactifs est celle des gaz, surtout quant ils sont employés comme substrats de départ pour les transformations catalytiques ¹⁶ (tableau 26).

Tableau 26. Gaz industriels, purification et qualité.

Produit	Formule	Origine	Pureté (%)	Séchage
Monoxyde de Carbone	CO	Air Liquide	N20, >99	-
Hydrogène	H ₂	Air Liquide	C, >99,995	-
Argon	Ar	Air Liquide	N45, >99,995	tamis moléc. NK10
Air	-	Air Liquide	N45, >99,995	-
Azote	N ₂	Air Liquide	C, >99,995	-

5.4. SYNTHESSES

5.4.1. Complexes allyle cationiques du nickel

5.4.1.1. Synthèse complète des sels de (η^3 -allyl)(η^4 -cyclooctadiène-1,5)nickel

a. Préparation du bis(η^4 -cyclooctadiène-1,5)nickel ¹⁷

Dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'une entrée d'argon et d'une ampoule à égalisation de pression, préalablement purgés sous argon, sont placés successivement 50,3g d'acétylacétonate de nickel (0,21 mol), 125 ml de toluène et 120 ml de cyclooctadiène-1,5 (1,26 mol). Le mélange est refroidi à -10°C, puis 20 ml de butadiène sont condensés à partir de l'entrée latérale. Une solution de 60ml de triéthylaluminium dans 50ml de toluène est placée dans l'ampoule à égalisation de pression.

L'addition de cette solution est faite en 2 heures en ayant soin de maintenir la température du mélange entre -10°C et 0°C; on laisse ensuite revenir à la température ambiante sous agitation pendant 15heures.

Le mélange refroidi jusqu'à -15°C est filtré sous argon (filtration inversée) et lavé avec de l'éther refroidi additionné de butadiène (3x 30ml).

Après séchage sous vide nous avons obtenu 44,1 g de bis(η^4 -cyclooctadiène-1,5) nickel (0,16 mol, 78%).

b. Préparation du bromure de méthallyle ¹⁸

Dans un ballon de 250ml on place 25 ml de chlorure de méthallyle (0,26 mol), 50g de bromure de lithium (0,58 mol) et 70 ml d'acétone. Le mélange est agité et chauffé, sous argon, jusqu'au reflux. Après quatre jours (rapport bromure de méthallyle/chlorure de méthallyle = 0,8), l'acétone est distillée en utilisant une colonne de Vigreux, puis le bromure de méthallyle est distillé à 88°C-93°C (12g, 35%).

c. Préparation de l'hexafluorophosphate de (η^3 -méthallyle) (η^4 -cyclooctadiène-1,5)nickel (1a)

Dans un tube de Schlenk de 250ml sont placés, sous argon, 5,18g de bis (η^4 -cyclooctadiène-1,5)nickel (18,8mmol), 50ml de toluène et 10ml de butadiène. Ensuite sont ajoutés 2,97g de bromure de méthallyle (22,0mmol). La couleur devient rouge-vin (caractéristique du bis(η^3 -méthallyl bromo nickel) ¹⁸). Après 2 heures d'agitation on évapore le toluène (piège à piège).

Une solution de 6 ml de cyclooctadiène (63mmol) dans 50ml de tétrahydrofurane est ensuite additionnée. La solution est refroidie à -5°C et 6,83g d'hexafluorophosphate de thallium (19,6 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation on évapore à sec (piège à piège), on ajoute 70 ml de dichlorométhane et le bromure de thallium est éliminé par filtration du mélange sur celite. Le volume est réduit à 10 ml et le produit est précipité avec 40ml d'éther éthylique.

Les cristaux orange sont lavés à l'éther et après séchage sous vide 5,69g (15,6mmol, 83%) d'hexafluorophosphate de (η^3 -méthallyl)(η^4 -cyclooctadiène-1,5)nickel sont obtenus.

La méthode ainsi décrite est une amélioration apportée à la préparation précédemment publiée par notre laboratoire ¹⁹. Plusieurs autres variantes ont été étudiées, notamment l'utilisation d'un seul solvant tout au long de la synthèse. Avec du tétrahydrofurane nous avons ainsi obtenu des rendements de l'ordre de 75%.

5.4.1.2. Synthèse de nouveaux complexes allyle cationiques du nickel par échange allylique

a. Echange allylique avec l'hexène-1

Dans un tube de Schlenk de 100ml sont mélangés 192mg d'hexafluorophosphate de (η^3 -méthallyl)(η^4 -cyclooctadiène-1,5) nickel (0,53mmol), 10 ml de dichlorométhane et 1,43g d'hexène-1 (1,7mmol, rapport oléfine / nickel = 32).

Après 5 minutes on observe un dégagement gazeux et un échauffement.

Au bout de 15 heures, on refroidit le tube de Schlenk et on distille les produits (piège à piège). L'analyse CPV montre l'isobutène (rendement = 85 à 90%) et des isomères, dimères et trimères de l'hexène-1.

Le résidu est lavé au cyclohexane (4x10ml), recristallisé du mélange dichlorométhane /cyclohexane et séché sous vide. On obtient 150 mg (79%) de solide orange, caractérisé comme de l'hexafluorophosphate de $(\eta^3\text{-méthyl-1 éthyl-3 allyl})(\eta^4\text{cyclooctadiène-1,5})\text{nickel}$ (§5.4.1.3).

b. Autres réactions d'échange allylique

Le schéma 26 montre la famille de composés qui nous avons pu synthétiser par des réactions d'échange allylique sur les composés allyle cationiques du nickel.

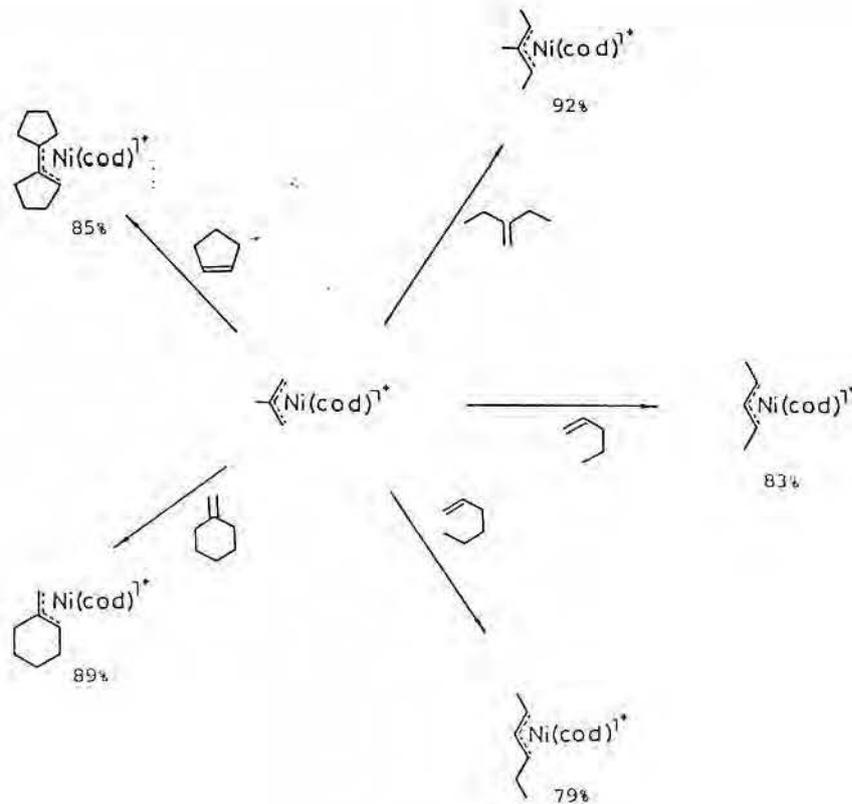


Schéma 26

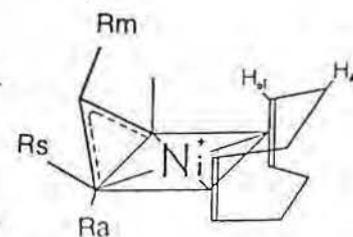
5.4.1.3. Caractérisation des complexes allyle cationiques du nickel

a. Spectres RMN ^1H

Le tableau 27 rassemble les caractéristiques de RMN ^1H des complexes allyle cationiques du nickel.

Tableau 27. Spectres de RMN ^1H des complexes allyle cationiques du nickel.

Complexe	Structure Allylique			COD -1,5		Obs.
	Rs	Ra	Rm	H oléf.	H aliph.	
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$	4,4 d 6Hz	3,1 d 6Hz	5,5 ?	5,8 mf.	2,2 - 3,4 mf.	faible qualité
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$	4,25 s, 2H	3,18 s, 2H	2,21 s, 3H	5,9 mf., 4H	2,4 - 2,9 mf., 8H	
$\text{Ni(cod)}^+ \text{BF}_4^-$	4,25 s, 2H	3,18 s, 2H	2,21 s, 3H	5,9 mf., 4H	2,4 - 2,9 mf., 8H	signaux larges
$\text{Ni(PPh}_3)_2^+ \text{PF}_6^-$	3,45 d, 2H 3,2Hz	2,9 s, 2H	1,81 s, 3H	PPh_3 7,3 m, 30H		
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$	1,22 d, 6H 6,4Hz	3,82 m, 2H 6,7Hz	5,5 ?	5,1 et 5,7 doubl.mf. 4H	2,4 - 2,9 mf., 8H	
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$	2,12 s, 3H	1,27 d, 6H 6,8Hz	3,78 q, 2H 6,8Hz	5,1 et 5,7 doubl.mf. 4H	2,5 - 2,9 mf., 8H	
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$	1,24 (d), large 8H	3,8 m, 2H 6Hz	5,5 ?	5,1 et 5,7 doubl. mf. 4H	2,4 - 2,7 mf., 8H	
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$	4,72 s, 2H	3,35 s, 2H	7,6 m, 5H	5,9 mf., 4H	2,3 - 2,8 mf., 8H	
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$	4,4 s	3,9 s	1 - 2,9 mf.	4,8 et 5,7 doubl. mf. 4H	1 - 2,9 mf.	
$\text{Ni(cod)}^+ \text{PF}_6^-$		3,74 s, large	1 - 3 plusieurs mf.	4,9 et 6,0 doubl. mf.	1 - 3 mf.	



Il faut remarquer la largeur de raie observée pour la plupart de ces spectres, ce qui limite leur utilisation en identification des composés organométalliques. L'explication du phénomène est vraisemblablement liée à une composante paramagnétique issue de la non planéité des complexes allyle cationiques du nickel. Cette composante paramagnétique a pu être évaluée par des mesures de susceptibilité magnétique (cf.5.4.1.3.d).

b. Spectres RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C des complexes allyle cationiques du nickel sont très caractéristiques, comme le montrent le schéma 27 et le tableau 28.

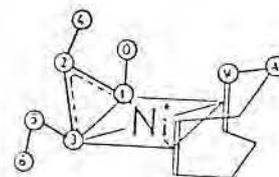
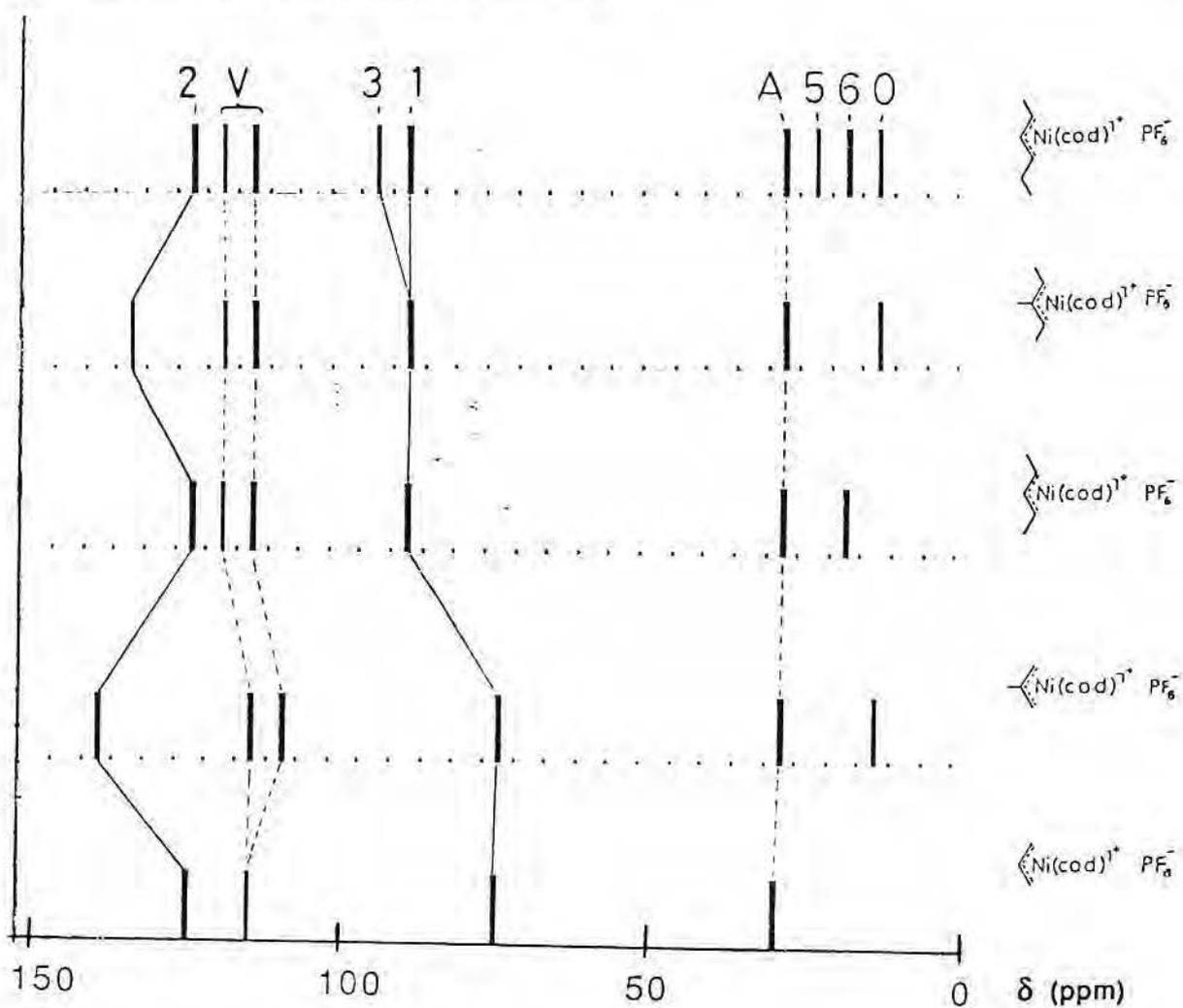
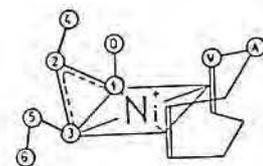


Schéma 27

Tableau 28. RMN ^{13}C des complexes allyle cationiques du nickel : déplacements chimiques, en ppm, et constantes de couplage, en Hz.

Complexe	Structure Allylique (Carbone n°)						COD -1,5				
	0	1	2	3	4	5	6	C v	C al		
$[\text{Ni}(\text{cod})]^+ \text{PF}_6^-$		74,7	124,8	74,7				113,4	29,1	29,7	
$[\text{Ni}(\text{cod})]^+ \text{PF}_6^-$		74,5	138,4	74,5	14,1			113,1	111,7	29,3	29,7
$[\text{Ni}(\text{PPA})_2]^+ \text{PF}_6^-$		73,7	130,4	73,7	22,6			triphenylphosphine 130,9 133 128,7			
		5Hz		5Hz				6Hz	5Hz		
$[\text{Ni}(\text{cod})]^+ \text{PF}_6^-$	17,3	88,1	124,1	88,1		17,3		113,3	117,4	29	29,7
	132Hz	156Hz	158Hz	156Hz		132Hz		160Hz	154Hz	135Hz	135Hz
$[\text{Ni}(\text{cod})]^+ \text{PF}_6^-$	14,1	87,7	133,6	87,7	14,1	14,1		113,1	116,1	29,3	29,7
$[\text{Ni}(\text{cod})]^+ \text{PF}_6^-$	12,6	88,3	121,9	93,8		24,9	16,9	112,9	116,1	28,5	28,8
								113,2	116,9		



c. Spectres infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge des complexes allyle cationiques du nickel, hormis ce qui concerne les anions, apportent peu d'informations. La figure 52 montre un exemple et la tentative d'attribution de certaines bandes ²⁰.

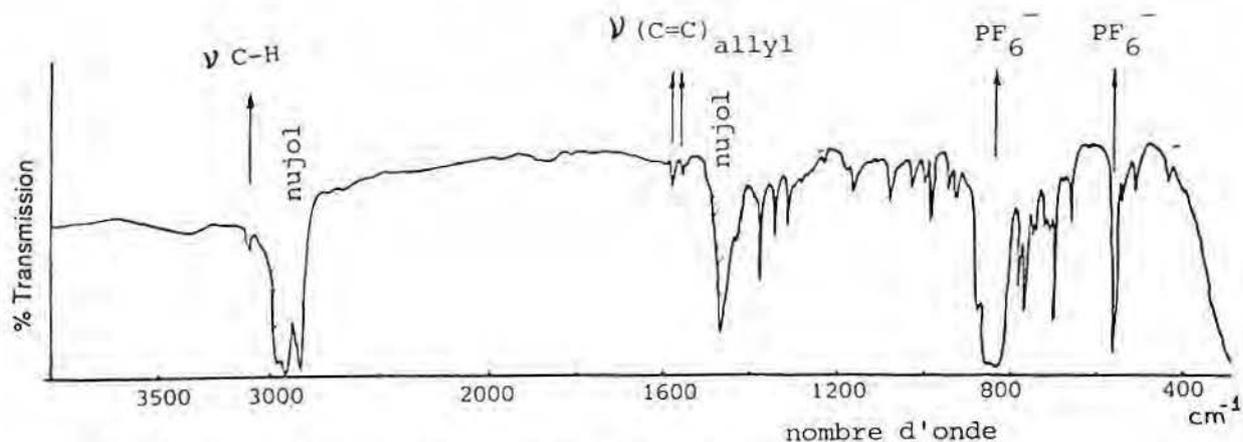


Figure 52. Spectres infrarouge d'un complexe allyle cationique du nickel.

d. Autres analyses

Le tableau 29 rassemble les résultats d'analyses complémentaires de la caractérisation des complexes allyle cationiques du nickel.

Tableau 29. Analyses complémentaires des composés allyle cationiques du nickel

Complexe	Couleur	Analyse Elementaire exp. (calc.)			Conduct. Eq. *	Temp. Décomp. (°C)	Suscep. Magn. (MB)
		C	H	Ni			
Ni(cod) PF ₆	orange	39,4 (39,3)	5,3 (5,3)	16,2 (16,0)	100	145-150	0,972
Ni(cod) BF ₄	jaune- orange	46,8 (46,6)	4,6 (4,3)	12,8 (13,1)	-	155	1,866
Ni(PPh ₃) ₂ PF ₆	rouge	61,1 (61,3)	4,8 (4,8)	7,6 (7,5)	-	-	-
Ph-Ni(cod) PF ₆	jaune	46,4 (47,6)	4,9 (4,9)	13,7 (13,7)	112	144	-
Ni(cod) PF ₆	jaune- orange	36,5 (37,4)	4,8 (4,9)	16,7 (16,6)	-	129-132	-
Ni(cod) PF ₆	jaune- orange	42,9 (42,8)	5,7 (5,9)	15,4 (14,9)	-	135	-
Ni(cod) PF ₆	jaune- orange	39,9 (41,2)	5,5 (5,5)	15,8 (15,5)	-	130	-
Ni(cod) PF ₆	orange	42,1 (42,6)	5,9 (5,9)	14,9 (14,9)	-	124-127	-
Ni(cod) PF ₆	orange	44,3 (44,7)	4,3 (4,7)	15,2 (14,6)	-	115	-
Ni(cod) PF ₆	jaune	48,7 (48,4)	6,1 (6,1)	12,8 (13,1)	-	145-152	-

*ohm⁻¹cm²mol⁻¹

5.4.2. Composés organiques

5.4.2.1. Méthyl-3 pentène-2 ²¹⁻²³

Dans un ballon tricol de 250ml sont placés 4,9g de magnésium (0,2mol), 20ml d'éther éthylique et 4 ml d'iodure de méthyle. Le mélange est chauffé sous agitation jusqu'à reflux et, après démarrage de la réaction on continue l'addition de l'iodure de méthyle (quantité totale 31,2g, 0,2mol) pendant 55 minutes, toujours sous reflux, qui est maintenu ensuite pendant 15 minutes. On additionne la méthyléthylcétone (14,4g, 0,2mol) en solution dans 15ml d'éther en refroidissant le mélange pour le maintenir à 32°C. La solution devient grise. Après une nuit sous agitation, on jette le mélange sur 100g de glace et 56ml d'acide chlorhydrique à 10%. Les phases aqueuse et étherée sont séparées et la phase aqueuse extraite avec de l'éther (30ml+20ml). Les phases étherées sont rassemblées, séchées et l'éther distillé. Dans le ballon contenant le méthyl-diéthylcarbinol ainsi obtenu sont ajoutées 20,1g de chlorure de zinc anhydre. On adapte une colonne de Vigreux et par chauffage du mélange on observe la distillation de méthyl-3 pentène-2 à 66°C. On obtient 10,5g (63%) d'un mélange *E*:*Z* de méthyl-3 pentène-2 (30% : 70%).

5.4.2.2. Méthylène-3 pentane-*d*₄

Dans un tube de Schlenk de 30ml sont placés 8,64g de diéthylcétone (0,10mol), 2,45g d'eau lourde (0,15mol), 0,1g de carbonate de potassium (0,8mmol) et 0,94 g d'aliquat 336 (séché auparavant sur sulfate de magnésium). Le système est mis sous agitation et l'évolution de l'échange suivie par RMN ¹H. Après 5 heures l'eau échangée est décantée et l'on ajoute de nouveau de l'eau lourde (0,15mol) et du carbonate de potassium (0,8mmol). Cette opération est répétée 7 fois, après des périodes d'environ 20 heures de réaction (temps total de réaction : 6 jours). Le produit organique est ensuite distillé, donnant deux fractions, respectivement 4,23g (49% en masse) et 4,41g (51% en masse). La deuxième fraction (Eb = 102°C) étant de la diéthylcétone-3,3,5,5-*d*₄ à plus de 90%.

Dans un tube de Schlenk de 200ml sont placés 20ml de diméthylsulfoxyde et 2,13g (0,05 mol) d'hydrure de sodium (dispersion à 60% dans de l'huile minérale). Le mélange est agité pendant 1heure à 75°C puis refroidi à 0°C. On ajoute 20,2g (0,05 mol) d'iodure de méthyl triphényl phosphonium dans 50ml de diméthylsulfoxyde. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes et le mélange devient jaune. Après retour à la température ambiante, 4,3g (0,05 mol) de la cétone-*d*₄ son additionnés et le milieu réactionnel agité pendant 45 minutes. Le mélange réactionnel est distillé (piège à piège), lavé plusieurs fois à l'eau (6x15ml) et séché sur P₂O₅ (cette opération amène la formation de 23% de méthyl-3 pentène-2). Après distillation, une fraction suffisamment pure (2,2g, 51%) de méthylène-3 pentane-*d*₄ est obtenue, avec la distribution isotopique : *d*₄ = 45%, *d*₃ = 36%, *d*₂ = 12%, *d*₁ = 5% et *d*₀ = 2%.

5.4.2.3. Bicyclo[3,3,0]octène-2

Dans un tube de Schlenk de 100ml auquel est adapté un réfrigérant sont placés 202 mg d'hexafluorophosphate de $(\eta^3\text{-méthallyl})(\eta^4\text{cyclooctadiène-1,5})$ nickel (0,55 mmol), 8,37g de cyclooctadiène-1,5 (77,4 mmol) et 20ml de dichlorométhane. Le mélange est mis sous reflux pendant 43 heures, au cours desquelles la conversion est suivie par CPV. La fin de la réaction correspond à la conversion totale du cyclooctadiène-1,5.

On distille les produits (piège à piège), évapore le dichlorométhane pour obtenir 6,84g (82%) de bicyclo[3,3,0]octène-2 (95% par CPV) ²⁷⁻³⁰.

5.5. TESTS CATALYTIQUES

5.5.1. Généralités

La mise en œuvre des réactions qui utilisent comme précurseurs les composés allyle cationiques du nickel est particulièrement délicate. Les manipulations doivent être réalisées strictement sous argon et demandent des substrats et solvants rigoureusement purifiés.

Différents types de réacteurs ont été utilisés pour l'examen des comportements catalytiques des systèmes : les réacteurs sous pression, les réacteurs pour des substrats condensés et les réacteurs de polymérisation.

La maîtrise des réactions décrites et la reproductibilité des essais, dépendent du contrôle du plus grand nombre de paramètres réactionnels, dont la pression, la température, les concentrations et même, dans certains cas, l'agitation. Nous avons examiné le maximum de paramètres, selon les moyens techniques disponibles.

5.5.2. Oligomérisation de l'éthylène

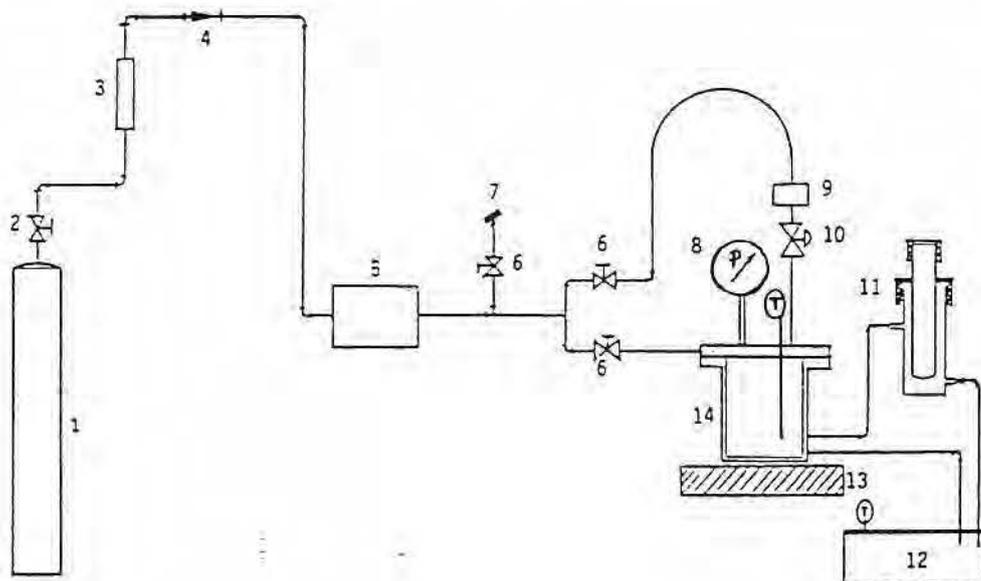
Parmi les réactions catalytiques décrites dans ce mémoire, l'oligomérisation de l'éthylène est, sans doute, la réaction de mise en œuvre la plus compliquée : les raisons en sont diverses :

- la très grande activité présentée par le système catalytique et son exothermicité se traduisent par de gros problèmes de transferts de matière et de chaleur ;
- la sensibilité de la sélectivité aux différents paramètres réactionnels, notamment la pression et la température ;
- l'instabilité du précurseur vis-à-vis des impuretés existant dans les gaz employés ou introduites par les défauts des lignes de gaz des montages.

La connaissance de ces difficultés nous a amenés à la proposition d'un réacteur du type "Grignard", avec l'injection en continu d'éthylène, ce qui permet de travailler à pression constante et à un niveau choisi.

5.5.2.1. Moyenne Pression

La plupart des essais catalytiques ont été réalisés dans un autoclave, de volume libre total de 80ml, dans certains cas muni d'un pot en verre spécialement adapté comme le montre la figure 53.



1. bouteille d'éthylène
2. vanne "double détente"
3. zéolithe
4. clapet anti-retour
5. système de réglage de la pression
6. vanne pointeau
7. ligne vide-argon

8. manomètre
9. réservoir de méthanol
10. vanne à bille
11. bouteille "SVL"
12. cryostat
13. agitateur magnétique
14. autoclave

Figure 53. Equipement pour l'oligomérisation de l'éthylène à pression moyenne.

En général, les réactions sont mises en œuvre selon la séquence suivante:

- préparation d'une solution de précurseur dans un tube de Schlenk ;
- transfert de cette solution par la vanne à bille à l'intérieur de l'autoclave, préalablement purgé sous argon (cycles vide/argon) ;
- injection de l'éthylène, au niveau de pression choisi, après que l'équilibre thermique soit atteint ;
- suivi de la réaction par contrôle de la température interne ;
- au temps choisi, la réaction est arrêtée par injection de méthanol, qui détruit le catalyseur ;
- refroidissement de l'autoclave à -25°C , à l'aide du cryostat, dégazage et transfert des produits liquides (réalisé avec une seringue refroidie) dans une bouteille "SVL" où ils sont conservés à froid (-20°C) sous fermeture étanche.

5.5.2.2. Faible pression

Les essais catalytiques pour la recherche des produits primaires de réaction et pour l'étude des effets des modifications structurales du précurseur après oligomérisation de l'éthylène ont été réalisés avec un appareillage permettant un travail à faible pression.

L'équipement présenté figure 54, permet la récupération plus facile des produits de réaction, avec moins de risques de pollution que dans l'équipement décrit en 5.5.2.1.

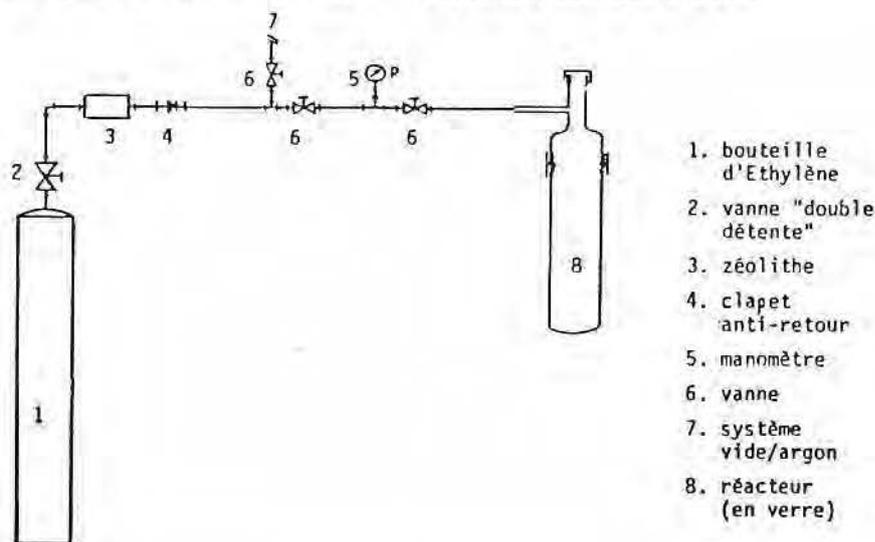


Figure 54. Equipement d'oligomérisation de l'éthylène à faible pression.

La mise en œuvre de la réaction est essentiellement la même que celle décrite ci-dessus, sauf la récupération des produits, qui sont distillés (piège à piège). Le composé organométallique est recristallisé du mélange dichlorométhane/éther de pétrole, séché sous vide et caractérisé par RMN.

5.5.3. Réacteurs Atmosphériques

Les réactions mettant en œuvre des substrats liquides sont réalisées en employant la technique du tube de Schlenk, qui assure l'atmosphère inerte dans le réacteur.

Dans le cas des substrats volatiles à des températures suffisamment basses un réfrigérant est adapté au tube de Schlenk qui sert de réacteur, pour assurer qu'il n'y ait pas de perte de produit.

De manière générale, nous pouvons décomposer les opérations en :

- préparation de la solution du précurseur et additifs dans le tube de Schlenk ;
- addition du substrat, pur ou en solution, au moyen d'une seringue ;
- contrôle de la température, suivi de l'évolution de la transformation par CPV ;
- arrêt de la réaction au temps choisi ;
- séparation des produits, par distillation et/ou précipitation ;
- caractérisation par des méthodes appropriées.

Bibliographie du Chapitre 5

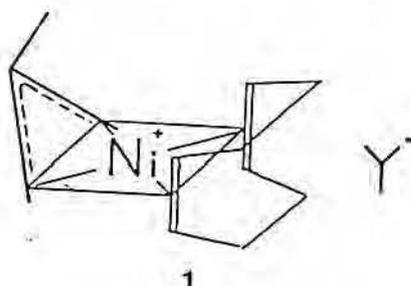
1. D. F. Shriver, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, McGraw Hill, New York, 1969.
2. J. Tranchant, *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse*, 2ème éd., Masson, Paris, 1982.
3. R. L. Grob, *Modern Practice of Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1977.
- 4a. J. Lebbe, dans J. Debaene, J-J. Baron et E. Roth (éd), *Techniques de l'Ingénieur*, 1979, 7, 765.
- 4b. A. Revillon et T. Hamaide, *Polymer Bull.*, 1982, 6, 235.
5. M. F. Lauro-Darricades, J. P. Planche, A. Revillon et A. Guyot, *Polymer*, 1987, à paraître.
6. R. M. Silverstein, G. C. Bassler et T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4ème éd., John Wiley, New York, 1981.
7. Travail réalisé en collaboration avec le Dr. C. Mirodatos, à l'Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS, Villeurbanne.
8. *Eight Peak Index of Mass Spectra*, 2ème éd., Mass Spectrometry Data Centre, Awre, Grand Bretagne, 1974.
9. F. W. Billmeyer Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3ème éd., John Wiley, New York, 1984
10. Norme française: Méthodes d'essais des matières isolantes : résistivité transversale et résistivité superficielle, NF C 36-215, 1966.
- 11a. L. J. V. der Pauw, *Philips Research Reports*, 1958, 13, 1.
- 11b. G. Boiteux-Steffan, T. Pascal, C. Naccache et J. F. Dutel, *Ann. Phys.*, coll.1, suppl.1, 1986, 2, 83.
- 11c. J. P. Montheard, T. Pascal, G. Seytre et G. Boiteux, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, 1985, 6, 679.

12. M. F. Smits, *The Bell System Technical Journal* , 1958, 711.
13. J. Laplume, *Onde Electrique* , 1955, 335, 113.
14. R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry* , W. B. Saunders, Philadelphie, 1977.
15. D. R. Perrin , D. D. Perin et W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals* , Pergamon Press, Oxford, 1983.
16. *Encyclopédie des Gaz*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976.
17. R. A. Shun, *Inorg. Syntheses* , 1974, 15, 5.
18. M. F. Semmelhack et P. M. Helquist, *Org. Syntheses* , 1972, 52, 115.
19. R. B. A. Pardy et I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 49.
20. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* , 3ème éd., John Wiley, New York, 1978.
21. W. W. Moyer et C. S. Marvel, *Organic Syntheses*, 1943, coll. 2, 602.
22. H. Van Risseghen, *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 177.
23. H. Van Risseghen, *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 1885.

CONCLUSION GENERALE

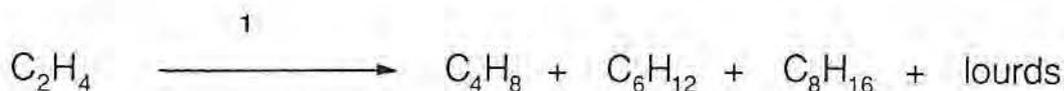
CONCLUSION GENERALE

Les complexes allyle du nickel sont d'excellents précurseurs de la dimérisation des alcènes légers à condition qu'ils soient activés par des composés organo-aluminiques. Le développement d'une charge positive sur le centre métallique semble nécessaire pour observer la manifestation de ce comportement en catalyse. Les travaux décrits dans ce mémoire ont été consacrés à la synthèse, à la caractérisation structurale et à l'étude de la réactivité des complexes allyle cationiques du nickel 1.



Sans l'adjonction d'acides de Lewis, les complexes 1 se sont montrés des précurseurs catalytiques de la formation de liaisons carbone-carbone dans les substrats insaturés, ainsi que des réactions de transfert d'hydrogène dans les alcènes.

En particulier, ces complexes catalysent l'oligomérisation de l'éthylène avec des sélectivités qui peuvent dépasser 50% en trimères, et des productions horaires de l'ordre de 137kg d'oléfines par gramme de nickel et par heure, soit une fréquence de rotation de 80s⁻¹. L'extrapolation de ces valeurs conduit à une production de plus de 5t d'oléfines par gramme de nickel et par heure :



Cette activité et la capacité trimérisante du système a pour origine probable *l'accroissement du caractère électrophile du centre métallique* vis-à-vis des alcènes. Par rapport aux systèmes neutres ou activés par un acide de Lewis, ce caractère favorise la réaction de déplacement-1,2 conduisant à la croissance de chaîne de préférence à la réaction d'élimination- β . L'adjonction d'un ligand pnictogène et plus particulièrement d'une phosphine module la répartition entre les dimères et les trimères, ainsi que la répartition au sein de ces fractions. La nature de l'interaction entre le centre métallique et ces ligands a été précisée : aucun intermédiaire correspondant à une stœchiométrie 1:1 n'est observée par spectroscopie de RMN. Des corrélations entre les distributions observées et les propriétés intrinsèques de ces ligands ont été recherchées, mais seul un effet stérique (superposé à l'effet électronique) est observé pour les phosphines les plus volumineuses.

Les complexes allyle cationiques du nickel catalysent **l'oligomérisation et l'isomérisation des alcènes**. Seuls les alcènes terminaux subissent ces réactions. La vitesse de chacune des réactions est fondamentalement fonction de la nature de l'alcène, mais la chimiosélectivité comme la régiosélectivité peuvent être contrôlées par la variation des paramètres réactionnels ou l'addition de ligands ancillaires.

Le mécanisme de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène comme des alcènes supérieurs fait vraisemblablement intervenir un *complexe hydrure de nickel cationique*. Bien que ces preuves (sélectivités et réactions modèle telles que la transannulation du cyclooctadiène-1,5) soient indirectes, elles confirment l'intervention de complexes hydruro cationiques en catalyse d'oligomérisation et suggèrent que ce phénomène ne doit pas être limité aux seuls complexes de nickel.

Le mécanisme de l'isomérisation des oléfines supérieures (pentène-1, hexène-1 et méthylène-3 pentane) met en œuvre un *intermédiaire allylique* et non un complexe hydrure de nickel. L'étude de la structure des complexes organométalliques récupérés en fin de réaction catalytique de transformation de ces alcènes montre que l'interaction des composés 1 avec les alcènes présents dans le milieu réactionnel conduit à la formation de nouvelles espèces allyle cationiques. Le mécanisme réactionnel a été précisé dans le cas du méthylène-3 pentane sur la base d'un marquage isotopique au deutérium. Il met en œuvre une réaction nouvelle appelée **échange allylique** ou **transallylation organométallique**. Son domaine d'application en synthèse et catalyse a été exploré :



Enfin, les complexes allyle cationique du nickel induisent la polymérisation d'autres substrats insaturés comme le styrène, les diènes (butadiène, cyclopentadiène,...), ainsi que les alcynes vrais. La polymérisation du phénylacétylène a été étudiée en détail, car les matériaux obtenus sont des *semi-conducteurs à l'état non dopé* :



Ces travaux sont les premiers à décrire des polyacétylènes substitués ayant une conductivité intrinsèque notable allant jusqu'à $10^{-6} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'analyse des propriétés physiques, spectroscopiques et électriques des polymères préparés nous amène à la proposition de la description de *polyphénylacétylène à spin fort*.

Les complexes allyle cationiques du nickel présentent donc un comportement extrêmement diversifié en catalyse. De nombreuses autres applications peuvent encore s'offrir en réaction d'oligomérisation d'oléfines fonctionnelles, en réaction de co-oligomérisation, voire en réactions de carbonylation. La mise en évidence de nouvelles réactions stœchiométriques suggère aussi des approches nouvelles en chimie organométallique qui dépassent le simple cadre des *complexes diamagnétiques neutres*. Enfin, cette étude montre que le champ d'exploration peut s'étendre à d'autres éléments de transition.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE

1.1.INTRODUCTION.....	3
1.1.1. Systèmes catalytiques	4
1.1.2. Mécanismes	5
1.2. RESULTATS ET DISCUSSION	7
1.2.1. Effets des paramètres réactionnels	10
1.2.1.1. Pression.....	10
1.2.1.2. Température.....	11
1.2.1.3. Temps de réaction.....	12
1.2.1.4. Quantité de précurseur.....	13
1.2.1.5. Agitation.....	15
1.2.2. Effets de la composition du système.....	15
1.2.2.1. Ligands ancillaires.....	15
1.2.2.2. Ligands allyliques.....	20
1.2.3. Mécanisme de l'oligomérisation de l'éthylène	21
1.3. CONCLUSIONS.....	27
Bibliographie du Chapitre 1	29

CHAPITRE 2 OLIGOMERISATION ET ISOMERISATION DES OLEFINES SUPERIEURES

2.1. INTRODUCTION	31
2.2. RESULTATS ET DISCUSSION.....	32
2.2.1. Alcènes-1.....	32

2.2.1.1. Linéaires	32
2.2.1.2. Oléfines C ₆ ramifiées	36
2.2.1.3. Oléfines fonctionnelles	38
2.2.2. Alcènes internes.....	40
2.2.3. Alcènes cycliques	40
2.2.4. Diènes	41
2.3. CONCLUSION	44
Bibliographie du Chapitre 2	45

CHAPITRE 3

TRANSFORMATIONS MOLECULAIRES DES COMPLEXES ALLYLE CATIONIQUES DU NICKEL

3.1. INTRODUCTION	47
3.2. TRANSALLYLATION ORGANOMETALLIQUE :	
résultats et discussion.....	51
3.3. SUBSTITUTION NUCLEOPHILE :	
résultats et discussion	60
3.4. CONCLUSION	66
Bibliographie du Chapitre 3	67

CHAPITRE 4

POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE

4.1. INTRODUCTION et BIBLIOGRAPHIE	69
4.1.1. Structures des polyphénylacétylènes.....	71
4.1.2. Systèmes catalytiques.....	73
4.1.3. Mécanismes de polymérisation.....	75
4.1.3.1. Mécanisme métal-acétylure.....	75
4.1.3.2. Mécanisme par métathèse.....	76
4.1.3.3. Mécanisme par cycloaddition 2+2.....	77
4.2. RESULTATS ET DISCUSSION.....	79
4.2.1. Cinétique de polymérisation	79
4.2.2. Effets des paramètres réactionnels.....	86
4.2.2.1. Temps de réaction	86
4.2.2.2. Concentrations.....	87
4.2.2.3. Température.....	88

4.2.3. Effets de la composition du système catalytique	89
4.2.3.1. Solvants.....	89
4.2.3.2. Structure du précurseur	90
4.2.3.3. Agents extérieurs.....	90
4.2.3.4. Ligands ancillaires.....	91
4.2.4. Structure des polyphénylacétylènes.....	92
4.2.4.1. Caractéristiques spectroscopiques.....	92
4.2.4.1.1. Spectroscopie infrarouge	92
4.2.4.1.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	98
4.2.4.1.3. Spectroscopie UV-Visible.....	100
4.2.4.1.4. Résonance paramagnétique électronique	100
4.2.4.2. Propriétés physiques.....	102
4.2.4.3. Propriétés électriques	103
4.2.5. Mécanisme de polymérisation.....	106
4.3. CONCLUSIONS.....	110
Bibliographie du Chapitre 4	111

CHAPITRE 5 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

5.1. GENERALITES.....	115
5.2. EQUIPEMENTS ET CONDITIONS ANALYTIQUES.....	116
5.2.1. Chromatographies.....	116
5.2.2. Spectroscopies.....	118
5.2.3. Mesures physiques.....	120
5.3. REACTIFS ET SOLVANTS: origine et purification.....	124
5.4. SYNTHESES.....	126
5.4.1. Complexes allyle cationiques du nickel.....	126
5.4.2. Composés organiques	133
5.5. TESTS CATALYTIQUES.....	134
5.5.1. Généralités.....	134
5.5.2. Oligomérisation de l'éthylène.....	134
5.5.2.1. Moyenne pression.....	135
5.5.2.2. Faible pression.....	136
5.5.3. Réacteurs atmosphériques.....	136
Bibliographie du Chapitre 5	137

CONCLUSIONS GENERALES.....	139
-----------------------------------	------------