

Institut Français du Pétrole, 92. Rueil-Malmaison, France

Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène

II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques

Par JEAN-LOUIS HÉRISSON*) et YVES CHAUVIN

(Eingegangen am 6. Juli 1970)

RÉSUMÉ:

La co-réaction des oléfines cycliques avec les oléfines acycliques en présence des systèmes $\text{WOCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ et $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ conduit à une télomérisation de l'oléfine cyclique; aux extrémités des molécules de télomère sont fixés deux groupements, identiques ou différents, issus de l'oléfine acyclique par une réaction non consécutive.

Ont été plus particulièrement étudiés: le cyclopentène et le cyclooctène d'une part, le pentène-2, le pentène-1, le butène-2 et le propylène d'autre part.

Le cyclooctadiène-1.5 et le cyclododécatriène-1.5.9 réagissent avec le pentène-2, par réaction non consécutive, en tant que reste $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=-$

La répartition des télomères obéit à une loi statistique.

On propose un schéma réactionnel en accord avec les faits observés dans la réaction de disproportion des oléfines acycliques, la polymérisation des oléfines cycliques et la télomérisation des oléfines cycliques par les oléfines acycliques.

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Reaktion von cyclischen Olefinen mit acyclischen Olefinen in Gegenwart von $\text{WOCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ bzw. $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ als Katalysator führt zu einer Telomerisation des cyclischen Olefins; an den Enden der Telomeren befinden sich zwei gleiche oder verschiedene Gruppen, die sich aus dem acyclischen Olefin durch eine nicht fortlaufende Reaktion gebildet haben.

Eingehender untersucht wurden Cyclopenten oder Cycloocten und Penten-(2), Penten-(1), Buten-(2) oder Propylen.

Cyclooctadien-(1.5) und Cyclododecatrien-(1.5.9) reagieren mit Penten-(2) in einer nicht fortlaufenden Reaktion als $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=-$ Einheit.

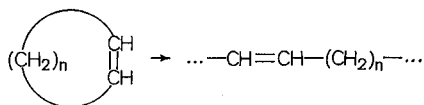
Die Verteilung der Telomeren gehorcht einem statistischen Gesetz. Ein Reaktionsschema wird vorgeschlagen, das in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht, die bei der Disproportionierung acyclischer Olefine, der Polymerisation cyclischer Olefine und der Telomerisation cyclischer Olefine mit acyclischen gefunden werden.

Introduction

Le comportement particulier des oléfines vis-à-vis des composés du tungstène et du molybdène, aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène se traduit:

*) Extrait de la thèse de J.-L. HÉRISSON, soutenue le 13 mai 1970 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

a) dans le cas des oléfines cycliques, par la formation de polymères de masse moléculaire élevée, formés par ouverture du cycle (polyalcènes^{1,2}) :

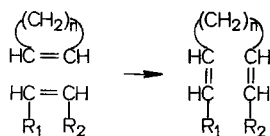


b) dans le cas des oléfines acycliques, par une réaction de disproportion (dite encore « métathèse » ou « dismutation »)^{3,4} :



Dans ces deux réactions le passage des réactifs aux produits se fait sans variation du nombre et de la nature des liaisons chimiques, c'est-à-dire que la réaction se fait sans variation importante d'enthalpie.

Des études détaillées^{5,6} ont montré que la réaction de disproportion des oléfines acycliques est réversible, équilibrée et qu'elle se fait avec conservation des groupements alcoylidènes (« transalkylidénation ») ; elle présente en plus tous les caractères d'une réaction de redistribution statistique seule l'entropie étant ici le facteur thermodynamique important. Le schéma réactionnel proposé⁵ suppose l'existence d'un intermédiaire « quasi-cyclobutane » qui a également été invoqué pour interpréter la polymérisation des oléfines cycliques⁷), bien que le principe de la symétrisation totale de quatre carbones s'accorde mal avec les masses moléculaires élevées des polymères. L'étude de la réaction croisée entre oléfines cycliques et acycliques devait permettre un rapprochement plus étroit des deux réactions et une représentation formelle plus conforme aux faits observés. Jusqu'à présent seuls des brevets ont fait mention de la possibilité d'une telle réaction en catalyse hétérogène^{8,9}) et plus récemment en catalyse « homogène »¹⁰), les produits obtenus étant conformes aux produits attendus à l'aide de la représentation de l'intermédiaire « quasi-cyclobutane » :



Nous nous sommes proposés une étude plus détaillée de cette réaction en catalyse de coordination.

Résultats

Il existe de très nombreuses possibilités d'accès à des systèmes à base de tungstène catalytiquement actifs vis-à-vis des oléfines¹¹⁾; tous, néanmoins ne présentent pas des comportements identiques en présence d'oléfines acycliques, d'oléfines cycliques ou du mélange des deux. Nous avons plus particulièrement retenu pour notre étude le système $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(\text{nC}_4\text{H}_9)_4$ ¹²⁾ qui possède la particularité d'être sélectif (absence de réactions secondaires) indépendamment de sa mise en œuvre; et le système $\text{WOCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, dérivé de celui primitivement utilisé par NATTA et qui présente l'intérêt d'une bonne stabilité dans le temps.

Nous nous sommes toujours placés, pour chacun des réactifs, dans des conditions de concentration telles que, réalisées isolément, la réaction de disproportion de l'oléfine acyclique et la polymérisation de l'oléfine cyclique eussent généralement atteint leur avancement quasi-limite en quelques minutes. Dans ces conditions et pour des quantités équimolaires des deux oléfines, on constate la plupart du temps que l'oléfine acyclique inhibe totalement la polymérisation de l'oléfine cyclique et que l'oléfine cyclique ralentit considérablement la réaction de disproportion de l'oléfine acyclique.

Par contre on observe la formation lente et progressive d'un très grand nombre de produits lourds. L'analyse de ces produits est rendue difficile en raison même de leur grand nombre et de la faible concentration de chacun d'eux pris isolément. En outre leur condensation en carbone va de 2 à plus de 30. Il était, par conséquent, impossible d'isoler chaque espèce. Nous avons eu recours à trois types d'analyse: la spectrographie infrarouge, la spectrographie de masse et la chromatographie en phase gazeuse.

La spectrographie infra-rouge nous a permis de constater que les produits n'étaient pas branchés et ne contenaient que des doubles liaisons vinyliques et vinylidéniques.

La spectrographie de masse nous a fourni les condensations en carbone et hydrogène de chacun des composés; mais elle a dû être utilisée avec des tensions d'ionisation très faibles pour éviter la fragmentation à laquelle les produits sont apparemment très sensibles; dans ces conditions, la sensibilité de la mesure est médiocre et il n'est pas possible de déterminer les concentrations relatives avec suffisamment de précision.

Les pourcentages relatifs des produits dont on avait précisé la nature ont été déterminés par chromatographie en phase vapeur. Nous avons

pu vérifier, par des mélanges synthétiques que la précision atteignait 5 %. Nous avons utilisé les termes suivants :

a) conversion de la réaction de disproportion (rapport molaire) :

$$D = 100 \frac{\Sigma \text{monooléfines acycliques formées}}{\Sigma \text{monooléfines acycliques totales}}$$

b) conversion de la réaction croisée (rapport molaire) :

$$C = 100 \frac{\Sigma \text{multioléfines acycliques formées}}{\Sigma \text{monooléfines acyclique introduite}}$$

Ces définitions résultent de la nature même des produits qui sera discutée par la suite.

Dans le Tableau 1 figurent les résultats de l'analyse des produits de la co-réaction du *cyclopentène* avec le *pentène-2* mis en œuvre en quantités stoechiométriques ou proches de la stoechiométrie.

On constate d'abord que les produits se groupement par « triades » de condensation en carbone croissante :

- a) la première triade est constituée par les monooléfines qui se forment dans la réaction de disproportion (butènes/pentènes/hexènes) ;
- b) la deuxième triade est formée de dioléfines qui comportent 5 atomes de carbone de plus que chacune des oléfines de la première triade ;
- c) la troisième triade est formée de trioléfines qui comportent 10 atomes de carbone de plus que chacune des oléfines de la première triade ;
- d) la quatrième triade est formée de tétraoléfines qui comportent 15 atomes de carbone de plus que chacune des oléfines de la première triade ;
- e) la cinquième triade est formée de pentaoléfines qui comportent 20 atomes de carbone de plus que chacune des oléfines de la première triade.

Chacun des produits de chacune des triades comporte donc 5 atomes de carbone de plus que chacun des produits de la triade précédente et est séparé des éléments de la première triade par un nombre d'atomes de carbone qui est un multiple entier de 5.

On observe la formation des mêmes types de triades dans la réaction croisée du *pentène-2* avec le *cyclooctène* (Tableau 2) ; mais chacun des produits de chacune des triades comporte alors 8 atomes de carbone de plus que chacun des produits de la triade précédente, et est séparé des éléments de la première triade par un nombre d'atomes de carbone qui est un multiple entier de 8.

Tableau 1. Télomérisation cyclopentène/pentène-2

Catalyseur Temps de réaction	WOCl ₄ /Sn(C ₄ H ₉) ₄		WOCl ₄ /Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl
	7 min	14 min	24 h
Quantités molaires relatives			
Cyclopentène	32	35	108
Butènes	9,3	18,7	159
Pentènes	58	31,3	
Hexènes	8,8	17,7	
C ₉ H ₁₆	4,5	8,1	16,8
C ₁₀ H ₁₈	9,5	18,1	36,8
C ₁₁ H ₂₀	4,3	8,2	16,8
C ₁₄ H ₂₄	2,0	3,6	8,9
C ₁₅ H ₂₆	4,3	6,9	18,5
C ₁₆ H ₂₈	2,0	3,4	8,6
C ₁₉ H ₃₂	1,0	1,5	5,0
C ₂₀ H ₃₄	2,8	3,0	8,7
C ₂₁ H ₃₆	1	1,5	4,9
C ₂₄ H ₄₀		0,8	n.d.
C ₂₅ H ₄₂		1,6	n.d.
C ₂₆ H ₄₄		0,7	n.d.
Chlorobenzène	80	90	—
D %	24	54	—
C %	29	46	44
Bilan matière			
du pentène-2	1,1	1,2	—
du cyclopentène	0,9	1,2	—
Conditions expérimentales			
Pentène-2 (mM)		58	47
Cyclopentène (mM)		58	58
Chlorobenzène (mM)		50	40
WOCl ₄ (mM)		0,16	0,04
Co-catalyseur (mM)		0,05	0,08

Tout se passe par conséquent comme si les différents produits «lourds» dérivait de la combinaison d'une molécule de chacun des produits issus de la réaction de disproportion de l'oléfine acyclique (butène/pentène/hexène) et de une ou plusieurs molécules de l'oléfine cyclique.

D'une façon *quantitative*, en dépit des irrégularités liées aux difficultés analytiques, on constate que les différents produits se forment dans des

rapports *molaires* simples : à l'intérieur de chacune des triades, et pour des condensations en carbone croissantes, ce rapport est approximativement constant et voisin de $1/2/1$; les triades (c'est-à-dire la somme molaire de leurs éléments constitutifs) se forment entre elles dans des rapports constants qui, pour des condensations en carbone croissantes, sont voisins de $16/8/4/2$. Ces rapports simples sont indépendants de la conversion : ce sont par conséquent des rapports d'origine cinétique ; leur constance permet d'exclure la possibilité de la formation des produits par des réactions consécutives.

Par ailleurs, la participation du pentène-2 à la réaction croisée (calculée sur la base de l'hypothèse de la participation d'une molécule de pentène, de butène ou d'hexène à la formation de chacune des molécules), est à chaque instant, égale à sa participation dans la réaction de disproportion : la formation du butène et de l'hexène (par la réaction de disproportion D) et la formation des produits « lourds » (par la réaction croisée C) sont simultanées, comme le montre l'évolution parallèle des courbes $D = f(t)$ et $C = f(t)$ (Fig. 1) ; les produits de la co-réaction ne sont donc pas formés par réaction consécutive à partir du butène et de l'hexène qui, en début de réaction ne se trouvent dans le milieu à l'état libre qu'en concentrations très faibles.

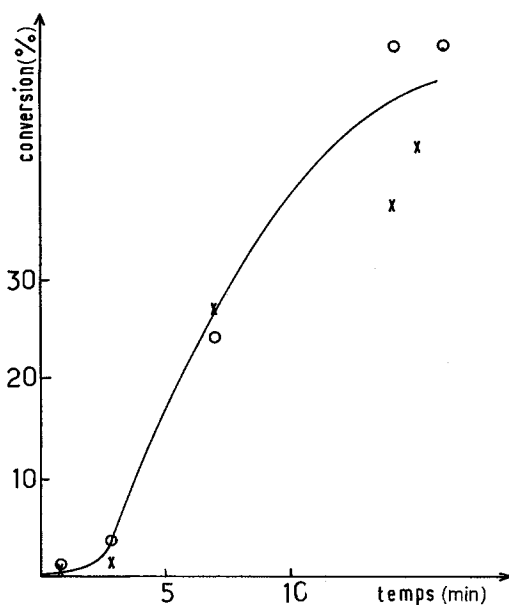


Fig. 1. Avancement de la réaction de disproportion D (—O—) et de la réaction de télomérisation C (—X—) en fonction du temps (cyclopentène/pentène-2; catalyseur: $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(\text{nC}_4\text{H}_9)_4$)

De plus, le nombre de molécules d'oléfines cycliques participant à la formation des produits de co-réaction est près du double de celui des oléfines acycliques contenus dans les mêmes produits

$$\left(\frac{\text{cyclopentène combiné}}{\text{pentène-2 combiné}} \approx 1,6 \right) \quad (\text{voir calcul en « appendice »).$$

Tableau 2. Télomérisation cyclooctène/pentène-2. Quantités molaires relatives après 24 h de réaction. Conditions expérimentales: cyclooctène = 46 mM; pentène-2 = 38 mM; chlorobenzène = 40 mM; WOCl_4 = 0,04 mM; $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ = 0,08 mM

Butène-2 n.d.	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ 8,1	} 31,3	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}$ 4,1	} 16,0
Pentène-2 n.d.	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}$ 16,1		$\text{C}_{21}\text{H}_{38}$ 8,1	
Hexène-3 n.d.	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ 7,1		$\text{C}_{22}\text{H}_{40}$ 3,8	

(> C_{22} non déterminées)

Enfin on remarque que, comme dans le cas de la réaction de disproportion (et celui de la polymérisation¹³⁾) la co-réaction n'est pas totale ($\text{C}_{\text{max.}} \sim \text{D}_{\text{max.}} \sim 50\%$) ce qui montre l'existence d'une limitation d'ordre *thermodynamique*.

Les bilans établis sur le pentène-2 et le cyclopentène et définis comme ci-après :

$$\text{bilan pentène-2} = \frac{\text{pentène libre} + \text{pentène transformé}}{\text{pentène introduit}}$$

$$\text{bilan cyclopentène} = \frac{\text{cyclopentène libre} + \text{cyclopentène combiné}}{\text{cyclopentène introduit}}$$

ont été calculés en se servant du chlorobenzène comme étalon interne; ils se trouvent compris entre 0,9 et 1,2, ce qui, compte tenu du nombre des produits formés, peut être considéré comme une confirmation supplémentaire de la validité des mesures et des hypothèses.

Dans leur ensemble, les caractères généraux de la réaction croisée tels que nous venons de les voir, se sont vérifiés dans de nombreux essais et pour divers couples d'oléfines que nous avons examinés, en particulier le cas des couples cyclopentène/hexène-2 et cyclopentène/heptène-3.

Cependant certaines oléfines possèdent en outre des caractéristiques qui leur sont propres: ainsi par co-réaction du *butène-2* et du *cyclopentène* en présence de $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ chaque triade se réduit à un composé unique et les seuls produits présents sont:

C_9H_{16}	109 (mM)
$C_{14}H_{24}$ + dimère du cyclopentène	76 (mM)
$C_{19}H_{32}$	24 (mM)
$C_{24}H_{40}$	10 (mM)

La réaction du butène-2 est très lente (comparativement à ce qu'elle est avec le pentène-2); de plus on constate la formation de polypenténamère ($[\eta] = 0,3$) dont la quantité augmente progressivement si on laisse le butène s'évaporer.

Les oléfines- α tel le propylène et le pentène-1 sont dans la co-réaction, comme dans la réaction de disproportion, beaucoup moins réactives que les oléfines 1.2 disubstituées dissymétriques. Elles donnent néanmoins naissance aux triades «attendues», mais à l'intérieur de chaque triade les répartitions sont comprises entre 1/10/1 et 1/20/1 (Tableau 3).

Tableau 3. Télomérisation cyclooctène/oléfine- α . Conditions expérimentales: chlorobenzène = 40 mM; $WOCl_4 = 0,04$ mM; $Sn(C_4H_9)_4 = 0,08$ mM

Cyclooctène + propylène	Cyclooctène + pentène-1
Quantités relatives molaires	
Cyclooctène 631	Cyclooctène 118
Propylène et «légers» = n. d.	Éthylène 0,7
	Pentène-1 85,0
	Octène-4 0,8
$C_{10}H_{18}$ 5,6	$C_{10}H_{18}$ 0,6
$C_{11}H_{20}$ 31,0	$C_{13}H_{24}$ 11,6
$C_{12}H_{22}$ 3,1	$C_{16}H_{30}$ 0,5
$C_{18}H_{32}$ 1	$C_{18}H_{32}$ n. d.
$C_{19}H_{34}$ 10	$C_{21}H_{38}$ 2,3
$C_{20}H_{36}$ 1	$C_{24}H_{44}$ n. d.
C = 1	C = 15
Conditions expérimentales	
Propylène 40 mM	Pentène-1 38 mM
Cyclooctène 38 mM	Cyclooctène 46 mM

Le cyclohexène qui, seul, ne donne pas lieu à la formation de polymère, est également très peu réactif en présence de pentène-2. On a pu néanmoins observer la formation d'un peu de dimère ($C_{12}H_{20}$) de trimère ($C_{18}H_{30}$) et d'un produit de co-réaction ($C_{11}H_{20}$).

Catalyse de transformation des oléfines. II.

Tableau 4. Télomérisation cyclooctadiène-1.5/pentène-2. Conditions expérimentales: COD = 122 mM; pentène-2 = 141 mM; chlorobenzène = 20 mM; WOCl_4 = 0,02 mM; AlEtCl_2 = 0,2 mM

Quantités molaires relatives après 24 h de réaction		Non calculable mais détecté par spectrographie de masse
Cyclooctadiène	1,2	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}$: trimère du COD
Butènes	22,0	
Pentènes	46,3	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}$
Hexènes	19,0	$\text{C}_{25}\text{H}_{40}$
		$\text{C}_{26}\text{H}_{42}$
C_8H_{14}	10,1	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_{28}\text{H}_{44} \\ \text{C}_{29}\text{H}_{46} \\ \text{C}_{30}\text{H}_{48} \end{array} \right\} 40,0$
C_9H_{16}	20,2	
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	9,7	
$\text{C}_{11}\text{H}_{18} + \text{C}_{11}\text{H}_{20}$	7,5	
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$	6,3	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_{32}\text{H}_{50} \\ \text{C}_{33}\text{H}_{52} \\ \text{C}_{34}\text{H}_{54} \end{array} \right\} 24,4$
$\text{C}_{13}\text{H}_{22}$	12,5	
$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$	5,6	
$\text{C}_{15}\text{H}_{24} + \text{C}_{15}\text{H}_{26}$	1,6	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}$
		$\text{C}_{37}\text{H}_{58}$
		$\text{C}_{38}\text{H}_{60}$
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$	4,3	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_{36}\text{H}_{56} \\ \text{C}_{37}\text{H}_{58} \\ \text{C}_{38}\text{H}_{60} \end{array} \right\} 15,3$
$\text{C}_{17}\text{H}_{28}$	6,9	
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$	4,1	
$\text{C}_{19}\text{H}_{32} + \text{C}_{19}\text{H}_{30}$	0,9	
$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$	3,1	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_{20}\text{H}_{32} \\ \text{C}_{21}\text{H}_{34} \\ \text{C}_{22}\text{H}_{36} \end{array} \right\} 10,6$
$\text{C}_{21}\text{H}_{34}$	4,8	
$\text{C}_{22}\text{H}_{36}$	2,7	

Les produits issus de la co-réaction du *pentène-2* et du *cyclooctadiène-1.5* d'une part (Tableau 4) et du *pentène-2* et du *cyclododécatriène-1.5.9* d'autre part (Tableau 5) sont du même type. A la triade issue de la réaction de disproportion du *pentène-2* (butène/pentène/hexène) succèdent :

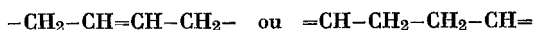
- une deuxième triade formée de dioléfines comportant 4 atomes de carbone de plus que chacune des oléfines précédentes ;
- une troisième triade formée de trioléfines comportant 4 atomes de carbone de plus que chacune des dioléfines précédentes ;
- une quatrième triade formée de tétraoléfines comportant 4 atomes de carbone de plus que chacune des trioléfines précédentes.

Tableau 5. Télomérisation cyclododécatriène-1.5.9/pentène-2. Quantités molaires relatives après 30 min de réaction. Conditions expérimentales: CDT = 40 mM; pentène-2 = 56 mM; chlorobenzène = 20 mM; WOCl_4 = 0,04 mM; $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ = 0,08 mM

CDT	164		
Butène-2	23,7	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$	2,9
Pentène-2	214,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}$	6,3
Hexène-3	19,3	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$	2,4
		} 11,6	
Heptène	0,5		
C_8H_{14}	2,0	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$	0,5
C_9H_{16}	2,7	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}$	1,7
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	1,8	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}$	0,8
		} 3,0	
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$	1,6	> C_{22} n.d.	
$\text{C}_{13}\text{H}_{22}$	3,3		
$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$	1,1		
		} 6,0	

Dans le cas du cyclooctadiène, on a même pu caractériser par spectrographie de masse (Tableau 4) mais d'une façon qualitative seulement, jusqu'à 9 triades successives séparées chacune par 4 atomes de carbone et dont la dernière était constituée de nonaoléfinés.

Les triades ne sont donc plus séparées par un nombre d'atomes de carbone qui est un multiple entier du nombre d'atomes de carbone formant le cycle (8 ou 12), mais par un multiple entier de 4. Tout se passe, par conséquent, comme si les «multioléfinés» dérivait de la combinaison d'une molécule d'un des produits issus de la réaction de disproportion du pentène-2 et d'un ou plusieurs radicaux butadiényles



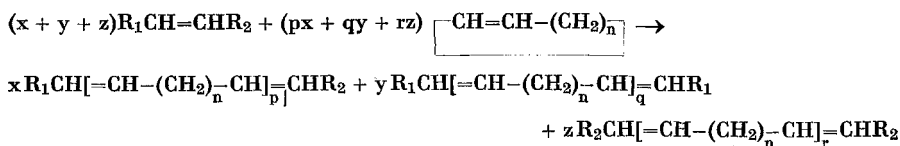
A l'intérieur de chaque triade les produits sont formés approximativement dans le rapport 1/2/1. Par contre, il n'est pas possible, au vu des résultats présents, de relier quantitativement les triades, ou des combinaisons de triades, par des nombres simples.

Les différents produits, et en particulier ceux qui sont issus de la fragmentation des cyclooléfinés, se forment en début de réaction, pour des conversions encore faibles: ce sont par conséquent des produits primaires, qui ne sont pas issus de réactions consécutives, en particulier de réactions de «dégradation».

Tous les systèmes à base de tungstène qui catalysent soit la réaction de disproportion des oléfines acycliques soit la polymérisation des oléfines cycliques, ne présentent pas une activité équivalente dans la réaction croisée. En outre, certains catalyseurs (en particulier ceux auxquels sont associées une forte acidité de LEWIS et une forte acidité de BRÖNSTED) favorisent le déplacement de la double liaison oléfinique: le nombre des produits formés dans la réaction croisée devient alors très élevé.

Discussion

On a pu observer au cours de cette étude¹³⁾ (et ceci a été rapporté récemment d'autre part¹⁴⁾) qu'une faible proportion d'oléfine acyclique pouvait conduire à une diminution de la vitesse de polymérisation des oléfines cycliques et de la masse moléculaire des polymères; l'oléfine acyclique joue par conséquent le rôle d'agent de transfert de chaîne et cet effet est particulièrement important dans le cas des oléfines bi-secondaires dissymétriques. Lorsque l'oléfine cyclique et l'oléfine acyclique sont mises en œuvre en quantités environ stoechiométriques, la réaction de polymérisation est généralement totalement inhibée et il se forme des produits de faible masse moléculaire constitués d'un nombre variable de molécules de la cyclooléfine et de deux fragments, identiques ou différents, issus de l'oléfine acyclique. Ces produits peuvent être considérés comme des télomères de l'oléfine cyclique, qui se formeraient selon :



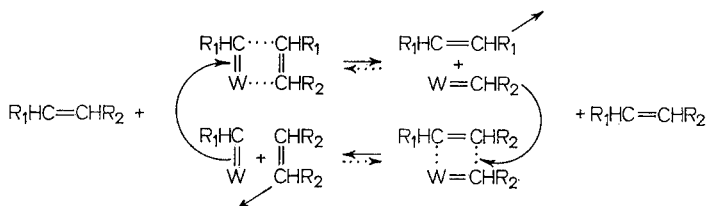
La remarque essentielle que nous pouvons faire est que ces télomères ne sont pas issus de réactions consécutives: une fois formés et relargués dans le milieu ils ne réagissent pas entre eux jusqu'à des taux de conversion élevés. Leur distribution régulière est d'origine *cinétique* et semble obéir à une loi statistique. La réaction croisée reste cependant limitée ce qui démontre l'existence d'un équilibre d'origine *thermodynamique* analogue à celui qui est observé non seulement dans la réaction de disproportion des oléfines acycliques mais également dans la polymérisation des oléfines cycliques en présence de certains catalyseurs¹³⁾.

Une représentation globale valable pour les trois réactions de disproportion des oléfines acycliques, de polymérisation des oléfines cycliques et de télomérisation, doit satisfaire aux facteurs essentiels suivants :

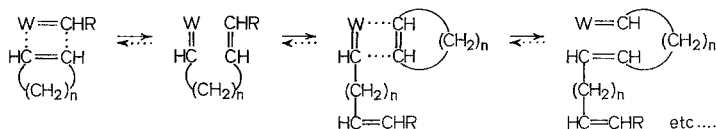
- existence d'un centre de «croissance» stable, rendant compte de la formation réversible de polymères de hautes masses moléculaires¹³⁾;
- redistribution statistique des groupements alcoylidènes;
- répartition statistique d'origine cinétique des produits de bas poids moléculaires issus de la réaction croisée;
- conservation de fragments hydrocarbonés insaturés sur le centre catalytique (justifiant la formation des produits en réaction croisée par réactions non consécutives).

L'hypothèse du schéma réactionnel de l'intermédiaire «quasi-cyclobutane» ne satisfait pas à l'ensemble de ces exigences; nous avons retenu la représentation formelle suivante, en accord avec un mécanisme de type «insertion» :

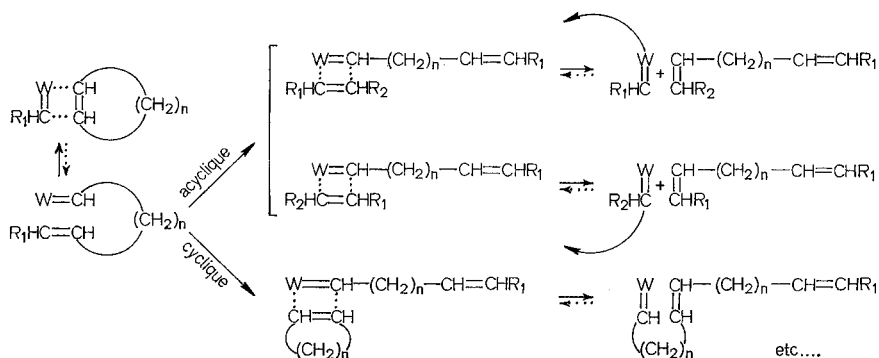
Réaction de disproportion



Réaction de polymérisation



Réaction de télomérisation



Sur la base de ce schéma a été réalisé un calcul statistique de distribution des produits de télomérisation pour lequel on a admis que la probabilité d'insertion de l'oléfine cyclique et de l'oléfine acyclique n'est fonction que de leur concentration, l'oléfine acyclique ayant la même probabilité d'insertion dans un sens ou dans l'autre (voir « appendice »). La répartition calculée est en accord avec celle qui a été observée dans le cas de la réaction croisée entre monooléfines cycliques et oléfines acycliques bisecondaires dissymétriques (exemple : cyclopentène/pentène-2).

Par contre cette représentation simplifiée ne permet pas d'interpréter :

- a) la nature de la réaction d'amorçage ;
- b) la répartition observée dans la co-réaction entre les oléfines cycliques et les oléfines- α , pour laquelle la prépondérance des télomères dissymétriques $R_1\cdots R_2$ peut s'expliquer par un transfert de chaîne préférentiel spontané entre les deux fragments R_1 et R_2 qui seraient fixés sur un même centre actif ;
- c) la « fragmentation » du cyclooctadiène-1.5 et du cyclododécatriène-1.5.9 qui peut s'expliquer par la fixation d'au moins deux fragments sur un même centre actif.

Cette représentation n'est par ailleurs pas en contradiction avec l'ensemble des observations antérieures, en particulier avec la formation de macrocycles par « dégradation » de polyalcénamères en présence de catalyseurs à base de tungstène, ou encore avec le fait que les réactions de transfert intramoléculaires peuvent devenir prépondérantes avec certains systèmes catalytiques.

Partie expérimentale

Les manipulations ont été faites avec les techniques les plus couramment utilisées dans le cas des catalyses du type « ZIEGLER » : distillation des réactifs et des solvants sous atmosphère inerte, transvasements à l'aide de seringues hypodermiques.

$WOCl_4$ a été préparé en portant à reflux WO_3 dans un grand excès de chlorure de thionyle, puis sublimé⁽¹⁵⁾. Les autres réactifs sont de la qualité courante qu'on peut se procurer dans le commerce.

Les réactions mettant en jeu des oléfines liquides à temp. et pression ordinaires ont été effectuées dans des récipients en verre munis d'une agitation magnétique. Celles qui mettaient en jeu des oléfines volatiles ont été effectuées dans des récipients en acier inoxydable.

Les analyses ont été réalisées :

- a) par spectrométrie de masse : appareil MS 12 ; tension d'ionisation de 10 à 70 électronvolts selon les produits ;
- b) par chromatographie en phase vapeur : appareil Intersmat IGC 12 ; colonnes : diméthylsulfolane (5 mètres) pour la température ambiante ; SE 30 (2,5 mètres) à 50°C, 130°C et 200°C.

Appendice

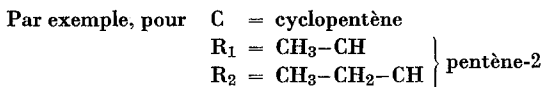
Calcul de la distribution des produits de télomérisation des oléfines cycliques avec les oléfines acycliques

Au temps «t» lorsque «n» molécules de l'oléfine cyclique «C» ou acyclique (formée des groupements alcoylidènes «R₁» et «R₂») ont réagi, avec la même probabilité, sur chacun des centres actifs, la répartition des différentes espèces présentes dans le milieu sera :

Espèces présentes	Probabilité relative d'existence de chacune des espèces
W(C) _{n-1} R ₁ W(C) _{n-1} R ₂	(1/2) ⁿ
W(C) _{n-2} R ₁ W(C) _{n-2} R ₂	(1/2) ⁿ⁻¹
W(C) _{n-3} R ₁ W(C) _{n-3} R ₂	(1/2) ⁿ⁻²
.....
W(C) _{n/2} R ₁ W(C) _{n/2} R ₂	(1/2) ^{n/2+1}
.....
W(C) ₃ R ₁ W(C) ₃ R ₂	(1/2) ⁴
W(C) ₂ R ₁ W(C) ₂ R ₂	(1/2) ³
W(C)R ₁ W(C)R ₂	(1/2) ²
WR ₁ WR ₂	(1/2)

Ces espèces réagissant avec la même probabilité sur les groupements alcoylidènes R₁ et R₂ conduiront aux divers produits avec la répartition suivante :

Composés oléfiniques	Composés oléfiniques	Probabilité	Composés oléfiniques	Probabilité
R ₂ (C) _{n-1} R ₂	R ₁ (C) _{n-1} R ₁	(1/2) ⁿ⁺¹	R ₁ (C) _{n-1} R ₂	(1/2) ⁿ
R ₂ (C) _{n-2} R ₂	R ₁ (C) _{n-2} R ₁	(1/2) ⁿ	R ₁ (C) _{n-2} R ₂	(1/2) ⁿ⁻¹
R ₂ (C) _{n-3} R ₂	R ₁ (C) _{n-3} R ₁	(1/2) ⁿ⁻¹	R ₁ (C) _{n-3} R ₂	(1/2) ⁿ⁻²
.....
R ₂ (C) _{n/2} R ₂	R ₁ (C) _{n/2} R ₁	(1/2) ^{n/2+2}	R ₁ (C) _{n/2} R ₂	(1/2) ^{n/2+1}
.....
R ₂ (C) ₃ R ₂	R ₁ (C) ₃ R ₁	(1/2) ⁵	R ₁ (C) ₃ R ₂	(1/2) ⁴
R ₂ (C) ₂ R ₂	R ₁ (C) ₂ R ₁	(1/2) ⁴	R ₁ (C) ₂ R ₂	(1/2) ³
R ₂ (C)R ₂	R ₁ (C)R ₁	(1/2) ³	R ₁ (C)R ₂	(1/2) ²
R ₂ -R ₂	R ₁ -R ₁	(1/2) ²	R ₁ -R ₂ : oléfine de départ	



on calcule :	butène	1/4	$C_{19}H_{32}$	1/32
	hexène	1/4	$C_{20}H_{34}$	1/16
			$C_{21}H_{36}$	1/32
	C_9H_{16}	1/8		
	$C_{10}H_{18}$	1/4	$C_{24}H_{40}$	1/64
	$C_{11}H_{20}$	1/8	$C_{25}H_{42}$	1/32
			$C_{26}H_{44}$	1/64
	$C_{14}H_{24}$	1/16
	$C_{15}H_{26}$	1/8		
	$C_{16}H_{28}$	1/16		

Des expressions précédentes on peut calculer le rapport des oléfines cycliques aux oléfines acycliques engagées dans les produits : à la constitution de chaque molécule de télomère participe une molécule dérivée de l'oléfine acyclique et «n» molécules d'oléfine cyclique; pour un type de molécule dont la probabilité de formation est $(1/2)^n$ participera donc $(1/2)^n$ molécule d'oléfine acyclique et n $(1/2)^n$ molécule d'oléfine cyclique.

Par conséquent :

$$\frac{\text{oléfines cycliques combinées}}{\text{oléfines acycliques combinées}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n (1/2)^{n+1}}{\sum_{n=1}^{\infty} (1/2)^{n+1}} = 2$$

Nous remercions MM. A. HIRSCHAUER et R. BOULET pour leur participation à ce travail.

- 1) U.S.P. 3074918 (1963), E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inv. : H. C. ELEUTERIO.
- 2) G. NATTA, G. DALL'ASTA et G. MAZZANTI, Angew. Chem. **76** (1964) 765.
- 3) R. L. BANKS et G. C. BAILEY, Ind. Engng. Chem., Product Res. Development **3** (1963) 170.
- 4) N. CALDERON, H. Y. CHEN et K. W. SCOTT, Tetrahedron Letters **1967**, 3327.
- 5) C. P. C. BRADSHAW, E. V. HOWMAN et L. TURNER, J. CATALYSIS **7** (1967) 269.
- 6) N. CALDERON, E. A. OFSTEAD, J. P. WARD, W. A. JUDY et K. W. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. **90** (1968) 4133.
- 7) K. W. SCOTT, N. CALDERON, E. A. OFSTEAD, W. A. JUDY et J. P. WARD, Advances Chem. Ser. **91** (1969).
- 8) U.S.P. 3424811 (1969), Shell Oil Company, Inv. : F. D. MANGO.

- 9) Brevet français 1511381 (1968), Phillips Petroleum Company, Invs.: G. C. RAY et D. L. CRAIN.
- 10) Brevet français 2006777 (1970), Farbwerke Hoechst.
- 11) J. L. HÉRISSON, Y. CHAUVIN, N. H. PHUNG et G. LEFEBVRE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **269** (1969) 661.
- 12) Brevet français 2003236 (1969), The British Petroleum Company, Inv.: C. P. C. BRADSHAW.
- 13) J. L. HÉRISSON et Y. CHAUVIN, Résultats non publiés.
- 14) G. PAMPUS, P. GUNTHER, F. HAAS, G. MARWEDE, K. NUTZEL, W. OBERKIRCH, N. SCHON et J. WITTE, Communication présentée à la Gesellschaft Deutscher Chemiker à Bad Nauheim, 13 avril 1970.
- 15) R. COLTON et I. B. TOMKINS, Austral. J. Chem. **18** (1965) 447.