

ETUDE L.C.A.O. DU MECANISME DE LA REACTION
D'HYDRODIMERISATION D'OLEFINES ACTIVEES

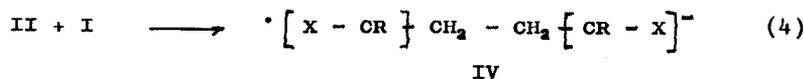
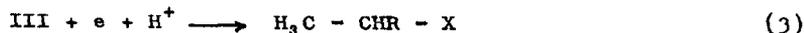
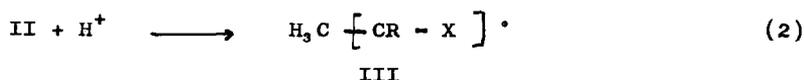
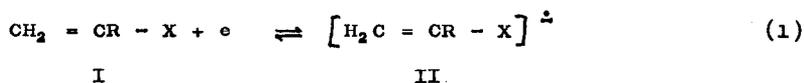
M. FIGEYS

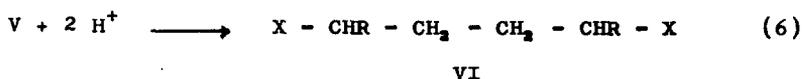
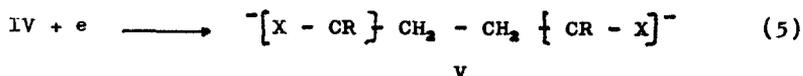
U C B, Laboratoire Central des Recherches,
33, rue d'Anderlecht, Drogenbos, Belgique

(Received 18 March 1967)

Récemment, Jones et Ledford¹ ont mis en évidence la formation en faible proportion (8-11 %) de 2,2,4-triméthylglutaronitrile lors de l'hydrodimerisation électrolytique du méthacrylonitrile. Ce résultat est en accord avec les indices de réactivité "dynamiques" que nous avons calculés par la méthode L.C.A.O. pour cette molécule et qui montrent qu'après le carbone en β du groupement capteur c'est celui en α qui est le plus susceptible d'intervenir dans la réaction d'hydrodimerisation. Ce phénomène ne peut cependant s'expliquer si l'on considère uniquement la distribution des charges électroniques π telle que l'avaient envisagée auparavant Lazarov et coll.²

Le mécanisme que nous proposons pour la réaction d'hydrodimerisation est le suivant :





R = H ou CH₃

X = groupement capteur : CN, COOR

Contrairement aux mécanismes envisagés par Baizer³ et Feoktistov⁴, nous considérons que le transfert électronique ne peut impliquer qu'un seul électron, vu la répulsion électronique importante qui doit exister dans un aussi petit anion. Ceci est confirmé par l'étude polarographique de Beck⁵; de même les résultats cinétiques de Krapcho et Bothner-By⁶ montrent que la réduction des hydrocarbures aromatiques par l'alcool et un métal alcalin dans l'ammoniac liquide (ce qui correspond aux étapes 1, 2 et 3 de notre mécanisme) se fait par transfert d'un seul électron dans l'étape initiale de la réaction.

L'obtention de l'hydrodimère (VI) est liée à deux paires de réactions compétitives :

1. réaction du radical anion II avec un proton (réaction 2) ou une molécule neutre (réaction 4).
2. réaction d'un anion du type V avec un proton (réaction 6) ou une molécule neutre (réaction 7).

Au niveau de l'électrode, la réaction (4) sera favorisée par une forte concentration en monomère et une proportion de protons aussi faible que possible; ceci explique l'effet bénéfique des ammonium quaternaires⁷ sur le rendement en hydrodimère puisqu'en s'adsorbant à l'électrode, ils diminuent fortement la concentration des protons dans la double couche⁸. Il est toutefois nécessaire que la solution contienne un donneur de protons pouvant jouer le rôle d'un terminateur de chaîne et empêcher la polymérisation anionique du monomère; celui-ci est en général un acide du type Brønsted (H₂O, alcool...).

Le site de protonation du radical anion II a été obtenu en calculant l'énergie de localisation L^- définie comme étant la différence en énergie π^- entre le radical anion II et le radical obtenu après localisation d'une charge \ominus sur un des atomes du radical anion.

La position d'attaque de la molécule neutre par le radical anion a été déterminée à partir des énergies de localisation L^+ définies comme étant la différence entre l'énergie π du monomère et celle de l'anion obtenu après localisation d'une charge \oplus sur un des atomes de ce monomère.

Pour la méthacrylonitrile, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$L_{\beta}^- = -1,03\beta \quad L_{\alpha}^- = -1,41\beta \quad L_C^- = -2,00\beta \quad L_N^- = -2,17\beta$$

$$L_{\beta}^+ = -1,79\beta \quad L_{\alpha}^+ = -2,12\beta \quad L_C^+ = -2,27\beta \quad L_N^+ = -2,86\beta$$

L'hydrodimère linéaire se formera donc préférentiellement puisqu'il résulte de l'attaque de la position la plus réactive de la molécule neutre par la position du carbanion ayant l'énergie de localisation L^- la plus faible. Le couplage α, β requérant une énergie plus grande sera moins probable, ce qui explique les faibles proportions d'hydrodimère branché obtenues; quant au couplage α, α , il est énergétiquement très défavorisé et jusqu'à présent on n'a pu mettre en évidence la présence de ce type d'hydrodimère.

Des calculs similaires ont été effectués pour l'acrylonitrile et l'acrylate d'éthyle et conduisent aux mêmes conclusions⁹.

Nous remercions U C B d'avoir permis la publication de cette étude.

REFERENCES

1. G.L. Jones et T.H. Ledford, Tetrahedron Letters, 615 (1967)
2. S. Lazarov, A. Trifonov et T. Vitanov, Z. Physik, chem. (Leipzig) 226, 221 (1964)
3. M.M. Baizer, Tetrahedron Letters, 973 (1963)
4. L.G. Feoktistov, A.P. Tomilov et I.G. Sevast'yanova Elektroklimiya 1, 1300 (1965)
5. F. Beck, Chemie Ing. Techn. 37, 607 (1965)

6. A.P. Krapcho et A.A. Bothner-By, J. Am. Chem. Soc. 81, 3658 (1959)
7. Imperial Chemical Industries, Brevet belge 673.404 (pr. brit. 07.12.64)
8. H. Fisher et G. Thoresen, Z. Electrochem 62, 235 (1958)
9. M. Figeys et H.P. Figeys, à paraître.