

DIMERISATION STEREOSPECIFIQUE DU STYRENE EN PRESENCE DE
BIS(TRIFLUOROACETATE DE NICKEL π -ALLYLE)

F. DAWANS

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
Institut Français du Pétrole
92. Rueil-Malmaison, France.

(Received in France 22 April 1971; received in UK for publication 26 April 1971)

Au cours de nos études d'amorçage de la polymérisation stéréospécifique d'hydrocarbures insaturés par le complexe bis(trifluoroacétate de nickel π -allyle) (1), nous avons observé que le catalyseur provoque une polymérisation très rapide du styrène avec formation de produits de bas poids moléculaires, le degré moyen de polymérisation étant le plus souvent compris entre 8 et 12. Nous avons également pu définir des conditions expérimentales favorisant la formation catalytique d'oligomères du styrène et ainsi préparer d'une manière pratiquement exclusive et avec une excellente activité, un dimère stéréospécifique du styrène, en l'occurrence le 1,3-diphénylbutène-1 *trans* (2).

On sait que le styrène peut être facilement oligomérisé, par exemple, par chauffage en présence d'acide sulfurique (3, 4) ; un tel traitement donne généralement différents produits de réaction parmi lesquels la fraction dimère est le plus souvent composée d'un mélange de dimères insaturés c'est-à-dire les isomères *cis* et *trans* du 1,3-diphénylbutène-1 et le 2,4-diphénylbutène-1, et de dimère saturé, en l'occurrence le 1-méthyl 3-phénylindane. Dans ce cas, la formation de 1,3-diphénylbutène-1 peut être favorisée en abaissant la température de réaction et la concentration en acide sulfurique (5, 6). Plus récemment, des conversions en 1,3-diphénylbutène-1 atteignant 28 % ont été obtenues lors de la dimérisation du styrène en présence de bis(iodure de nickel π -crotyle) (7), mais il n'a pas été fait mention de stéréospécificité.

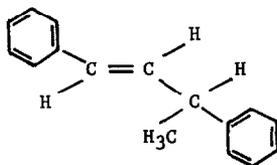
Comme l'indiquent les résultats rassemblés dans le tableau suivant, la catalyse par le complexe $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni OOCF}_3)_2$ conduit à l'obtention sélective non seulement d'un dimère insaturé du styrène mais de plus, spécifiquement de l'isomère *trans*.

Le chromatogramme de la fraction (c) diluée dans l'heptane indique la présence d'un seul constituant important. La masse moléculaire déterminée par tonométrie est 206 et celle trouvée par spectrométrie de masse est 208, donc correspondant exactement au dimère du styrène ; en outre le spectre de masse du dimère est identique à celui du 1,3-diphénylbutène-1.

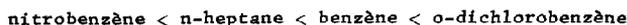
[Ni] 10 ⁻² at/l	[Sty] m/l	Solvant	T°C	Durée (min)	Conversion %			
					totale	polymère(a)	oligomères(b)	1,3-DPB-1tr(c)
10	8,70	-	0	30	66	64	2	-
10	8,70	-	30	10	80	58	22	15
10	8,70	-	50	15	99	12	87	82
2	8,70	-	60	10	57	33	24	19
5	4,35	n-heptane	50	15	35	2	33	28
5	4,35	benzène	50	15	56	0	56	54
2	4,35	benzène	30	30	88	70	18	6
5	4,35	nitrobenzène	50	15	26	26	0	-
5	4,35	o-dichlorobenzène	50	15	98	1	97	95
1	4,35	o-dichlorobenzène	50	30	52	16	36	31

(a) (b) (c) — Les conversions respectives en polymère et oligomères ont été déterminées par fractionnement dans l'alcool méthylique, la fraction (a) étant celle qui précipite dans l'alcool et la fraction (b) étant obtenue, après filtration, par évaporation de l'alcool et du styrène monomère résiduel éventuellement présent. La fraction (c) correspondant au dimère du styrène est recueillie par distillation de la fraction (b) sous pression réduite (118 ± 2°C sous 7 mm).

Enfin, les données spectrales sont en bon accord avec celles de la littérature (8, 9) (principales absorptions dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge situées respectivement à 262, 282, 291 mμ et à 690, 740, 760, 960, 1385, 1450, 1605 cm⁻¹, et, en résonance magnétique nucléaire (60 Mcps), déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane, situés à 1,4 ppm (intensité 3), 3,6 ppm (multiplet), 5,7 et 6,4 ppm (intensité 1) et 7,3 ppm (intensité 10) ; plus particulièrement l'absorption infrarouge à 960 cm⁻¹ confirme la structure du dimère comme étant l'isomère trans du 1,3-diphénylbutène-1 :



Différents facteurs favorisent la formation de 1,3-diphénylbutène-1 trans : il s'agit d'une part d'une augmentation de la température de réaction et d'autre part, à température égale, d'une augmentation simultanée de la concentration en nickel et de la concentration en monomère dans le milieu réactionnel. En outre, la nature du solvant éventuellement utilisé pour effectuer la réaction, a également une influence déterminante sur la masse moléculaire des produits formés ; c'est ainsi que, dans des conditions identiques de réaction, nous avons observé que la formation de dimère est croissante dans l'ordre :

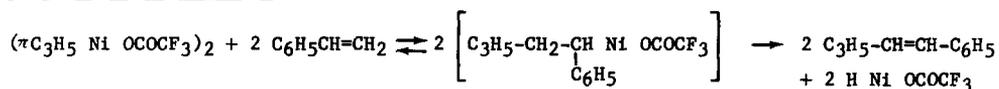


Par conséquent, par un choix judicieux du milieu de réaction, on peut obtenir avec d'excellentes activités, exclusivement soit du polymère (99 % de conversion en 15 minutes dans un mélange de benzène et nitrobenzène) soit du diphénylbutène (95 % de conversion en 15 minutes dans l'*o*-dichlorobenzène).

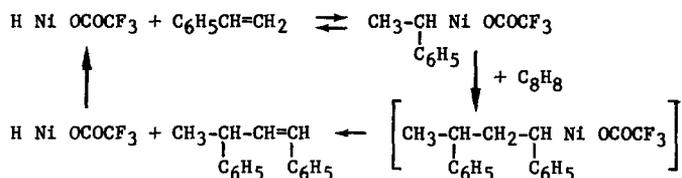
A une température de l'ordre de 50°C, la réaction de dimérisation du styrène ne présente pas de période d'induction ; elle s'effectue très rapidement jusqu'à une conversion pratiquement totale du styrène mis en jeu et elle se propage par un mécanisme de réaction en chaîne ; en effet, pour une mole de catalyseur, il peut se former jusqu'à environ 450 moles de dimère.

Partant de la structure du dimère obtenu, on peut représenter le mécanisme du processus de dimérisation catalytique, de la façon suivante :

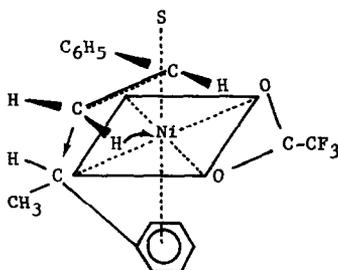
a/ Amorçage de la réaction



b/ Réaction en chaîne



La régénération d'une espèce catalytique du type hydrure de nickel trifluoroacétate serait par conséquent responsable de la réaction en chaîne et la spécificité croissante en 1,3-diphénylbutène-1 trans dans des milieux à pouvoir solvant plus élevé pourrait s'expliquer par la formation du complexe intermédiaire suivant :



Enfin, nous avons également mis en évidence l'influence déterminante de la substitution du styrène sur le cours de la réaction ; c'est ainsi, par exemple, que la substitution du noyau aromatique n'influence pas la réaction, des résultats similaires à ceux obtenus avec le

styrène, ayant été observés au départ de para-t-butylstyrène. Par contre, la substitution de la double liaison inhibe complètement la réaction ; en effet, au départ d' α -méthylstyrène, on n'observe plus, dans les mêmes conditions expérimentales, la formation de dimère ni de polymère.

Remerciements - Ce travail a été effectué sous contrat de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (convention n° 70.02.258), avec le concours de M. B. Aubin pour la partie expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.P. DURAND et F. DAWANS, J. Polymer Sci., B8 743 (1970) et références citées.
- (2) Institut Français du Pétrole, Brevet français (en cours de publication).
- (3) P.E. SPOERRI et M.J. ROSEN, J. Amer. Chem. Soc., 72 4918 (1950).
- (4) B.B. CORSON, J. DORSKY, J.E. NICKELS, W.M. KUTZ et H.I. THAYER, J. Org. Chem., 19 17 (1954).
- (5) M.J. ROSEN, J. Org. Chem., 18 1701 (1953).
- (6) I.C. CALDER, W.Y. LEE et F.E. TRELOAR, Aust. J. Chem., 22 2689 (1969).
- (7) L.I. REDKINA, K.L. MAKOVETSKII, E.I. TINYAKOVA et B.A. DOLGOPLOSK, Doklad. Akad. Nauk SSSR, 186 397 (1969)
- (8) G. SPACH, M. LEVY et M. SZWARC, J. Chem. Soc., 1962 355.
- (9) F.R. MAYO, J. Amer. Chem. Soc., 90 1289 (1968)