

ETUDE DE LA TELOMERISATION DU BUTADIENE ET DE QUELQUES HALOGENOALCANES PAR CATALYSE REDOX

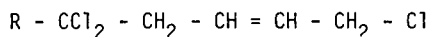
Jean-Claude Anthoine et Jean-Louis Vernet*
Laboratoire de Chimie Appliquée
Centre Universitaire de Toulon
83130 La Garde (France)

Bernard Boutevin
Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie
34075 Montpellier Cedex (France)

(Received in France 13 February 1978; received in UK for publication 13 April 1978)

Les halogénoalcanes ont déjà été utilisés comme télégènes dans la télomérisation de plusieurs monomères (1). Y. Pietrasanta et G. Rigal (2) ont calculé les constantes de transfert et ont déduit une échelle de réactivité pour la réaction de télomérisation styrène-halogénométhanés. Par la suite J.P. Rabat et J.L. Vernet (3) ont étudié la télomérisation du styrène avec les chloroéthanés. De cette étude, il ressort que seuls les composés présentant un groupement CCl_3 sont réactifs. A partir de ces résultats, nous avons voulu étendre ces études à un monomère présentant deux doubles liaisons conjuguées : le butadiène 1,3. Remarquons que divers auteurs (4,5,6,7,8) ont déjà réalisé la télomérisation du butadiène avec quelques télégènes, mais à notre connaissance, il n'existe aucune étude systématique sur ce sujet.

Nous avons choisi comme système catalytique les ions cuivriques qui conduisent préférentiellement à l'obtention des composés de monoaddition (9). La réaction est effectuée à 140°C pendant 24 heures dans un réacteur en acier vitrifié. Le rapport r de la concentration du taxogène à celle du télégène est pris égal à 0,5, valeur qui favorise la réaction de transfert. Compte-tenu des résultats antérieurs (3) nous avons étudié les télégènes de la forme R-CCl_3 suivants : Cl-CCl_3 ; Br-CCl_3 ; H-CCl_3 ; $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$; $\text{CCl}_2\text{H-CCl}_3$; $\text{CClH}_2\text{-CCl}_3$; Et O-CO-CCl_3 ; $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_3$; $\text{CCl}_2\text{F-CH}_2\text{-CCl}_3$ auxquels il faut ajouter C Br_4 , CH Br_3 . La non réactivité de $\text{CCl}_2\text{H-CCl}_2\text{H}$ confirme bien la nécessité de la présence du groupement CCl_3 . On constate que dans la majorité des cas il y a rupture de la liaison C-Cl du groupement CCl_3 et obtention du composé résultant d'une monoaddition 1-4 dont la structure est du type :



Dans le cas de $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_3$, on obtient un seul composé saturé. Il s'agit très vraisemblablement du pentachloro-2,2,4,4,5 monochlorométhyl-1 cyclohexane résultant d'une double addition des groupements CCl_3 du télégène sur une molécule de butadiène. Le bromotrichlorométhane donne lieu à un phénomène de dismutation déjà signalé (11) qui met en compétition deux réactifs $\text{CCl}_3\text{ Br}$ et CCl_4 conduisant aux deux télomères correspondants en mélange.

Le rendement est fortement influencé par la nature de l'agent de transfert puisqu'il varie de 1 % pour le chloroforme à 90 % pour le tétrachlorure de carbone. La structure des télomères obtenus est établie par spectrographie de masse, de R.M.N. du proton et du fluor et par analyse élémentaire. L'allure des pics de masse est liée au nombre d'atomes de chlore (10). Tous les spectres de R.M.N. présentent les caractéristiques suivantes : deux hydrogènes éthyléniques (vers 6.10^{-6}) ; deux hydrogènes en α de CCl_2 (vers $3,5.10^{-6}$) et deux hydrogènes sur le carbone portant l'halogène (vers $4,1.10^{-6}$).

Nous avons rassemblé dans le tableaux ci-après, les valeurs des constantes σ^* de Taft qui caractérisent, en série aliphatique, l'effet polaire des groupements R à l'exclusion de tout effet stérique ou de résonance (12). Sont également précisés les rendements des réactions de télomérisation correspondantes. Le coefficient de corrélation linéaire entre $\log_{10} \text{Rdt}$ et les σ^* pour les halogénéothanes est égal à 0,982. On détermine également de manière analytique l'équation (1) de la droite de régression, soit :

$$\log_{10} \text{Rdt} = 0,14 \sigma^* + 1,1 \quad (1)$$

On peut remarquer que la réactivité des télomères est proportionnelle au rendement de la réaction. Il est à noter que deux composés : $\text{CCl}_3\text{-CO}_2\text{Et}$ et CCl_4 sont plus réactifs que ce que la valeur de leur σ^* pourrait le laisser prévoir compte tenu de l'équation (1). Ce résultat peut s'expliquer par des effets de résonance, qui ne sont pas mesurés par σ^* , entre les substituants (CO_2Et ou Cl) et la double liaison en position β dans les intermédiaires réactionnels proposés dans le mécanisme de Zvesdin (13). La faible valeur du rendement avec CCl_3Br est vraisemblablement dû au phénomène de dismutation qui a pour conséquence de diminuer la concentration en bromotrichlorométhane réactif.

Si on fait l'hypothèse que la réaction de télomérisation est du premier ordre (14) on peut écrire que dans ce cas :

$$\log_{10} \text{Rdt} = \text{Log} \frac{K}{K_0} \quad (2)$$

où K et K_0 sont les constantes de vitesse des réactions en prenant pour référence la réaction avec CH_3CCl_3 . Ceci permet d'identifier l'équation (1) à l'équation de Hammett et d'évaluer le coefficient ρ^* de Taft pour la réaction considérée et le terme d'encombrement stérique (15) comme égaux à 0,14 et 1,1. on peut rapprocher ces valeurs de celles trouvées par Vernet et Coll. (16) pour la télomérisation du styrène avec les chloroéthanés à savoir 0,29 et 1,13. On constate que les termes d'encombrement stérique sont égaux dans les deux cas ce qui est logique puisqu'il s'agit de la même série de télomères. Les coefficients qui mesurent la réactivité relative des composés en présence sont différents et spécifiques des réactifs en présence à savoir butadiène et télomère.

En conclusion, nous avons vérifié que tout réactif pour être agent télomère vis-à-vis du butadiène doit posséder dans sa molécule un groupement CCl_3 , nous avons synthétisé 12 télomères nouveaux

et établi entre les différents halogénoalcanes étudiés une échelle de réactivité directement liée à la polarité des substituants mesurés par la valeur des constantes de Taft, nous avons enfin déterminé l'équation de Hammett correspondant à ce type de réaction, résultats qui corroborent parfaitement les conclusions obtenues antérieurement avec le styrène.

Télogènes	Rendement en télomères	Log ₁₀ Rdt	σ*
Cl CCl ₃	80 %	1,90	2,9
Br CCl ₃	13 %	1,11	2,8
H CCl ₃	10 %	1	0,49
Br CBr ₃	20 %	1,30	---
CCl ₃ - CCl ₃	27 %	1,43	2,65
CCl ₂ H - CCl ₃	25 %	1,40	1,94
CClH ₂ - CCl ₃	20 %	1,30	1,05
CH ₃ - CCl ₃	12 %	1,08	0
Et OOC - CCl ₃	85 %	1,93	2
CF ₃ - CCl ₃	20 %	1,30	1,4

Références

- 1 - C.M. Starks, Free Radical Telomerization, (1974), Academic Press, New-York
- 2 - Y. Pietrasanta, G. Rigal, C.R Acad. Sci, 274, série C, 2056, (1972)
- 3 - J.P. Rabat, J.L. Vernet, C.R. Acad. Sci, 276, série C, 1699, (1973)
- 4 - M. Asscher, A. Katchalsky, D. Vofsi, Brevet Britannique, 1 146 463, (1969)

- 5 - B.A. Arbuzov, V.I. Nikitina, *Isv. Akad. Nauk*, S.S.S.R. Otd. Khim. Nauk, 1131, (1960)
- 6 - I.B. Afanas'Ev, G.I. Samokhvalov, *Russ. Chem. Rev.*, 38, 318, (1969)
- 7 - R.L. Ehrenfeld, *Brevet U.S.*, 2 788 375, (1957)
- 8 - E. Ts. Chukovskaya, R. Kh. Freidlina, *Zv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Khim* 468 (1972)
- 9 - M. Asscher, *Thèse Weizmann Institute, Rehovoth*, (1967)
- 10 - K. Biemann, *Mass Spectrometry Organic Chemical Applications*, Mc Graw Hill (1962)
- 11 - B. Boutevin, J. Cals, Y. Pietrasanta, *Europ. Polym. J.* 12, 225 (1976)
- 12 - E.S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart, Winston, (1969)
- 13 - V.L. Zvezdin, G.A. Domrachev, Y.A. Sangalov, K.D. Semchikov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* 198, 102 (1971)
- 14 - C. Walling, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley (1957)
- 15 - M.S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley (1956)
- 16 - Y. Pietrasanta, J.P. Rabat et J.L. Vernet, *Europ. Polymer. J.* 10, 639 (1974)