

APPLICATION DE LA METHODE L.C.A.O. A L'ETUDE DU MECANISME DE L'HYDRODIMERISATION DE L'ACRYLONITRILE ET DE QUELQUES MONOMERES APPARENTES

M. FIGEYS

UCB, Laboratoire Central des Recherches, 33, rue d'Anderlecht, Drogenbos, Belgique
et

H. P. FIGEYS*

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique,
50, av. F. D. Roosevelt, Bruxelles, Belgique

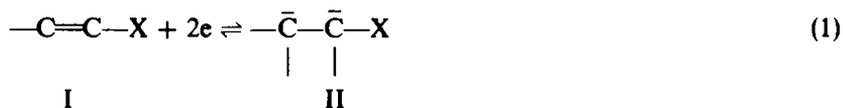
(Received in Belgium 10 April 1967, accepted for publication 22 June 1967)

Abstract—Simple molecular orbital theory (HMO) is applied to the study of the metal and electrolytic hydrodimerization reaction of acrylonitrile and some related compounds. A mechanism based on the addition of one single electron in the potential determining step of the reduction is proposed. The sites of protonation of the radical anion and of nucleophilic attack on the neutral molecule were predicted by calculating the appropriate localization energies (L^- and L^+). The nature of the products obtained (hydrodimer or dihydro compound) is discussed in relation to the basic and dissociative properties of the solvent.

L'INTÉRÊT industriel de l'hydrodimérisation des monomères acryliques et principalement de l'acrylonitrile en adiponitrile est attesté par de nombreux brevets. La réaction s'effectue soit par un amalgame de métal alcalin¹ soit par électrolyse directe.² Toutefois, le rendement en adiponitrile du procédé à l'amalgame était, jusqu'il y a peu de temps, inférieur à celui du procédé électrolytique, tant par rapport à l'acrylonitrile que par rapport à l'agent réducteur. Très récemment, des brevets^{3,4} ont cependant montré que l'utilisation de solvants dipolaires comme milieu réactionnel permet d'obtenir des résultats équivalents.

La nécessité d'obtenir un haut rendement en hydrodimère au détriment des produits de réduction ou de polymérisation a amené divers auteurs^{5,6,7} à étudier le mécanisme de cette réaction. Knunyants⁶ envisage la dimérisation de radicaux adsorbés à la surface de l'amalgame, ce qui est en contradiction avec des résultats expérimentaux† et théoriques.‡

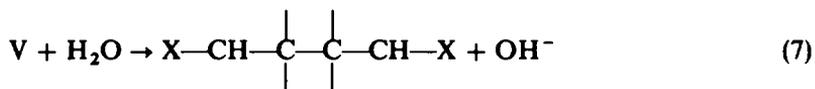
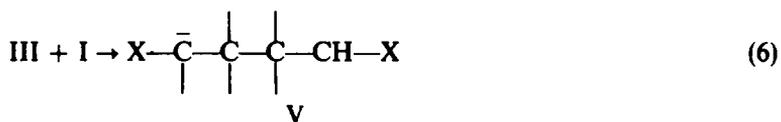
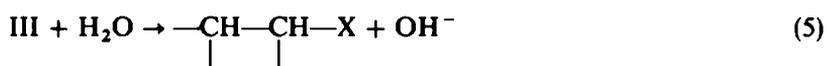
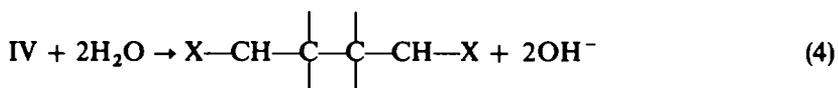
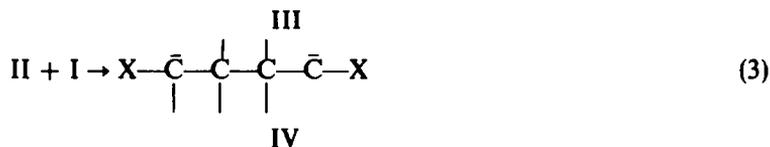
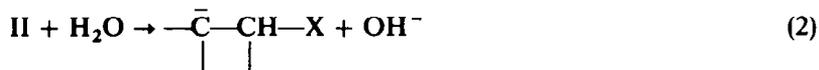
Baizer⁵ propose pour le processus par électrolyse le mécanisme suivant :



* Chargé de Recherches au Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

† L'addition d'inhibiteurs de réactions radicalaires est sans effet sur le rendement en hydrodimère,⁸ voir aussi p. 1100.

‡ La formation d'une radical du typ $\cdot\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CX}$ est énergétiquement défavorisée: voir p. 1100.



Feoktistov.⁷

L'hydrodimérisation résulterait donc de l'attaque d'une molécule neutre de monomère par le dianion provenant de l'addition de deux électrons au monomère. Une mécanisme analogue, mais ne faisant pas intervenir l'étape (6), a été suggéré par réaction de transfert électronique lent procède par l'intermédiaire d'un seul électron.

Le mécanisme de l'hydrodimérisation de l'acrylonitrile a déjà fait l'objet d'une étude L.C.A.O. par Lazarov *et al.*¹⁰ En se basant sur la distribution des charges électroniques π dans le dianion, ces auteurs n'ont pu interpréter de façon satisfaisante tous les résultats expérimentaux.* D'autre part, Fueno *et al.*¹¹ ont pu rendre compte des vitesses de polymérisation ionique de divers monomères en considérant les indices de réactivité dynamiques (c'est-à-dire les énergies de localisation) de ces molécules. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier le mécanisme de l'hydrodimérisation par cette méthode.

Les résultats obtenus suggèrent que l'hydrodimère résulte de l'attaque d'une molécule neutre de monomère par le monoanion formé au cours de la réduction. Ce mécanisme permet d'expliquer tous les faits expérimentaux. Il est analogue à celui proposé par Krapcho et Bothner-By¹² pour la réduction de Birch et par Szwarc¹³ pour la dimérisation de l' α -méthyl-styrène.

CALCULS L.C.A.O.

Les équations séculaires nécessaires à notre étude ont été établies dans l'approxi-

* Ainsi par exemple, pour interpréter l'apparition de propionitrile au cours de la réaction, il faudrait passer par l'intermédiaire d'une cétène imine $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{NH}$, qui se transformerait en propionitrile en milieu aqueux acide.

mation de Hückel. Nous avons utilisé les intégrales coulombiennes et de résonance suivantes:^{14, 15}

$$\begin{aligned} \beta_{CC} &= \beta & \alpha_C &= \alpha \\ \beta_{C\equiv N} &= 1.42 \beta & \alpha_O &= \alpha + 0.84 \beta \\ \beta_{C=O} &= 1.23 \beta & \alpha_S &= \alpha + 1.81 \beta \\ \beta_{C-B} &= 1.36 \beta & \alpha_N &= \alpha + 0.44 \beta \\ \alpha_{C(-CH_3)} &= \alpha - 0.3 \beta^{16} \end{aligned}$$

La résolution des équations a été effectuée sur le calculateur IBM 7040 du Centre de Calcul Numérique de l'Université Libre de Bruxelles.

Le tableau 1 montre que l'accord obtenu entre les potentiels de demi-onde des divers monomères étudiés et les énergies du premier niveau anti-liant (m_{n+1})¹⁷ est excellent.

TABLEAU 1. RELATION ENTRE E_1 ET m_{n+1} .

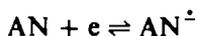
monomère	m_{n+1}^a	E_1 volt. ESC réf. (18)	E_1 volt ^b réf. (19)
Méthacrylonitrile	-0.710		-2.05
Acrylonitrile	-0.654	-2.01	-1.91
Acrylate d'éthyle	-0.603	-1.95	
1-Cyanobutadiène	-0.444		-1.47

^a en unités de β .

^b ces valeurs n'ont qu'une signification relative, les potentiels ayant été relevés par rapport à la nappe de Hg.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'électron supplémentaire fourni par une électrode ou un métal alcalin à une molécule neutre se place, selon la théorie L.C.A.O. dans le premier niveau non occupé de la molécule.²⁰ La similitude des produits obtenus dans les deux cas a été prouvée à plusieurs reprises.^{21, 22} La première étape de la réaction d'hydrodimérisation de l'acrylonitrile (AN) et des monomères apparentés peut donc s'écrire:



Le radical anion formé peut subir différentes réactions:

A. Dimérisation

Cette réaction pourrait conduire à la synthèse d'hydrodimères. Cependant, la formation d'hydrodimères mixtes à un potentiel où un des monomères n'est pas réductible²³ exclut un tel mécanisme.

B. Addition d'un deuxième électron

Cette addition se fait généralement à un potentiel plus négatif que celui du premier, la différence entre ces deux potentiels (ΔE) dépendant entre autre de l'énergie de répulsion entre les deux électrons. Pour des hydrocarbures polycycliques aromatiques Hoijtink a trouvé des ΔE de l'ordre de 0.5 V;²⁴ pour des diphenylpolyènes ΔE peut même descendre en dessous de 0.2 V.²¹ Toutefois ce sont là des systèmes présentant de fortes possibilités de délocalisation. On peut donc supposer que la répulsion

interélectronique doit y être moindre que dans les monomères que nous avons étudiés.

C'est pourquoi il est peu vraisemblable que l'étape initiale comporte dans ce cas l'addition de deux électrons. Ceci est en accord avec les travaux de Beck⁹ qui montre que dans le domaine où la vitesse de décharge est uniquement contrôlée par le potentiel, on observe l'addition d'un seul électron.*

Des études polarographiques antérieures^{10,26} ont conclu à l'addition de deux électrons au monomère. Toutefois, elles ont été réalisées dans des conditions telles que ce n'est pas l'étape initiale de la réduction que les auteurs ont observée mais plutôt un phénomène global impliquant selon les cas l'addition d'un proton ou d'une molécule neutre au radical anion. Cauquis²⁷ a récemment attiré l'attention sur le peu de signification qu'ont les études polarographiques de molécules organiques en milieu aqueux.

C. Addition d'un proton

Le site de protonation des radicaux anions a été déterminé par l'intermédiaire des énergies de localisation²⁸ d'une charge négative entière π (c'est-à-dire 2 électrons) sur chacun des atomes du monoanion. On peut en effet admettre que le complexe transitoire possède une charge négative localisée; l'énergie d'activation de la réaction est dans ce cas liée à la modification en énergie que requiert cette localisation.

Les énergies de localisation L^\ominus ont été définies de la façon suivante:

$$L^\ominus = M - M'$$

où M est l'énergie π du radical obtenu après localisation de la charge \ominus sur un des atomes du radical anion et exclusion de celui-ci du système π .

M' est l'énergie π du radical anion.

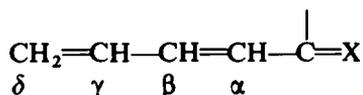
Pour la simplification de cette étude, le terme $2E_0$, apparaissant dans le calcul de L^\ominus a été négligé; il est en effet constant dans toute la série étudiée.

Les valeurs de L^\ominus calculées pour les différents atomes des monomères étudiés sont données au tableau 2.

TABLEAU 2. ENERGIES DE LOCALISATION L^\ominus EN UNITÉS DE $-\beta$.

Monomère	L_δ^-	L_γ^-	L_β^-	L_α^-	L_C^-	L_X^-
Acrylonitrile			1.11	1.75	2.66	2.23
Méthacrylonitrile			1.03	1.41	2.00	2.17
1-Cyanobutadiène	1.13	2.06	1.82	1.64	2.90	2.31
Acrylate d'éthyle			1.20	1.79	3.42	2.44

* Les atomes sont désignés de la façon suivante:



La protonation du radical anion se fera donc toujours préférentiellement sur

* Récemment Baizer a également conclu que dans la cyclisation électrolytique de dioléfines activées, l'étape contrôlée par le potentiel impliquait le transfert d'un seul électron.

l'atome le plus éloigné du groupement capteur. On obtiendra alors un nouveau radical qui se réduira plus facilement que la molécule neutre; dans le cas de l'acrylonitrile par exemple, $\text{CH}_3\text{[CH-CN]}^\cdot$ se réduit vers -0.2 volt (valeur extrapolée à partir des résultats du tableau 1— $m = 0.1444 \beta$). L'anion formé est à son tour neutralisé pour donner le dérivé dihydro.*

D. Attaque d'une molécule neutre

La formation de l'hydrodimère résultera donc d'une réaction de Michaël entre le monoanion et le monomère. Nous avons déterminé la position la plus réactive de chaque monomère vis-à-vis d'une attaque nucléophile. Ceci revient à localiser une charge \oplus sur l'atome attaqué. Les différentes énergies de localisation L_p^\oplus sont définies de la façon suivante:

$$L^\oplus = N - N'$$

où N est l'énergie π de l'anion obtenu après localisation d'une charge \oplus sur un des atomes de la molécule.

N' est l'énergie π de la molécule neutre.

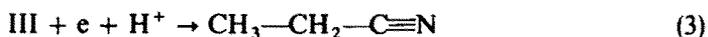
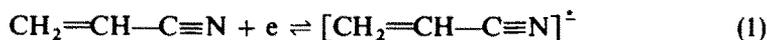
Les valeurs obtenues sont rassemblées au tableau 3.

TABLEAU 3. ENERGIES DE LOCALISATION L^\oplus EN UNITÉS DE $-\beta$.

Monomère	L_6^\oplus	L_7^\oplus	L_8^\oplus	L_9^\oplus	L_C^\oplus	L_X^\oplus
Acrylonitrile			1.62	2.41	2.87	2.86
Méthacrylonitrile			1.79	2.12	2.27	2.86
1-Cyanobutadiène	1.48	2.50	2.12	2.08	2.91	2.74
Acrylate d'éthyle			1.54	2.39	3.18	3.34

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'attaque se fera toujours préférentiellement sur l'atome le plus éloigné du groupement capteur.

Le mécanisme proposé pour la réaction comporte donc les étapes suivantes:



* La réaction $\text{H}^\oplus + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CX}$ pourrait également conduire au dérivé dihydro. Toutefois, comme on évite à la fois la formation d'hydrogène et de polymère dans le procédé d'hydrodimérisation* ce mécanisme est peu probable.

† M. J. S. Dewar³⁰ avait déjà suggéré cette étape.



VI



L'obtention de l'hydrodimère (VI) est, comme on le voit, liée à deux paires de réactions compétitives :

- (1) addition d'un proton ou d'une molécule neutre au radical anion II
- (2) addition d'un proton ou d'une molécule neutre à un anion du type $[-CH-CN]^-$.

Au niveau de l'électrode, la réaction (4) sera favorisée par une forte concentration en I et une proportion de H^+ aussi faible que possible. Ceci explique l'effet bénéfique des ammonium quaternaires sur le rendement en VI.³¹ En effet, en s'adsorbant à l'électrode, ils diminuent fortement la concentration des protons dans la double couche.³² De cette compétition découle également le fait que l'on n'a pas intérêt à travailler à une forte conversion en monomère lorsque la teneur en H^+ reste constante dans la solution; en effet, la quantité de dérivé dihydro augmente avec le rapport H^+ /monomère.

Il est toutefois nécessaire d'avoir dans la solution un composé jouant le rôle d'un terminateur de chaîne. Celui-ci sera en général un donneur de protons (H_2O , alcool, ...) mais on peut concevoir que des acides de Lewis puissent être utilisés et conduire à des dimères polyfonctionnels. La réaction des radicaux anions avec le CO_2 est bien connue³³ et a d'ailleurs déjà été utilisée industriellement dans la synthèse des acides sébaciques à partir de butadiène.³⁴ Malgré la forte proportion de monomère présente dans la solution la réaction (6) est toujours favorisée par rapport à (7), les réactions de terminaison de chaîne de ce type étant plus rapides que celles de propagation.³⁵ L'aspect compétitif de ces différentes réactions a été particulièrement bien mis en évidence par Feoktistov⁷ qui a montré l'influence de la teneur en eau de la solution sur la nature des produits obtenus.

INFLUENCE DU SOLVANT

La formation d'hydrodimère est conditionnée par une réaction d'addition nucléophile du radical anion sur une molécule neutre. Ces réactions sont favorisées par l'emploi de solvants dipolaires. Hogen-Esch et Smid³⁶ ont montré que les paires d'ions dissociées sont beaucoup plus réactives que les paires d'ions simplement solvatées. Selon l'échelle établie par Kosower,³⁷ le diméthylformamide, le formamide et le diméthylsulfoxyde sont des solvants très dissociants. Tous trois, ainsi que d'autres composés apparentés, ont été brevetés pour les réactions d'hydrodimérisation.^{3,4} D'autre part, la nécessité d'éviter un excès de protons dans la solution implique le choix d'un solvant basique. L'acétonitrile, par exemple, bien que possédant un pouvoir dissociant comparable à celui du diméthylsulfoxyde³⁷ donne des rendements en propionitrile très élevés. Le comportement acide de ce solvant a d'ailleurs été mis en évidence dans des études polarographiques.³⁸

Le formamide présente une situation intermédiaire. Il est en effet suffisamment basique pour permettre l'hydrodimérisation de l'acrylonitrile. Par contre, vis-à-vis du méthacrylonitrile, il est trop acide et son emploi donne lieu à une forte proportion

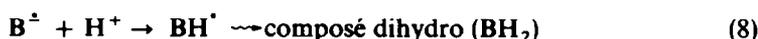
de composé dihydro. Le rapport hydrodimère/produit dihydro vaut 29 dans le cas de l'acrylonitrile, 0.87 dans celui du méthacrylonitrile.⁴ Ceci pourrait s'expliquer par une basicité plus grande du radical anion méthacrylonitrile par suite de l'effet inductif donneur d'électrons du groupe méthyle. Le remplacement du formamide par du diméthylformamide plus basique favorise dans le cas du méthacrylonitrile l'obtention de l'hydrodimère: rapport hydrodimère/produit dihydro = 1.72. Enfin, il est vraisemblable que les solvants dipolaires basiques ont sur la concentration des protons à l'électrode un effet favorable. Fisher et Thoresen³² ont en effet montré que l'acridine inhibe la décharge des protons en ralentissant par association la migration des $(H_3O)^+$ vers l'électrode. Or, on sait que le diméthylsulfoxyde³⁹ et à un degré moindre le diméthylformamide et le formamide s'associent fortement à l'eau. Peut-être faut-il chercher là un effet bénéfique supplémentaire de ces solvants.

HYDRODIMERES MIXTES

La nature de la réaction d'hydrodimérisation permet d'obtenir des hydrodimères mixtes pour autant qu'une des substances présentes dans la solution soit réductible et que l'autre possède une réactivité suffisante vis-à-vis d'une attaque nucléophile. C'est pourquoi l'emploi de solvants susceptibles de subir l'une ou l'autre de ces réactions est à rejeter. Katchalsky¹⁶ avait préconisé pour l'hydrodimérisation un mélange eau-acétone comme milieu réactionnel. On a pu montrer que celui-ci conduisait aussi bien par le procédé électrolytique⁴⁰ que par celui par amalgame⁴¹ à la formation de γ -hydroxy- γ -méthyl-valéronitrile, de γ,γ' -diméthylbutyrolactame et de son produit d'hydrolyse la γ,γ' -diméthylbutyrolactone.

Dans le cas où un seul des monomères est réductible au potentiel utilisé, il est évident que seuls l'hydrodimère mixte, l'hydrodimère et éventuellement le dérivé dihydro de ce monomère pourront se former. C'est ce que confirment les résultats obtenus par Baizer.²³ La proportion des différents produits obtenus dépendra de la réactivité des monomères vis-à-vis d'une attaque nucléophile (L^+), de la concentration des différents monomères dans le milieu réactionnel et de la concentration de protons dans la solution.

Un autre cas à envisager est celui où les deux monomères A et B sont réductibles au potentiel de l'amalgame. On peut avoir les réactions suivantes:



La proportion des produits obtenus dépend de la vitesse relative de ces différentes réactions.

Si A est l'acrylonitrile et B l'acrylate d'éthyle, les deux monomères sont facilement réductibles au potentiel de l'amalgame (environ -2.15 V pour l'amalgame de K). On obtient donc une majorité d'hydrodimère mixte, celui-ci provenant de deux réactions dont une (3) est particulièrement favorisée puisqu'elle provient de la réaction entre le radical anion le plus basique (L_p^- acrylonitrile = -1.11β) sur la molécule neutre la plus réactive vis-à-vis d'une attaque nucléophile (L_p^+ acrylate d'éthyle = -1.54β).

De la basicité plus grande du radical anion acrylonitrile par rapport à celle du radical anion acrylate d'éthyle, découle également le fait que l'on obtient du propionitrile mais pas de propionate d'éthyle.⁴

Dans le cas de la paire acrylonitrile (A)—méthacrylonitrile (B), un des monomères est difficilement réductible au potentiel de l'amalgame. En effet, le potentiel de $\frac{1}{2}$ onde du méthacrylonitrile est voisin du potentiel de l'amalgame utilisé. Dès lors la vitesse relative des réactions (1) et (5) sera déterminante. La réaction (5) étant très lente, toutes les réactions impliquant une attaque par le radical anion méthacrylonitrile seront peu importantes.

Si nous considérons maintenant les réactions dues au radical anion A⁻, la formation d'adiponitrile sera favorisée par rapport à celle de l'hydrodimère mixte. En effet, la molécule neutre d'acrylonitrile est plus réactive vis-à-vis d'une attaque nucléophile que celle du méthacrylonitrile (L_p^+ vaut respectivement -1.62β et -1.79β).

Ces prévisions théoriques sont parfaitement vérifiées par l'expérience.⁴

Remerciements—M.F. remercie U C B d'avoir autorisé la publication de cette étude. H.P.F. exprime sa gratitude au Professeur R. H. Martin pour les latitudes qui lui ont été accordées et au Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide financière dont il a bénéficié.

Les résultats expérimentaux, tirés du brevet U C B, ont été obtenus par le Dr. A. Hendrickx que nous remercions. Nous savons gré aux Drs. J. Dandoy et A. Vrancken pour les discussions fructueuses que nous avons eues sur les techniques polarographiques et la polymérisation anionique.

REFERENCES

- ¹ I. L. Knunyants, N. P. Gambaryan et N. S. Vyazankin, *Br. russe* 105, 286 (25.04.57);
- ² du Pont de Nemours, *Br. Can.* 649,789 (pr. U.S.A. 17.03.58);
- ³ A. Katchalsky, D. Vofsi et J. I. Padova, *Br. israéliens* 13,842 et 13,844 (08.05.60);
- ⁴ Imperial Chemical Industries, *Br. belge* 644.877 (pr. brit. 08.03.63 et 25.02.64).
- ^{2a} Monsanto, *Br. belge* 623,657 (pr. U.S.A. 12.12.60 et 16.10.61);
- ^b du Pont de Nemours, *Br. belge* 649,625 (pr. U.S.A. 24.06.63);
- ^c Badische Anilin Soda Fabrik, *Br. belge* 679,514 (pr. all. 14.04.65).
- ³ Imperial Chemical Industries, *Br. belges* 672,783 (pr. brit. 24.11.64) et 683,485 (pr. brit. 30.06.65).
- ⁴ Union Chimique—Chemische Bedrijven, *Br. Belge* 683,650 (pr. brit. 07.07.65).
- ⁵ M. M. Baizer, *Tetrahedron Letters* No. 15, 973 (1963).
- ⁶ I. L. Knunyants and I. S. Vyazankin, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 238 (1957).
- ⁷ L. G. Feoktistov, A. P. Tomilov and I. G. Sevast'Yanova, *Electrokhimiya* 1, 1300 (1965).
- ⁸ A. Hendrickx, travail non publié.
- ⁹ F. Beck, *Chemie Ing. Techn.* 37, 607 (1965).
- ¹⁰ S. Lazarov, A. Trifonov and T. Vitanov, *Z. Phys. Chem., Leipzig* 226, 221 (1964).
- ¹¹ T. Fueno, T. Tsuruta and J. Furukawa, *J. Pol. Sci.* 40, 499 (1956).
- ¹² A. P. Krapcho and A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3658 (1959).
- ¹³ C. L. Lee, J. Schmid and M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* 66, 905 (1962).
- ¹⁴ H. P. Figeys, en préparation.

- ¹⁵ R. C. McWeeny, *Proc. Roy. Soc.* **237A**, 355 (1956).
- ¹⁶ A. Streitwieser, Jr. *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* p. 133. Wiley, New York (1961).
- ¹⁷ G. J. Hoijtink, J. Van Schooten, *Rec. Trav. Chim.* **71**, 1089 (1952).
- ¹⁸ T. Fueno, K. Asada, K. Morokuma and J. Furukawa, *J. Pol. Sci.* **40**, 511 (1959).
- ¹⁹ I. G. Sevast'Yanova and A. P. Tomilov, *Zh. Obshch. Khim.* **33**, 2815 (1963).
- ²⁰ E. Hückel, *International Conference on Physics*, London, 1934 Vol. II. The physical Society, London (1935).
- ²¹ G. J. Hoijtink and P. H. Van der Meij, *Z. Physik, Chem., N.F.* **20**, 1 (1959).
- ²² D. E. G. Austen, P. H. Given, D. J. E. Ingram and M. E. Peover, *Nature, Lond.* **182**, 1784 (1958).
- ²³ M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* **29**, 1670 (1964).
- ²⁴ G. J. Hoijtink, P. Balk and J. W. H. Schreurs, *Rec. Trav. Chim.* **76**, 813 (1957).
- ²⁵ J. P. Petrovich, J. D. Andersen and M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* **31**, 3897 (1966).
- ²⁶ J. I. Jdanov and L. G. Feoktistov; *Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk* 53 (1963).
- ²⁷ G. Cauquis, *Bull. Soc. Chim. Fr* 459 (1966).
- ²⁸ Ref. 16, p. 335.
- ²⁹ W. Kern and H. Quast, *Makromol. Chem.* **10**, 202 (1953).
- ³⁰ M. J. S. Dewar dans M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 215 (1964); Ref. 16.
- ³¹ ^a M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 215 (1964);
^b Imperial Chemical Industries. Br. belge 673,404 (pr. brit. 07.12.64).
- ³² H. Fisher and G. Thoresen, *Z. Electrochem.* **62**, 235 (1958).
- ³³ D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 116 (1956).
- ³⁴ *Chem. Week*, **77**, Déc. 10, 60 (1955).
- ³⁵ M. Szwarc, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **2**, 275 (1960).
- ³⁶ T. E. Hogen-Esch and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 307 (1966).
- ³⁷ E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3253 (1958).
- ³⁸ S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkey and M. E. Runner, *J. Electrochem. Soc.* **102**, 235 (1955).
- ³⁹ C. Agami, *Bull. Soc. Chim. Fr* 1021 (1965) et Réfés y citées.
- ⁴⁰ K. Sugino and T. Nonaka, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1241 (1965).
- ⁴¹ J. Dandoy and M. Figeys, non publié.