

## ETUDE DES REACTIONS PERICYCLIQUES SOUS PRESSION—III

### DIMERISATION THERMIQUE DE L'ISOPRENE PAR REACTION DE DIELS-ALDER<sup>a</sup>

J. RIMMELIN et G. JENNER\*

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (La CNRS n° 81), Département des Hyperpressions, Institut de Chimie, BP 296/R8, 67008 Strasbourg-Cédex, France

(Received in France 14 January 1974; Received in the UK for publication 6 February 1974)

**Résumé**—L'autocondensation de l'isoprène suivant une réaction de Diels-Alder a été étudiée à quatre températures, sous des pressions de 1 à 8140 bars. L'étude cinétique donne le volume d'activation qui permet de situer l'état de transition comme étant assez proche de l'état final. L'étude thermodynamique montre en outre que l'état de transition est hautement ordonné. Ces deux points sont en faveur d'un mécanisme concerté en une étape.

**Abstract**—The self-condensation of isoprene through a Diels-alder reaction was investigated at four temperatures, under pressures from 1 to 8140 bars. Kinetic study gives the activation volume which places the transition state close to the final state. Moreover, the thermodynamic study shows that the transition state is highly ordered. These points give support for a one-step concerted mechanism.

La controverse à propos du mécanisme de la réaction de Diels-Alder, amplement développée depuis une décennie,<sup>1</sup> semble se déclarer en faveur d'un mécanisme en une étape, soit pour un processus concerté caractérisé par un état de transition quasi-cyclique à 6 centres. Cette conclusion est valable au moins pour les réactions thermiques mettant en jeu des diènes conjugués et des diénophiles au sens classique des termes et semble l'être aussi pour ces mêmes réactions catalysées par les acides de Lewis,<sup>2</sup> encore que ce résultat doit être confirmé par des études portant sur d'autres systèmes. Cependant, si les partenaires comportent un ou plusieurs groupements susceptibles de conduire facilement à un biradical, une réaction en deux étapes ne peut être formellement exclue. De même, la prudence s'impose, dès qu'il s'agit d'interpréter le mécanisme des réactions de Diels-Alder effectuées par voie photochimique, qui conduisent en général à un nombre de produits plus élevé que dans le cas de la condensation thermique.

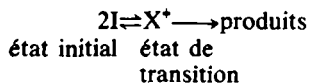
Dans notre dernier travail,<sup>1c</sup> nous avons considéré quelques condensations entre l'isoprène et divers dérivés acryliques et déterminé la structure de l'état de transition, très proche de celle de l'état final, par une méthode dynamique, en étudiant l'influence de la pression sur la vitesse de réaction. Nous envisageons ici le cas particulier de la

condensation diénique, où le diène se comporte également comme un diénophile.

La dimérisation thermique de l'isoprène est connue depuis une centaine d'années et a été étudiée d'une façon intensive par Lebedev. On sait que les produits formés sont essentiellement des cycles à 6 atomes de carbone et que les limonènes constituent la partie prépondérante de leur mélange. Walling et Peisach<sup>3</sup> ont étudié l'effet de la pression sur la vitesse de dimérisation de l'isoprène à 60° et 75°C entre 1 et 8000 bars et ont isolé 6 produits dont les deux limonènes qui représentent de 85 à 95% du mélange des adduits suivant la pression et la température. Leurs résultats cinétiques conduisent à une valeur du volume d'activation qui vaut environ la moitié de la variation de volume entre l'état final et l'état initial, ce qui reviendrait à conclure que l'état de transition n'est pas cyclique, mais consisterait en un intermédiaire de nature biradicalaire. Ces résultats ont été discutés et critiqués:<sup>4</sup> sous-estimation de la courbe cinétique dans la zone des basses pressions, omission du terme de compression dans le calcul de la constante de vitesse, imprécision de la méthode analytique utilisée.

Nous avons jugé utile de reprendre ces mesures en opérant en solution et procédé à l'étude de la cinétique de dimérisation à plusieurs températures en vue de la détermination des paramètres thermodynamiques de la réaction (grandeurs d'activation:  $\Delta V^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ )

<sup>a</sup> Mémoire précédent: C. Brun et G. Jenner, *Tetrahedron* 28, 3113 (1972).



L'équation d'Evans et Polanyi, exprimée dans l'échelle des molarités, s'écrit:

$$\left[ \frac{\partial \text{Ln } k}{\partial P} \right]_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} + \beta \Sigma \nu_i$$

avec  $k$  (constante de vitesse),  $\beta$  (coefficient de compressibilité isotherme du mélange réactionnel),  $\Sigma \nu_i$  (variation stoechiométrique entre l'état de transition et l'état initial).

Le terme  $\beta \Sigma \nu_i$  ne doit pas être négligé dans le calcul de  $\Delta V^*$ : dans la présente étude (solvant: bromo-1 butane),  $RT\beta \Sigma \nu_i$  vaut environ 8% de la valeur réelle de  $\Delta V^*$ . Pour le reste de la théorie et de la méthode de calcul, les auteurs invitent le lecteur à se reporter à leur mémoire précédent.

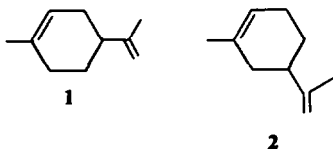
### RESULTATS

L'action de la pression sur la dimérisation de l'isoprène peut donner lieu, outre à la synthèse diénique, à une polymérisation rapide et complète, surtout aux températures utilisées dans cette étude. Les inhibiteurs classiques (hydroquinone, N-phényl  $\beta$  naphtylamine, para-t-butylcatéchol) sont peu efficaces, nous avons choisi le pyrogallol qui, même en faible quantité, permet de diriger la réaction uniquement vers la condensation diénique, le pourcentage de polymérisation étant tout à fait négligeable, même sous très haute pression.

Comme pour les synthèses précédentes, nous avons choisi comme solvant de réaction, le bromo-1 butane dont les variations de compressibilité sont parfaitement connues dans les intervalles de pression et de température utilisés.<sup>5</sup>

#### Etude cinétique

La cinétique de la dimérisation a été suivie en CPV par mesure de la quantité d'adduit formé par rapport à la masse du solvant. Dans les conditions expérimentales de l'étude, nous n'avons observé que la formation des cycles en C<sub>6</sub> (limonènes) dont le mélange a été isolé et caractérisé par spectrométrie RMN, IR, et de masse. Il s'agit des isomères 1 et/ou 2 que nous n'avons pas cherché à séparer:



Toutes les cinétiques obéissent à une réaction d'ordre 2; les valeurs des constantes de vitesse sont aisément reproductibles aux températures et pressions examinées dans ce travail.

Nous avons effectué quatre séries cinétiques à 40°, 50°, 60°, 70°C. Il convient de noter qu'à 40°C, la réaction de dimérisation est très lente, surtout aux basses pressions. Pour pouvoir calculer la constante de vitesse avec une égale précision, la quantité d'adduit formé doit être suffisamment importante, ce qui suppose des durées de réaction que nous qualifions de longues, étant donné nos conditions expérimentales (2 à 3 semaines au moins à 1 bar, par exemple). Pour remédier à cet inconvénient, nous avons utilisé la relation d'Elyanov et Gonikberg.<sup>6</sup>

On peut comparer dans certaines conditions, une réaction A à une réaction B à l'aide de relations analogues aux relations de Hammett du type:

$$\frac{\partial \text{Ln } k_A}{\partial \varphi} = \beta \frac{\partial \text{Ln } k_B}{\partial \varphi}$$

En choisissant la pression  $P$  comme paramètre physique  $\varphi$ , Elyanov et Gonikberg ont pu montrer que

$$[\text{Ln}(k_P/k_1)]_A = \beta [\text{Ln}(k_P/k_1)]_B$$

avec

$$\beta = (\overline{\Delta V}_A / \overline{\Delta V}_B)(T_B / T_A)$$

où  $\overline{\Delta V}_A$  et  $\overline{\Delta V}_B$  représentent respectivement la différence des volumes molaires partiels des produits de départ et des composés obtenus pour les réactions indicées A et B se déroulant aux températures  $T_A$  et  $T_B$ .  $k_P$ ,  $k_1$  sont respectivement les constantes de vitesse à la pression  $P$  et à 1 bar.

Bien que A et B puissent parfois appartenir à deux classes de réactions différentes, il nous semble prudent d'utiliser la relation ci-dessus uniquement dans le cas de réactions se déroulant suivant un mécanisme identique. Par contre, les conditions expérimentales (température, nature du solvant) peuvent être différentes.

En choisissant comme système de référence (réaction A), la condensation diénique entre l'isoprène et l'acrylate de méthyle à 21°C,<sup>1c</sup> on obtient une droite (Fig 1) permettant de déterminer les couples ( $P$ ,  $k_P$ ) à toute pression.

Le Tableau 1 présente l'ensemble des constantes de vitesse  $k$ ,  $k$  étant déterminé par moindres carrés en portant la quantité  $x/a(a-x)$  en fonction de la durée de réaction ( $a$ : concentration molaire de l'isoprène à l'instant initial,  $x$ : fraction molaire transformée). Dans le calcul des concentrations, il a été tenu compte des corrections dues à la température et à la pression.

L'effet de la pression est important. La traduction mathématique de cette influence est donnée par l'équation d'Evans et Polanyi (Fig 2).

Les variations de  $k$  avec la pression peuvent être exprimées au moyen d'une série de puissances:

$$\log_{10} k' = C_1 + C_2 P + \dots + C_n P^{n-1} \quad (E)$$

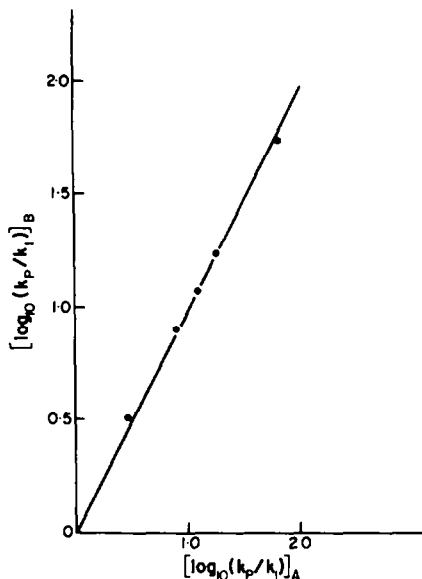


Fig 1. Droite d'Elyanov pour la dimérisation de l'isoprène, à 40.0°C. Réaction de référence (A): condensation isoprène-acrylate de méthyle à 21.0°C.

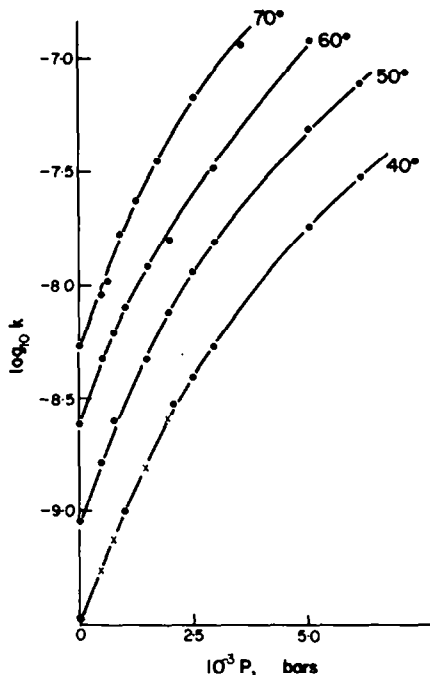


Fig 2. Influence de la pression sur la constante de vitesse dans la dimérisation de l'isoprène.

Tableau 1. Dimérisation thermique de l'isoprène résultats cinétiques. [isoprène]<sub>0</sub>, 4.20 moles . l<sup>-1</sup> solvant, 1-bromo butane

pression (bars)	10 <sup>9</sup> k (1.mole <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )			
	40.0°C	50.0°C	60.0°C	70.0°C
1	0.33	0.89	2.37	5.49
490	0.56 <sup>a</sup>	1.63	4.81	9.09
588	—	—	—	10.34
735	0.75 <sup>a</sup>	2.50	6.07	—
882	—	—	—	17.00
981	1.02	3.45	7.96	—
1226	—	—	—	20.05
1471	1.70 <sup>a</sup>	4.67	12.04	—
1716	—	—	—	34.66
1961	2.63 <sup>a</sup>	7.69	16.00	—
2059	2.82	—	—	—
2452	3.87	11.33	25.10	67.37
2942	5.28	15.50	32.63	—
3530	—	—	—	112.8
5000	18.05	47.60	119.6	260.3
6129	29.25	69.50	—	—
8140	76.40	200.0	—	1589

<sup>a</sup> Valeur calculée d'après la droite d'Elyanov (Fig 1).

où k' est la valeur calculée de k et C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, . . . . , C<sub>n</sub> des coefficients.

Le volume d'activation ΔV\* peut être déterminé selon diverses méthodes, soit graphiques, soit mathématiques.<sup>7</sup> Nous avons obtenu la valeur de ΔV\* d'une part par tangente à l'origine, d'autre part par dérivation du polynôme (E) de degré 3,

en ne considérant que les valeurs de k obtenues entre 1 et 2452 bars.

Les diverses valeurs de ΔV\* ainsi trouvées sont collectées dans le Tableau 2 (les valeurs données tiennent déjà compte du terme correctif RT βΣν<sub>i</sub>).

Il est intéressant de comparer les valeurs de ΔV\* à celles déterminées par Walling et Peisach<sup>8</sup> dans la dimérisation de l'isoprène sans solvant,<sup>8</sup> à 60°C, ΔV\* = -24.3 cm<sup>3</sup>/mole, et à 75°C, ΔV\* = -25.6 cm<sup>3</sup>/mole. On notera les écarts importants entre ces valeurs et les nôtres.

Les volumes d'activation obtenus dans ce travail représentent environ 90% de la variation totale de

Tableau 2. Dimérisation thermique de l'isoprène. Volumes d'activation

Volumes (cm <sup>3</sup> /mole)	40.0°C	50.0°C	60.0°C	70.0°C
ΔV*				
Méthode graphique	-34.5	-40.5	-41.5	-42.0
méthode mathématique	-35.3	-40.0	-40.0	-41.3
ΔV <sup>a</sup>	-41.9	-44.1	-45.9	-47.8

<sup>a</sup> ΔV: variation de volume calculée entre l'état final et l'état initial. En fait, les valeurs de ΔV ainsi obtenues ne sont pas rigoureusement exactes; il faudrait tenir compte des volumes molaires partiels de chaque composé, d'où ΔV̄, mais compte tenu de la nature du solvant et de l'incertitude absolue commise sur ΔV\* (estimée à environ ± 1.5 à 2.0 cm<sup>3</sup>/mole), on peut raisonnablement assimiler ΔV̄ à ΔV.

volume de la réaction. Ces résultats sont en accord satisfaisant avec ceux acquis dans l'étude des condensations entre un diène et un dérivé acrylique.<sup>1c</sup> L'état de transition est donc proche de l'état final, ce qui permet d'exclure un intermédiaire de nature biradicalaire, comme le suggéraient Walling et Peisach, et de considérer la dimérisation thermique de l'isoprène comme une réaction caractérisée par un mécanisme concerté en une étape unique.

#### Etude thermodynamique

Nous avons déterminé l'énergie d'activation  $E$  de la dimérisation à différentes pressions. Les points s'alignent de manière satisfaisante en formant des droites d'Arrhénius permettant le calcul de l'énergie d'activation. A 1 bar, on calcule ainsi  $E = 19.5$  kcal/mole. L'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'activation peuvent être obtenues par l'intermédiaire des relations thermodynamiques usuelles,  $\Delta S^\ddagger$  (cal.d<sup>-1</sup> × mole<sup>-1</sup>), = 4.58 [ $\log_{10} A - 0.434 - \log_{10} (2.09 \times 10^{10} T)$ ] où  $A$  désigne le facteur de fréquence de l'équation d'Arrhénius  $\Delta G^\ddagger$  (kcal/mole) =  $4.58 \times 10^{13} T (10.319 + \log_{10} T - \log_{10} k)$   $k$  étant exprimé en  $1 \times \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$ , ou encore  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ .

Le calcul des paramètres d'activation montre que la dimérisation de l'isoprène requiert une faible enthalpie d'activation; par contre, la valeur très négative de  $\Delta S^\ddagger$  confirme un état de transition hautement ordonné. Il est intéressant de comparer les valeurs de  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  à celles obtenues par Rais-trick et ses collaborateurs<sup>9</sup> dans la dimérisation cyclique du cyclopentadiène ( $\Delta H^\ddagger = 16.4$  kcal/mole et  $\Delta S^\ddagger = -31$  cal.d<sup>-1</sup>.mole<sup>-1</sup>). L'accroissement de  $\Delta H^\ddagger$  avec la pression est relativement faible, tandis que l'entropie d'activation augmente considérablement, car la pression favorise un arrangement préférentiel des molécules.

#### CONCLUSION

La dimérisation cyclique de l'isoprène suivant une réaction de Diels-Alder se déroule suivant un mécanisme concerté sensiblement identique à celui qui avait été mis en évidence dans des condensations diéniques entre diènes et diénophiles acryli-

ques; l'état de transition est hautement ordonné et quasi-cyclique, ce dont témoignent la valeur de  $\Delta V^\ddagger$  (voisine de celle de la variation de volume totale de la réaction) et la valeur très négative de l'entropie d'activation.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Technique opératoire

La réaction est faite avec de l'isoprène fraîchement distillé (pureté chromatographique de 100%) en solution dans le -1 bromo butane et en présence de 1% environ de pyrogallol dans des tubes en Téflon.<sup>1c</sup> Après réaction, le mélange est analysé en chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes: Appareil Intersmat 12 à double colonne et pourvu d'un catharomètre comme détecteur, colonne: Carbowax 20 M à 10% (longueur 4 m, diamètre  $\frac{1}{8}$ "), gaz vecteur: hydrogène (3 kg/cm<sup>2</sup> avec débit de 40 ml/mn), température de l'injecteur (180°C), température du détecteur (170°C), programmation: 10°C/mn. Dans ces conditions, nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de réaction rétrodiénique.

Le facteur correctif du dimère par rapport au bromo-1 butane est égal à 0.799 dans les conditions de l'analyse chromatographique.

##### Caractérisation de l'adduit

Le chromatogramme du mélange après réaction ne fait apparaître qu'un seul pic nouveau. Une surinjection de limonène {(+)-carvène} provoque un accroissement de l'aire de ce pic.

L'analyse spectrale permet de confirmer la structure de l'adduit. La spectrométrie de masse montre qu'il s'agit bien d'un dimère et que le composé subit une fragmentation rétrodiénique ( $m/e = 68$ ). Le spectre RMN est celui du limonène:  $-\text{CH}=\text{C}-$  à 5.37 ppm,  $-\text{CH}_2=\text{C}-$  à 4.67 ppm,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$  et  $-\text{CH}-\text{C}=\text{C}-$  entre 1.70 et 1.61 ppm dans  $\text{CCl}_4$  par rapport au TMS avec un appareil Varian 60 Mc.

##### Densités de l'isoprène et du limonène

Elles ont été relevées dans la littérature<sup>3,10</sup>

T(°C)	$V_M$ (isoprène) <sup>a</sup>	$V_M$ (limonène) <sup>a</sup>
40.0	103.03	164.20
50.0	104.94	165.71
60.0	106.59	167.34
70.0	108.36	168.90

<sup>a</sup> $V_M$ : volume molaire (en cm<sup>3</sup>/mole).

Tableau 3. Dimérisation thermique de l'isoprène. Influence de la pression sur les paramètres d'activation

pression (bars)	$\Delta H^\ddagger$ ( $\pm 0.2$ kcal/mole)	$-\Delta S^\ddagger$ ( $\approx \pm 4$ cal.d <sup>-1</sup> .mole <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mole)
1	18.9	41.0	33.0
981	19.9	36.0	32.1
1961	20.2	33.5	31.7
2942	20.7	30.5	31.2
5000	20.9	28.0	30.5
8140	21.7	22.0	29.2

<sup>a</sup> À 70°C.

**Remerciements**—Les auteurs adressent leurs vifs remerciements à Madame Libs pour les analyses chromatographiques et à Monsieur Antoni pour la réalisation des réacteurs haute pression.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>Parmi les articles les plus récents; <sup>a</sup>R. Grieger et C. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2918, 7149 (1970); <sup>b</sup>W. von Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann et R. Kayer, *Ibid.* **94**, 3833 (1972); <sup>c</sup>C. Brun et G. Jenner, *Tetrahedron* **28**, 3113 (1972)
- <sup>2</sup>B. Poling et C. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **11**, 451 (1972)
- <sup>3</sup>C. Walling et J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5819 (1958)
- <sup>4a</sup>S. Hamann, *High Pressure Physics and Chemistry*, Ed. R. S. Bradley, Volume 2, Academic Press, London, p. 179 (1963); <sup>b</sup>E. Whalley, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2**, 93 (1964)
- <sup>5</sup>M. Millet et G. Jenner, *High Temper. High Press.* **1**, 697 (1969)
- <sup>6</sup>B. Elyanov et M. Gonikberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 934 (1961) et 1044 (1967)
- <sup>7</sup>C. Eckert, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23**, 239 (1972)
- <sup>8</sup>L'influence de la nature du solvant dans ce type de réactions est très faible (cf Ref 1a, 1c et J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967)
- <sup>9</sup>B. Raistrick, R. Sapiro et D. Newitt, *J. Chem. Soc.* 1761 (1939)
- <sup>10</sup>Handbook of Physics and Chemistry