L'ALKYLIDÉNOLYSE DES OLÉFINES CATALYSÉE PAR LES COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION (*)

Y. CHAUVIN et D. COMMEREUC

Institut Français du Pétrole.

Une grande variété de complexes de métaux de transition, homogènes ou hétérogènes, sont susceptibles de provoquer la scission des doubles et triples liaisons carbone-carbone. Les caractéristiques générales de la réaction de disproportion (« métathèse ») des oléfines acycliques et de la polymérisation des oléfines cycliques impliquent l'existence d'intermédiaires de réaction dont les analogues stables sont connus. Les applications de la réaction sont variées : interconversion des oléfines et synthèse de polymères de structures nouvelles.

A great variety of homogeneous or heterogeneous transition metal complexes may induce the splitting of the double and triple carbon-carbon bonds. The general characteristics of the disproportionation reaction (« metathesis ») of acyclic olefins and cyclic-olefin polymerization imply the existence of reaction intermediates whose stable analogs are known. This reaction has various applications such as olefin interconversion and synthesizing polymers with new structures.

Una gran variedad de complejos de metales de transición, homogéneos u heterogéneos, son susceptibles de provocar la escisión de las dobles y triples ligaduras carbono-carbono. Las características generales de la reacción de desproporción (metátesis) de las olefinas acíclicas y de la polimerización de las olefinas cíclicas implican la existencia de intermediarios de reacción cuyos análogos estables son conocidos. Las aplicaciones de la reacción son variadas : interconversión de las olefinas y síntesis de polímeros de nuevas estructuras.

Soumises à certains complexes de métaux de transition les oléfines sont susceptibles de subir une réaction d'alkylidénolyse c'est-à-dire une coupure au niveau de la double liaison sous l'effet de restes alkylidènes.

(*) Cet article a fait l'objet d'une conférence prononcée dans le cadre du stage de chimie de coordination organisé par l'Association pour le Développement de l'Enseignement et des Recherches Scientifiques auprès des Universités de la Région Parisienne (ADERP), au Centre Universitaire d'Orsay, du 9 au 17 mai 1973.

Selon l'oléfine considérée un tel processus conduit aux transformations suivantes :

— dans le cas des oléfines acycliques : à une réaction de disproportion, dite encore « métathèse » ou « dismutation » (fig. 1) ;

FIG. 1. — Réaction de disproportion des oléfines acycliques.

— dans le cas des oléfines cycliques : à une polymérisation avec formation de polyalcénamères (fig. 2) ;

FIG. 2. — Polymérisation des oléfines cycliques.

— dans le cas d'un mélange d'oléfines cycliques et acycliques : à une télomérisation (l'oléfine acyclique jouant le rôle de télogène et l'oléfine cyclique celui de taxogène) (fig. 3).

FIG. 3. — Télomérisation des oléfines cycliques par les oléfines acycliques (excès d'oléfines acycliques).

Ces transformations présentent des caractéristiques communes particulières qu'il convient de souligner :

— elles impliquent un mode très particulier d'activation des doubles liaisons, qu'on ne retrouve dans aucun autre type de catalyse ;

— elles se font avec conservation du nombre et de la nature exacte des liaisons chimiques initialement présentes dans les réactifs, c'est-à-dire pour tout carbone identité du degré de substitution. Elles sont de ce fait quasi isenthalpiques, à la variation près de l'éventuelle énergie de tension des cycles. La modification observée est l'apparition dans le milieu réactionnel d'oléfines distinctes par leur masse moléculaire des oléfines initiales, et la thermodynamique de la réaction est principalement (ou exclusivement) régie par l'effet du terme entropique de chacune des espèces présentes ;

— elles peuvent être menées de façon très similaire en catalyse homogène ou en catalyse hétérogène (elles ont ainsi, les premières, contribué à préparer les esprits au rapprochement entre les deux catalyses) ;

— ayant été longtemps (à tort probablement) considérées comme une forme particulière de cycloaddition catalytique, on a tenté de leur appliquer les règles de Woodward-Hoffmann de conservation de la symétrie des orbitales [1].

Les catalyseurs susceptibles d'assurer ces transformations apparaissent sous des formes multiples ; ils sont obtenus :

— soit par les voies les plus classiques de la catalyse hétérogène, c'est-à-dire dépôt de sels miné-

raux ou organiques sur des supports réfractaires de grande surface, suivi d'une phase d'activation à température élevée ;

— soit à partir de recettes typiques de la catalyse dite de Ziegler : interactions, en solution, de sels organiques ou minéraux de métaux de transition et d'un composé organométallique « réducteur » (organoaluminique, organolithien, organostannique...) ou d'un acide de Lewis (AlCl_3) ;

— soit encore par des techniques mixtes relevant des deux modes précédents conduisant à des complexes catalytiques supportés.

Le point commun à toutes ces recettes est la présence nécessaire de métaux de transition qui peuvent être assez variés mais dont les plus actifs sont le tungstène, le molybdène, le rhénium et qui peuvent être mis en œuvre sous formes d'oxydes, de carbonyles, d'halogénures, etc.

Pour obtenir des vitesses de réaction « raisonnables » les catalyseurs hétérogènes nécessitent en général des températures de réaction relativement élevées, 100 à 300° C, alors que les systèmes dit « homogènes » agissent à des températures voisines de l'ambiante. C'est sans doute à leur tenue à la température qu'il faut attribuer l'aptitude des catalyseurs hétérogènes à activer tous les types d'oléfines : l'éthylène, les oléfines mono-, di- ou tétrasubstituées et même les dioléfines conjuguées et les acétyléniques.

Pour des raisons plus pratiques (ou historiques) que fondamentales, la réaction de disproportion a, jusqu'à présent, été comparativement plus étudiée en catalyse hétérogène alors que la polymérisation l'était davantage en catalyse de coordination ; en fait, certains systèmes se montrent parfois plus spécifiques d'une des réactions voire d'un réactif. Mais le fait que nombre de catalyseurs présentent une activité comparable pour les trois réactions rend probable l'existence d'un processus de base unique dont le comportement n'est cependant pas rigoureusement identique ou monotone.

Nous nous proposons de dégager les faits principaux et les caractéristiques particulières de chacune des transformations, de discuter d'une représentation réactionnelle possible, enfin d'énumérer quelques-unes des applications.

A. RÉACTION DE DISPROPORTION DES OLÉFINES ACYCLIQUES

La découverte de base a été décrite par BANKS et BAILEY en 1964 [2] ; soumise à l'action d'un catalyseur à base d'oxyde de molybdène déposé sur alumine, une oléfine linéaire (butène-1, pentène-1, hexène-1) chauffée à 200-300° C donne naissance approximativement à autant de molécules d'un mélange d'oléfines plus légères que de molécules d'un mélange d'oléfines plus lourdes ; tous les produits sont également linéaires. La réaction est thermodynamiquement limitée.

Dans ces premières expériences le bilan de la réaction était faussé par des réactions parasites d'isomérisation cationique ; en neutralisant par des ions Na^+ les sites acides du support, BRADSHAW a pu démontrer la stoechiométrie de la réaction, notamment le fait que le propylène donne naissance à des quantités équimolaires d'éthylène et de butène-2, la réaction étant en outre parfaitement réversible [3]. Basée sur ce bilan a été proposée la représentation dite du quasi-cyclobutane (fig. 4).

FIG. 4. — L'intermédiaire « quasi-cyclobutane ».

(BRADSHAW (C. P. C. et al.). — *J. Catalysis*, 7, 269, 1967.)

Des essais ont ensuite été entrepris pour montrer le bien-fondé de cette représentation, d'abord à l'aide de propylène marqué sur le carbone médian [4] et effectivement on ne trouve de carbone marqué que sur le butène et pas sur l'éthylène (fig. 5) puis de propylène marqué sur les carbones-1 et -3, essais qui ont montré que les groupements méthyles conservent leur identité tout au long de la transformation (ce qui exclut l'éventualité d'un intermédiaire allylique).

FIG. 5. — Réaction de disproportion du propylène-2¹⁴-C.

L'étude des produits de la réaction de disproportion du 2-deutéropropylène [5] et des oléfines tétrasubstituées [6] a confirmé qu'il n'y avait pas de migration des substituants portés par les atomes de carbone de la double liaison, ce qui a permis d'éliminer l'hypothèse de l'existence d'un intermédiaire cyclobutadiénique qui aurait été formé par deshydrogénation de deux molécules d'oléfine adsorbées.

Parallèlement à ces travaux effectués en catalyse hétérogène, était étudiée par CALDÉRON [7] la disproportion des oléfines au moyen de catalyseurs préparés selon la technique Ziegler (WCl_6 - AlEtCl_2) et très semblables à ceux utilisés deux ans plus tôt par Natta pour polymériser le cyclopentène. Les résultats obtenus sont venus étayer les conclusions précédentes, à savoir que la réaction de disproportion se fait avec conservation des groupements alkylidènes. Ainsi par coréaction du butène-2 avec du butène-2 perdeutééré on obtient une distribution statistique des groupements C_2H_4 et C_2D_4 (fig. 6) [7]. En multipliant les groupements alkylidènes participant à la réaction (coréaction du dodécène-6 et du pentène-2 conduisant à la formation de butène-2, d'hexène-3, d'octène-2 et nonène-3), CALDÉRON a pu montrer que les concentrations des oléfines présentes obéissent à une loi purement statistique régie par le seul facteur entropique.

	INTENSITE REELLE	THEORIE
C_4H_8	100	100
$\text{C}_4\text{H}_6\text{D}_2$	< 1	0
$\text{C}_4\text{H}_5\text{D}_3$	< 1	0
$\text{C}_4\text{H}_4\text{D}_4$	61	63
$\text{C}_4\text{H}_3\text{D}_5$	< 1	0
$\text{C}_4\text{H}_2\text{D}_6$	< 1	0
C_4D_8	11	10

FIG. 6. — Réaction de disproportion entre C_4H_8 et C_4D_8 : analyse des produits par spectrométrie de masse. (CALDÉRON (N. et al.), — *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4133, 1968.)

D'autres hydrocarbures insaturés que les monooléfines donnent lieu à la formation de produits conformes à ceux qui sont attendus d'un intermédiaire cyclique à quatre carbones (fig. 7) :

- les alcynes disubstituées [8] ;
- les dioléfines conjuguées [9].

FIG. 7. — Réaction de disproportion des alcynes et des dioléfines conjuguées.

(BAILEY (G. C. et al.). — *Chem. Com.*, 1548, 1968 ; *J. Catalysis*, 13, 99, 1969.)

Néanmoins dans le cas du butadiène, l'hexatriène attendu est remplacé par du cyclohexadiène en raison de l'instabilité de l'hexatriène à la température de réaction.

Les dioléfines conjuguées réagissent avec les monooléfines ; par exemple le butadiène et l'isobutène donnent de l'éthylène et du méthyl-4 pentadiène-1,3. Ces dernières réactions mettant en œuvre acétyléniques ou diènes conjuguées n'ont été jusqu'à présent observées qu'en catalyse hétérogène et à des températures élevées (550° C) [9].

Les dioléfines non conjuguées réagissent intermoléculairement et coréagissent à la façon des monooléfines ; si les deux doubles liaisons sont séparées par au moins trois à quatre carbones, elles peuvent aussi réagir intramoléculairement en donnant un cycle (réaction inverse de la « télomérisation » qui sera examinée plus loin).

Les oléfines portant des groupements fonctionnels sont également dismutées. L'oléate de méthyle soumis au mélange $WCl_6/SnMe_4$ conduit au mélange d'octadécène-9 et de l'ester méthylique de l'acide octadécènedioïque [10].

Les tentatives faites dans le but d'étudier la stéréochimie de la réaction par la mesure du rapport cis/trans des oléfines initialement formées ont conduit à des résultats parfois variables avec le type de catalyseur : soit, qu'assez curieusement on retrouve dans les produits la double liaison avec la même configuration que dans les réactifs, soit au contraire qu'il n'existe pas de relations entre les configurations des réactifs et des produits, la configuration « cis » étant dans ce cas légèrement favorisée par rapport à la valeur d'équilibre, valeur que l'on retrouve de toute façon en fin de réaction. Quant au réactif lui-même sa vitesse d'inversion suit généralement celle de la disproportion ce qui a permis d'attribuer les deux fonctions au même site.

En résumé, en dépit de variations mineures, la somme des observations effectuées sur la réaction de disproportion ne laissent aucun doute quant au mode d'activation du réactif : c'est bien au niveau de la double ou de la triple liaison qu'a lieu la coupure, les restes alkylidènes et alkylidyne ainsi formés réagissant statistiquement entre eux. Mais la simplicité même de la réaction ne permet pas d'assigner une forme précise aux intermédiaires de la catalyse.

B. POLYMÉRISATION DES OLÉFINES CYCLIQUES

Mentionnée une première fois par ELEUTERIO [11] dans un brevet déposé en 1957 mais passé, à l'époque, assez inaperçu, la polymérisation des cyclooléfines a été décrite par NATTA et DALL'ASTA également en 1964 [12]. L'approche vers la connaissance de la réaction n'est pas aussi simple que

dans le cas de la réaction de disproportion des oléfines acycliques ; ceci est inhérent d'abord à la nature même des polymères dont l'analyse repose le plus souvent sur une mesure globale des propriétés, en particulier en ce qui concerne les masses moléculaires, mais aussi aux « anomalies » qui ont toujours été observées dans les polymérisations ou polycondensations des dérivés cycliques, notamment les hétérocycles (lactones, lactames...) pour lesquels on ne peut correctement à ce jour relier variation d'énergie libre et aptitude à la polymérisation, malgré des études portant sur un volume expérimental important. La thermodynamique même de la réaction est influencée par des facteurs divers : enthalpique, lié au relâchement de la tension des cycles ; entropique, lié à la formation de polymères de poids moléculaires variés mais dont la répartition peut être régie successivement par la cinétique puis par la thermodynamique.

Dans ses premiers travaux sur l'obtention, à l'aide de MoCl_5 (ou WCl_6)- AlEt_3 , de polymères de haute masse moléculaire à partir de cyclopentène, Natta n'envisagea pas que le site d'activation pourrait être la double liaison elle-même. Ce n'est que plus tard, après le rapprochement fait avec la réaction de disproportion, que DALL'ASTA lui-même a vérifié par l'étude de l'ozonolyse des copolymères du cyclooctène non marqué avec le cyclopentène marqué que ce processus régissait également la polymérisation [13] : dans ces expériences tout le carbone marqué se retrouve sur le pentanediol ce qui n'aurait pas été le cas si le processus consistait en une scission en α ou en β de la double liaison (fig. 8).

FIG. 8. — Ozonolyse des copolymères du cyclopentène [^{14}C] et du cyclooctène.
(DALL'ASTA (G. et al.). — *Europ. Polym. J.*, 7, 707, 1971.)

Reprenant alors pour les cyclooléfinés l'hypothèse de l'existence d'un intermédiaire quasi cyclobutane, SCOTT [14] d'une part, BEN EFRAIM et R. WOLONSKI [15] d'autre part ont recherché et trouvé, en partant de cyclooctène, les produits attendus d'un tel mécanisme c'est-à-dire des macrocycles polyoléfiniques (fig. 9).

FIG. 9. — Polymérisation des cyclooléfinés selon l'hypothèse de l'intermédiaire quasi-cyclobutane.

Mais selon cette représentation la réaction de croissance n'est pas la seule à pouvoir engendrer de tels cycles, les doubles liaisons du polymère restant entièrement disponibles pour une réaction ultérieure, une réaction intramoléculaire entre deux doubles liaisons d'une même chaîne conduit

FIG. 10. — Formation des macrocycles et des caténanes par réaction intramoléculaire.

(WOLOVSKY (R.), BEN EFRAIM (D. A. et al.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2132.)

également à la formation de grands cycles (fig. 10) avec diminution de la masse moléculaire. Conséquence de cette réaction intramoléculaire : si un macrocycle subit plusieurs repliements ou torsions hélicoïdales avant que n'interagissent deux doubles liaisons, on obtient des caténanes (fig. 10) [16].

Un tel schéma réactionnel s'apparenterait donc à celui d'une polycondensation pour laquelle le centre actif ne reste pas lié à la chaîne matérielle ; l'accroissement de la masse moléculaire se faisant par recombinaison des oligomères qui se forment dès le début de la réaction et dont la réactivité reste identique à celle du monomère de départ [14].

Les résultats obtenus par PAMPUS [17] à l'aide du **cyclopentène** s'opposent apparemment à une telle conception. En effet, à la différence de ce qui avait été observé dans le cas du cyclooctène, le polymère formé tout au début de la réaction de polymérisation ne contient pas d'oligomères et est de masse moléculaire très élevée (de l'ordre du million), cette masse moléculaire allant en décroissant au fur et à mesure de la disparition du cyclopentène (fig. 11).

FIG. 11. — Polymérisation du cyclopentène : masse moléculaire et avancement en fonction du temps (2,5 moles/l).

(PAMPUS et al. — *Rev. Gén. Caout.*, 48, 1343, 1970.)

FIG. 12. — Microstructure du poly(pentényl)amère et conversion.

(PAMPUS et al. — *Rev. Gén. Caout.*, 47, 1343, 1970.)

Par ailleurs, comme cela avait été déjà observé par NATTA, la dilution exerce en effet défavorable sur la conversion. CALDERON [18] a montré que cet effet était dû à l'existence d'un équilibre entre le cyclopentène et son polymère :

et que pour une température donnée, la concentration du cyclopentène dans le milieu est indépendante et de la quantité de catalyseur et de la quantité de polymère formé, ce qui peut s'interpréter de la façon suivante :

P* étant une chaîne polymérique porteuse d'un centre actif.

Pour différentes températures, la concentration de cyclopentène à l'équilibre a les valeurs suivantes :

0° C :	0,51 mole/l ;
10° C :	0,70 mole/l ;
20° C :	0,88 mole/l ;
30° C :	1,19 mole/l.

ce qui correspond à un ΔH de polymérisation de $-4,4$ kcal/mole et à un ΔS de $-14,9$ cal/mole.°C, valeurs voisines de celles qui peuvent être calculées. Si on soumet du polypenténamère au même catalyseur on observe la formation de cyclopentène en quantité correspondant à la concentration d'équilibre.

L'existence d'un tel équilibre n'est pas observé dans le cas de la polymérisation du cyclooctène. On constate au contraire que la conversion en polymère peut être très élevée (pratiquement quantitative) même pour des concentrations initiales de monomère très faibles.

Une étude de la répartition des masses moléculaires en fonction de l'avancement de la réaction a permis récemment à SOUFFLET [19] de préciser les différences de comportement entre cyclopentène et cyclooctène :

— le polypenténamère présente une simple distribution de masses moléculaires quel que soit l'avancement de la réaction ;

— le polyocténamère présente une double distribution constituée d'oligomères macrocycliques d'une part et de hauts polymères d'autre part, les proportions de chacune de ces distributions étant indépendantes de l'avancement.

L'équilibre entre le monomère et le polymère observé pour le cyclopentène est remplacé ici par un équilibre :

Ce comportement semble commun à tous les cycles supérieurs à C₈ : cyclooctène, cyclodécène, cyclododécène et aux cycles polyoléfiniques comme le cyclooctadiène-1,5 et le cyclododécatène 1,5,9 ; le cyclohexène n'étant, lui, pratiquement pas réactif.

La stéréochimie de la polymérisation des cycles par ouverture a été étudiée avec d'autant plus de détails qu'est intéressante l'obtention de polymères stéréoréguliers. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir des polypenténamères dans lesquels les doubles liaisons peuvent être à plus de 90 % soit « cis » soit « trans » et même prendre toutes valeurs des rapports cis/trans. Ceci est obtenu soit en faisant varier la nature de la composition catalytique [20] soit en faisant varier la température de

la réaction [21], les températures les plus basses favorisant la configuration *cis*. Cependant le polymère riche en *trans* ne se formerait en fait, dans tous les cas, que par isomérisation subséquente d'un polymère contenant une quantité appréciable de liaisons « *cis* » qui serait le produit primaire de la réaction (fig. 12). Ainsi en soumettant du polybutadiène-*cis*-1,4 à un catalyseur d'alkylidénolyse on observe non seulement une diminution des masses moléculaires par réaction intramoléculaire de deux doubles liaisons, mais également une inversion totale de la configuration (polybutadiène-*trans*-1,4).

En résumé, les travaux effectués sur les oléfines cycliques corroborent les résultats obtenus à l'aide des oléfines acycliques : c'est bien la double liaison qui subit une scission. En outre, comme dans la réaction de disproportion, existe un équilibre entre les différents produits de la polymérisation. Mais le comportement des oléfines cycliques apporte une précision complémentaire quant à la nature de l'intermédiaire de réaction : il doit exister entre le catalyseur et la chaîne en croissance une liaison suffisamment stable pour rendre compte de la formation de polymère de haute masse moléculaire.

C. TÉLOMÉRISATION DES OLÉFINES CYCLIQUES PAR LES OLÉFINES ACYCLIQUES

Quand on soumet à un catalyseur d'alkylidénolyse un mélange d'oléfine cyclique et d'oléfine acyclique on obtient généralement toute une gamme de composés dont les proportions, et d'une certaine façon la nature, dépendent des quantités relatives des deux oléfines mises en œuvre.

Si l'oléfine acyclique est en fort excès on observe la formation, entre autres, du produit que prévoit la représentation du quasi-cyclobutane ; ainsi la coréaction du cyclooctène et de l'éthylène conduit au décadiène-1,9 et celle du cyclopentène avec le butène-2 au nonadiène-2,7 (fig. 3).

Si c'est l'oléfine cyclique qui est en fort excès il se forme des polyalcénamères dont la masse moléculaire est, toutes choses égales par ailleurs, d'autant plus faible que le mélange initial contient plus d'oléfine acyclique. L'origine de la diminution des masses moléculaires est double : soit que l'oléfine acyclique joue le rôle de rupteur de la chaîne macromoléculaire en croissance, soit qu'elle réagisse sur le polymère déjà formé.

Quand enfin on fait coréagir une oléfine cyclique et une oléfine acyclique dissymétrique en quantités proches de l'équimolarité se forment des télomères comportant une ou plusieurs molécules de la cyclooléfine et qui sont dérivés non seulement de l'oléfine acyclique de départ mais également des produits de sa disproportion (fig. 13). On constate que la réaction de télomérisation est également une réaction équilibrée et que tous les télomères se forment dans des rapports simples [22].

FIG. 13.

Par réaction du cyclooctadiène-1,5 ou du cyclododécatriène-1,5,9 avec une oléfine acyclique on observe la formation non seulement des télomères attendus mais également celle de « sesqui-télomères » formés de fragments de la cyclooléfine de départ ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) : tout se passe comme si ces oléfines réagissaient sous la forme du butadiène d'où elles sont en fait issues.

D. FORME DE L'INTERMÉDIAIRE DE LA RÉACTION

Initialement simplement destiné à rendre compte de la stoechiométrie de la réaction, la représentation du quasi-cyclobutane a rapidement fait figure de réel intermédiaire de catalyse, sans doute en raison de sa simplicité, aussi parce qu'il rappelait opportunément la réaction de cycloaddition [1]. En fait un tel intermédiaire n'a que peu de chances d'exister : d'abord parce qu'un dérivé cyclobutanique n'a jamais été caractérisé dans les produits d'alkylidénolyse [23], ensuite en raison de sa parfaite symétrie, il ne pourrait que très difficilement rendre compte de la formation de polyalcénamères de hautes masses moléculaires et des produits de télomérisation.

Au quasi-cyclobutane a été opposée la formation d'un métalacyclopentane [24] dont l'existence a été étayée sur la base de la formation d'éthylène par réaction du dilithiobutane sur l'hexachlorure de tungstène, par la suite de réactions :

Mais il semble bien qu'aux deux formes précédentes, doit être préféré un intermédiaire métallo-carbénique agissant par un mécanisme de type « insertion » (ou réarrangement « cis »), assez analogue au mécanisme classique invoqué pour expliquer la polymérisation des oléfines par coordination, mais mettant en jeu simultanément les électrons π et σ de la double liaison. Un tel schéma simplifié est représenté sur les figures 14, 15 et 16.

FIG. 14. — Réaction de disproportion.

Plusieurs justifications peuvent en être données :

— un tel intermédiaire rend compte de tous les phénomènes jusqu'à présent observés dans la réaction de disproportion ;

— en outre, il permet d'interpréter la masse moléculaire élevée des polyalcénamères, ainsi que la formation des macrocycles et des caténanes ;

E. LES APPLICATIONS

Les applications potentielles, sinon déjà réalisées, de la réaction d'alkylidénolyse sont nombreuses, comme l'atteste le nombre important de brevets qui lui sont consacrés.

Dans le domaine de la chimie du pétrole, par exemple, la réaction de disproportion est un moyen très souple de rééquilibrage des coupes oléfiniques issues d'un vapocraqueur : le propylène excédentaire peut ainsi être converti en éthylène et butène-2 et réciproquement [27]. D'une façon générale l'alkylidénolyse couplée à une réaction d'isomérisation (et il est aisé d'obtenir un catalyseur de disproportion qui est aussi capable de déplacer les doubles liaisons) permet en principe l'interconversion de toutes les oléfines linéaires entre elles [28] et d'obtenir, par exemple, des *n*-heptènes à partir de propylène.

Elle ouvre des schémas nouveaux de production de composés recherchés : ainsi le méthyl-2 butène-2, précurseur de l'isoprène, peut être obtenu par coréaction de l'isobutène et du butène-2 (ou du propylène) [29] et le diméthyl-2,3 butène-2 à partir de l'isobutène.

Par réaction avec l'éthylène, les oléfines 1,2 disubstituées (qui sont souvent très accessibles) peuvent être converties en oléfines α (réaction dite « d'éthénolyse ») [3].

On peut dès à présent se procurer commercialement (*Phillips Petroleum*) des oléfines antérieurement difficiles à préparer : le ditertiobutyl-1,2 éthylène (issu du dimère de l'isobutène), le dicyclohexényl-1,2 éthylène (issu du dimère du butadiène), le décène-5, le tétradécène-7, etc.

La disproportion des acides insaturés ouvre une voie vers l'obtention de diacides et autres composés difonctionnels.

La coréaction des oléfines cycliques avec l'éthylène conduit aux oléfines α - ω : heptadiène-1,6 (à partir de cyclopentène), octadiène-1,7 (à partir de cyclohexène) [28].

Par coréaction avec le propylène, ces mêmes cyclooléfiniques conduisent à des dioléfiniques dissymétriques dans lesquelles les doubles liaisons possèdent des réactivités différentes, ce qui les rend utilisables comme termonomères dans la synthèse du caoutchouc éthylène-propylène.

Mais une des principales applications de la réaction d'alkylidénolyse, dans le domaine des polymères, est l'obtention de polypenténamère « trans », élastomère d'usage général, qui non seulement possède des caractéristiques remarquables [30] mais dont l'un des avantages majeurs est de contribuer à valoriser le cyclopentène et le cyclopentadiène toujours formés en même temps que l'isoprène lors du vapocraquage des hydrocarbures.

Les polymères issus du norbornène, du norbornadiène et de leurs dérivés cycliques sont des plastomères doués de propriétés intéressantes [31]. D'une façon plus générale la réaction d'alkylidénolyse permet l'utilisation d'une nouvelle classe de monomères et l'obtention de polymères de structures jusqu'à présent inaccessibles.

Les polymères insaturés eux-mêmes, soumis à ces catalyseurs, peuvent faire l'objet de réaction d'isomérisation, de coupure ou de greffage.

Enfin, d'un point de vue purement pratique, il doit être possible de tirer parti de la quasi-athermicité de la réaction pour résoudre certains problèmes d'évacuation de chaleur posés par les systèmes de polymérisation présentant des viscosités élevées.

Il ne fait pas de doute qu'on soit loin d'avoir épuisé toutes les possibilités d'une réaction aussi importante.

BIBLIOGRAPHIE

Revues générales.

- BAILEY (G. C.). — *Catal. Rev.*, 3, 37, 1969.
 CALDERON (N.). — *Acc. Chem. Res.*, 5, 127, 1972.
 CALDERON (N.). — *J. Macromol. Sci. Revs.*, C 7, 105, 1972.
 HUGHES. — *Organometal Chem. Syn.*, 1, 341, 1972.
- [1] MANGO (F. D.) et SCHACHTSCHNEIDER (J. H.). — Règles de symétrie. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2484, 1967; 93, 1124, 1971.
 PEARSON (R. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8287, 1972.
- [2] BANKS (R. L.) et BAILEY (G. C.). — *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 3, 1970, 1964.
- [3] BRADSHAW (C. P. C.), HOWMAN (E. J.) et TURNER (L.). — *J. Catal.*, 7, 269, 1967.
- [4] MOL (J. C.), MOULIJN (J. A.) et BOELHOUWER (C.). — *Chem. Comm.*, 633, 1968.
- [5] MOL (J. C.), VISSER (F. R.) et BOELHOUWER (C.). — *J. Catal.*, 17, 114, 1970.
- [6] CRAIN (D. L.). — *J. Catal.*, 13, 110, 1969.
- [7] CALDERON (N.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4133, 1968.
- [8] PENNELLA (F.), BANKS (R. L.) et BAILEY (G. C.). — *Chem. Comm.*, 1548, 1968.
- [9] HECKELSBERG (L. F.), BANKS (R. L.) et BAILEY (G. C.). — *J. Catal.*, 13, 99, 1969.
- [10] VAN DAM (P. B.), MITTELMAYER (M. C.) et BOELHOUWER (C.). — *Chem. Comm.*, 1221, 1972.
- [11] Brevet US 3.074.918.
- [12] NATTA (G.), DALL'ASTA (G.) et MAZZANTI (G.). — *Ang. Chem. Int. Ed.*, 3, 732, 1964.
- [13] DALL'ASTA (G.) et MOTRONI (G.). — *Europ. Polym. J.*, 7, 707, 1971.
- [14] SCOTT (K. W.), CALDERON (N.), OFSTEAD (E. A.), JUDY (W. A.) et WARD (J. P.). — *Advances in Chem.*, series n° 91, 399.
- [15] WASSERMANN (E.), BEN EFRAIM (D. A.) et WOLOVSKY (R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3286, 1968.
- [16] WOLOVSKY (R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2132, 1970.
 BEN EFRAIM (D. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2133, 1970.
- [17] PAMPUS (G.), WITTE (J.) et HOFFMANN (M.). — *Rev. Gén. Caout.*, 47, 1343, 1970.
- [18] OFSTEAD (E. A.) et CALDERON (N.). — *Makromol. Chem.*, 154, 21, 1972.
- [19] SOUFFLET (J. P.). — Résultats à paraître.
- [20] GUNTHER (P.) et al. — *Ang. Makromol. Chem.*, 16, 27, 1971.
- [21] MINCHAK (R. J.) et TUCKER (H.). — *Meeting ACS Polymer Preprints*, 13 (2), 885, New York, 1972.
- [22] HÉRISSON (J. L.). — *Makromol. Chem.*, 141, 161, 1971.
- [23] LEWANDOS (G. S.) et PETTIT (R.). — *Tetrahedron Lett.*, 789, 1971.
- [24] GRUBBS (R. H.) et BRUNCK (I. K.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2538, 1972.
- [25] SOUFFLET (J. P.). — *Comp. Rend.*, 276, 169, 1973.
- [26] FISCHER (E. O.) et DOTZ (K. H.). — *Chem. Ber.*, 105, 3966, 1972.
 LAPPERT (M. F.). — *J. Chem. Soc. Rev.*, 99, 1973.
- [27] LOGAN (R. S.) et BANKS (R. L.). — *Hydrocarbon Proc.*, 47, 135, 1968.
- [28] CRAIN (D. L.) et REUSSER (R. E.). — *Meeting ACS Div. Petrol. Chem.*, E 80, New York, 1972.
- [29] BANKS (R. L.) et REGIER (R. B.). — *Meeting ACS Div. Petrol. Chem.*, E 72, Houston, 1970.
- [30] GUNTHER (P.), HAAS (F.), MARWEDE (G.), NUTZEL (K.), OBERKIRCH (W.), PAMPUS (G.), SCHON (N.) et WITTE (J.). — *Ang. Makromol. Chem.*, 16/17, 27, 1971.
- [31] Brevet français 1.543.497.

Manuscrit reçu en octobre 1973.