

REACTION DE METATHÈSE DES OLEFINES INDUITE PHOTOCHEMIQUEMENT EN PRESENCE D'UN COMPLEXE DE METAL DE TRANSITION

II. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE ET CINETIQUE DE $W(CO)_5Cl$

PIERRE KRAUSZ, FRANCIS GARNIER et JACQUES-EMILE DUBOIS

*Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S.,
 1, rue Guy de la Brosse, 75005 — Paris (France)*

(Reçu le 16 octobre 1975)

Summary

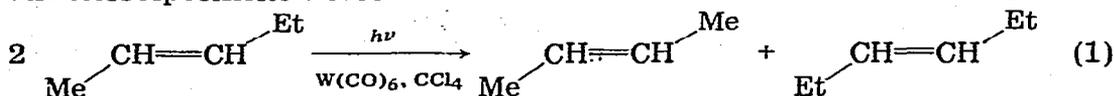
Flash photolysis of $W(CO)_6$ results in $W(CO)_5$ (λ_{max} 414 nm) and CO in a one step-reaction. These products are able to react in several ways depending on the solvent used: in cyclohexane a slow thermal reaction is observed resulting in the original $W(CO)_6$ (k_2 89 l mol⁻¹ sec⁻¹); in CCl_4 a new compound $W(CO)_5Cl$ (λ_{max} 385 nm) is formed rapidly (k_1 232 sec⁻¹) by a complex reaction involving interaction between CO and CCl_4 ; in the mixed solvent CCl_4/C_6H_{12} the formation of $W(CO)_5Cl$ is the predominant step. These results have been interpreted with regard to the rate of metathesis of olefins.

Résumé

Les produits photochimiques primaires: $W(CO)_5$ (λ_{max} 414 nm) et CO résultant de la photolyse éclair de $W(CO)_6$ donnent lieu à différentes réactions en fonction du milieu. Dans le cyclohexane on observe une lente reformation thermique de $W(CO)_6$ (k_2 89 l mol⁻¹ sec⁻¹). Dans CCl_4 un nouveau composé, $W(CO)_5Cl$ (λ_{max} 385 nm) se forme très rapidement (k_1 232 sec⁻¹) par une réaction complexe faisant intervenir une interaction entre CO et CCl_4 . Dans les solvants mixtes CCl_4/C_6H_{12} la formation de $W(CO)_5Cl$ constitue l'étape prédominante. Une relation directe entre ces résultats et le taux de conversion lors de la métathèse d'oléfines a été mise en évidence.

Dans une précédente note [1] nous avons montré que lorsqu'une solution de pentène-2 dans le tétrachlorure de carbone est soumise à une irradiation UV en présence de $W(CO)_6$ une transformation métathétique de l'oléfine a lieu avec

une stéréospécificité élevée:



Ce résultat a été confirmé par la suite par Agapiou et McNelis [2]. La nécessité d'utiliser CCl_4 pour que la transformation s'opère nous a conduit à proposer $\text{W(CO)}_5\text{Cl}$ comme premier intermédiaire, que nous avons caractérisé par son spectre infrarouge [1].

Le mécanisme de formation de $\text{W(CO)}_5\text{Cl}$ est jusqu'à présent inconnu et afin de le préciser nous avons étudié le comportement spectroscopique et cinétique de W(CO)_6 après un éclair de photolyse, d'une part dans un milieu inerte: le cyclohexane, qui ne conduit pas à la métathèse, et d'autre part dans un milieu réactif, le CCl_4 , favorable à la transformation métathétique.

Photolyse éclair de W(CO)_6 dans un solvant inerte: le cyclohexane

L'étude de W(CO)_6 par photolyse éclair en milieu inerte à basse température a fait l'objet de nombreuses publications [4,5], son étude cinétique à température ambiante a donné lieu à plusieurs controverses [6,7] dues à la très grande réactivité de l'entité photochimique primaire W(CO)_5 .

Dans le cyclohexane à 25°C , nous avons observé que la photolyse éclair de W(CO)_6 , en concentration de $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, conduit à la formation immédiate de W(CO)_5 , caractérisé par sa bande d'absorption spectroscopique dont le maximum se situe à $\lambda 414 \pm 3 \text{ nm}$. La cinétique de disparition de W(CO)_5 a été analysée en suivant la décroissance de l'absorbance A^* à cette longueur d'onde. L'évolution est lente ($t_{1/2} \simeq 5'$) et obéit à une loi cinétique d'ordre 2, ($d[\text{W(CO)}_5]/dt = -k_2[\text{W(CO)}_5]^2$) ce qui correspond à la variation d'absorbance au cours du temps: $1/A = k_2 / (\epsilon(\text{W(CO)}_5))t + \text{constante}$. La constante $k_2/\epsilon(\text{W(CO)}_5)$ déterminée a pour valeur $(14 \pm 2) \times 10^{-3}$ unité d'absorbance sec^{-1} . Le coefficient d'extinction moléculaire de W(CO)_5 à 414 nm étant égal à 6300 [3] nous pouvons en déduire la constante de vitesse $k_2 = 89 \pm 12 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Ces résultats sont en accord avec l'équation 2, proposée pour la première fois par Strohmeier [8], ainsi qu'avec les données spectroscopiques sur W(CO)_5 [4]. Les entités W(CO)_5 et CO sont formées en quantités égales, ce qui rend compte de la loi cinétique observée pour la disparition de W(CO)_5 .



Quand la solution de cyclohexane est saturée avec CO , soit $[\text{CO}] \gg [\text{W(CO)}_5]$, la vitesse de disparition de W(CO)_5 augmente et obéit à une loi cinétique d'ordre 1, $d[\text{W(CO)}_5]/dt = -k_1[\text{W(CO)}_5]$. Ceci correspond à la variation d'absorbance A en fonction du temps $\log A = -k_1 t + \text{constante}$, avec une constante de vitesse, $k_1 = (28 \pm 4) \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Cet ordre 1 confirme l'équation 2 dans laquelle le large excès de CO devant W(CO)_5 conduit à considérer le terme $k_2[\text{CO}]$ comme cinétiquement constant et égal à k_1 .

Ces résultats sont en accord avec les conclusions données par Kelly [7] sur l'existence d'un intermédiaire unique W(CO)_5 lorsque le milieu est rigoureusement purifié afin d'éliminer toute trace de donneurs.

* $A = \epsilon(\text{W(CO)}_5) \times l \times [\text{W(CO)}_5]$, où $\epsilon(\text{W(CO)}_5)$ représente le coefficient d'extinction moléculaire de W(CO)_5 , l la longueur du trajet optique de la cuve et $[\text{W(CO)}_5]$ la concentration en entité W(CO)_5 .

Photolyse éclair de $W(CO)_6$ en présence de tétrachlorure de carbone

Nous avons mis en évidence que la photolyse éclair de $W(CO)_6$ dans le tétrachlorure de carbone fait apparaître successivement deux entités:

(1) Une première entité dont le maximum d'absorption se situe à 407 ± 5 nm.

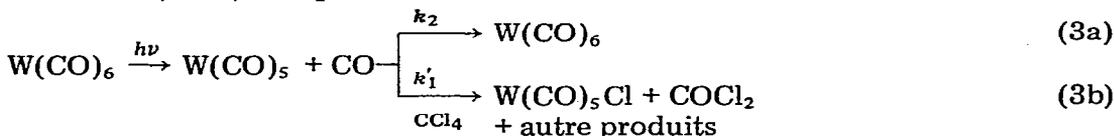
Cette entité disparaît beaucoup plus rapidement que dans le cyclohexane, en obéissant à une loi cinétique du premier ordre:

$$\log A = -k'_1 t + \text{constante avec } k'_1 = 232 \pm 28 \text{ sec}^{-1}$$

Par analogie avec ce qui a été observé dans le cyclohexane cette entité peut être attribuée à $W(CO)_5$.

(2) Une seconde entité apparaît ensuite dont le maximum d'absorption se situe à 385 ± 5 nm (Fig. 1). Sa durée de vie est plus longue, mais en dépit de la purification très poussée du CCl_4 , la formation lente de produits secondaires absorbant dans la même région spectrale empêche toute mesure cinétique précise. Il paraît vraisemblable d'après notre analyse par spectrométrie infrarouge [1] que la seconde entité soit $W(CO)_5Cl$.

Le comportement photochimique de $W(CO)_6$ après un éclair de photolyse peut donc se décrire ainsi: (a) formation de l'entité photochimique primaire $W(CO)_5$ et de CO, et (b) réaction de $W(CO)_5$ avec les donneurs présents dans le milieu: CO, CCl_4 et espèces chlorées résultant de la réaction entre CO et CCl_4 .



Cathala a montré [9] que l'irradiation ultraviolette d'un mélange chlore-oxyde de carbone conduit à la formation de phosgène et a proposé l'intervention d'intermédiaires radicalaires tels que Cl^\cdot et CCl_3^\cdot . Par analogie, la mise en évidence de phosgène dans nos conditions expérimentales [1] nous permet de

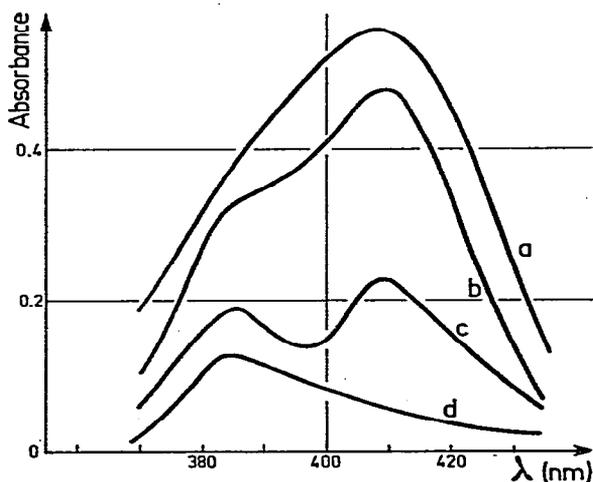


Fig. 1. Spectre d'absorption de $W(CO)_6$ photolysé dans CCl_4 après 0.3 msec (a), 2 msec (b), 10 msec (c), 20 msec (d).

penser que la transformation peut également faire intervenir ce type de radicaux.

La vitesse de disparition de $W(CO)_5$ selon l'équation 3 obéit donc à l'équation 4.

$$\frac{d[W(CO)_5]}{dt} = [W(CO)_5] (k_2 [CO] + kf([CCl_4], [CO])) \quad (4)$$

où $f([CCl_4], [CO])$ représente la dépendance complexe de la vitesse à la concentration en espèces chlorantes présentes dans le milieu. La constante de vitesse observée est du premier ordre en $W(CO)_5$ et a pour valeur k'_1 237 sec^{-1} . Cette constante n'est pas modifiée lorsque la solution de CCl_4 est saturée en CO. Ces résultats montrent que dans l'évolution de $W(CO)_5$, l'étape 3b est largement prédominante, en accord avec la constante de vitesse de disparition de $W(CO)_5$ beaucoup plus élevée dans le tétrachlorure de carbone que celle observée dans le cyclohexane (k'_1/k_1 8400). Le tétrachlorure de carbone étant en large excès, l'équation cinétique se réduit à l'étape 3b ainsi qu'on l'observe expérimentalement.

Afin de préciser le mécanisme de formation de $W(CO)_5Cl$ par l'étape 3b nous avons effectué une étude cinétique par photolyse-éclair dans les solvants mixtes CCl_4/C_6H_{12} en utilisant une même concentration de $W(CO)_5$, $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Les constantes de vitesse du premier ordre k'_1 (Tableau 1) ont été déterminées en suivant la disparition de $W(CO)_5$ à 410 nm. La courbe obtenue (Fig. 2) montre qu'il n'existe pas de relation simple entre k'_1 et la concentration en CCl_4 en solution dans le cyclohexane. La chloration de $W(CO)_5$ s'opère donc par un processus complexe qui, ainsi que nous l'avons signalé, fait appel à d'autres entités chlorantes résultant de l'interaction entre $W(CO)_5$, CCl_4 et CO. L'origine de ces entités pourrait être due à une activation photolytique directe de CCl_4 . Cependant, aucune modification des constantes cinétiques n'est observée lorsque l'on intercale une cuve de CCl_4 entre la source de rayonnement et la cellule de réaction, ce qui inhibe toute activation photochimique directe de CCl_4 dans le milieu réactionnel. La présence de $W(CO)_5$ est donc nécessaire à la formation de ces entités.

Afin de vérifier le rôle d'intermédiaire réactionnel de $W(CO)_5Cl$, nous avons analysé la métathèse du *trans*-pentène-2 dans ces mêmes solvants mixtes CCl_4/C_6H_{12} .

Métathèse dans les solvants cyclohexane/ CCl_4

Le pourcentage de conversion R , où R représente le rapport molaire entre les oléfines transformées et la quantité totale d'oléfines présente dans le milieu, est reporté dans le Tableau 1. L'évolution de k'_1 (a) et de R (b) obtenue en fonction de la concentration en CCl_4 est représenté sur la Fig. 2. On observe une grande similitude entre ces deux courbes, ce qui suggère fortement l'existence d'une relation directe entre la vitesse de formation de $W(CO)_5Cl$ et le taux de conversion lors de la transformation métathétique des oléfines. La différence de concavité qui apparaît entre ces deux courbes peut être interprétée par le fait que k'_1 ne représente que la vitesse de formation de $W(CO)_5Cl$ alors que R représente l'ensemble de la métathèse et fait intervenir des entités postérieures à $W(CO)_5Cl$. L'ensemble de ces résultats permet de souligner le rôle essentiel de

TABLEAU 1

CONSTANTE DE VITESSE DE DISPARITION DE $W(CO)_5$ ET POURCENTAGE DE CONVERSION DU *trans*-PENTÈNE-2 LORS DE LA MÉTATHÈSE DANS UN MÉLANGE CYCLOHEXANE/ CCl_4

| CCl_4 ^a | 0.125 | 0.35 | 0.50 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10.3 |
|----------------------|-------|------|------|-----|-----|-----|------|
| k'_1 ^b | 0.07 | 0.08 | 230 | 238 | 234 | 235 | 235 |
| R ^c | 6 | 28 | 39 | 38 | 45 | 44 | 48 |

^a Concentration de CCl_4 dans le cyclohexane en $mol\ l^{-1}$. ^b Constante de vitesse du premier ordre en sec^{-1} .

^c Pourcentage de conversion lors de la métathèse en %.

$W(CO)_5Cl$ comme intermédiaire dans la métathèse des oléfines induite photochimiquement.

Partie expérimentale

Réactifs

Le cyclohexane (Baker Instra Analysed) a été séché sur sodium et distillé sous argon. Le tétrachlorure de carbone (Baker Instra Analysed) a été séché sur P_2O_5 et distillé sous argon. Le tungstène hexacarbonyle (Merck) et le *trans*-pentène-2 (Chemical Sample) ont été utilisés sans purification ultérieure et conservés sous argon.

Processus expérimental

Les solutions ont été dégazées à froid à une pression de 10^{-5} mmHg.

Toutes les cinétiques ont été effectuées à $25^\circ C$. Les entités ayant une durée de vie assez longue ($t_{1/2} > 1$ minute) ont été analysée spectroscopiquement sur un Cary 15 et cinétiquement sur un Cary 16. Les entités ayant une courte durée de vie ($t_{1/2} < 1$ minute) ont été analysé avec l'installation de cinétique rapide développé dans notre laboratoire [10] il comprend le couplage d'un spectrophotomètre rapide (Warner) avec un ordinateur (PDP 11) travaillant en temps réel. L'appareil de photolyse (Northern Precision) délivre un flash de 800 Joules en environ 100 μsec .

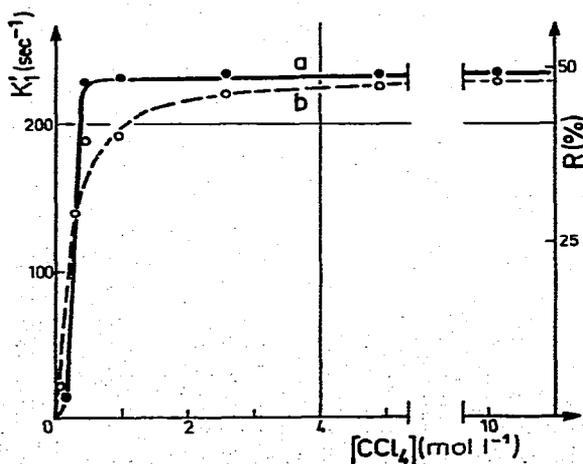


Fig. 2. Vitesse de disparition de $k'_1[W(CO)_5]$ (a) et taux de conversion lors de la métathèse R (b) en fonction de la concentration en CCl_4 en solution dans le cyclohexane.

La métathèse du 2-pentène a été analysé par CPV sur une colonne DC 200 à 50°C.

Bibliographie

- 1 P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubbis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 437.
- 2 A. Agapiou et E. McNelis, *Chem. Commun.*, (1975) 187.
- 3 M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 401.
- 4 M.A. Graham, M. Poliakoff et J.J. Turner, *J. Chem. Soc., A.* (1971) 2939.
- 5 G.R. Dobson, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 677.
- 6 J. Nasielski, P. Kirsch et L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 269.
- 7 J.M. Kelly, H. Hermann et E.G. Koerner von Gustorf, *Chem. Commun.*, (1973) 105.
- 8 W. Strohmeier et K. Gerlach, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 398.
- 9 P. Cathala, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 41 (1927) 991.
- 10 J.A. Miller, P. Levoir, J.C. Fontaine, F. Garnier et J.E. Dubois, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 29.