

Journal of Organometallic Chemistry, 161 (1978) 97-108
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REACTION DE METATHESE DES OLEFINES INDUITE PHOTOCHIMIQUEMENT EN PRESENCE
 D'UN COMPLEXE DE METAL DE TRANSITION. IV.- ETUDE CINETIQUE DE L'INTER-
 CONVERSION CATALYSEE CIS-TRANS DU BUTENE-2.

Pierre KRAUSZ, Jean GUILLEREZ et Francis GARNIER
 Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris VII,
 associé au C.N.R.S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris.
 (Reçu le 30 juin 1978)

SUMMARY

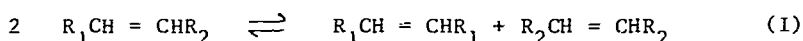
The cis-trans interconversion of olefins in the system $W(CO)_6 + CCl_4$ + 2-butene is studied, both with initial irradiation of a solution of $W(CO)_6$ in CCl_4 (photoinduction), and with continuous irradiation of the system, for cis- and trans-butene concentrations between 0.09 and 6.0 M. Analysis of the results of the photoinduction experiments (rate of conversion and kinetic law as a function of the initial concentration of the olefin) allowed us to propose a simple kinetic scheme comprising a cis-trans interconversion of 2-butene and olefin-catalyzed destruction of the catalytic entity ($k_2 = (0.62 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$). In the continuous irradiation experiments the final distribution of the olefin was independent of the initial butene concentration (cis-2-butene/trans-2-butene 3.0) and the reaction kinetics are of first-order ($k_{obs} = (3 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Comparison of the two experiments suggests continuous photochemical regeneration of the catalytically active entity. The first-order reaction kinetics are in agreement with a carbene-metal carbonyl structure of the intermediate.

RESUME

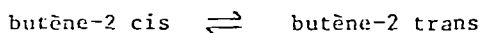
L'interconversion cis-trans de l'oléfine dans le système $W(CO)_6 + CCl_4$ + butène-2 est étudiée, d'une part en irradiant au préalable une solution de $W(CO)_6$ dans CCl_4 (photoinduction), d'autre part, en irradiation continue du système pour des concentrations en butène-cis ou trans comprises entre 0.09 et 6.0 M. L'analyse des résultats des expériences photoinduites (taux de conversion et loi cinétique en fonction de la concentration initiale en

oléfine) nous permet de proposer un schéma cinétique simple comportant une interconversion cis-trans du butène-2 et une destruction de l'entité catalytique catalysée par l'oléfine ($k_2 = (0.62 \pm 0.06) 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$). Les expériences sous irradiation continue mènent quelles que soient les concentrations initiales en butène à une même distribution oléfinique finale (butène-2 cis/butène-2 trans = 3.0) et à un premier ordre cinétique ($k_{\text{obs}} = (3 \pm 1) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). La comparaison entre ces deux processus expérimentaux suggère une régénération photochimique continue de l'entité catalytique active. L'ordre cinétique 1 est compatible avec une structure métallocarbène pour l'intermédiaire.

Dans un article précédent⁽¹⁾, nous avons montré que l'irradiation ultra-violette d'une solution de tungstène hexacarbonyle dans le tétrachlorure de carbone contenant une oléfine interne induit une transformation métathétique du dérivé éthylénique : (2)



Ce résultat, confirmé par d'autres auteurs⁽³⁾⁽⁴⁾ et complété par une analyse spectroscopique infra-rouge et RPE nous a conduits à proposer $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$ comme premier intermédiaire catalytique.⁽⁵⁾⁽⁶⁾ Peu d'auteurs ont cherché à définir un schéma cinétique global rendant compte de l'évolution de l'oléfine dans un tel système. Par cette approche, nous pensons pouvoir préciser quantitativement l'influence de quelques paramètres (irradiation et concentration en oléfine) sur la vitesse et la distribution des produits de l'interconversion :



La symétrie du butène-2 ne conduit qu'à deux produits de réaction (butène-2 cis et butène-2 trans). Ce qui simplifie l'analyse du milieu réactionnel et restreint le nombre d'entités catalytiques actives possibles.

Nous avons utilisé deux protocoles différents : d'une part, en irradiant la solution de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans CCl_4 seul puis en introduisant l'oléfine (photoinduction), d'autre part, en irradiant d'une manière continue le système $\text{W}(\text{CO})_6 + \text{CCl}_4 + \text{oléfine}$ (photoirradiation).

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs

Le tétrachlorure de carbone (Baker Instra Analysed) contenant moins de 30 ppm d'eau (méthode Karl Fisher) a été conservé sous argon. Le tungstène hexacarbonyle (pureté > 98 % ; Merck) est utilisé sans purification ultérieure, sa concentration dans toutes les expériences est de $1.7 \cdot 10^{-2}$ M. Les butènes-2 cis et trans sont des produits Fluka et Phillips (pureté > 99 % pour les deux oléfines).

Dispositif expérimental

Les réactions sont effectuées dans une cuve en quartz cylindrique thermostatée de 2 ml munie d'une agitation magnétique. La température est maintenue à (15 ± 0.5) °C. L'irradiation est réalisée à l'aide d'une lampe à mercure OSRAM HBO 50 W/3 disposée à 10 cm dans l'axe optique de la cuve.

Mode opératoire

Les réactions photoinduites sont initiées par une préirradiation de la solution $W(CO)_6 + CCl_4$ pendant 25 minutes. L'extinction de la lampe est immédiatement suivie de l'introduction de l'oléfine par bullage pour les plus fortes concentrations et par introduction d'une solution mère de butène-2 dans CCl_4 pour les faibles concentrations ; cet instant est pris comme temps initial de l'analyse cinétique.

Le début de l'irradiation du système $W(CO)_6 + CCl_4 +$ oléfine est pris comme instant initial de la réaction lors des expériences photoirradiées. Des prises d'essais de 0.2 microlitre sont effectuées à des intervalles de temps régulier. Toutes les manipulations sont réalisées sous une atmosphère d'argon sec.

Analyse

L'analyse des produits obtenus est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase vapeur Varian 1400 muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne WDC 200 sur chromosorb longue de 3.4 mètres (température du four 30°C, gaz vecteur azote : 15 ml/mn). Le chromatographe est couplé à un intégrateur numérique LTT 9402.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Produits formés

Le butène-2 cis mis en présence du catalyseur dans le tétrachlorure de carbone produit en photoinduction comme en irradiation continue du butène-2 trans à l'exclusion de toute autre oléfine. En partant de butène-2 trans, on obtient dans les mêmes conditions uniquement du butène-2 cis. Il est à noter en particulier l'absence de butène-1 obtenu très souvent dans les réactions classiques d'isomérisation du butène-2. (7)

Composition du milieu en fin de réaction

Une préirradiation du système conduit pour les faibles concentrations initiales en oléfine (inférieures à 0.1 M) à une même distribution finale (butène-2 trans/butène-2 cis = 3.25) des produits quelque soit l'isomère oléfinique de départ. Cette valeur est proche de la distribution statistique idéale. Pour des concentrations en oléfine supérieures, la conversion diminue et devient pratiquement nulle aux concentrations supérieures à 6.0 M (Figure 1) Par contre, les expériences sous irradiation continue conduisent dans toute la gamme de concentration en butène-2 étudiée (0.005 à 6 M) à une même distribution finale en oléfine (butène-2 trans/butène-2 cis = 3.0). Ce rapport également proche de l'équilibre thermodynamique (8) est cependant légèrement différent de celui observé en photoinduction.

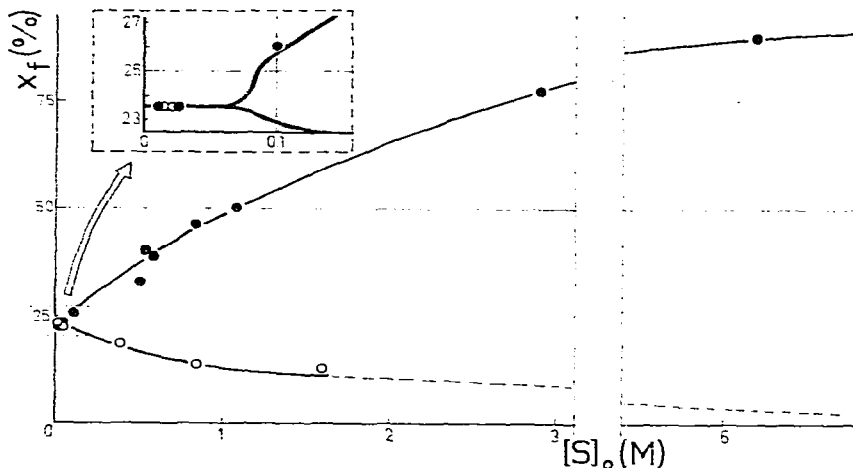


Figure 1

Pourcentage x_f de butène-2 cis à la fin de la réaction en fonction de la concentration initiale $[S]_0$ en oléfine.

Oléfine de départ : ● butène-2 cis, ○ butène-2 trans.

Cinétique

L'évolution en fonction du temps de l'interconversion butène-2 cis butène-2 trans est, pour les expériences photoinduites aux concentrations inférieures à 0.1 M et pour les expériences photoirradiées quelle que soit la concentration en accord avec une loi cinétique du premier ordre réversible. (9)

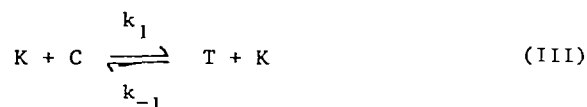
$$\text{Ln} \left(\frac{x_t - x_e}{x_0 - x_e} \right) = k_{\text{obs}} t \quad (\text{II})$$

où x_0 , x_t et x_e sont respectivement les pourcentages en isomère de départ au temps initial, au temps t et à l'équilibre. Les constantes de vitesse observées sont respectivement $(6.2 \pm 0.6) 10^{-4} \text{s}^{-1}$ et $(3 \pm 1) 10^{-4} \text{s}^{-1}$ pour les processus photoinduits et photoirradiés. L'analyse des résultats des expériences photoinduites aux fortes concentrations ne permet pas de distinguer d'ordre cinétique simple.

SCHEMA CINETIQUE ET DISCUSSION

Processus photoinduit

On sait que $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$, produit photochimique primaire formé par l'irradiation de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans le tétrachlorure de carbone, donne en présence d'oléfine une entité intermédiaire K catalysant la transformation métathétique (I). (6) Une distribution des produits finaux identique en partant du butène-2 cis ou du butène-2 trans, aux faibles concentrations en dérivés éthyléniques, indique l'existence d'une réaction équilibrée. Ce résultat associé à l'observation d'une cinétique du premier ordre en butène suggère le schéma réactionnel suivant :



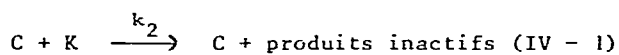
où C, T et K représentent le butène-2 cis, le butène-2 trans et l'entité catalytique sous forme active; les constantes de vitesse introduites étant reliées à la constante de vitesse observée dans l'équation (II) par la relation :

$$k_{\text{obs}} = [\text{K}]_0 (k_1 + k_{-1})$$

où $[\text{K}]_0$ est la concentration stationnaire en entité K.

Pour les concentrations en oléfines supérieures à 0.1 M, tant pour le butène-2 cis que pour le butène-2 trans, les réactions n'atteignent pas

l'équilibre thermodynamique. L'hypothèse la plus plausible est une destruction de l'entité catalytique active qui empêcherait l'équilibration de se produire. La dépendance du pourcentage de conversion avec la concentration initiale en oléfine d'une part et la valeur constante de la concentration totale en oléfine tout au long de la réaction d'autre part nous conduisent à envisager une destruction de l'entité catalytique K catalysée par l'oléfine :



On peut émettre l'hypothèse que k_2 et k'_2 sont du même ordre de grandeur et nous simplifierons le schéma en posant $k_2 = k'_2$. L'équation cinétique déduite des schémas (III) et (IV) s'écrit alors :

$$\text{Ln} \left(\frac{x_t - x_e}{x_o - x_e} \right) = \frac{[K]_o (k_1 + k_{-1})}{k_2 [S]_o} (e^{-k_2 [S]_o t} - 1) \quad (\text{V})$$

où $[S]_o$ représente la concentration initiale en oléfine. Par conséquent, le pourcentage final x_f en isomère oléfinique de départ est défini par la relation :

$$\text{Ln} \left(\frac{x_f - x_e}{x_o - x_e} \right) = - [K]_o \left(\frac{k_1 + k_{-1}}{k_2 [S]_o} \right) \quad (\text{VI})$$

Dans l'hypothèse de ce schéma, il doit donc exister une relation linéaire entre $\text{Ln} \left(\frac{x_f - x_e}{x_o - x_e} \right)$ et $\frac{1}{[S]_o}$ (figure 2). La pente de la droite a pour valeur $k_{\text{obs}}/k_2 = (0.98 \pm 0.09)$ soit $k_2 = (0.62 \pm 0.06) 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$. (coefficient de corrélation 0.98).

La distribution des points autour d'une même droite en partant des isomères cis ou trans apporte une justification à l'hypothèse $k_2 = k'_2$ pour les étapes (IV - 1) et (IV - 2).

Nous avons recalculé les courbes cinétiques pour différentes concentrations initiales en butène-2 à partir de la relation (V) et des valeurs de k_{obs} et k_2 (figure 3). Le bon accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées apporte une justification supplémentaire au schéma proposé.

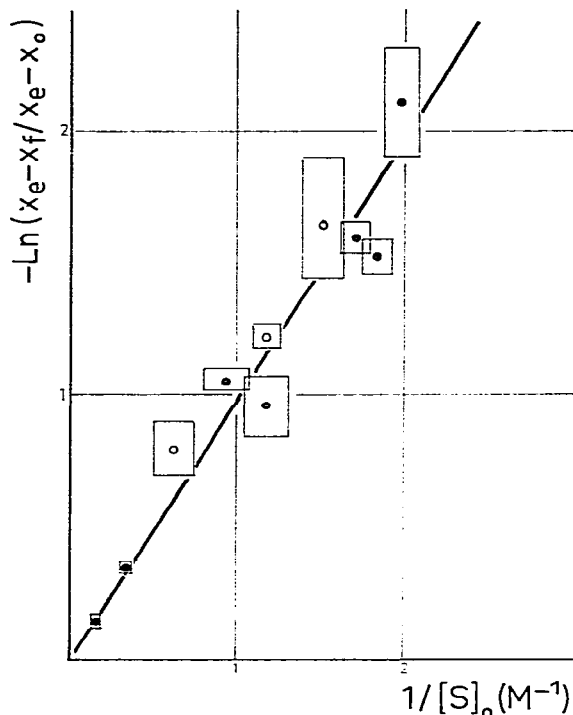


Figure 2

Variation de $-\ln\left(\frac{x_f - x_e}{x_0 - x_e}\right)$ en fonction de $1/[S]_0$ (équation VI).

Les rectangles indiquent l'incertitude sur les mesures.

Oléfines de départ : ● butène-2 cis, ○ butène-2 trans.

La quantité apparente en produit formé varie proportionnellement à la concentration initiale en substrat pour les faibles concentrations en butène-2 et devient constante aux fortes concentrations (figure 4).

Cette valeur asymptotique, obtenue pour une même concentration en $W(CO)_6$ introduite, correspond au "turn-over" du système catalytique, qui dans ce cas est régi par l'existence de l'étape de désactivation IV. Ces résultats concernant une réaction catalytique sous influence thermique montrent que son "turn-over", paramètre important définissant l'efficacité d'un catalyseur peut recevoir une interprétation mécanistique (équations IV) et une formulation mathématique.

Dans le cas du processus photoirradié, le fait le plus remarquable concerne la valeur constante de l'équilibre oléfinique final (butène-2 trans/butène-2 cis = 3,0) avec la concentration initiale en oléfine introduite,

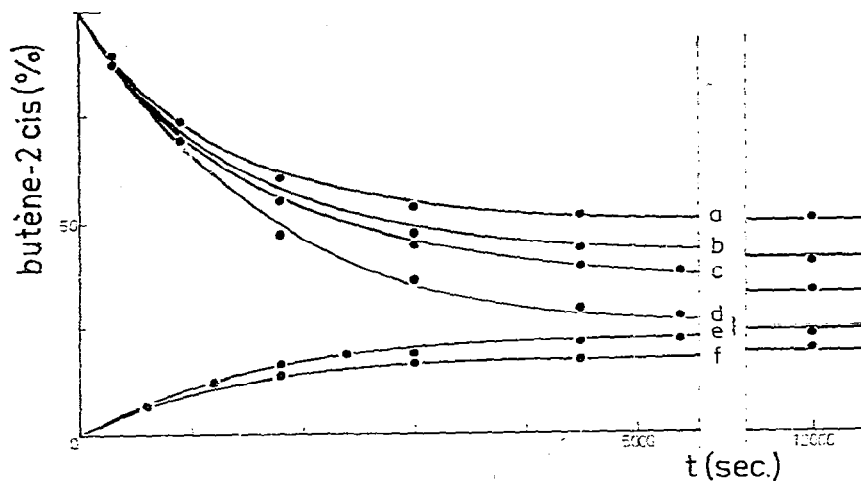


Figure 3

Variation du pourcentage de butène-2 cis en fonction du temps. Points expérimentaux et courbes cinétiques calculées à l'aide de l'équation (V).
 Oléfine de départ : butène-2 cis (a) 1.09M, butène-2 trans (e) < 0.1 M
 (b) 0.54 M (f) 0.66 M
 (c) 0.5 M
 (d) < 0.1 M

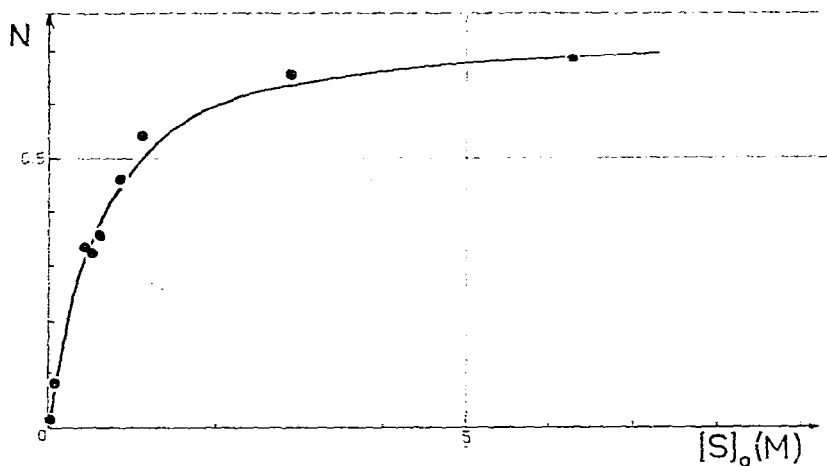


Figure 4

Variation du nombre N de moles/litre de butène-2 trans obtenu en partant du butène-2 cis en fonction de la concentration initiale $[S]_0$ en butène-2 cis. Courbe calculée et points expérimentaux.

(de 0.009 à 6 M). Ceci peut être raisonnablement interprété par une régénération continue de l'entité catalytique K dans le milieu réactionnel sous l'action de l'irradiation. Il s'établit alors une concentration stationnaire en K, fonction des vitesses relatives de production photochimique et de destruction. Si on admet que l'irradiation ne modifie pas le mécanisme d'interconversion (III), la constante de vitesse observée du processus photoirradié plus faible que celle du processus photoinduit correspondant, suggère que la concentration stationnaire en entité catalytique active est inférieure dans le cas d'une photoirradiation.

Afin de confirmer le résultat, nous avons, dans le cours d'une réaction photoirradiée (au tiers de la cinétique) stoppé l'irradiation lumineuse. Le taux d'avancement de la réaction à partir de l'arrêt de l'irradiation s'est révélé n'être que de l'ordre de 3%. Cet arrêt de la réaction prouve que la concentration stationnaire en entité catalytique K est très faible dans un processus photoirradié, K étant détruit par la réaction (IV) lorsque l'irradiation cesse. Ces résultats, ainsi que la valeur proche des conditions finales d'équilibre dans les deux processus, confirment le rôle photocatalytique de l'irradiation continue du milieu.

L'absence de butène-1 et des constantes de vitesse proches de celles observées lors de la métathèse du pentène-2 dans les mêmes conditions⁽⁶⁾⁽¹¹⁾ rendent peu probable une isomérisation analogue à celle postulée par Wrighton⁽¹⁰⁾ pour le système $W(CO)_6$ + oléfine irradié dans l'isooctane.

Nous sommes en présence d'une transformation métathétique du butène-2 similaire à celle observée pour d'autres oléfines internes. Il est souvent admis⁽²⁾ que l'entité catalytique K est un métallo-carbène. L'observation d'un ordre cinétique partiel 1 par rapport à l'oléfine sur l'ensemble de la cinétique est compatible avec cette hypothèse. Néanmoins, le mécanisme proposé ne constitue pas une preuve suffisante pour la mise en évidence d'un intermédiaire de structure carbénique. L'interconversion butène-2 cis \rightleftharpoons butène-2 trans est probablement régie dans notre système par un mécanisme plus complexe que le schéma que nous proposons. Ce schéma, en accord avec nos résultats expérimentaux, précise quantitativement l'influence de la concentration en oléfine sur la vitesse et la distribution des produits de la réaction. La destruction du catalyseur catalysé par l'oléfine impose, en l'absence d'impuretés, un "turn over" limité de cette réaction. La comparaison entre les expériences photoinduites et photoirradiées révèle une influence prépondérante de l'irradiation sur la concentration de l'entité catalytique active.

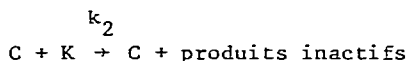
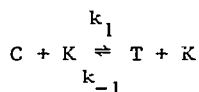
Ce schéma, établi sur un système simple, pourra ultérieurement servir de modèle à l'étude du comportement d'oléfines dissymétriques dans le même milieu réactionnel et devrait permettre ainsi d'accéder quantitativement aux différents paramètres thermodynamiques et cinétiques intervenant dans ce réarrangement métathétique.

DOCUMENT SUPPLEMENTAIRE

DEMONSTRATION DES RELATIONS (V) et (VI) ET DETERMINATION DE N

1) Relations (V) et (VI)

Les notations étant celles utilisées dans l'article, on a



avec $k_2 = k'_2$ (hypothèse

et $[C] + [T] = [S]_0$ à tout instant.

Si le butène-2 cis est utilisée comme oléfine de départ :

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[C][K] - k_{-1}[T][K] = [K]((k_1 + k_{-1})[C] - k_{-1}[S]_0)$$

$$\text{à l'équilibre } [K]((k_1 + k_{-1})[C]_e - k_{-1}[S]_0) = 0$$

$$\text{d'où } -\frac{d[C]}{dt} = [K](k_1 + k_{-1})([C] - [C]_e)$$

$$\text{ce qui équivaut à écrire que } -\frac{dx_t}{dt} = [K](k_1 + k_{-1})(x_t - x_e).$$

La vitesse de disparition de l'entité catalytique s'écrit :

$$-\frac{d[K]}{dt} = k_2[K][C] + k'_2[K][T] = k_2[K][S]_0$$

$$\text{d'où } [K] = [K]_0 e^{-k_2[S]_0 t}$$

La vitesse de disparition de l'oléfine de départ peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$-\frac{dx_t}{dt} = [K]_o (k_1 + k_{-1}) e^{-k_2[S]_o t} (x_t - x_e)$$

$$\text{Soit } \int_{x_o}^{x_t} \frac{dx_t}{x_t - x_e} = [K]_o (k_1 + k_{-1}) \int_0^t e^{-k_2[S]_o t} dt$$

d'où la relation (V) :

$$\text{Ln} \left(\frac{x_t - x_e}{x_o - x_e} \right) = \frac{[K]_o (k_1 + k_{-1})}{k_2 [S]_o} (e^{-k_2 [S]_o t} - 1)$$

Pour avoir la quantité x_f d'isomère de départ présent en fin de réaction, faisons tendre t vers l'infini ; on obtient alors la relation (VI) :

$$\text{Ln} \left(\frac{x_f - x_e}{x_o - x_e} \right) = - [K]_o \left(\frac{k_1 + k_{-1}}{k_2 [S]_o} \right)$$

2) Calcul du nombre N de molécules de butène-2 cis effectivement transformées (figure 4)

$$N = [C]_o - [C]_f = [C]_o \left(1 - \frac{[C]_f}{[C]_o} \right) = [C]_o (1 - x_f)$$

$$\text{d'où } x_f = \frac{[C]_o - N}{[C]_o}$$

En reportant x_f dans la relation (VI) :

$$\text{Ln} \left(\frac{[C]_o - N - [C]_o x_e}{[C]_o (x_o - x_e)} \right) = \frac{\alpha}{[C]_o} \quad \text{avec } \alpha = \frac{(k_1 + k_{-1})}{k_2} [K]_o$$

$$\text{d'où } N = [C]_o (x_o - x_e) \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{[C]_o}} \right)$$

La courbe représentative de N en fonction de $1/[C]_o$ tend asymptotiquement vers $x_o - x_e = 0.765$ (fig. 4).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, J.Amer.Chem.Soc., 97 (1975) 437.
- 2 - Pour revues récentes, voir :
 - a) R.H. Grubbs in New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis, Elsevier (1976) 423.
 - b) N. Calderon, The Chemistry of Functionnal Group. suppl. A Part 2, John Wiley (1977) 913.
- 3 - A. Agapiou et E. Mc Nelis, Chem.Comm. (1975) 187.
- 4 - C. Tanelian, R. Kieffer et A. Harfouch, Tetrahedron Letters, 52 (1977) 4589.
- 5 - P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, J.Organometal.Chem., 108 (1976) 197.
- 6 - P. Krausz, F. Garnier et J.F. Dubois, J.Organometal.Chem., 146 (1978) 125.
- 7 - Pour revues, voir :
 - a) R.B. Cundall et T.F. Palmer : Actes du 2ème Congrès International de Catalyse, Ed. Technip (1960) 573.
 - b) R.B. Cundall : Progress in Reaction Kinetics, Vol.2 (1964) 165.
 - c) B.L. Shaw et N.I. Tucker Organo. Transition Metal Compounds and Related Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol.23, Pergamon Press (1973) 859.
 - d) M. Wrighton, Chem.Rev., 74 (1974) 401.
- 8 - Données d'après F.D. Rossini, Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Carnegie Press (1953) 475.
- 9 - Voir par exemple : J.C. Jungers et coll., Cinétique chimique appliquée, Technip (1958).
- 10 - M. Wrighton, J.Organometal.Chem., 70 (1974) 283.
- 11 - P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, à paraître.