

Journal of Organometallic Chemistry, 208 (1981) 261–272
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**ETUDE DE L'ISOMERISATION DU METHYL-4 PENTENE-1 PAR
L'HYDRIDO DIAZOTE TRIS(TRIPHENYLPHOSPHINE)COBALT(I):
CoHN₂(PPh₃)₃**

F. PETIT,

*Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, ERA CNRS 458, ENSC Lille, B.P. 40, 59650
Villeneuve d'Ascq. (France)*

C. ARZOUYAN, G. PEIFFER,

*Laboratoire des Organophosphorés, Faculté des Sciences et Techniques, Rue Henri Poincaré,
13397 Marseille Cedex 4 (France)*

et E. GAYDOU

*Etablissement d'Enseignement Supérieur des Sciences, Université de Madagascar, B.P. 179,
Tananarive (République Démocratique de Madagascar)*

(Reçu le 1er juillet 1980)

Summary

At 25°C, and under 1 to 7 bar nitrogen pressure, the isomerization of 4-methyl-1-pentene catalyzed in benzene by CoHN₂(PPh₃)₃ involves two active species: HCoN₂(S₁)(PPh₃)₂ and HCo(S₁)(PPh₃)₃, respectively, in greater quantities at higher ($P(N_2) > 7$ bars) and small quantities at $P(N_2) \approx 0$ nitrogen pressures.

The kinetic study shows that the rate of the reaction is always ruled by the equation:

$$v = \frac{kK[Co]_t[S_1]}{1 + K[S_1]}$$

Résumé

Lorsque l'on opère à 25°C, sous des pressions d'azote comprises entre 1 et 7 bars, l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 catalysée dans le benzène par CoHN₂(PPh₃)₃, fait intervenir les deux entités actives HCoN₂(S₁)(PPh₃)₂ et HCo(S₁)(PPh₃)₃ respectivement majoritaires aux fortes ($P(N_2) > 7$ bars) et faibles ($P(N_2) \approx 0$) pressions d'azote. L'étude cinétique montre que la réaction

* A qui toute correspondance doit être adressée.

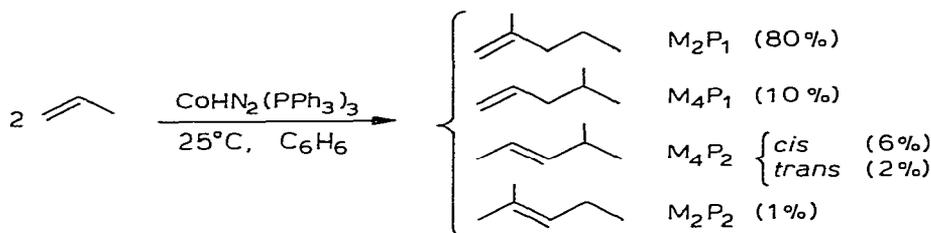
est toujours régie par une équation de vitesse du type:

$$v = \frac{kK[\text{Co}]_i[\text{S}_1]}{1 + K[\text{S}_1]}$$

1. Introduction

L'isomérisation d' α -oléfines linéaires catalysée en phase homogène par des complexes au cobalt a déjà été étudiée au cours de ces dernières années. Citons par exemple les travaux effectués sur l'isomérisation du butène-1 [1], de l'hexène-1 et du pentène-1 [2-4] respectivement catalysée par $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{CoN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Une étude entreprise sur la dimérisation du propylène [5] nous a conduit à nous intéresser au mécanisme de formation des dimères produits, d'autant qu'à notre connaissance aucun travail de ce type n'avait été réalisé sur les oléfines ramifiées.



Dans l'espoir d'accéder au mécanisme de cette réaction, a été examinée l'influence de la pression d'azote, des concentrations en catalyseur, oléfine et triphénylphosphine sur la vitesse d'isomérisation des méthylpentènes et plus particulièrement du méthyl-4 pentène-1.

2. Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'azote. Après élimination des peroxydes par passage sur alumine, les solvants préalablement séchés sont distillés sur sodium puis finalement stockés sous azote.

L'hydrido diazote tris(triphénylphosphine) cobalt(I) a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par Srivastava et Bigorgne [6].

2.1. Réactions d'isomérisation sous atmosphère d'azote

Pour ces études, le protocole expérimental ci-après a été adopté:

- (a) Introduction sous flux d'azote du catalyseur (solution benzénique de $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ 10^{-2} M).
- (b) Addition de l'oléfine (0.26 M) dissoute dans C_6H_6 (volume total 60 ml).
- (c) Ajustement de la pression d'azote ($P \leq 7$ bars).
- (d) Mise en marche de la régulation thermique (25°C) et de l'agitation.
- (e) Prélèvements périodiques d'échantillons liquides analysés par CPV sur colonne capillaire de 100 m garnie de squalane ($T_{\text{four}} = 30^\circ\text{C}$, $T_{\text{injecteur}} =$

$T_{\text{détecteur}} = 110^\circ\text{C}$, débit d'azote $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, diviseur d'entrée: 100, étalon interne: hexane).

2.2. Réactions d'isomérisation sous atmosphère d'éthylène.

L'étude expérimentale correspondante a été réalisée dans des conditions opératoires voisines de celles précédemment décrites, (a) $[\text{Co}]_0 1.64 \times 10^{-2} \text{ M}$; (b) $[\text{S}_1]_0 0.225 \text{ M}$; (c) $P(\text{N}_2) 4 \text{ bars}$; (d) $T 25^\circ\text{C}$, temps d'agitation $t 5 \text{ min}$; (e) mise sous vide du réacteur puis remplissage d'éthylène $P(\text{C}_2\text{H}_4) 2 \text{ bars}$; (f) agitation du milieu réactionnel pendant 1 h; (g) analyses périodiques de la phase liquide par CPV (Tableau 1).

3. Etude de l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1

3.1. Mise en évidence des équilibres en solution

3.1.1. *Influence de la pression d'azote sur l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1.* Pour aborder l'étude cinétique, nous avons défini une constante de vitesse expérimentale k_e tel que:

$$v = -\frac{d[\text{S}_1]}{dt} = k_e[\text{S}_1]^n$$

soit $-\text{Ln}[\text{S}_1] = k_e t + C$ quand $n = 1$.

L'évolution de la concentration du méthyl-4 pentène-1 en fonction de la pression d'azote, nous a permis de tracer les courbes représentées sur les Fig. 1 et 2. Cette étude permet de dégager les conclusions suivantes: (a) Les graphes $-\text{Ln}[\text{S}_1] = f(t)$ (Fig. 1) sont des droites de pente égale à 1 lorsque $P(\text{N}_2) = 0$ bar et $P(\text{N}_2) > 3 \text{ bars}$. Dans ce domaine d'étude, l'ordre de la réaction est donc égal à l'unité; et (b) k_e croît en fonction de la pression (Fig. 2) avant de tendre vers une limite asymptotique quand $P(\text{N}_2) > 7 \text{ bars}$.

3.1.2. *Influence de la concentration en catalyseur.* Pour déterminer l'ordre par rapport à la concentration initiale de catalyseur $[\text{Co}]_0$, nous avons déterminé les valeurs de k_e obtenues pour différentes concentrations en complexe (Fig. 3). Quelle que soit la pression d'azote ($P(\text{N}_2)$ variant de 0 à 7.5 bars) la réaction est d'ordre un aux faibles concentrations en catalyseur alors que pour des concentrations plus élevées, l'ordre devient variable. Ceci est probablement lié à l'apparition, comme nous le verrons plus loin, de deux espèces catalytiques différentes.

3.1.3. *Influence de la concentration initiale d'oléfine.* A partir des valeurs initiales (Fig. 4) de la vitesse d'isomérisation $v_i = k_e[\text{S}_1]_0$, il apparaît que pour des pressions d'azote nulles ou égales à 7 bars, l'ordre est égal à un.

3.1.4. *Influence de la triphénylphosphine.* L'addition de 1 à 5 mol de triphénylphosphine par mol de catalyseur n'a aucune influence sur la vitesse d'isomérisation lorsque la pression d'azote est nulle. Dans ce cas, l'espèce catalytique active est donc probablement une structure non dissociée de type $\text{HCo}(\text{S}_1)(\text{PPh}_3)_3$ obtenue par substitution de l'azote par l'oléfine S_1 .

Par contre, lorsque $P(\text{N}_2) > 0$, on observe un effet inhibiteur de ce ligand. Nous avons donc étudié la variation de k_e en fonction de l'effet combiné, de la triphénylphosphine, de la pression d'azote et de la concentration en oléfine.

Les Fig. 2 et 4 représentent les résultats obtenus pour $[\text{PPh}_3] = 3[\text{Co}]_0$ à des

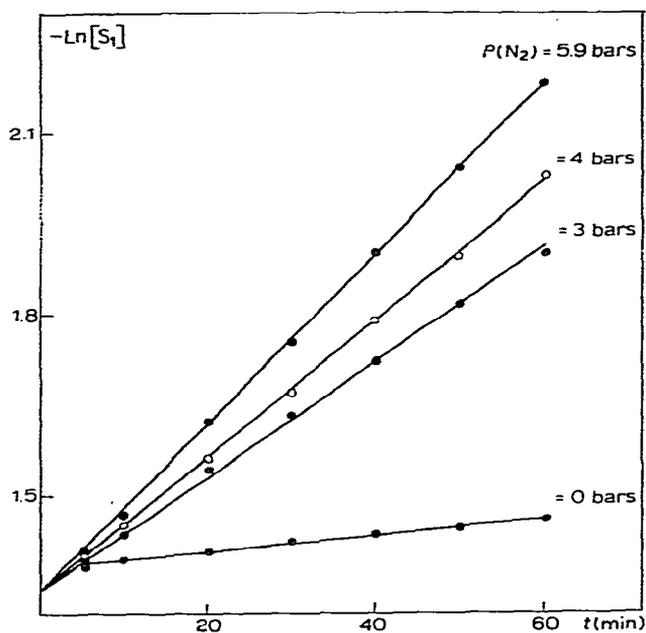


Fig. 1. Influence de la pression d'azote sur l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1. $[Co]_0 0.95 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $[S_1]_0 0.263 \text{ mol l}^{-1}$; $T 25^\circ \text{C}$.

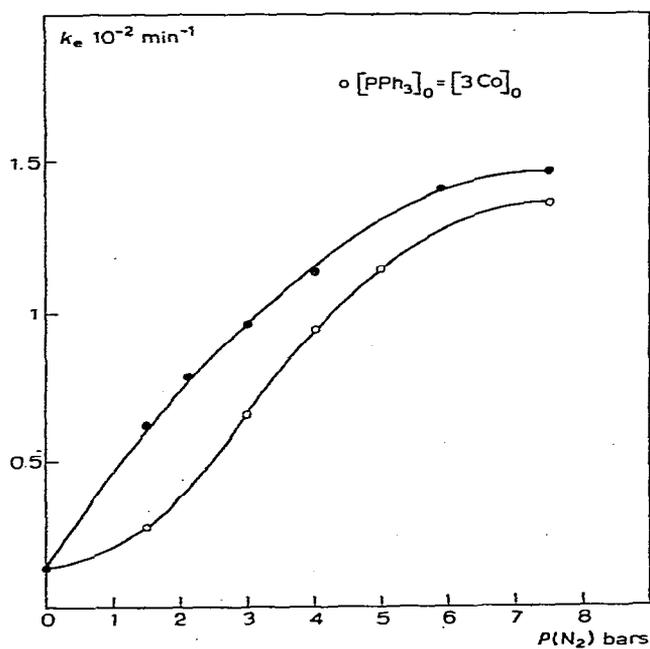


Fig. 2. Influence de la pression d'azote sur la constante de vitesse k_e $[Co]_0 0.95 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $[S_1]_0 0.263 \text{ mol l}^{-1}$; $T 25^\circ \text{C}$.

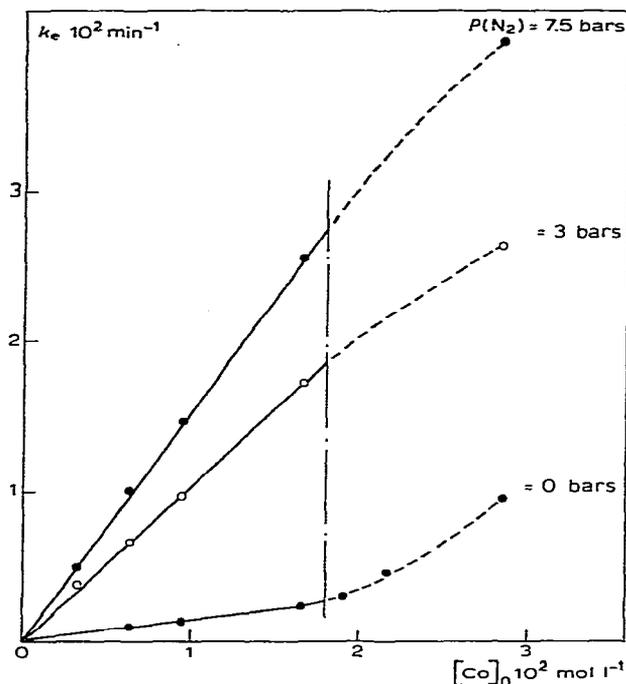


Fig. 3. Influence de la concentration en catalyseur sur la constante de vitesse k_e . $[S_1]_0$ 0.263 mol l^{-1} ; T 25°C .

pressions variables d'azote et différentes concentrations d'oléfine. On remarque que l'effet inhibiteur est d'autant plus faible que la pression d'azote ou la concentration en substrat est plus élevée. On favorise donc dans ce cas la dissociation du complexe pour donner une espèce active de type $\text{HCoN}_2(\text{S}_1)(\text{PPh}_3)_2$.

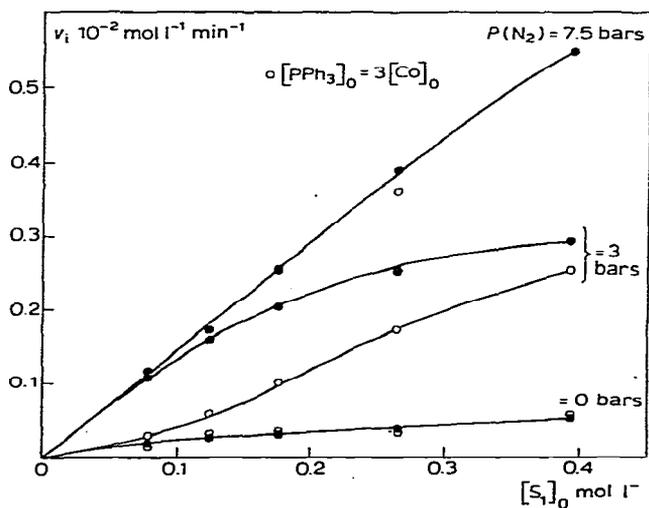
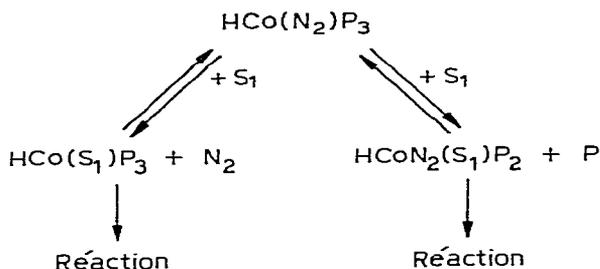


Fig. 4. Influence de la concentration initiale de méthyl-4 pentène-1 sur la vitesse initiale d'isomérisation. $[\text{Co}]_0$ $0.95 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; T 25°C .

De cette étude qualitative, il ressort donc que deux réactions parallèles équilibrées conduisant respectivement aux espèces actives $\text{HCo}(\text{S}_1)\text{P}_3$ et $\text{HCoN}_2(\text{S}_1)\text{P}_2$ interviennent probablement dans le mécanisme catalytique.

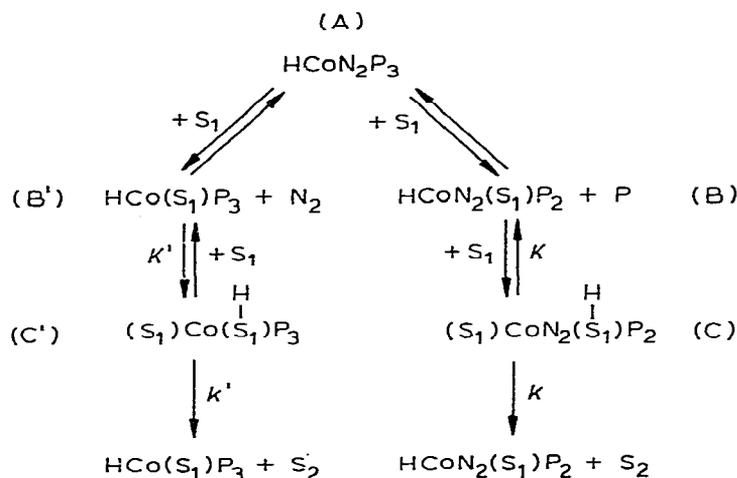


4. Interprétation quantitative des résultats cinétiques

4.1. Schéma réactionnel général.

Les résultats obtenus nous ont permis de discerner deux chemins réactionnels possibles en fonction de la pression d'azote. Le schéma ci-dessous est applicable pour une pression d'azote inférieure à 7 bars. Il fait intervenir la formation de deux espèces actives B et B' par dissociation du complexe initial et addition d'une molécule de substrat. L'isomérisation se produit avec transfert rapide de l'hydrogène et dissociation lente des deux complexes obtenus.

Pour une pression d'azote nulle, il se forme uniquement B', par contre lorsque $P(\text{N}_2) > 7$ bars, seule la forme B apparaît.



On en déduit les relations suivantes:

$$K_D = \frac{[\text{B}][\text{P}]}{[\text{A}][\text{S}_1]} \quad (1), \quad K'_D = \frac{[\text{B}'][\text{N}_2]}{[\text{A}][\text{S}_1]} \quad (2), \quad \frac{K'_D}{K_D} = \frac{[\text{B}'][\text{N}_2]}{[\text{B}][\text{P}]} \quad (3),$$

$$K = \frac{[\text{C}]}{[\text{B}][\text{S}_1]} \quad (4), \quad K' = \frac{[\text{C}']}{[\text{B}'][\text{S}_1]} \quad (5), \quad \frac{K}{K'} = \frac{[\text{C}][\text{B}']}{[\text{B}][\text{C}]}$$

$$v = k[\text{C}] + k'[\text{C}']$$

Un bilan de matière du cobalt actif permet de calculer $[C]$ et $[C']$ en fonction de la concentration initiale $[Co]_i$ en cobalt isomérisant.

$$[Co]_i = [Co]_0 - [Co^{III}]$$

$[Co]_0$, $[Co^{III}]$ désignant les concentrations initiales en cobalt global et cobalt hydrogénéant.

Le cobalt hydrogénéant est une espèce dihydrurocobalt conduisant par réaction avec le méthyl-4 pentène-1 à un complexe inactif.

$$\text{Bilan cobalt: } [Co]_i = [A] + [B] + [C] + [B'] + [C']$$

$$\text{D'après les relations (2) et (5) } [A] = \frac{[B'] [N_2]}{K'_D [S_1]} = \frac{[C'] [N_2]}{K' K'_D [S_1]^2}$$

A partir des relations (3) et (6) on obtient:

$$\frac{K}{K'} = \frac{[C][B']}{[B][C']} = \frac{[C]K'_D[B][P]}{[B][C']K_D[N_2]}$$

$$\text{Ce qui nous donne pour } [C']: [C'] = \frac{K'K'_D[P]}{KK_D[N_2]} [C]$$

Enfin, utilisant (4) et (5) nous obtenons:

$$[B] = \frac{[C]}{K[S_1]}, [B'] = \frac{[C']}{K'[S_1]}$$

Le bilan cobalt devient:

$$[Co]_i = \frac{[C'] [N_2]}{K'K'_D[S_1]^2} + [C] \left[\frac{1 + K[S_1]}{K[S_1]} + \frac{K'K'_D[P]}{KK_D[N_2]} \times \frac{1 + K'[S_1]}{K'[S_1]} \right]$$

$$\text{et } [C] = \frac{[Co]_i K K_D [S_1]^2 [N_2]}{[P][N_2] + (1 + K[S_1])K_D[S_1][N_2] + (1 + K'[S_1])K'_D[S_1][P]}$$

$$v = k[C] + k'[C'] = k[C] + k' \frac{K'K'_D[P]}{KK_D[N_2]} [C]$$

$$v = [Co]_i [S_1]^2 \frac{k K K_D [N_2] + k' K' K'_D [P]}{[P][N_2] + [S_1](K_D [N_2] + K'_D [P]) + [S_1]^2 (K K_D [N_2] + K' K'_D [P])}$$

(7)

Cette expression est en accord avec les résultats expérimentaux. D'autre part, les cas particuliers $P(N_2) = 0$ et $P(N_2) > 7$ bars correspondent respectivement à $k = 0$ et $k' = 0$. Le schéma réactionnel se trouve simplifié puisque la dissociation du complexe est totale selon l'une ou l'autre des deux voies.

L'expression de la vitesse devient alors:

$$v = \frac{k' K' [Co]_i [S_1]}{1 + K' [S_1]} \text{ pour } P(N_2) = 0$$

$$v = \frac{k K [Co]_i [S_1]}{1 + K [S_1]} \text{ pour } P(N_2) > 7 \text{ bars en l'absence de triphénylphosphine.}$$

4.2. Influence de la concentration initiale en oléfine

Dans la première partie de cette étude cinétique, nous avons défini une expression de la vitesse d'isomérisation de la forme:

$$v = k_e[S_1] \quad (8)$$

En comparant celle-ci à l'expression [7] nous obtenons:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_e[S_1]} = \frac{[P]}{kKK_D[Co]_i[S_1]^2} + \frac{1}{kK[Co]_i[S_1]} + \frac{1}{k[Co]_i}$$

pour $kKK_D[N_2] \gg k'K'K'_D[P]$

De même pour $P(N_2) = 0$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_e[S_1]} = \frac{1}{k'K'[Co]_i[S_1]} + \frac{1}{k'[Co]_i} \quad (9)$$

et pour $P(N_2) > 7$ bars

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_e[S_1]} = \frac{1}{kK[Co]_i[S_1]} + \frac{1}{k[Co]_i} \quad (10)$$

$[Co]_i = [Co]_0 - [Co^{III}]$ avec $[Co^{III}] \simeq C_6H_{14}$

Dans nos conditions expérimentales, les concentrations $[Co]_0$, $[Co]_i$,

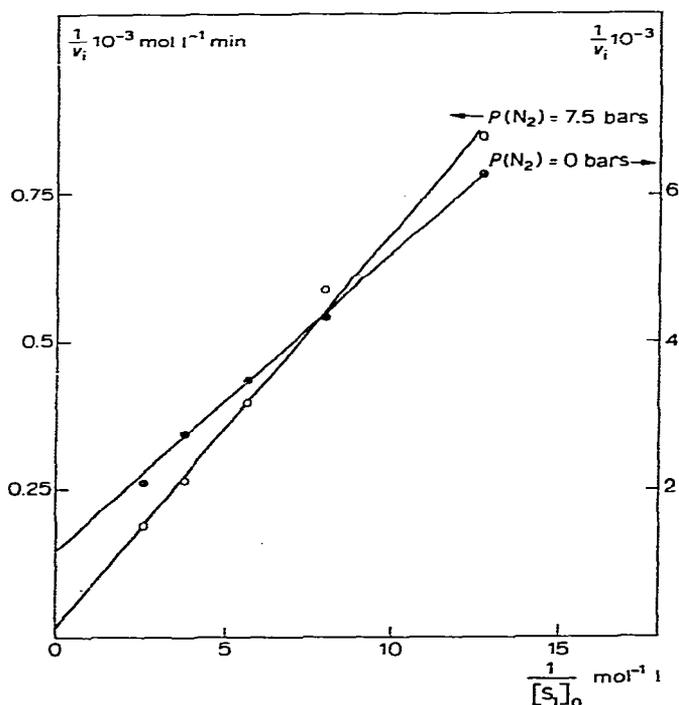


Fig. 5. Influence de la concentration initiale de méthyl-4 pentène-1 sur la vitesse initiale d'isomérisation. $[Co]_0 0.95 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $T 25^\circ\text{C}$.

$[\text{Co}^{\text{III}}]$ sont respectivement voisines de 9.5, 6.5 et 3 mmol l⁻¹ (Fig. 6).

La connaissance des pentes, des ordonnées à l'origine des courbes

$\frac{1}{v_i} = f \frac{1}{[\text{S}_1]_0}$ alliée à celle de la concentration initiale en cobalt actif $[\text{Co}]_i \approx 0.65 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ permet d'accéder à 25°C aux valeurs des constantes cinétiques et thermodynamiques k , k' , K et K' .

$$k = 7.7 \text{ min}^{-1} \quad k' = 0.14 \text{ min}^{-1}$$

$$K = 0.32 \text{ mol l}^{-1} \quad K' = 2.7 \text{ mol l}^{-1}$$

5. Isomérisation du méthyl-4 pentène-1: étude de la sélectivité

L'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 catalysée par $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ conduit au méthyl-2 pentane, (M_2P) ainsi qu'aux quatre oléfines suivantes: méthyl-2 pentène-1, (M_2P_1) > *trans*-méthyl-4 pentène-2, [$\text{M}_4\text{P}_2(\text{t})$] > *cis*-méthyl-4 pentène-2, [$\text{M}_4\text{P}_2(\text{c})$] > méthyl-2 pentène-2, (M_2P_2).

La formation rapide de l'alcane et par suite celle d'un complexe inactif *ortho*-métallé du cobalt(I) résulte probablement de l'addition de l'espèce dihydruro-cobalt(III) décrite par Parshall [7] sur le méthyl-4 pentène-1.

Quant à l'apparition du *cis*-méthyl-4 pentène-2, elle peut s'expliquer par un schéma où interviennent addition et élimination de l'hydrure. En effet Schmidt et coll. [4] ont montré que lors de l'isomérisation d'oléfines linéaires par CoN_2 -

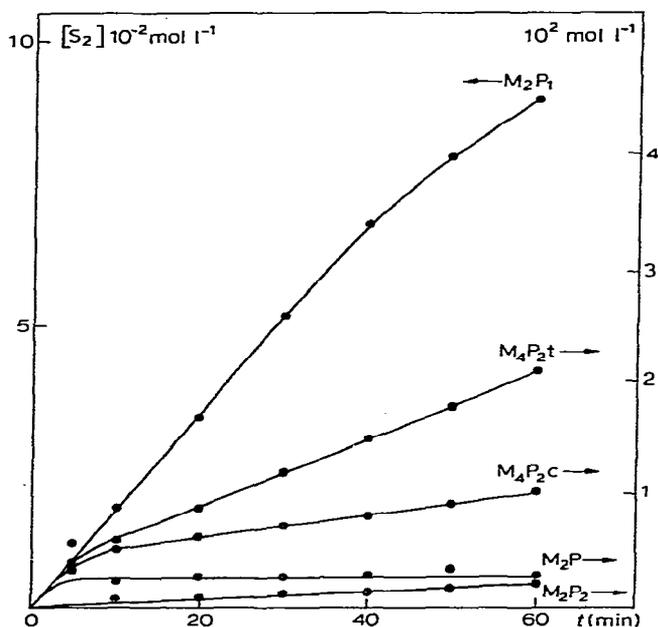


Fig. 6. Isomérisation du méthyl-4 pentène-1. Etude de la sélectivité $[\text{Co}]_0 0.95 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{S}_1]_0 0.263 \text{ mol l}^{-1}$; $P(\text{N}_2)$ 4 bars; T 25°C.

(PPh_3)₃ il y a prédominance de ce type de mécanisme sur un processus π -allylique.

L'isomérisation directe du *cis*-méthyl-4 pentène-2 par $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ conduit à son isomère *trans* (environ 75%) également obtenu par isomérisation directe du méthyl-4 pentène-1, ainsi qu'au méthyl-4 pentène-1.

L'étude expérimentale montre que l'isomérisation directe des produits secondaires par $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ est très faible et que par suite la formation du méthyl-2

SCHEMA 1

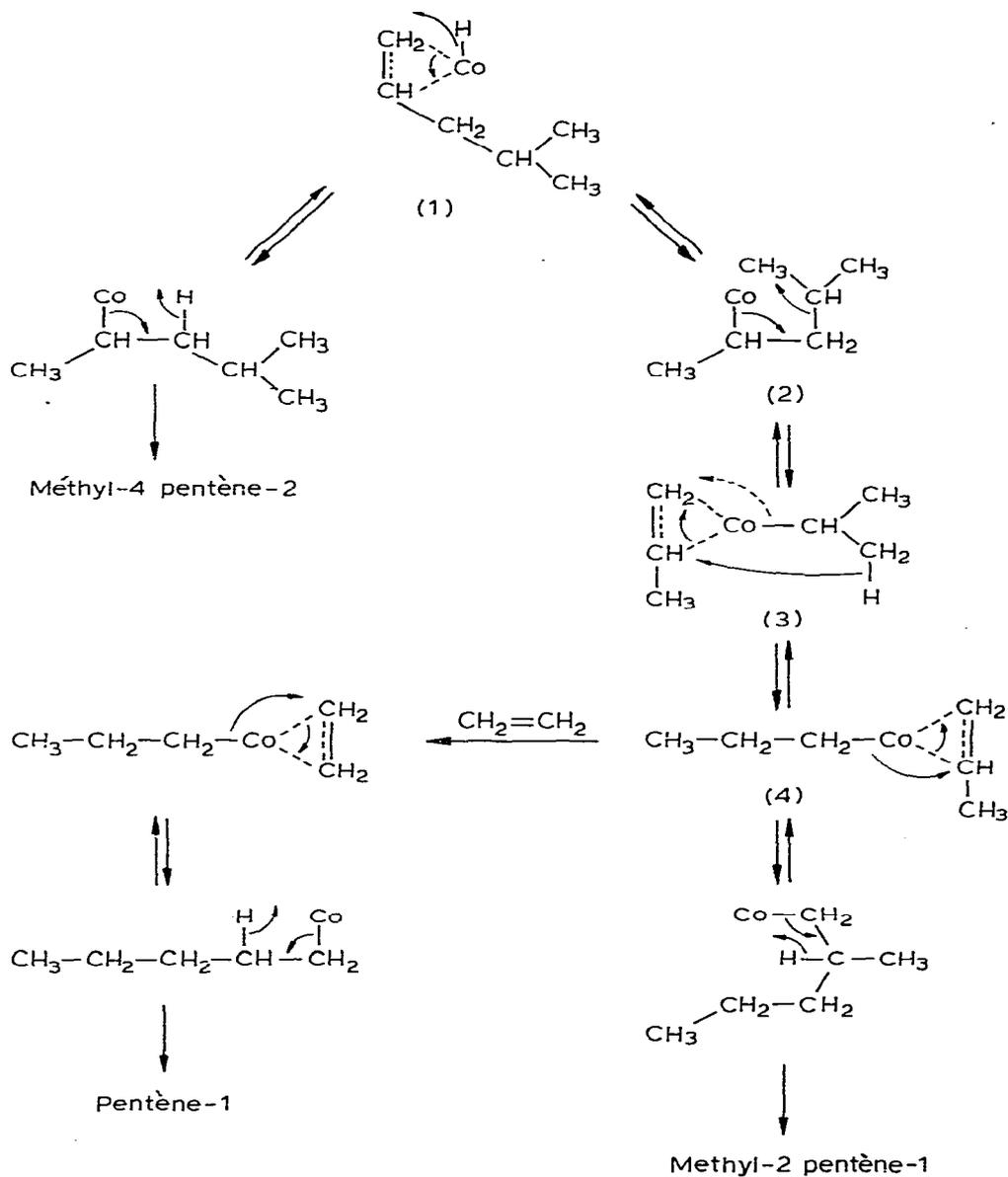
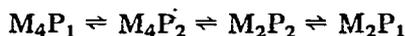


TABLEAU 1

ISOMERISATION DU M_4P_1 EN PRESENCE D'ETHYLENE. COMPOSITION DU MELANGE DE LA PHASE LIQUIDE

| Oléfines | % |
|--------------|------|
| Pentène-1 | 3.5 |
| M_4P_1 | 4.2 |
| M_4P_2 (c) | 32.5 |
| M_4P_2 (t) | 56 |
| M_2P_1 | 3 |
| M_2P_2 | 0.8 |

pentène-1 ne peut s'expliquer par des réactions d'addition—élimination successives à partir de l'hydrure de cobalt:



Comme Cramer et Lindsey [8], nous avons donc proposé un mécanisme mettant en jeu au sein du catalyseur un clivage du méthyl-4 pentène-1 en deux chaînons à trois carbones puisqu'en opérant en présence d'éthylène, la formation de pentènes est observée (Tableau 1).

Les conditions expérimentales sont celles mentionnées dans le paragraphe 2.2. Conditions expérimentales: $[Co]_0$ $1.64 \times 10^{-2} M$; $[S_1]_0$ $0.225 M$; T $25^\circ C$; $P(C_2H_4)$ 2 bars.

Le schéma 1 justifie la nature des produits obtenus. Il met en évidence la formation rapide d'un complexe alkyl 1.

Celui-ci peut conduire: par β élimination d'hydrure au méthyl-4 pentène-2, par migration d'un groupement isopropyl à une espèce 3 laquelle se réarrange en un complexe 4. Celui-ci par transfert du groupement n-propyl suivi d'une β -élimination d'hydrure, conduit au méthyl-2 pentène-1.

En présence d'éthylène, le complexe 4 permet d'accéder au pentène-1.

Conclusion

L'étude de l'isomérisation du méthyl-4 pentène-1 catalysée à la température ambiante dans le benzène par $CoHN_2(PPh_3)_3$, nous a permis d'avancer un mécanisme réactionnel faisant intervenir les entités catalytiques $HCoN_2(S_1)(PPh_3)_2$ et $HCo(S_1)(PPh_3)_3$ lorsque l'on opère sous des pressions d'azote comprises entre 1 et 7 bars.

Lorsque la pression d'azote est supérieure à 7 bars, l'espèce active est $HCoN_2(S_1)(PPh_3)_2$. La réaction est alors régie par l'équation de vitesse:

$$v = \frac{kK[Co]_i[S_1]}{1 + K[S_1]}$$

k 7.7 min^{-1} ; K 0.32 mol l^{-1} à $25^\circ C$.

Lorsque $P(N_2) = 0$, $HCo(S_1)(PPh_3)_3$ est l'espèce catalytique et la vitesse est

alors égale à:

$$v = \frac{k'K'[\text{Co}]_i[\text{S}_1]}{1 + K'[\text{S}_1]}$$

k' 0.14 min⁻¹; K' 2.7 mol l⁻¹ à 25°C.

Bibliographie

- 1 A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S. Pu et S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 371.
- 2 I. Kovacs, G. Speier et L. Marko, *Inorg. Chim. Acta*, **4** (1970) 412.
- 3 F.K. Shmidt, L.O. Nindakova, S.M. Krasnopolskaya, T.V. Dimitrieva et G.V. Ratovskii, *React. Kinet. Car. Lett.*, **7** (1977) 247.
- 4 F.K. Shmidt, L.O. Nindakova, S.M. Krasnopolskaya, T.V. Dimitrieva et G.V. Ratovskii, *Kinetika i Kataliz.*, **19** (1978) 143.
- 5 C. Arzouyan, Thèse de 3ème cycle, Marseille 1979.
- 6 S.C. Srivastava et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 241.
- 7 G.W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1669.
- 8 R. Cramer et R.V. Lindsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3534.