

Journal of Organometallic Chemistry, 202 (1980) 319–328
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE CINÉTIQUE DE LA DIMÉRISATION DU PROPYLENE CATALYSÉE PAR L'HYDRIDO DIAZOTE TRIS(TRIPHÉNYLPHOSPHINE) COBALT(I)

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 17 mai 1980)

Summary

The dimerization of propylene catalyzed by $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ at room temperature in benzene, leads to a mixture of methylpentenes. The kinetic study of this condensation shows that it is governed by the following equation rate:

$$v = -\frac{d(\text{C}_6\text{H}_{12})}{dt} = \frac{kK_1[\text{C}_3\text{H}_6][\text{Co}]_0}{1 + f[\text{PPh}_3] + K_1[\text{C}_3\text{H}_6]}$$

with $f[\text{PPh}_3] = K'[\text{PPh}_3] + \frac{K}{[\text{PPh}_3]}$; $k \simeq 3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

The complex $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_3$ is proposed as the catalytic active species.

Résumé

La dimérisation du propylène catalysée par $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ conduit à 25°C à un mélange de méthylpentènes. L'étude cinétique montre que l'espèce active est $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_3$ et que cette condensation est régie par l'équation:

$$v = -\frac{d(\text{C}_6\text{H}_{12})}{dt} = \frac{kK_1[\text{C}_3\text{H}_6][\text{Co}]_0}{1 + f[\text{PPh}_3] + K_1[\text{C}_3\text{H}_6]}$$

* A qui toute correspondance doit être adressée.

avec $f[\text{PPh}_3] = K' [\text{PPh}_3] + \frac{K}{[\text{PPh}_3]}$; $k \simeq 3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, lorsqu'elle est effectuée dans le benzène.

I. Introduction

L'activité dimérisante des complexes diazotés à base de cobalt du type $\text{CoH}_x\text{N}_2(\text{PPh}_3)_3$ ($x = 0, 1$) a été mise en évidence par Pu et coll. avec les oléfines légères telles que l'éthylène et le propylène [1].

A ce jour, seul Speier [2] a entrepris une étude cinétique partielle de la même réaction. Lorsque celle-ci est catalysée par le diazote tris(triphénylphosphine) cobalt(I), l'auteur précité a proposé un mécanisme réactionnel faisant intervenir l'espèce insaturée à 14 électrons " $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{PPh}_3)_2$ " en tant qu'espèce active.

Dans le but de compléter des résultats précédemment acquis, nous avons abordé de façon très détaillée l'étude de la dimérisation du propylène catalysée à 25°C par $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ dans le benzène.

II. Partie expérimentale

Dimérisation du propylène

Après avoir introduit dans un réacteur thermostaté 60 ml de solution catalytique (solution benzénique contenant $3,66 \times 10^{-2}$ mol de $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$), on charge en propylène (4 bars) et l'on maintient ensuite cette pression d'oléfine constante. Des prélèvements périodiques analysés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire de 100 m garnie de squalane permettent de suivre l'évolution de la réaction. On utilise l'hexane comme étalon interne. Toutes les opérations sont conduites sous atmosphère inerte.

Synthèse du catalyseur

Ce composé a été préparé pour la première fois en 1967 [3], à partir de tris(acétylacétonate) de cobalt, par l'intermédiaire de $\text{CoH}_3(\text{PPh}_3)_3$. Celui-ci réagit sur l'azote pour donner $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$; les agents réducteurs utilisés étant: Et_2AlOEt [3]; $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ [4]; NaBH_4 [5].

Nous l'avons synthétisé selon la méthode décrite par Srivastava et Bigorgne [6]. Il est obtenu en réduisant dans l'éther anhydre (120 ml) le tris(acétylacétonate) de cobalt (4.5 mmol) par du triisobutylaluminium (6 mmol) en présence de triphénylphosphine (15 mmol) sous atmosphère d'azote, à température ambiante:



Si toutes les conditions précédentes sont réunies, la suspension se dissout pour donner une solution orange foncé après 2–3 h d'agitation. Au bout de 4 à 5 h des cristaux oranges commencent à se former. La solution est filtrée après 6 h de réaction. Les cristaux sont lavés avec un peu d'éther et séchés sous courant d'azote. Le complexe " $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ " est obtenu avec un rendement d'environ 60% (2.4 g). Lorsqu'il est pur et sec, il se décompose à 80°C [7]; cette décomposition est accélérée par la présence d'impuretés.

III. Résultats expérimentaux

III.1. Mise en évidence des équilibres en solution

Nous avons étudié la formation des dimères en faisant varier successivement la concentration initiale du catalyseur ainsi que celle de triphénylphosphine, indépendamment de la pression de propylène.

III.1.1. Influence de la concentration initiale de catalyseur. Les Fig. 1 et 2 relatives à la formation globale des dimères traduisent une variation linéaire de leur vitesse d'apparition en fonction du temps et de la concentration en catalyseur.

On constate que la réaction de dimérisation est d'ordre un par rapport au complexe engagé.

III.1.2. Influence de la pression de propylène. Nous constatons que la réaction est d'ordre un pour les faibles pressions de propylène et d'ordre zéro pour des pressions supérieures à 2 bar (Fig. 3); ceci sans addition de triphénylphosphine.

III.1.3. Influence de la triphénylphosphine. On remarque que l'effet inhibiteur de la triphénylphosphine est d'autant plus faible que la pression en propylène est plus grande (Fig. 4).

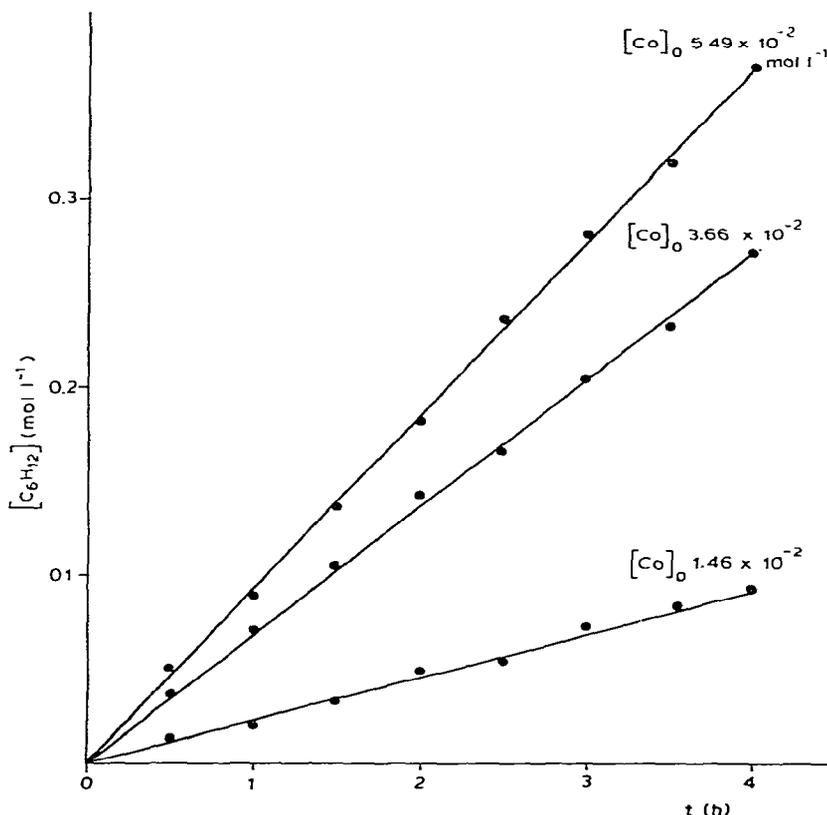


Fig. 1. Dimérisation du propylène catalysée par $CoH_{12}(PPh_3)_3$ $P(C_3H_6)$ 4 bar; T 20°C.

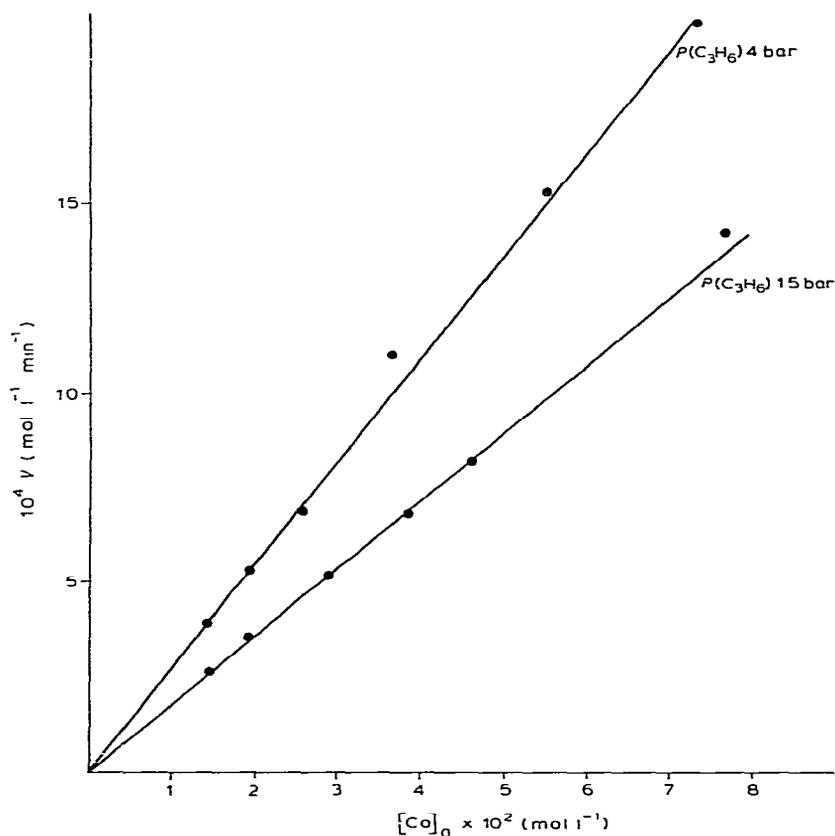


Fig. 2. Influence de la concentration en catalyseur sur la vitesse d'apparition des hexènes, T 20°C.

A des pressions de propylène supérieures à 2.5 bar, on observe, une augmentation sensible de la vitesse d'apparition des hexènes. On peut donc penser que dans un domaine de pression compris entre 2.5 et 4 bar, le substrat s'additionne facilement à la forme non dissociée $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_3$ qui est l'espèce catalytique active de la solution, par une réaction d'association, pour conduire à l'espèce saturée à 18 électrons: $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{PPh}_3)_3$. On constate également que l'addition de triphénylphosphine empêche la dissociation de l'espèce active.

III.2. Sélectivité

III.2.1. Nature des produits obtenus. On observe tout d'abord la formation de deux produits majoritaires: le méthyl-2 pentène-1 (M_2P_1) et le méthyl-4 pentène-1 (M_4P_1) qui semblent être les produits primaires de la réaction. Apparaissent ensuite les méthyl-4 pentène-2 *cis* ($\text{M}_4\text{P}_2\text{C}$) et *trans* ($\text{M}_4\text{P}_2\text{T}$) et une très faible quantité de méthyl-2 pentène-2 (M_2P_2) (Fig. 5). Nous avons précisé par ailleurs les mécanismes de formation de ces diverses oléfines [8].

Le temps de réaction n'affecte pas la formation du méthyl-2 pentène-1 dont la proportion croît linéairement; par contre, il influe sur les formations des

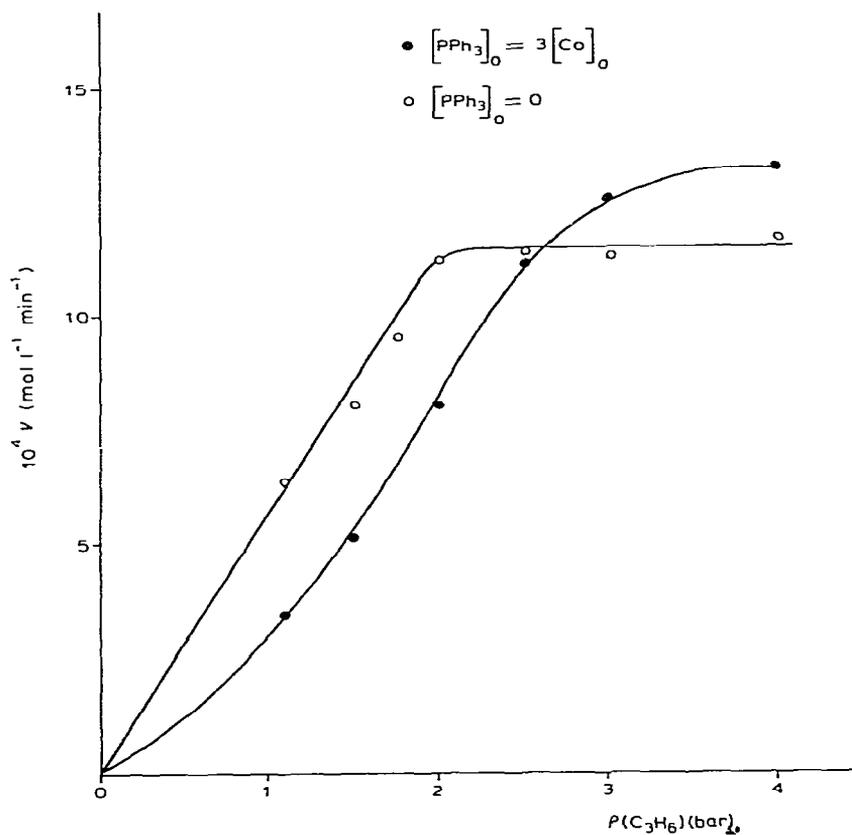


Fig. 3. Influence de la pression de propylène sur la vitesse initiale d'apparition des hexènes. $[Co]_0$ 3.66×10^{-2} mol l⁻¹; T 25°C.

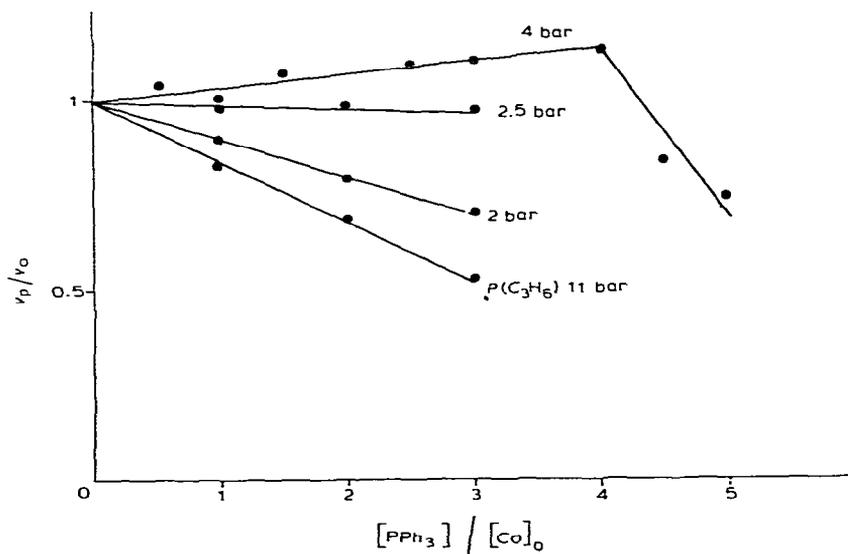


Fig. 4. Influence de la concentration en triphénylphosphine. $[Co]_0$ 3.66×10^{-2} mol l⁻¹; T 25°C.

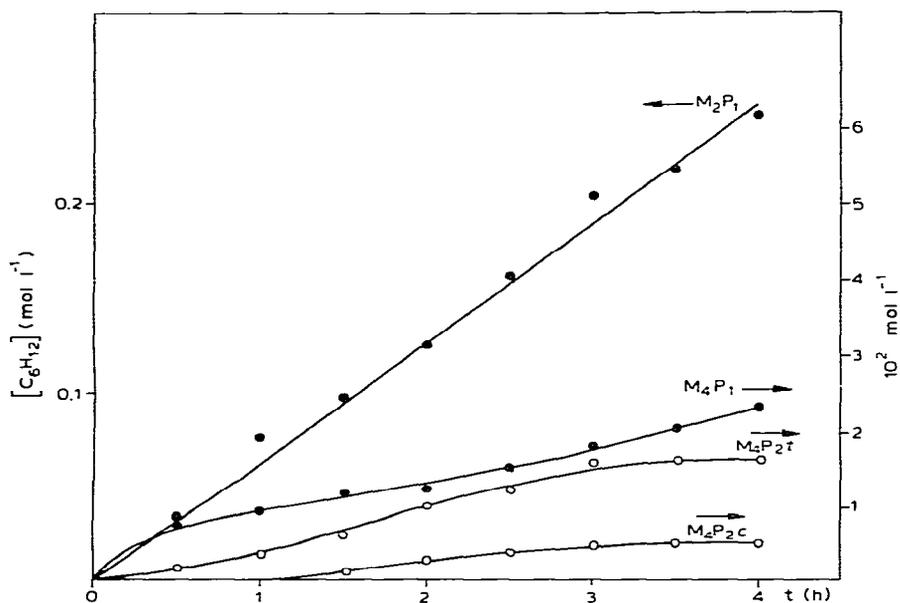


Fig. 5. Etude de la sélectivité: concentration en hexènes. $[Co]_0 3.66 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $T 25^\circ C$; $P(C_3H_6)$ 4 bar, avec M = méthyl, P = pentène.

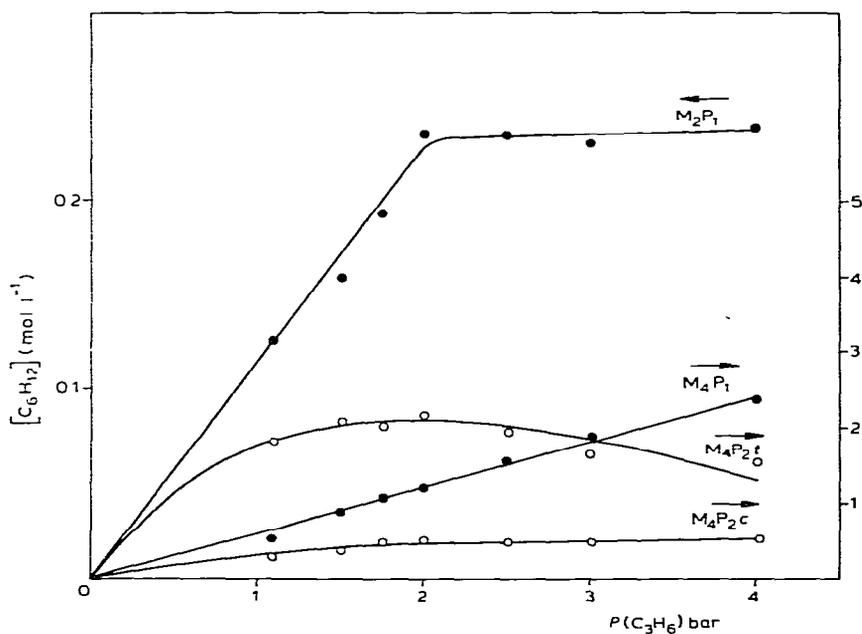


Fig. 6. Influence de la pression de propylène sur la sélectivité. $[Co]_0 3.66 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $T 25^\circ C$; $t 4 \text{ h}$.

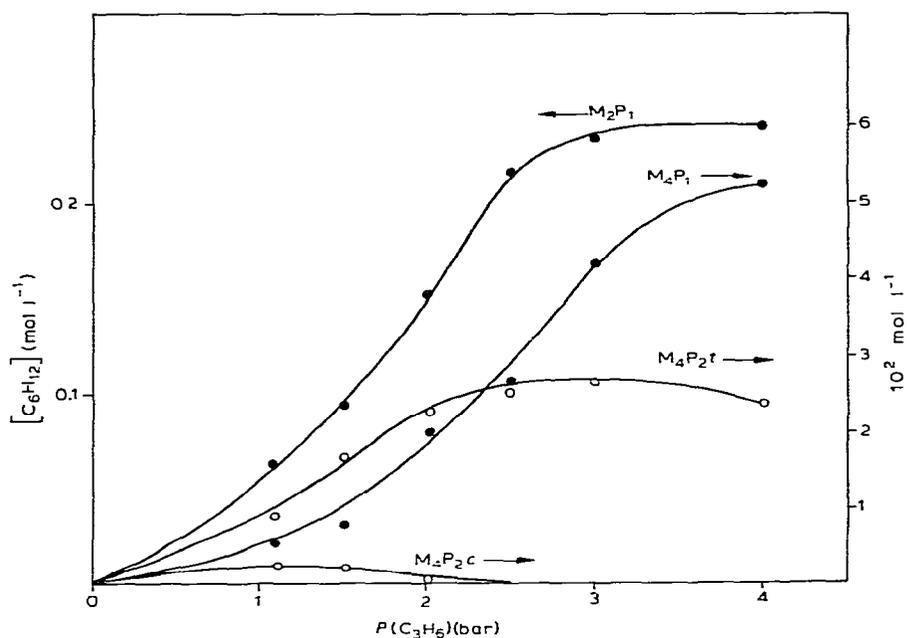


Fig. 7. Influence de la pression de propylène sur la sélectivité. $[\text{Co}]_0 = 3.66 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 4$ h; $[\text{PPh}_3]_0 = 3[\text{Co}]_0$.

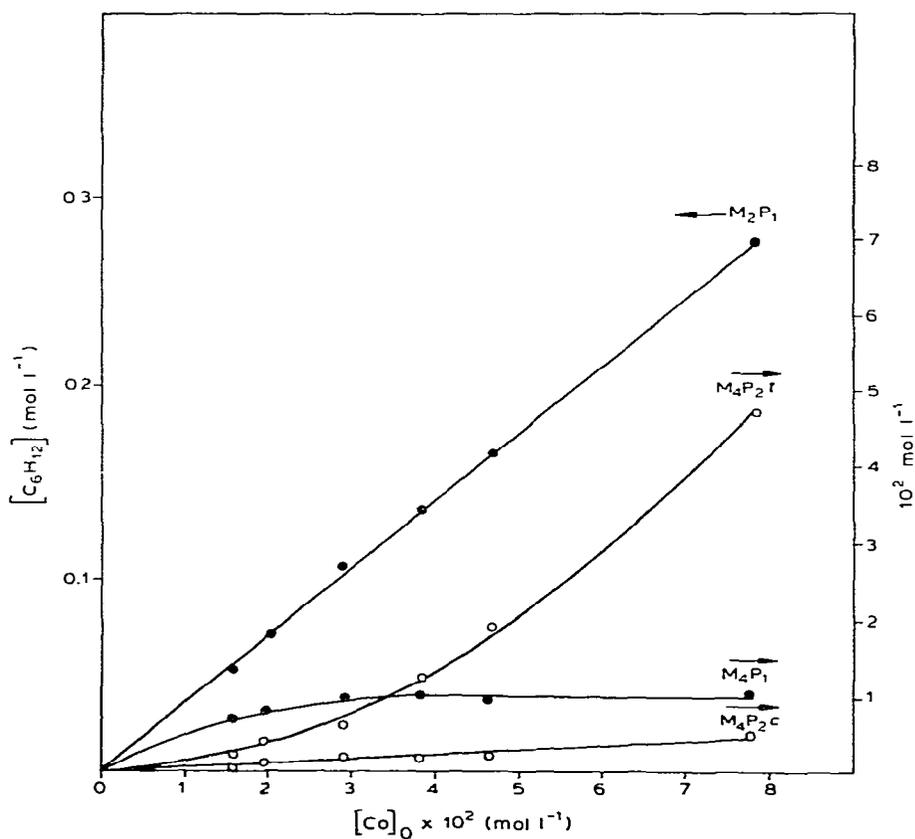


Fig. 8. Influence de la concentration de catalyseur sur la sélectivité. $P(\text{C}_3\text{H}_6) = 1.5$ bar; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 4$ h.

méthyl-4 pentène-2 *cis* et *trans* et du méthyl-4 pentène-1 dont les concentrations tendent vers une limite.

III.2.2. Influence de la pression de propylène. L'influence de la pression de l'oléfine sur la sélectivité est illustrée par les Fig. 6 et 7. A de faibles pressions, on favorise la formation du méthyl-4 pentène-2 *trans* au dépend du méthyl-4 pentène-1; on observe le phénomène inverse pour des pressions supérieures à 2 bar. L'addition de triphénylphosphine n'affecte que très peu la sélectivité. On note cependant une augmentation plus importante en méthyl-4 pentène-1 aux fortes pressions. Ceci est compatible avec les résultats exprimés sur la Fig. 3.

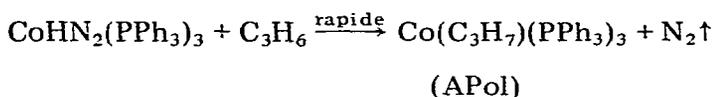
III.2.3. Influence de la concentration du catalyseur. Dans ce cas également, on observe une dualité entre la formation du méthyl-4 pentène-1 et du méthyl-4 pentène-2 *trans* (Fig. 8).

Les faibles concentrations en catalyseur favorisent la formation du méthyl-4 pentène-1 tout en diminuant le rendement en méthyl-4 pentène-2 *trans*. A des concentrations plus grandes, c'est l'inverse qui se produit. Ceci en accord avec l'influence de la pression de propylène.

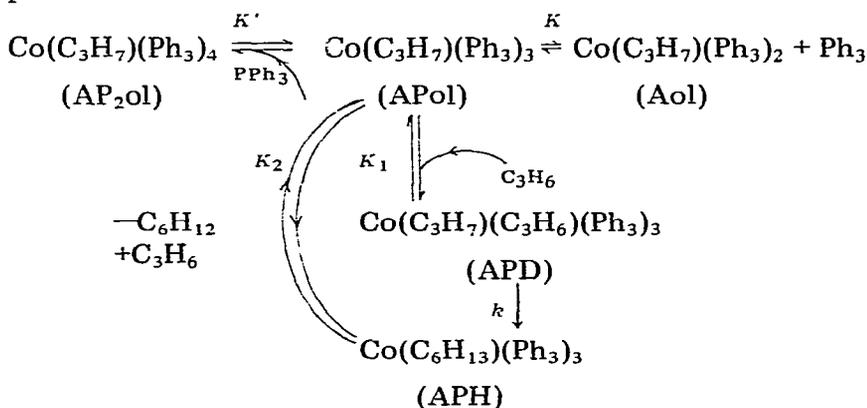
IV. Discussion des résultats

IV.1. Interprétation quantitative des résultats cinétiques

L'ensemble des résultats expérimentaux peut s'expliquer à l'aide du schéma réactionnel ci-dessous:



puis:



$$K' = \frac{[\text{AP}_{2\text{ol}}]}{[\text{APol}][\text{P}]}, K = \frac{[\text{Aol}][\text{P}]}{[\text{APol}]}, K_1 = \frac{[\text{APD}]}{[\text{APol}][\text{C}_3\text{H}_6]}, K_2 = \frac{[\text{APol}][\text{C}_6\text{H}_{12}]}{[\text{APH}][\text{C}_3\text{H}_6]}$$

$$v = k[\text{APD}] = kK_1[\text{APol}][\text{C}_3\text{H}_6]$$

Bilan cobalt:

$$[\text{APol}]_0 = [\text{APol}] + [\text{AP}_{2\text{ol}}] + [\text{APD}] + [\text{Aol}] + [\text{APH}]$$

$$[\text{APol}]_0 = [\text{APol}] \left(1 + K'[\text{P}] + K_1[\text{C}_3\text{H}_6] + \frac{K}{[\text{P}]} + \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{K_2[\text{C}_3\text{H}_6]} \right)$$

En début de réaction $\frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{K_2[\text{C}_3\text{H}_6]} \sim 0$

$$\text{d'où } v = \frac{kK_1[\text{C}_3\text{H}_6][\text{APol}]_0}{1 + K'[\text{P}] + \frac{K}{[\text{P}]} + K_1[\text{C}_3\text{H}_6]}$$

Cette expression est en parfait accord avec les résultats expérimentaux puisque pour de faibles pressions de propylène:

$$v = \frac{kK_1[\text{C}_3\text{H}_6][\text{APol}]_0}{1 + K'[\text{P}] + \frac{K}{[\text{P}]}}$$

(cinétique d'ordre un par rapport à C_3H_6) et que pour de fortes pressions de propylène $v = k[\text{APol}]_0$ (cinétique d'ordre 0 par rapport à C_3H_6).

A 25°C , $k = 3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ lorsque l'on opère dans le benzène. Si l'on ajoute de la triphénylphosphine dans le milieu réactionnel, la vitesse réactionnelle

$$v \simeq \frac{kK_1[\text{C}_3\text{H}_6][\text{APol}]_0}{K'[\text{PPh}_3]} \text{ tend à s'annuler.}$$

IV.2. A propos de la sélectivité

Le Schéma 1 permet de mettre en évidence la nature des produits obtenus.

Le complexe alkyl ainsi formé peut amorcer le cycle catalytique: insertion du substrat dans la liaison Co-alkyle, suivie d'une élimination en β d'un hydrure. La composition des premiers dimères est déterminée par le mode d'insertion. L'isomérisation réalisée par le même catalyseur conduit aux produits secondaires.

La proportion moyenne des produits obtenus est la suivante: M_2P_1 80%, M_4P_1 10%, M_4P_2 *cis* 6%, M_4P_2 *trans* 2%, et M_2P_2 1%.

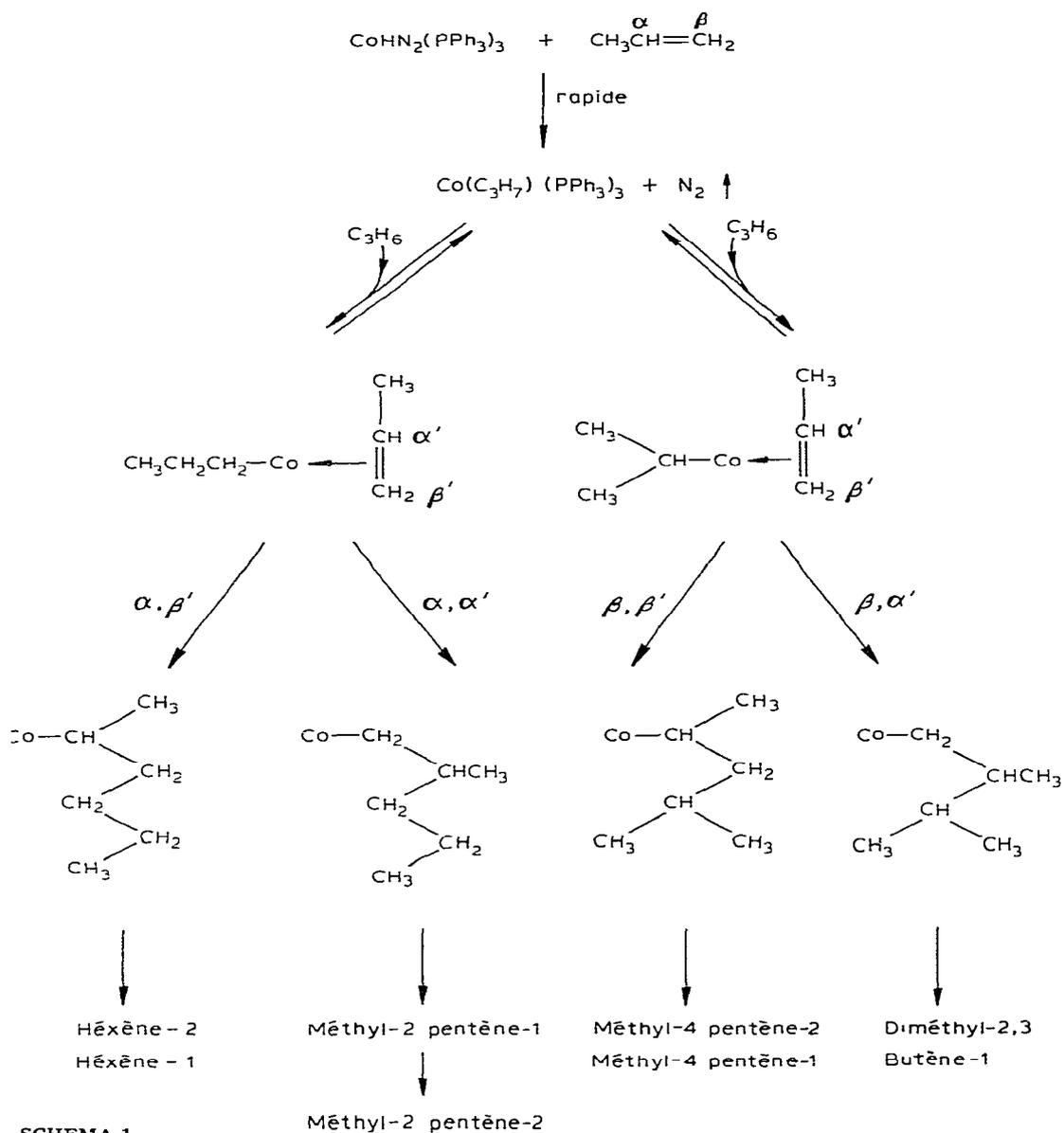
V. Conclusion

Dans le benzène, la dimérisation du propylène est catalysée à la température ambiante par $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$. L'étude cinétique de cette réaction permet de proposer un mécanisme réactionnel où $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_3$ est l'espèce active. La cinétique de cette condensation est régie par l'équation:

$$v = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{dt} = \frac{kK_1[\text{C}_3\text{H}_6][\text{Co}]_0}{1 + K'[\text{PPh}_3] + \frac{K}{[\text{PPh}_3]} + K_1[\text{C}_3\text{H}_6]}$$

$$k = 3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

correspondant respectivement à des ordres égaux à zéro et un pour des fortes et faibles pressions en oléfine. Une forte concentration en triphénylphosphine inhibe la réaction étudiée.



Bibliographie

- 1 L.S. Pu, A. Yamamoto et S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7172.
- 2 G. Speier, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 109.
- 3 A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S. Pu et S. Ikeda, *Chem. Commun.*, (1967) 79; *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3071.
- 4 A. Misono, Y. Uchida, T. Saito et K.M. Song, *Chem. Commun.*, (1967) 419.
- 5 A. Sacco et M. Rossi, *Chem. Commun.*, (1967) 316.
- 6 S.C. Srivastava et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 241.
- 7 R.C. White et J.C. Thatcher, *Brit. Patent*, 1, 407, 987.06.09.1972, 01.10.1975.
- 8 F. Petit, C. Arzouyan, G. Peiffer et E. Gaydou, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.