

REACTIONS PHOTOINDUITES ET PHOTOACTIVÉES  
DES OLEFINES EN PRESENCE DE METAUX CARBONYLES DU 6° GROUPE  
DANS  $\text{CCl}_4$

C. TANIÉLIAN, R. KIEFFER et A. HARFOUCH

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Associé au CNRS,  
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur  
1, rue Blaise Pascal, 67008 STRASBOURG - France

(Received in France 26 June 1977; received in UK for publication 3 November 1977)

Récemment KRAUSZ et al,<sup>1, 2</sup> et AGAPIOU et al,<sup>3, 4</sup> ont décrit la métathèse des oléfines suivantes : pentène-2; nonène-4; méthyl-4 pentène-2; décadiène-2,8; heptène-3 en solution dans  $\text{CCl}_4$  en présence de  $\text{W}(\text{CO})_6$ , et sous irradiation U.V.

Elle est spécifique au système  $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4$  puisqu'en remplaçant le tétrachlorure de carbone, par exemple par de l'hexane ou du chloroforme, la métathèse n'a pas été observée. Les réactions ont été décrites comme résultant essentiellement d'un processus photoactivé.

Il nous semblait utile de faire une comparaison entre la réaction en processus photoactivé (irradiation de  $\text{W}(\text{CO})_6$  dans le  $\text{CCl}_4$  en présence d'oléfine) et en processus photo-induit (irradiation de  $\text{W}(\text{CO})_6$  dans le  $\text{CCl}_4$  avant l'addition d'oléfine) d'étudier le comportement des oléfines terminales et des oléfines cycliques et d'examiner de manière comparative l'activité catalytique de  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

REACTIONS PHOTOINDUITES

En irradiant une solution 0,01 M de  $\text{M}(\text{CO})_6$  dans le  $\text{CCl}_4$  pendant 30 mn, avant l'addition de l'oléfine nous avons constaté que :

- seul  $\text{W}(\text{CO})_6$  est actif,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  et  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ne conduisent à aucune réaction, ce qui confirme<sup>3</sup> ;

- avec le système  $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4$ , la réaction principale des oléfines linéaires est la métathèse ;

- avec les oléfines internes (pentène-2), l'équilibre thermodynamique (50%) est atteint presque instantanément (moins de 3 minutes) après mise en contact de la solution catalytique irradiée et de l'oléfine ;

Dans ce dernier cas la spécificité (rapport nombre de moles d'oléfines de métathèse formés/nombre de moles d'oléfines de départ transformés) est très élevée (pentène-2 : 97%).

- avec les oléfines terminales (pentène-1), dans les mêmes conditions, la conversion n'est que 7% avec une spécificité de 82%.

Dans les deux cas, cette réaction est accompagnée d'une métathèse "secondaire" correspondant à la dismutation des produits d'isomérisation de l'oléfine de départ :

TABLEAU I

REACTION PHOTOINDUITE DES OLEFINES DANS  $\text{CCl}_4$  EN PRESENCE DE  $\text{W}(\text{CO})_6$ 

OLEFINES	CONVERSION (%)	TYPE DE REACTION	PRODUITS FORMES	SELECTIVITE (%)
Pentène-1	7	Métathèse	{ éthylène octène-4	82
		Métathèse secondaire	{ butène-2 hexène-3	14
Pentène-2	50	Métathèse	{ butène-2 hexène-3	97
		Métathèse secondaire	{ éthylène octène-4	3
Cyclopentène	100	Polymérisation par ouverture de cycle	polyalcénamères	92 polymère précipitable par le méthanol
Norbornène	100	Polymérisation par ouverture de cycle	polyalcénamères	94 polymère précipitable par le méthanol

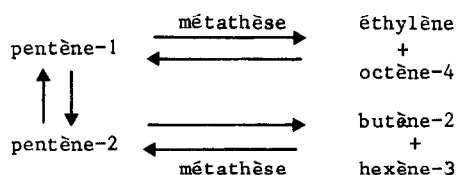
Irradiation 30 minutes

TABLEAU II

REACTION PHOTOACTIVEE DES OLEFINES DANS  $\text{CCl}_4$  EN PRESENCE DE  $\text{W}(\text{CO})_6$ 

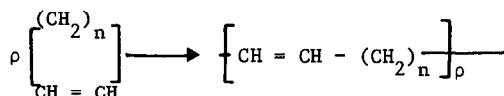
OLEFINES	CONVERSION (%)	TYPE DE REACTION	PRODUITS FORMES	SELECTIVITE (%)
Pentène-1	33	Addition	Tetrachloro-1,1,1,3 hexane	60
		Métathèse primaire	{ éthylène octène-4	33
		Métathèse secondaire	{ butène-2 hexène-3	6,5
Pentène-2	56	Addition	Tetrachloro-1,1,1,3 hexane Trichlorométhyl-3 chloro-2 pentane	9
		Métathèse	Méthyl-2 Tétrachloro-1,1,1,3 pentane { butène-2 hexène-3	90
Cyclopentène	34	Addition	Trichlorométhyl-1 chloro-2 cyclopentane	100
Norbornène	100	Addition	Trichlorométhyl-2 chloro-3bicycloheptane	ε
		Polymérisation	Polyalcénamères	97 polymère précipitable par le méthanol

Irradiation 30 minutes



Ce type d'isomérisation par  $M(\text{CO})_6$  suivant un processus photoactivé a déjà été mentionné par WRIGHTON<sup>5</sup> dans le cas des pentènes dans l'isooctane.

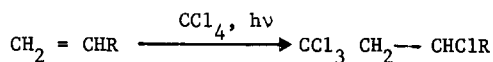
- dans le cas des oléfines cycliques (cyclopentène, norbornène), nous avons mis en évidence la formation de polyalcénamères qui, dans le cas du norbornène présentent un spectre IR et RMN identique aux produits obtenus avec des catalyseurs à base de ruthénium, connus comme susceptibles de provoquer la polymérisation par métathèse des oléfines cycliques<sup>6</sup>



Quelques essais nous ont montré que l'addition, au système catalytique, de faibles quantités de pentadiène-1,3, suffit à inhiber la réaction, vraisemblablement en bloquant des centres de coordination.

#### REACTIONS PHOTOACTIVÉES

En opérant en processus photoactivé, c'est-à-dire en irradiant le  $W(\text{CO})_6$  dans le  $\text{CCl}_4$  en présence de l'oléfine, on constate (tableau II) avec le système  $W(\text{CO})_6/\text{CCl}_4$  que la métathèse est en compétition avec une réaction d'addition radicalaire du type Karasch.<sup>7, 8</sup>



Dans le cas du pentène-2, les deux réactions sont observées, mais les résultats indiquent l'établissement d'une réaction d'isomérisation pentène-2  $\rightleftharpoons$  pentène-1 analogue à celle signalée en processus photoinduit avec  $W(\text{CO})_6$ .

Pour le pentène-1, par contre, l'addition est prépondérante.

Pour le norbornène, la formation d'alcénamères est privilégiée (97%).

Des essais comparatifs effectués avec  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  montrent que seule la réaction d'addition se produit (conversion : pentène-1 = 85% ; pentène-2 = 70% ; cyclopentène = 94% ; norbornène = 95%).

Dans le cas de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , d'une manière générale, la réaction d'addition est beaucoup moins importante qu'avec les deux autres métaux carbonyles : avec les oléfines linéaires, elle ne se fait pratiquement pas, mais avec le cyclopentène on obtient 32% de dérivé d'addition alors que pour le norbornène elle est tout à fait négligeable par rapport à la réaction de polymérisation.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été effectuées sous argon dans un réacteur en quartz de 100 ml de capacité. L'irradiation est réalisée à l'aide d'une lampe Philips HPK 125. Conditions opératoires :  $M(CO)_6$  : (Solution 0,01 M dans  $CCl_4$ ),  $M(CO)_6$ /Oléfine = 1/100, temps irradiation (voir tableau). L'analyse et l'identification des produits de la réaction ont été réalisées par C.P.G. (Hewlett-Packard 7500) colonnes :  $SE_{30}$  10% sur Chromosorb W 80/100 mesh (4m,  $\phi$  3,17 mm) Température 50°C - 250°C (8°/mm) ; Squalane 10% sur Chromosorb HMDS 80/100 mesh (5m,  $\phi$  3,17 mm) Température 50°C - 150°C (8°/mm) ; O.V. 17 10% sur Chromosorb W 80/100 mesh Température 50°C - 250°C (8°/mm).

L'identification des dérivés chlorés est effectuée par spectrométrie de masse (appareil L.K.B. 3000). Nous remercions Monsieur G. TELLER pour sa collaboration dans ce domaine.

Les polyalcénamères ont été analysés par RMN selon Michelotti<sup>10</sup>.

## CONCLUSION

Nous avons montré qu'en réaction photoinduite dans  $CCl_4$ , parmi les métaux carbonylés étudiés, seul  $W(CO)_6$  est un catalyseur actif qui conduit :

- à la disproportion des oléfines linéaires, la conversion et la sélectivité étant meilleures avec les oléfines internes, une métathèse secondaire intervenant sur les produits d'isomérisation des réactifs, surtout avec les oléfines terminales ;

- à la polymérisation des oléfines cycliques conduisant à des polyalcénamères.

En processus photoactivé,  $W(CO)_6$ ,  $Cr(CO)_6$  et  $Mo(CO)_6$  donnent une réaction d'addition du type Karasch qui peut être prépondérante ou en compétition avec les réactions de métathèse et de formation d'alcénamères.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. KRAUSZ, F. GARNIER et J.E. DUBOIS, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 437 (1975)
- 2) P. KRAUSZ, F. GARNIER et J.E. DUBOIS, J. Organometal. Chem., **108**, 197 (1976)
- 3) A. AGAPIOU et E.Mc. NELIS, Chem. Comm., 187 (1975)
- 4) A. AGAPIOU et E.Mc. NELIS, J. Organometal. Chem., **99**, C47 (1975)
- 5) M. WRIGHTON, G.S. HAMMOND et H.S. GRAY, J. Organometal. Chem., **70**, 282 (1974)
- 6) L. PORRI, R. ROSSI, P. DIVERSI et A. LUCHERINI, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **13** (2), 887 (1972)
- 7) E.C. KOOYMAN et E. FARENHORST, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **70**, 867 (1951)
- 8) E.S. HUYSER, J. Org. Chem., **26**, 3261 (1961)
- 9) E.S. HUYSER et G. ECHEGARAY, J. Org. Chem., **27**, 429 (1962)
- 10) F.W. MICHELOTTI et W.P. KEAVENEY, J. Polym. Sci., Part A, **3**, 895 (1965)