

ETUDE DE LA DIMERISATION DU PROPYLENE CATALYSEE EN PHASE HOMOGENE PAR DES ESPECES DU TYPE "HCoL_x"

F. PETIT,

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, ERA CNRS 458, ENSC Lille, B.P. 108, 59652 Villeneuve d'Ascq (France)

H. MASOTTI, G. PEIFFER *,

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

et G. BUONO

Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4 (France)

(Reçu le 17 décembre 1981; modifié le 18 octobre 1982)

Summary

The dimerisation of propylene in methylpentenes (60%) at 25°C is catalysed by two active cobalt species. The first, HCoL₃, issued from the system "Co(Acac)₃/HAlEt₂/L" in the presence of 1,5-cyclooctadiene, is more active (× 30) and selective in 2-methyl-1-pentene (85% of dimers) than the second, formed from HCo(COD)₂. Under low pressures of propylene (3 bar), the fraction of higher oligomers (mainly trimers) increases only up to 40%.

Résumé

La dimérisation du propylène en méthyl-pentènes (60%) est catalysée par 2 entités actives à base de cobalt. L'une, HCoL₃, engendrée "in situ" à partir de Co(Acac)₃/HAlEt₂ en présence de cyclooctadiène-1,5 et d'un coordinaat L se révèle être à la fois plus active (environ 30 fois) et plus sélective en méthyl-2 pentène-1 (85% des dimères) que son homologue préparée à partir de HCo(COD)₂. Sous faible pression de propylène (3 bar), la teneur en oligomères supérieurs principalement composés de trimères se limite à un maximum de 40%.

I. Introduction

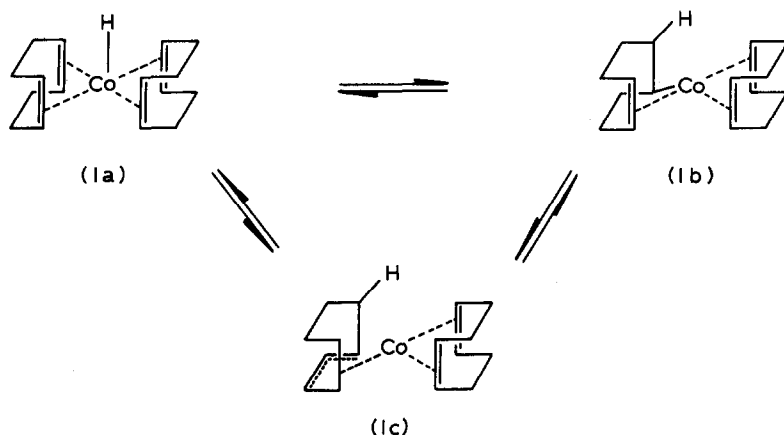
La dimérisation catalytique des oléfines en phase homogène a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études, les complexes à base de nickel [1] et de cobalt se

* A qui toute correspondance doit être adressée.

révélaient bien souvent être les plus performants. A l'aide de catalyseurs au nickel, Wilke [2] dimérise ainsi l'éthylène et le propylène dès la température de -20°C . Plus récemment, Bogdanovic [3] a découvert une combinaison catalytique hautement réactive " $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBrP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3/\text{EtAlCl}_2/\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ " permettant d'accéder à des vitesses réactionnelles comparables à celles rencontrées en catalyse enzymatique.

La réaction de dimérisation des monooléfines par des complexes au cobalt a été abordée pour la première fois par Pu [4] par l'entremise des complexes $\text{CoH}_x\text{N}_2(\text{PPh}_3)_3$ ($x = 0, 1$). Nous en avons quant à nous [5] généralisé l'étude cinétique attenante amorcée par Speier [6]. Suite à cette dernière, il nous est alors apparu intéressant de réaliser le même type de travail à l'aide de système à base d'hydruure de cobalt bis(cyclooctadiène-1,5) (I).

Par étude RMN du proton, il a en outre été montré que l'on obtient un équilibre entre 3 formes tautomères (le complexe attendu Ia et les formes Ib et Ic) lorsqu'on le synthétise par réduction du tris(acétylacétonate) de cobalt par un hydruure de dialkylaluminium [7].



Otsuka [8] affirme par contre avoir obtenu un complexe cristallisé stable de formule $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{13})$, auquel il attribue la structure Ic, en traitant à 0°C dans le tétrahydrofurane un mélange constitué de chlorure de cobalt cyclooctadiène-1,5 et de pyridine par le sodium. Lehmkuhl [9], quant à lui, a réalisé une synthèse électrochimique du π -cyclooctényl-1,5 cyclooctadiène cobalt (Ic) par réduction cathodique du bis(acétylacétonate)cobalt, $\text{Co}(\text{Acac})_2$, en présence de cyclooctadiène-1,5.

Il ressort donc finalement que la structure du complexe $\text{HCo}(\text{COD})_2$ est très difficile à confirmer compte tenu des équilibres qui s'établissent entre les différentes formes.

Pour notre part, nous avons donc d'abord synthétisé et isolé le très instable hydruure de bis(cyclooctadiène-1,5) cobalt afin de le tester en catalyse de dimérisation des monooléfines; le propylène servant de substrat. Puis dans un deuxième temps, nous avons été rapidement conduits à préparer des formes actives par interaction du mélange "tris(acétylacétonate)cobalt/cyclooctadiène-1,5/triphénylphosphine/hydruure de diéthylaluminium" en présence d'alcène, suite aux difficultés d'élaboration et de conservation de $\text{HCo}(\text{COD})_2$.

Bien que dans ce cas, il nous ait été impossible de préciser avec certitude la structure de l'entité active engendrée, nous avons cependant constaté une augmentation importante de l'activité dimérisante par rapport à celle mesurée avec HCo(COD)_2 [10].

II. Partie expérimentale

II.1. Dimérisation du propylène par l'intermédiaire de HCo(COD)_2 [10]

II.1.1. Synthèse de HCo(COD)_2 . Toutes les opérations sont conduites sous atmosphère d'argon rigoureusement purifié et selon un mode opératoire voisin de celui préconisé par Wilke [7].

On prépare tout d'abord une solution de 150 ml de benzène contenant 1 mol de cobalt tris(acétylacétonate), $(\text{Co}(\text{Acac})_3)$ et 4 mol de cyclooctadiène-1,5 (COD). Après élimination du $\text{Co}(\text{Acac})_3$ non dissout par filtration, la solution est refroidie à -50°C ; on y ajoute alors 3 mol d'hydruure de diéthylaluminium (DEA) et on laisse revenir le milieu à température ambiante tout en maintenant l'agitation pendant 5 h. Le solide formé est filtré et recristallisé très lentement dans du pentane. On obtient ainsi des cristaux noirs et brillants, se décomposant instantanément au contact de l'air.

II.1.2. Dimérisation du propylène. Le complexe HCo(COD)_2 (1 mmol) mis en solution dans 10 ml de benzène est placé dans un réacteur de 100 ml de capacité, préalablement purgé à l'argon. L'ensemble est porté à -10°C et l'oléfine comprimée sous la pression de travail; on laisse ensuite le milieu réactionnel se réchauffer jusqu'à 25°C . Une fois la réaction terminée, on purge la bombe et on récupère son contenu afin d'effectuer le bilan et l'analyse des produits formés.

II.2. Dimérisation du propylène "in situ". Sous atmosphère inerte, on prépare dans l'autoclave une solution contenant 10^{-2} mol de $\text{Co}(\text{Acac})_3$, 4×10^{-2} mol de COD et 20 ml de C_6H_6 . On ajoute alors une faible quantité de propylène, l'hydruure de diéthylaluminium (3×10^{-2} mol) et une solution benzénique de triphénylphosphine (de 10^{-2} mol à 4×10^{-2} mol). On introduit enfin le propylène à la pression souhaitée; celle-ci étant maintenue constante pendant toute la durée de la réaction. Des prélèvements périodiques, analysés par CPV permettent de suivre l'évolution de la réaction. Au bout de 6 h, le propylène est évacué et on distille le liquide récupéré. La première fraction (60%) ($30-60^\circ\text{C}$) analysée par chromatographie en phase gazeuse à 25°C sur colonne capillaire de 100 m garnie de squalane est composée uniquement de dimères, les méthyl-pentènes formés étant identifiés par la méthode de Kovats [11], l'hexane servant d'étalon interne. La seconde (30%) ($90-160^\circ\text{C}$) est constituée de trimères (CPV: colonne de succinate de butanediol de 4 m; 140°C). Quant aux oligomères supérieurs (tétramères... polymères), leur teneur s'est toujours révélée être inférieure à 10%.

III. Resultats expérimentaux *

III.1. Dimérisation du propylène par HCo(COD)_2

III.1.1. Dimérisation. Au vu des résultats rassemblés sur la Fig. 1, on constate qu'indépendamment de la pression de travail choisie, les rendements en dimères sont

* Tous nos résultats sont exprimés par rapport à 1 mol de précurseur catalytique.

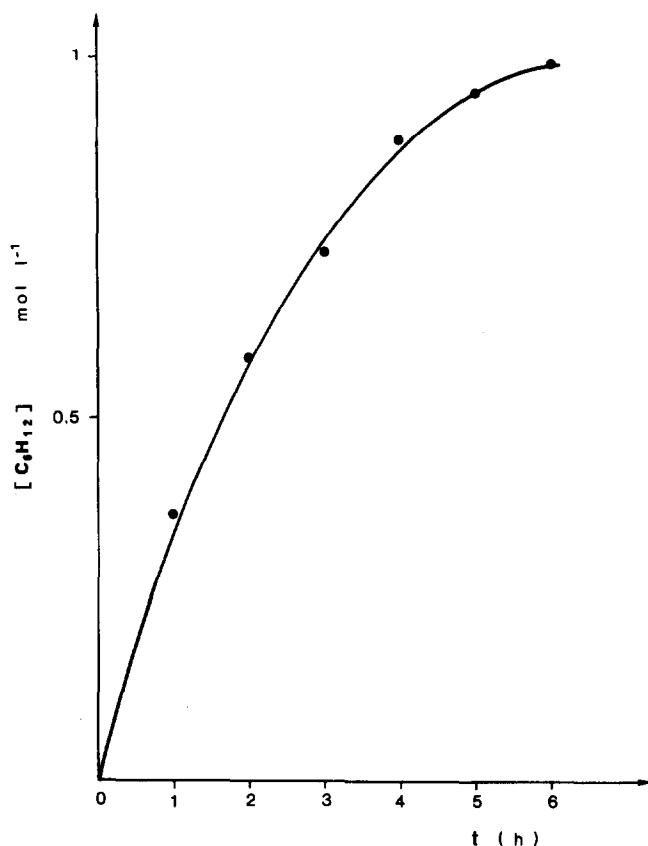


Fig. 1. Dimérisation du propylène catalysée par $\text{HCo}(\text{COD})_2$; $P(\text{C}_3\text{H}_6)$ 5 bar; T 25°C; $[\text{Co}]_0$ 0.1 mol l⁻¹.

faibles (de l'ordre de 1 mol par mol de précurseur catalytique). Ceci résulte probablement: de la trop grande instabilité du complexe; ce dernier se dégradant en effet très rapidement à -30°C, même sous argon, en cobalt métallique, et de l'existence en solution d'équilibres entre les formes Ia/Ib/Ic d'activités inégales.

III.1.2. Sélectivité. En ce qui concerne les dimères formés, tous produits primaires de la réaction: méthyl-2 pentène-1 (M_2P_1), *trans*-méthyl-4 pentène-2 [$\text{M}_4\text{P}_2(\text{t})$], diméthyl-2,3 butène-1 (DM_{23}B_1), leur évolution est représentée sur la Fig. 2. Leur formation peut s'expliquer par un mécanisme analogue à celui avancé lors de l'utilisation de l'hydruro(diazote) tris(triphénylphosphine) cobalt [5,6].

III.2. Dimérisation du propylène catalysée par " HCoL_x "

Au cours de ce travail, l'influence de la pression de propylène, des quantités de cyclooctadiène-1,5 et de triphénylphosphine, de la nature du réducteur et des ligands sur la vitesse de formation des dimères, a été examinée.

III.2.1. Influence de la pression de propylène. Nous avons ainsi fait varier la pression de propylène et constaté une réactivité maximale pour une pression de 3 bar. Au-delà de celle-ci on note l'apparition d'oligomères supérieurs en quantité importante (> 40%). Par la suite, cette pression a donc été retenue de préférence à toute autre.

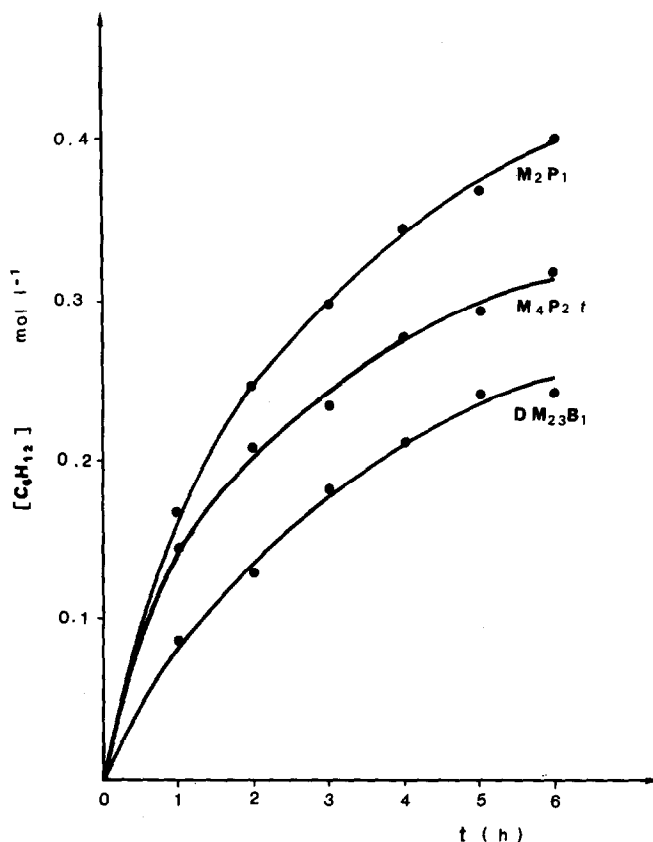
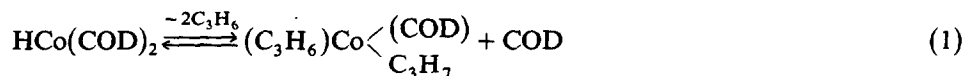


Fig. 2. Etude de la sélectivité (concentration en dimères); $[\text{Co}]_0$ 0.1 mol l^{-1} ; T 25°C ; $P(\text{C}_3\text{H}_6)$ 5 bar.

III.2.2. Influence du cyclooctadiène-1,5. La pression de travail étant donc fixée à 3 bar, nous avons repris la réaction dans les mêmes conditions ($[\text{Co}]_0$ 0.15 mol l^{-1} ; T 25°C) mais en l'absence ou en défaut de COD-1,5. La réduction du cobalt acétylacétonate s'opère alors normalement avec apparition rapide d'un dépôt métallique sur les parois du réacteur; l'analyse CPV effectuée sur le milieu réactionnel n'indiquant alors la présence d'aucun oligomère du propylène. Le cyclooctadiène-1,5 se révèle donc être un coordiant nécessaire pour assurer la stabilisation du cobalt réduit, l'équilibre de l'éq. 1 pouvant alors avoir lieu.



III.2.3. Influence de la triphénylphosphine. **III.2.3.1. Formation des dimères.** Nous avons étudié l'évolution de la teneur en dimères en fonction du rapport $x = [\text{PPh}_3]/[\text{Co}]_0$ ($1 \leq x \leq 4$). Les résultats rassemblés sur la Fig. 3 permettent de constater: une variation linéaire de la concentration en dimères totaux après 2 h de réaction ainsi qu'une activité dimérisante maximum (60% des oligomères) pour le rapport $[\text{PPh}_3]/[\text{Co}]_0 = 3$.

III.2.3.2. Sélectivité. Cette étude a toujours été abordée sous pression constante d'oléfine ($P(\text{C}_3\text{H}_6)$ 3 bar) en faisant varier le temps de réaction entre 1 et 6 h.

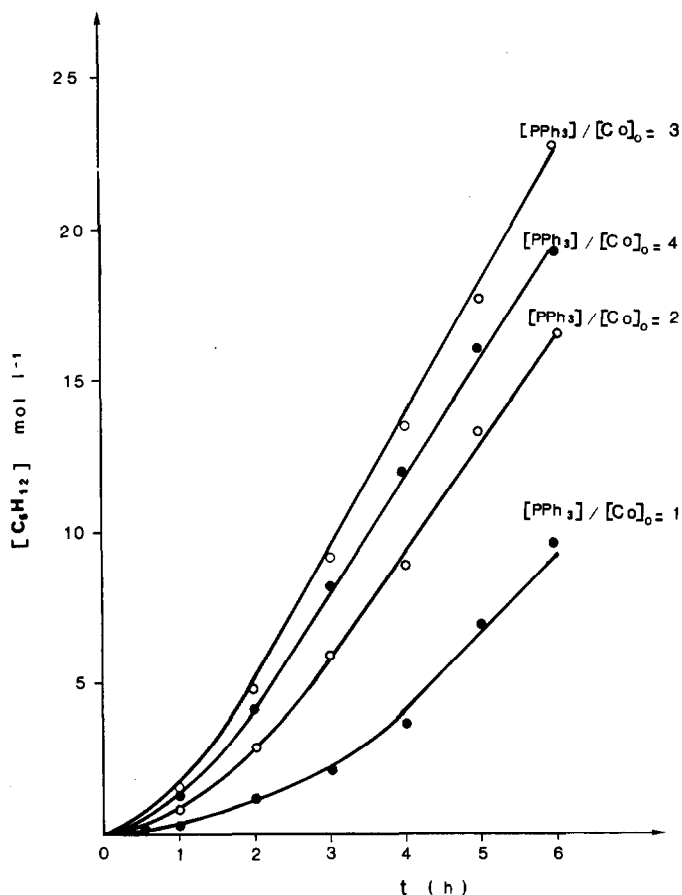


Fig. 3. Formation des dimères totaux: influence du rapport x . $[Co]_0$ 0.15 mol l⁻¹; T 25°C; P 3 bar.

Quelle que soit la valeur de x ($1 \leq x \leq 4$), les dimères suivants: $M_2P_1 \gg M_4P_1 \approx M_4P_2(t) > M_4P_2(c)$ se forment et l'examen de ces résultats montre que leur proportion croît linéairement avec le temps. Le méthyl-2 pentène-1 étant dans tous les cas le dimère largement majoritaire (Fig. 4) puisqu'il représente 51% des produits formés et 85% des dimères.

III.2.4. Influence de la nature du réducteur. Afin de préciser le processus réactionnel, nous avons utilisé successivement comme agent réducteur: $LiAlH_4$, R_3Al ($R = Me, i-Bu$), $HAL(Octyl)_2$. Seul $HAL(Octyl)_2$, utilisé dans les mêmes conditions que $HAL(Et)_2$, donne lieu à des résultats comparables. Le réducteur doit donc être impérativement de type hydruure; le groupement alkyl quant à lui pouvant être apparemment de nature quelconque.

III.2.5. Influence de la nature du ligand L . Après avoir optimisé les conditions opératoires (T 25°C, $P(C_3H_6)$ 3 bar (constante); $[Co]_0$ 0.15 mol l⁻¹; $x = [L]/[Co]_0 = 3$) nous avons finalement étudié l'influence de la nature des ligands et abordé une étude comparative à partir de diphenylphosphines, thio- et aminophosphines. L'examen du Tableau 1 permet de constater que les valeurs du rapport $n = [dimères]_L/[dimères]_{ref}$ des concentrations en dimères formés en présence de L et

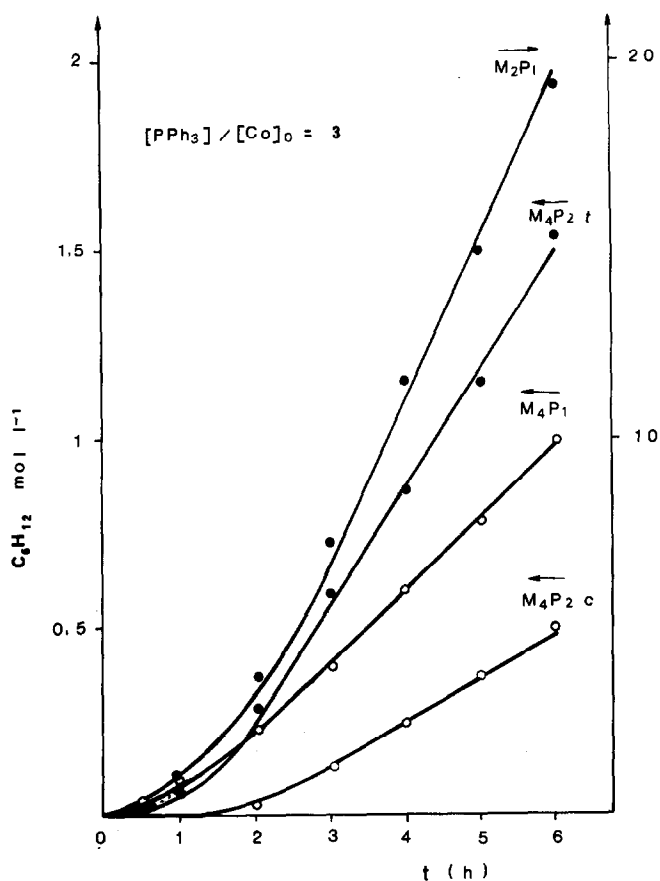


Fig. 4. Etude de la sélectivité. Concentration en dimères. $[Co]_0$ $0.15\ mol\ l^{-1}$; T $25^\circ C$; P 3 bar; $x = 3$.

PPh_3 , choisie pour référence, varient selon le type de ligand L employé.

Grâce aux travaux de Tolman [12] une échelle de basicité des coordinats phosphorés a pu être établie par la mesure en spectroscopie infrarouge du vibrateur "CO" des complexes $Ni(CO)_3L$. Si l'on s'en réfère, on constate que l'activité dimérisante maximale correspond à l'emploi de chélates L ayant un caractère légèrement plus basique que celui de la triphénylphosphine.

Si l'on fait de plus appel à la notion d'encombrement stérique des ligands évalué par la mesure de l'angle de cône minimal θ dû à la présence des substituants sur l'atome de phosphore [13,14], nos résultats indiquent là encore que les meilleurs coordinats ("piperidino, pyrrolidino et morpholinodiphénylphosphine") ont des valeurs de θ proches de celle de la triphénylphosphine.

En ce qui concerne la sélectivité, une étude comparative permet d'affirmer que quelle que soit la nature de L le méthyl-2 pentène-1 est à nouveau l'oléfine la plus abondante.

TABLEAU 1

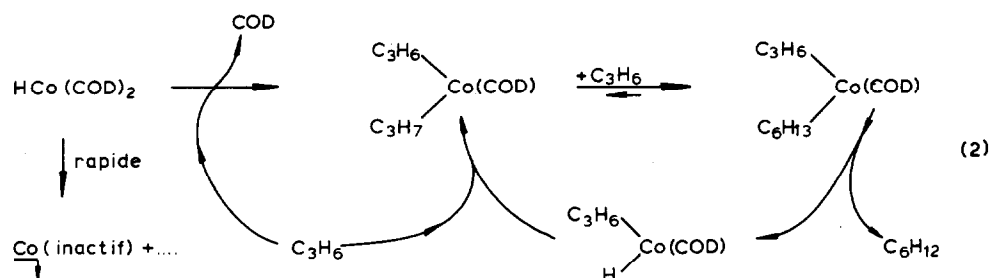
INFLUENCE DE LA NATURE DU LIGAND L SUR LA QUANTITÉ DE DIMÈRES FORMÉS

Conditions expérimentales: T 25°C, $P(C_3H_6)$ 3 bar, $[L]/[Co]_0$ 3, $[Co]_0$ 0.15 mol l⁻¹, t 6 h.

Coordinat L	$\nu(CO)(cm^{-1})$	$\theta(^{\circ})$	$r = [dimères]_L/[dimères]_{ref}$
$Ph_2PSC_2H_5$	2071	130	0
Ph_2PSPPh	2075	135	0
$(n-C_4H_9)_3P$	2060.3	134	0
Cy_3P	2056.4	179	0
$Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$	—	—	0
$Ph_2PN \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} NPh_2$	—	—	0
$Ph_2PN \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown Ph \end{array}$	2068.2	155	0
$Ph_2PN \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	2067.3	157	0.5
$Ph_2PN \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{cyclohexyl}$	2067	147	1
$Ph_2PN \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{cyclobutyl}$	2065.6	144	1.36
$Ph_2PN \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{cyclohexyl-O}$	2065	146	2

IV. Discussion des résultats

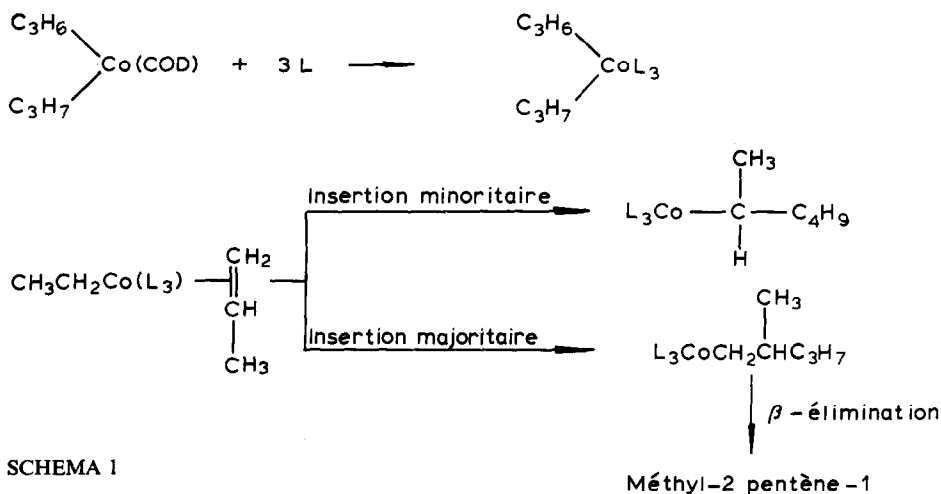
Les résultats de la Fig. 1 traduisent une faible activité catalytique du complexe $HCo(COD)_2$ (1 mol de dimère par mol de complexe). Celui-ci, compte tenu de sa très grande instabilité, se décompose probablement en métal avant que les équilibres de l'éq. 2 ne puissent s'établir.



Nous observons par contre une modification notable de la réactivité ($\times 30$) et de la sélectivité en créant une espèce catalytique "in situ" plus stable que celle issue de HCo(COD)_2 , par interaction de l'oléfine, du COD, du Co(acac)_3 , de l'hydruure d'alkylaluminium et du coordinat L ($\text{L} = \text{PPh}_3$).

L'influence des différents facteurs et en particulier celle du rapport $x = [\text{PPh}_3]/[\text{Co}]_0$ montre que les conditions optimales de dimérisation correspondent à $x = 3$ (Fig. 3); la formation du méthyl-2 pentène-1 (Fig. 4) est dans ce cas particulièrement favorisée (85% des dimères totaux correspondant à 51% des oligomères recensés) suite à la probable existence d'une forme catalytique peu isomérisante puisque nous avons constaté qu'aucune des oléfines en C_6 formées ne subissait de transposition notable en présence de notre système catalytique. Il n'est donc pas interdit de penser que l'espèce catalytique puisse être le même nature que celle rencontrée lors des réactions de dimérisation du propylène catalysée par $\text{CoHN}_2(\text{PPh}_3)_3$ [5,6], d'autant qu'en l'absence d'azote cette dernière n'isomérisait que très lentement les oléfines. Ainsi le méthyl-4 pentène-1 pourtant facilement isomérisable en méthyl-2 pentène-1, thermodynamiquement plus favorisé à 25°C , ne se transpose pas.

L'entité active est donc probablement du type $\text{L}_3\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_6)$ qui conduit par une suite de réactions classiques (association, insertion, β -élimination...) au Schéma réactionnel 1 [5,6].



V. Conclusion

En présence de cyclooctadiène-1,5, la combinaison " $\text{Co(acac)}_3/\text{HAIR}_2/x\text{L}$ " donne naissance à des espèces du type " $\text{HCoL}_x(\text{S})_n$ ", plus actives que le précurseur catalytique HCo(COD-1,5)_2 , capables d'oligomériser le propylène. A 25°C , sous faible pression d'alcène (3 bar) et pour des valeurs de $x = [\text{L}]/[\text{Co}]_0 = 3$ la teneur en dimères se révèle être égale à 60%; l'oléfine la plus abondante étant le méthyl-2 pentène-1. Les meilleurs résultats ont été obtenus par emploi de la diphenylmorpholinophosphine dont les propriétés stériques et électroniques sont par ailleurs assez voisines de celles de la triphénylphosphine. Avec le propylène nous avons

néanmoins constaté que l'emploi de ce chélate L conduisait à une meilleure activité dimérisante ($\times 2$) que celle mesurée avec PPh_3 .

Bibliographie

- 1 Advances in Organometallic Chemistry (Catalysis and Organic Synthesis), 17 (1979) 128.
- 2 (a) G. Wilke, US Pat. 3379706, 1963, Studiengesellschaft Kohle; (b) B. Bogdanovic et G. Wilke, Brennst. Chem., 49 (1968) 323.
- 3 B. Bogdanovic, B. Spliethoff et G. Wilke, Angew. Chem., 19 (1980) 8, 622.
- 4 L.S. Pu, A. Yamamoto et S. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 7172.
- 5 F. Petit, C. Arzouyan, G. Peiffer et E. Gaydou, J. Organometal. Chem., 202 (1980) 319.
- 6 G. Speier, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 109.
- 7 (a) G. Wilke, Proc. of 10th Internat. Conf. Coord. Chem., Tokyo, 1967; Chem and Ind. (Japan), 20 (1967) 1308; (b) H. Bönemann, Angew. Chem. Internat. Ed., 12 (1973) 964.
- 8 S. Otsuka et M. Rossi, J. Chem. Soc. A, (1968) 2630.
- 9 H. Lehmkuhl, W. Leuchte et E. Janssen, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 407.
- 10 E. Wimmer, Thèse de 3ème cycle, Marseille, 1979.
- 11 E. Kovats, Helv. Chim. Acta, 41 (1958) 1915.
- 12 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2953.
- 13 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2956.
- 14 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 315.