

## LE COMPLEXE $[(\text{PtCl}_2(\text{triméthyl-2,4,6-pyridine}))_2]$ CATALYSEUR HOMOGENE D'HYDROGENATION ET D'HYDROSILYLATION D'OLEFINES ET D'ALDEHYDES ET CETONES $\alpha,\beta$ -INSATURES

R. RUMIN

*Laboratoire de Photochimie, Electrochimie et Chimie Moléculaires de l'Université de Bretagne Occidentale, Associé au CNRS (LA 322), 6, Avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cedex (France)*

(Reçu le 4 novembre 1982)

### Summary

The chloro-bridged platinum(II) complex dichlorobis(2,4,6-trimethylpyridine)-platinum was found to be an active catalyst for homogeneous hydrogenation and hydrosilylation of olefins and  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones at room temperature and under atmospheric pressure. Hydrosilylation of terminal olefins can be achieved with dimethylphenylsilane and a catalyst/reactant ratio of  $10^{-6}/1$ . This complex is the first example of a platinum(II) compound containing pyridine ligands having good catalytic activity possibilities.

### Résumé

Le complexe diplatinique à ponts chlore  $[(\text{PtCl}_2(\text{triméthyl-2,4,6-pyridine}))_2]$  s'avère être un très bon catalyseur homogène d'hydrogénation et d'hydrosilylation d'oléfines et d'aldéhydes et cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés, à température ambiante sous pression atmosphérique. Des oléfines à double liaison terminale peuvent être hydrosilylées quantitativement en présence de diméthylphénylsilane en utilisant un rapport catalyseur/réactif de  $10^{-6}$ . A notre connaissance, il s'agit du premier complexe du platine(II) porteur de ligands pyridiniques qui possède une bonne activité catalytique.

### Introduction

Les complexes des métaux de transition, particulièrement ceux du Groupe VIII ont été très abondamment employés comme catalyseurs d'hydrogénation et d'hydrosilylation d'oléfines en milieu homogène [1–3]. L'hydrogénation par des complexes du platine(II) doit généralement être effectuée en présence d'un cocatalyseur ( $\text{SnCl}_2$ ) [4], afin d'opérer dans des conditions plus douces. Récemment, un hydrure de platine(II),  $[\text{HPt}(\text{NO}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ , a été utilisé sans cocatalyseur, dans du méthanol

à 60°C sous 40 atmosphères [5]. Le catalyseur d'hydrosilylation le plus couramment utilisé est l'acide hexachloroplatinique [3]. Il présente l'avantage de réagir à des concentrations de l'ordre de  $10^{-5}$  mole par mole de réactif, mais il n'est pas soluble dans les solvants hydrocarbonés. En outre, il faut souvent chauffer le mélange réactionnel pour obtenir une addition quantitative, et il y a une période d'induction durant laquelle le platine(IV) serait réduit en platine(II). Récemment, Stone et collaborateurs [6,7] ont décrit des complexes diplatiniques du type  $[(Pt(SiR_3)(\mu-H)(PR'_3))_2]$  possédant une meilleure activité. Il n'existe pas à notre connaissance d'exemples de complexes du platine(II) porteurs de ligands pyridiniques qui aient une bonne activité catalytique. D'après Davies et Hartley [8] ceci serait dû au fait que ce ligand fortement coordonné stabilise les complexes à un degré d'oxydation supérieur ( $Pt^{IV}$ ) et rend donc difficile l'élimination réductrice qui conditionne le déroulement du cycle catalytique.

La grande réactivité des dimères aminés du type  $[(PtCl_2(pyridine))_2]$ , due à la facilité de rupture des ponts chlore [9] et à la forte stabilité des intermédiaires réactionnels du type  $[PtCl_2(pyridine)(solvant)]$  [10], nous a incité à tester leur activité catalytique en milieu homogène, ces composés étant de plus bien solubles, stables à l'air et d'un accès facile [11].

## Résultats et discussion

### 1. Hydrogénation d'oléfines

Les hydrogénations sont réalisées en tube de Schlenk, à température ambiante et pression atmosphérique, les dosages sont effectués soit par RMN, soit par CPV.

#### Styrène

Le styrène est hydrogéné quantitativement en éthylbenzène. La réaction s'effectue en l'absence ou en présence de solvant (benzène, acétone, chlorure de méthylène, méthanol), avec un nombre de cycles catalytiques d'environ 270 par heure, le solvant ayant peu d'influence sur la vitesse d'hydrogénation. A titre de comparaison, le complexe *trans*- $[PtH(NO_3)(PEt_3)_2]$  [5] permet de réaliser 460 cycles en 4 h dans du méthanol à 60°C sous 40 atmosphères d'hydrogène.

TABLEAU 1

HYDROGÉNATION DES HEXÈNES ( $5 \times 10^{-4}$  mole) CATALYSÉE PAR  $[(PtCl_2 py-2,4,6)_2]$  ( $2 \times 10^{-6}$  mole) (py-2,4,6 = triméthyl-2,4,6 pyridine) DANS  $CH_2Cl_2$  ( $3\text{ cm}^3$ ) PENDANT 4 h, LE DOSAGE S'EFFECTUANT PAR CPV (colonnes de PPG à 30% et de carbonate de propylène à 20%)

Oléfine de départ	Produits (%)					
	Hexane	Hexène-1	Z-Hexène-2	E-Hexène-2	Z-Hexène-3	E-Hexène-3
Hexène-1	30	70	-	-	-	-
Z-Hexène-2	22	traces	76	2	-	-
E-Hexène-2	18	traces	traces	82	-	-
Z-Hexène-3	13	-	1.5	-	84	1
E-Hexène-3	11	-	-	1.5	-	87

### Pentènes et hexènes

Les oléfines à double liaison terminale (pentène-1, hexène-1) sont hydrogénées plus rapidement que celles à double liaison interne, et les isomères *Z* sont plus réactifs que les isomères *E*. Il y a peu d'isomérisation lors de l'hydrogénation, et elle a lieu essentiellement dans le sens  $Z \rightarrow E$  (Tableau 1).

### Hexadiène-1,5

Les résultats obtenus lors d'une hydrogénation durant 13 h dans les mêmes conditions que pour les hexènes sont les suivants (dosage par CPV): 35% d'hexane; 31.5% d'hexène-1; 1% de *E*-hexène-2; 0.5% de *Z*-hexène-2 et 13% d'hexadiène-1,5 restant. On n'observe pas d'hexènes-3 et les pourcentages d'isomérisation en hexènes-2 sont faibles.

### Pentadiènes-1,3

On observe la formation de tous les isomères du pentène, qui proviennent de

TABLEAU 2

HYDROGÉNATION DES PENTADIÈNES-1,3 ( $5 \times 10^{-4}$  mole) CATALYSÉE PAR  $[(PtCl_2, py-2,4,6)_2]$  ( $2 \times 10^{-6}$  mole) DANS  $CH_2Cl_2$  ( $3 \text{ cm}^3$ ) PENDANT 5 h (Dosage effectué par CPV)

Diène de Départ	Produits					
	Z-Pentadiène-1,3	E-Pentadiène-1,3	Pentane	Pentène-1	Z-Pentène-2	E-Pentène-2
Z-Pentadiène-1,3	67	—	12.5	7	8.5	5
E-Pentadiène-1,3	—	70	10	6.5	2.5	11

l'hydrogénation partielle du diène, étant donné que le pentène-1 ne s'isomérisé pas lors de l'hydrogénation. Il se forme davantage de pentènes-2 que de pentène-1, ce qui correspond à une hydrogénation plus rapide de la double liaison la moins substituée du pentadiène mais aussi probablement à la participation d'une hydrogénation en 1,4 du diène conjugué.

Les complexes  $[PtCl_2(oléfine)(pyridine)]$  ne catalysent pas directement l'hydrogénation, mais ils peuvent engendrer par irradiation le dimère  $[(PtCl_2(pyridine))_2]$  [11] qui permet alors d'effectuer la réaction en l'absence de lumière.

### 2. Hydrosilylation

Les hydrosilylations ont été réalisées à température ordinaire et pression atmosphérique sous atmosphère inerte, en catalysant essentiellement par le complexe  $[(PtCl_2, py-2,4,6)_2]$ , soit sans solvant, soit dans le chlorure de méthylène (les résultats étant comparables dans les deux cas), en utilisant plusieurs silanes ( $Et_3SiH$ ,  $Me_2PhSiH$ ,  $Me_2Ph_2SiH$  et  $Me_2ClSiH$ ).

### Hydrosilylation d'oléfines

Les oléfines principalement étudiées sont le styrène et l'hexène-1. Dans tous les cas, la réaction démarre sans période d'induction et elle peut atteindre un rendement quantitatif en composé hydrosilylé. Les principaux résultats sont consignés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

HYDROSILYLATION D'OLÉFINES CATALYSÉE PAR  $[(PtCl_2py-2,4,6)_2]$ 

Oléfine ( $10^{-2}$ mole)	Silane ( $10^{-2}$ mole)	Rapport catalyseur/ réactif	Durée de la réaction (h)	Produit obtenu	Rende- ment (%) <sup>a</sup>
Styrène	$Me_2ClSiH$	$10^{-4}$	1,5	{ $PhCH_2CH_2SiMe_2Cl$ } { $PhCH(SiMe_2Cl)Me$ }	85% 100
Styrène	$Me_2ClSiH$	$2,5 \times 10^{-5}$	24		15% 70
Styrène	$Ph_2MeSiH$	$10^{-4}$	1	$PhCH_2CH_2SiMePh_2$	100
Styrène	$Ph_2MeSiH$	$10^{-5}$	1,5	$PhCH_2CH_2SiMePh_2$	30
Styrène	$PhMe_2SiH$	$10^{-6}$	2	$PhCH_2CH_2SiMe_2Ph$	85
Styrène	$Et_3SiH$	$2 \times 10^{-5}$	6	$PhCH_2CH_2SiEt_3$	30
Hexène-1	$Me_2ClSiH$	$10^{-4}$	2,5	$C_6H_{13}SiMe_2Cl$	90
Hexène-1	$Ph_2MeSiH$	$10^{-4}$	3	$C_6H_{13}SiMePh_2$	90
Hexène-1	$PhMe_2SiH$	$10^{-6}$	1,5	$C_6H_{13}SiMe_2Ph$	95
Hexène-1	$Et_3SiH$	$2 \times 10^{-5}$	3	$C_6H_{13}SiEt_3$	40

<sup>a</sup> Rendement en produit brut, le dosage s'effectuant par RMN.

La réaction est régiospécifique (obtention du composé hydrosilylé en  $\beta$ ), sauf dans le cas du styrène et du chlorodiméthylsilane où il se forme environ 15% du produit d'addition en  $\alpha$ . Avec l'hexène-1, on observe la formation en faibles quantités (de l'ordre de 5 à 10%) d'hexènes isomères, qui sont nettement moins réactifs, ainsi que de traces d'hexane. Qualitativement, l'ordre de réactivité des silanes étudiés est le suivant:  $PhMe_2SiH > Ph_2MeSiH \geq Me_2ClSiH > Et_3SiH$ . Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par Stone et collaborateurs avec les complexes  $[(Pt(SiR_3)(\mu-H)(PR'_3)_2)]$  [6].

#### Hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones $\alpha,\beta$ -insaturés

L'hydrosilylation commence sans période d'induction et peut-être rendue quantitative. Les principaux résultats sont consignés dans le Tableau 4.

On observe toujours une hydrosilylation en 1,4. Les composés obtenus sont facilement hydrolysables et conduisent aux aldéhydes et cétones saturés correspondants. Qualitativement, l'ordre de réactivité des silanes est le suivant:  $Et_3SiH > PhMe_2SiH > Ph_2MeSiH \geq ClMe_2SiH$ , il est sensiblement différent de celui observé pour les oléfines et également de celui obtenu avec les complexes  $[(Pt(SiR_3)(\mu-H)(PR'_3)_2)]$  [7].

#### Conclusion

Ces résultats font apparaître que le complexe diplatinique à ponts chlore  $[(PtCl_2(triméthyl-2,4,6\text{ pyridine}))_2]$  est un très bon catalyseur d'hydrogénation et d'hydrosilylation, dans des conditions très douces. Ce composé présente en outre les avantages d'être facile d'accès, stable à l'air et soluble dans la plupart des solvants organiques. A notre connaissance, il s'agit du premier complexe du platine(II) porteur de ligands pyridiniques qui possède une bonne activité catalytique.

TABLEAU 4

HYDROSILYLATION D'ALDÉHYDES ET CÉTONES  $\alpha,\beta$ -INSATURÉS CATALYSÉE PAR  $[(PtCl_2py-2,4,6)_2]$ 

Composé $\alpha,\beta$ -insaturé ( $10^{-2}$ mole)	Silane ( $10^{-2}$ mole)	Rapport catalyseur/ réactif	Durée de la réaction (h)	Produit obtenu <sup>a</sup>	Rendement (%) <sup>b</sup>
Pentène-3 one-2	Ph <sub>2</sub> MeSiH	$10^{-4}$	18	EtCH=C(OSiMePh <sub>2</sub> )Me	30
Pentène-3 one-2	PhMe <sub>2</sub> SiH	$10^{-4}$	5	EtCH=C(OSiMe <sub>2</sub> Ph)Me	100
Pentène-3 one-2	Et <sub>3</sub> SiH	$10^{-4}$	1	EtCH=C(OSiEt <sub>3</sub> )Me	100
Benzylidène acétone	ClMe <sub>2</sub> SiH	$10^{-4}$	68	PhCH <sub>2</sub> CH=C(OSiMe <sub>2</sub> Cl)Me	75
Benzylidène acétone	Ph <sub>2</sub> MeSiH	$10^{-4}$	90	PhCH <sub>2</sub> CH=C(OSiMePh <sub>2</sub> )Me	15
Benzylidène acétone	PhMe <sub>2</sub> SiH	$10^{-4}$	6	PhCH <sub>2</sub> CH=C(OSiMe <sub>2</sub> Ph)Me	65
Benzylidène acétone	Et <sub>3</sub> SiH	$2 \times 10^{-4}$	1	PhCH <sub>2</sub> CH=C(OSiEt <sub>3</sub> )Me	75
Aldéhyde cinnamique	ClMe <sub>2</sub> SiH	$10^{-4}$	68	PhCH <sub>2</sub> CH=CH(OSiMe <sub>2</sub> Cl)	100
Aldéhyde cinnamique	Ph <sub>2</sub> MeSiH	$2 \times 10^{-4}$	23	PhCH <sub>2</sub> CH=CH(OSiMePh <sub>2</sub> )	100
Aldéhyde cinnamique	PhMe <sub>2</sub> SiH	$10^{-4}$	3,5	PhCH <sub>2</sub> CH=CH(OSiMe <sub>2</sub> Ph)	95
Aldéhyde cinnamique	Et <sub>3</sub> SiH	$10^{-4}$	2	PhCH <sub>2</sub> CH=CH(OSiEt <sub>3</sub> )	85

<sup>a</sup> Ces composés dont la plupart ont déjà été décrits [7] sont obtenus sous forme d'un mélange d'isomères Z - E avec généralement une légère prédominance de l'isomère Z.

<sup>b</sup> Rendement en produit brut, le dosage s'effectuant par R.M.N.

**Bibliographie**

- 1 B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New-York, 1973.
- 2 B.R. James, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 319.
- 3 J.L. Speier, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 407.
- 4 U. Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic Press, Londres et New-York, 1974.
- 5 H.C. Clark, C. Billard et C.S. Wong, *J. Organometal. Chem.*, 173 (1979) 341.
- 6 M. Green, J.L. Spencer, F.G.A. Stone et C.A. Tsipis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1519 et 1525.
- 7 A.P. Barlow, N.M. Boag et F.G.A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 39.
- 8 J.A. Davies et F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 79.
- 9 P. Courtot, R. Rumin, A. Peron et J.P. Girault, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 343.
- 10 J. Auffret, P. Courtot, R. Pichon, R. Rumin et J.Y. Salaun, *Communication présentée au IXe symposium IUPAC de Photochimie*, Pau, 1982.
- 11 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 357.