

*Journal of Organometallic Chemistry*, 71 (1974) 197–205  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ACTIVATION CATALYTIQUE DES REACTIFS DE GRIGNARD PAR DES COMPLEXES DU NICKEL EN SERIE ORGANOSILICIEE

### IV. MECANISME

E. COLOMER, R.J.P. CORRIU et B. MEUNIER

*Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 82, Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060-Montpellier-Cedex (France)*

(Reçu le 5 novembre 1973)

#### Summary

The substitution and reduction mechanisms of organosilanes by Grignard reagents in the presence of nickel complexes have been studied.

Mechanisms are proposed. In both cases they invoke formation of a  $Ni^0$  complex. Substitution occurs by oxidative addition of the silane to the metal. On the other hand reduction takes place by direct attack of a nickel hydride on the alkoxy silane.

#### Résumé

Le mécanisme de la substitution et de la réduction des organosilanes par les réactifs de Grignard en présence de complexes de nickel est étudié.

Des mécanismes sont proposés. Dans les deux cas ils impliquent la formation d'un complexe du  $Ni^0$ . La substitution s'effectue avec addition oxydante du silane sur le métal. Par contre la réduction correspond à l'attaque directe d'un hydrure de nickel sur l'alkoxy silane.

---

#### Introduction

Dans la chimie des organosilanes, seules trois méthodes générales sont connues pour la formation de liaisons silicium—carbone: il s'agit de l'action des organométalliques sur les silanes fonctionnels [1]; de l'hydrosilylation [2] et de la méthode récemment décrite par Calas et coll. [3].

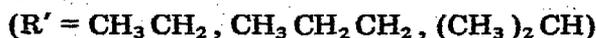
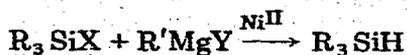
Bien que Gilman et Zuech [4] aient montré que le bromure de phénylmagnésium réagit avec le diphenylsilane, il est bien connu que les réactifs de Grignard sont inertes vis-à-vis des trialkylsilanes  $R_3SiH$ .

En utilisant l'activation des réactifs de Grignard par les complexes du Ni<sup>II</sup> [5], nous avons pu effectuer [6] la substitution de la liaison Si—H par des réactifs de Grignard ne comportant pas d'hydrogène mobile sur le carbone β.



Ces réactions fournissent une méthode commode et très douce pour la préparation de silanes. Elle évite l'utilisation d'halogénosilanes, optiquement instables, ou d'organolithiens, souvent difficiles à préparer.

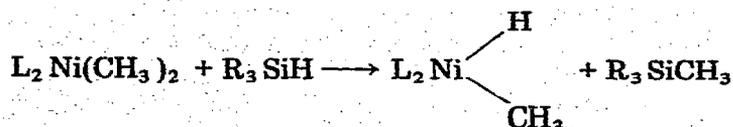
Les magnésiens saturés comportant au moins un hydrogène sur le carbone β donnent de l'échange avec les deutérosilanes, ce qui met en évidence leurs propriétés réductrices. Ainsi, une nouvelle méthode de réduction des silanes fonctionnels R<sub>3</sub>SiX (X = OCH<sub>3</sub>, Cl, F) a pu être mise au point [7].



Il nous est apparu intéressant d'étudier le mécanisme de ces réactions, ou tout au moins d'essayer de comprendre la nature des étapes essentielles de la réaction.

### Résultats expérimentaux et discussion

Il est connu que les organomagnésiens réagissent sur les liaisons nickel—halogène des complexes du nickel pour fournir des complexes possédant des liaisons Ni—R. Certains de ces composés ont pu être isolés [8, 9]. A priori on pourrait penser que les catalyseurs, par exemple L<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>, agissent en fournissant tout d'abord des organonickels du type L<sub>2</sub>NiR<sub>2</sub>, ceux-ci étant ensuite susceptibles de réagir directement sur les silanes.



Ces diorganonickels ne sont pas isolables, sauf dans le cas où L<sub>2</sub> = bipyridyl. Par contre les monoorganonickels sont d'un accès facile à partir de π-Cp(PPh<sub>3</sub>)NiCl [10] (π-Cp = π-cyclopentadiényle).

Nous avons donc préparé les composés suivants: π-Cp(PPh<sub>3</sub>)NiCH<sub>3</sub> [9], π-CpNi-π-Allyle [11], π-Cp(PPh<sub>3</sub>)NiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> [9] et [P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ni(H)Cl [12]. Nous avons observé que le complexe π-allylique et le complexe Ni—CH<sub>3</sub> étaient incapables de substituer Ph<sub>3</sub>SiH quelque soit le solvant utilisé (éther, THF, DME) soit à température ambiante, soit à reflux. Nous avons montré aussi que π-Cp(PPh<sub>3</sub>)NiCH<sub>3</sub> ne réagissait pas sur Ph<sub>3</sub>SiF. Seul Ph<sub>3</sub>SiCl à reflux du THF donne, après 48 h des traces de Ph<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>. De la même manière ni π-Cp(PPh<sub>3</sub>)NiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ni [P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ni(H)Cl ne sont aptes à réduire Ph<sub>3</sub>SiOMe, Ph<sub>3</sub>SiCl ou Ph<sub>3</sub>SiF dans les mêmes conditions expérimentales.

TABLEAU 1



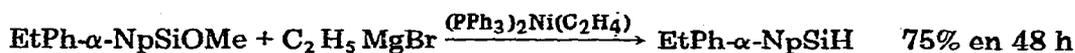
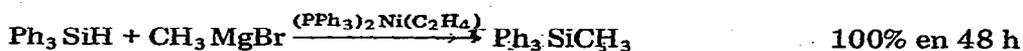
Catalyseur	Substitution (%) en 48 h.
$(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$	100
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$	55
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCH}_3$	53
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiC}_2\text{H}_5$	0

On pourrait penser que cette inertie est due au fait que les composés à ligand cyclopentadiényle possèdent 18 électrons et sont trop stables pour réagir. Il n'en est rien puisque ces mêmes complexes sont susceptibles de catalyser les réactions de substitution et de réduction (cf. Tableaux 1 et 2). Il faut toutefois noter une exception:  $\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCH}_2\text{CH}_3$  ne catalyse pas la substitution par  $\text{CH}_3\text{MgX}$ . Nous reviendrons plus loin sur l'explication de cette anomalie apparente.

D'après ces résultats nous voyons bien que les organonickels sont impliqués dans le processus, mais que leur mode d'action n'est pas une simple réaction de substitution sur l'atome de silicium.

Felkin et coll. [13] ont proposé un mécanisme avec formation d'un complexe du nickel au degré d'oxydation 0 pour rendre compte de l'action catalytique des complexes du nickel dans l'addition des réactifs de Grignard aux alcools allyliques. Kumada et coll. [14] envisagent aussi un tel type d'intermédiaire pour l'hydrolylation d'oléfines.

Nous avons préparé le complexe  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$  [15] et confirmé son activité catalytique pour la substitution et la réduction d'organosilanes.



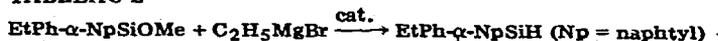
(Np = naphthyl)

Ces résultats donnent à penser que les complexes du  $\text{Ni}^0$  sont effectivement des intermédiaires dans le cycle catalytique.

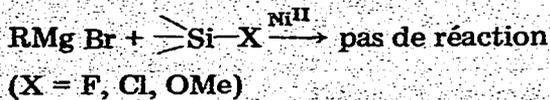
Il convient de rappeler deux faits expérimentaux de grande importance dans la compréhension du mécanisme:

(1) Les Grignards saturés non-réducteurs ne réagissent pas sur les liaisons  $\text{Si-X}$  dans l'éther à  $20^\circ$ :

TABLEAU 2



Catalyseur	Réduction (%) en 48 h
$(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$	75
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$	90
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiC}_2\text{H}_5$	90
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCH}_3$	89
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{NiCl}_2$	100
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Ni}(\text{H})\text{Cl}$	93



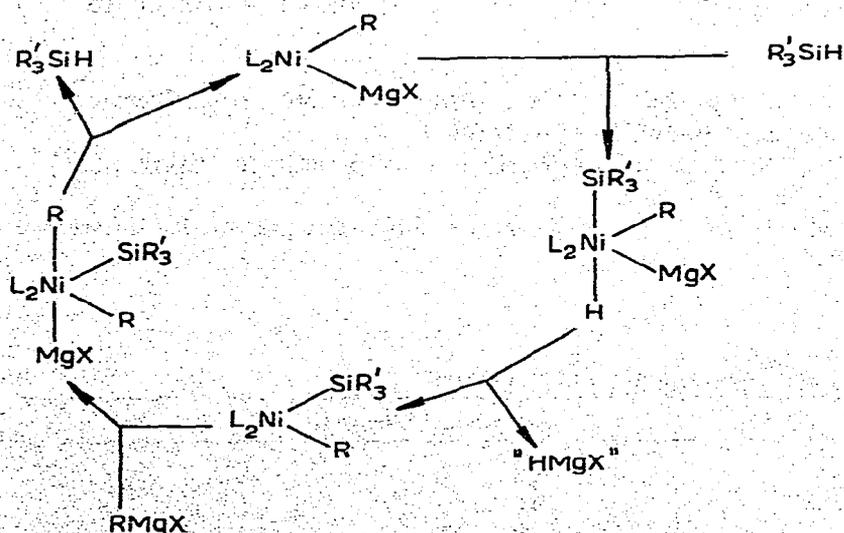
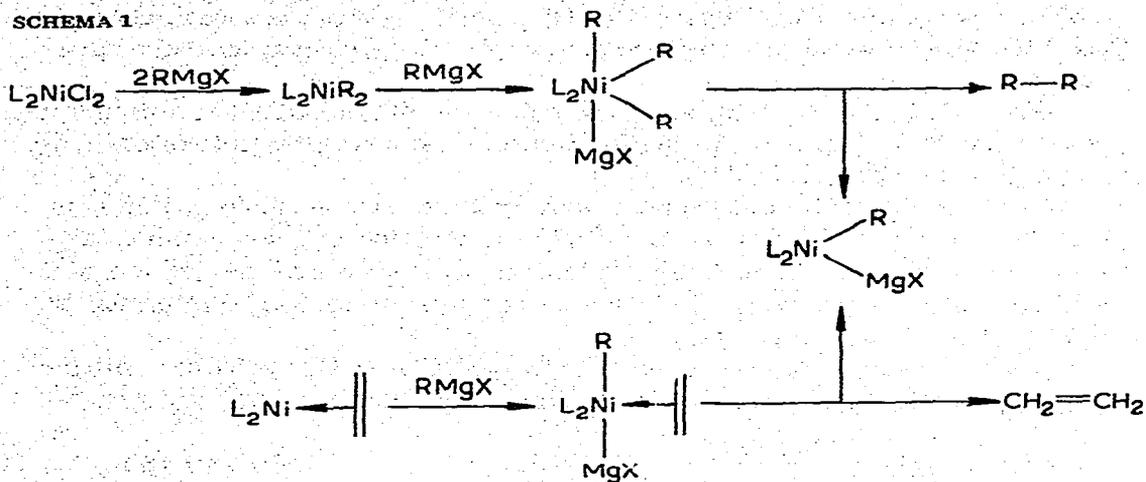
Ceci montre l'importance de l'insertion du métal dans la liaison Si-H.

(2) On peut observer une réaction d'échange D/H lorsqu'un deutérosilane est traité par un magnésien réducteur [7]:



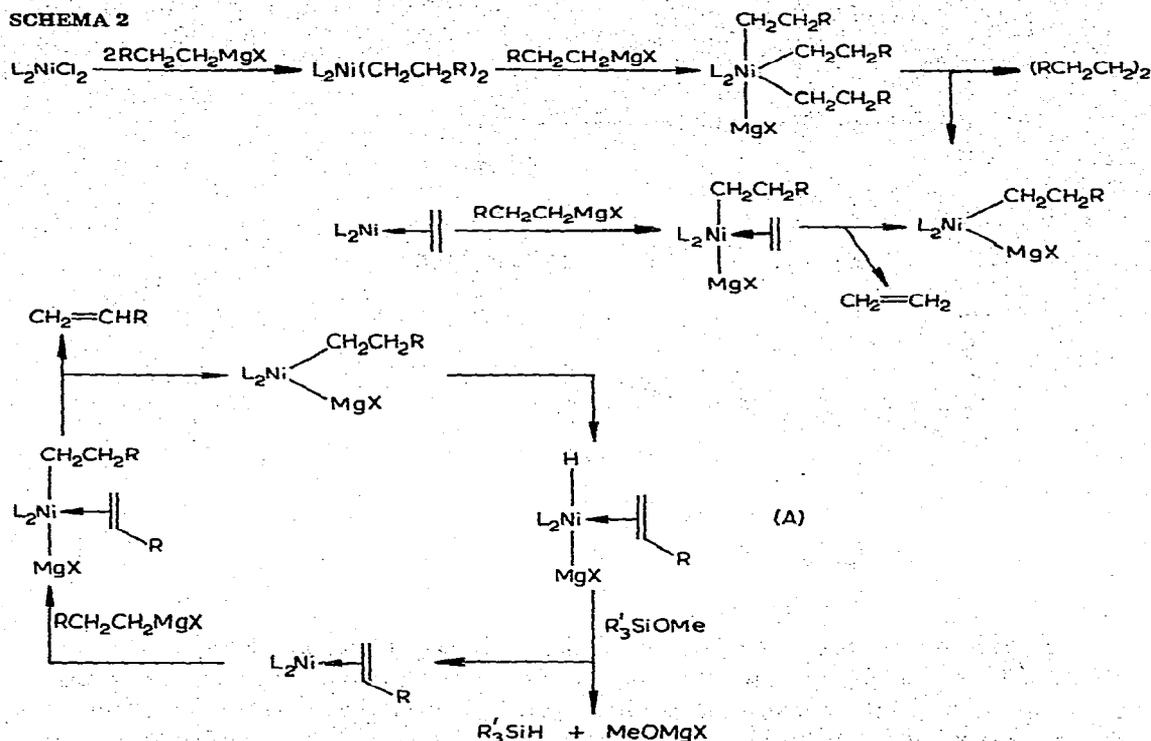
En tenant compte de ces faits, on peut proposer les mécanismes rapportés dans les schémas 1 et 2.

SCHEMA 1



L'intermédiaire  $L_2Ni(R)MgX$  est, formellement, l'addition du Grignard sur  $L_2Ni^0$ . Cependant l'écriture du complexe à 16 électrons est préférable à celle du complexe à 14 qui serait en désaccord avec la règle des 16 et 18 électrons [16]. Notons que la formation de  $HMgX$  a déjà été décrite [17].

SCHEMA 2



Ici la possibilité d'une  $\beta$ -élimination conduit à l'hydrure (A) qui peut réduire la liaison  $\equiv SiOMe$ .

Pour vérifier ce mécanisme nous avons étudié le comportement des catalyseurs de la série  $\pi-Cp(PPh_3)_2NiX$  ( $X = Cl, CH_3, C_2H_5$ ).

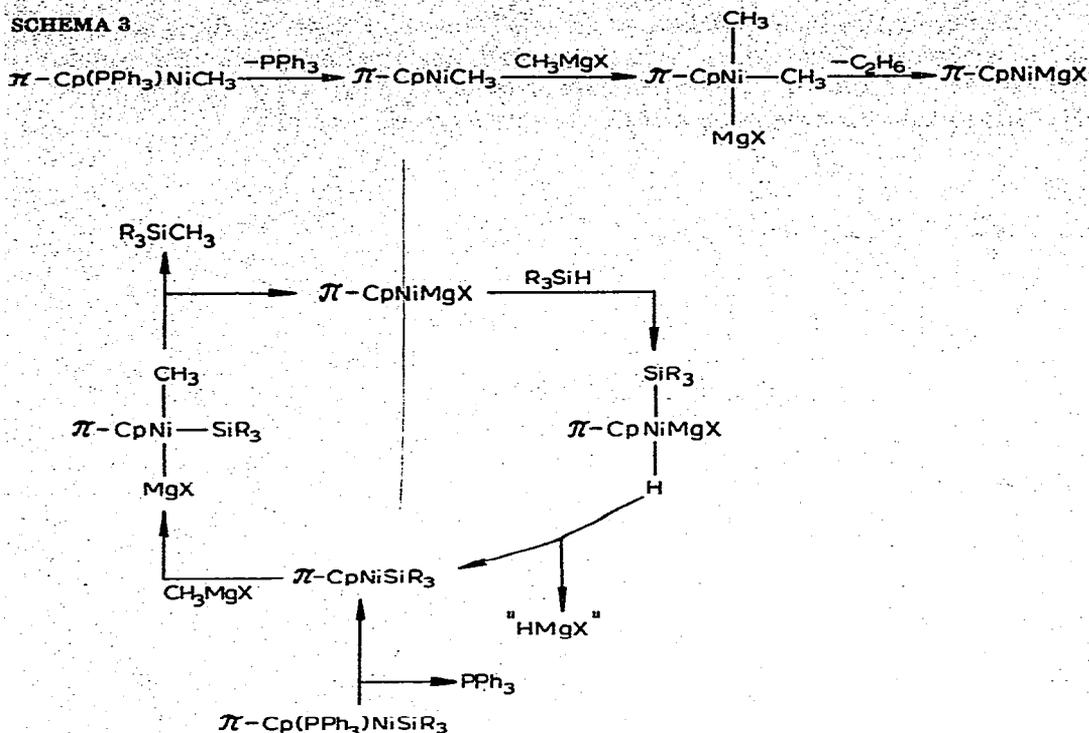
Le fait que les alkylnickels se préparent en traitant le chlorure par le magnésien correspondant confirme la première étape des deux processus.

Avec ce type de catalyseurs on constate la formation de  $PPh_3$  dans le milieu réactionnel, même en l'absence de silane. En effet ces complexes sont saturés à 18 électrons et ne peuvent subir une addition oxydante sans l'expulsion d'un ligand.

En appliquant le mécanisme proposé plus haut à ces catalyseurs nous obtenons le schéma 3.

Ce cycle catalytique implique la formation de l'intermédiaire  $\pi-CpNiSiR_3$ . Pour effectuer une vérification nous avons synthétisé  $\pi-Cp(PPh_3)_2NiSiPh_3$  et vérifié son activité catalytique (cf. Tableau 3).  $\pi-Cp(PPh_3)_2NiCH_3$  traité par  $EtMgBr$  et  $\pi-Cp(PPh_3)_2NiCH_2CH_3$  traité par  $CH_3MgBr$  conduisent au même intermédiaire:  $\pi-CpNi(MgX)(CH_2CH_3)CH_3$ .

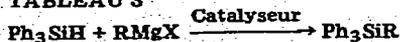
SCHEMA 3



Le schéma permet d'expliquer pourquoi le complexe  $\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{-NiCH}_2\text{CH}_3$  n'est pas susceptible de catalyser la réaction de substitution, alors que  $\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCH}_3$  catalyse la réduction. En effet, l'évolution de l'intermédiaire commun implique la perte d'éthylène; l'hydruire qui en résulte porte 18 électrons et ne peut pas subir une addition oxydante de  $\equiv\text{SiH}$ . Il n'y a donc pas de substitution possible. Par contre cet hydruire peut réduire la liaison  $\equiv\text{SiOR}$ .

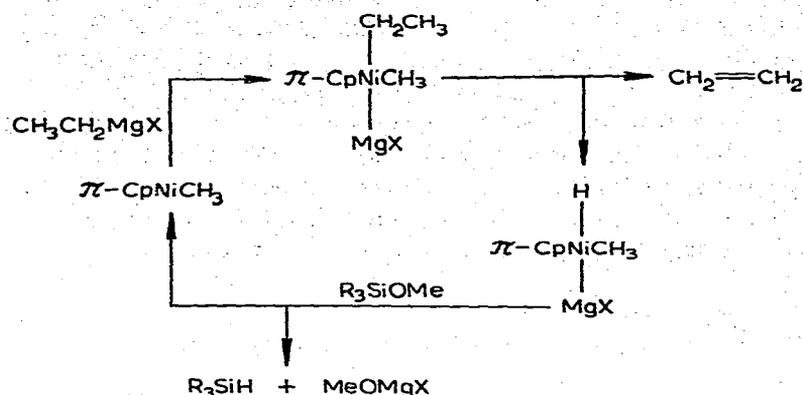
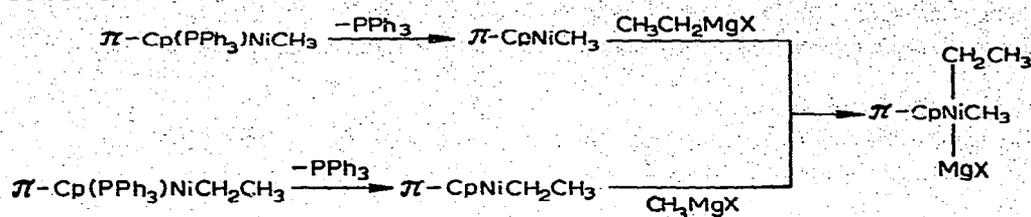
Ces schémas peuvent s'appliquer à tous les cas de catalyse par les complexes de nickel. Cependant il y a un cas un peu particulier: celui de la catalyse par  $\text{NiCl}_2$ , en effet ce sel ne s'avère efficace que pour la substitution par le Grignard d'allyle. On peut expliquer ce résultat par la formation transitoire de di- $\pi$ -allylenickel. Expérimentalement on constate que le chlorure de nickel n'est soluble que dans les magnésiens allyliques.

TABLEAU 3



Catalyseur	Magnésien	
	$\text{CH}_3\text{MgX}$ Substitution (%) en 48 h	AllylMgBr Substitution (%) en 24 h
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$	34	36
$\pi\text{-Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiSiPh}_3$	31	36

SCHEMA 4



## Partie expérimentale

### (1) Appareillage

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 257.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian A-60 ou T-60 dans le  $\text{CS}_2$  avec le TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en  $\delta$  par rapport au TMS.

Les points de fusion ont été mesurés avec l'appareil du Dr. Tottoli et ne sont pas corrigés.

Les réactions de synthèse ont été effectuées à l'aide d'une rampe à vide.

### (2) Analyse chromatographique

Nous avons utilisé un appareil Girdel 75-FH-2 à détecteur à ionisation de flamme, équipé d'une colonne capillaire d'OV 17 de 25 m de longueur et 0.5 mm de diamètre, le gaz éluant étant l'azote. La colonne utilisée permet une bonne séparation des organosilanes de masse moléculaire élevée ( $M > 250$ ) pour une température de la colonne inférieure à  $250^\circ$ . Ce type de colonne a été préparée au laboratoire. Les injections chromatographiques sont de 0.3 à 0.5  $\mu\text{l}$ , chaque pic est identifié par comparaison des temps de rétention avec l'échantillon authentique et par addition de ce dernier.

L'analyse a été faite sans étalon interne. Les proportions des différents composés sont calculées comme étant proportionnelles au produit de la hauteur du pic par le temps de rétention [18].

Nous avons vérifié la validité de ce calcul sur de nombreux mélanges étalons obtenus par pesée des échantillons authentiques. La précision est de l'ordre de 1 à 2%.

(3) Préparation des organosilanes  $Ph_3SiH$ ,  $Ph_3SiCl$ ,  $Ph_3SiF$ ,  $Ph_3SiMe$ ,  $Ph_3SiCH_2CH=CH_2$ ,  $EtPh-\alpha-NpSiOMe$  et  $EtPh-\alpha-NpSiH$

La préparation de ces composés a été décrite dans la littérature [1].

(4) Réactions catalytiques

La méthode, conditions expérimentales et étude de ces réactions sont celles décrites dans les réfs. 6 et 7.

(5) Préparation de  $(PPh_3)_2Ni(CH_2=CH_2)$  [15]

On ajoute lentement 50 ml de solution 0.6 M de triéthylaluminium dans l'hexane à une solution de 2.57 g (10 mmols) d'acétylacétonate de nickel anhydre et de 5.24 g (20 mmoles) de triphénylphosphine dans 50 ml d'éther. Pendant l'addition la température est maintenue à 0° (bain de glace). On opère sous atmosphère d'argon et on fait buller de l'éthylène dans le mélange réactionnel. Après l'addition (1 - 2 h) on maintient le mélange à 0°, décante le liquide surnageant, lave le solide jaune restant avec 2 x 15 ml d'éther à 0°, puis 15 ml d'hexane et on sèche finalement sous vide. On obtient 5.7 g (rdt. 93%) de bis-(triphénylphosphine) nickel éthylène, qui est conservé sous argon.

(6) Préparation de  $\pi-Cp(PPh_3)NiGePh_3$

La méthode utilisée est analogue à celle décrite dans la réf. 9 pour la synthèse des dérivés alkylés.

On ajoute 10 mmoles de  $Ph_3GeLi$  (préparé à partir de 3.04 g de  $Ph_3GeH$  et 10 ml de solution 1 N de n-butyllithium dans l'éther) à une solution de 4.22 g (10 mmoles) de  $\pi-Cp(PPh_3)NiCl$  dans 100 ml de benzène à 0°. Après 12 h on ajoute 5 ml d'éthanol et évapore le solvant sous vide, on reprend le solide vert à l'aide de 50 ml de benzène et chromatographie sur alumine neutre (benzène/éther de pétrole 1/1). La solution vert foncée obtenue est évaporée jusqu'à un volume de 10 - 20 ml, on ajoute 50 ml d'hexane et cristallise 5.6 g de  $\pi$ -cyclopentadienyle triphénylphosphine triphénylgermylnickel (rdt. 80%) solide vert foncé. Analyse trouvée: C, 70.95; H, 5.02; P, 5.07; Ni, 8.38; Ge, 10.32.  $C_{41}H_{35}PNiGe$  calc.: C, 71.40; H, 5.07; P, 4.49; Ni, 8.56; Ge, 10.45%. F, 183 - 184° (déc.). Spectre RMN: massif à 7.1 ppm: 30 H benzéniques; singulet à 4.9 ppm: 5 H  $\pi$ -cyclopentadienyle.

(7) Préparation de  $\pi-Cp(PPh_3)NiSiPh_3$

Ce composé est préparé comme précédemment à partir de 10 mmoles de  $Ph_3SiLi$  [19] et 4.22 g (10 mmoles) de  $\pi-Cp(PPh_3)NiCl$  dans 100 ml de benzène. On obtient 5.5 g de  $\pi$ -cyclopentadienyle triphénylphosphine triphénylsilylnickel (rdt. 85%) solide vert foncé. Analyse trouvée: C, 76.05; H, 5.71; P, 4.77; Ni, 9.23; Si, 4.14.  $C_{41}H_{35}PNiSi$  calc.: C, 76.40; H, 5.43; P, 4.81; Ni, 9.00; Si, 4.34%. F, 138 - 140° (déc.). Spectre RMN: massif à 7.1 ppm: 30 H, benzéniques; singulet à 4.9 ppm: 5 H,  $\pi$ -cyclopentadienyle.

## Bibliographie

1. V. Bazant et V. Chvalovsky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press New-York, 1965; L.H. Sommer, *Stéréochimie, Mécanisme et Silicium*, McGraw-Hill Book Co., New-York, 1965; R.J.P. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, **35** (1972) 51; R.J.P. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) 229; R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, **35** (1972) 35.

- 2 E.Y. Lukevits et M.G. Voronkov, *Organic Insertion Reactions of Group IV Elements*, Consultants Bureau, New-York, 1966; A.J. Chalk et J.F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 16 et réfs. citées.
- 3 J.P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 183; M. Boulourchian, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 303.
- 4 H. Gilman et E.A. Zuech, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79** (1957) 4560.
- 5 H. Felkin et G. Swierczewski, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **266** (1968) 1611; C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi et G. Swierczewski, *Chem. Commun.*, (1968) 1604; K. Tamao, M. Zembayashi, Y. Kiso et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) C91.
- 6 R.J.P. Corriu et J.P. Massé, *Chem. Commun.*, (1970) 213; R.J.P. Corriu, J.P. Massé et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) 73.
- 7 R.J.P. Corriu et B. Meunier, *Chem. Commun.*, (1973) 164; R.J.P. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) 31.
- 8 T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji et S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 5198.
- 9 H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida et N. Hachihara, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 86; J. Thompson et M.C. Baird, *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 3443.
- 10 G.E. Schroll, U.S. Patent, no. 3.054.815, 18 Septembre 1962, *Chem. Abstr.*, **58** (1963) 1494c.
- 11 W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties et B.W. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1601.
- 12 M.L.H. Green, T. Saito et J.P. Tanfield, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 152.
- 13 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters* (1972) 1433.
- 14 Y. Kiso, M. Kumada, K. Maeda et K. Tamao, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) 311.
- 15 G. Wilke et G. Hermann, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, (1962) 1549; J. Ashley-Smith, M. Green et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 3019.
- 16 Pour une mise au point récente voir: C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, **1** (1972) 337.
- 17 E. Wiberg et P. Srebel, *Ann. Chem.*, **607** (1957) 9. Voir également E.C. Ashby, R.A. Kowar et K. Kawakami, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 317.
- 18 M. Pecque, Thèse Poitiers, 1969. Orion Edwin Schupp III, *Technique of organic chemistry*, vol. XIII, p. 374, Interscience, New-York, 1968.
- 19 H. Gilman, D.Y. Peterson et D. Wittenberg, *Chem. Ind.*, (1958) 1479.