

Journal of Organometallic Chemistry, 170 (1979) 195–201
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REACTION DE METATHESE DES OLEFINES INDUITE PHOTOCHIMIQUEMENT EN PRESENCE D'UN COMPLEXE DE METAL DE TRANSITION

V *. INTERVENTION D'UN COMPLEXE DINUCLEAIRE DU TUNGSTENE

FRANCIS GARNIER *, PIERRE KRAUSZ et JACQUES-EMILE DUBOIS

*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, associé au C.N.R.S. LA 34, 1 rue
 Guy de la Brosse, 75005 Paris (France)*

(Reçu le 31 Octobre 1978)

Summary

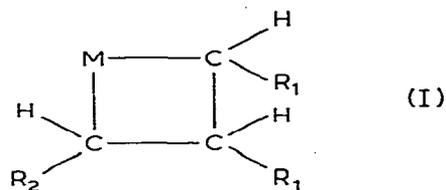
The photoinduced metathesis [$W(CO)_6-CCl_4-h\nu$] of *cis*- and *trans*-RCH=CHMe gives 2-butene in a very high *trans* but low *cis* stereoselectivity. Propene behaves like a *cis* olefin. These results are consistent with the proposal of a dinuclear tungsten intermediate, which requires high steric constraints in the transalkylidation step.

Résumé

La métathèse photoinduite [$W(CO)_6-CCl_4-h\nu$] des *cis* et *trans* RCH=CHMe conduit à une stéréosélectivité *trans* très élevée, et une plus faible stéréosélectivité *cis* dans la formation de butène-2. Le propène se comporte comme une oléfine *cis*. Ces résultats sont compatibles avec la proposition d'un intermédiaire dinucléaire du tungstène, qui impose des contraintes stériques importantes dans l'étape de transalkylidation.

Les récents travaux de Katz [2] et de Grubbs [3] ont clairement montré que le précurseur catalytique de la métathèse des oléfines est un complexe de type métal-carbène. Ce précurseur conduit, après complexation d'une oléfine, à un intermédiaire de type σ , responsable de l'étape de transalkylidation. La structure généralement admise pour cet intermédiaire est un métallacyclobutane (I).

* Pour la partie IV voir ref. 1a; pour la partie III voir ref. 1b.



Ainsi que l'ont montré plusieurs études sur la stéréochimie de la métathèse, dues notamment à Basset [4], Casey [5] et Katz [6], les isomères de I peuvent exister sous différentes conformations dont les stabilités sont régies par les interactions entre les groupements R. Ces isomères conduisent chacun à une oléfine *cis* ou *trans*. Lorsque l'étape de formation de ces intermédiaires σ est sous contrôle thermodynamique, leurs concentrations respectives sont déterminées par leurs stabilités relatives. L'analyse des proportions d'isomères d'oléfines obtenus dans ce cas permet alors de discuter des différentes conformations et stabilités de I.

Les résultats de la littérature montrent cependant une grande sensibilité de la stéréosélectivité au système catalytique utilisé [7], cette stéréosélectivité variant souvent, comme l'a signalé Basset [4a], inversement avec la réactivité du système catalytique. Ce phénomène peut être attribué, pour les systèmes très réactifs, à une perte du contrôle thermodynamique dans l'étape de formation de ces intermédiaires I.

Le système catalytique $W(CO)_6-CCl_4-h\nu$ présente une faible réactivité et une grande stéréosélectivité [1], et apparaît intéressant pour l'étude de la stéréochimie de la métathèse et pour la discussion de la structure de l'intermédiaire σ . Nous avons ainsi analysé la stéréochimie de la métathèse d'alcènes disubstitués 1,2:



La préirradiation, pendant 25 min, d'une solution $W(CO)_6-CCl_4$ donne un catalyseur qui provoque la métathèse d'oléfines dans des conditions thermiques (en l'absence de lumière), donnant ainsi des résultats comparables à ceux obtenus avec d'autres systèmes catalytiques. Le rapport des isomères de butène-2 a été déterminé par chromatographie en phase vapeur (colonne 20' DC 200 sur

TABLEAU

STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DANS LA FORMATION DE BUTÈNE-2 À PARTIR DE *cis* ET *trans* RCH=CHMe

| R <i>cis</i> | <i>cis/trans</i> Butène-2 | R <i>trans</i> | <i>trans/cis</i> Butène-2 |
|--------------|---|----------------|---|
| H | 2 ^a 1.4 ^b | H | 0.5 ^a 0.73 ^b |
| Et | 3.7 ^a 1.4 ^b 1.4 ^c 4.5 ^d | Et | >20 ^a 1.25 ^b 1.2 ^c 10 ^d |
| n-Pr | 3.3 ^a 1.3 ^b 1.6 ^e | n-Pr | >20 ^a 1.25 ^b 4 ^e |
| i-Pr | 3.3 ^a 1.0 ^b | i-Pr | >20 ^a 1.16 ^b |
| n-Bu | 3.0 ^a | n-Bu | >20 ^a 1.25 ^b |
| i-Bu | 3.8 ^a | i-Bu | >20 ^a |

^a Ce travail $W(CO)_6-CCl_4-h\nu$, $W 1.7 \times 10^{-2}$ olefin/W 20, 15°C. ^b $W(CO)_5PPh_3-EtAlCl_2-O_2$ [4a].

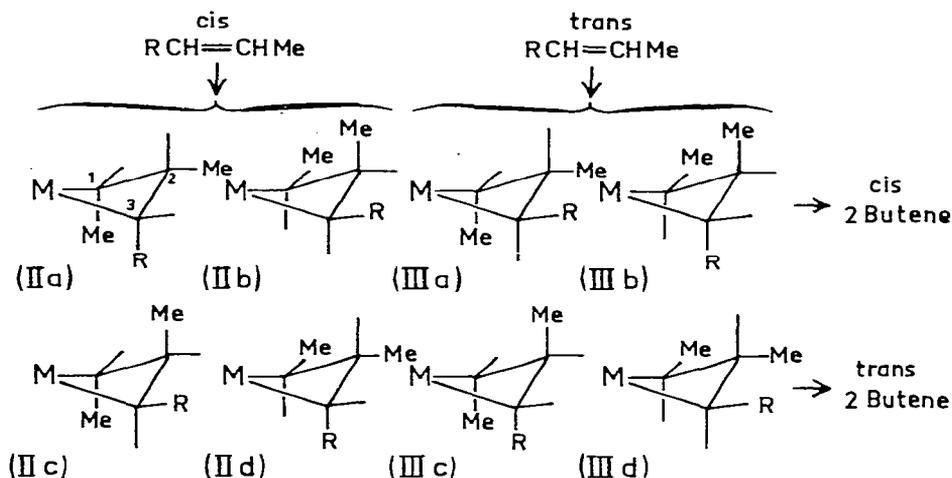
^c $WCl_6-EtOH-EtAlCl_2$ [8]. ^d $Py_2Mo(NO)_2Cl_2-EtAlCl_2$ [9]. ^e $W(CO)_3Cl_2$, 100°C [4a].

chromosorb W80/100) jusqu'à un état d'avancement de 30% de la réaction, puis extrapolé à 0% de conversion, afin de s'affranchir des isomérisations secondaires de toutes les oléfines présentes dans le milieu.

Nous n'avons pas inclus dans le Tableau 1 les résultats obtenus par Katz [5], qui a observé une *cis* stéréosélectivité très élevée (*cis/trans* > 25), en raison du système catalytique particulier utilisé, $(C_6H_5)_2C=W(CO)_5$, qui fonctionne dans des conditions stoechiométriques.

Dans l'hypothèse d'un intermédiaire du type métallocyclobutane les structures suivantes IIa–IIId, IIIa–IIIId, déjà envisagées par Katz [5], Casey [6], Basset [4], doivent être analysées. En adoptant une longueur de liaison W–C de 2.39 Å [10] et un angle de déformation du cycle de 1.25° [11,12], l'analyse de modèles moléculaires conduit aux conclusions montrées dans le Schéma 1.

SCHEMA 1



Dans le cas du propène, $R = H$, le rapport des isomères formés doit être gouverné par les interactions entre groupes méthyles sur les atomes C(1) et C(2), et entre groupes méthyle et hydrogène sur les atomes C(1) et C(3). Ainsi qu'il a été clairement démontré pour les hydrocarbures cycliques substitués [13], le minimum d'interaction est obtenu pour une position e,e des groupes méthyles, correspondant à II d ou III d. L'ordre de stabilité est donc II ou III d > b > a ~ c. Il devrait alors correspondre un rapport *trans/cis* butène-2 supérieur à 1. Or nos résultats expérimentaux, ainsi que ceux de Basset [4] montrent un rapport inférieur à 1, classant le propène comme une oléfine *cis*.

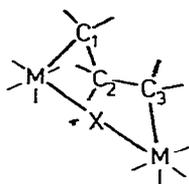
Dans le cas des oléfines *cis*, pour $R = Et$ les mêmes considérations d'interaction entre groupes Me(C(1)) et Me(C(2)), entre Me(C(2)) et Et(C(3)) et entre Me(C(1)) et Et ou H(C(3)) conduisent à l'ordre de stabilité II b > c ~ d >> a, donc une *cis* stéréosélectivité. Cependant la différence de stabilité entre II b et II c est suffisamment faible pour qu'une proportion non négligeable d'isomère *trans* soit produite, en accord avec nos résultats expérimentaux et ceux de Basset [4a]. Lorsque la taille de R croît, l'ordre de stabilité devient II b > c > d >> a, en raison des interactions dues à R (C(3)) avec H(C(1)) et Me(C(2)) dans II d. En accord avec les conclusions de Basset [4a], on doit donc s'attendre, lorsque R croît, à une déstabilisation de II d et à une augmentation significative de la *cis*

stéréosélectivité. Or nos observations expérimentales, de même que celles de Basset, ne montrent qu'une faible variation, si ce n'est une décroissance, de la *cis* stéréosélectivité avec la taille de R.

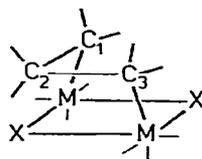
Dans le cas des oléfines *trans* RCH=CHMe, de même que pour les substitutions dans les hydrocarbures cycliques [13], c'est la position e,e,e des substituants dans IIIId qui correspond à la conformation la plus stable. Une proportion plus importante de butène-2 *trans* est attendue. Cependant, de même que dans le cas du propène et des oléfines *cis*, l'interaction Me(C(1)) H(C(3)) dans IIIa est suffisamment faible pour prévoir une proportion significative de butène-2 *cis*. Or dans le cas de notre système catalytique la *trans* stéréosélectivité obtenue est supérieure à 95%.

Ces résultats expérimentaux paraissent donc difficilement compatibles avec l'hypothèse d'un intermédiaire métallacyclobutane I. De semblables difficultés ont déjà été relevées par Basset [4a] et Casey [6b] dans la discussion de résultats sur la stéréochimie de la métathèse. Les données stéréochimiques de la littérature ainsi que les difficultés rencontrées dans la métathèse d'oléfines très encombrées suggèrent, d'une part, un intermédiaire stériquement très contraint. D'autre part, dans l'étude de l'environnement stérique du centre actif de la métathèse de pentène-2 *cis* avec les catalyseurs $W(CO)_{6-x}L_x$ ($0 \leq x \leq 3$), Basset [14] a montré que la stéréosélectivité est indépendante des effets électroniques et stériques des ligands L initialement présents dans le catalyseur, ce qui l'a amené à proposer une perte de trois à probablement six ligands lors de l'activation du tungstène. Une ambiguïté existe ainsi, dans cette hypothèse d'intermédiaire, sur l'environnement de l'atome de tungstène dans le centre actif de la métathèse.

Une autre structure d'intermédiaire σ peut être proposée afin de mieux rendre compte des données stéréochimiques: un complexe dinucléaire du tungstène, mono- (IVa) ou diponté (IVb).



IVa



IVb

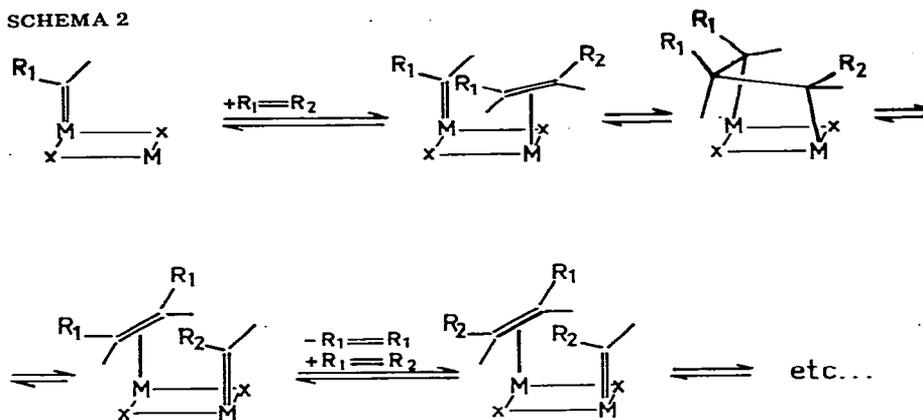
X =
halogène

Cette hypothèse est appuyée, entre autres, sur la stabilisation par ponts halogènes de catalyseurs de métathèse à base de tungstène, déjà expérimentalement observée par Funk [15] et Hocker [16], ainsi que sur le rôle essentiel attribué aux ligands halogène dans le cocatalyseur ou dans un catalyseur tel que WCl_6 [17].

Dans cette hypothèse, le processus général de la métathèse fait intervenir, comme dans le mécanisme par métallacyclobutane, un métal-carbène et un complexe métal-oléfine (Schéma 2).

Les principales propriétés de l'étape de transalkylidénation sont également conservées: croissance en chaîne lors de la polymérisation d'oléfines cycliques, métathèses croisées . . . , à l'exception cependant des implications stéréochimi-

SCHEMA 2



ques dues aux contraintes stériques particulières existant dans l'intermédiaire dinucléaire IV :

— la répulsion stérique entre l'atome d'halogène X (le rayon de Van der Waals du chlore est 1.80 Å) et tout substituant R sur le carbone C(2) pointant vers X.

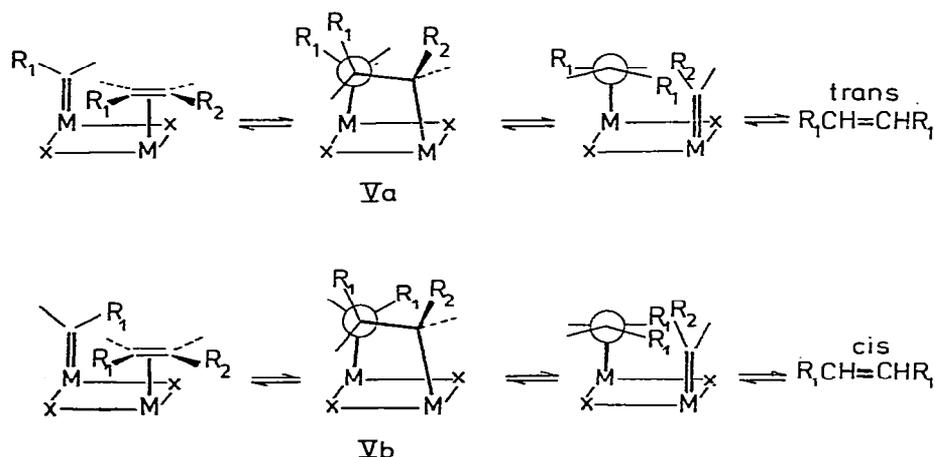
— une augmentation des interactions stériques, comparées au cas du métallacyclobutane, entre substituants en position axiale sur les carbones C(1) et C(3), c'est à dire à l'intérieur du cycle, en raison de l'angle de déformation plus important du plan C(1)—C(2)—C(3) par rapport au plan M—C(1)—C(3)—M.

La discussion de la stéréochimie de la métathèse des oléfines est alors liée aux structures des intermédiaires IV.

Dans le cas d'une oléfine $R_1CH=CHR_2$ *cis*, la complexation π préférentielle s'effectue avec une position des groupes R_1 et R_2 externe au cycle, conduisant aux intermédiaires σ Va et Vb (Schéma 3).

Les stabilités respectives de Va et de Vb sont gouvernées par les interactions entre les deux groupes R_1 en position quasi éclipsée sur les carbones C(1) et C(2) dans Va, et entre le groupe R_1 sur le carbone C(1) et H sur le carbone C(3) dans Vb. Pour un groupe R_1 de taille suffisamment faible, $R_1 =$ méthyle comme

SCHEMA 3



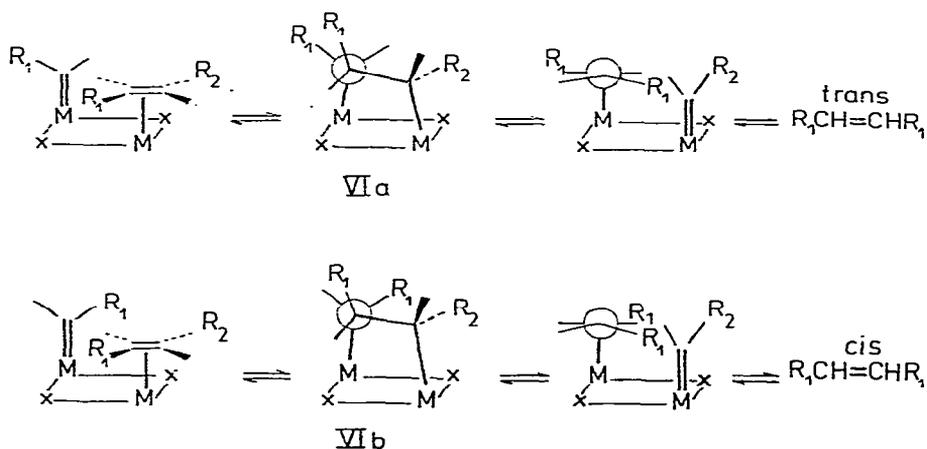
dans notre étude expérimentale, l'interaction entre R_1 (C(1)) et H (C(3)) dans Vb est faible, comparée à celle entre groupes R_1 dans Va. L'ordre de stabilité $Vb > Va$ doit donc conduire à une plus forte proportion d'isomère *cis* dans l'oléfine $R_1CH=CHR_1$ produite. Nos résultats expérimentaux ainsi que la plupart de ceux de la littérature sont en accord avec cette conclusion. Lorsque, pour $R_1 =$ méthyle, la taille de R_2 croît, l'ordre de stabilité $Vb > Va$ n'est que peu modifié, en raison des faibles interactions de R_2 avec le reste de la molécule. L'effet attendu de la taille de R_2 est dans ce cas faible, en accord avec nos résultats expérimentaux et ceux de Basset [4a]. Lorsque la taille de R_1 croît, $R_1 =$ Et, n-Pr . . . , les interactions entre R_1 (C(1)) et H (C(3)) dans Vb augmentent rapidement en raison de l'angle important de déformation du cycle. On peut donc s'attendre à une diminution de la *cis* stéréosélectivité dans la formation de $R_1CH=CHR_1$ lorsque la taille de R_1 croît. Les quelques données expérimentales existant dans la littérature sur la stéréochimie de la formation d'hexènes-3 et d'octènes-4 [4,8,9] sont en accord avec cette conclusion.

Dans le cas d'une oléfine $R_1CH=CHR_2$ *trans* la complexation π préférentielle s'effectue avec une position du groupe R_1 externe au cycle, conduisant aux intermédiaires σ VIa et VIb (Schéma 4). Lorsque R_2 est différent de H, les interactions stériques très importantes entre les groupes R_1 (C(1)) et R_2 (C(3)) dans VIb conduisent à l'ordre de stabilité $VIa \gg VIb$. Ainsi une stéréosélectivité *trans* très élevée est attendue, en accord avec nos résultats expérimentaux et avec quelques données de la littérature. Il est en effet à signaler qu'une telle stéréosélectivité *trans* a déjà été observée pour des catalyseurs à base de W, par Dall'asta [18], et à base de Mo, par Basset [19] Doyle [20] et Hughes [9].

Dans le cas particulier du propène, $R_1 =$ Me, $R_2 =$ H, les structures V ou VI sont équivalentes. Comme dans le cas des oléfines *cis*, les interactions entre groupes Me (C(1)) et Me (C(2)) dans Va, en position quasi éclipsée, sont plus importantes que celles dues à Me (C(1)) et H (C(3)) dans Vb. L'ordre de stabilité $Vb > Va$ conduit à une plus grande proportion d'isomère butène-2 *cis*, en accord avec nos observations expérimentales ainsi que celles de Basset [4a].

En conclusion, sans prétendre à une généralité pour tous les systèmes métathétiques, nous pensons que, dans le cas de conditions catalytiques douces per-

SCHEMA 4



mettant un contrôle thermodynamique de la formation des intermédiaires, des complexes di(poly)nucléaires comme IV participent à la réaction et en gouvernent la stéréochimie.

Bibliographie

- 1 (a) P. Krausz, J. Guillerez et F. Garnier, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) 97; (b) P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1978) 125.
- 2 (a) T.J. Katz et J.L. Mc Ginnis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1975) 1592; (b) T.J. Katz et R. Rothchild, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2519.
- 3 (a) R.H. Grubbs, P.L. Burk et D.D. Carr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3265; (b) R.H. Grubbs, D.D. Carr, C. Hoppin et P.L. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3478.
- 4 (a) M. Leconte, J.L. Bilhou, W. Reimann et J.M. Basset, *Chem. Commun.*, (1978) 341; (b) J.L. Bilhou, J.M. Basset, R. Mutin et W.F. Graydon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4083.
- 5 T.J. Katz et W.H. Hersh, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 585.
- 6 (a) C.P. Casey, L.D. Albin et T.J. Bukhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2533; (b) C.P. Casey et J.E. Tuinstra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2270.
- 7 J.J. Rooney et A. Stewart, *Catalysis*, 1 (1977) 277.
- 8 N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy et K.W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4133.
- 9 W.B. Hughes, *Chem. Commun.*, (1969) 431.
- 10 M.R. Churchill dans J.D. Dunitz et J.A. Ibers (édit.), *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III, John Wiley and Sons, New York, 1970, p. 177.
- 11 R.D. Gillard, M. Keeton, R. Mason, M.F. Pillbrow et D.R. Russel, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 247.
- 12 R. Schlodder, J.A. Ibers, M. Lenarda et M. Graziani, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6893.
- 13 (a) E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal et G.A. Morison, *Conformational Analysis*, Interscience Publishers, New York, 1965, p. 50, 200; (b) R.M. Moriarty, dans E.L. Eliel et N.L. Allinger (édit.), *Topics in Stereochemistry* Vol. 8, Interscience Publishers, New York, 1974, p. 271.
- 14 J.M. Basset, J.L. Bilhou, R. Mutin et A. Theolier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7376.
- 15 H. Funk et H. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 343 (1966) 294.
- 16 H. Hocker et F.R. Jones, *Makromol. Chem.*, 161 (1972) 251.
- 17 M.T. Mocella, R. Rovner et E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4689.
- 18 G. Dall'asta, *Proc. 24th Internat. Cong. Pure Appl. Chem.*, 1 (1973) 133.
- 19 P. Chevalier, D. Sinou, G. Descotes, R. Mutin et J. Basset, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 1.
- 20 G. Doyle, *J. Catalysis*, 30 (1973) 118.