

Journal of Organometallic Chemistry, 231 (1982) C1–C5
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

ETUDE DE L'ACTION DE MONO- ET DIHYDRURO ZIRCONOCENES ET HAFNOCENES SUR LE DIPHENYLACÉTYLENE

P. MEUNIER, B. GAUTHERON et S. COUTURIER

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS (LA 33),
Faculté des Sciences Gabriel, 6 boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 27 janvier 1982)

Summary

The reactions of mono- and di-hydruro-zirconocenes and -hafnocenes with diphenylacetylene are studied under hydrogenation conditions but without external hydrogen. Under the influence of the hydride present in the reaction mixture, isomerisation of the *cis*-stilbene intermediate into *trans*-stilbene takes place. The results obtained offer an explanation of the stereochemistry difference observed in catalytic hydrogenations using the catalysts mentioned above.

Il est désormais bien connu [1,2,3] que les mono- et dihydruro zirconocènes et hafnocènes catalysent l'hydrogénation de nombreux alcènes et alcynes en alcanes.

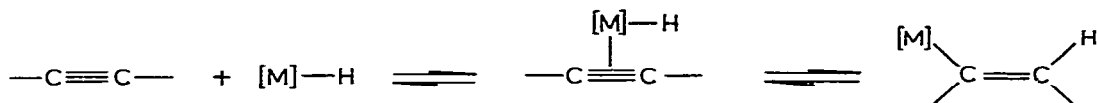
Récemment [3], ont été déterminées les conditions optimales d'utilisation de ces hydrures mais un point reste cependant dans l'ombre: quelle est la stéréochimie de ces réactions d'hydrogénation catalytique?

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons fait l'analyse critique de la réaction d'hydrogénation d'une triple liaison carbonée. Nous avons choisi comme substrat le diphenylacétylène en raison de la facilité de détection et d'identification des différents composés qui peuvent, a priori, se former lors de la réduction.

Les résultats obtenus dans ce domaine [4] apparaissent assez surprenants: Si l'on utilise un catalyseur au zirconium, on caractérise comme composé d'hydrogénation intermédiaire le *trans*-stilbène. En revanche, l'emploi d'un catalyseur au hafnium conduit de façon privilégiée au *cis*-stilbène normalement

cette note l'étude du premier stade de la réaction d'hydrogénation du diphénylacétylène, c'est-à-dire la fixation de l'hydrure sur la triple liaison dans des conditions stoechiométriques.

Après les travaux de Wailes [5] et de Schwartz [6-9], on doit considérer que l'addition d'un hydrure de zirconium ou de hafnium, sur un alcyne, s'effectue en deux étapes [9]: (1) coordination de l'alcyne au métal de transition et (2) β -[M]-H addition à la molécule insaturée coordonnée.



On sait également [9] que le cours stérique de l'addition du monohydrure de chlorozirconocène $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ (I) sur une insaturation carbonée est habituellement stéréospécifique *cis*.

Il paraissait alors indispensable de comparer l'action de ce monohydrure à celle des dihydrures de zirconocène et de hafnocène $(t\text{-BuCp})_2\text{MH}_2$ (II) ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) afin de tenter d'appréhender la stéréochimie de tous les composés intermédiaires susceptibles de se former dans les réactions envisagées. Nous avons donc traité le diphénylacétylène par des quantités équimoléculaires des hydrures I ou II dans les conditions d'une hydrogénation catalytique.

Nous avons bien sûr vérifié préalablement que le diphénylacétylène, le *cis* et le *trans* stilbène, chauffés seuls dans les mêmes conditions, ne subissent aucune transformation.

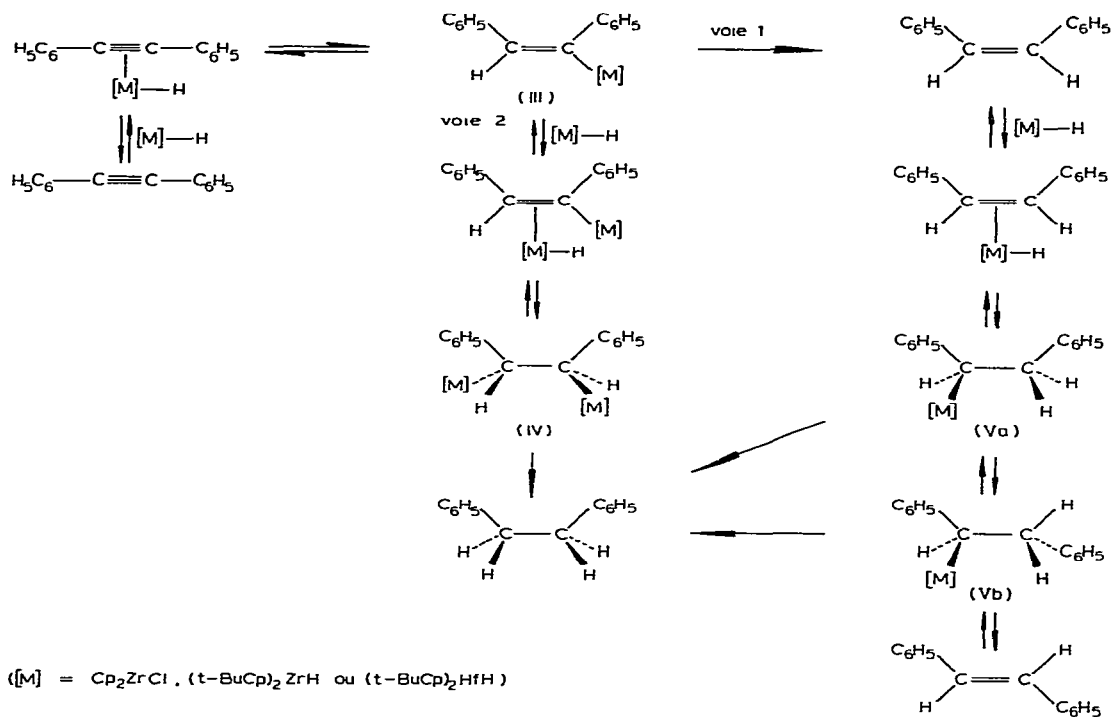
L'examen du Tableau 1 (qui regroupe nos résultats expérimentaux) nous paraît appeler les quelques remarques suivantes: (a) Dans tous les cas, une partie, parfois importante, du diphénylacétylène de départ, est hydrogénée en conduisant préférentiellement, et curieusement, au *trans*-stilbène, voire au dibenzyle. (b) Le rendement dans la formation des alcènes et alcanes est très faible quand on utilise le monohydrure $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$. (c) On constate peu de différences entre les résultats obtenus avec Cp_2ZrHCl et $(t\text{-BuCp})_2\text{HfH}_2$. En revanche, $(t\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_2$ semble avoir un comportement spécifique. En particulier, l'utilisation de ce dihydrure permet d'accéder à des quantités appréciables de dibenzyle, contrairement aux autres hydrures.

TABLEAU 1

COMPOSITION DU MELANGE D'HYDROCARBURES OBTENU PAR CHAUFFAGE A 100°C D'UNE QUANTITE EQUIMOLECULAIRE DE DIPHENYLACETYLENE ET DE MONO- OU DIHYDRURO ZIRCONOCENE OU HAFNOCENE

Hydrure utilisé	Temps de chauffage (h)	Composés obtenus (%) ^a			
		Diphénylacétylène	<i>cis</i> -Stilbène	<i>trans</i> -Stilbène	Dibenzyle
Cp_2ZrHCl ^b	48	80	3	17	traces
	100	76.5	2	21	0.5
$(t\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_2$ ^c	27	traces	4	87	9
	100	traces	4	84	12
$(t\text{-BuCp})_2\text{HfH}_2$ ^c	48	15	5	80	traces
	100	12	3	85	traces

^a Pourcentages déterminés par chromatographie en phase gazeuse. ^b Les composés indiqués sont obtenus avec un rendement faible (environ 5%). ^c Le rendement global est voisin de 50%.



SCHEMA 1

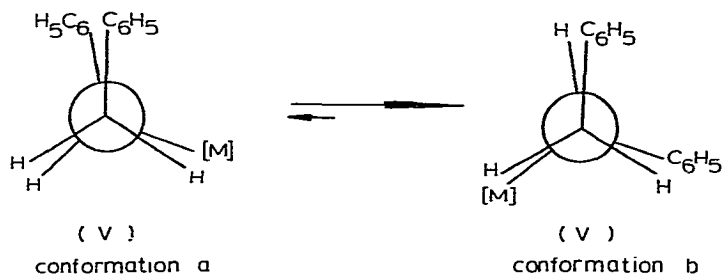
Pour interpréter ces différents résultats expérimentaux, nous proposons sur le Schéma 1 un processus réactionnel raisonnable dont certaines étapes s'appuient sur des actes chimiques parfaitement reconnus (addition, élimination, décomposition [9–12]). Nous avons supposé pour l'établir que les dihydrures réagissaient comme le monohydruure par un seul atome d'hydrogène. Toutefois, ce schéma reste plausible dans son principe, même si une mole de dihydruure se combine à deux moles d'alcyne ou d'alcène.

La première étape consiste en une fixation *cis* de l'hydruure sur la triple liaison conduisant au complexe d'addition III. Ce dérivé aurait alors la possibilité d'évoluer selon deux voies: voie 1 correspondant à une décomposition du même type que celle décrite par ailleurs [12] et conduisant dans le cas présent au *cis*-stilbène*, et voie 2: le dérivé III par son insaturation pourrait coordonner une deuxième molécule d'hydruure formant un composé dimétallé IV, se décomposant en dibenzyle.

Enfin, le *cis*-stilbène formé précédemment, en fixant une molécule d'hydruure, conduirait à l'organométallique V. La conformation Va directement issue d'une *cis*-addition, peu stable, évoluerait spontanément vers la conformation Vb, thermodynamiquement plus stable, à partir de laquelle une β -élimination classique de [M]—H donne sans équivoque le *trans*-stilbène.

De plus, la décomposition du complexe V (dans les conformations a ou b) libère le dibenzyle que l'on caractérise dans la réaction.

*L'origine de l'hydrogène "entrant" ne peut être connue avec certitude; toutefois, dans le cas des dihydruures, l'hydrogène hydridique libre est susceptible de provoquer la transformation observée.



L'obtention de dérivés saturés (même lorsqu'on opère en l'absence d'hydrogène) par action d'un hydrure sur un alcyne ne doit pas surprendre. En effet, Schwartz signale [12] l'obtention de méthylcyclohexane par décomposition, en l'absence d'hydrogène, du dérivé Cp_2ZrHR (R = méthylcyclohexyl). Parallèlement, Wailes [5] indique que, par chauffage prolongé en présence d'un acétylénique, les dihydrurozirconocènes se décomposent avec dégagement d'hydrogène.

En revanche, aucun phénomène de ce type ne semble avoir été signalé au départ du monohydrure $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$. De fait (Tableau 1), nous obtenons très peu de dibenzyle en chauffant cet hydrure avec le diphenylacétylène.

Il est à remarquer que l'obtention de dibenzyle, qu'elle s'effectue au départ des complexes IV ou V, n'est notable que lorsqu'on utilise un dihydrurozirconocène, mettant ainsi en évidence une différence de réactivité de ces complexes du zirconium et du hafnium.

Le *trans*-stilbène, produit majoritaire dans tous les cas, proviendrait d'une isomérisation du *cis*-stilbène formé dans la réaction et non pas d'une addition "anormale" *trans* de l'hydrure sur la triple liaison du substrat de départ. Ainsi, ce mécanisme pourrait être celui qui gouverne la réaction catalytique avec catalyseur au zirconium mentionnée plus haut.

Le mécanisme que nous proposons sur le Schéma 1 permet d'interpréter nos résultats expérimentaux, en particulier, la présence paradoxale de *trans*-stilbène dans le milieu réactionnel. Nos résultats apportent également des informations sur les différences de réactivité des complexes du type V dérivés du zirconium et du hafnium.

Nous cherchons maintenant à étendre notre interprétation mécanistique aux réactions catalytiques. Cependant, dans ce cas, le problème posé est sensiblement plus complexe car trois paramètres essentiels sont alors à prendre en considération: la présence d'hydrogène sous pression, l'utilisation d'une quantité catalytique d'hydrure et enfin, l'intervention de facteurs cinétiques car les hydrogénations sont en général rapides (quelques heures) ce qui rend, a priori, beaucoup moins probables les réactions de décomposition signalées plus haut.

References

- 1 P.C. Wailes, H. Weigold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, **43** (1972) C32.
- 2 H. Weigold, A.P. Bell et R.I. Willing, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) C23.
- 3 S. Couturier, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, **195** (1980) 291.
- 4 P. Meunier et B. Gautheron, résultats non publiés.
- 5 P.C. Wailes, H. Weigold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 373.
- 6 D.W. Hart et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 8115.

- 7 C.A. Bertelo et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 228.
- 8 D.W. Hart, T.F. Blackburn et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 679.
- 9 J. Schwartz et J.A. Labinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 333.
- 10 Y. Takegami, C. Yoyokowa, Y. Watanabe et Y. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37 (1964) 181.
- 11 S.J. Lapporte, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 158 (1969) 510.
- 12 K.I. Gell et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3246.