

Preliminary communication

COMPLEXES ACÉTYLÉNIQUES DE TITANE(II). REACTIVITE VIS-A-VIS DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE: UNE NOUVELLE APPROCHE DU TITANOCENE

BERNARD DEMERSEMAN, PASCALE LE COUPANEC, et PIERRE H. DIXNEUF

*Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, Université de Rennes,
 35042 Rennes Cedex (France)*

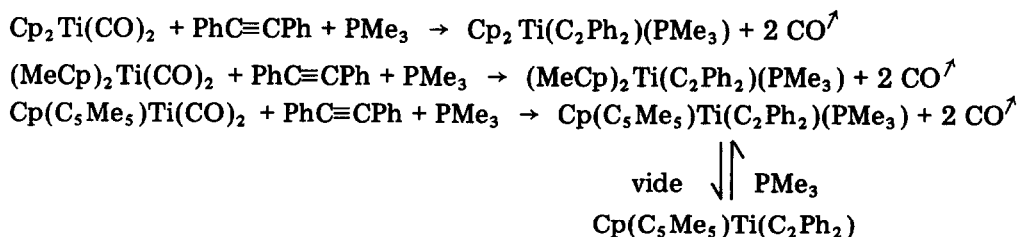
(Reçu le 4 mars 1985)

Summary

Electron-rich alkynytitanium(II) complexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)$, $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)$ and $\text{Cp}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ react with molecular hydrogen and are catalyst precursors for the hydrogenation of alkynes. Selective hydrogenation leading to *cis*-olefins takes place in the presence of an excess of PMe_3 under mild conditions (1 atm H_2).

En dépit de l'abondance de travaux suscités par l'intérêt porté aux composés organométalliques présentant des liaisons titane carbone [1], peu de complexes η^2 -acétylénique de titane ont été décrits dans la littérature, mis à part le complexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{CO})$ [2] de stabilité marginale puisqu'il évolue en solution dès la température ambiante pour conduire au dérivé titanacyclopentadiénique $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})]$ et régénérer pour moitié le complexe carbonyle $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ dont il provient.

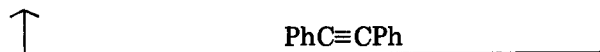
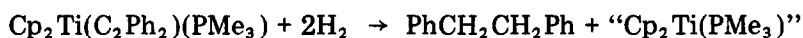
Nous avons récemment montré que le motif titanacyclopentadiénique était fortement stabilisé par la coordination sur le métal de ligands fortement donneurs, ouvrant une voie à des dérivés η^2 -acétylénique de titane stables [3–5] selon les réactions:



(Cp = cyclopentadiényle, MeCp = méthylcyclopentadiényle, C_5Me_5 = penta-méthylcyclopentadiényle). Nous avons déjà brièvement rapporté que ces complexes réagissaient dans des conditions douces avec l'eau [3] et le dioxyde de carbone [5] avec formation de vinyltitane(IV) et de liaison alcyne-CO₂ respectivement. La présente note a pour objet de décrire les premiers résultats concernant leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène moléculaire.

La réactivité de la liaison σ -Ti-C vis-à-vis de l'hydrogène moléculaire a été mise en évidence pour la première fois [6] dans le cas du dérivé $Cp_2Ti(CH_3)_2$ qui réagit avec l'hydrogène gazeux pour conduire à des hydrures complexes [7]. D'un autre côté, il a été montré [8] que $Cp_2Ti(CO)_2$ catalysait, dans des conditions sévères, l'hydrogénation des liaisons carbone-carbone insaturées et que $Cp_2Ti(C_2Ph_2)(CO)$ opérait dans des conditions douces [2]. Dans ces deux cas de réactions catalytiques, le chemin réactionnel est mal connu. En effet, seules des espèces de titane stables et inactives ont été isolées ou détectées.

Nous avons observé que $Cp_2Ti(C_2Ph_2)(PMe_3)$ réagissait avec l'hydrogène moléculaire (1 atm) dès la température ambiante dans l'hexane, selon une stoechiométrie bien définie de 2 molécules d'hydrogène par atome de titane, pour donner une solution noire, dont l'analyse révèle la formation pratiquement quantitative de $PhCH_2CH_2Ph$, suggérant la formation concomitante d'une entité Cp_2TiPMe_3 (Schéma 1). De façon remarquable, l'addition consécutive de diphénylacétylène au milieu réactionnel permet de récupérer 70% du complexe initial, indiquant la préservation du motif métallocénique d'une évolution rapide. En présence d'un excès de diphénylacétylène, la réaction



SCHEMA 1

avec l'hydrogène se traduit par l'hydrogénation catalytique du diphénylacétylène en bibenzyle.

Cette hydrogénation catalytique du diphénylacétylène nous a permis de comparer l'activité cinétique des complexes acétyléniques stables de titane-(II). On observe sur la Fig. 1 que l'ordre d'activité est le suivant: $Cp(C_5Me_5)-Ti(C_2Ph_2) \gg (MeCp)_2Ti(C_2Ph_2)(PMe_3) > Cp_2Ti(C_2Ph_2)(PMe_3)$ mais que dans aucun cas, il n'est possible de distinguer deux étapes dans l'hydrogénation du diphénylacétylène en hydrocarbure saturé correspondant.

Selon l'hypothèse où l'espèce coordinativement insaturée Cp_2TiPMe_3 serait l'intermédiaire essentiel permettant l'activité catalytique par la coordination sur l'atome de titane d'une nouvelle liaison carbone-carbone insaturée pour régénérer un complexe réactif vis-à-vis de l'hydrogène, l'addition au milieu réactionnel d'un ligand libre devrait perturber l'hydrogénation catalytique. Ainsi, la présence de monoxyde de carbone inhibe l'activité catalytique par suite de la formation irréversible du complexe carbonyle inactif $Cp_2Ti(CO)(PMe_3)$. Par contre l'addition de triméthylphosphine se traduit (Fig. 1) par un ralentissement de la réaction particulièrement marqué après réaction d'un premier équivalent d'hydrogène. Dans de telles conditions,

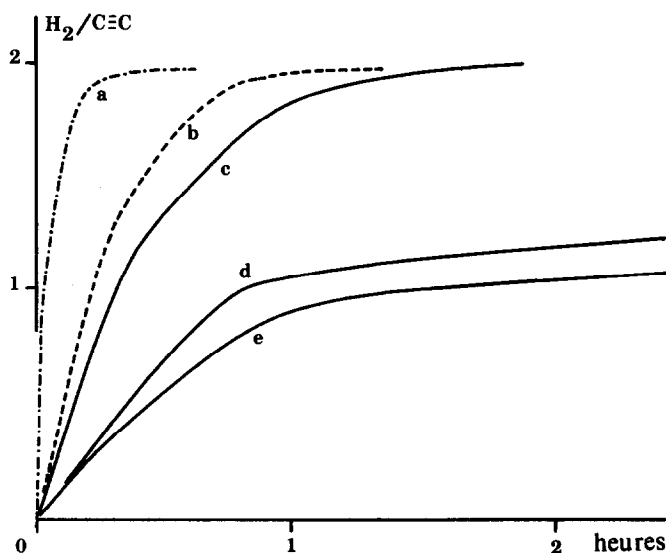
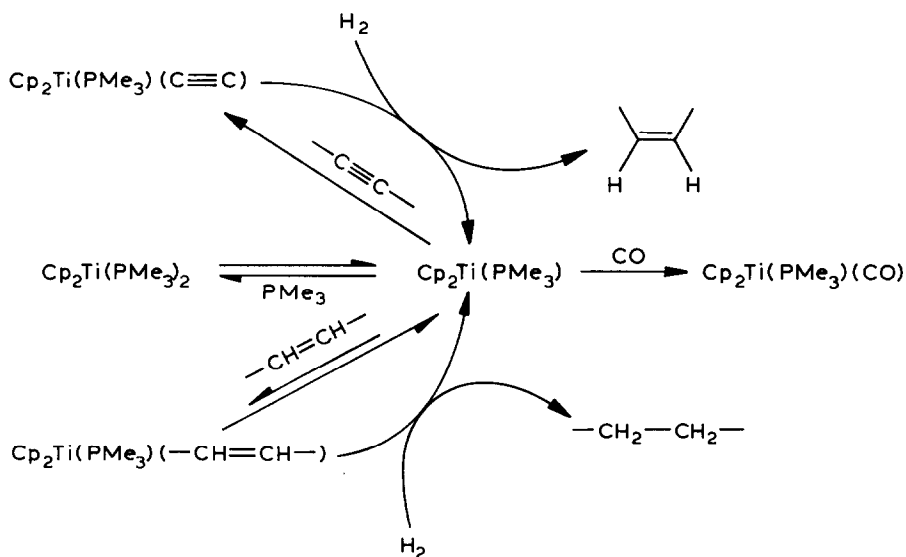


Fig. 1. Hydrogénation de 15 mmol de $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ dans 100 ml d'hexane (P_{H_2} 1 atm, 20°C , agitation maintenue constante) et en présence de 1.5 mmol de: a, $\text{Cp}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$; b, $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)$; c, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)$; d et e, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3) + 1$ et 2 eq. PMe_3 respectivement.

l'hydrogénation de l'acétylénique peut être contrôlée et arrêtée avec une assez bonne sélectivité au stade oléfinique. Ainsi, le *cis*-stilbène et le *cis*-phényl-1-propène sont obtenus respectivement à partir du diphenylacétylène et du phényl-1-propyne, indiquant la formation d'oléfines de configuration *cis*. L'addition de PMe_3 permet ainsi d'obtenir des systèmes catalysant sélectivement l'hydrogénation d'alcynes en *cis*-oléfines. Le Schéma 2 résume l'ensemble de ces résultats.



SCHEMA 2

Les résultats précédents montrent de plus que l'interaction entre l'atome de titane et un ligand phosphoré est insuffisante pour inhiber l'activité catalytique, permettant d'utiliser les complexes acétyléniques de titane pour l'hydrogénation de phosphino-acétylènes. Ainsi, en présence de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)$, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ est hydrogéné jusqu'au stade saturé $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$. Dans le cas de $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$, l'hydrogénation s'arrête au stade oléfinique $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}^t\text{Bu}$. Le sel de phosphonium formé par l'addition de CH_3I , $[\text{MePh}_2\text{PCH}=\text{CH}^t\text{Bu}]\text{I}$ montre en RMN ^{31}P (CDCl_3 , 32.38 MHz, H_3PO_4) une seule résonance à δ 10.71 ppm révélatrice d'une configuration *cis* [9]. $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPPh}_2$ est aussi hydrogéné, quoique très lentement, en *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$. Par contre, le phénylacétylène réagit avec $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)$ pour conduire au dérivé titanacyclopentadiénique $\text{Cp}_2\text{TiC}(\text{Ph})=\text{CHC}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})$ [10].

Le complexe carbonyle de titane(II) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ est considéré comme l'espèce stable la plus proche de l'entité métallocénique Cp_2Ti [11]. La réduction des complexes acétyléniques de titane(II) de type $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)$ par l'hydrogène moléculaire semble ouvrir la voie à des espèces plus réactives, riches en électrons, tout en préservant le motif métallocénique.

References

- 1 P.C. Walles, R.S.P. Coutts et H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic press, New-York, 1974.
- 2 G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti et M. Mellini, *J. Chem. Soc. D*, (1978) 1398.
- 3 B. Demerseman et P.H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, (1981) 665.
- 4 Les détails concernant la synthèse de $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)$ seront publiés ultérieurement.
- 5 B. Demerseman, R. Mahé et P.H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, (1984) 1394.
- 6 K. Clauss et H. Bestian, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 654 (1962) 8.
- 7 J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell et H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1219.
- 8 K. Sonogashira et N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 1178.
- 9 H.J. Cristau, D. Bottaro, F. Plenat, F. Pietrasanta et H. Christol, *Phosphorus and Sulfur*, 14 (1982) 63.
- 10 V.B. Shur, V.V. Burlakov et M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 8 (1983) 1929.
- 11 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi Villa et C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2995.