

### Preliminary communication

## ACTIVITE CATALYTIQUE DE DERIVES DU RUTHENIUM(II) CONTENANT LE LIGAND TRIMETHYLPHOSPHINE

H. SINGER, E. HADEMER,

*Fachbereich Chemie der Universität Mainz, Becher Weg 34, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

U. OEHMICHEN et P. DIXNEUF

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 6 juin 1979)

### Summary

Three ruthenium(II) complexes containing the ligand  $\text{PMe}_3$ :  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)$  (I),  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$  (II) and  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  (III) were prepared and their catalytic properties investigated. They showed activity as hydrogenation catalysts in the presence of  $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$  and alcohol and the activity increased significantly in the order  $\text{I} < \text{II} < \text{III}$ .

### Introduction

L'activité en phase homogène, vis à vis de l'hydrogénation catalytique des oléfines [1,2] ou d'aldéhydes [3], de dérivés du ruthénium contenant des ligands phosphorés labiles, comme la triphénylphosphine, a été largement mise en évidence. L'activité de ces dérivés est liée à la facilité de dissociation de la phosphine qui permet la fixation d'hydrogène et la coordination du substrat [1,4].

Par contre, alors que des dérivés du ruthénium, analogues aux précédents, mais contenant des alkylphosphines ont pu être préparés [5,6], leur utilisation pour la catalyse homogène a vraisemblablement été limitée par la stabilité des liaisons phosphine—ruthénium(II).

Cette note a pour but de décrire la préparation de dérivés halogénés du ruthénium(II) contenant le ligand  $\text{PMe}_3$ , tels que  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)$  (I),  $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$  (II) et  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  (III), et de montrer que ces dérivés peuvent être rendus actifs pour l'hydrogénation catalytique d'oléfines à condition de leur adjoindre l'adduit  $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$  dans l'éthanol comme cocatalyseur.

### Préparation des complexes I—III

Le dérivé I (p.f.  $151^\circ\text{C}$ ; Rdt. 90%; RMN ( $^1\text{H}$ )  $\delta$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) ppm: 5.75 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) et

TABLE 1  
HYDROGENATION DU DECENE-1, SOUS 20 BARS DE H<sub>2</sub>

Dérivé	Me <sub>2</sub> NH/BH <sub>3</sub>	Décène-1	Solvant	t (°C) (durée (h))	Rdt. (%) (cycles par mol de complexe)
I (2.6 X 10 <sup>-5</sup> )	5 mg (8.5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	0.5 ml	Benzène (5 ml)	60 (2)	93 (97)
I (2.6 X 10 <sup>-5</sup> )	5 mg (8.5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	0.5 ml	Benzène (3 ml)/méthanol (3 ml)	60 (2)	100 (102)
I (2.6 X 10 <sup>-5</sup> )	néant	0.5 ml	Ethanol (5 ml)	60 (4)	88 (91)
II (1.79 X 10 <sup>-5</sup> )	5 mg (8.5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	1 ml	Benzène (10 ml)	60 (4)	15 (44)
II (1.79 X 10 <sup>-5</sup> )	5 mg (8.5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	1 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	60 (2)	51 (150)
II (1.79 X 10 <sup>-5</sup> )	5 mg (8.5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	1 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	90 (2)	76 (224)
II (1.79 X 10 <sup>-5</sup> )	5 mg (8.5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	1 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	120 (2)	83 (1225)
II (1.79 X 10 <sup>-5</sup> )	5 mg (8.5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	1 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	120 (0.25)	58 (843)
III (2.6 X 10 <sup>-5</sup> )	3 mg (5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	1 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	60 (4)	61 (124)
III (2.6 X 10 <sup>-5</sup> )	3 mg (5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	1 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	90 (4)	100 (204)
III (2.6 X 10 <sup>-5</sup> )	3 mg (5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	10 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	90 (14)	100 (2030)
III (2.6 X 10 <sup>-5</sup> )	3 mg (5 X 10 <sup>-5</sup> mol)	10 ml	Benzène (5 ml)/éthanol (5 ml)	120 (1)	99 (2018)

1.62 (CH<sub>3</sub>-P), <sup>2</sup>J(P-H) 12 Hz) résulte de l'addition de PMe<sub>3</sub> au dimère [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, selon la méthode générale déjà décrite [7]. RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III) (p.f. 229°C; Rdt. 55%) a été obtenu directement à partir de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O dans des conditions analogues à celles décrites pour la préparation de RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> [6]. Le dérivé III isolé possède tous ses ligands en position *cis* [8]: un doublet est observé en RMN (<sup>1</sup>H) (δ (CDCl<sub>3</sub>) ppm: 1.78; <sup>2</sup>J(P-H) 12 Hz) et l'infrarouge montre deux bandes carbonyles à 2085 et 2022 cm<sup>-1</sup> (Nujol).

Alors que des dérivés RuCl<sub>2</sub>L<sub>4</sub> (L = PMe<sub>2</sub>Ph, PEtPh<sub>2</sub>) ont pu être obtenus par déplacement de la triphénylphosphine de RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dans un solvant non polaire [5], nous avons pu isoler RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (II) (p.f. 167°C; Rdt. 80%) directement à partir de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O par traitement avec quatre équivalents de PMe<sub>3</sub> dans le méthanol. La RMN (<sup>1</sup>H) est compatible avec quatre PMe<sub>3</sub> identiques, deux à deux en position *trans* (δ (CDCl<sub>3</sub>) ppm: 1.52 (triplet apparent <sup>2</sup>J(P-H) 5 Hz).

## Essais catalytiques

Les essais d'activité catalytique ont été entrepris vis à vis de l'hydrogénation du décène-1 et réalisés à 10–20 bars d'hydrogène dans une cartouche en verre placé dans un autoclave en acier.

Le dérivé I est actif en présence de borane complexé sous forme de diméthylaminoborane (Table 1). Il peut présenter une activité sans cocatalyseur, lorsqu'il est en solution dans l'alcool pur. Sa réutilisation est possible mais s'accompagne d'une diminution d'activité.

Le dérivé II présente une meilleure activité en présence de Me<sub>2</sub>NH·BH<sub>3</sub> (Table 1). L'activité reste faible lorsque le benzène pur est utilisé comme solvant, par contre elle est accrue de façon nette par addition d'alcool. L'hydrogénation des oléfines terminales est sélective et est favorisée par une élévation de température. Le système catalytique présente une grande stabilité; même après récupération en atmosphère aérée il peut être réutilisé plusieurs fois sans diminution notable d'activité.

La meilleure activité a été obtenue avec le dérivé III (Table 1). Ce catalyseur est remarquablement stable vis à vis d'une réduction du ruthénium même à 120°C, température à laquelle un cycle de 33.6 mol de décène-1 par mol de complexe de ruthénium et par minute a été obtenu. La réutilisation ne s'accompagne d'aucune perte d'activité dans le domaine étudié de 3000 mol d'oléfine hydrogénée par atome-g de ruthénium, mais l'activité finale est atteinte après une période d'induction. Ce catalyseur s'avère efficace en l'absence de solvant, sans présenter la même stabilité, et dans ce cas un faible pourcentage d'isomérisation en décène-2, plus difficilement hydrogéné, se produit. Le dérivé III n'entraîne pas l'hydrogénation du benzène comme d'autres dérivés du ruthénium(II) [9], mais catalyse l'hydrogénation du benzaldéhyde, toutefois la réaction reste lente comparée à l'hydrogénation par RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [3].

Ces résultats indiquent qu'il est possible de rendre un dérivé, porteur de ligands peu labiles, actif comme catalyseur d'hydrogénation par adjonction du cocatalyseur Me<sub>2</sub>NH·BH<sub>3</sub>/alcool. Pour cette raison le processus d'intervention qui résulte vraisemblablement d'une formation initiale de la liaison Ru-H méritera d'être élucidé.

**Bibliographie**

- 1 B.R. James, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, (1970) 73.
- 2 B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, London, 1973.
- 3 W. Strohmeier et L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 189.
- 4 D.J. Cole-Hamilton et G. Wilkinson, *Nouv. J. Chimie*, 1 (1977) 141.
- 5 P.W. Armit, A.S.F. Boyd et T.A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1663.
- 6 J.M. Jenkins, M.S. Lupin et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1787.
- 7 R.A. Zelonka et M.C. Baird, *Canad. J. Chem.*, 50 (1972) 3063; *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 383.
- 8 C.F.J. Barnard, J.A. Daniels, J. Jeffery et R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 953.
- 9 M.A. Bennett, Tai-Nang Huang, A.K. Smith et T.W. Turney, *J. C. em. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 582.  
M.A. Bennett, Tai-Nang Huang et T.W. Turney, *ibid.*, (1979) 312.