nº d´Ordre : 208

# 0376 1977 63

50376 1977 **63** 

# THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR INGENIEUR

PAR

CLAUDE ROUSSEAU

INGENIEUR E.N.S.C.R.

CHEF DE TRAVAUX A L'I.U.T. DE LILLE I

Etude de la stéréochimie de l'hydrogénation en phase homogène d'oléfines méthyléniques bicycliques catalysée par le tris (triphénylphosphine) chlororhodium.

soutenue le 30 Juin 1977 devant la commission d'examen

M. J.M. LEROY	•	Président
M. F. PETIT	:	Rapporteur
Mme. M. EVRARD	]	Eveningtown
M. J.P. BONNELLE		Examinateurs
M. Y. CHAUVIN	:	Membre Invité

A ma femme

A mes parents

En témoignage de mon affection

• . . .

.

En hommage à Madame le Professeur

M. EVRARD-HEUDE

En hömmage à Monsieur le Professeur

F.PETIT

Ce travail a été effectué dans le Service de Chimie Organique Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Que Madame le Professeur M.EVRARD-HEUDE veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour les précieux conseils et les encouragements qu'elle m'a toujours prodigués.

Je remercie Monsieur Jean-Marie LEROY, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille d'avoir bien voulu assumer la Présidence de ce Jury.

Monsieur Jean-Pierre BONNELLE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille a aimablement accepté de juger ce travail. Je l'en remercie vivement.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur CHAUVIN de l'Institut Français du Pétrole et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu siéger à ce Jury.

Ma gratitude est acquise à Monsieur PETIT, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, Il a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante attention ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide amicale et efficace qu'il m'a toujours apportée tant au point de vue théorique que pratique.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur BECART, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Lille qui a permis la réalisation matérielle de cette thèse. Je remercie tous mes camarades de laboratoire et plus particulièrement Madame GERVASI pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter, qu'ils soient assurés de mon amitié. FACULTE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

### DOYENS HONORAIRES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU

### PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE, MAZET', MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

### PRESIDENTS HONORAIRES

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU

### PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

M.M. MIGEON

#### PROFESSEURS TITULAIRES

М.	BACCHUS Pierre	Astronomie
М.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
М.	BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
Μ.	BILLARD Jean	Physique du Solide
М.	BIAYS Pierre	Géographie
М.	BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
М.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
М.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
М.	BOUGHON Pierre	Algèbre
М.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
М.	CELET Paul	Géologie Générale
м.	COEURE Gérard	Analyse

М.	CONSTANT Eugène
М.	DEBOURSE Jean-Pierre
М.	DELATTRE Charles
м.	DELHAYE Michel
М.	DERCOURT Jean
Μ.	DURCHON Maurice
Μ.	FAURE Robert
М.	FOURET René
Μ.	GABILLARD Robert
Μ.	GONTIER Gérard
М.	GRANELLE Jean-Jacques
М.	GRUSON Laurent
М.	GUILLAUME Jean
Μ.	HEUBEL Joseph
М.	LABLACHE-COMBIER Alain
М.	LACOSTE Louis
Μ.	LANSRAUX Guy
М.	LAVEINE Jean-Pierre
Μ.	LEBRUN André
Μ.	LEHMANN Daniel
Mme	LENOBLE Jacqueline
М.	LINDER Robert
Μ.	LOMBARD Jacques
Μ.	LOUCHEUX Claude
Μ.	LUCQUIN Michel
Μ.	MAILLET Pierre
М.	MONTARIOL Frédéric
М.	MONTREUIL Jean
М.	PARREAU Michel
М.	POUZET Pierre
Μ.	PROUVOST Jean
Μ.	SALMER Georges
М.	SCHILTZ René
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène
М.	SEGUIER Guy
Μ.	TILLIEU Jacques
М.	TRIDOT Gabriel
М.	VIDAL Pierre
М.	VIVIER Emile
М.	WERTHEIMER Raymond
М.	ZEYTOUNIAN Radyadour

Electronique Gestion des Entreprises Géologie Générale Chimie Physique Géologie Générale Biologie Expérimentale Mécanique Physique du Solide Electronique Mécanique Sciences Economiques Algèbre Microbiologie Chimie Minérale Chimie Organique Biologie Végétale Physique Atomique et Moléculaire Paléontologie Electronique Géométrie Physique Atomique et Moléculaire Biologie et Physiologie Végétales Sociologie Chimie Physique Chimie Physique Sciences Economiques Chimie Appliquée Biochimie Analyse Analyse numérique Minéralogie Electronique Physique Atomique et Moléculaire Géométrie Electrotechnique Physique Théorique Chimie Appliquée Automatique Biologie Cellulaire Physique Atomique et Moléculaire Mécanique

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

м.	BELET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
м.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
м.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
м.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
м.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
м.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
м.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
м.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme	DACHARRY Monique	Géographie
м.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
м.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme	EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
м.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
М.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
м.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
М.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
м.	LENTACKER Firmin	Géographie
Μ.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
М.	LOUAGE Francis	Electronique
м.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mle	MARQUET Simone	Probabilités
М.	MIGEON Michel	Chimie Physique
М.	MONTEL Marc	Physique du Solide
М.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
м.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
М.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
М.	RACZY Ladislas	Electronique
М.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
М.	SLIWA Henri	Chimie Organique
М.	WATERLOT Michel	Géologie Générale

# MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

м.	ADAM Michel
М.	ANTOINE Philippe
М.	BART André
Mme	BATTIAU Yvonne

Sciences Economiques Analyse Biologie Animale Géographie

м.	BEGUIN Paul
м.	BONNELLE Jean-Pierre
Μ.	BOSCQ Denis
Μ.	BREZINSKI Claude
М.	BRUYELLE Pierre
М.	CARREZ Christian
Μ.	COQUEREZ Jean-Marie
М.	CORDONNIER Vincent
М.	COUTURIER Daniel
м.	CRAMPON Norbert
М.	CROSNIER Yves
М.	DEBRABANT Pierre
М.	DEGAUQUE Pierre
М.	DELORME Pierre
Μ.	DE PARIS Jean-Claude
Μ.	DHAINAUT André
Μ.	DELAUNAY Jean-Claude
Μ.	DERIEUX Jean-Claude
Μ,	DOUKHAN Jean-Claude
Μ.	DUBOIS Henri
М.	DUEE Gérard
Μ.	DYMENT Arthur
Μ.	ESCAIG Bertrand
Μ.	FAKIR Sabah
Μ.	FLAMME Jean-Marie
М.	FOCT Jacques
Μ.	FONTAINE Hubert
Μ.	FONTAINE Jacques
Μ.	FOURNET Bernard
Μ.	GAMBLIN André
М.	GERVAIS Michel
М.	GOBLOT Rémi
Μ.	HECTOR Joseph
М.	JACOB Jean
Μ.	JOURNEL Gérard
Μ.	KREMBEL Jean
М.	LAURENT François
Mle	LEGRAND Denise
Mle	LEGRAND Solange
Μ.	LEROY Yyes
м.	LHENAFF René

Mécanique Chimie Probabilités Analyse Numérique Géographie Informatique Phycho-Physiologie Informatique Chimie Organique Géologie Electronique Géologie Appliquée Electronique Physiologie Animale Mathématiques Biologie Animale Sciences Economiques Microbiologie Physique du Solide Physique Géologie Mécanique Physique du Solide Algèbre Technologie de Construction Génie Mécanique Physique Electronique Biochimie Géographie Gestion des Entreprises Algèbre Géométrie Informatique Physique Atomique et Moléculaire Biochimie Automatique Algèbre Algèbre Electronique Géographie

Μ.	LOCQUENEUX Robert
М.	MACKE Bruno
М.	MAHIEU Jean-Marie
М.	MESSELYN Jean
м.	MIGNOT Fulbert
М.	N'GUYEN VAN CHI Régine
М.	NOTELET Francis
М.	NUSSEMBAUM Maurice
м.	PARSY Fernand
М.	PAUPARDIN Colette
М.	PECQUE Marcel
М.	PERROT Pierre
М.	PERTUZON Emile
М.	PETIT Françis
М.	PONSOLLE Louis
Μ.	POVY Lucien
М.	RICHARD Alain
М.	ROGALSKI Marc
М.	ROY Jean-Claude
М.	SIMON Michel
М.	SOMME Jean
Mle	SPIK Geneviève
М.	STANKIEWICZ François
М.	STERBOUL François
М.	TAILLEZ Roger
м.	THERY Pierre
М.	TOP Gérard
М.	TOULOTTE Jean-Marc
М.	TREANTON Jean-René
М.	VANDORPE Bernard
М.	VILLETTE Michel
м.	WALLART Françis
м.	WERNER Georges
Mme	ZIN-JUSTIN Nicole

Physique théorique Physique Physique Atomique et Moléculaire Physique Atomique et Moléculaire Analyse Numérique Géographie Electrotechnique Sciences Economiques Mécanique Biologie Physiologie Végétales Chimie Physique Chimie Appliquée Physiologie Animale Chimie Organique Chimie Physique Automatique Biologie Analyse Psycho-Physiologie Sociologie Géographie Biochimie Sciences Economiques Informatique Biologie Electronique Sciences Economiques Automatique Sociologie Chimie Minérale Mécanique Chimie Informatique Algèbre

### I - INTRODUCTION

### II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- I. Hydrogénation par  $Rh(PØ_3)_3Cl$ 
  - 1. Etude de G. Wilkinson et Coll.
  - 2. Etude de Demortier et Aguirre.
  - 3. Etude d'Halpern.
- II. Hydrogénation par  $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2 + 4PØ_3$

PLAN -

- 1. En milieu apolaire.
- 2. En milieu polaire.

### III- TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### I. Catalyseurs

- 1. Préparation de  $Rh(PØ_3)_3Cl$  et de  $Rh(PØ_3)_3Br$
- 2. Préparation de Rh(PØ3)2Cl
- 3. Préparation de Rh(PØ3) 2H2Cl
- 4. Préparation de Rh(PØ3) 3H2Cl
- II. Oléfines et Solvants
- III. Hydrogénation sous pression
  - 1. Appareillage
  - 2. Mise en oeuvre

### IV. Hydrogénation sous pression atmosphérique

- 1. Appareillage
- 2. Déroulement de l'hydrogénation

### IV - ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR LE TRIS (TRIPHENYLPHOSPHINE) CHLORORHODIUM

- I. Hydrogénation par  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$ 
  - 1. Conditions et Résultats expérimentaux
  - 2. Exploitation et interprétation des résultats

II. Hydrogénation par Rh(PØ3)2C1

- 1. Conditions et résultats expérimentaux
- 2. Exploitation et interprétation des résultats
- III. Hydrogénation par  $Rh(PØ_3)_3H_2C1$ 
  - IV. Hydrogénation par  $Rh(PØ_3)_3Cl$ 
    - 1. Conditions expérimentales
    - 2. Proposition d'un schéma cinétique global
    - 3. Exploitation des résultats expérimentaux
      - a- Méthode de calcul des constantes
      - b- Valeurs numériques des constantes. Conséquences.
  - V. Hydrogénation par  $Rh(PØ_3)_3Cl + Acide de Lewis$

### VI. Conclusion

- V ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DE L'HYDROGENATION D'OLEFINES PAR  $RH(PØ_3)_3$ Cl EN SOLUTION BENZENIQUE
  - I. Bilan des études antérieures
    - 1. Travaux de G. Wilkinson
    - 2. Travaux de Hussey et Takeuchi
    - 3. Travaux de J.P. Jesson et Coll.
    - 4. Travaux d'Halpern et Coll.
  - II. Synthèse des oléfines bicycliques
    - 1. Le norcamphène
    - 2. Les isosantènes
    - 3. Le camphène
    - 4. L'& fenchène

### III. Identification des hydrocarbures bicycliques saturés

- 1. Des norcamphanes et des isobornylanes
- 2. Des diméthyl-2,3 bicyclo (2.2.1) heptanes
- 3. Des triméthyl-2,7,7 bicyclo (2.2.1) heptanes

### IV. Etude de la réduction des oléfines bicycliques

- 1. Protocole expérimental
- 2. Résultats expérimentaux
  - a- Obtention des constantes
  - b- Obtention des pourcentages d'isomères
  - c- Calcul des constantes de vitesse globales
- 3. Exploitation et discussion des résultats expérimentaux
  - a- Expression de la constante de vitesse : cas général
    b- Expression des constantes de vitesse k'ex et k'en
    c- Influence de la nature de l'oléfine sur les valeurs de k'en et k'ex

### V. Analogie entre les catalyses homogènes et hétérogènes

- 1. Catalyse homogène : Schéma réactionnel proposé
- 2. Catalyse hétérogène : Schéma réactionnel proposé

### VI - CONCLUSION

### VII - PARTIE EXPERIMENTALE

VIII - BIBLIOGRAPHIE

I. INTRODUCTION

.

### INTRODUCTION

Certains complexes de coordination, utilisés en phase homogène comme catalyseurs de réduction, offrent des performances d'activité et de sélectivité en général meilleures que celles des catalyseurs hétérogènes obtenus par les méthodes plus classiques de dépôt par voie thermique. Chaque métal ou ion est en effet un catalyseur effectif alors qu'en catalyse hétérogène seuls certains sites sont actifs.

Dans les conditions expérimentales bien déterminées, les hydrogénations sont bien reproductibles car à l'inverse des catalyseurs hétérogènes, les complexes utilisés ne subissent pas le phénomène d'encrassement. Ils sont de plus moins sensibles aux poisons (dérivés soufrés...) quoique certains doivent cependant être manipulés sous atmosphère inerte vu leur plus ou moins grande avidité pour l'oxygène de l'air.

Les échanges thermiques et de matière sont aussi en faveur des catalyseurs solubles. Néanmoins, en raison de leurs prix élevés, ils posent des problèmes de récupération et de recyclage.

Le coût de la voie homogène oriente alors bien souvent le choix vers la réduction hétérogène classique au détriment de performances plus séduisantes. L'avenir de l'hydrogénation industrielle de substrats organiques insaturés est probablement une combinaison des deux types de catalyse qui conduiront à l'emploi de catalyseurs homogènes supportés. Avant tout, il importe donc de bien connaître les différentes étapes réactionnelles intervenant dans la réduction en phase homogène à l'aide des complexes de métaux de transition.

2

L'hydrogénation en phase homogène a été découverte en 1938 par Calvin qui réduit à 100°C la benzoquinone en solution dans la quinoléine en présence d'acétate de cuivre dissous <sup>(1)</sup>.

Ce n'est cependant que vers 1952 que la catalyse homogène à l'aide de complexes de métaux de transition prend son véritable essor grâce aux travaux d'Halpern et Coll <sup>(2)</sup> sur la réduction d'oléfines par des solutions de chlororuthénates.

Depuis cette date, de nombreux systèmes catalytiques ont été découverts. Parmi les plus importants, nous pouvons citer :

-	le	pentacyano	$cobalt_{II}$	$C_0$ (CN) $\frac{\Xi}{5}$	(3)

- les sels de ruthénium et de palladium (4)
- les systèmes  $\left[P(C_6H_5)_3\right]_2$  NiX<sub>2</sub> + 2 SnCl<sub>2</sub> (5) avec X=Cl, Br, I
- les complexes à base d'iridium <sup>(6)</sup> et de rhodium<sup>(7)(8)</sup>

Les études entreprises en hydrogénation homogène ont été orientées vers la recherche de catalyseurs permettant d'hydrogéner spécifiquement des doubles ou triples liaisons Carbone-Carbone d'un produit organique sans altérer les éventuelles fonctions chimiques pouvant en outre appartenir à ce dernier. Dans la plupart des cas, il est nécessaire d'activer l'hydrogène ou le substrat insaturé avant que la réduction catalytique ne se produise ; les métaux de transition forment donc d'abord des complexes hydrido ou oléfiniques qui conduisent ensuite à la formation de produits saturés.



Parmi les complexes des métaux de transition permettant de réaliser en phase homogène l'objectif précité, ceux du rhodium ont fait l'objet d'une étude assez détaillée: - 3 -

Le tris (triphénylphosphine) chlororhodium permet en effet de réduire dans le benzène les oléfines peu substituées. A température ambiante, sous faible pression d'hydrogène, Wilkinson a montré que  $Rh(PØ_3)_3Cl$  hydrogène plus rapidement ces substrats que les catalyseurs hétérogènes traditionnels (Ni Raney, Pt ou Pd d'Adams), utilisés dans des conditions opératoires similaires<sup>(7)</sup>.

Depuis sa parution, le mécanisme réactionnel de la réduction des oléfines à l'aide de  $Rh(PØ_3)_3Cl$  initialement proposé par G. Wilkinson<sup>(7)</sup> a fait l'objet de nombreuses controverses<sup>(9)</sup>(10).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc tout d'abord repris l'étude cinétique complète de l'hydrogénation du cyclohexène, en milieu benzénique, à l'aide du tris (triphénylphosphine) chlororhodium afin de proposer un mécanisme réactionnel permettant d'accéder aux valeurs des constantes thermodynamiques et cinétiques des réactions élémentaires intervenant dans cette réduction.

L'étude de la stéréochimie de cette réaction a ensuite été abordée en faisant appel à l'hydrogénation d'oléfines méthyléniques possédant le squelette du bicyclo (2.2.1) heptane.

# II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Vu l'intérêt pratique et théorique de l'hydrogénation en phase homogène d'oléfines, catalysée par le bis(triphénylphosphine) chlororhodium, de nombreuses études ont été effectuées afin d'interpréter quantitativement les résultats cinétiques obtenus.<sup>(7,9,10)</sup>

I. Hydrogénation par Rh(PØ3)3C1

(7) 1. Etude de G. Wilkinson et Coll.

G. Wilkinson et Coll. ont étudié la cinétique de la réaction d'hydrogénation d'oléfines catalysée dans le benzène par le tris(triphénylphosphine) chlororhodium. Ils ont proposé un mécanisme réactionnel faisant intervenir la dissociation complète de  $Rh(PØ_3)_3Cl$  avec formation de l'espèce très réactive  $Rh(PØ_3)_2Cl$ .

 $\frac{AP}{P} \xrightarrow{A} \frac{P}{P}$ 

Le bis (triphénylphosphine) chlororhodium, <u>A</u>, ainsi obtenu peut aisément coordiner une molécule de solvant S'et donner lieu à la formation d'un complexe plan carré  $Rh(PØ_3)_2(S')$  Cl où les groupes PØ<sub>3</sub> semblent être en position trans.<sup>(11)</sup>

 $Rh(PØ_3)_2(S')$  Cl peut ensuite réagir d'une part sur l'hydrogène pour donner un complexe octaédrique dihydrido, AH<sub>2</sub>, où les

- 4

deux H sont en position cis.



d'autre part sur l'hydrocarbure insaturé pour former un complexe Métal-Oléfine noté A Ol.



Pour expliquer ses résultats expérimentaux, Wilkinson envisage que la réduction peut se faire selon deux voies :

- la voie dite "hydrido (k')" où l'oléfine attaque le complexe dihydrido AH<sub>2</sub> avec formation de l'hydrocarbure saturé et régénération de l'espèce A.

- la voie dite "insaturée (k")" fait appel à une attaque de la molécule d'hydrogène sur le complexe oléfinique, <u>AOI</u>.



L'auteur avance que l'attaque de l'oléfine sur le complexe dihydrido  $AH_2$  (voie k') est prépondérante par rapport à celle de l'hydrogène sur le complexe métal-oléfine, AOl(voie k"). Cette affirmation a été contestée par Candlin lors de son étude portant sur la réduction de l'éthylène par  $Rh(PØ_3)_3Cl$  <sup>(12)</sup>.

Les équilibres entre les complexes rhodiés étant très rapides, l'étape limitative de la réaction serait donc la coordination de l'oléfine sur le complexe solvaté  $Rh(PØ_3)_2(H_2)(S)$  Cl.

En tenant compte des hypothèses émises précédemment :

$$k'' \ll k'$$
  $K_1 = \frac{\left[AH_2\right]}{\left[A\right](H_2)}$   $K_{O1} = \frac{\left[A \text{ OI}\right]}{\left[A\right]\left[O1\right]}$ 

On peut facilement exprimer la vitesse V de réduction de l'oléfine.

$$V = -\frac{d[01]}{dt} = -\frac{d(H_2)}{dt} = \frac{d[s]}{dt} = k' [AH_2][01] + k'' [A01](H_2) \simeq k' [AH_2][01]$$
$$V = k' [AH_2][01] = k'K_1 [A] (H_2) [01]$$

Un bilan du rhodium permet de calculer, à tout instant, la concentration de l'espèce bis (triphénylphosphine) chlororhodium, <u>A</u> en fonction de la concentration initiale en catalyseur,  $[AP]_{O}$ .

$$\begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}_{O} = \begin{bmatrix} A \end{bmatrix}_{O} = \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} AOI \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} AH_{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} + K_{OI} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} OI \end{bmatrix} + K_{I} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} = \frac{\begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}_{O}}{1 + K_{OI} \begin{bmatrix} OI \end{bmatrix} + K_{I} \begin{pmatrix} H_{2} \end{pmatrix}}$$

d'où

$$v = \frac{k' \kappa_{1} [01] (H_{2}) [AP]}{1 + \kappa_{01} [01] + \kappa_{1} (H_{2})} \simeq \frac{k' \kappa_{1} [01] (H_{2}) [AP]}{\kappa_{01} [01] + \kappa_{1} (H_{2})}$$

si 1  $\ll$  K<sub>1</sub>(H<sub>2</sub>) et K<sub>01</sub> [01]

[Ol] désigne la concentration en oléfine à un instant t quelconque [AP] o celle du catalyseur au temps zéro.

 $(H_2)$  est l'activité de l'hydrogène. Elle pourra indifféremment s'identifier à la pression partielle de l'hydrogène PH<sub>2</sub> ou à sa concentration dans le benzène puisque ce gaz suit la loi de Henry. <sup>(13)</sup>

$$PH_2 = \mathcal{H}(H_2)$$
  $\mathcal{H} = 2,45 \ 10^4 \ cmHg \ mole^{-1} l \ a \ 25^{\circ}C.$ 

6

L'inverse de la vitesse V de la réduction sera donc égale à

$$\frac{1}{V_{O}} = \frac{K_{O1}}{k'K_{1}(H_{2})[AP]_{O}} + \frac{1}{k'[AP]_{O}[O1]_{O}}$$

En exploitant les courbes  $\frac{1}{V_0} = f\left(\frac{1}{[01]_0}\right)$  pour la réduction du cyclohexène à 25°C en milieu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Wilkinson a trouvé

$$k' = 9,18 \text{ mole}^{-1} 1 \text{ mn}^{-1} \qquad \frac{K_{OI}}{K_{I}} = 1,6 10^{-3}$$

La constante de vitesse k', relative à l'étape lente du processus est accessible mais seul le rapport des constantes d'équilibre  $\frac{K_{O1}}{K_{1}}$  peut être chiffré.

Des études spectroscopiques (UV, RMN du  $^{31}$ P)  $^{(14)}$  combinées à des tests chimiques permettent d'affirmer que le complexe <u>AP</u> est en vérité peu dissocié en solution.

 $\frac{AP}{AP} \qquad \frac{A}{A}$ Rh (PØ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl + PØ<sub>3</sub>

Ceci a été confirmé par Hussey et Coll.<sup>(9)</sup> qui ont mis en évidence l'intervention de la concentration en PØ<sub>3</sub> dans l'expression de la vitesse V d'hydrogénation du cyclohexène dans  $C_6H_6$ .

# 2. Etude de Demortier et Aguirre

L'analyse de l'influence inhibitrice de  $PØ_3^{(10)}$  et les variations de l'intensité de cette inhibition avec la concentration en hydrocarbure insaturé et la pression d'H<sub>2</sub> ont conduit Demortier et Aguirre à proposer une interprétation du phénomène mettant en évidence une faible dissociation du complexe AP et une addition réversible de l'hydrogène sur celui-ci. Le schéma réactionnel proposé était donc le suivant

- 8 -



A faible concentration initiale  $[AP]_O$  en catalyseur, la vitesse de réduction du cyclohexène est alors :

 $V = \frac{d[s]}{dt} = ke [01] (H_2) \left[\frac{K_D [AP]_O}{[1+K_H(H_2)][1+K_{O1}[O1]+K_1(H_2)]}\right]^{1/2}$ 

 $ke = k'K_{1} = 1,75 \text{ mole}^{-1} (cm \text{ Hg})^{-1} \text{ mn}^{-1} 1 = 4,29 \text{ 10}^{4} \text{ mole}^{-2} 1^{2} \text{ mn}^{-1}.$   $K_{H} = 6 \text{ 10}^{-2} (cm \text{ Hg})^{-1} = 1,5 \text{ 10}^{3} \text{ mole}^{-1} 1$   $K_{O1} = 3,3 \text{ mole} 1^{-1} \text{ et } K_{D} = 1,5 \text{ 10}^{-4} \text{ mole} 1^{-1}$ 

### 3. Etude d'Halpern

Plus récemment, Halpern évalue à l'aide d'études cinétiques suivies par spectrophotométrie les contributions des espèces ,  $AH_2$ , AP et  $APH_2$  dans la réduction par l'hydrogène de  $Rh(PØ_3)_3Cl$  dans le benzène <sup>(15)</sup> et montre d'une part que l'espèce active <u>A</u> est beaucoup plus réactive vis à vis de H<sub>2</sub> que son homologue <u>AP</u> et d'autre part que l'espèce  $APH_2$  peut se dissocier et conduire à la formation du dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhodium  $AH_2$ .

$$\frac{\text{Rh}(P\emptyset_{3})_{3}\text{H}_{2}\text{Cl}}{\sim P\emptyset_{3}} \xrightarrow{\text{Rh}(P\emptyset_{3})_{2}\text{H}_{2}\text{Cl}} \text{Rh}(P\emptyset_{3})_{2}\text{H}_{2}\text{Cl}}{\sim P\emptyset_{3}}$$

$$\frac{\text{APH}_{2}}{\text{rapide}} \text{Rh}(P\emptyset_{3})_{2}\text{H}_{2}\text{Cl}}{\sim P\emptyset_{3}}$$

Ces résultats mènent à penser que les schémas réactionnels proposés par Wilkinson, Aguirre et Coll. sont certainement incomplets.

II. Hydrogénation par  $[Rh(C_2H_4)_2C1]_2$  + Phosphine (L)

- 9 -

### 1. En milieu apolaire

La réduction en milieu alcoolique du trichlorure de rhodium trihydraté par l'éthylène à la température ambiante donne le tétraéthylène  $\mu$ ,  $\mu$ ' dichlorodirhodium<sup>(16)</sup>.

2 RhCl<sub>3</sub> + 6 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O 
$$\rightarrow$$
 Rh Cl Rh + 4 HCl + CH<sub>3</sub>CHO

Ce complexe dit de "Cramer" peut ensuite réagir, dans  $C_6^{H_6}$ sur une phosphine (L) ;  $C_2^{H_4}$  étant substitué suivant la réaction :

$$\left[ \operatorname{Rh}(C_{2}H_{4})_{2}Cl \right]_{2} + 4 L \xrightarrow{-4C_{2}H_{4}} 2 \operatorname{Rh}(L)_{2}(S) (Cl)$$
(S) A

L'espèce active A, préparée in situ est ainsi obtenue directement. Cette manière de procéder permet d'éviter l'apparition des espèces rhodiées  $Rh(L)_{3}Cl$ ,  $Rh(L)_{3}H_{2}Cl$  lorsque la stoechiométrie [L] / [complexe de Cramer] est rigoureusement respectée <sup>(17)</sup>.

Théoriquement, l'expression de la vitesse de réduction V doit donc être analogue à celle proposée par G. Wilkinson puisque les schémas réactionnels d'hydrogénation sont ensuite rigoureusement identiques.

2. En milieu polaire

En opérant dans un solvant polaire (alcool éthylique, THF...) Schrock et Osborn ont préparé des composés ioniques du rhodium I ayant pour formule  $[Rh(L)_2 (diène)]^+ A^-$ doués d'activité catalytique <sup>(18)</sup>. La synthèse de ces complexes se schématise comme suit :

- 10 -



Par action d'un sel d'argent (AgA), le dernier équilibre peut d'ailleurs être fortement déplacé vers la droite et conduire à la formation quantitative de [Rh(L)<sub>2</sub> (Diène)]<sup>+</sup> après précipitation du chlorure d'argent.

 $Rh (Di \tilde{e}ne) (L) (C1) \xrightarrow{\sim L} [Rh (Di \tilde{e}ne) (L)_{2}]^{+} C1^{-} \xrightarrow{AgA} [\swarrow L]^{+} A^{-}$ 

 $A = ClO_4$ ,  $PF_6$ ,  $BH_4$ Diène : Norbornadiène, cyclooctadiène-1,5  $L = P(C_6H_5)(CH_3)_2$ 

L'action de l'hydrogène permet ensuite d'éliminer le diène et de faire apparaître l'espèce insaturée  $[Rh(L)_2S_X]^+$  qui conduit finalement à la formation de complexes hydrido ioniques <sup>(19, 20, 21)</sup>.

$$\begin{bmatrix} Rh \\ L \end{bmatrix}^{+} \qquad A^{-} + 2 H_{2} \xrightarrow{XS'} [Rh (L)_{2}S'_{x}]^{+} \qquad A^{-}$$

$$\begin{bmatrix} Rh (L)_{2}S'_{x}]^{+} \qquad A^{-} + H_{2} \xrightarrow{Rh (L)_{2}S'_{x}H_{2}} + A^{-}$$

$$\begin{bmatrix} Rh (L)_{2}S'_{x}]^{+} \qquad A^{-} + H_{2} \xrightarrow{Rh (L)_{2}S'_{x}H_{2}} + A^{-}$$

La réduction de l'oléfine peut alors se faire suivant le schéma 1 ou le schéma 2 selon les conditions opératoires :

voie 1 : Milieu acide (HClO<sub>4</sub>)
voie 2 : Milieu basique (N Et<sub>3</sub>)

11 -



# III. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

#### III TECHNIQUE EXPERIMENTALE

- 12 -

# I. Catalyseurs

Les synthèses des complexes rhodiés, ainsi que leur mise en oeuvre se font généralement sous atmosphère inerte et justifient l'emploi d'une ligne à argon (schéma 1).

Les catalyseurs suivants ont été préparés :

- tris(triphénylphosphine) chlororhodium : Rh(PØ3)3Cl
- tris(triphénylphosphine) bromorhodium : Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br
- dihydrido bis(triphénylphosphine)chlororhodium : Rh(PØ3)2H2Cl
- dihydrido tris(triphénylphosphine)chlororhodium : Rh(PØ3)3H2Cl

# 1. Préparations de Rh(PØ3)3Cl et de Rh(PØ3)3Br

Le tris (triphénylphosphine) chlororhodium se prépare en présence d'alcool éthylique par réduction du trichlorure de rhodium hydraté par la triphénylphosphine <sup>(10, 22)</sup>.

$$RhCl_3$$
,  $x H_2O + C_2H_5OH \xrightarrow{3PØ_3} Rh(PØ_3)_3Cl + CH_3CHO + 2 HCl$ 

L'action du bromure de lithium sur  $Rh(PØ_3)_3Cl$ , dans l'acétone, conduit au tris (triphénylphosphine) bromorhodium <sup>(7)</sup>.

 $Rh(PØ_3)_3Cl + LiBr \xrightarrow{Acétone} Rh(PØ_3)_3Br + LiCl$ 



# 2. Préparation de $Rh(PØ_3)_2Cl$

L'éthylène réagit sur  $RhCl_3$ ,  $xH_2O$  dissous dans l'éthanol pour donner le complexe de Cramer :  $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$ 

- 14 -

Le bis (triphénylphosphine) chlororhodium est alors préparé dans le benzène par action de  $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$  sur PØ<sub>3</sub> <sup>(17)</sup>. La solution catalytique ainsi obtenue est ensuite immédiatement utilisée.

2 RhCl<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O + 6 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> + 4 HCl + CH<sub>3</sub>CHO [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> + 4 PØ<sub>3</sub>  $\xrightarrow{-4 C_2H_4}$  2 Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl

3. Préparation de  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$ 

Cet hydrure s'obtient par action de l'hydrogène sur le tris (triphénylphosphine) chlororhodium dans le chloroforme (7).

 $Rh(P\emptyset_3)_3C1 \xrightarrow{H_2} Rh(P\emptyset_3)_2H_2C1 + P\emptyset_3$ 

# 4. Préparation de $Rh(PØ_3)_3H_2C1$

L'addition oxydante de l'hydrogène sur  $Rh(PØ_3)_3$ Cl en présence de PØ\_3 conduit à la formation du dihydrido tris (triphénylphosphine) chlororhodium ; la triphénylphosphine empêchant la dissociation de  $Rh(PØ_3)_3$ Cl en  $Rh(PØ_3)_2$ Cl <sup>(23)</sup>.

 $\operatorname{Rh}(\operatorname{P}_{3})_{2}\operatorname{Cl} \leftarrow \operatorname{Rh}(\operatorname{P}_{3})_{3}\operatorname{Cl} \xrightarrow{\operatorname{H}_{2}} \operatorname{Rh}(\operatorname{P}_{3})_{3}\operatorname{H}_{2}\operatorname{Cl}$ 

II. Oléfines et solvants

Les oléfines débarassées de leurs peroxydes par percolation sur alumine Woelm superactivée, neutre ou basique, sont bidistillées en présence de sodium, sous atmosphère inerte, avant utilisation.

Tous les solvants sont généralement déperoxydés, séchés sur hydrure de calcium, dégazés et soigneusement distillés sous  $N_2$ , avant usage.







### III. Hydrogénation sous pression

### 1. Appareillage

L'autoclave de 320 cm<sup>3</sup> utilisé (schéma 2), agité magnétiquement, est équipé d'un tube plongeant permettant d'effectuer des prises d'essai. Deux autres ouvertures tubulaires, munies de robinet vannes permettent l'arrivée et la sortie des gaz et facilitent ainsi les purges. Une dernière rend possible l'introduction des réactifs (catalyseur, solvant et oléfine).

### 2. Mise en oeuvre de l'hydrogénation

Après s'être assuré de l'étanchéīté de l'autoclave, ce dernier est tiré plusieurs fois sous vide puis rempli et laissé sous flux d'hydrogène.

Le catalyseur dissous dans du benzène préalablement dégazé est transféré sous hydrogène d'un tube de Schlenk à l'autoclave. L'oléfine est ensuite injectée dans ce dernier à l'aide d'une seringue.

L'autoclave est alors fermé hermétiquement puis rempli d'hydrogène dont on fixe la pression par l'intermédiaire d'un détendeur. On déclenche finalement l'agitation et le chronomètre ; des prises d'échantillon sont périodiquement prélevées, puis analysées par CPV.

### IV. Hydrogénation sous pression atmosphérique

### 1. Appareillage

Nous avons utilisé un appareillage classique d'hydrogénation sous pression atmosphérique (schéma 3).

Le réacteur, agité magnétiquement, est relié à la burette graduée contenant de l'hydrogène par l'intermédiaire d'un tube à charbon actif. Les prises d'échantillon ou les injections sont effectuées à l'aide d'une seringue au travers d'une pastille de néoprène maintenue par un bouchon à vis percé.

Pour assurer les purges, l'ensemble peut être mis en communication avec une pompe à palettes.

- 16 -

# MONTAGE D'HYDROGENATION EN PHASE LIQUIDE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE





-

17 -

### 2. Déroulement de l'hydrogénation

Dans un réacteur thermostaté à 20°C, le catalyseur solide est purgé plusieurs fois par de l'hydrogène. Après introduction du solvant on agite 15 minutes sous hydrogène. L'oléfine est alors injectée et la réduction, effectuée sous pression constante, est suivie par la lecture du volume d'hydrogène consommé. Des prises d'essai d'environ 30 µl sont par ailleurs périodiquement prélevées et immédiatement analysées par chromatographie en phase gazeuse (colonne garnie de squalane).

- 18 -

Les relevés portent uniquement sur la seconde et la troisième charge d'hydrocarbure ; la première hydrogénation ne servant qu'à stabiliser le système catalytique.

La concentration initiale en oléfine est calculée à patir du volume final d'hydrogène absorbé.

IV. ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR LE TRIS(TRIPHENYLPHOSPHINE) CHLORORHODIUM
IV ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE PAR LE TRIS (TRIPHENYLPHOSPHINE) CHLORORHODIUM

A partir des travaux antérieurs relatifs à l'hydrogénation d'oléfines catalysée par  $Rh(PØ_3)_3Cl$  et des observations émises par Halpern <sup>(15)</sup> quant à la réduction de ce complexe par l'hydrogène, un nouveau schéma réactionnel pourrait être proposé.

Ce dernier se composerait des réactions réversibles rapides suivantes :

- Faible dissociation du tris(triphénylphosphine) chlororhodium, <u>AP</u> en bis (triphénylphosphine) chlororhodium, <u>A</u>

- Addition oxydante de l'hydrogène sur l'espèce, <u>A</u> donnant le dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhodium, <u>AH</u><sub>2</sub>

- Addition de H<sub>2</sub> sur le complexe <u>AP</u> avec formation du dihydrido tris (triphénylphosphine) chlororhodium, <u>APH</u><sub>2</sub>

- Dissociation de  $APH_2$  en  $AH_2$  par perte d'une molécule de triphénylphosphine

- Addition de l'oléfine sur le bis (triphénylphosphine) chlororhodium avec formation de  $Rh(PØ_3)_2OlCl, AOl$  et de l'attaque irréversible par l'oléfine du complexe AH<sub>2</sub> conduisant à l'hydrocarbure saturé et à la régénération de l'espèce active A.



Afin de vérifier les hypothèses précédemment émises, nous avons entrepris la réduction du cyclohexène en milieu benzénique à l'aide des principaux complexes rhodiés intervenants dans le mécanisme avancé ci-dessus.

I. Hydrogénations par Rh(PØ3)2H2Cl

Les réductions faites sous une pression d'hydrogène voisine d'un atmosphère ont été réalisées à l'aide d'un appareil classique d'hydrogénation (schéma 3). Celles sous pression d'hydrogène  $(1 \leqslant P_{H_2} \leqslant 3 \text{ atm})$  l'ont été dans un autoclave (schéma 2).

## 1. Conditions et résultats expérimentaux

Les manipulations ont été réalisées à 20°C avec des concentrations initiales en catalyseur et en cyclohexène respectivement voisines de 1 millimole et 0,2 mole par litre, avec des pressions d'hydrogène variant de 1 à 3 atmosphères.

- 20 -

<u>d'hydrogène PH</u><sub>2</sub>.

: P <sub>H</sub> 2	:≃1 Atm. (74	48 cm.Hg)	1	,5 Atm.	:	2 Atm.	: 3	Atm.
: t : (mn)	: <b>て</b> : <sup>(%)</sup>	[01] mole/1.	<b>र</b> (%)	[01] mole/1.	: ट : (१)	[01] mole/1.	: <b>7</b> : (%)	[01] mole/1.
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	: 0 2,4 4,8 7,2 10 12 18,4 23,6 32,8 40,8 47,6 61,6 : 73,2 87,6 Non mesuré 100	0,2014 0,1966 0,1917 0,1869 0,1813 0,1772 0,1643 0,1539 0,1353 0,1192 0,1055 0,0773 0,0540 0,0250	O 3,4 6,7 10,1 13,9 16,2 23,5 29,6 41 50,4 58,4 73,1 82,8 92,8 92,8 97 98,3 100	0,1980 0,1913 0,1847 0,1780 0,1705 0,1659 0,1515 0,1394 0,1168 0,0982 0,0824 0,0533 0,0341 0,0143 0,0059 0,0034 0	: 0 3,7 7 : 10,3 13,6 16,5 : 23,8 30,6 41,9 : 51,6 59,5 : Non mesu : 83,9 93,4 97,5 : 99 100	0,2030 0,1955 0,1888 0,1821 0,1754 0,1695 0,1547 0,1400 0,1170 0,0983 0,0822 ré 0,0327 0,0134 0,0051 0,0020 0	: 0 3,3 6,7 10 13,3 16,7 23,5 30 42,1 51,9 60 74,6 : 83,75 93,75 93,75 : 97,5 : 98,1 100	0,1980: 0,1915 0,1847 0,1782: 0,1717 0,1649 0,1515: 0,1386 0,1146 0,0952: 0,0792 0,0503 0,0322: 0,0124 0,0050 0,0038: 0
: P ext. (mm Hg)	: 748	3		(761)	:	(765)	: (75	51) :
T ext. (°C)	: 19	)		(20)	:	(20)	: (1	9)
:[Catalyseur] (mMole/]	): 0,97	7 :		1	:	1	: 1	
V <sub>T</sub> {Solvant (cm <sup>3</sup> ) + Oléfine	• • 52 •	2		51	:	51	: 5	51

taux d'hydrogénation (en %)

( ) indépendant des conditions extérieures (Manipulation réalisée en autoclave)

21 -

Dans le tableau I figurent les résultats obtenus lors de la réduction de l'oléfine sous des  $P_{H_2} = 1, 1, 5, 2, 3$  Atm.

#### 2. Exploitation et interprétation des résultats

Quelque soit la pression d'hydrogène, les courbes (notées courbe l) -Log [O1] = f (t) sont des droites ayant des pentes sensiblement égales.

Le schéma cinétique ci-dessous permet d'expliquer ce résultat.



La vitesse de réduction de l'oléfine est :  

$$V = \frac{d[S]}{dt} = -\frac{d[01]}{dt} = k'[01][AH_2] = k'K_1[A][01] (H_2)$$

Le bilan du rhodium permet de connaître la concentration de l'entité catalytique <u>A</u>

$$[AH_2]_{o} = [A] + [AH_2] + [AO1] = [A] (1+K_1(H_2) + K_{O1} [O1])$$

Sous forte pression d'hydrogène ( $P_{H_2} \ge 1$  Atm), on peut légitimement supposer que  $K_1(H_2) \gg 1 + K_{O1}[O1]$ 

D'où 
$$[A] \simeq \frac{[AH_2]_0}{K_1 (H_2)}$$
 et comme V =  $K_1 k' [A] [01] (H_2)$ 

on aura

$$V = -\frac{d[01]}{dt} = \frac{K_1 k' [01] [AH_2]_0 (H_2)}{K_1 (H_2)} = k' [01] [AH_2]_0$$

- 22 -



L'intégration de cette équation différentielle donne la loi de variation de la concentration en oléfine en fonction du temps.

$$- \log \frac{[01]}{[01]_{0}} = k' [AH_2]_{0} t$$

et justifie la linéarité des courbes - Log [Ol] = f (t)

Les valeurs des pentes trouvées pour une concentration initiale en catalyseur voisine de 1 mMole/l se situent entre 2,7 et  $4,1 \text{ mn}^{-1}$ , ce qui donne une valeur moyenne de k' égale à 18 mole<sup>-1</sup> 1 mn<sup>-1</sup>.

	P <sub>H2</sub>	(Atm)	:	ò,98	1,5	2	3
k'	(mole <sup>-1</sup>	1 mn <sup>-1</sup> .)	:	13,4	17,6	18,1	18,3

# II. Hydrogénation par Rh(PØ3) 2C1

#### 1. Conditions et résultats expérimentaux

Les réductions ont été faites dans le benzène sous des pressions d'hydrogène voisines d'un atmosphère à l'aide du bis (triphénylphosphine) chlororhodium, préparé in situ par action de la triphénylphosphine sur le complexe de Cramer.

Dans une première série de manipulations, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en  $Rh(PØ_3)_2Cl$  sur la vitesse d'hydrogénation du cyclohexène ; la concentration initiale de l'oléfine et la pression d'hydrogène étant maintenues constantes.

Nous avons ensuite fait varier la concentration initiale en oléfine ; les deux autres paramètres restant invariants.

Dans les tableaux II et III figurent les résultats expérimentaux correspondants.

- 24 -

Tableau II : Réduction du cyclohexène à 20°C par Rh(PØ3)2Cl dans le benzène : Influence de la concentration initiale en catalyseur

[A] : m Mole/l :	1,44	: 1,92 :	: 2,40
t. : (mn) :	v [01] (cm <sup>3</sup> ) (mole/1)	v [01] (cm <sup>3</sup> ) (mole/1)	: v [01] : (cm <sup>3</sup> ) (mole/1)
$\begin{array}{c} 0 & \vdots \\ 10 & \vdots \\ 20 & \vdots \\ 25 & \vdots \\ 30 & \vdots \\ 40 & \vdots \\ 40 & \vdots \\ 50 & \vdots \\ 60 & \vdots \\ 70 & \vdots \\ 60 & \vdots \\ 70 & \vdots \\ 80 & \vdots \\ 90 & \vdots \\ 125 & \vdots \\ \infty & \vdots \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$P_{H_2} = P_{ext} :$ (cm.Hg)	75,59	; 75,62	: 75,69
T <sub>ext</sub> (°C) :	17	: 19 :	: 19 :
Volume total (cm <sup>3</sup> ) : (Solvant + oléfine) :	52	: 52 :	: 52 :

Volume d'hydrogène consommé

ر وحرب الع

Tableau III : Réduction du cyclohexène à 20°C par Rh(PØ3) 2Cl dans le benzène : Influence de la concentration initiale en oléfine

[01] o Mole/1	0,	202 :	0	,280	:	0,343		
t (mn)	V (cm <sup>3</sup> )	[01] : mole/l :	V (cm <sup>3</sup> )	[01] mole/l	: V : (cm <sup>3</sup> )	[01] mole/1		
$ \begin{array}{c}                                     $	0 11,5 20,5 30 38 47 89 126 158 185 206 236 250 253 255 257	0,2020 0,1930 0,1859 0,1784 0,1721 0,1650 0,1320 0,1030 0,0778 0,0566 0,0401 0,0165 0,0055 0,0031 0,0015 0	0 13 24 31 45 56 105 152 194 227 262 309 335 348 353 359	0,2797 0,2696 0,2610 0,2555 0,2446 0,2361 0,1979 0,1613 0,1286 0,1029 0,0756 0,0390 0,0187 0,0086 0,0047	: 0 15 28 40 53 64 123 177 230 273 316 378 415 435 443 450	0,3426 0,3312 0,3213 0,3121 0,3022 0,2939 0,2489 0,2078 0,1675 0,1347 0,1020 0,0548 0,0266 0,0114 0,0053 0		
$P_{H_2} = P_{ext}$ $(cm.Hg)$	76	,11 :	7	75,63	:	75,38		
: T <sub>ext</sub> , (°C) :	2	0 :		18	•	21 :		
Volume total (cm <sup>3</sup> ) (Solvant + Oléfine)	5	3		53,5	:	54		
[A]	1	,41		1,40	:	: : 1,39		

V Volume d'hydrogène consommé.

- 26 -

#### 2. Exploitation et interprétation des résultats

Le mécanisme de la réduction du cyclohexène par  $Rh(PØ_3)_2Cl$ est analogue à celui déjà rencontré lors des hydrogénations réalisées à l'aide de  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$ .



Sous des pressions d'hydrogène voisines d'un atmosphère, la méthode de calcul pour obtenir la vitesse V de réduction de l'oléfine par  $Rh(PØ_3)_2Cl$  est similaire à celle employée au cours de la catalyse par  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$ .

L'expression trouvée pour V est la même que celle proposée par G. Wilkinson lors de l'hydrogénation d'oléfine par  $Rh(PØ_3)_3Cl^{(7)}$ .

$$V = -\frac{d[01]}{dt} = \frac{k'K_1(H_2)[01][A]_0}{1 + K_1(H_2) + KO1[01]}$$

A l'aide d'un programme d'informatique mis au point dans le laboratoire (cf page 38), les constantes thermodynamiques K<sub>1</sub> et K<sub>01</sub> et cinétique k' relatives aux différentes réactions intervenant dans le mécanisme ont pu être déterminées à partir de l'expression de V et des résultats expérimentaux figurant dans les tableaux II et III.

Pour différentes concentrations initiales en  $Rh(PØ_3)_2Cl$  puis en cyclohexène, les valeurs trouvées pour  $K_1$ ,  $K_{O1}$  et k' sont :

[A]	1,44 10 <sup>-3</sup>	1,92 10 <sup>-3</sup>	2,4 10 <sup>-3</sup>
[01] 。	0,208	0,211	0,206
к	4,9 104	4 10 <sup>4</sup>	4,5 104
K <sub>01</sub>	17	19	17
k'	18,5	18,1	19,5

- 27 -

[01]	0,202	0,280	0,343
[A] 。	1.41 10 <sup>-3</sup>	1,40 10 <sup>-3</sup>	1,39 10 <sup>-3</sup>
K <sub>1</sub>	5,4 10 <sup>4</sup>	4,65 10 <sup>4</sup>	4,9 10 4
KOI	16	21	19
k'	18	17,5	17

 $[A]_{o}$  et  $[O1]_{o}$  en mole 1<sup>-1</sup>,  $K_{1}$  et  $K_{O1}$  (mole<sup>-1</sup> 1), k' (mole<sup>-1</sup> 1 mn<sup>-1</sup>)

Il est bon de remarquer que les mécanismes proposés pour les catalyses par  $Rh(PØ_3)_2Cl$  et  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$  sont peut être incomplets car à concentrations initiales élevées, le bis (triphénylphosphine) chlororhodium se dimérise <sup>(7)</sup> et donne par réduction une espèce brune peu active  $Rh_2(PØ_3)_4H_2Cl_2$ , en l'absence de triphénylphosphine libre <sup>(7, 14)</sup>.



Une erreur systématique sur les valeurs de K<sub>1</sub>, K<sub>01</sub> et k' est donc très probable

III. Hydrogénation par Rh(PØ3) 3H2C1

Les réductions ont été effectuées dans un autoclave sous pression d'hydrogène afin de limiter la formation du tris (triphénylphosphine) chlororhodium.

$$Rh(PØ_3)_{3}H_2C1 \xleftarrow{H_2} Rh(PØ_3)_3C1$$

L'analyse chromatographique de prises d'essai périodiques permet de déterminer avec précision le taux d'hydrogénation et par suite la concentration en oléfine, [O1], à chaque instant (cf tableau IV). Un mécanisme réactionnel faisant intervenir le dihydrido bis (triphényphosphine) chlororhodium et le bis (triphénylphosphine) chlororhodium permet d'expliquer la linéarité des courbes -Log[O1]=f(t)

- 28 -



 $K_{1} = \frac{\begin{bmatrix} AH_{2} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{pmatrix} H_{2} \end{pmatrix}} \qquad K_{01} = \frac{\begin{bmatrix} A01 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{pmatrix} H_{2} \end{pmatrix}} \qquad K_{2} = \frac{\begin{bmatrix} AH_{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} APH_{2} \end{bmatrix}}$ 

Bilan rhodium :  $[APH_2]_{o} = [APH_2] + [AH_2] + [A] + [AO1]$  (eq. 1) Bilan phoshine :  $3 [APH_2]_{o} = 3 [APH_2] + 2 [AH_2] + 2 [A] + 2 [AO1] + [P] (eq. 2)$ d'où  $[APH_2]_{o} = [APH_2] + [P] = [APH_2] (1 + \frac{K_2}{[AH_2]})$ 

$$\begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix} = \frac{\begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix}_{O}}{1 + \frac{K_2}{\begin{bmatrix} AH_2 \end{bmatrix}}}$$

De l'équation 1, on déduit :

 $\begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix}_{O} - \begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1+K_1 (H_2)+K_{O1} \end{bmatrix} (O1) \cong K_1 \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} (H_2) = \begin{bmatrix} AH_2 \end{bmatrix}$ car  $K_1 (H_2) \gg 1 + K_{O1} \begin{bmatrix} O1 \end{bmatrix}$  (on opère à  $P_{H_2}$  élevée)

$$\begin{bmatrix} AH_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix}_0 - \begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix}_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{K_2}{[AH_2]}} \right)$$

Par suite  $[AH_2]$  vérifie l'équation du second degré.  $[AH_2]^2 + K_2 [AH_2] - K_2 [APH_2] = 0$  - 29 -

Tableau IV : Réduction du cyclohexène à 20°C par Rh(PØ3) 3H2Cl dans le benzène : Influence de la pression

d'hydrogène P<sub>H2</sub>

· PH2	: ∠ 1 Atm :	(752 mm.Hg) <sup>3</sup>	2	Atm,	м	Atm.	¥ 6 	t u u u u u u u u u u u u u u u u u u u
: t : (mn)	: د (%)	[01] a mole/1	(%) 2	[01] mole/1	(%) 2	[01] mole/1	2 <sup>(%)</sup>	[01] : mole/1
••	•	0,1701	0	0,1802	0	0.1784		. 0010 0
<b>.</b>	: 6,3 17,70	0,159	6,49	0,1685	6,50	0,1668	: 10,86	0,1880:
	. 12,30 . 17,96	0,149	12,54 18,20	0,1576	12,55	0,1560	20,53	0,1676
<b>.</b>	: 23,30	0,1305	23,53	0,1378	23,49	0,1365	: 36,89	0,1331:
• • •	32,52 • 41,02	0,115	33,13	0,1205	33,13	0,1193	49,83	0,1058
20 (	<b>48,30</b>	0.088	41,01 48,83	0, 1054 0, 0922	41,48 48 82	0,1044	60,17	0,0840
. 75	62,62	0,064	63,37	0.0660	63.40	0,0653	: 00,00	0,0008:
	73,30	0,045	73,81	0,0472	73,82	0,0467	1, 200	0.0211
150 150	<b>:</b> 86,41	0,023	86,63 20,52	0,0241	86,60	0,0239	: 96,82	0,0067:
. 250	. 96.12	0,012	93,15 96,50	0,01235	93,16	0,0122	66 •	0,0021
8	100	0	100		100	0	100 :	· 0000 · 0
: P ext. (mm.Hg)		52	(2)	51)	(7	68)	: (75)	
: T ext. (°C)		: 61		50) ·		20)	(1)	
[Catalyseur] (mMole/1)		· ··					. 2	
: V Total (cm <sup>3</sup> ) : (Solvant+Oléfine)		52 .				50		
Blog				•••••			•••••	•• •
c taux d'hydrog	yénation (€	en 8)						•

30 --

( ) indépendant des conditions extérieures (manipulations réalisées en autoclave)



Sa résolution donne

$$\begin{bmatrix} AH_2 \end{bmatrix} = \frac{K_2}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{1 + \frac{4 \begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix}_0}{K_2}} & -1 \end{bmatrix}$$

Or  $V = -\frac{d[01]}{dt} = k' [01][AH_2]$ . Par suite, on aura

$$-\frac{d[01]}{[01]} = k' [AH_2] dt - Log \frac{[01]}{[01]_0} = k' [AH_2] t$$

$$-\log \frac{[01]}{[01]_0} = \frac{k'K_2}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4[APH_2]_0}{K_2}} - 1 \right] t$$

Les résultats expérimentaux figurant dans le tableau IV permettent de tracer les courbes -Log  $\begin{bmatrix} 01 \end{bmatrix} = f(t)$ . Toutes sont des droites de pente k'  $\begin{bmatrix} AH_2 \end{bmatrix} = \frac{\mathbf{k'K_2}}{2} \begin{bmatrix} \sqrt{1 + \frac{4 \begin{bmatrix} APH_2 \end{bmatrix}}{K_2}} & -1 \end{bmatrix}$  quelque soit la pression d'hydrogène sous laquelle on opère (voir courbe 2).

 $P_{H_{2}} (Atm) : 0,99 (752 mm Hg) 2 3 3$   $k'[AH_{2}](mn^{-1}) : 1,32 10^{-2} 1,34 10^{-2} 1,34 10^{-2} 2,3 10^{-2}$   $[AH_{2}]_{0} (mole 1^{-1}): 10^{-3} 10^{-3} 10^{-3} 2 10^{-3}$   $K_{2} (mole 1^{-1}): 2 10^{-3} 2,2 10^{-3} 2,2 10^{-3} 2,3 10^{-3}$ 

(K<sub>2</sub> calculée à partir de k'[ $AH_2$ ] avec k' = 18 mole<sup>-1</sup> 1 mn<sup>-1</sup>).

IV. Hydrogénation par Rh(PØ3) 3C1

#### 1. Conditions expérimentales

L'hydrogénation totale du cyclohexène à l'aide du tris (triphénylphosphine) chlororhodium en solution benzénique a été réalisée à 20°C sous une pression d'hydrogène voisine d'un atmosphère. Le travail a porté sur le comportement des deux facteurs suivants : concentration initiale en oléfine puis en catalyseur. Leur influence Tableau V : Variation de la concentration initiale en oléfine  $[01]_0$ 

$$P_{H_2} = 77 \text{ cm Hg}$$
  $T = 293^{\circ} \text{K}$   $[AP]_0 = 1 \text{ m mole } 1^{-1}$  Solvant :  $C_6^{H_6}$ 

	[01] <sub>0</sub>	:	0,	,100	06	:	ο,	202	5	:	٥,	282	28	:	0,4	4066		:	0,50	068	}
******	t	:	[01]	:	८ (%)	:	[01]	:	८ (१)	:	[01]	:	८ (१)	:	[01]	:	(۶) ۲	:	[01]	:	(%)
	0	:	0,1006	:	0	:	0,2025	:	0	:	0,2828	:	0	:	0.4066	:	0	:	0,5068	:	0
	6	:	0,0897	:	10,8	:	0,1794	:	11,4	:	0,2542	:	10,1	:	0,3595	:	11,6	:	0,4494	:	11,4
	12		0,0816		19		0,1618	_	20,1		0,2338		17,3		0,3245		20,2	•	0,4054	•	20
	20	•	0,0734	:	27	:	0,1455	:	28,1	:	0,2093	:	26	:	0,2868	:	29,5	:	0,3587	:	29,3
	32	:	0,0598	:	40,5	:	0,1196	:	41	:	0,1686	:	40,5	:	0,2383	:	41,5	• :	0,2974	:	41,5
	40		0,0516		48,7		0,1033		49		0,1468		48		0,2073		49		0,2601		49
	52	:	0,0408	:	59,5	:	0,0829	:	59	:	0,1169	:	58,6	:	0,1656	:	59,1	:	0,2094	:	59
	66	:	0,030	:	70,3	:	0,0625	:	67,2	:	0,0843	:	70,1	:	0,1239	:	69,5	:	0,1600	:	68,5
	75		0,0231		77		0,0489		76		0,0652		77		0,1023		75	-	0,1280	-	74,9
	86	:	0,0163	:	84	:	0,0381	:	81	:	0.0489	.:	82,6	:	0.0835	:	79,4	:	0.1000	:	80,5

[01] concentration en cyclohexène à l'instant t(mn) exprimée en mole  $1^{-1}$ ; 7 taux d'hydrogénation en %

	0,1006	• 0,2025	:	0,2828	: 0,4	1066 <b>:</b>	0,5068
k': K <sub>1</sub>	27,5 6,6 10 <sup>4</sup>	: 27 6,1 10 <sup>4</sup>	:	27 6,4 10 <sup>4</sup>	: 2	<sup>27</sup> : 5 10 <sup>4</sup> :	27 6,3 10 <sup>4</sup>
K <sub>H</sub>	7,4 10 <sup>3</sup>	6,9 10 <sup>3</sup>	•	7,4 10 <sup>3</sup>	. 7,4	103	7,4 10 <sup>3</sup>
к <sub>р</sub>	$1,7 10^{-4}$	1,7 10 <sup>-4</sup>	•	1,7 10-4	. 1,7	/ 10 <sup>-4</sup>	1,7 10 <sup>-4</sup>
K <sub>01</sub>	7,8	7,5	•	6,8	. 7	,8	7,8
$K_2$	1,6 10 <sup>-3</sup>	1,5 10-3	•	1,5 10-3	1,5	5 10-3	1,4 10-3
	2,8	2,7	•	2,8	· · · 2	2,8	2,9
K <sub>1</sub> , K <sub>H</sub> , K <sub>Ol</sub>	(mole <sup>-1</sup> 1)	K <sub>D</sub> , K <sub>2</sub> (mole 1	-1)	k' (mole	<sup>1</sup> 1 mn <sup>-1</sup> )		

	r ••	·· ··		1				:
9 H	9	(%) 2 :	95,00 95,00 95,00 95,00 95,00		,6	,9 10 <sup>4</sup> 10 <sup>3</sup> 10 <sup>-4</sup>	,5 10 <sup>-3</sup>	
ant : C <sub>6</sub>	2,	[10]	0,3072 0,2488 0,2012 0,1563 0,1101 0,0829 0,0829 0,0530 0,0530 0,0530 0,0136		2	26 6,3 1,4	1,3 8	
Solv		(%) 2	17,4 81,7 91,12 91,12 94,12 94,12 94,12 94,12 94,12		e.	5 10 <sup>4</sup> 10 <sup>3</sup>	5 10 <sup>-3</sup> 2	
o le l <sup>-1</sup>	2,3	: [10]	0,3045 0,2515 0,2515 0,1645 0,1183 0,01183 0,0367 0,0367 0,0367		2,	26, 6,5 6,9 1,4	6, 1,3 7,	-1)
<b>1</b> 0,3 no		: (%) <b>2</b> :	16,4 16,4 16,4 16,4 16,4 16,5		•• ••	10 <sup>4</sup> :: :	2 - 0 - 3 2 - 3	mole <sup>-1</sup> 1mn
fto]	2	[10]	0,3072 0,2569 0,2175 0,1794 0,1305 0,1333 0,0721 0,0721 0,0340 0,0340	en %	2	26,5 6,5 1,4	1,3 6,3	k' (
3° K	2	: (%)2:	. 13,6 . 13,6 . 24,5 . 36,4 . 36,4 . 36,4 . 36,9 . 36,9 . 36,9 . 28,9 . 36,13 . 88,3 . 89,13	2		5 10 <sup>4</sup> :: 10 <sup>3</sup> :: 10 <sup>-4</sup> ::	5 10 <sup>-3</sup> :	ole 1 <sup>-1</sup> )
н = 29	1,	[10]	0,3100 0,2678 0,2338 0,1985 0,1536 0,1278 0,0338 0,0653 0,0653	lole l <sup>-1</sup>	1,	26, 6,5 1,7	8, 1,4 4,	, K <sub>2</sub> (m
		(%) 2	0 10,1 17,3 26,5 48,48 77 82,9	] <sub>o</sub> en m M		10 <sup>4</sup> :: 10 <sup>3</sup> :: 10 <sup>-4</sup> ::	8 10 <sup>-3</sup> :	KI
77 cm Hg	1	[[o]]	0,2833 0,2542 0,2542 0,2338 0,1686 0,1468 0,1169 0,0843 0,0843 0,0489	[AP	1	27 6,4 7,4 1,7	6, 1,5 2,	mole <sup>-1</sup> 1)
P <sub>H2</sub> =		(1	•••••••••••••••	mole l <sup>-1</sup>	[AP] o :		•• •• ••	I , K <sub>Ol</sub> (1
	[AP]	t (mr	8 7 6 2 0 2 0 2 6 0 8 7 6 2 0 2 1 6 0	[01] en	Ki	р К К Г К К	Kol FILE MM	(K <sub>1</sub> , K <sub>1</sub>

- 34 -

Tableau VI : Variation de la concentration initiale en catalyseur [AP]

sur la vitesse d'hydrogénation a été étudiée lorsque l'une de ces données varie quand l'autre est maintenue constante.

Dans les tableaux V et VI figurent les résultats expérimentaux provenant de la moyenne d'au moins quatre manipulations ; la reproductibilité de ces dernieres a toujours été vérifiée.

## 2. Proposition d'un schéma cinétique global

Compte tenu des travaux antérieurs déjà réalisés sur la réduction d'hydrocarbures insaturés catalysée par  $Rh(PØ_3)_3Cl$ et des résultats que nous avons obtenus lors des catalyses par  $Rh(PØ_3)_2Cl$ ,  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$ ,  $Rh(PØ_3)_3H_2Cl$ , un nouveau schéma réactionnel peut être émis. Nous verrons que celui-ci semble en bon accord avec les résultats expérimentaux puisqu'àprès traitement par l'informatique de son équation cinétique, l'invariance des constantes thermodynamiques des équilibres qui le composent est obtenue.

Le mécanisme proposé est d'abord une suite de réactions réversibles rapides pouvant conduire au dihydrido tris (triphénylphosphine) chlororhodium, (<u>AH</u>2)



puis de l'attaque irréversible par l'oléfine du complexe  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$ .

- 35 -

Cette dernière étape constituant l'étape lente du processus.

$$Rh (PØ_3)_{2}H_2C1 \xrightarrow{O1}_{k'} Saturé + Rh (PØ_3)_{2}C1$$

$$(AH_2) \xrightarrow{(AH_2)} K_2 = \frac{[AH_2][P]}{[APH_2]} K_1 = \frac{[AH_2]}{[A](H_2)}$$

$$K_2 = \frac{[AH_2][P]}{[APH_2]} K_1 = \frac{[AH_2]}{[A](H_2)}$$

$$K_1 = \frac{[AH_2]}{[A](H_2)} (eq. 1)$$

La vitesse d'hydrogénation peut s'exprimer en fonction des concentrations en dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhodium et en oléfine.

$$V = - \frac{d[01]}{dt} = - \frac{d(H_2)}{dt} = \frac{d[s]}{dt} = k' [AH_2][01] = k'K_1[A][01] (H_2)$$

Les bilans de matière effectués sur les entités rhodium et triphénylphosphine permettent de calculer la concentration en bis (triphénylphosphine) chlororhodium en fonction de la concentration initiale [AP] en catalyseur.

Bilan phosphine :

$$3 \left[ AP \right]_{O} = \left[ P \right] + 3 \left[ AP \right] + 3 \left[ APH_2 \right] + 2 \left[ AOI \right] + 2 \left[ AH_2 \right] + 2 \left[ A \right]$$

Bilan rhodium :

$$\begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}_{O} = \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} APH_{2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} AOI \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} AH_{2} \end{bmatrix} \qquad (eq. 2)$$
  

$$\begin{bmatrix} d'où \\ dP \end{bmatrix}_{O} = \begin{bmatrix} P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} APH_{2} \end{bmatrix} = \frac{K_{D} \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} A \end{bmatrix}} + \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix} + K_{H} \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix} (H_{2})$$
  

$$\begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}_{O} = \frac{\begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}_{O}}{1 + K_{H} (H_{2}) + \frac{K_{D}}{\begin{bmatrix} A \end{bmatrix}}} \qquad (eq. 3)$$
  

$$\begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}_{O} = \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} + K_{H} \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix} (H_{2}) + K_{OI} \begin{bmatrix} OI \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} + K_{I} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} (H_{2}) \qquad (eq. 2')$$

A partir des équations 2' et 3, on aboutit à une équation du second degré en [A].

$$\left[A\right]^{2} + \frac{K_{D}}{1 + K_{H} (H_{2})} \left[A\right] - \frac{K_{D} \left[AP\right]_{O}}{\left[1 + K_{H} (H_{2})\right] \left[1 + K_{O1} \left[OI\right] + K_{1} (H_{2})\right]} = C$$

dont la résolution permet le calcul de la concentration en bis (triphénylphosphine) chlororhodium.

$$\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} = \frac{K_{D}}{2 \begin{bmatrix} 1 + K_{H}(H_{2}) \end{bmatrix}} \begin{bmatrix} 1 + \frac{4 \begin{bmatrix} AP \end{bmatrix}_{O} \begin{bmatrix} 1 + K_{H}(H_{2}) \end{bmatrix}}{K_{D} \begin{bmatrix} 1 + K_{O}(H_{2}) \end{bmatrix}} \end{bmatrix}^{1/2} - 1$$
 (eq. 4)

et par suite la vitesse de réduction V = k'  $K_1[A][O1]$  (H<sub>2</sub>)

$$V = \frac{k' \kappa_1 \kappa_D [01] (H_2)}{2 [1 + \kappa_H (H_2)]} \left[ \left[ 1 + \frac{4 [AP]_0 [1 + \kappa_H (H_2)]}{\kappa_D [1 + \kappa_{01} [01] + \kappa_1 (H_2)]} \right]^{1/2} - 1 \right] (eq. 5)$$

Suivant les valeurs prises par

$$\Delta = \frac{4 \left[\text{AP}\right]_{O} \left[1 + K_{H}(H_{2})\right]}{K_{D}\left[1 + K_{O1}\left[\text{O1}\right] + K_{1}(H_{2})\right]}$$

avec une valeur maximale de  $\Delta$  égale à  $\Delta_{\rm M}$ , correspondant à la fin de la réduction.

$$\Delta_{M} = \frac{4\left[AP\right]_{O}\left[1 + K_{H}\left(H_{2}\right)\right]}{K_{D}\left[1 + K_{1}\left(H_{2}\right)\right]}$$

On peut retrouver les équations cinétiques (6) et (7) proposées respectivement par Aguirre et Wilkinson <sup>(10) (7)</sup>.

•  $\Delta$  grand ( $\Delta \gg$  1)

$$V = ke[01] (H_2) \left[ \frac{K_D [AP]_0}{\left[ 1 + K_{01} [01] + K_1 (H_2) \right] \left[ 1 + K_H (H_2) \right]} \right]^{1/2} (eq.6)$$

avec ke =  $k'K_1$ 

- 37 -

٦

• 
$$\Delta$$
 petit ( $\Delta \rightarrow 0$ );  $(1 + \Delta)^{1/2} \simeq 1 + \frac{\Delta}{2}$ 

et V = 
$$\frac{k'K_1K_D[01](H_2)\Delta}{2[1+K_H(H_2)]}$$
 =  $\frac{k'K_1[AP]_0[01](H_2)}{1+K_{01}[01]+K_1(H_2)}$  (eq. 7)

3. Exploitation des résultats expérimentaux

a. Méthode de calcul des constantes

Si le schéma cinétique avancé lors de la réduction du cyclohexène, en solution benzénique, catalysée par le tris (triphénylphosphine) chlororhodium s'avère exact, la vitesse du phénomène est régie par l'équation :

$$V = -\frac{d[01]}{dt} = \frac{k'K_1K_D[01] (H_2)}{2[1 + K_H(H_2)]} \left[ \left[1 + \frac{4[AP]_0[1 + K_H(H_2)]}{K_D[1 + K_0[01] + K_1(H_2)]}\right]^{1/2} - 1\right]$$

dont on doit déterminer la constante de vitesse k' =  $Z_1$  et les constantes d'équilibre  $K_D$ ,  $K_{O1}$ ,  $K_H$  et  $K_1$  notées respectivement  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  et  $Z_5$  dans notre programme d'informatique.

Pour intégrer - d[01], on utilise la Subroutine Point qui fair appel à la Dirk l ( programme standard de bibliothèque) qui résoud l'équation différentielle du ler ordre et calcule la valeur finale de la fonction intégrale par les formules de Runge-Kutta au 4ème ordre.

On crée ensuite la fonction des moindres carrés F (N, Z)

$$F(N, Z) = \sum_{i=2}^{i=N} \left( [01]_{m} - [01]_{c} \right)^{2}$$

 $[01]_m$  et  $[01]_c$  désignant les concentrations mesurées et calculées en oléfine et N le nombre de points expérimentaux utilisés.

Les paramètres Z qui entrent dans le calcul de  $[01]_c$  sont ajustés comme suit : une valeur initiale leur est d'abord donnée (Z)<sub>o</sub> puis on use d'une procédure minimum par réitération qui minimise la fonction F en faisant varier les paramètres. Cette manière de procéder est une méthode de variation locale des paramètres

**-** 38 ·

puisque l'on donne à chaque paramètre Z des accroissements  $\Delta Z$  de part et d'autre de (Z)<sub>o</sub> et l'on calcule F. Parmi toutes les solutions proposées, la solution (Z')<sub>o</sub> qui correspond à une valeur de F minimale est alors choisie.

Les valeurs (Z)<sub>0</sub> initialement imposées ont été les suivantes :  $k' = (Z_{1}) = 18 \text{ mole}^{-1} 1 \text{ mn}^{-1} (cf \text{ catalyse par } Rh(PØ_{3})_{2}H_{2}C1)$   $K_{D} = (Z_{2}) = 1,5 10^{-4} \text{ mole } 1^{-1}$   $K_{O1} = (Z_{3})_{0} = 3,3 \text{ mole } 1^{-1}$   $K_{H} = (Z_{4})_{0} = 1,5 10^{3} \text{ mole}^{-1} 1$   $K_{1} = (Z_{5})_{0} = 2,4 10^{-5} \text{ mole}^{-1} 1$   $\begin{cases} ke=k'K_{1}=4,29 10^{4} \text{ mole}^{-2}1^{2}mn^{-1}(10) \\ k'=18 \text{ mole}^{-1} 1 mn^{-1} (cf Rh(PØ_{3})_{2}H_{2}C1) \end{cases}$ 

L'emploi de l'équation 5 pour rendre compte de la vitesse d'hydrogénation du cyclohexène semble justifié et prouver que le mécanisme avancé est plausible puisque les valeurs trouvées pour  $\Delta_{\rm M}$ ne correspondent pas aux conditions inhérentes aux équations 6 ( $\Delta \gg 1$ ) et 7 ( $\Delta \simeq 0$ ) respectivement proposées par Aguirre<sup>(10)</sup> et Wilkinson<sup>(7)</sup> (cf tableau V et VI). La programmation de ces équations n'a d'ailleurs jamais permis d'aboutir à une stabilisation du jeu de constantes recherchées.

# b- Valeurs numériques des constantes. Conséquences

Les valeurs numériques moyennes de ces dernières sont résumées dans le tableau VII ci-dessous

Tableau VII : Valeurs numériques moyennes des constantes intervenant dans la réduction du cyclohexène, catalysée par

 $Rh(P\phi_3)_3Cl$  en solution benzénique à 20°C

ĸ	ĸ <sub>H</sub>	к <sub>D</sub>	<sup>K</sup> 2	K <sub>Ol</sub>	k'	
6,4 10 <sup>4</sup>	7,4 10 <sup>3</sup>	1,7 10 <sup>-4</sup>	1,4 10-3	>7	27	
constantes	spécifiques	de Rh(PØ	3)3 <sup>C1</sup>			
K <sub>1</sub> ,K <sub>H</sub> ,K <sub>Ol</sub> (mole	e <sup>-1</sup> 1)	к <sub>D</sub> , к <sub>2</sub> (1	mole 1 <sup>-1</sup> )	k' (mo	le <sup>-1</sup> l mn <sup>-</sup>	<sup>1</sup> )

- 39





- $[AP]_{O} = 1 \text{ mMole } 1^{-1}$  $[O1]_{O} = 0,2828 \text{ Mole } 1^{-1}$  $P_{H_{2}} = 77 \text{ cm Hg}$
- ×  $Rh(PØ_3)_2C1$
- \* Rh( $P\phi_3$ )<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl
- Rh( $PØ_3$ )<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl
- ▲ Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(01)C1

EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES COMPLEXES RHODIES EN FONCTION DU TAUX D'HYDROGENATION.

- 40 -

Nos valeurs concordent bien avec celles déjà obtenues par d'autres méthodes spectroscopiques et cinétiques. Citons par exemple :

41

 $K_{\rm H} = 7,1 \ 10^3 \ {\rm mole}^{-1} \ 1$ : valeur obtenue par Halpern lors de la réduction de Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, suivie par spectroscopie (24)

 $K_D = 1,4 \ 10^{-4} \text{ mole } 1^{-1}$ : valeur obtenue par Tolman <sup>(14)</sup>

A l'aide des constantes d'équilibre du tableau VII et des équations 3 et 4, les concentrations des différents complexes rhodiés, présents en solution, peuvent être calculées. Dans nos conditions expérimentales, la courbe 3 montre que les dihydrido bis et tris (triphénylphosphine) chlororhodium sont les espèces majoritaires.

Une étude en fonction de la température a de plus permis de connaître l'énergie d'activation E de l'étape irréversible de la réduction. Le graphe d'Arrhénius correspondant aux valeurs de k' figurant dans le tableau VIII donne E = 7,2 Kcal mole<sup>-1</sup>.

Tableau VIII : Variation de k' avec la température

T(°C)		20	:	25	:	. 30	:	35	:	40
	:		:	22.4	:	27.0	:	12	:	50
$(mole^{-1} l mn^{-1})$	:	21	:	32,4	:	37,8	:	43	:	52

# V. Hydrogénation par $Rh(PØ_3)_3Cl + Acide de Lewis$

Dans l'espoir d'augmenter fortement la vitesse V de réduction du cyclohexène, nous avons essayé de piéger la triphénylphosphine de manière à obtenir, en présence d'hydrogène, une concentration maximale en  $Rh(PØ_3)_2H_2Cl$ . Pour cela, nous avons fait réagir dans le benzène, des composés A ou RX susceptibles de donner rapidement un composé d'addition stable avec  $PØ_3^{(25)}$ .

 $P \emptyset_{3} + A \longrightarrow A \longleftarrow P \emptyset_{3}$   $P \emptyset_{3} + RX \longrightarrow [RP \emptyset_{3}]^{+} X^{-}$   $A = VCl_{3}^{(25)}, TiCl_{4}^{(25,26)}, NiCl_{2}^{(27)}, CoCl_{2}^{(28)} RX = ICH_{3}^{(29)}$ 

Contre toute attente, avec les composés précités et même certains acides de Lewis puissants (A =  $SnCl_4$ ,  $SbCl_3$ ), les systèmes catalytiques  $Rh(PØ_3)_3Cl/A/C_6H_6/H_2$  n'ont pas du tout répondu à nos espérances, les hydrogénations n'ont donc pu se dérouler suivant le schéma cinétique suivant:



Les mêmes constatations ont été observées par Schriver <sup>(30)</sup> lors de réductions effectuées avec  $Rh(PØ_3)_3Cl$  en présence d'acides de Lewis tels que BCl<sub>3</sub>, B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub>. En vérité, il semble possible que ces derniers s'additionnent plutôt au métal central <sup>(31,32)</sup> qu'à la triphénylphosphine libre ou donnent lieu à des réactions de métathèse <sup>(30)</sup>.

# VI. Conclusion

La réduction du cyclohexène dans le benzène, catalysée par le tris(triphénylphosphine) chlororhodium peut s'expliquer par un mécanisme réactionnel où le dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhodium intervient en tant qu'espèce active principale.

Initialement, de nombreux auteurs considéraient que celle-ci était obtenue uniquement par addition oxydante de l'hydrogène sur le bis (triphénylphosphine) chlororhodium. En fait, il apparait qu'une seconde voie de formation est possible par dissociation du dihydrido tris (triphénylphosphine) chlororhodium, produit d'addition oxydante de l'hydrogène sur le tris (triphénylphosphine) chlororhodium.

L'application de l'état stationnaire aux différents complexes intervenant dans le schéma cinétique proposé permet de trouver l'expression de la vitesse V de réduction de l'oléfine en fonction des constantes d'équilibre entr'espèces rhodiées.

- 42 -

$$V = \frac{k' K_1 K_D [O1] (H_2)}{2 [1 + K_H (H_2)]} \left[ 1 + \frac{4 [AP]_0 [1 + K_H (H_2)]}{K_D [1 + K_0 [O1] + K_1 (H_2)]} \right]^{1/2}$$

avec

 $K_{H} \times K_{2} = K_{1} \times K_{D}$ 

A l'aide d'un programme d'informatique mis au point dans le laboratoire, toutes les constantes thermodynamiques et cinétiques relatives aux différentes réactions élémentaires composant le mécanisme de l'hydrogénation, ont pu être déterminées à partir de l'expression de V et des résultats expérimentaux. Les valeurs trouvées concordent avec celles déjà connues et obtenues par d'autres méthodes cinétiques et spectroscopiques (10) (14) (24).

43

1

V. ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DE L'HYDROGENATION D'OLEFINES

PAR  $Rh(PØ_3)_3$ Cl EN SOLUTION BENZENIQUE

.

V. ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DE L'HYDROGENATION D'OLEFINES

- 44

PAR  $Rh(P\phi_3)_3C1$  EN SOLUTION BENZENIQUE

L'étude de la stéréochimie de la réduction d'oléfines par le tris(triphénylphosphine) chlororhodium en solution benzénique a déjà fait l'objet de publications qui n'ont pas permis de saisir le processus intime du phénomène <sup>(7,9,33)</sup>.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous avons donc essayé d'apporter notre contribution au travail déjà entrepris afin de tenter de faire progresser ce délicat problème. Pour l'aborder nous avons fait appel à des oléfines méthyléniques possédant le squelette du bicyclo (2.2.1) heptane. Le choix de ce type de substrat se justifie d'une part par le fait que ces oléfines ne s'isomérisent pas en présence du système catalytique  $Rh(PØ_3)_3 X/C_6H_6/H_2$ et que d'autre part elles conduisent uniquement à la formation de deux hydrocarbures saturés épimères (exo et endo).

Par suite, nous avons entrepris une étude systématique des réductions catalytiques d'oléfines méthyléniques bicycliques en commençant par les plus simples , c'est à dire :

- le méthylène-2 bicyclo(2.2.1) heptane,1 (norcamphène)

- le méthylène-2 exo méthyl-3 bicyclo (2.2.1) heptane, 2, (exo isosantène)
- le méthylène-2 endo méthyl-3 bicyclo(2.2.1) heptane, <u>3</u> (endo isosantène)

et enfin les hydrocarbures terpéniques avec :

- le méthylène-2 diméthyl-3,3 bicyclo(2.2.1) heptane, <u>4</u> (camphène)
- le méthylène-2 diméthyl-7,7 bicyclo (2.2.1) heptane,5 ( fenchène)



A la lumière des expériences effectuées, une théorie a été avancée. Elle semble expliquer correctement les résultats expérimentaux obtenus mais ne prétend pas avoir résolu le problème de la stéréochimie de l'hydrogénation en phase homogène des oléfines, catalysées par  $Rh(PØ_3)_3X$ . X = Br, Cl.

# I. Bilan des études antérieures

De l'attaque du complexe dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhodium va découler la stéréochimie de l'hydrogénation. Il y aura formation des hydrocarbures saturés épimères et régénération du cycle catalytique du rhodium.



En fait le dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhodium est une espèce solvatée où une molécule de solvant (S') peut être facilement labilisée par l'oléfine ; la liaison métal-solvant étant très lache. Selon les auteurs, le nouveau complexe octaédrique formé  $\operatorname{Rh}(P\emptyset_3)_2H_2(O1)C1$  (l'oléfine est coordinée au rhodium par une liaison du type T) peut ensuite évoluer plus ou moins différemment pour conduire au(x) saturé(s).



# 1. Travaux de G. Wilkinson<sup>(7)</sup>

Au cours de la réduction du cyclohexène par  $Rh(PØ_3)_3Cl$ , Wilkinson indique que les molécules de triphénylphosphine sont en position cis dans le complexe  $Rh(PØ_3)_2(S)Cl$  (effet trans de  $PØ_3$ supérieur à celui de Cl.) et qu'elles le demeurent après l'addition oxydante de l'hydrogène quoiqu'un réarrangement des coordinats se produit lors de la formation de  $Rh(PØ_3)_2H_2(S)Cl$ .



La substitution du solvant (S') par l'oléfine donne ensuite lieu à la formation du composé rhodié  $Rh(PØ_3)_2H_2(O1)C1$  où les deux protons et l'hydrocarbure sont en position cis.

La formation du cyclohexane peut alors se faire selon deux voies. L'une mettant en jeu une addition cis et synchrone des deux protons (voie 1), l'autre passant par l'intermédiaire d'un alkylrhodium (voie 2). Sans être absolument catégorique, l'auteur accorde cependant sa préférence à la voie 1 suite à une étude d'effet isotopique "Hydrogène-Deutérium" où le rapport  $\pi$  des vitesses d'hydrogénation est de 0,9 alors qu'un mécanisme par transfert d'hydrogène en deux étapes conduirait à une valeur de  $\pi$  voisine de 4.



Voie 2 : Transfert d'hydrogène en deux étapes



De toute façon, quelque soit la voie retenue, il faut admettre une addition cis de l'hydrogène : la réduction par le deutérium de l'acide maléique en méso-1, 2 deutéro acide succinique est là pour nous en convaincre <sup>(7)</sup>.

- 47 -

# 2. Travaux de Hussey et Takeuchi (9,33)

La réduction par le deutérium du méthyl cyclohexène, du diméthyl-1,4 cyclohexène, du méthylène méthyl-4 cyclohexane en présence de  $Rh(PØ_3)_3$ Cl met en évidence deux faits importants. A savoir :

- l'existence d'un équilibre entre le complexe  $Rh(PØ_3)_2H_2(O1)C1$ et (O1) puisqu'à taux de conversion incomplet, il apparait que l'oléfine non convertie est légèrement deutérée.

- la formation intermédiaire d'un alkylrhodium vu la présence de HD dans la phase gazeuse et de saturés mono, tri et tétradeutérés quoiqu'en très faible quantité par rapport aux saturés, cis et trans, dideutérés dans la phase liquide.

En conséquence, Hussey et Takeuchi propose à partir de  $Rh(PØ_3)_2H_2(O1)C1$  le schéma réactionnel de réduction ci-dessous (9).



Par application de l'état stationnaire, et compte tenu de la répartition du deutérium dans les saturés cis et trans obtenus lors de la réduction des diméthylcyclohexènes, les auteurs démontrent de plus que le rapport  $\frac{[cis]}{[trans]} = \frac{(k_4) cis}{(k_4) trans}$ 

# 3. Travaux de J.P Jesson et Coll.

Par RMN du <sup>31</sup>P, Jesson et Mutterties ont montré qu'en solution, à température ambiante, le dihydrido tris(triphénylphosphine) chlororhodium se dissocie réversiblement en dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhodium, composé où les deux groupements  $Pø_3$  sont en position trans<sup>(11)</sup>. Ce fait confirme donc sans ambiguïté l'existence de la réaction

 $Rh(PØ_3)_{3}H_2C1 \xrightarrow{\sim PØ_3} Rh(PØ_3)_{2}H_2C1$ 

Une étude approfondie a montré que cet équilibre rapide est fortement déplacé vers la gauche (14)(26).

## 4. Travaux d'Halpern et Coll.

Suite à ce résultat, Halpern a proposé un schéma cinétique global où seul un certain nombre de constantes thermodynamiques et cinétiques a pu être déterminé à 25°C lors de l'hydrogénation du cyclohexène dans le benzène en présence d'un excès de phosphine<sup>(34)</sup>.



 $\label{eq:k} \begin{array}{ll} k = 0,2 \ \text{Mole 1}^{-1} \ \text{s}^{-1} & \text{K'} = 3,4 \ \text{10}^{-4} & \text{K}_{\text{D}} \ < \ \text{10}^{-5} \ \text{mole 1}^{-1} \\ \end{array}$  Dans le mécanisme proposé ci-dessus l'étape lente de la réduction correspond à la formation du complexe alkylrhodium.

49 -

# II. Synthèse des oléfines bicycliques

Toutes les oléfines ont été identifiées par leurs constantes physiques et à l'aide de leurs spectres IR et de RMN.

## 1. Le norcamphène, 1

Il est obtenu par pyrolyse des acétoxy-2 bicyclo (2.2.1) heptanes, synthétisés à partir des alcools homologues, produits de réduction de l'adduct cyclopentadiène-acroléine <sup>(35)</sup>.





Une distillation soignée sur colonne Nester-Faust à bande tournante permet d'obtenir un norcamphène ayant une pureté voisine de 100 %.

2. Les isosantènes, 2 et 3

Cette synthèse est analogue à celle du méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane, <u>1</u>, l'acroléine de départ étant remplacée par l'aldéhyde crotonique <sup>(36)</sup>.

La pyrolyse des acétates donne un mélange de deux isomères dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne garnie de squalane révèle la composition suivante :

- exo isosantène, 2 : 40 %

- endo isosantène, 3 : 60 %

- 50 -



51

Une longue suite de chromatographies en phase liquide (phase solide : silice imprégnée d'AgNO<sub>3</sub> 10 %, éluant : éther de pétrole, éther éthylique 90/10) permet l'obtention de chacun des hydrocarbures.

# 3. Le camphène, 4

Il est obtenu par distillation d'un hydrocarbure commercial <sup>(\*)</sup> contenant 20 % de tricyclène. Cette purification préalable a été suivie d'une séparation par CPV préparative sur colonne Réoplex.

# 4. L' fenchène, 5

Il a été préparé par solvolyse du paratoluène sulfonate d'« fenchyle <sup>(37)</sup>. Ce dernier est synthétisé par action de l'« fenchol <sup>(\*\*)</sup> sur le chlorure de paratoluène sulfonyle <sup>(38)</sup>.



L' $\checkmark$  fenchène, <u>5</u> est pur à 80 % ; il est souillé par du cyclo et du  $\xi$  fenchène. Une distillation sur colonne Mini-Cal Podbielniack achève la purification de l'oléfine.

### III. Identification des hydrocarbures bicycliques saturés

#### 1. Des norcamphanes et des isobornylanes

Les méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptanes exo et endo (norcamphanes) notés <u>1A</u> et <u>1B</u> et les isobornylanes (<u>4A</u> et <u>4B</u>) ont été identifiés chromatographiquement à partir des hydrocarbures saturés obtenus par réduction du norcamphène,<u>1</u> et du camphène,<u>4</u> sur nickel de Raney <sup>(39)</sup>.

(\*) fourni par la Société Industrielle du Camphre de Calais
 (\*\*) fourni par la Société des Produits du Dauphin de Bourgoin-Jallieu



L'épimère exo est toujours élué avant son homologue endo sur colonne capillaire garnie de squalane.

# 2. Des diméthyl-2,3 bicyclo (2.2.1) heptanes

L'identification est analogue à celle des norcamphanes et des isobornylanes. Chaque isosantène est en effet hydrogéné sur nickel de Raney et donne <sup>(36)</sup>:



2B et 3B représentent bien sur le même alcane bicyclique.

- 52 -

#### 3. Des triméthyl-2,7,7 bicyclo (2.2.1) heptanes

L'hydroboration oxydante de l' $\triangleleft$  fenchène, <u>5</u> conduit à un mélange d'hydroxyméthyl-2 diméthyl-7,7 bicyclo (2.2.1) heptanes <sup>(40)</sup> fractionnable par chromatographie en phase liquide (SiO<sub>2</sub>, éther de pétrole/éther éthylique 95/5)



La réduction par LiAlH<sub>4</sub> du tosylate de chaque alcool isomère conduit en suite au saturé homologue recherché (41). On a par exemple :



L'exo, <u>5A</u> et l'endo, <u>5B</u>,triméthyl-2,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane sont inséparables par CPV sur de nombreuses colonnes capillaires (squalane, polypropylène glycol, polyphényléther). Seule la "phénylsilicone" permet un dosage quantitative de ces deux épimères.

## IV. Etude de la réduction des oléfines bicycliques

#### 1. Protocole expérimental

Dans un réacteur thermostaté à 20°C, on introduit le tris triphénylphosphine) chlororhodium solide. Après l'avoir tiré sous vide, et purgé par de l'azote, on ajoute 50 ml de benzène. L'ensemble est alors à nouveau tiré sous vide et purgé plusieurs fois par de l'hydrogène. On agite ensuite pendant 15 mn, la solution initialement de couleur grenat vire alors au jaune. L'oléfine bicyclique est ensuite introduite à l'aide d'une seringue à travers une pastille de néoprène, une coloration brune apparait.
La réduction est réalisée sous pression d'hydrogène voisine d'une atmosphère et suivie par mesure d'hydrogène consommé. Au cours de l'hydrogénation, des prises d'essai de 0,1 ml sont périodiquement prélevées et analysées par chromatographie en phase gazeuse.

La première hydrogénation sert uniquement à stabiliser le système catalytique ; seules sont prises en considération les recharges suivantes. La concentration initiale en oléfine est calculée à partir du volume final d'hydrogène utilisé. Chaque oléfine a fait l'objet d'au moins deux réductions.

#### 2) Résultats expérimentaux

### a- Obtention des constantes

A partir des courbes  $V(H_2) = f(t)$ , la concentration en oléfine a pu être calculée à tout instant. Ces données ont ensuite été exploitées à l'aide du programme d'informatique déjà décrit ; toutes les constantes thermodynamiques et cinétiques ont ainsi pu être déterminées. Les valeurs numériques de K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>D</sub> et K<sub>H</sub> sont identiques à celles obtenues au cours de la réduction du cyclohexène. Elles sont donc bien spécifiques du système catalytique Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>.

Tableau IX : Valeur des constantes thermodynamiques  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_D$  et  $K_H$  selon la nature du catalyseur

Ki	: :	ĸı	:	к2	:	к <sub>D</sub>	:	к <sub>н</sub>
$Rh(PØ_3)_3Cl$	:	6,4 10 <sup>4</sup>	:	1,4 10 <sup>-3</sup>	:	1,7 10 <sup>-4</sup>	:	7,4 10 <sup>3</sup>
Rh(PØ <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	:	6,4 10 <sup>4</sup>	:	1,4 10 <sup>-3</sup>	:	1,6 10 <sup>-4</sup>	:	7,3 10 <sup>3</sup>

 $K_{1}, K_{H} \pmod{-1}$  K  $K_{D}, K_{2} \pmod{-1}$ 

- 54 -

On trouve dans les tableaux X et XI les valeurs de k' et K<sub>01</sub> propres à chaque oléfine.

Oléfine	k'	K <sub>Ol</sub>	[AP] <sub>0</sub>	[01] <sub>0</sub>	P <sub>H</sub> 2
<u>1</u>	16	22	1,99	0,3858	75,5
2	8	20	2,33	0,1117	76,2
3	15	20	2,10	0,2410	76,1
<u>4</u>	6	.20	2,01	0,3019	75,8
5	9	20	2,00	0,2896	76,4

Tableau X : Réduction par  $Rh(PØ_3)_3Cl$  : Valeur de k' et de K<sub>01</sub>

 $[AP]_{O}$  m Mole 1<sup>-1</sup> [O1]\_{O} mole 1<sup>-1</sup>  $P_{H_2}$  cm Hg  $k' (mole^{-1} l mn^{-1})$ K<sub>Ol</sub> (mole<sup>-1</sup> 1)







5

Tableau XI : Réduction par  $Rh(PØ_3)_3Br$  : Valeur de k' et de K<sub>01</sub>

Oléfine	k'	K <sub>Ol</sub>	[AP] <sub>0</sub>	[01] 0	P <sub>H2</sub>
<u>1</u>	20	30	1,95	0,3274	75,5
2	12,5	22	1,96	0,2220	76
<u>3</u>	18,5	22	1,95	0,2270	76,1
<u>4</u>	7	8	1,97	0,2224	75,8
5	15	21,5	1,96	0,2290	75,8

- 55 -

### b- Obtention du pourcentage d'isomères

Chaque oléfine bicyclique donne deux épimères (endo et exo) dont les proportions découlent d'un dosage par CPV (colonne squalane ou polypropylène glycol).



Les manipulations réalisées ont permis de constater d'une part, qu'un mélange de saturés ne pouvait se déshydrogéner en présence du système catalytique  $Rh(PØ_3)_3X/C_6H_6/H_2$  et d'autre part, que pour toutes les oléfines le rapport  $R = \frac{[endo]}{[exo]}$  est indépendant du taux d'hydrogénation.

Tableau XII : Réduction par  $Rh(PØ_3)_3C1$  : Valeur de R

Oléfine	<u>1</u>	2	3	4	· <u>5</u>
% endo	73	66,3	92	79,2	62,5
% exo	27	33,7	8	20,8	37,5
R	2,70	1,97	11,5	3,81	1,67

Tableau XIII : Réduction par  $Rh(PØ_3)_3Br$  : Valeur de R.

Oléfine	: <u>1</u>	2	3	4	5
% endo	75	66,33	92	79,5	62,5
% exo	25	33,67	8	20,5	37,5
R	3	1,97	11,5	3,89	1,67

## c- Calcul des constantes de vitesse globale

Cinétiquement, la formation des deux saturés épimères peut se résumer comme suit :



$$\frac{d[Endo]}{dt} = k'_{en}[01](H_2) \qquad \qquad \frac{d[Exo]}{dt} = k'_{ex}[01](H_2)$$

$$\frac{d [Endo]}{d [Exo]} = \frac{k'en}{k'ex} \implies R = \frac{[Endo]}{[Exo]} = \frac{k'en}{k'ex} \quad indépendant du taux de réduction.$$

$$\boldsymbol{\vartheta} = -\frac{d[01]}{dt} = \frac{d[endo]}{dt} + \frac{d[exo]}{dt} = k'[01](H_2) = (k'_{en} + k'_{ex})[01](H_2)$$

 $d'où k' = k'_{en} + k'_{ex}$ 

A partir des valeurs de k' = k' en + k' ex et de R =  $\frac{k' en}{k' ex}$ ,

le calcul des constantes de vitesse k' et k' relatives à la formation des saturés endo et exo est possible.

$$k'_{en} = \frac{R}{1+R} \quad k' \quad k'_{ex} = \frac{1}{1+R} \quad k'$$

Dans les tableaux XIV et XV, figurent les valeurs de k'<sub>en</sub> et k'<sub>ex</sub> relatives aux différentes oléfines lors des catalyses par  $Rh(PØ_3)_3Cl$  et  $Rh(PØ_3)_3Br$ .

Tableau XIV : Réduction par Rh(PØ3)3Cl : Valeur de k'en et k'ex

: Oléfine: k':	<u>1</u>	:	2	: <u>3</u> :	<u>4</u> :	5
k'en	11,7	:	5,3	: 13,8 : <sup>13</sup> ,8	4,75 :	5,6
k'ex	4,3	:	2,7	: 1,2 : : :	1,25 :	3,4

Tableau XV : Réduction par  $Rh(PØ_3)_3Br$  : Valeur de k'en et k'ex

: Oléfine: : k' :	<u>1</u>	:	2	:	3	• <u>4</u>	:	5
: k'en :	15	:	8,3	: 1	.7	5,6	:	9,4
: k'ex :	5	:	4,2	:	1,5	1,4	:	5,6

L'analyse des tableaux XIV et XV montre :

- d'une part que l'inégalité k'<sub>en</sub> > k'<sub>ex</sub> est toujours vérifiée quelque soit le système catalytique utilisé.

- d'autre part que les valeurs de k'<sub>en</sub> et k'<sub>ex</sub> relatives à  $Rh(PØ_3)_3Br$  sont supérieures à celles obtenues lors des catalyses par  $Rh(PØ_3)_3Cl$ .

## 3. Exploitation et discussion des résultats expérimentaux

a- Expression de la constante de vitesse : cas général

L'attaque par l'oléfine du dihydrido bis (triphénylphosphine) halogénorhodium, conduisant aux hydrocarbures saturés, est globalement irréversible puisqu'on ne peut pas déshydrogéner les alcanes bicyliques par le système  $Rh(PØ_3)_3X/C_6H_6/H_2$ .

De plus; puisqu'il est désormais prouvé, sans équivoque, que les phosphines sont en position trans dans  $Rh(PØ_3)_3H_2Cl$ , il faut donc

- 58 -

admettre que la formation des saturés passent par l'intermédiaire d'alkyrhodiums.

La phase finale de la réduction pourrait donc se composer des trois réactions élémentaires suivantes :

- Substitution par l'oléfine, <u>Ol</u>, d'une molécule de solvant S' dans le complexe  $Rh(PØ_3)_2H_2(S')Cl$ . La réaction similaire avec  $Rh(PØ_3)_2(S')Cl$  étant équilibrée, on peut donc penser, par analogie, qu'il en est de même pour :

 $Rh(PØ_3)_{2H_2}(S')Cl + Ol \implies Rh(PØ_3)_{2H_2}(Ol)Cl + S'$ 

- L'insertion de l'oléfine constitue ensuite l'étape lente du mécanisme. Celle-ci est probablement irréversible puisqu'à aucun moment nous n'avons observé la présence d'hydrocarbures bicycliques isomères, à double liaison intracyclique, au cours des hydrogénations étudiées.

 $Rh(PØ_3)_2H_2(O1)C1 \longrightarrow Rh(PØ_3)_2(O1H)HC1$ 

- L'addition irréversible du second proton, avec régénération du bis (triphénylphosphine) chlororhodium et libération des alcanes, constitue le dernier stade du processus.

Si on ne tient pas compte de la nature et du nombre des saturés épimères obtenus, le mécanisme réactionnel simplifié ci-dessous peut donc être proposé.



Puisque le passage  $AH_2Ol \xrightarrow{k} A(OlH)H$  constitue l'étape lente du processus, on aura :

$$V = \frac{d[S]}{dt} = -d \quad \frac{[O1]}{dt} = k \quad [AH_2O1] \qquad \text{avec } K = \frac{[AH_2O1]}{[AH_2][O1]}$$

d'où V =  $kK[AH_2][O1]$  par suite k' = kK

# b- Expression des constantes de vitesses k'ex et k'en

La réaction de substitution d'une molécule de solvant (S') par l'oléfine méthylénique bicyclique peut conduire à la formation de deux groupes de quatre dihydrido bis (triphénylphosphine) ( $\Pi$  - oléfine) chlororhodiums.

Dans l'un des groupes, la liaison v carbone-carbone de la double liaison sera d'une part perpendiculaire à la liaison verticale Rh-H et d'autre part située dans le plan bissecteur du dièdre ayant pour rectiligne (P, Rh, P). Elle sera de ce fait parallèle à la liaison Cl-Rh<sup>(42)</sup>.



Dans l'autre groupe, elle sera parallèle à la liaison P-Rh<sup>(42)</sup> L'encombrement stérique des triphénylphosphines empêchent dans ce cas la formation des complexes  $\pi$  oléfiniques.

On expliquera donc la formation des alcanes bicycliques endo et exo à partir des seuls composés notés  $\operatorname{Tren}_1$ ,  $\operatorname{Tren}_2$ ,  $\operatorname{Trex}_1$  et  $\operatorname{Trex}_2$ .

 $\Pi$  en  $_1$  et  $\Pi$  en  $_2$  conduiront à l'épimère endo,  $\Pi$  ex  $_1$  et  $\Pi$  ex  $_2$  à l'épimère exo via les complexes bis (triphénylphosphine) alkylchloro-rhodium correspondants.

60 -



- 61 -





 $\mathbf{z}$ 



L'emploi de modèles moléculaires permet d'affirmer que les valeurs de  $k_{ex}$  et  $k_{en}$  sont du même ordre de grandeur car l'accessibilité de l'hydrogène situé dans le plan carré semble en effet être identique pour toutes les oléfines (sauf peut-être pour l'  $\prec$  fenchène : cas  $\Re en_1$ ) lors de la réaction d'insertion de l'oléfine conduisant à l'hydrido bis (triphénylphosphine) alkylchlororhodium.

On supposera donc en première approximation que :

 $k'_{en} = k (K_{en_1} + K_{en_2})$  of  $k'_{ex} = k (K_{ex_1} + K_{ex_2})$ 

Dans les complexes octaédriques ( $\pi$ -oléfine) métal, l'oléfine transfère ses électrons  $\pi$  à l'une des orbitales hybrides  $d_2 sp_3$  vides et par là même se comporte comme un coordinat donneur  $\sigma$  et le métal en retourmrestitue dans l'orbitale antiliante de la liaison C=C des électrons  $d_{\pi}$  (rétrodonation). Ce double lien, proposé par Chatt et Duncanson introduit donc l'éventualité d'un synergisme  $\sigma$ - $\pi^{(43)}$ .

Dans le cas qui nous intéresse, la liaison "Oléfine-Métal" la plus forte (type L<sub>1</sub>) sera telle que :

- l'orbitale hybride  $d_2 sp_3$  du rhodium<sub>III</sub>, ayant z'z comme axe de symétrie, recevra des électrons  $\mathbf{\hat{n}}$  de la liaison méthylénique de l'hy-drocarbure bicyclique.

- des électrons î appartenant à l'orbitale dzx du métal seront en outre transférés dans l'orbitale antiliante de la liaison C=C.

Trois autres types de liaison sont néanmoins envisageables  $(L_2, L_3 \text{ et } L_4)$ . Les possibilités qui nous seront offertes sont donc finalement les suivantes :

Type L, Type L2

- 63 -

type  $L_1$  : la liaison  $\sigma$  entre l'oléfine et le métal est forte puisqu'il y a recouvrement maximal des orbitales concernées. Il en est de même pour la rétrodonation.

 $M \rightarrow \|$  (Forte)

- 64

type  $L_2$  : la liaison  $\sigma$  entre l'oléfine et le métal est faible puisqu'il y a recouvrement minimal des orbitales. Pour la même raison, le transfert par donation en retour est lui aussi très mauvais.



En résumé, on aura :

Recou vrement	L <sub>1</sub>	: : <sup>L</sup> 2	: : <sup>L</sup> 3	: L <sub>4</sub>
. м←∥ .	Forte	: Faible	: Faible	: Forte
: M→   :	Forte	: Faible :	: Forte	: Faible :

Sur le plan de la force des liaisons, on pourrait donc avoir  $L_1 \gg L_3$ ,  $L_4 \gg L_2$ .

- 65 ·

'x

Par suite, compte tenu du fait que :

- pour toute oléfine k'en k'ex, l'inégalité K + K supérieure à K + K sera de ce fait toujours vérifiée.

- parmi les complexes (  $\Re$  -oléfine) métal conduisant à l'épimère endo, le composé noté (  $\Re$  en<sub>2</sub>) semble stériquement moins favorisé que son homologue  $\Re$  en<sub>1</sub> (encombrement de l'halogène > à celui de l'hydrogène).

- l'ordre des stabilités de la liaison métal-oléfine est  $L_1 \gg L_3, L_4 \gg L_2$ .

On admettra donc que dans le complexe  $(\pi en_1)$ , la liaison oléfine-rhodium sera du type  $L_1$ . Cette hypothèse étant posée, on en déduira immédiatement les correspondances résumées ci-dessous.

	F		
Complexe	îren <sub>1</sub> : îre	n <sub>2</sub> : Tex <sub>1</sub> :	Ύ ex <sub>2</sub>
• Type de • liaison •		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	<sup>L</sup> 2
P Rh Rh Tren <sub>1</sub>	H C1 Rh Rh Tren <sub>2</sub>	P Rh Rh $Tex_1$	H P Rh T T T T T T T T
		E Z	



H

Н



Les inégalités ayant trait aux forces de la liaison ( $L_1 \gg L_3$ ,  $L_4 \gg L_2$ ) entraîneront des inégalités relatives aux constantes d'équilibre de formation des complexes ( $\Im$ -oléfine) métal.

$$L_1 \gg L_3$$
,  $L_4 \gg L_2 \implies K_{en_1} \gg K_{en_2} \gg K_{en_2}$ 

- 66 -

En conséquence :  $k'_{en} \simeq kK_{en_1}$   $k'_{ex} \simeq kK_{ex_1}$  avec  $K_{en_1} > K_{ex_1}$  $k'_{en} > k'_{ex}$  pour toutes les oléfines.

d'où

La substitution d'un atome de chlore par un atome de brome dans le dihydrido bis (triphénylphosphine) ( $\Pi$ -oléfine) chlororhodium entraînera une augmentation de la densité électronique du métal de transition puisque l'électronégativité de Cl est supérieure à celle de Br. Il y aura donc amplification de la donation en retour et par la même, augmentation de la force de la liaison "métal-oléfine". Par suite, les constantes d'équilibre de formation de Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $\Pi$ -oléfine) Br seront supérieures à celles de Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $\Pi$ -oléfine)Cl.

$$K_{en_1}(Br) > K_{en_1}(C1)$$
  $K_{ex_1}(Br) > K_{ex_1}(C1)$   
D'où k'en (Br) > k'en (C1) et k'ex (Br) > k'ex (C1)

Le tableau XVI montre qu'il y a parfaite concordance entre la théorie et l'expérience.

Tableau XVI : Catalyses par Rh(PØ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X (X=Cl,Br) : valeurs de k'en et de k'ex

Oléfine k'	<u>1</u>	: <u>2</u>	<u>3</u>	4	5
k'en (Br)	15	: 8,3	17	5,6	9,4
k'en (Cl)	11,7	; 5,3	13,8	4,75	5,6
k'ex (Br)	5	• 4,2	1,5	1,4	5,6
k' <sub>ex</sub> (Cl)	4,3	: 2,7 :	1,2	1,25	2,4

# c- Influence de la nature de l'oléfine sur les valeurs de k'en et k'ex

La théorie de formation des épimères endo et exo à partir des complexes dihydrido bis (triphénylphosphine)( $\pi$ -oléfine) halogénorhodium, notés respectivement ( $\pi$  en<sub>1</sub>) et ( $\pi$  ex<sub>1</sub>) va être confrontée aux résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons eu recours à l'utilisation d'oléfines méthyléniques bicycliques plus ou moins méthylées, l'alcène le plus simple, pris pour référence étant le norcamphène, <u>l</u>.



Norcamphène, <u>1</u>	(R <sub>1</sub>	=	$R_2 = R_1$	3 = I	$R_4 = H$ )
Exo isosantène, $2$	(R <sub>1</sub>	=	CH3	R2=	$=R_3 = R_4 = H)$
Endo isosantène, <u>3</u>	(R <sub>2</sub>	=	CH3	R <sub>1</sub> =	=R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H)
Camphène, <u>4</u>	(R <sub>1</sub>	=	$R_2 = CI$	H <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> =H
∝ Fenchène, 5	(R <sub>1</sub>	=	$R_2 = H$		$R_3 = R_4 = CH_3$ )





R4 R3 R - 67 -

Puisque les constantes de vitesse globales k'<sub>en</sub> et k'<sub>ex</sub> de formation des alcanes bicycliques vérifient : k'<sub>en</sub> =  $kK_{en_1}$ , et k'<sub>ex</sub> =  $kK_{ex_1}$ ; l'étude comparative de leurs valeurs, selon la nature de l'oléfine envisagée se fera sur celle des valeurs de  $K_{en_1}$  et  $K_{ex_1}$ .

 Pour l'hydrocarbure saturé endo, l'ensemble de l'étude peut se résumer ainsi :

$$\rightarrow$$
 Exo isosantène, 2 ( $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = R_3 = R_4 = H$ )

Dans le complexe ( $\Re en_1$ ), il y a gène stérique d'un des groupes phényle de la triphénylphosphine pour le méthyle exo en position 3. D'où la prévision  $K_{en_1}(\underline{2}) \simeq K_{en_1}(\underline{4}) < K_{en_1}(\underline{3}) \simeq K_{en_1}(\underline{1})$  entrainant les relations k'<sub>en</sub> ( $\underline{2}$ )  $\simeq k'_{en}(\underline{4}) < k'_{en}(\underline{3}) \simeq k'_{en}(\underline{1})$ .

	Cett	:e	prévision	est	effec	ctivement	vérifiée	expérimentalement	:
Oléfi	ne	:	2		4	3		<u>1</u>	
k'e	n	:	5,3		4,75	13,	8	11,7	

-> Endo isosantène,  $\underline{3}$  ( $R_1 = R_3 = R_4 = H$ ,  $R_2 = CH_3$ ) Pas d'encombrement particulier.

 $\begin{array}{cccc} \underline{\operatorname{Pr\acute{e}vision}} & : & \underline{\mathrm{K}}_{\mathrm{en}_{1}}(\underline{3}) \simeq & \underline{\mathrm{K}}_{\mathrm{en}_{1}}(\underline{1}) & > & \underline{\mathrm{K}}_{\mathrm{en}_{1}}(\underline{2}) \simeq & \underline{\mathrm{K}}_{\mathrm{en}_{1}}(\underline{4}) \\ & & \underline{\mathrm{k'}}_{\mathrm{en}}(\underline{3}) \simeq & \underline{\mathrm{k'}}_{\mathrm{en}}(\underline{1}) & > & \underline{\mathrm{k'}}_{\mathrm{en}}(\underline{2}) \simeq & \underline{\mathrm{k'}}_{\mathrm{en}}(\underline{4}) \end{array}$ 

Expérience :

Oléfine : <u>3</u> <u>1</u> <u>2</u> <u>4</u> k'en 13,8 11,7 5,3 4,75

 $\rightarrow$  <u>Camphène</u>, <u>4</u> (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> , R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H) Encombrement du  $\emptyset$  de P $\emptyset_3$  pour le CH<sub>3</sub> exo en position 3

 $\frac{\text{Prévision}}{\text{k'}_{en}(\underline{4})} \simeq K_{en_1}(\underline{2}) < K_{en_1}(\underline{3}) \simeq K_{en_1}(\underline{1})$  $k'_{en}(\underline{4}) \simeq k'_{en}(\underline{2}) < k'_{en}(\underline{3}) \simeq k'_{en}(\underline{1})$ 

Expérience :

Oléfine : <u>4</u> <u>2</u> <u>3</u> <u>1</u> k'<sub>en</sub> 4,75 5,3 13,8 11,7 - 68 -

$$\rightarrow$$
  $\propto$  Fenchène,  $5$  (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H , R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>)  
Encombrement du H pour les deux CH<sub>3</sub> en position 7

$$\frac{\text{Prévision}}{\text{k'}_{en}(\underline{5})} : K_{en_1}(\underline{5}) < K_{en_1}(\underline{1}) \quad \text{et } k(\underline{5}) < k(\underline{1}) = k$$
$$k'_{en}(\underline{5}) < k'_{en}(\underline{1})$$

Expérience :

Oléfine	5	<u>1</u>
k'en	5,6	11,7

• Pour l'hydrocarbure saturé exo, on aura :

 $\rightarrow$  Exo isosantène, 2 (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> , R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H) Pas d'encombrement particulier.

$$\begin{array}{rcl} \underline{\operatorname{Prévision}} & : & {\operatorname{K}}_{\mathrm{ex}_{1}}(\underline{2}) \simeq & {\operatorname{K}}_{\mathrm{ex}_{1}}(\underline{1}) & > & {\operatorname{K}}_{\mathrm{ex}_{1}}(\underline{3}) \simeq & {\operatorname{K}}_{\mathrm{ex}_{1}}(\underline{4}) \\ & & {\operatorname{k'}}_{\mathrm{ex}}(\underline{2}) \simeq & {\operatorname{k'}}_{\mathrm{ex}}(\underline{1}) & > & {\operatorname{k'}}_{\mathrm{ex}}(\underline{3}) \simeq & {\operatorname{k'}}_{\mathrm{ex}}(\underline{4}) \end{array}$$

Expérience

Oléfine	:	2	1	3	4
k'ex	:	4,2	5	1,5	1,4

→ Endo isosantène, 3 ( $R_2 = CH_3$ ,  $R_1 = R_3 = R_4 = H$ ) Encombrement du Ø de PØ<sub>3</sub> pour le CH<sub>3</sub> endo en position 3

Prévision	:	K <sub>ex1</sub>	$(\underline{3}) \simeq$	$K_{ex_1}(\underline{4})$	<	Kex,	$(\underline{2}) \simeq$	$K_{ex_1}(\underline{1})$
		k'ex	( <u>3</u> ) ≃	$k'_{ex}(\underline{4})$	<	k'ez	$(2) \simeq$	$K_{ex}(\underline{1})$
Expérience	•							· ·
	Oléfir	ne :	<u>3</u>	-	4	•	2	<u>1</u>
•	k'ex		1,	5	1,4		4,2	5

- 69 -

 $\rightarrow$  <u>Camphène</u>, <u>4</u> (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> , R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H) Même cas que pour l'endo isosantène ,  $R_3 = R_4 = CH_3$ )  $(R_1 = R_2 = H)$ → 🗙 fenchène, 5 Pas d'encombrement particulier  $K_{ex_1}(5) \simeq$  $K_{ex_{1}}^{(1)}$ Prévision :  $k'_{ex}(5) \simeq$  $k'_{ex}(1)$ Expérience : Oléfine : 5 1 3,4 k'ex : 4,3

La théorie avancée semble donc expliquer correctement les résultats expérimentaux.

V. Analogie entre les catalyses homogènes et hétérógènes

1. Catalyse homogène. Schéma réactionnel proposé

La réduction dans le benzène d'oléfines méthyléniques bicycliques par  $Rh(PØ_3)_3X$  se fait par l'intermédiaire de  $Rh(PØ_3)_2H_2(S')X$ ; l'attaque de cette espèce rhodiée par l'alcène déterminant la stéréochimie de la réaction.

A partir du dihydrido bis (triphénylphosphine) (solvant) halogénorhodium nous avons vu qu'il y avait :

 - d'abord substitution rapide et réversible d'une molécule de solvant (S') par l'oléfine (stade 1)

- puis réaction lente d'insertion de l'hydrocarbure insaturé dans la liaison Rh-H du plan carré avec formation de composés alkylrhodiés (stade 2).

- et finalement transfert du second hydrogène avec formation des alcanes bicycliques et de l'entité insaturée  $Rh(PØ_3)_2X$ , qui par addition rapide d'hydrogène régénére  $Rh(PØ_3)_2H_2(S')X$  (stade 3).

Les trois réactions élémentaires énoncées ci-dessus conduisent donc au mécanisme réactionnel qui suit :

- 70 -









 $(\Upsilon en_1)$ 





Н P Rh C1  $(\pi ex_1)$ 

H

BIIS

**C1** 

H

Stade 2

 $\operatorname{Rh}_{I}(\operatorname{PØ}_{3})_{2}\operatorname{Cl}$ 



Stade 3

- 71 -

#### 2. Catalyse hétérogène : Schéma réactionnel proposé

- 72 -

Lors de l'hydrogénation des mêmes oléfines méthyléniques bicycliques à l'aide de catalyseurs hétérogènes tels que le platine d'Adams, il a été remarqué que les résultats expérimentaux étaient rigoureusement analogues à ceux obtenus lors des catalyses effectuées avec les complexes rhodiés solubles <sup>(44)</sup> : Rapport  $R = \frac{[Endo]}{[Exo]}$  indépendant du taux de conversion, valeur numérique de R identique pour une oléfine donnée.

A partir de cette constatation, nous avons tenté d'établir une analogie entre les deux types de catalyse.

Avec le platine d'Adams, il pourrait y avoir :

- d'abord adsorption de l'hydrogène sur la surface catalytique et formation d'hydrures platines superficiels (cf formation de  $Rh(PØ_3)_2H_2(S')Cl)$ 

- puis adsorption réversible et rapide de l'alcène sur le métal par sa face  $C_5$  ou par sa face  $C_6$  (cf stade l de la catalyse homogène)

Cette étape régit la stéréochimie de la réduction : l'adsorption par la face C<sub>5</sub>, la moins encombrée, conduira à l'épimère endo le plus abondant ; celle par la face C<sub>6</sub> aboutira à la formation du saturé minoritaire exo.

- puis réactions entr'espèces chimisorbées donnant des dérivés alkylplatinés (cf stade 2 de la catalyse homogène)

Il est bon de signaler que l'existence de tels intermédiaires a déjà été formulée par Polyani et Horiuti (45).

 - et finalement désorption des réactifs avec régénération de la surface métallique et apparition des alcanes bicycliques (cf stade 3 de la catalyse homogène).

Les deux dernières réactions élémentaires constituent l'étape lente et irréversible du processus.

Cet ensemble de propositions permet d'avancer le schéma cinétique ci-après : Formellement on pourrait avoir :



- 73

## VI CONCLUSION

#### VI. CONCLUSION

A 20°C, le système  $Rh(PØ_3)_3X/C_6H_6/H_2$  (1 atm) catalyse l'hydrogénation, en phase homogène des oléfines. L'espèce active principale est le dihydrido tris (triphénylphosphine) halogénorhodium dont la formation s'explique par les réactions élémentaires réversibles et rapides suivantes :

- 74 -

- Addition oxydante de l'hydrogène sur le bis;(triphénylphosphine) halogénorhodium, obtenu à partir de l'équilibre de dissociation de son homologue triphosphiné.

- Dissociation du dihydrido tris(triphénylphosphine) halogénorhodium, produit d'addition de l'hydrogène sur le complexe rhodié initial  $Rh(PØ_3)_3X$ .



L'attaque irréversible par l'alcène de  $Rh(PØ_3)_2H_2X$  constitue l'étape lente du processus de réduction.

$$Rh(P\phi_3)_2H_2X + Oléfine \longrightarrow Saturé + Rh(P\phi_3)_2X$$

Une étude cinétique complète a permis de trouver l'expression de la vitesse réactionnelle V.

$$V = \frac{d\left[\text{Saturé}\right]}{dt} = \frac{k'K_1K_D[01](H_2)}{2\left[1+K_H(H_2)\right]} \left[ \left(1 + \frac{4\left[\text{cata}\right]_0\left[1+K_H(H_2)\right]}{K_D\left[1+K_01\left[01\right]+K_1(H_2)\right]}\right)^{1/2} - 1$$
  
avec K<sub>1</sub> K<sub>D</sub> = K<sub>2</sub> K<sub>H</sub>

dans laquelle toutes les constantes thermodynamiques entr'espèces rhodiées ont été déterminées grâce à une méthode de calcul informatique exploitant les résultats expérimentaux obtenus lors de la réduction du cyclohexène.

Pour rendre compte de la stéréochimie de cette réaction, nous avons ensuite eu recours aux oléfines méthyléniques bicycliques plus ou moins méthylées conduisant aux alcanes épimères endo et exo. A partir de l'entité catalytique active, nous avons avancé que leurs formations pouvaient découler du schéma réactionnel ci-dessous.



L'inégalité entre les valeurs numériques des constantes d'équilibre de formation des complexes N en et Nex s'expliquant par la différence qui existe entre la force de leurs liaisons "Oléfine-Métal".

Nous avons enfin noté que les hydrogénations, en phase hétérogène, des mêmes substrats insaturés conduisaient à des résultats en tous points identiques à ceux obtenus lors de l'emploi des complexes rhodiés solubles. En conséquence, les deux types de catalyse ont fait l'objet d'une comparaison analogique.

- 76 -

## VII. PARTIE EXPERIMENTALE

#### VII. PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les analyses sont effectuées sur un appareil de chromatographie en phase vapeur Girdel, type 75 CS équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les colonnes utilisées sont des capillaires dont voici les caractéristiques et les conditions d'utilisation.

Phase stationnaire : squalane

Phase stationnaire : Polypropylène glýcol

77 -

Diamètre intérieur : 0,5 mm t° d'utilisation débit d'azote dans la colonne Diviseur d'entrée

Longueur : 50 m 80°C :

> $: 2,5 \text{ cm}^3/\text{mn}$ : 100

> > 1,

Longueur : 50 m Diamètre intérieur : 0,5 mm t° d'utilisation : 70°C débit d'azote dans la colonne : 2,50  $\text{cm}^3/\text{m}$ Diviseur d'entrée : 100

Les pourcentages des produits obtenus sont calculés de la façon suivante :



 $h_i$  = hauteur du pic du corps (i)  $t_{r_i}$  = temps de rétention du corps (i)

Les chromatographies préparatives sont effectuées par Autoprep Aérograph, modèle A 700, équipé de colonne de 20 pieds de long et de 3/8 pouce de diamètre garnie de Réoplex.

Les distillations sont faites à l'aide d'une colonne Nester-Faust à bande tournante, modèle NFT 51.

Les spectres I.R. sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457 et ceux de R.M.N. sur le modèle Varian A 60.

### Les catalyseurs

# Préparation de $Rh(PØ_3)_3Cl$

Dans un ballon de 1 l sont introduits 12 g de triphénylphosphine, préalablement recristallisée dans l'alcool éthylique, ainsi que 350 ml d'éthanol à 95 %. L'ensemble tiré sous vide est mis sous azote, et chauffé doucement. Dès que la dissolution de la phosphine est effectuée, on ajoute une solution composée de 2 g de trichlororhodium trihydraté et de 70 ml d'éthanol chaud.

Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 30 minutes, et des cristaux rouge violacés apparaissent. Le complexe est alors filtré à chaud, et les cristaux lavés avec 50 ml d'éther éthylique dégazé, sont séchés sous vide et peuvent être conservés à l'air. Rdt:86 % (6,10 g).

- 78 -

### Préparation de $Rh(P\phi_3)_3Br$

Dans un ballon de 500 ml, on porte à reflux 6 g de triphénylphosphine recristallisée et 125 ml d'éthanol à 95 %. Dès que le mélange est à ébullition, une solution alcoolique de trichlororhodium (1g RhCl<sub>3</sub>, 3  $H_2O$  dans 35 ml  $C_2H_5OH$ ) est additionnée, la solution vire du rouge à l'orange scintillant, au bout de 5 mn environ. On ajoute ensuite 4 g de bromure de lithium solubilisés dans 25 ml d'éthanol, l'ensemble est alors laissé à reflux pendant 1H. Des cristaux orange brillants se déposent, sont récupérés par filtration, lavés avec de l'éther éthylique anhydre, et finalement séchés sous vide. Rdt: 84 % (3,10 g).

### Préparation de Rh(PØ3)2Cl

Le bis (triphénylphosphine chlororhodium est préparé in situ dans le benzène par addition stoechiométrique de triphénylphosphine au complexe de Cramer, synthétisé comme suit:

Dans un ballon de 250 ml purgé à l'azote, on introduit 2 g de trichlorure de rhodium, 90 ml de méthanol, dégazé puis saturé de N<sub>2</sub>, et 8 ml d'eau distillée. On agite pour homogénéiser la solution, qui devient rouge. De l'éthylène est mis à buller par l'intermédiaire d'un capillaire en verre pendant une nuit. Des cristaux rouges sont récupérés par filtration et séchés sous courant d'éthylène. Le tétraéthylène  $\mu$ ,  $\mu$ ' dichlororhodium est ensuite conservé sous éthylène à 0°C. Rdt: 77 % (1,95 g)

## Préparation de Rh(PØ3)2H2Cl

Dans un tube de Schlenk, sont introduits 0,5 g de Rh( $PØ_3$ )<sub>3</sub>Cl. Après avoir fait le vide plusieurs fois, et placé le tube sous atmosphère d'hydrogène, on injecte 10 ml de chloroforme saturé en H<sub>2</sub>. On fait ensuite buller l'hydrogène dans le milieu réactionnel et la solution passe du rouge orangé au jaune pâle. La solution est ensuite concentrée jusqu'à obtention d'un volume de 2ml, par passage d'un courant d'hydrogène. Après refroidissement, des cristaux jaunes apparaissent au bout de quelques minutes. On filtre, lave avec de l'éther éthylique saturé d'hydrogène. Après séchage sous vide, le dihydrido bis (triphénylphosphine) chlororhoI.R. : Bandes Rh-H  $\begin{cases} 2010 \text{ cm}^{-1} \\ 2080 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$ 

Préparation de  $Rh(PØ_3)_3H_2Cl$ 

Dans un tube de Schlenk, 0,2 g de triphénylphosphine et 0,5 g de  $Rh(PØ_3)_3Cl$  sont introduits sous atmosphère d'hydrogène. On injecte ensuite 40 ml de benzène saturé en hydrogène. Lorsque l'ensemble est solubilisé, on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à l'obtention d'un trouble et on laisse reposer au réfrigérateur durant une nuit. Un composé se présentant sous forme de poudre jaune est déposé, filtré, lavé à l'éther de pétrole, séché sous vide et finalement conservé sous hydrogène. Rdt:71 % (0,358 g).

I.R. : Bandes Rh-H  $\begin{cases} 2010 \text{ cm}^{-1} \\ 2070 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$ 

#### Les Réactifs

- Les oléfines, débarrassées de leurs peroxydes par percolation sur Alumine Woelm superactivé neutre ou basique sont bidistillées sur sodium, sous atmosphère d'azote, avant utilisation.

- Le benzène est distillé sur sodium et sous atmosphère d'azote.

- L'éthanol absolu est obtenu à partir d'éthanol commercial à 99 %. Dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant, on introduit 5 g de tournure de magnésium, 0,5 g d'iode et 50 ml d'éthanol à 99 %. Le mélange est chauffé jusqu'à ce que le magnésium soit transformé en éthylate. On ajoute ensuite 900 ml d'alcool que l'on laisse à reflux pendant 30 mn. Ensuite, l'alcool est distillé sous azote.

- Les gaz employés sont l'hydrogène N 40 et l'azote U.

#### Hydrogénation

#### Hydrogénation sous pression

L'autoclave de 320 cc est purgé, mis sous H2 et tes-

- 80 -

té à 3 bars pendant 10 mn, pour s'assurer de son étanchéité. Ensuite, il est maintenu sous flux gazeux. Dans un tube de Schlenk sous  $H_2$  sont dissouts 28,6 mg de  $Rh(PØ_3)_3Cl$  dans du benzène. Par l'intermédiaire d'un tube creux en acier inox, cette solution est transférée dans l'autoclave ; l'oléfine est ensuite introduite à l'aide d'une seringue. L'autoclave est alors fermé puis rempli d'hydrogène et maintenu à la pression désirée par l'intermédiaire d'un mano-détendeur. L'agitation magnétique est déclenchée ainsi que le chronomètre, des prises d'échantillon de 0,1 ml sont périodiquement prélevées puis analysées par C.P.V.

#### Hydrogénation sous pression atmosphérique

Dans le réacteur thermostaté à 20°C, on introduit 28,6 mg de tris (triphénylphosphine) chlororhodium solide. Après avoir purgé le réacteur par de l'azote, on ajoute 30 ml de benzène. L'ensemble est ensuite tiré sous vide puis purgé plusieurs fois par de l'hydrogène. On agite magnétiquement pendant 15 mn, la solution initialement rouge orangée vire au jaune citron. L'oléfine est alors introduite à l'aide d'une seringue à travers une pastille de néoprène. Une coloration brune apparait et disparait dès que l'agitation est remise en fonctionnement. La réaction est alors réalisée sous pression d'hydrogène voisine de l atm et suivie par la mesure du volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps. Des échantillons de 0,1 ml sont prélevés afin de suivre l'évolution de la réaction par chromatographie en phase gazeuse.

#### Synthèse des Oléfines

- I. <u>Préparation des isosantènes ou méthylène-2 méthyl-3</u> bicyclo (2.2.1) heptane
  - 1) <u>Synthèse du formyl-5 méthyl-6 bicyclo (2.2.1)</u> heptène-2

Dans un autoclave de 300 ml, on introduit 130 ml de cyclopentadiène et 120 ml d'aldéhyde crotonique fraîchement distillés.

L'autoclave est purgé trois fois sous 10 bars de pression d'azote et l'on maintient ensuite le mélange sous agitation à 115°C pendant 3 heures.

- 81 -

Le mélange réactionnel est ensuite déchargé. Après élimination de l'éthanol et des produits de tête, on recueille l'aldéhyde sous pression réduite. Rdt:72 % (142,5 g)

 $Eb_{20} = 70-76^{\circ}C$   $n_D^{20} = 1,4945$ 

## 2) <u>Synthèse de l'hydroxyméthylène-2 méthyl-3</u> bicyclo (2.2.1) heptane

Dans un autoclave de 300 ml, on introduit 100 g de l'aldéhyde précédemment synthétisé et 3 spatules de Nickel de Raney. Après avoir purgé trois fois l'autoclave, on le charge d'hydrogène.

Dès le démarrage de l'agitation, l'hydrogénation de la double liaison se produit avec échauffement. On chauffe éventuellement à 110°C pour réaliser la réduction de la fonction aldéhyde.

L'alcool obtenu est récupéré et l'autoclave rincé à l'éthanol. Après décantation du nickel et élimination de l'éthanol, on recueille l'alcool par distillation sous vide. Rdt:85 % (88 g).

 $Eb_{16} = 102^{\circ}C$   $n_D^{2O} = 1,4869$ 

### 3) Préparation de l'acétate

Dans un tricol de 2 litres muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur, on met 499 g d'alcool que l'on chauffe vers 115°C. Par l'ampoule à brome, on introduit 447 g d'anhydride acétique (soit un excès de 25 %) que l'on coule lentement de façon à maintenir un léger reflux. A la fin de l'addition, on porte à reflux pendant 2H3O.

L'acide acétique formé est éliminé sous pression atmosphérique, puis une distillation effectuée sous pression réduite permet d'obtenir l'acétate. Rdt:83 % (5 11 g)

$$Eb_{16} = 100-102$$
 °C  $n_D^{20} = 1,4639$   
4) Pyrolyse de l'acétate

L'acétate, introduit à un débit de 60 ml/heure est poussé par un léger courant de  $N_2$  (une bulle par seconde), dans un

- 82 -

réacteur garni d'anneaux de pyrex, porté à 530°C. Le pyrolysat recueilli dans un condenseur à eau est lavé au bicarbonate de sodium, puis à l'eau et est finalement séché sur  $MgSO_4$ . Par distillation, on obtient 246 g d'acétate.

-	135 g d'oléfines	Rdt = 84 %
<del>بب</del>	taux de conversion	T = 80 %

Après redistillation sur colonne à bande tournante l'oléfine est obtenue avec une pureté égale à 98,5 %.

$$Eb_{760} = 144^{\circ}C$$
  $n_D^{20} = 1,4720$ 

5) Séparation des isomères par CPV

Les deux isosantènes endo et exo sont séparés par chromatographie préparative sur colonne garnie de Réoplex dans les conditions suivantes :

Température de la colonne	=	90°C
Débit d'hydrogène	=	130 ml/mn
Injection de 200 µl		

exo à 80% <u>2° Tour</u> exo à 90% <u>3° Tour</u> exo à 98% 1° Tour **R**dt 90% Rdt 65% Rdt 60% endo à 98%

6) Séparation des isomères par C.P.L

Cette méthode permet d'avoir un meilleur rendement mais est aussi longue que la précédente.

5 ml d'oléfines sont élués par un mélange éther de pétrole (40-60°C) éther éthylique (90/10), dans une colonne en verre de 2,5 cm de diamètre et 1 70 cm de longueur, remplie de silice imprégnée d'AgNO<sub>3</sub> (20 %). Après évaporation des solvants, on recueille quantitativement les deux isomères avec une pureté de 99 %.

- 83 -

## II - Préparation du Norcamphène ou méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane

### 1) Synthèse du formy1-5 bicyclo (2.2.1) heptène-2

Dans un tricol d'un litre équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on mélange équivolumétriquement de l'acroléine (130 g) et de l'éther éthylique.

L'addition de 130 g de cyclopentadiène est effectuée goutte à goutte de manière à maintenir un bon reflux. On effectue ensuite la distillation du solvant et des produits de tête sous pression atmosphérique. L'aldéhyde est finalement distillé sous pression réduite. Rdt:85 % (212 g).

$$Eb_{20} = 68^{\circ}C$$
  $n_D^{20} = 1,4889$ 

## 2) <u>Synthèse de l'hydroxyméthylène-2 bicyclo(2.2.1</u>) heptane et de l'acétate

L'alcool et l'acétate sont obtenus par un mode opératoire identique à celui utilisé lors de la synthèse des isosantènes.

Alcool Rdt = 97%  $\begin{cases}
Eb_{14} = 97^{\circ}C \\
Rdt = 97\% \\
n_D^{20} = 1,4930
\end{cases}$ Acétate Rdt = 94%  $\begin{cases}
Eb_{14} = 95-97^{\circ}C \\
Rdt = 94\% \\
n_D^{20} = 1,4660
\end{cases}$ 

### 3) Pyrolyse de l'acétate

L'acétate est pyrolysé comme précédemment (T = 510°C, débit d'injection 50 ml/h). Après traitement habituel, l'oléfine est distillée sous pression atmosphérique. A partir de 250 g d'acétate, on obtient :

- 104 g d'oléfineRdt = 99 %- taux de conversionT = 69 %

Une redistillation sur colonne à bande fournit un norcamphène ayant une pureté voisine de 99 %.

$$Eb_{760} = 123^{\circ}C$$
  $n_D^{20} = 1,4660$ 

84 ·

## III - Préparation du camphène ou méthylène-2 diméthyl-3,3 bicyclo (2.2.1) heptane

Un échantillon commercial de camphène, contenant 20 % de tricyclène est purifié par distillation sur une colonne à garnissage suivie d'une chromatographie en phase liquide sur silice imprégnée de nitrate d'argent (5 %) et élué par de l'éther de pétrole.

L'oléfine obtenue a une pureté de 99,9 %.

## IV - Préparation de l'∝ fenchène ou méthylène-2 diméthyl-7,7 bicyclo (2.2.1) heptane

### 1) Préparation du tosylate

Dans un tricol de 2 1, muni d'un agitateur et d'un thermomètre sont mélangés 180 g d'« fenchol et 730 g de pyridine anhydre. On ajoute lentement 260 g de chlorure de tosyle de façon à ce que la température ne dépasse pas 10°C.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 10 H et est ensuite versé dans un bécher contenant 2,5 l d'eau glacée et 750 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le tosylate précipite et on extrait plusieurs fois la solution à l'éther. Le phase organique est lavée deux fois par une solution de soude 0,1 N puis à l'eau et est séchée sur MgSO<sub>4</sub>.

Après distillation du solvant, on recueille un solide qu' on recristallise dans 580 ml d'éther de pétrole. Rdt : 85 % (230g).

2) Obtention de l'oléfine

Dans un tricol contenant 4 l de diéthylène glycol et 151 g de fluorure de potassium, on introduit 200 g de tosylate d' fenchol. Le mélange est laissé sous agitation pendant 72 h à 70°C.

Ensuite, on recueille par distillation une fraction passant entre 120 et 170°C qui est lavée à l'eau, décantée et séchée sur  $MgSO_A$ .

Une distillation sous pression normale fournit 91 g d'oléfines contenant 80 % d' fenchène. Rdt : 53 %

 $Eb_{7.60} = 157^{\circ}C$ 

Une distillation sur colonne à bande tournante permet d'obtenir l' $\checkmark$  fenchène à plus de 99 % de pureté.

$$Eb_{760} = 157^{\circ}C$$
  $n_D^{20} = 1,4725$ 

Spectre R.M.N.

2 massifs centrés à  $\delta$  = 4,65 et  $\delta$  = 4,56 p.p.m (protons méthyléniques

Pic fin d'intensité 6 à  $\int = 0,94$  p.p.m correspondant au groupement gem-diméthyle.

VIII BIBLIOGRAPHIE

1

.
## BIBLIOGRAPHIE

- (1). M. Calvin, J. amer. Chem. Soc., 1939, <u>61</u>, 2230
- ( 2). J. Halpern, J.F. Harrod et B.R. James, J. amer. Chem. Soc., 1961, <u>83</u>,753
- ( 3). J. Kwiatek, J.L. Mador et J.K. Seyler, J. amer. Chem. Soc., 1962, 84,304
- ( 4). E.B. Maxted et S.M. Ismaïl, J. Chem. Soc., 1964, 1750
- ( 5). J.C. Bailar et M. Itatani, J. amer. Chem. Soc., 1967, <u>89</u>, 1952
- ( 6). L. Vaska et R.E. Rhodes, J. amer. Chem. Soc., 1965, 87, 4970
- ( 7). J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, J. Chem. Soc.(A)
  1966, 1711
- (8). B.R. James, "Homogeneous Hydrogenation", Wiley, New.York, N.Y., 1973, 204-250
- ( 9). A.S. Hussey et Y. Takeuchi, J. amer. Chem. Soc., 1970, 35, 643
- (10). Y. Demortier et I. Aguirre, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 1614
- (11). J.P. Jesson et E.L. Mutterties, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, NY 1975, 304-306
- (12). J.P. Candlin et A.R. Oldham, Discuss. Faraday Soc., 1968, 46, 60
- (13). Y. Demortier et I. Aguirre, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 1619
- (14). C.A. Tolman, P.Z. Meakin, D.L. Lindner et J.P. Jesson., J. amer. Chem. Soc., 1972, <u>94</u>, 3240
- (15). J. Halpern et C.S. Wong, J. chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 629
- (16). R. Cramer, Inorg. Chem, 1962, 722
- (17). Y. Chevallier, Thèse Paris, 1970
- (18). R.R. Schrock et J.A. Osborn, J. amer. chem. Soc., 1971, <u>93</u>, 2397
  (19). R.R. Schrock et J.A. Osborn, J. amer. chem. Soc., 1976, <u>98</u>, 2134
  (20). R.R. Schrock et J.A. Osborn, J. amer. chem. Soc., 1976, <u>98</u>, 2143
  (21). R.R. Schrock et J.A. Osborn, J. amer. chem. Soc., 1976, <u>98</u>, 4450
  (22). M.A. Bennet et P.A. Longstaff, Chem et Ind., 1965, 846
  (23). A. Sacco, R. Ugo et A. Moles, J. chem. Soc. (A), 1966, 1670
- (24). H. Arai et J. Halpern., J. Chem. Soc., Chem Commun., 1971, 1571

- (25). G. Booth, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, NY 1964
- (26). J. Chatt et R.G. Hayter, J. chem. Soc., 1963, 1343

(27). J. Chatt et R.G. Hayter, J. chem. Soc., 1961, 4816

- (28). J. Chatt et B.L. Shaw, J. chem. Soc., 1961, 285
- (29). J.G. Atkinson, M.H. Fisher et E. Synnes. Can.J.Chem., 1965, 43, 1614
- (30).R.A. Porter et D.F. Schriver, J. Org. Chem., 1975, 90, 41
- (31).D.D. Lehman et D.F. Schriver, Inorg. Chem., 1974, 13, 2203
- (32).D.F. Schriver, Acc. Chem. Res., 1970, 3, 231
- (33).A.S. Hussey et Y. Takeuchi, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 672
- (34).J. Halpern, T. Okamoto et A. Zakhariev, J. Mol. Catalysis, 1977, 2, 65
- (35).K. Adler et G. Stein, Ann, 514, 197-205
- (36) G. Joachimsmann-Dufresne et M. Blanchard, Bull. Soc. Chim. France., 1960, 473
- (37) M. Hanack, Chem. Ber., 1961, 94, 1082
- (38) W. Hückel et D. Volkmann, Ann. Chem., 1963, 664, 31
- (39) N.R. Belikova et A.F. plate Zh obshch Kim, 1964, 34, 126
- (40) H.C. Brown, J.H. Kawakami, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 1990
- (41) J. Verguin, DES Poitiers, 1971
- (42) R. Cramer, J. amer. chem. Soc., 1964, 20, 217
- (43) J. Chatt et L.A. Duncanson, J. Chem. Soc., 1953, 2939
- (44) M. Bataille et M. Pecque, Résultats non publiés
- (45) I. Horiuti et M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 1164