

THESE

Présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Sylvie LAMALLE

Ingenieur E.N.S.C. Toulouse

Chef de Travaux E.N.S.A.M.

**ETUDE DE L'HYDROGENATION ET DE
L'HYDROFORMYLATION D'OLEFINES CATALYSEES
PAR DES COMPLEXES RHODIENS SUPPORTES**



Soutenue le 19 Décembre 1980 devant la Commission d'Examen

MM. F. PETIT	:	Président
J.P. BONNELLE	:	Examineurs
M. PECQUE	:	
D. DECROOCQ	:	Membre Invité

En hommage à

Monsieur le Professeur F.PETIT

qui a inspiré et guidé ce travail

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, ERA CNRS 458 de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur F.PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail, et pour m'avoir donné le goût de la recherche.

Je remercie Messieurs J.P. BONNELLE et M. PECQUE, Professeurs à l'Université de Lille I, ainsi que Monsieur D. DECROOCQ, Professeur à l'Université de Louvain, Directeur du Centre de raffinage de l'Institut Français du Pétrole d'avoir bien voulu siéger dans ce jury pour juger le travail présenté.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. GRIMBLQT, Maître-Assistant à l'Université de Lille I, et Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur C.N.R.S., sans l'aide de qui la partie spectroscopique de ce travail n'aurait pu être réalisée.

Je remercie mes camarades de laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils y font régner et pour l'aide efficace que j'ai trouvée auprès d'eux.

Toute ma reconnaissance va à Madame M. ROUSSEAU du
Département Chimie de l'I.U.T. de Lille qui s'est chargée de
la frappe de ce mémoire, ainsi qu'au Personnel Technique de
l'Institut Universitaire de Technologie de Lille I qui en a
assuré le tirage.

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiology
Mme CORSIN Paul	Paleontology
M. CORTOIS Jean	Nuclear and Particle Physics
M. COUTURIER Daniel	Organic Chemistry
M. CRAMPON Norbert	Hydrogeology and Environment
M. CROSNIER Yves	Electronics
Mlle DACHARRY Monique	Geography
M. DEBRABANT Pierre	Applied Geology
M. DEGAUQUE Pierre	Electronics
M. DELORME Pierre	Animal Physiology
M. DEMUNTER Paul	Sociology
M. DE PARIS Jean-Claude	Analysis
M. DEPREZ Gilbert	Physics of Solids and Crystallography
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiology
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopy of Chemical Reactivity
M. DEVRAINNE Pierre	Mineral Chemistry
M. DHAINAUT André	Animal Biology
Mme DHAINAUT Nicole	Animal Biology
M. DORMARD Serge	Economic Sciences
M. DOUKHAN Jean-Claude	Solid State Physics
M. DUBOIS Henri	Hertzian Spectroscopy
M. DUBRULLE Alain	Hertzian Spectroscopy
M. DUEE Gérard	Geology
M. DYMENT Arthur	Mechanics
Mme EVRARD Micheline	Applied Chemistry
M. FLAMME Jean-Marie	Construction Technology
M. FONTAINE Hubert	Crystal Dynamics
M. FONTAINE Jacques	Electronics, Electrotechnics, Automatics
M. FOURNET Bernard	Structural Biochemistry
M. GERVAIS Michel	Management
M. GLORIEUX Pierre	Molecular Physics and Atmospheric Radiation
M. GOBLOT Rémi	Algebra
M. GOSSELIN Gabriel	Sociology
M. GOUDMAND Pierre	Physical Chemistry
M. GREVET Patrick	Economic Sciences
M. GUILBAULT Pierre	Animal Physiology
M. HENRY Jean-Pierre	Mechanical Engineering
M. HERMAN Maurice	Spatial Physics
M. HOUDART René	Atomic and Molecular Physics
M. JACOB Gérard	Computer Science
M. JACOB Pierre	Probabilities and Statistics
M. JACQUILLAT Bertrand	Management
M. JOURNEL Gérard	Hertzian Spectroscopy
M. KREMBEL Jean	Biochemistry
M. LAURENT François	Automatics
Mme LECLERCQ Ginette	Catalysis
Mlle LEGRAND Denise	Algebra
Mlle LEGRAND Solange	Algebra
Mme LEHMANN Josiane	Analysis
M. LEMAIRE Jean	Hertzian Spectroscopy
M. LENTACKER Firmin	Geography
M. LEROY Jean-Marie	Methodology
M. LEROY Yves	Electronics, Electrotechnics, Automatics
M. LEVASSEUR Michel	Economic Sciences
M. LHENAFF René	Geography
M. LOCQUENEUX Robert	Theoretical Physics
M. LOSFELD Joseph	Computer Science
M. LOUAGE Francis	Electronics
M. MACKE Bruno	Molecular Physics and Atmospheric Radiation

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

- PLAN -

PLAN

I - INTRODUCTION

II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Complexes rhodiés solubles 3
 - 1.1. *Complexe de Wilkinson*
 - 1.2. *Mécanisme réactionnel*
2. Complexes rhodiés supportés 4
 - 2.1. *Les différents supports*
 - 2.2. *Préparation des complexes supportés*
 - 2.3. *Mécanisme réactionnel*
 - 2.4. *Influence de la nature du support*
 - 2.5. *Influence de la nature du complexe*
 - 2.6. *Formation de rhodium métallique*
3. Plan de travail 8

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Catalyseurs 10
 - 1.1. Catalyseurs homogènes
 - 1.1.1. *Préparation du complexe de Cramer*
 - 1.1.2. *Préparation de $[\phi_2P(CH_2)_3P\phi_2] Rh(C_2H_4)Cl$*
 - 1.1.3. *Préparation de $[P\phi_2N(CH_3)\phi]_2 Rh(C_2H_4)Cl$*
 - 1.2. Catalyseurs homogènes supportés
 - 1.2.1. *Préparation de $(DPSi)RhCl(C_2H_4)$*
 - 1.2.2. *Préparation de $(SiAP_1)RhCl(C_2H_4)$*

1.2.3. Préparation de $(RAP_1) RhCl (C_2H_4)$

1.2.4. Autres complexes aminophosphinés rhodiés supportés sur silice ou résine

1.3. Catalyseur hétérogène : rhodium déposé sur silice

2. Oléfines et solvants 15

3. Hydrogénation en phase liquide sous pression atmosphérique 15

3.1. Appareillage

3.2. Mise en oeuvre

4. Méthode spectrophotométrique E.S.C.A. 16

4.1. Principe de la méthode

4.2. Application à l'étude de catalyseurs homogènes supportés

4.2.1. Complexes organométalliques

4.2.2. Complexes greffés

4.3. Appareillage

IV - HYDROGENATION D'OLEFINES CATALYSEE PAR DES SYSTEMES DIPHOSPHINE RHODIUM I SUPPORTES SUR SILICE POREUSE

1. Stabilisation du catalyseur 18

2. Propriétés spectroscopiques ESCA du catalyseur recyclé C_R 21

3. Influence du rapport molaire P/Rh 23

4. Influence de la triphénylphosphine libre 24

5. Influence de la nature du substrat 25

5.1. Hydrocarbures aromatiques

5.2. Hydrocarbures éthyléniques

5.3. Substrats organiques éthyléniques fonctionnalisés en α

6. Cinétique de la réduction du cyclohexène : Résultats et discussion	28
-----------------------------------------------------------------------	----

6.1. Résultats expérimentaux

6.2. Mise en équation du turnover initial TR_0 du catalyseur recyclé C_R

7. Conclusion	31
---------------	----

V - HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR DES SYSTEMES AMI-NOPHOSPHINE-RHODIUM I SUPPORTES SUR SILICE POREUSE

1. Remarque sur la préparation de la silice aminophosphinée, $SiAP_1$	32
2. Stabilisation du catalyseur	33
3. Résultats spectroscopiques E.S.C.A. du catalyseur ($SiAP_1$) $RhCl$	34
4. Influence du rapport molaire P/Rh	36
5. Conclusion	37

VI - HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR DES SYSTEMES AMI-NOPHOSPHINE-RHODIUM I SUPPORTES SUR RESINE DE MERRIFIELD

1. Stabilisation du catalyseur	39
2. Influence du rapport molaire P/Rh	40
3. Propriétés spectroscopiques ESCA du catalyseur (RAP_1) $RhCl$	41
4. Influence de la triphénylphosphine libre	46
5. Etude cinétique de la réduction du cyclohexène	47
6. Influence du coordinat lié à l'azote de l'amine sur l'activité des systèmes (RAP_x) $RhCl$	48
7. Conclusion	49

VII -	<u>HYDROFORMYLATION DE L'HEXENE 1 SUR CHLORORHODIUM I CARBO-</u> <u>NYLE GREFFE SUR LA RESINE AMINOPHOSPHINEE RAP₁</u>	
1.	Etude bibliographique	51
2.	Protocole expérimental	54
2.1.	<u>Préparation des catalyseurs</u>	
2.1.1.	Catalyseur homogène $Rh(CO)Cl(P\phi_2N\phi CH_3)_2$	
2.1.2.	Catalyseur homogène supporté (RAP ₁) $Rh(CO)Cl$	
2.2.	<u>Mise en oeuvre d'une réaction d'hydroformylation</u>	
2.2.1.	Réacteurs	
2.2.2.	Mise en oeuvre de la réaction	
2.3.	<u>Exploitation des résultats</u>	
3.	Résultats expérimentaux et discussion	56
3.1.	<u>Stabilité du catalyseur et reproductibilité des résultats</u>	
3.2.	<u>Influence du rapport molaire P/Rh</u>	
3.3.	<u>Résultats spectroscopiques ESCA du catalyseur recyclé</u>	
3.4.	<u>Discussion</u>	
4.	Bilan	61
VIII -	<u>CONCLUSION</u>	
IX -	<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
1.	Méthodes d'analyses	66
2.	Les catalyseurs homogènes	67
3.	Les supports de catalyseurs	68
4.	Les catalyseurs supportés	71
X -	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

- I -

INTRODUCTION

La catalyse par les complexes de métaux de transition solubles dans le milieu réactionnel a acquis un développement important ces dernières années.

Certains complexes de métaux de transition activant l'hydrogène moléculaire se sont révélés apte à réduire sélectivement des hydrocarbures insaturés avec des performances d'activité, de sélectivité et de reproductibilité souvent supérieures à celles des catalyseurs hétérogènes.

Cependant, à cause de leur valeur plus élevée et de leur difficulté de récupération, le coût de ce type de catalyse fait qu'elle est encore loin de supplanter son homologue hétérogène dans les procédés industriels.

Pour faciliter une séparation économique et pratique du catalyseur de son milieu réactionnel, ainsi que son recyclage éventuel, le greffage d'un ligand du complexe sur un support, minéral ou organique, a été envisagé comme solution d'avenir pour l'utilisation de ce nouveau type de catalyseurs. L'objectif essentiel de cette opération est de concilier les avantages des catalyseurs homogènes et hétérogènes ; la contamination des produits par les résidus catalytiques est ainsi évitée par l'immobilisation des espèces catalytiques dans une matrice.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons d'abord étudié le comportement d'un complexe chlororhodié coordonné à une diphosphine, liée à une silice macroporeuse, en tant que catalyseur d'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés, en milieu apolaire.

La synthèse et l'utilisation de complexes rhodiés coordonnés à des aminophosphines supportées ont ensuite été envisagées. Des études cinétiques de la réaction de réduction des oléfines couplées à des analyses spectroscopiques ESCA du catalyseur ont été effectuées dans l'espoir de préciser la nature de l'espèce catalytique active.

- II -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. COMPLEXES PHODIES SOLUBLES EN TANT QUE CATALYSEURS D'HYDROGENATION

L'activation de l'hydrogène moléculaire par des ions ou des complexes des métaux de transition solubles est connue depuis un certain nombre d'années (1).

Cependant, pour qu'un complexe du type " ML_nX_x " (M est un atome de métal, L un ligand donneur de deux électrons et X un ligand donneur d'un seul électron) puisse catalyser l'hydrogénation des alcènes, il faut qu'il puisse non seulement activer l'hydrogène moléculaire, mais aussi coordiner la double liaison des oléfines. Des réactions d'insertion et d'élimination réductrice permettent finalement l'obtention de l'hydrocarbure saturé et la régénération de l'entité catalytique, le cycle catalytique pouvant ensuite se poursuivre.

1.1. Complexe de Wilkinson

Les complexes les plus importants et les mieux connus en catalyse homogène d'hydrogénation sont, à l'heure actuelle, les systèmes rhodiés neutres ou ioniques récemment décrits par G. Wilkinson et J.A. Osborn (2,3).

1.2. Mécanisme réactionnel

A température ambiante et sous pression atmosphérique d'hydrogène, l'espèce insaturée, le bis (triphénylphosphine) chlororhodium, entité catalytique générée in situ à partir de $RhCl(P\phi_3)_3$, catalyse l'hydrogénation des oléfines avec plus

d'efficacité et plus de sélectivité que les catalyseurs hétérogènes classiques ; le mécanisme réactionnel en a longuement été étudié (schéma 1) (5-9) et a donné lieu à de nombreuses études cinétiques conduisant à l'équation de vitesse ci-après :

$$v = -\frac{d(Ol)}{dt} = \frac{(k'K_1 + k''K_2) P (Ol) (Rh)}{1 + K_1 P + K_2 (Ol)}$$

P : Pression d'hydrogène

(Ol): Concentration en oléfine

(Rh): Concentration en catalyseur

2. COMPLEXES RHODIÉS SUPPORTÉS

Le tris (triphénylphosphine) chlororhodium est l'un des premiers catalyseurs homogènes greffés sur supports polymères (10-13), puis sur silice (14, 15).

2.1. Les différents supports

Trois types de support ont été envisagés :

- Les supports polymères organiques. ils ont suscité la parution de nombreux articles, décrivant aussi bien leurs synthèses que leurs utilisations (16, 19)

Les polymères les plus couramment choisis sont des résines de polystyrène, plus ou moins réticulées par la présence de divinylbenzène, aisément fonctionnalisables et pourvus d'une bonne résistance mécanique et chimique (17, 18)

- Les supports minéraux : l'alumine ou la silice généralement employées présentent l'avantage d'avoir un coût peu élevé et de posséder de grandes surfaces spécifiques (14, 20, 21)

- Les supports minéraux enrobés par un polymère organique (22) : peu employés jusqu'à présent, ils sont susceptibles d'allier les avantages des deux types de support précités.

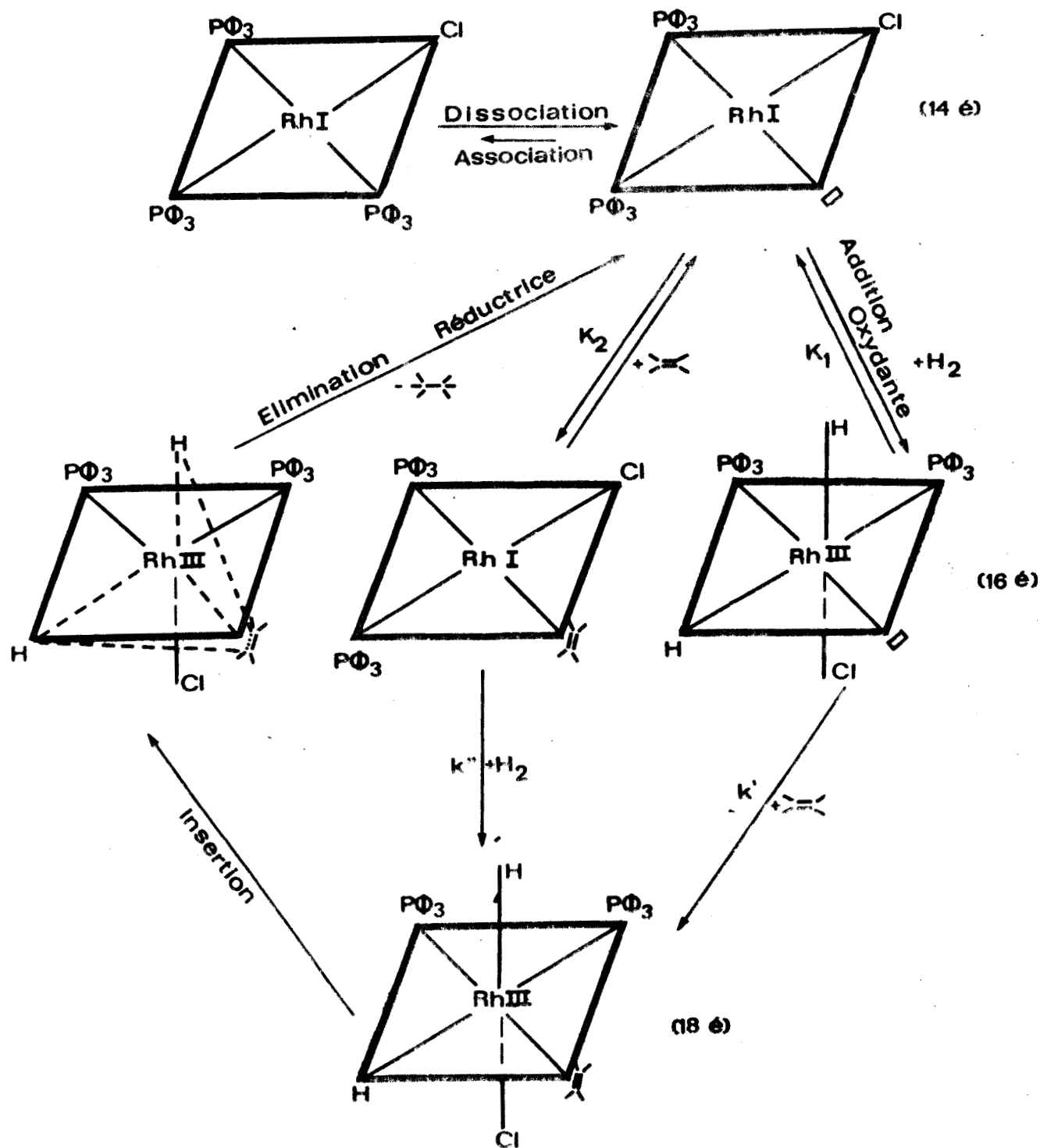


Schéma 1 : Mécanisme de l'hydrogénation des oléfines sur $\text{RhCl}(\text{P}\Phi_3)_3$

2.2. Préparation des complexes supportés

Que le support soit organique ou minéral, trois méthodes de préparation d'un catalyseur supporté peuvent être préconisées, à savoir : (schéma 2)

(a) le métal est lié au support préformé par un coordinat mono- ou polydenté, préalablement fixé sur le support (14,19) c'est la méthode la plus employée (17,22,23).

(b) le métal est lié au support préformé par un coordinat mono ou polydenté, préalablement fixé sur le métal (14)

(c) un "ligand monomère" porteur d'une fonction polymérisable est fixé sur le métal, le complexe monomère obtenu est ensuite polymérisé (21) ; c'est une méthode qui a récemment été utilisée par Strukul et Coll. (24)

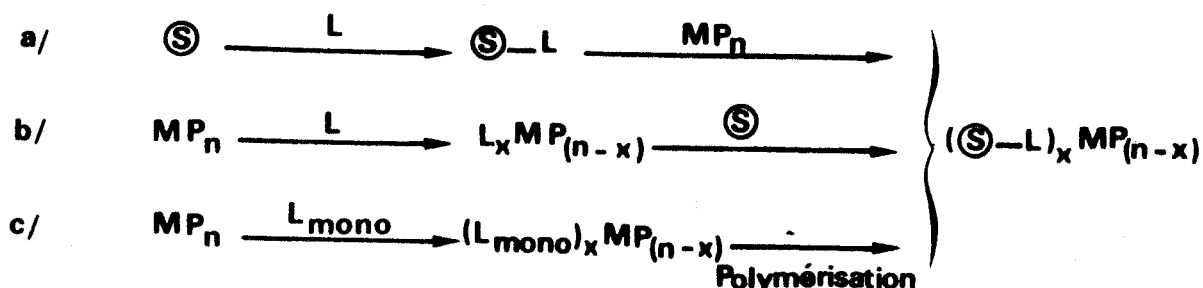
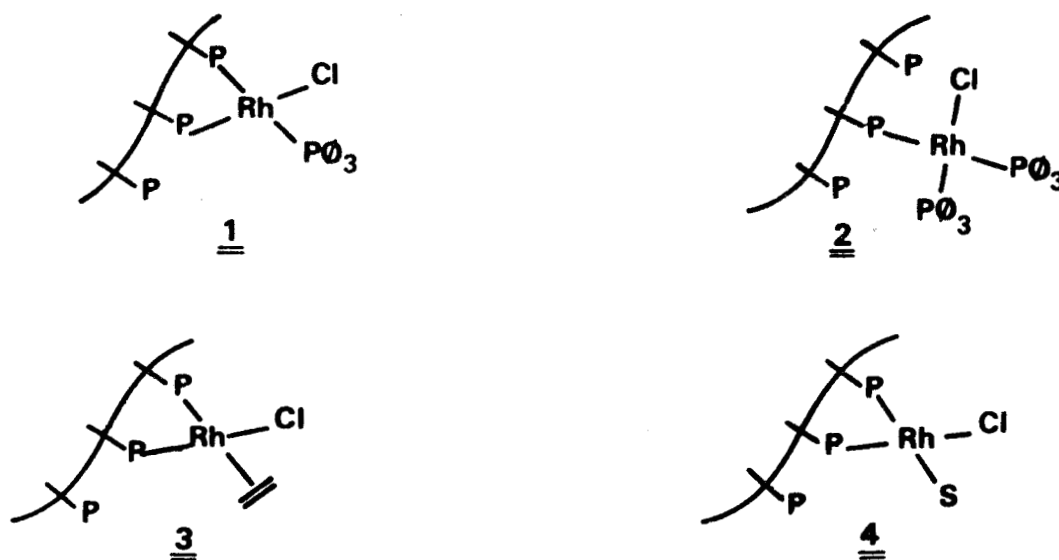


Schéma 2 : Possibilités de fixation d'un complexe organométallique MP_n (P est un ligand) sur un support macromoléculaire (S) par l'intermédiaire d'un ligand L

2.3. Mécanisme réactionnel

Jusqu'à maintenant les auteurs s'accordent à dire que les mécanismes réactionnels des catalyseurs homogènes et homogènes supportés sont équivalents (13, 17, 18, 21, 22, 25) ; la mise en contact du complexe de Wilkinson et du support porteur de groupements phosphinés conduirait à la formation des espèces 1 et 2, celle du complexe de Cramer (tétrakiséthylène dichloro-

dirhodium) à la formation d'un mélange des espèces 3 et 4 (schéma 3)



P Phosphine
S Solvant

Schéma 3 : Espèces supportées obtenues par greffage de $RhCl(P\phi_3)_3$ (1 et 2) et de $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$ (3 et 4) sur un support phosphiné

2.4. Influence de la nature du support

Connaître les changements d'activité et de sélectivité intervenant sur un catalyseur par passage de l'homogène à l'homogène supportée est le principal problème posé. De nombreux travaux ont été réalisés dans cette optique, soit en étudiant directement le catalyseur greffé (13, 26), soit en étudiant l'influence de ligands de plus en plus encombrants (27).

Dans le domaine des supports polymères organiques un degré de réticulation important entraîne une diffusion lente du substrat à travers le réseau macromoléculaire. Par suite l'activité du catalyseur est beaucoup plus faible qu'en catalyse homogène pure (10, 17, 26).

Collman et Coll. (11) ont mis en évidence la mobilité des sites catalytiques qui favorise la coordination préféren-

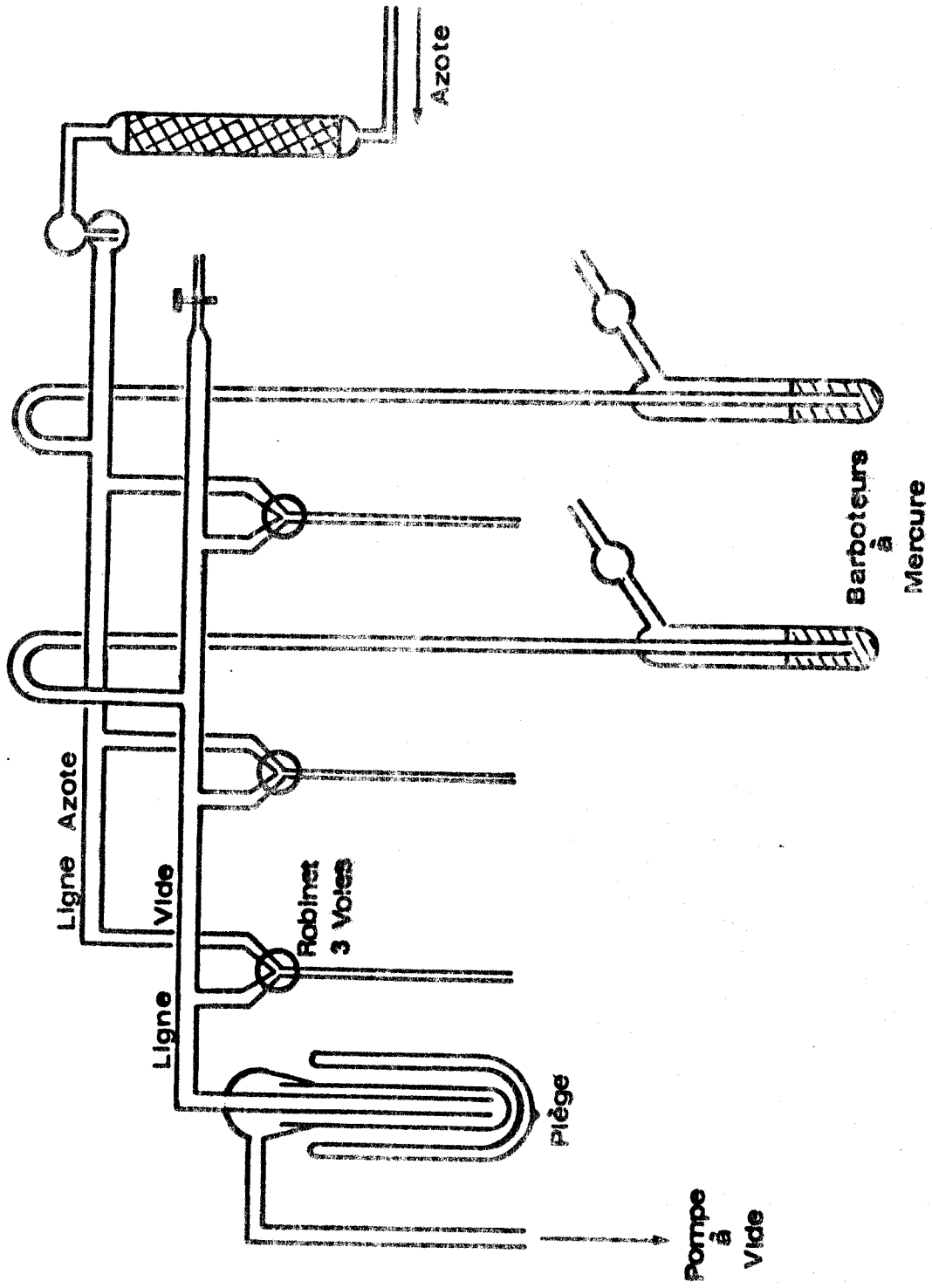


Schéma 4 : rampe mixte "azote-vide"



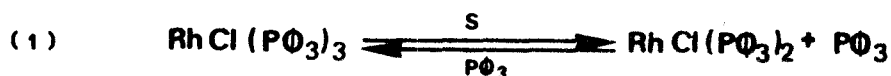
tielle du métal de transition. C'est pourquoi, la résine de polystyrène faiblement réticulée (2% de divinylbenzène), à grande flexibilité, est la plus utilisée. Il est cependant difficile d'empêcher qu'un tel polymère évite la formation d'agrégats ou la recombinaison des sites actifs qui diminue l'activité.

Les phénomènes évoqués ci-dessus ne devraient pas se retrouver avec des supports minéraux ; la notion de surface, en tant que limite entre une phase liquide et une phase solide, est plus nette, et les supports présentent une certaine rigidité qui devrait interdire toute formation d'espèces dimériques inactives. Par contre le manque de flexibilité défavorise la coordination préférentielle du métal.

Pour éviter le problème de diffusion du substrat à travers un polymère réticulé ou l'influence néfaste de la rigidité d'un support minéral, tout en conservant les avantages relatifs aux deux types de supports, Molinari et Coll (28) ont récemment mis au point un support polymère phosphiné possédant une longue chaîne alkylée entre le polymère et le groupement $-P\phi_2$. Une recombinaison éventuelle des sites actifs ne peut cependant être évitée.

2.5. Influence de la nature du complexe

Quel que soit la nature du support, les activités obtenues avec le complexe $RhCl(P\phi_3)_3$ greffé (13) sont beaucoup plus faibles que celles obtenues avec le complexe de Cramer greffé, ou tout autre complexe rhodié ayant une oléfine ou un diène comme ligand (25, 29). En effet pour ces derniers l'équilibre de dissociation (1) n'existe pas :



Le complexe de Wilkinson greffé a cependant l'avantage d'être peu sensible à l'oxygène de l'air (30)

2.6. Formation de rhodium métallique

Que le support soit organique (25, 27, 31) ou minéral (14, 32, 33) de nombreux auteurs ont constaté la présence de rhodium métallique à la surface du support de catalyseurs rhodiés greffés recyclés.

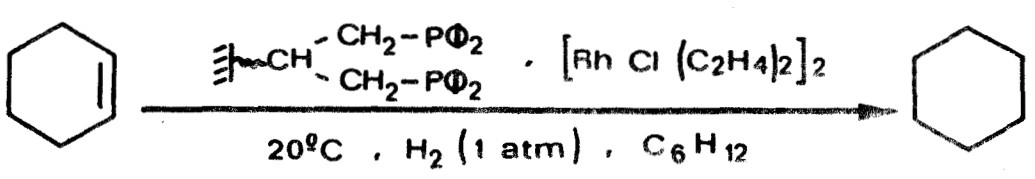
La destruction des complexes rhodiés, conduisant à la formation de rhodium métallique, est d'autant plus important que les ligands du complexe de départ sont labiles.

Graziani et Coll. (31) puis Cuyot, Bartholin et Coll. (26) ont suggéré que ce phénomène interviendrait lors de la première réduction sur un catalyseur fraîchement préparé, plus précisément lors de la période d'induction : l'activation par l'hydrogène provoquerait une rupture entre le support et les complexes ; ceux-ci seraient alors réduits.

Robinson et Coll. (15, 32) ont constaté mais non expliqué que la présence de n butyl mercaptan dans la solution, évitait la formation de rhodium métallique. Ils ont ainsi effectué les premières hydrogénations en continu sur un complexe rhodié supporté sur silice.

3. PLAN DE TRAVAIL

Le travail décrit dans la première partie de cette thèse porte sur l'hydrogénation du cyclohexène en milieu apolaire, catalysée par un complexe rhodié issu de l'association du complexe de Cramer avec une diphosphine greffée sur une silice de grande aire spécifique, DPSi.

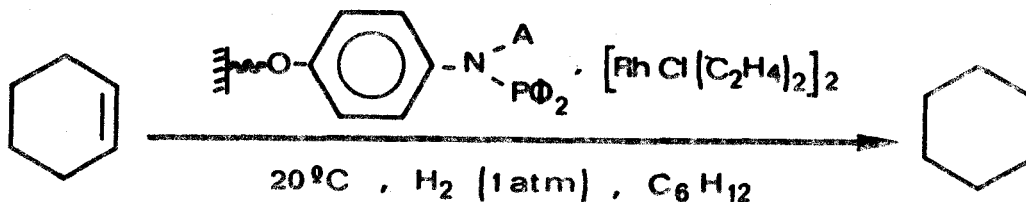


Des réactions d'hydrogénation d'alcènes stériquement plus encombrés et d'oléfines fonctionnalisées en α de la double liaison ont ensuite été réalisées.

En raison du problème suscité par la transformation partielle de complexes en rhodium métallique, nous nous sommes attachés, à préciser par spectroscopie ESCA la nature des différentes espèces rhodiées présentes sur le support.

Sajus et Coll. (34,35) ayant découvert que les complexes obtenus avec des ligands aminophosphinés présentent un intérêt remarquable du point de vue activité, stabilité et durée de vie du catalyseur, nous avons de ce fait finalement envisagé d'utiliser des supports aminophosphinés. Pour cela nous avons fixé du tétrakiséthylène dichlorodirhodium sur des groupements N alkyl (ou aryl) N diphénylphosphine aniline liés soit à une silice macroporeuse (SiAP), soit à une résine de polystyrène réticulée (RAP).

La réduction du cyclohexène en milieu apolaire a servi de test à ce nouveau type de catalyseurs greffés.



- III -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. LES CATALYSEURS

Les synthèses des complexes rhodiés, supportés ou non, ainsi que leur mise en oeuvre se font très souvent sous atmosphère inerte suite à leur grande sensibilité à l'oxygène de l'air ; l'emploi d'une rampe mixte "azote-vide" (schéma 4) s'avère donc nécessaire.

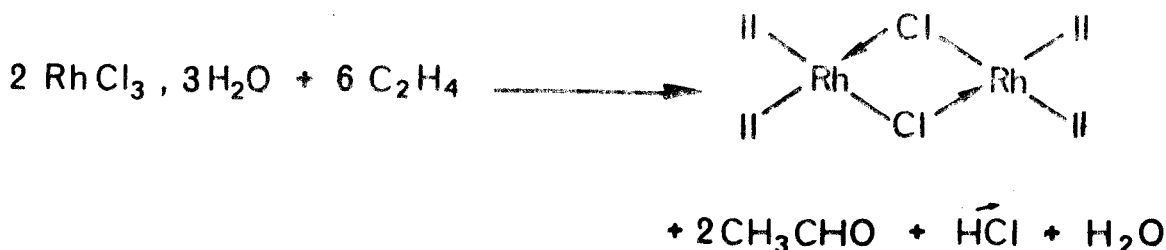
Les catalyseurs suivant, ont été préparés :

- Tétrakiséthylènedichlorodirhodium : $\left[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \right]_2$
- Bis (diphénylphosphino-1,3 propane) éthylène chlororhodium : $\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{P} \right]_2 \text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)$, noté C_T
- Bis [N méthyl, N phényl, N (diphénylphosphine) amine] éthylène chlororhodium : $(\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)$
- Complexe de Cramer greffé sur résine diphosphinée :
(DPSi) $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)$
- Complexe de Cramer greffé sur résine aminophosphinée :
(RAP) $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)$
- Complexe de Cramer greffé sur silice aminophosphinée :
(SiAP) $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)$
- Rhodium déposé sur silice, noté C_M .

1.1. Catalyseurs homogènes

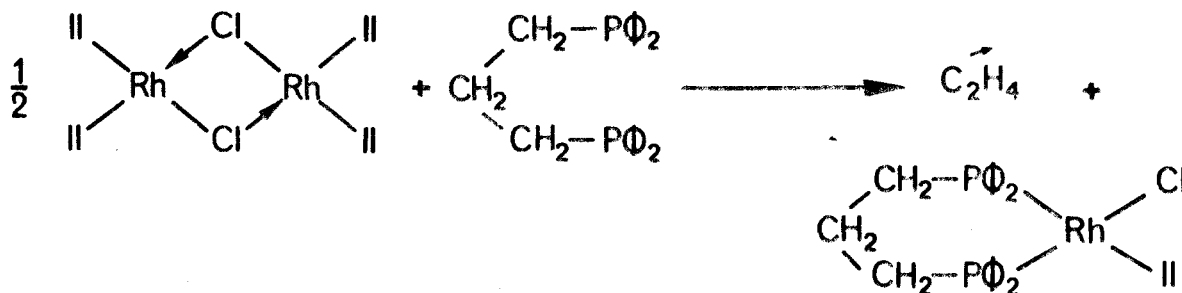
1.1.1. Préparation du complexe de Cramer

Le tétrakiséthylènedichlorodirhodium se prépare en solution méthanolique par réduction du trichlorure de rhodium hydraté en présence d'éthylène (36).



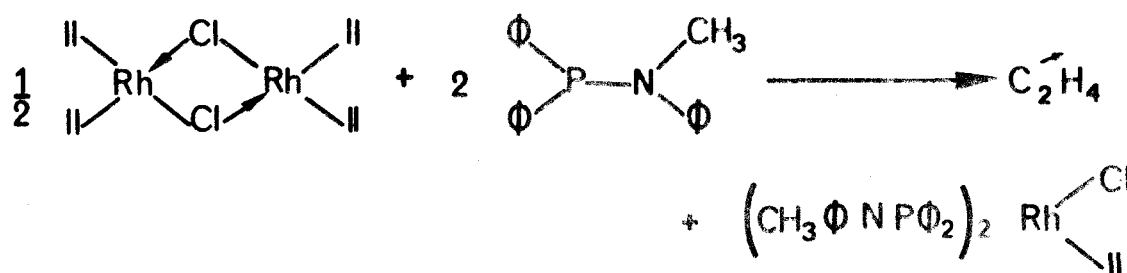
1.1.2. Préparation de $[\phi_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}\phi_2] \text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$

Le bis (diphénylphosphino-1,3 propane) éthylène chlororhodium, C_T , est préparé sous atmosphère d'éthylène, à partir d'une solution benzénique de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ et de diphosphine dissoute dans le pentane selon un mode opératoire voisin de celui préconisé par Candlin (37).



1.1.3. Préparation de $(\text{CH}_3\phi\text{N}\text{P}\phi_2)_2 \text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$

La synthèse de bis[N méthyl, N phényl, N (diphénylphosphine) amine] éthylène chlororhodium s'effectue sous atmosphère d'éthylène, à partir d'une solution benzénique de complexe de Cramer et de méthyl, phényl, (diphénylphosphine) amine.



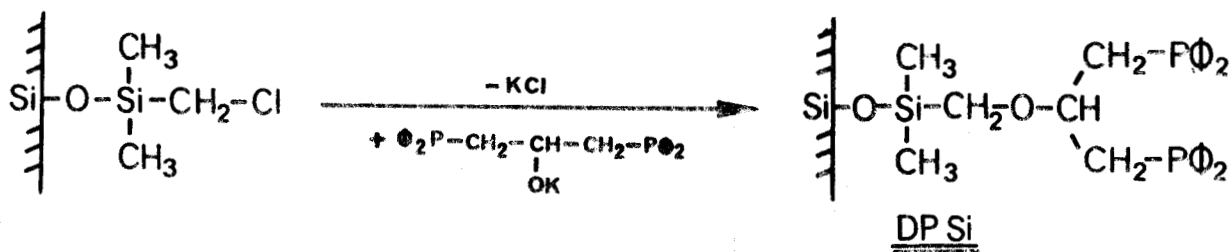
1.2. Catalyseurs homogènes supportés

1.2.1. Préparation de $(DPSi)Rh(C_2H_4)Cl$

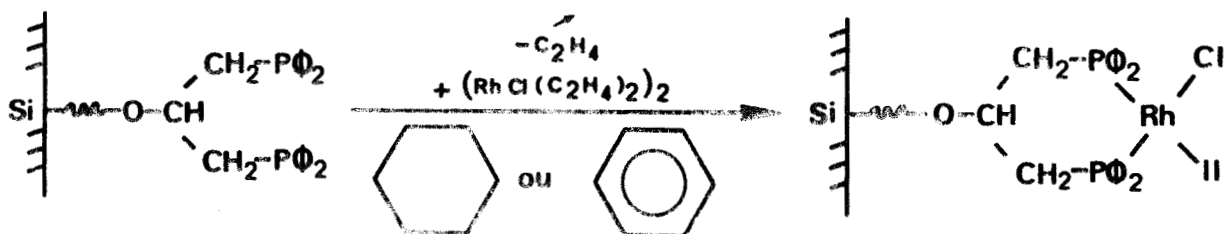
La chlorométhylation de la silice (SiOH) s'effectue par action d'une solution toluénique de chlorométhyldiméthylchlorosilane à reflux (38)



La diphosphine sur silice s'obtient par addition d'épichlorhydrine et de silice chlorée SiCl, à une solution de diphenylphosphure de potassium dans du tétrahydrofurane (39)

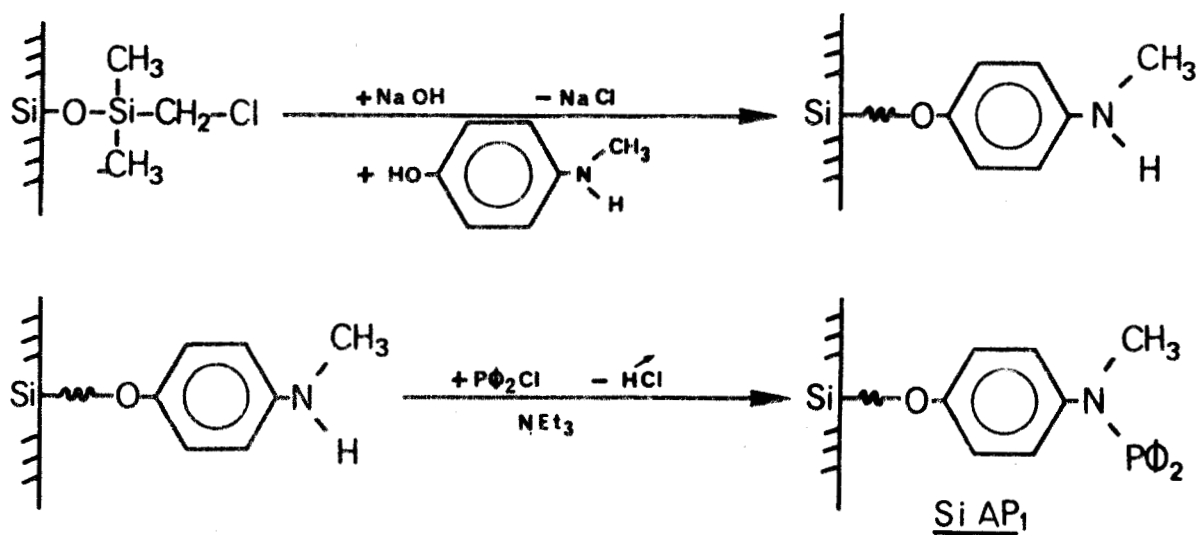


La diphosphine rhodium supportée sur silice s'obtient alors par réaction d'échange entre le complexe de Cramer et la silice diphosphinée DPSi en solution benzénique, sous atmosphère inerte.

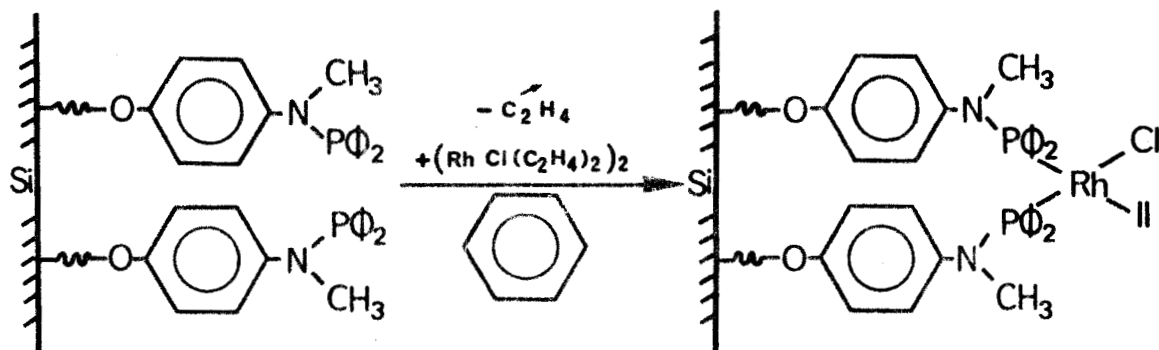


1.2.2. Préparation de $(SiAP_1)Rh(C_2H_4)Cl$

L'action du 4 (N méthylaniline) phénate de sodium en solution éthanolique sur la silice chlorométhylée donne une amine supportée qui, en présence d'une solution toluénique de chlorodiphénylphosphine, donne l'aminophosphine greffée désirée, $SiAP_1$

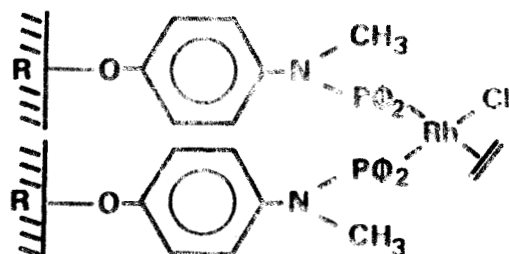


Dans le benzène, l'échange entre $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ et la silice ($SiAP_1$), conduit finalement au catalyseur supporté lorsqu'on opère sous atmosphère inerte.



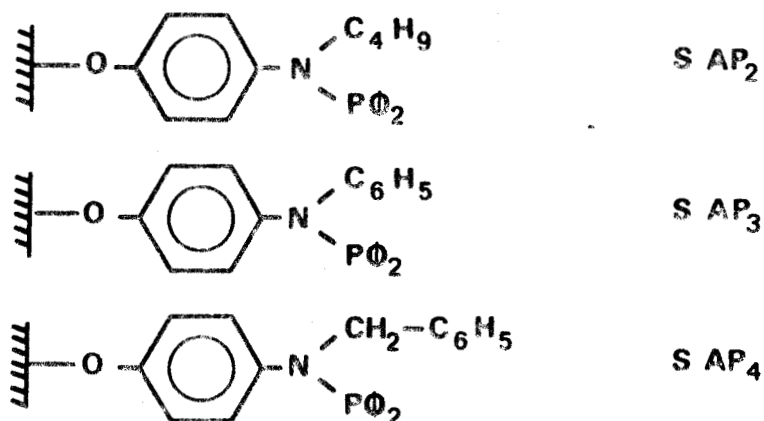
1.2.3. Préparation de $(RAP_1)Rh(C_2H_4)Cl$

L'aminophosphine rhodium I supporté sur résine de Merrifield s'obtient de manière analogue en partant de résine chlorométhylée RCl.



1.2.4. Autres complexes aminophosphinés rhodiés supportés sur silice ou résine

Nous avons synthétisé de la même façon des complexes rhodiés greffés sur de la silice ou de la résine aminophosphinée, SAP (S : support) possédant des groupements différents (alkyl ou aryl) liés à l'azote de l'amine.



1.3. Catalyseur hétérogène : rhodium déposé sur silice : C_M

La réduction sous hydrogène de complexe de Cramer déposé sur silice conduit à la formation d'un rhodium métallique très dispersé à la surface du support.

2. OLEFINES ET SOLVANTS

Après déperoxydation par passage sur une alumine WOELM basique superactivée, les solvants et les oléfines sont distillés sur du sodium en fil, puis stockés sous azote.

3. HYDROGENATION EN PHASE LIQUIDE SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE

3.1. Appareillage

Un appareillage classique d'hydrogénation sous pression atmosphérique a été utilisée (schéma 5).

Le réacteur agité magnétiquement est relié à une burette graduée, réserve d'hydrogène. Les injections d'oléfinés et les prises d'échantillons analysables par C.P.V. peuvent être effectuées à l'aide de seringues (à travers une pastille en néoprène). Pour assurer les purges, le réacteur est mis en communication avec un ensemble vide-hydrogène.

3.2. Mise en oeuvre de la réaction

Les réactions se font dans un réacteur thermostaté à 20°C, sous une pression atmosphérique d'hydrogène. Le catalyseur en suspension dans 30 cm³ de cyclohexane, est agité à vitesse constante.

Après une activation de 15 mn sous hydrogène, l'oléfine est injectée et la réduction est suivie par lecture du volume d'hydrogène consommé. Les résultats sont contrôlés périodiquement par des prises d'essais d'environ 100 µl analysées immédiatement par C.P.V.

La concentration initiale en oléfine (O₁)₀ est calculée à partir du volume final d'hydrogène absorbé. Cette première réduction achevée, une nouvelle charge de substrat peut être injectée et donner lieu à une nouvelle hydrogénation.

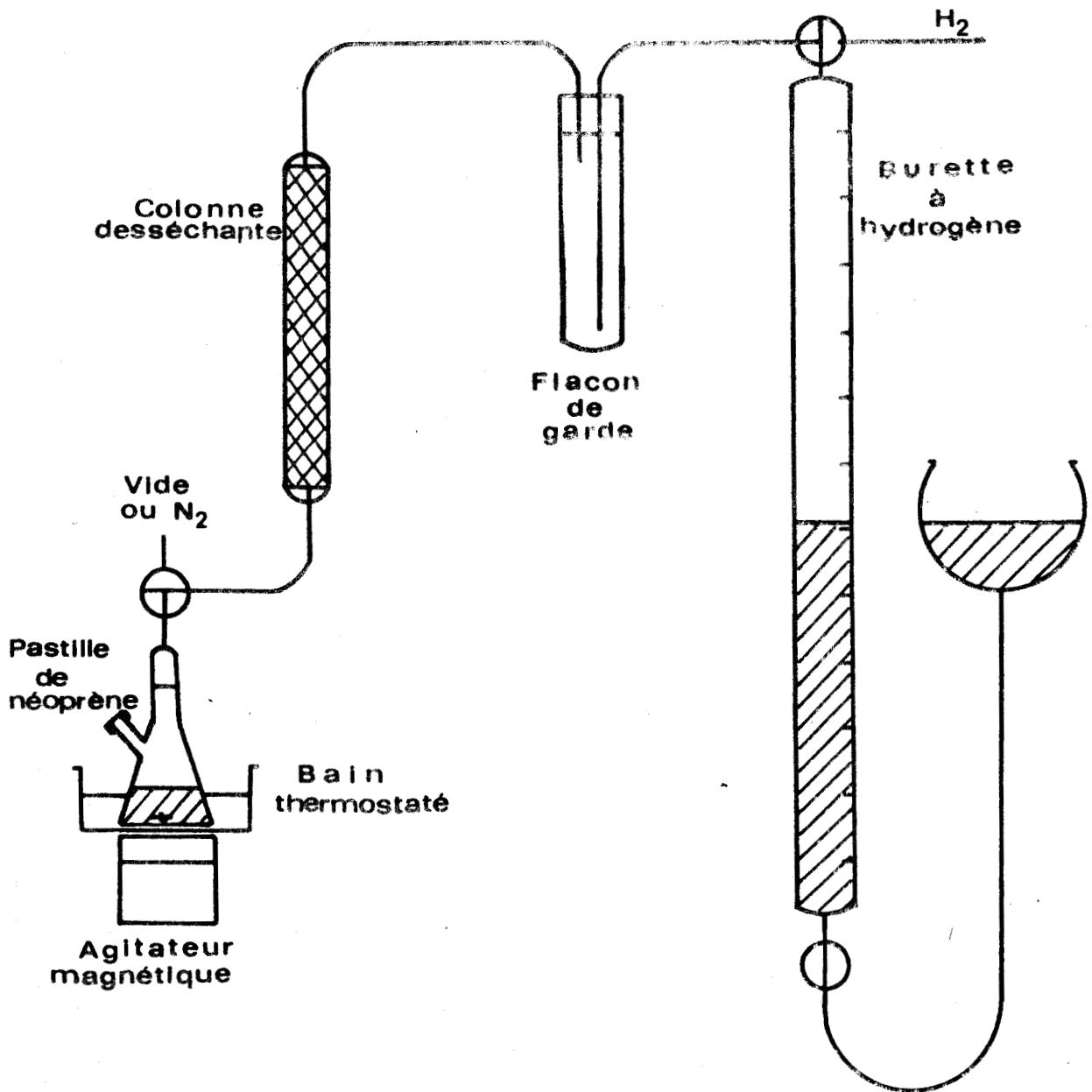


Schéma 5 : Montage d'hydrogénation en phase liquide
 à la pression atmosphérique.

4. LA METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE E.S.C.A.

4.1. Principe de la méthode

Quand un composé, liquide, solide ou gazeux, est irradié par un faisceau de photons X monoénergétiques, des électrons sont éjectés avec une énergie cinétique qui satisfait à la loi de conservation de l'énergie :

$$E_C = h\nu - E_1$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons X incidents et E_1 l'énergie de liaison d'un niveau électronique de l'élément considéré.

D'après cette relation, on recueille tous les électrons dont l'énergie E_1 est telle que $E_1 < h\nu$.

Seuls les niveaux énergétiques profonds sont caractéristiques d'un atome donné : l'analyse est donc essentiellement qualitative.

D'autre part, ces niveaux internes sont légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prend part cet atome. Par conséquent, la mesure des "déplacements chimiques", de l'ordre de quelques électron-volts, permet une détermination de l'environnement et du degré d'oxydation de l'atome étudié.

L'aspect quantitatif de l'analyse ne permet pas généralement de donner des valeurs absolues ; cependant des comparaisons sont possibles à partir des intensités des pics des spectres. Enfin notons que l'analyse ne concerne que quelques couches superficielles : le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de 25\AA .

4.2. Application à l'étude de catalyseurs homogènes supportés

4.2.1 *Complexes organométalliques*

Pour un complexe rhodié phosphiné plus l'énergie de

liaison E_1 du phosphore P est forte, plus sa densité électronique d_e est faible, et par conséquent, plus cet atome est positivement chargé (charge δ^+ ; nous avons la relation :



Il est donc possible, par analyse E.S.C.A., d'affirmer s'il y a complexation ou non entre le métal M et un ligand donné. Par exemple, l'analyse E.S.C.A. d'un ligand aminophosphiné AP suivie de celle du complexe $(AP)_n M$ permet de savoir lequel de l'atome d'azote ou de phosphore participe à la complexation avec le métal M.

4.2.2. Complexes greffés

Les signaux obtenus sont très faibles du fait de la grande "dilution" des complexes sur les supports ; une accumulation de spectres, en réduisant de façon appréciable le bruit de fond (Fig. 1), s'avère donc indispensable pour une exploitation correcte des résultats.

4.3. Appareillage (schéma 6)

Un appareil de spectrophotométrie E.S.C.A. comprend :

- un générateur de rayons X : la radiation utilisée est la transition $K_{\alpha 1-2}$ de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253,6 eV)

Dans les conditions courantes, la puissance fournie au canon à R.X. est de 300 watts.

- un support d'échantillons
- un analyseur qui permet de ne récupérer à la sortie que les électrons ayant une énergie cinétique déterminée
- un multiplicateur d'électrons
- un système de comptage ainsi qu'un système d'enregistrement qui peut être un enregistreur classique XY ou un perforateur de bandes.

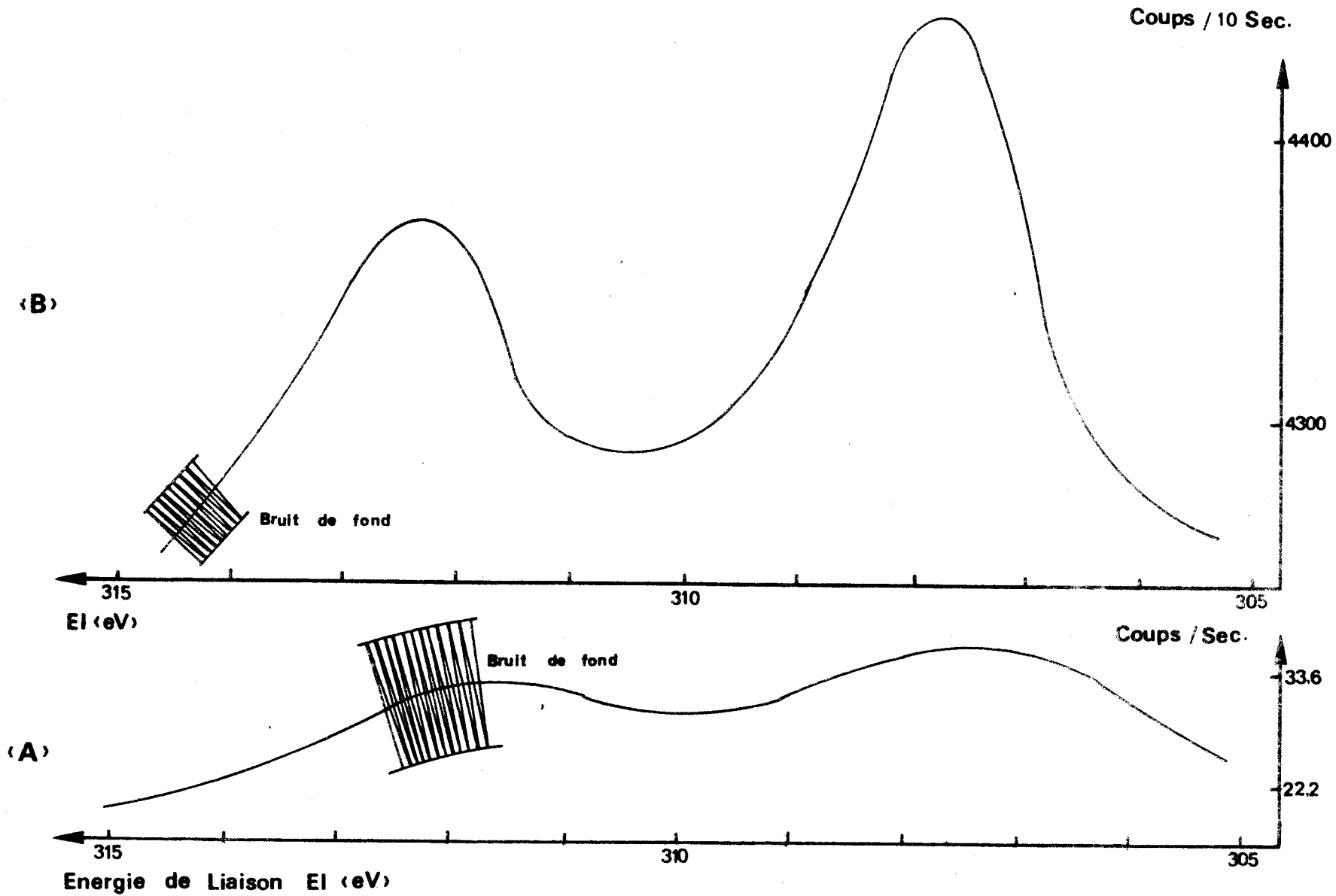


Fig. 1 : Enregistrement du spectre de la composante Rh 3d5/2 du complexe de Cramer fixé sur une silice diphosphinée.

(A) Simple enregistrement

(B) enregistrement accumulé 4 fois



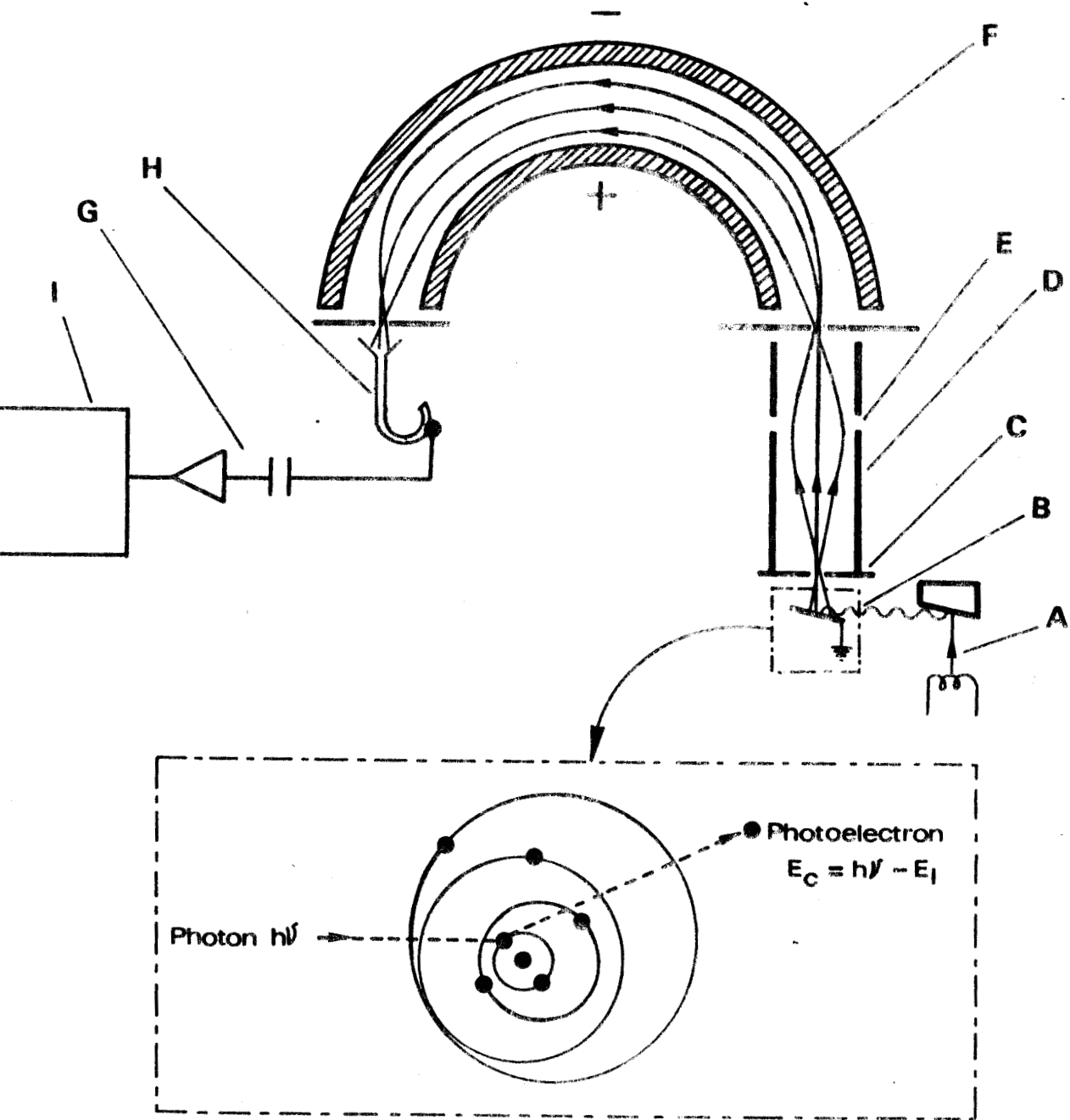


Schéma 6 : Schéma simplifié d'un spectrophotomètre E.S.C.A.

A Générateur de rayon X

B Echantillon

C Fente

D Photoélectrons

E Lentille

F Analyseur d'énergie

G Amplification et comptage

H Multiplicateur

I Enregistreur



- IV -

HYDROGENATION D'OLEFINES CATALYSEE
PAR DES SYSTEMES DIPHOSPHINE
RHODIUM (I) SUPPORTES SUR SILICE POREUSE

I - STABILISATION DU CATALYSEUR

Lors de l'étude de l'hydrogénation du cyclohexène, catalysée par un complexe de rhodium I supporté sur silice diphosphinée (DPS_i) ($P/Rh = 2$), nous avons constaté que la réduction de la première charge comporte une période d'induction (Fig. 2 (a) pouvant correspondre à :

- l'hydrogénation de l'éthylène contenu dans le complexe rhodié initial A

- la formation de l'espèce active dihydrido (DPS_i) chlororhodium C

- l'établissement d'équilibres entre espèces rhodiées supportées (schéma 7).

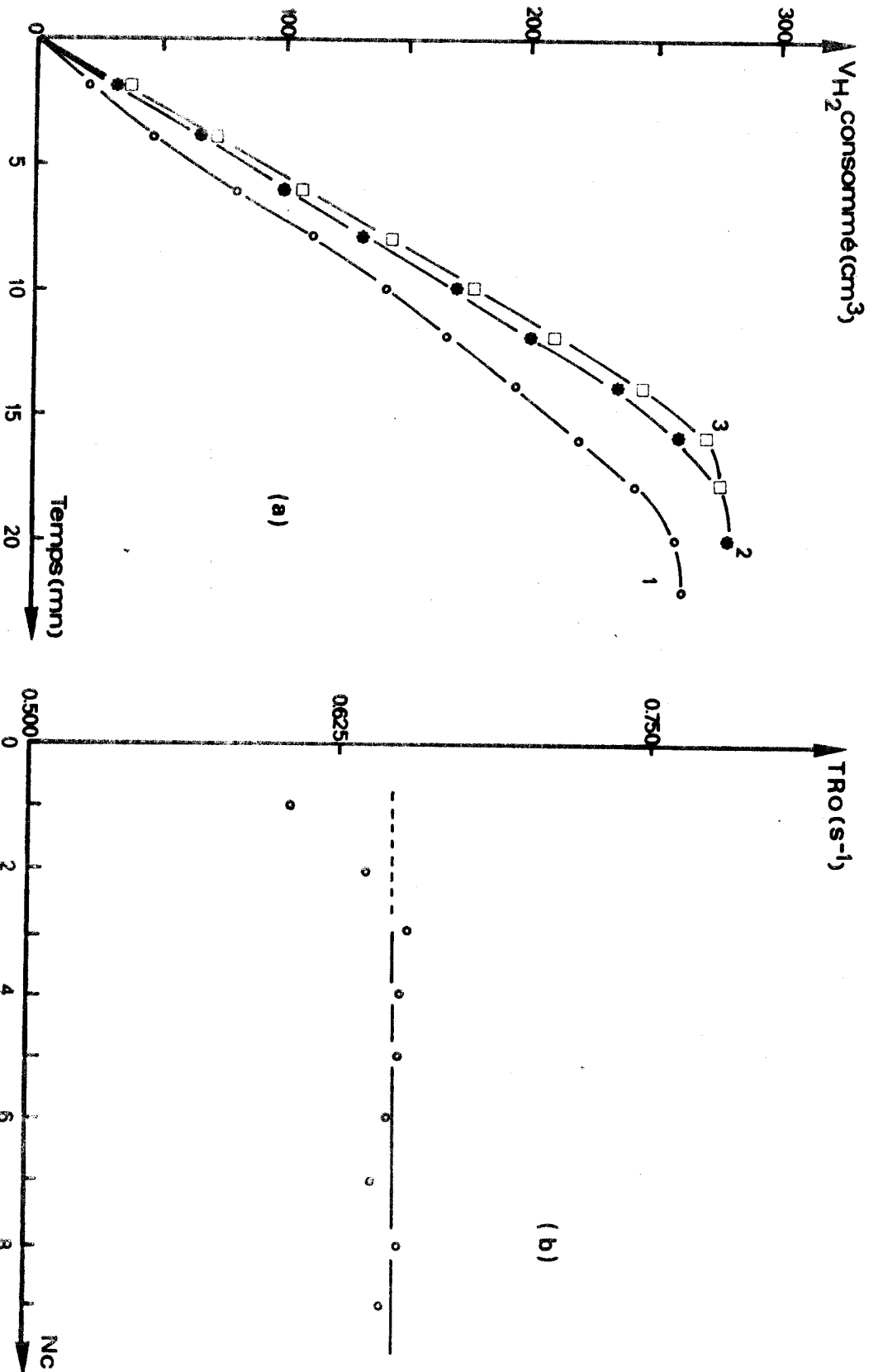


Fig 2 : Influence du nombre de recharges N_c sur l'activité du catalyseur.

Conditions expérimentales : $0,01 \text{ mMol } [RhCl(C_2H_4)_2]_2$;
 $0,1330 \text{ g DPSI } (0,03 \text{ mMol P/g})$; $V (C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$;
(Cyclohexène) $o = 0,33 \text{ Mol.l}^{-1}$; $P(H_2) = 1 \text{ atm}$; $T=20^\circ\text{C}$.

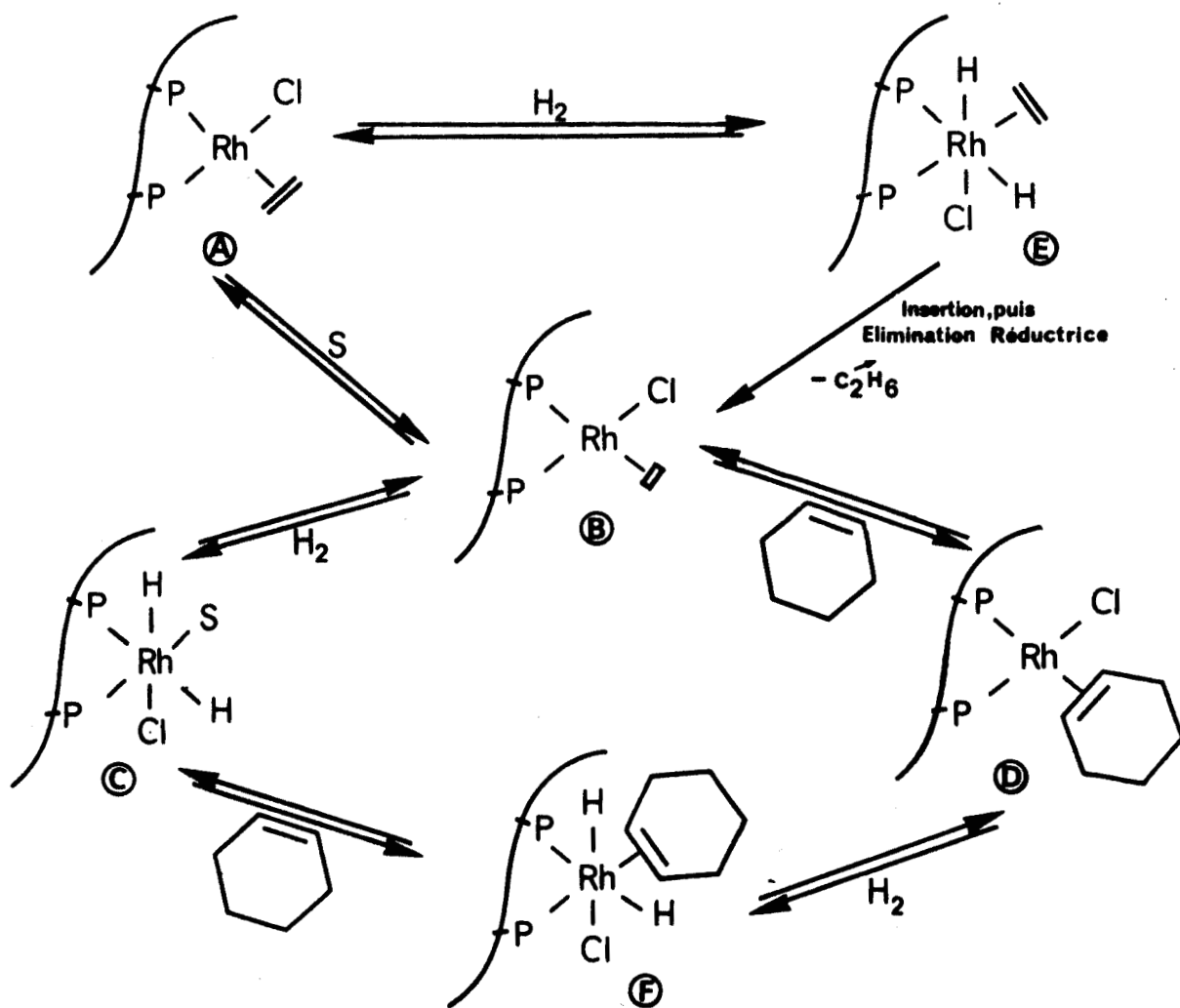


Schéma 7 : Espèces rhodiées supportées susceptibles d'être présentes durant la première hydrogénation du cyclohexène sur un catalyseur fraîchement préparé.

Au cours de l'hydrogénation de charges successives en cyclohexène, le catalyseur voit son activité croître, puis rester sensiblement constante (Fig. 2 (a et b)).

Cette période transitoire est directement liée à l'activation sous hydrogène que subit un catalyseur fraîchement préparé, en l'absence de substrat. Plus celle-ci est longue, plus la durée de la mise en régime est courte.

On peut attribuer ce second phénomène :

- soit à un changement du nombre d'espèces activés : des sites catalytiques peu accessibles, à l'intérieur des pores du support, peuvent par exemple migrer en surface

- soit à la formation éventuelle d'un peu de rhodium métallique : certains complexes rhodiés se détacheraient du support et seraient ensuite réduits sous l'action de l'hydrogène.

Après un certain nombre d'hydrogénations, le catalyseur est lavé plusieurs fois avec le solvant (cyclohexane) puis finalement séché sous vide. Une fois récupéré, il est devenu peu sensible à l'air, et se présente, pour un rapport initial P/Rh supérieur ou égal à deux, sous forme d'une poudre divisée, très légèrement grisâtre.

L'addition d'une solution d'iode à ce catalyseur, puis le dosage en retour par la triphénylphosphine de l'halogène en excès permettent d'affirmer qu'il ne contient pratiquement plus de phosphines libres

Le catalyseur ainsi conditionné peut donner lieu à une douzaine de recyclages sans perte notable d'activité (Fig.3)

En revanche, ses propriétés catalytiques sont fortement altérées quand il est mis à l'air juste après sa synthèse. Ainsi, dans les mêmes conditions opératoires ($2 \cdot 10^{-5}$ mole Rh(I) supporté, $P_{H_2} = 1$ atm, $20^\circ C$, $V(C_6H_{12}) = 30$ cm³, $(O)_O = 0,33$ mol.l⁻¹) un catalyseur fraîchement préparé hydrogène le cyclohexène deux fois plus vite s'il ne voit pas l'air après sa synthèse.

L'instabilité observée avec les catalyseurs fraîchement préparés s'expliquerait par le fait que certaines entités, telles que A et B, précurseurs de l'espèce catalytique active, seraient sensibles à l'oxygène de l'air, alors que leurs homologues D et F le seraient moins (schéma 7).

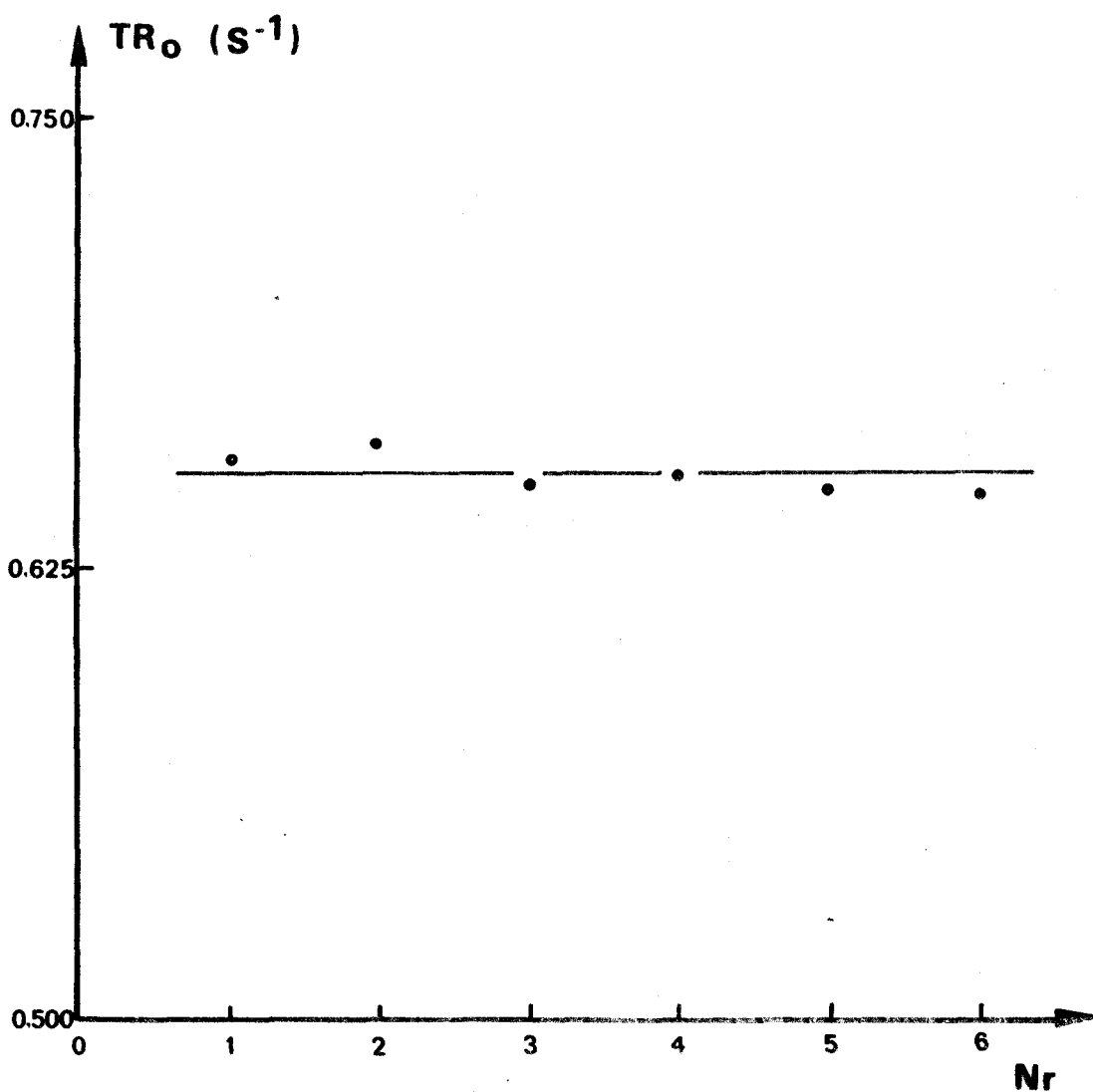


Fig. 3 : Variation du turnover rate TR_0 en fonction du nombre de recyclages N_r .

Conditions expérimentales : 0,01mMol $RhCl(C_2H_4)_2$;
 0,1330 g DPSi (0,03mMol P/g) ; $V(C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$
 (cyclohexène) $_0 = 0,33 \text{ Mol.l}^{-1}$; $P(H_2) = 1 \text{ atm}$; $T = 20^\circ C$.



Un catalyseur standard recyclé, C_R , aura pour caractéristiques :

- teneur totale en rhodium : 0,15 mmol Rh/g
- rapport molaire P/Rh \approx 2
- teneur en phosphore de la silice diphosphinée (DPSi) : 0,93 %, soit 0,3 mmol P/g, correspondant à 0,86 molécule/100Å².

2 - PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES ESCA DU CATALYSEUR RECYCLE C_R

Nous avons vu que la mise en régime des catalyseurs d'hydrogénation supportés, sur silice ou sur polymère organique, donne parfois lieu à une destruction plus ou moins complète des sites actifs greffés, par formation d'agrégats métalliques, catalyseurs potentiels de la même réaction (26, 31,32).

Il nous a semblé intéressant d'analyser par spectrophotométrie ESCA le catalyseur homogène supporté C_R récupéré après plusieurs recyclages, ainsi que les échantillons C'_R et C''_R , obtenus respectivement par action sur C_R du monoxyde de carbone et du propionitrile.

Afin de préciser la nature des espèces actives du catalyseur, ses spectres sont comparés, d'une part à ceux du catalyseur hétérogène C_M (rhodium métallique déposé à la surface de la silice) et d'autre part, à ceux du catalyseur homogène C_T , bis (diphénylphosphine 1,3 propane) éthylène chlororhodium, obtenu par synthèse.

De la même façon que pour C_R , l'action de monoxyde de carbone et du propionitrile conduit respectivement aux nouveaux complexes C'_T et C''_T :

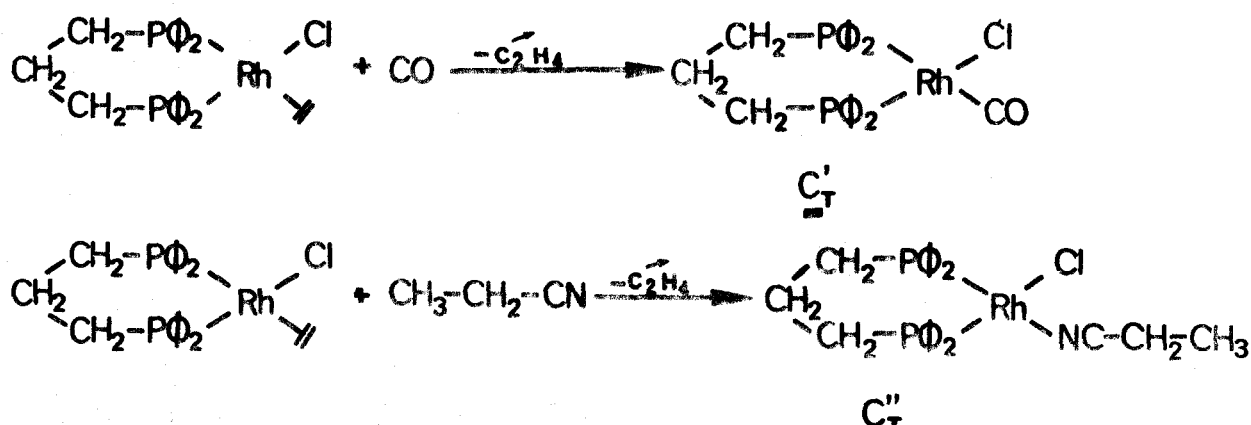


Tableau 1 : Energies de liaison (en eV) du phosphore P_{2p} et du rhodium Rh $3d_{5/2}$ pour les catalyseurs déposés ou greffés sur silice

Echantillon	DPSi	C_R	C'_R	C''_R	C_M
P_{2p} (a)	130,2	132,5	132,2	132,1	-
Rh $3d_{5/2}$ (b)	-	307,6	308,3	307,7	307,1 et 308,9 (c)

(a) Les deux composantes $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$ du phosphore n'étant pas résolues, nous n'indiquerons que la position du maximum apparent, valeur proche de $2p_{3/2}$

(b) Nous n'avons fait figurer que l'énergie de liaison de la composante la plus intense du doublet Rh $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$ avec une précision de 0,1 eV. La longueur à mi-hauteur vaut $2,0 + 0,2$ eV pour tous les composés.

(c) L'échantillon présente à 308,9 eV une composante de faible intensité correspondant à Rh_2O_3 .

Les résultats consignés dans le tableau 1 permettent de constater que le catalyseur C_R :

- ne possède plus de groupement phosphine libre puisque le pic P_{2p} est entièrement localisé à 132,5 eV au lieu de 130,2 eV (résultat confirmé par dosage chimique)

- contient du rhodium dont la composante (307,6 eV) diffère de celle du rhodium métallique Rh_0 (307,1 eV), (40,41) ou du rhodium oxydé Rh_2O_3 (308,9 eV) (Fig. 4); elle se rapproche en revanche de celle du catalyseur homogène C_T (307,4 eV) ou du complexe de Wilkinson $RhCl(P\emptyset_3)_3$ (307,6 eV).

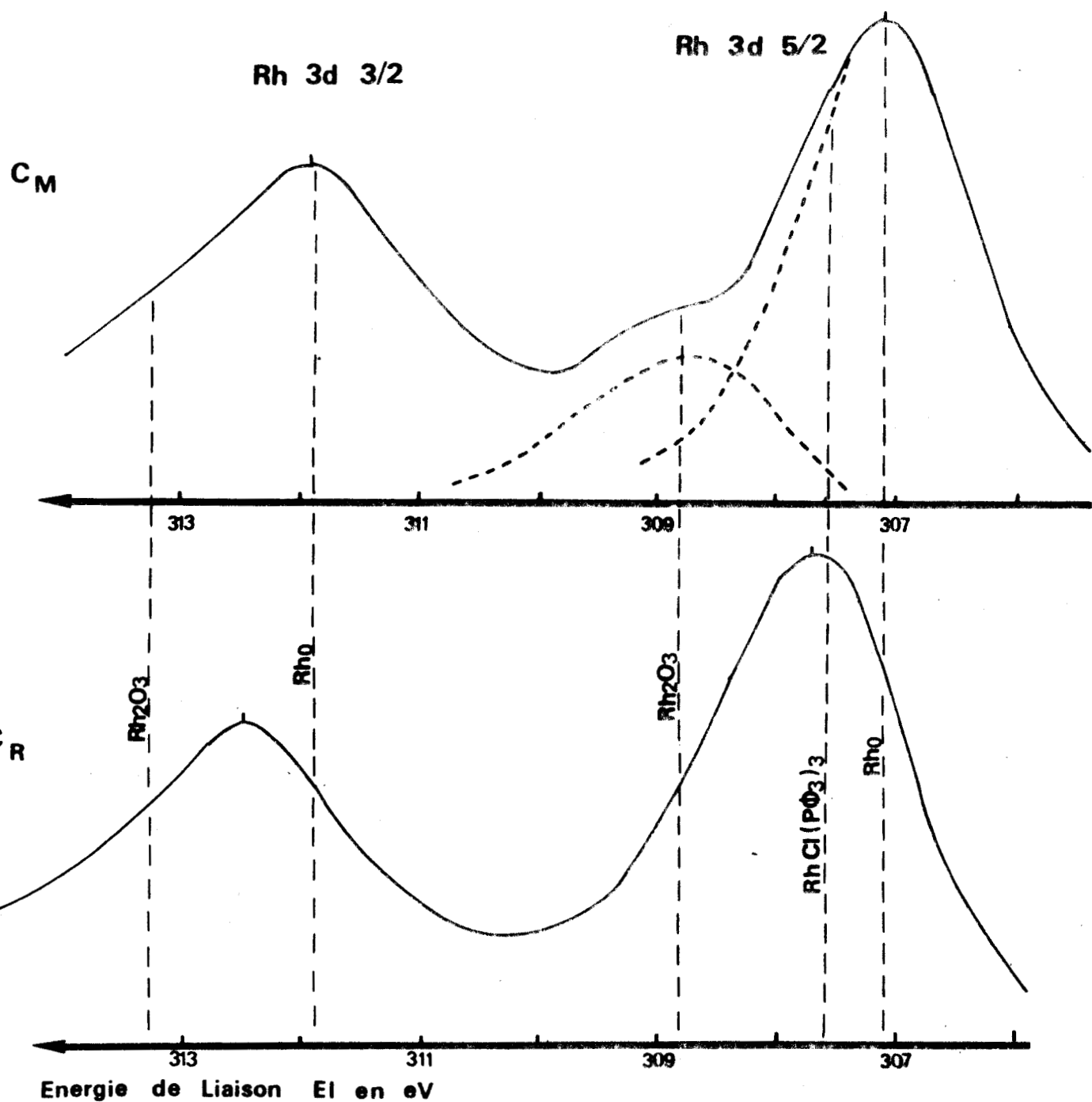


Fig 4

: Composante Rh 3d des catalyseurs C_M , rhodium métallique déposé sur silice poreuse et mis au contact de l'air, et C_R , complexe de Rh_I supporté sur silice diphosphinée DPSi

Tableau 2 : Energies de liaison (en eV) de P_{2p} et $Rh3d5/2$ de composés rhodiés

Echantillon	C_R	C_T	C'_R	C'_T	C''_R	C''_T
P_{2p}	132,5	132,0	132,2	131,5	132,1	132,1
$Rh3d5/2$	307,6	307,4	308,3	308,5	307,7	307,8

Dans le tableau 2 figurent les données spectrales relatives aux complexes :

- C_R , C_T et C'_R , C'_T : La similitude des valeurs des énergies de liaison des atomes de rhodium observées pour les couples C_R , C_T d'une part et C'_R , C'_T d'autre part, laisse présager une grande analogie de structure entre C_R et C_T .

- C''_R , catalyseur récupéré après réduction de l'acrylonitrile, qui sont très proches de celles du complexe C''_T .

Le fait que la ressemblance est moins nette avec les atomes de phosphore est peut être du à un effet de support.

3 - INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE P/Rh

Par addition d'une quantité constante de complexe de Cramer à différentes masses d'une même diphosphine greffée sur silice (à 1%P/g SiO_2), une série de catalyseurs ayant un rapport molaire $R = P/Rh$ variable a pu être obtenue.

L'étude de la réduction du cyclohexène sur ces différents complexes supportés permet de chiffrer le turnover rate initial TR_0 et de tracer la courbe $TR_0 = f(R)$ qui présente un maximum pour R proche de 2 (Catalyseur C_R).

Le graphe de la Fig. 5 montre clairement que chaque atome de métal n'est pas uniformément lié à un ou deux groupes "phosphine".

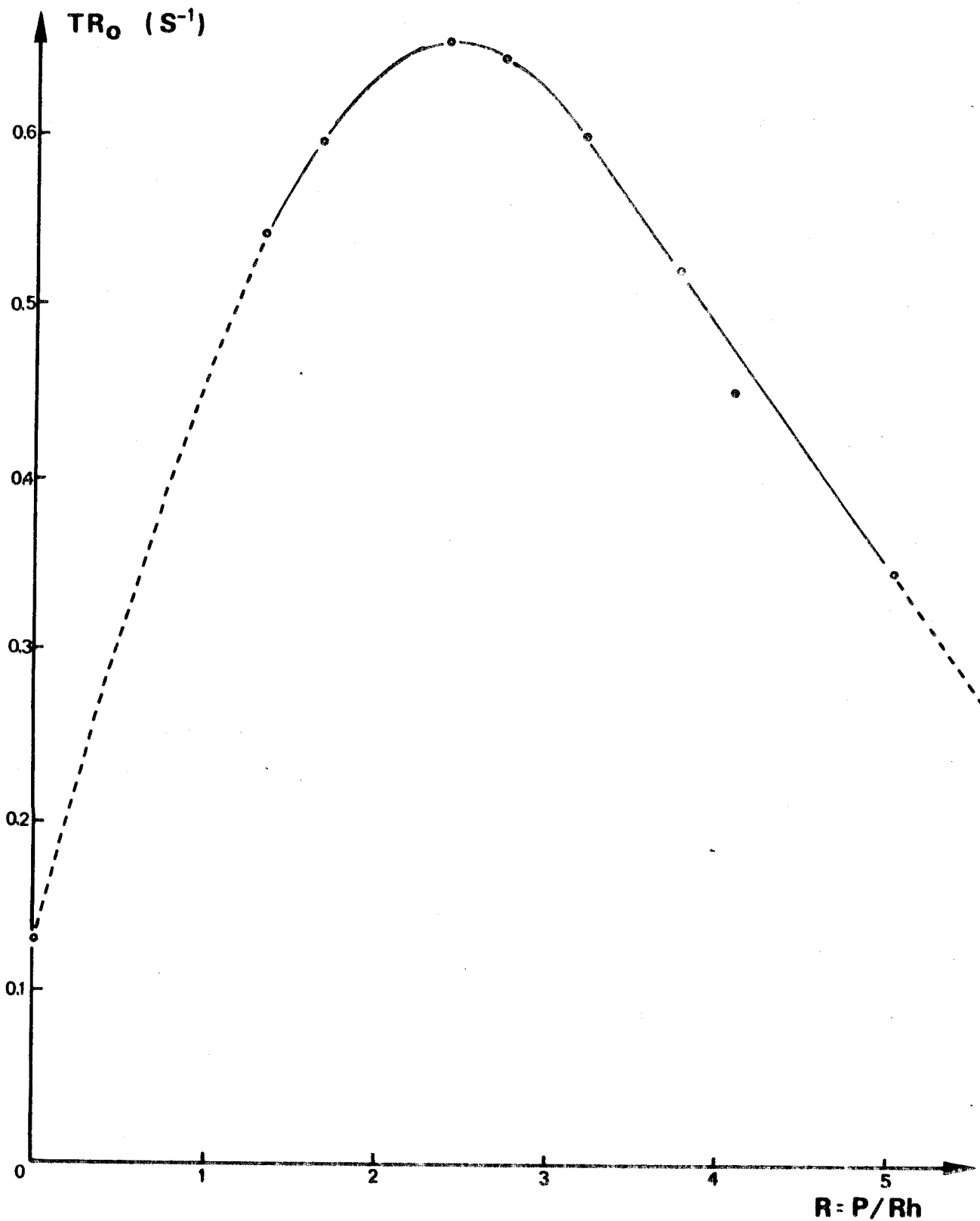


Fig. 5 : Influence du rapport $R=P/Rh$ sur le turnover rate initial TR_0

Conditions expérimentales : 0,02 mMol de rhodium ;
 $(O_1)_0 = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$; $T = 20^\circ C$; $P(H_2) = 1 \text{ atm}$;
 $V(C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$



Le fait d'observer une diminution rapide d'activité quand le rapport molaire P/Rh prend des valeurs supérieures à 2,5, conduit à admettre que des interactions intergranulaires favorisant la coordination d'autres atomes de phosphore (espèce III), ou la recombinaison de sites catalytiques actifs (espèce IV) ne sont pas à exclure (schéma 8).

Cependant une analyse spectroscopique ESCA d'un catalyseur ayant un rapport P/Rh = 3,5 fournit deux composantes pour le phosphore (130,1 eV et 132,9 eV) ; preuve qu'il y a des phosphines supportées non coordonnées au rhodium.

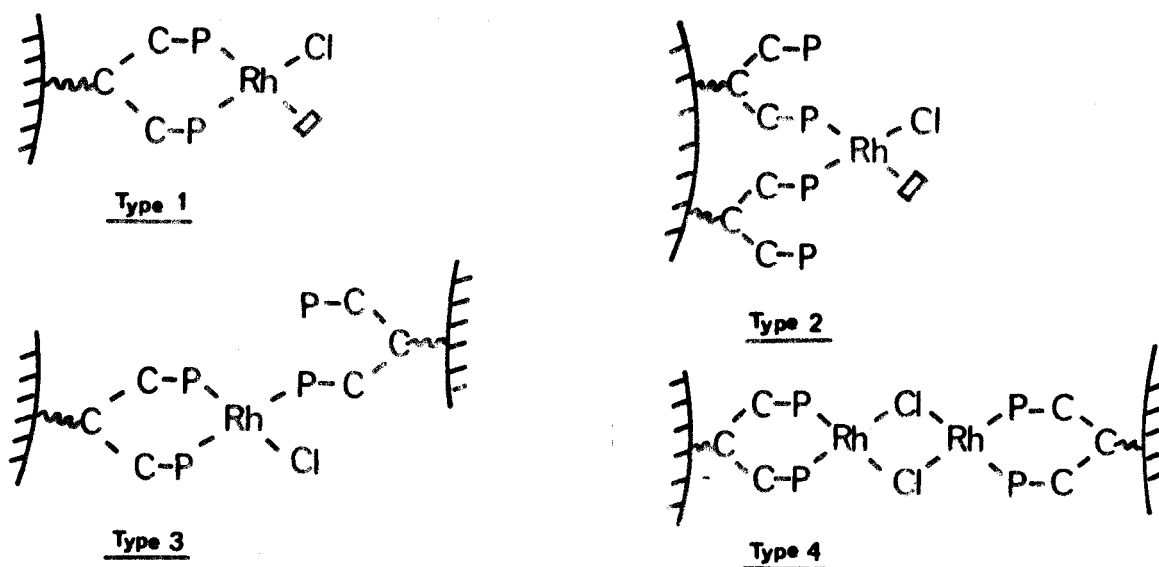


Schéma 8 : Espèces rhodiées actives (I et II) et inactives (III et IV) susceptibles d'être présentes dans le catalyseur C_R

4 - INFLUENCE DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE LIBRE

Du rhodium métallique dispersé sur silice, C_M , présente, à teneur initiale égale en métal, une activité réductrice cinq fois plus faible que celle du complexe supporté correspondant, C_R , (Fig. 5). Celle-ci devient nulle en présence de trace de triphénylphosphine.

Le catalyseur C_R , quant à lui, voit son activité diminuer fortement par addition de $P\phi_3$ à la solution (Fig. 6), et ne devenir nulle que pour un rapport $P\phi_3/Ph$ proche de 0,85.

La diminution d'activité ne pouvant pas s'expliquer uniquement par l'établissement d'un équilibre analogue à celui rencontré avec le complexe de Wilkinson,



les résultats ci-dessus indiquent donc de nouveau, que le catalyseur recyclé C_R contient un peu de rhodium métallique et probablement une certaine quantité de rhodium coordonné inactif.

Il n'était pas possible de prévoir ce dernier fait par E.S.C.A., puisque le rhodium triphosphiné a une énergie de liaison très voisine de celle rencontrée dans C_R et C_T ($E_l(Rh3d5/2) = 307,6$ eV pour $Rh(P\phi_3)_3Cl$ (40)).

5 - INFLUENCE DE LA NATURE DU SUBSTRAT

5.1. Hydrocarbures aromatiques

La couleur légèrement grisâtre prise par le catalyseur supporté à l'issue de la première réduction, suppose l'apparition d'un peu de métal. Le fait qu'il catalyse lentement l'hydrogénation du benzène ($TR_0 = 4.10^{-2} s^{-1}$) semble confirmer sa présence.

5.2. Hydrocarbures éthyléniques

Les résultats consignés dans les tableaux 3 et 4 montrent que la vitesse de réduction des oléfines est sensible :

- d'une part à la taille des cycles des cyclooléfines
- d'autre part à l'encombrement stérique dans la série des alcènes linéaires.

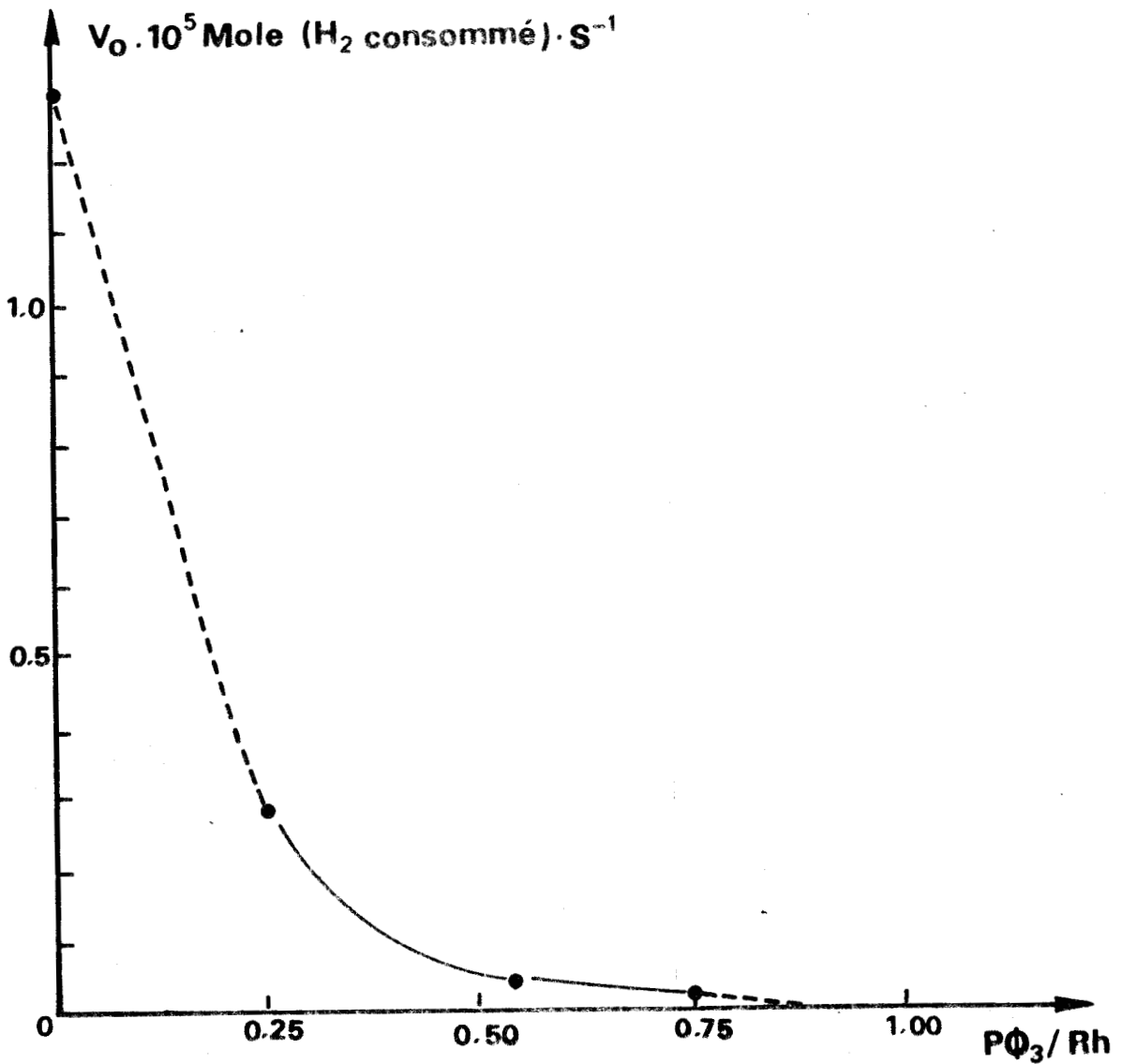


Fig. 6 : Influence de l'addition de triphénylphosphine libre sur la vitesse initiale d'hydrogénation.




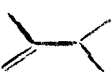

Conditions expérimentales : 0,02 mMol Rh
 $(\text{O}_1)_0 = 0,33 \text{ mol/l}$; $T=20^\circ\text{C}$; $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$;
 $V(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 30 \text{ cm}^3$

Tableau 3 : Réduction des cyclooléfines C_i

Cyclooléfine C_i	C_5	C_6	C_7	C_8
$\frac{TR_O(C_i)}{TR_O(C_6)}$	1,20	1,00	0,80	0,40

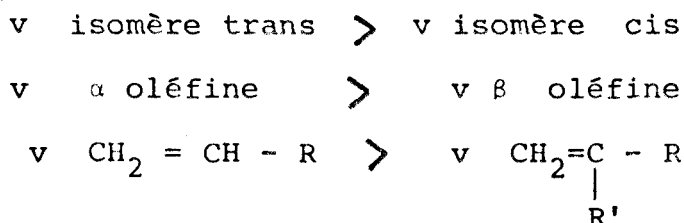
Conditions expérimentales : $0,133 \text{ g } C_R ; (Ol)_0 = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$
 $P(H_2) = 1 \text{ atm} ; T = 20^\circ\text{C} ; V(C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$

Tableau 4 : Réduction d'oléfines acycliques Ol

Oléfine Ol					
$\frac{TR_O(Ol)}{TR_O(\text{hexène 1})}$	0	0,40	0,50	0,75	1,00

Conditions expérimentales : $0,133 \text{ g } C_R ; (Ol)_0 = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$
 $P(H_2) = 1 \text{ atm} ; T = 20^\circ\text{C} ; V(C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$

D'après les données du tableau 4, nous pouvons établir les règles suivantes :



Wilkinson et Coll. avaient obtenu des résultats similaires avec $RhCl(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (2), ainsi que Grubbs et Coll. avec le complexe homologue greffé sur une résine polystyrénique réticulée avec du divinylbenzène (13).

La vitesse de réduction de ces substrats est indépendante de leur concentration initiale. On constate, en outre, qu'aucune isomérisation n'intervient au cours de la réduction.

5.3. Substrats organiques éthyléniques fonctionnalisés en α

Lors de l'hydrogénation des substrats organiques fonctionnalisés en α , tels que l'acide acrylique et l'acrylonitrile, il n'y a réduction que de la double liaison éthylénique, et les vitesses mesurées sont relativement faibles ($TR_O = 0,25$ et $0,13 \text{ s}^{-1}$) et dépendent de leur concentration initiale (Fig.7).

Dans le cas de l'acrylonitrile, on observe que le propionitrile formé au cours de la réduction inhibe fortement la réaction. Ces derniers résultats contrastent avec ceux obtenus par catalyse sur rhodium métallique dispersé sur silice (Tableau 5). Il se confirme donc que la teneur en rhodium zéro-valent du catalyseur recyclé C_R est plus faible que celle du rhodium coordonné actif.

Tableau 5 : Réduction de l'acrylonitrile

Catalyseur : : TR_O (S-1)	Rhodium dispersé : : sur silice, C_M	Catalyseur supporté : : recyclé, C_R
1ère charge	$4 \cdot 10^{-2}$	$13 \cdot 10^{-2}$
2ème charge	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
3ème charge	$4 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$

Conditions expérimentales : $0,02 \text{ mmol Rh}$; $(Ol)_O = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$;
 $P(H_2) = 1 \text{ atm}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $V(C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$

On peut donc raisonnablement penser que, dans le cas des oléfines fonctionnalisées, les doublets libres des hétéroatomes ont tendance à bloquer la vacance de l'espèce catalytique active supportée. La grande analogie présentée par les spectres ESCA des échantillons C''_R et C''_T étaye cette hypothèse.

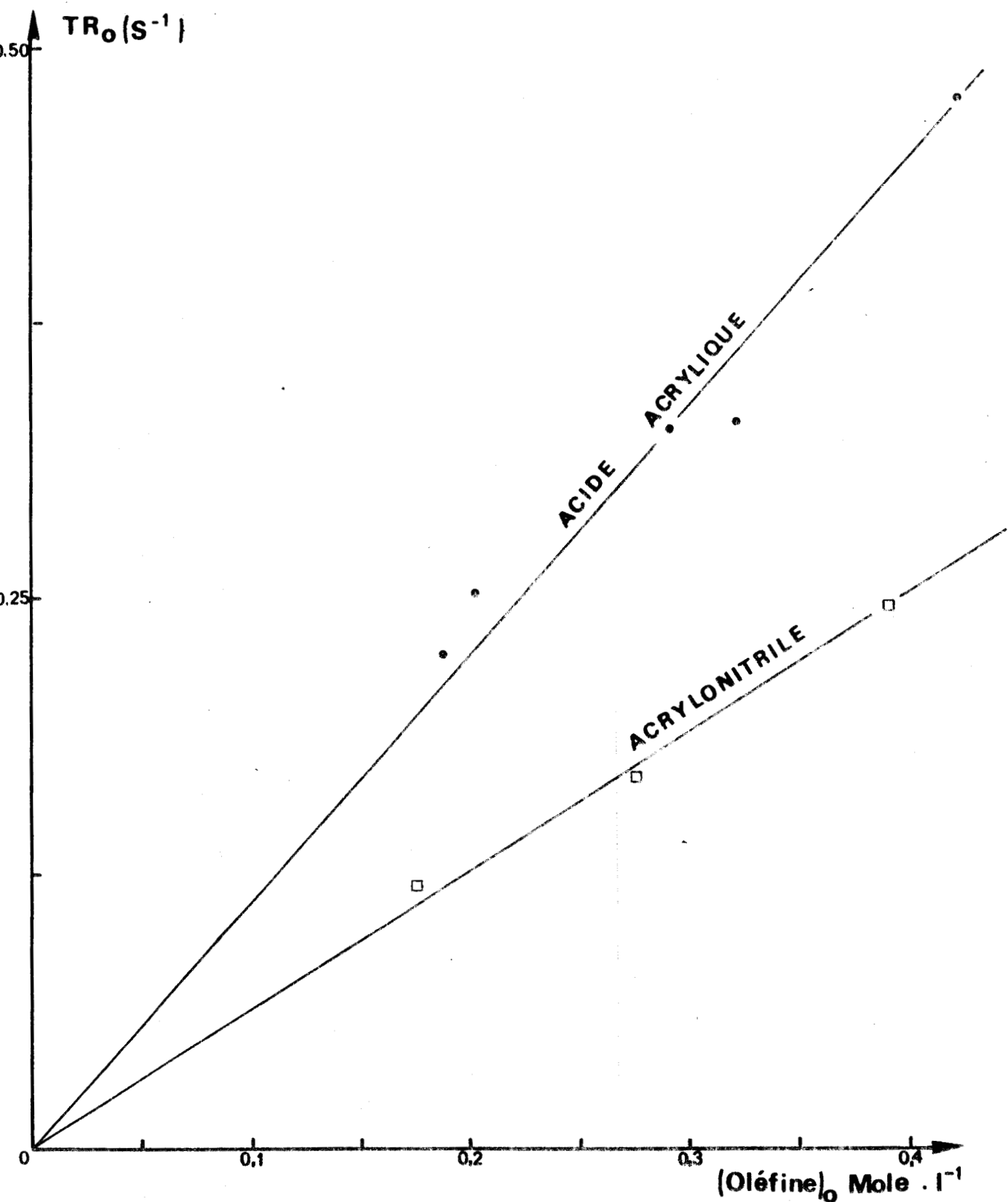


Fig. 7 : Vitesses d'hydrogénation de l'acide acrylique et de l'acrylonitrile en fonction de la concentration initiale en substrat.

Conditions expérimentales : 0,02 mMol Rh ; T = 20°C ;
P(H₂) = 1 atm ; V(C₆H₁₂) = 30 cm³.



6 - CINETIQUE DE LA REDUCTION DU CYCLOHEXENE :
RESULTATS ET DISCUSSION

6.1 Résultats expérimentaux

Nous avons opéré dans des conditions expérimentales telles que le solvant soit en quantité suffisante pour limiter au maximum les effets de nature diffusionnelle, et permettre une rapide dissolution de l'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Dans ces conditions, après stabilisation par une première réduction, toute nouvelle charge de cyclohexène est hydrogénée avec une vitesse initiale V_0 qui est à la fois fonction linéaire croissante de la teneur en métal, et indépendante de la concentration initiale en alcène (Fig. 8).

Le graphe d'Arrhénius (Fig. 9) permet de calculer l'énergie d'activation apparente du phénomène. La faible valeur trouvée ($E = 4,2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), comparée à celle obtenue lors de la catalyse par $\text{RhCl}(\text{P}\phi_3)_3$ ($E = 7,2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) (9), tend à prouver que la réaction est plus favorisée sur le catalyseur homogène supporté.

6.2 Mise en équation du turnover rate initial
 TR_0 du catalyseur recyclé C_R

Si l'on désigne respectivement par V_0 (CHS) et V_0 (M) les vitesses initiales de réduction par catalyse homogène supportée et catalyse métallique, la vitesse initiale globale de l'hydrogénation du cyclohexène sur le catalyseur C_R sera :

$$V_0 = V_0(M) + V_0(\text{CHS}) \quad (1)$$

La vitesse $V_0(M)$ est donnée par la formule de Wauquier et Jungers (42)

$$V_0(M) = \frac{(O1)_0}{1 + (O1)_0} \quad (\text{H}_2) n_M = k_M(\text{H}_2) n_M \quad (2)$$

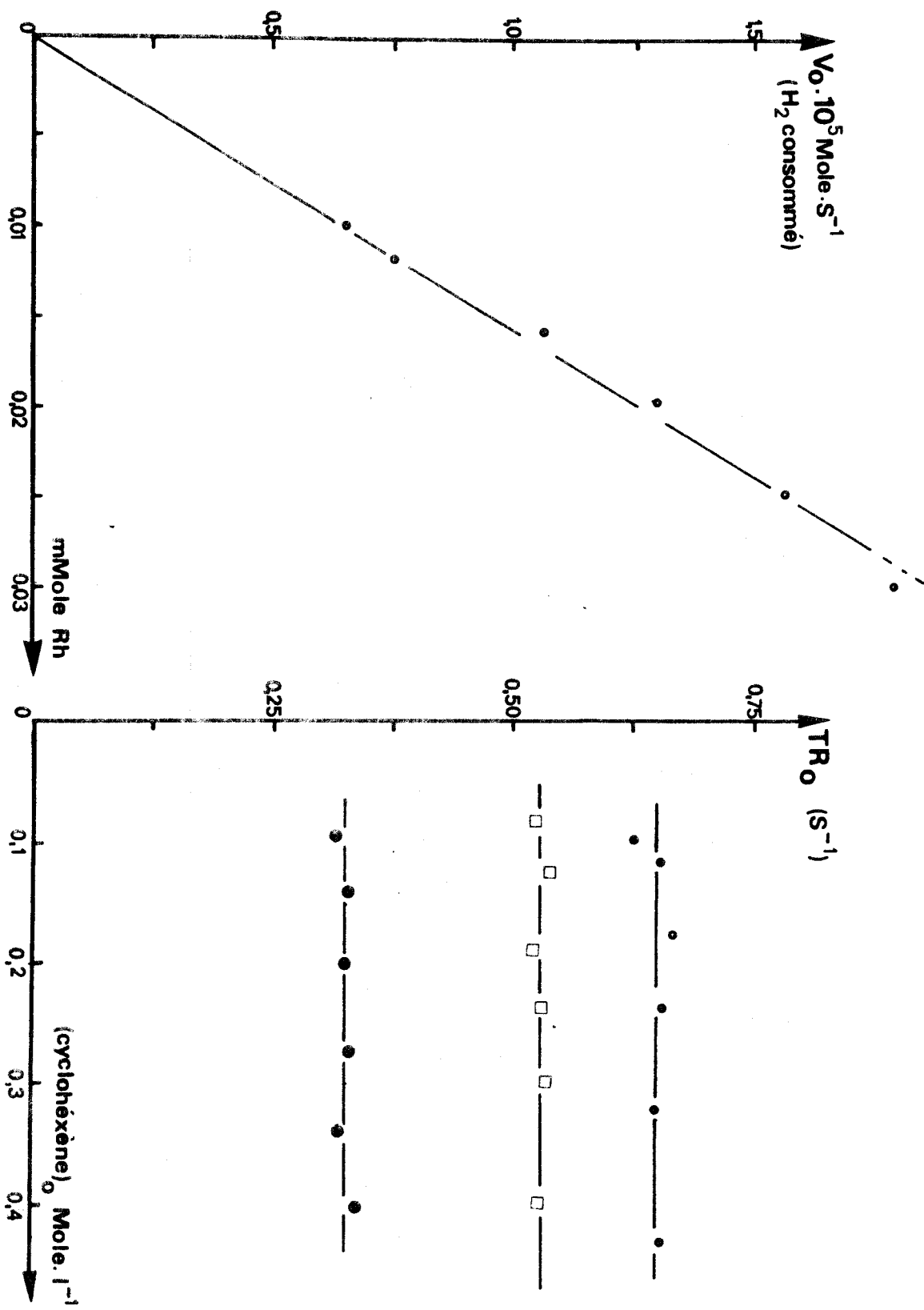


Fig 8

: Etude cinétique de l'hydrogénation du cyclohexène.

Conditions expérimentales : $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$; $T = 20^\circ\text{C}$;

$V(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 30 \text{ cm}^3$



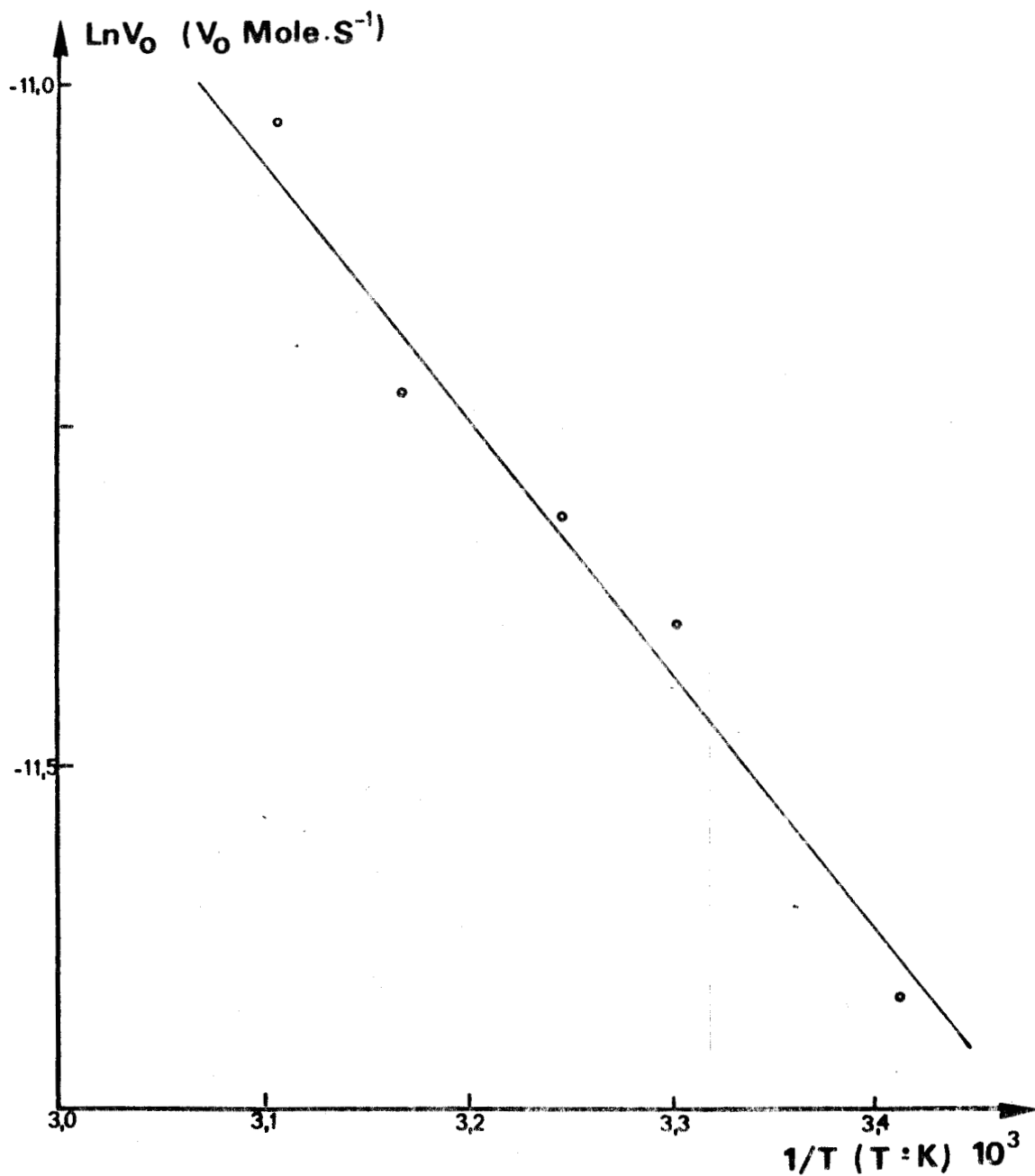


Fig. 9 : Influence de la température sur la vitesse initiale d'hydrogénation.

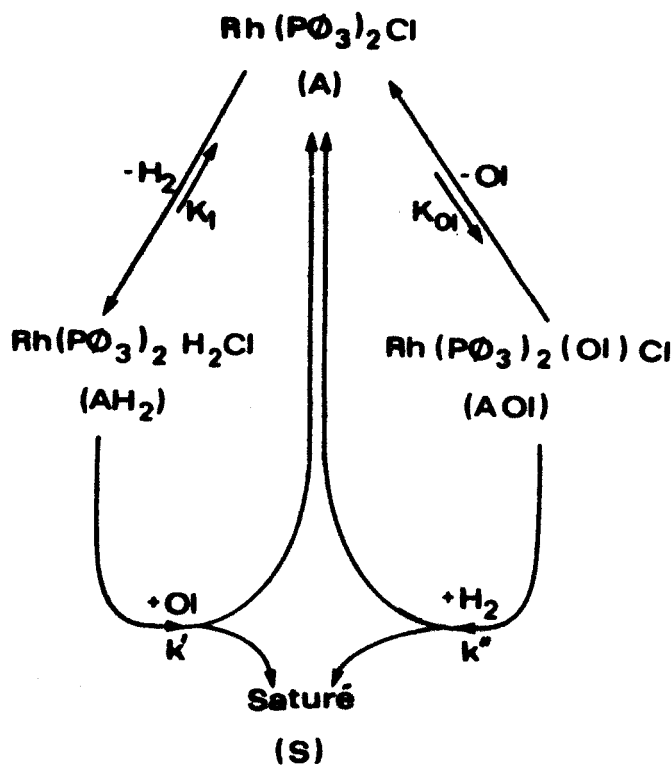
Conditions expérimentales : 0,02 mMol Rh ;
 $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$; $(\text{O}_1)_0 = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $V(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 30 \text{ cm}^3$



n_M étant le nombre de mole de rhodium métallique présent dans le catalyseur C_R .

La vitesse V_o (CHS) est régie pour sa part par une équation cinétique voisine de celle proposée en catalyse homogène par Wilkinson (2) ou Halpern (44) :

$$V_o \text{ (CH)} = \frac{k_e (O1)_o (H_2) (Rh)_o}{1 + K_{O1} (O1)_o + K_1 (H_2)} \quad (3)$$



$$k_e = k'K_1 + k''K_{O1}$$

$$K_{O1} = \frac{(A_{O1})}{(A) (O1)}$$

$$K_1 = \frac{(AH_2)}{(A) (H_2)}$$

Par suite :

$$V_o \text{ (CHS)} = \frac{k'_e (O1)_o (H_2) n_{CHS}}{1 + K'_{O1} (O1)_o + K'_1 (H_2)} \quad (4)$$

n_{CHS} est le nombre de mole de rhodium coordonné actif.

Soit n_o le nombre de mole de rhodium initial :

$$n_o = n_o (\alpha + \beta + \gamma)$$

$n_o \alpha$ et $n_o \beta$ représentent les teneurs en rhodium coordonné actif et inactif, $n_o \gamma$ celle en rhodium métallique telle que $\gamma < \alpha$. D'où, en remplaçant dans la formule (1) $V_o(M)$ et $V_o(CH_2S)$ par les formules (2) et (3) :

$$V_o = \left[\frac{\alpha k'_e (Ol)_o}{1 + K'_{O1} (Ol)_o + K'_1 (H_2)} + \gamma k_M \right] (H_2) n_o$$

$$TR_o = \frac{V_o}{n_o} = \left[\frac{\alpha k'_e (Ol)_o}{1 + K'_{O1} (Ol)_o + K'_1 (H_2)} + \gamma k_M \right] (H_2)$$

Soit, si $K'_{O1} (Ol)_o \gg 1 + K'_1 (H_2)$:

$$TR_o = \left[\frac{\alpha k'_e}{K'_{O1}} + \gamma k_M \right] (H_2)$$

Cette expression simplifiée du turnover rate initial TR_o reflète correctement les résultats expérimentaux obtenus lors de la réduction du cyclohexène puisqu'elle rend compte du fait que les ordres partiels par rapport au métal et à l'oléfine sont sensiblement égaux à 1 et 0 ; l'inégalité $K'_{O1} (Ol)_o \gg 1 + K'_1 (H_2)$ s'avère donc raisonnable.

Si l'on admet une analogie avec la catalyse homogène $K'_1 (H_2)$ aura une valeur importante (9), et compte tenu de l'inégalité précédente, K'_{O1} sera donc élevée. Il y a donc lieu de penser que le composé A_{O1} , identifié par ESCA, est relativement stable.

Il n'est donc pas surprenant de constater que le catalyseur recyclé, C_R , présente une bonne stabilité à l'air puisqu'il se compose essentiellement de rhodium métallique et de l'entité stable $Rh(DPSi) (Oléfine) Cl$, pseudo saturée à 16 électrons. Celle-ci présente des propriétés analogues à celles du complexe $Rh(DIOP) (C_6H_6)_2 Cl$ isolé par Chauvin et Coll. (45).

7 - CONCLUSION

L'étude de l'hydrogénation en milieu apolaire de substrats insaturés, fonctionnalisés ou non en α de la double liaison, effectuée en présence d'un catalyseur synthétisé in situ par action de tétrakiséthylènedichlorodirhodium sur une diphosphine greffée sur silice poreuse, permet d'affirmer que le système rhodié supporté ainsi formé, est à la fois recyclable et doté d'une bonne activité catalytique.

Seule une partie du rhodium coordonné est actif sous forme d'entités du type (DPSi) Rh (Oléfine) Cl peu sensible à l'air. Il est probable que des interactions intergranulaires favorisent une certaine recombinaison des espèces catalytiques. Le support agit en outre, comme agent très dispersant du rhodium métallique dont la présence, peu abondante, sous forme de fines particules, a néanmoins été décelée.

D'autre part, le catalyseur (DPSi) RhCl présente une stabilité à l'air que n'a pas le complexe homogène homologue $[P\phi_2(CH_2)_3P\phi_2] Rh(C_2H_4)Cl$. Il est donc possible de supposer que l'ancrage des espèces rhodiées actives dans les pores de la silice a un effet protecteur vis à vis des attaques extérieures.

- V -

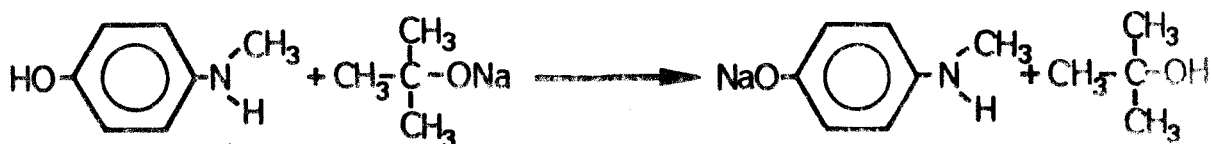
HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE
CATALYSEE PAR DES SYSTEMES AMINO-
PHOSPHINE RHODIUM I SUPPORTES SUR
SILICE POREUSE

L'étude de la réduction du cyclohexène catalysée par des systèmes "aminophosphiné-rhodium I" supportés sur de la silice poreuse a été envisagée. En effet, il nous a paru intéressant de savoir si l'introduction d'une fonction amine dans les complexes greffés présentait une influence bénéfique sur la stabilité et la durée de vie des catalyseurs. Ce qui se révèle être le cas en catalyse homogène (35).

1. REMARQUE SUR LA PREPARATION DE LA SILICE AMINO-
PHOSPHINEE, SiAP₁

L'analyse quantitative élémentaire du chlore, de l'azote, du phosphore, et l'élaboration de spectres infrarouge permettent d'affirmer que la synthèse de la silice aminophosphinée SiAP₁, décrite dans la "Partie Expérimentale" (chapitre X) ne donne pas des résultats reproductibles, puisqu'il y a coupure partielle de la liaison "Si-O".

Une meilleure fixation de l'aminophénol sur la silice est cependant obtenue quand la soude est remplacée par du tertio-butylate de potassium : son encombrement plus important limite en effet son approche sur la liaison "Si-O", qui est détruite en partie par la soude.



La teneur en azote des méthylamines supportées ainsi préparées peut atteindre 0,6 mmol N/g au lieu de 0,4 mmol N/g en partant d'une silice chlorée à 1,1 mmol Cl/g.

Cependant, quel que soit le pourcentage d'amines fixées, après attaque par $P\emptyset_2Cl$, les teneurs en phosphines sont très variables : de 0,05 à 0,33 mmol P/g, le plus souvent inférieures ou égales à 0,2 mmol P/g. D'autre part, la teneur en azote a plus ou moins diminué par rapport à celle du produit initial ; ceci tend bien à montrer la fragilité de la liaison "Si-O".

Remarque :

La préparation de la résine aminophosphinée synthétisée par la suite pose beaucoup moins de problèmes de reproductibilité ; la teneur en azote ne change pas après l'addition de $P\emptyset_2Cl$; ce dernier résultat confirme bien que la fragilité de la liaison "Si-O" est seule responsable de la variabilité des teneurs en phosphore des supports $SiAP_1$.

Il semble très aléatoire d'entreprendre l'étude précise du comportement catalytique d'un complexe rhodié greffé, dont la préparation est aussi délicate. Nous avons tenu tout de même à savoir si ce complexe, une fois synthétisé, présente un intérêt, en tant que catalyseur d'hydrogénation, à la fois sur le plan de la stabilité et de l'activité.

Les futurs essais ont donc été effectués avec un support dont les caractéristiques sont telles que la teneur en :

- chlore soit inférieure ou égale à 0,06 mmol Cl/g
- azote soit égale à 0,40 mmol N/g
- phosphore soit égale à 0,30 mmol P/g (0,86 molécules P/100A°²).

2. STABILISATION DU CATALYSEUR

La première réduction du cyclohexène sur un catalyseur fraîchement préparé comporte, comme pour les systèmes "diphosphine rhodium I" supportés sur silice, une période de mise en régime, par ailleurs peu reproductible (Fig. 10). Ainsi pour un

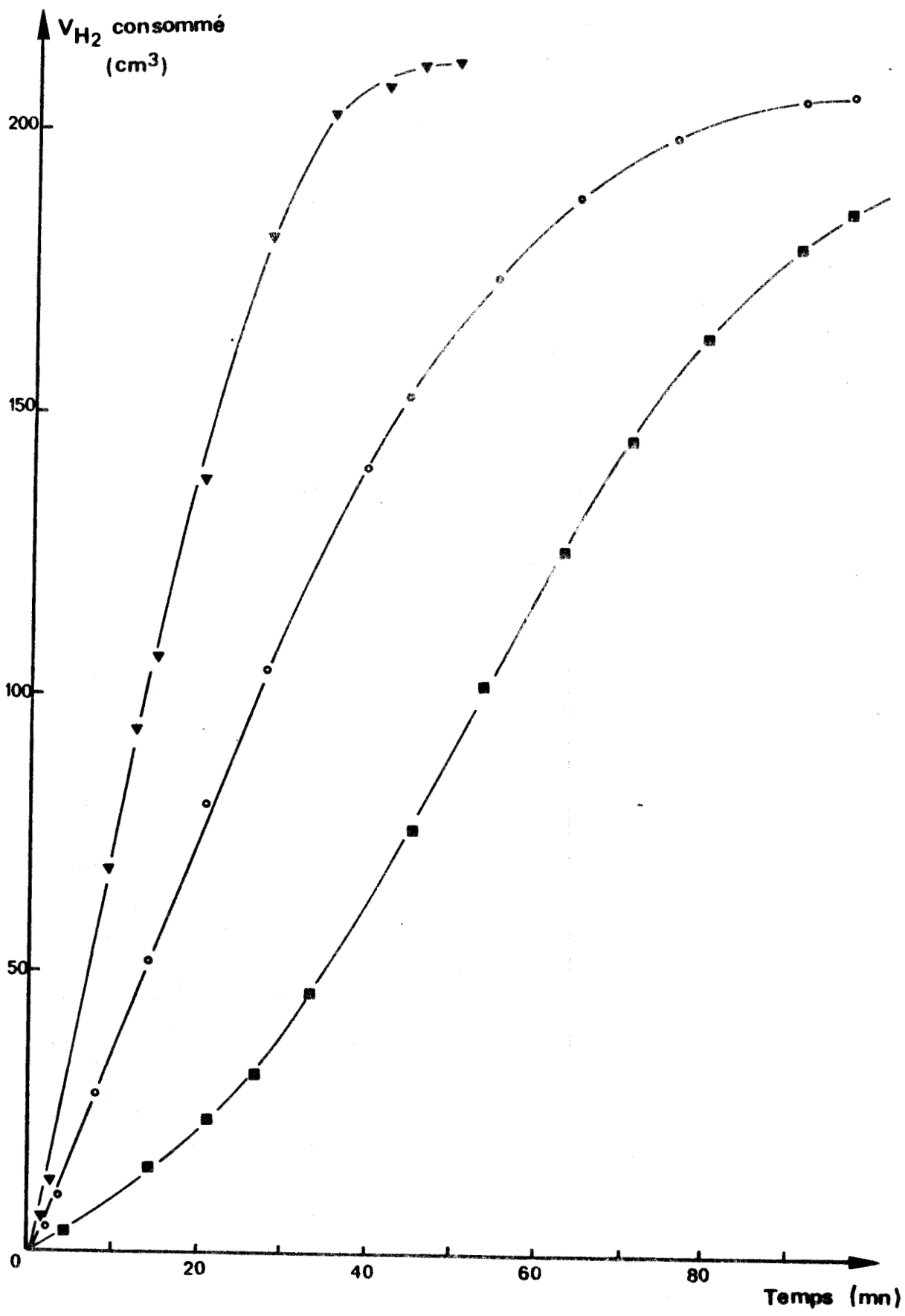


Fig. 10 : Reproductibilité de la première hydrogénation sur des catalyseurs fraîchement préparés.

Conditions expérimentales : 0,05 mMol Rh ; P/Rh=3 (Cyclohexène) = 0.33 Mol l⁻¹ ; P(H₂)=1atm ; T=20°C



rapport molaire P/Rh = 3 et une teneur en rhodium de 0,05 mmole, les vitesses initiales d'hydrogénation de 1 cm³ de cyclohexène en solution dans 30 cm³ de cyclohexane, varient de 0,4 à 3,8 10⁻⁶ mol.s⁻¹ à 20°C et sous pression normale d'hydrogène.

Au cours de l'hydrogénation des charges suivantes, l'activité du catalyseur croît pendant deux ou trois réductions, puis reste sensiblement constante si le rapport molaire P/Rh est supérieur ou égal à 3. En revanche, si ce dernier est inférieur à 3, elle décroît rapidement (Fig. 11).

Les systèmes (SiAP₁) RhCl, comme les autres complexes supportés étudiés, présentent une bonne stabilité à l'oxygène de l'air s'ils ont catalysé au moins une réduction ; ils peuvent donc être recyclés sans précaution particulière. Cependant, quelle que soit la valeur de P/Rh lors des recyclages, les activités obtenues subissent des fluctuations (Fig. 12).

Pour les études suivantes, deux ou trois recyclages seront effectués pour chaque essai : V₀ sera la moyenne des valeurs obtenues lors de ceux-ci.

3. RESULTATS SPECTROSCOPIQUES E.S.C.A. DU CATALYSEUR (SiAP₁) RhCl

La couleur, beige-orangé, du catalyseur fraîchement préparé évolue vers une teinte beige-grisâtre au cours des hydrogénations successives du cyclohexène. Ceci laisse supposer que ce catalyseur a tendance à se détruire partiellement sous hydrogène pour donner du rhodium métallique.

Les résultats E.S.C.A. résumés dans le tableau 6 justifient cette hypothèse : la composante Rh 3d5/2 à 308,5 eV d'un catalyseur fraîchement préparé C₁ correspond à un rhodium I ; sa valeur a déjà diminué après une hydrogénation (308,0 eV), et est de 307,6 eV après plusieurs recyclages (Fig. 13). D'autre part, la diminution de la valeur de la composante principale A de Rh 3d5/2 s'accompagne de l'apparition d'une composante B moins intense, à 309,3 eV ; elle correspond à du Rh III (Rh₂O₃) (41, 42) ; cet oxyde provient certainement de l'oxydation d'une

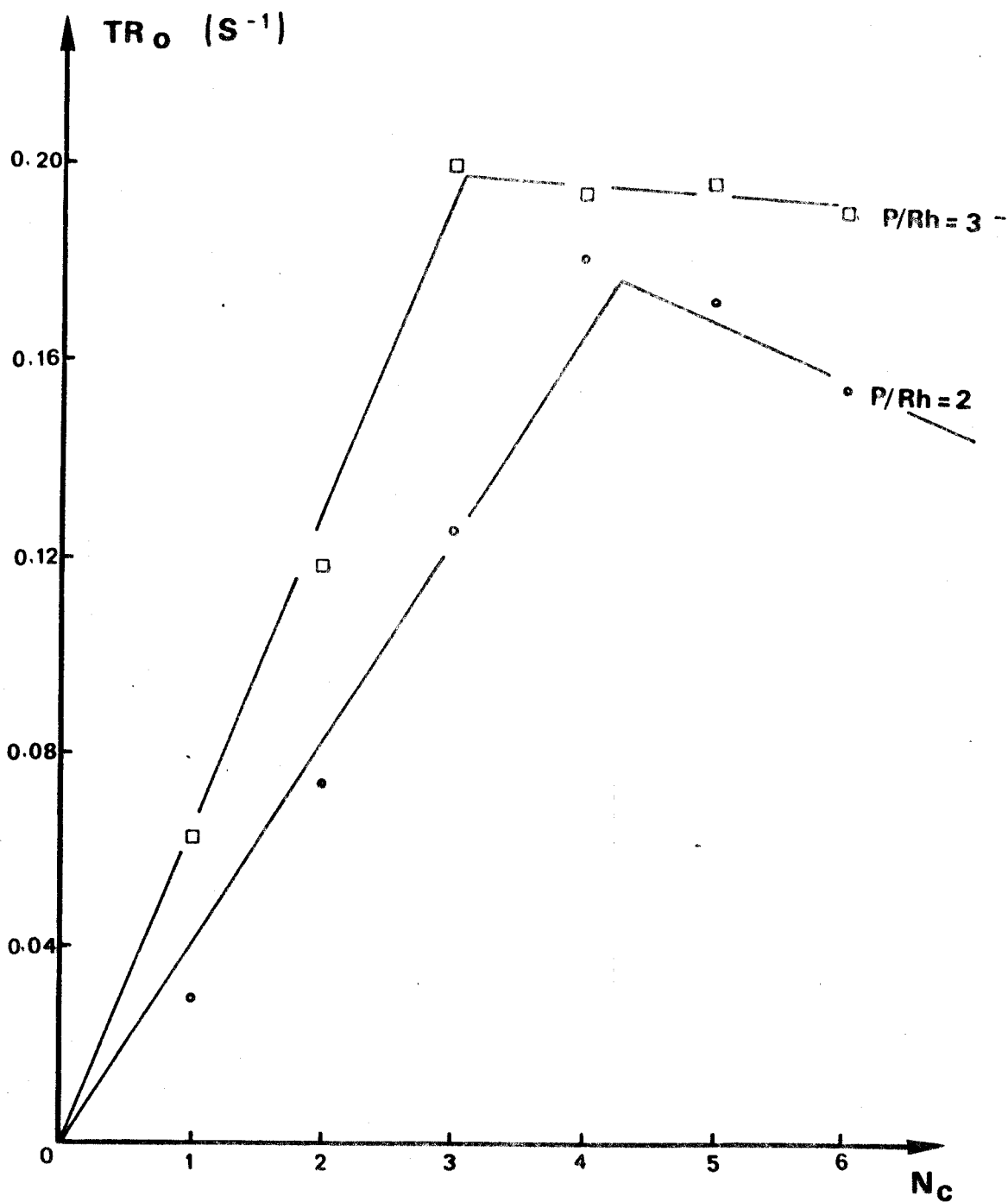


Fig. 11 : Evolution du turnover rate TR_O en fonction du nombre de charges N_c

Conditions expérimentales : 0,05 mMol Rh ;
 $P/Rh = 3$; $P/Rh = 2$; $(O)_O = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$;
 $P(H_2) = 1 \text{ atm}$; $T = 20^\circ C$



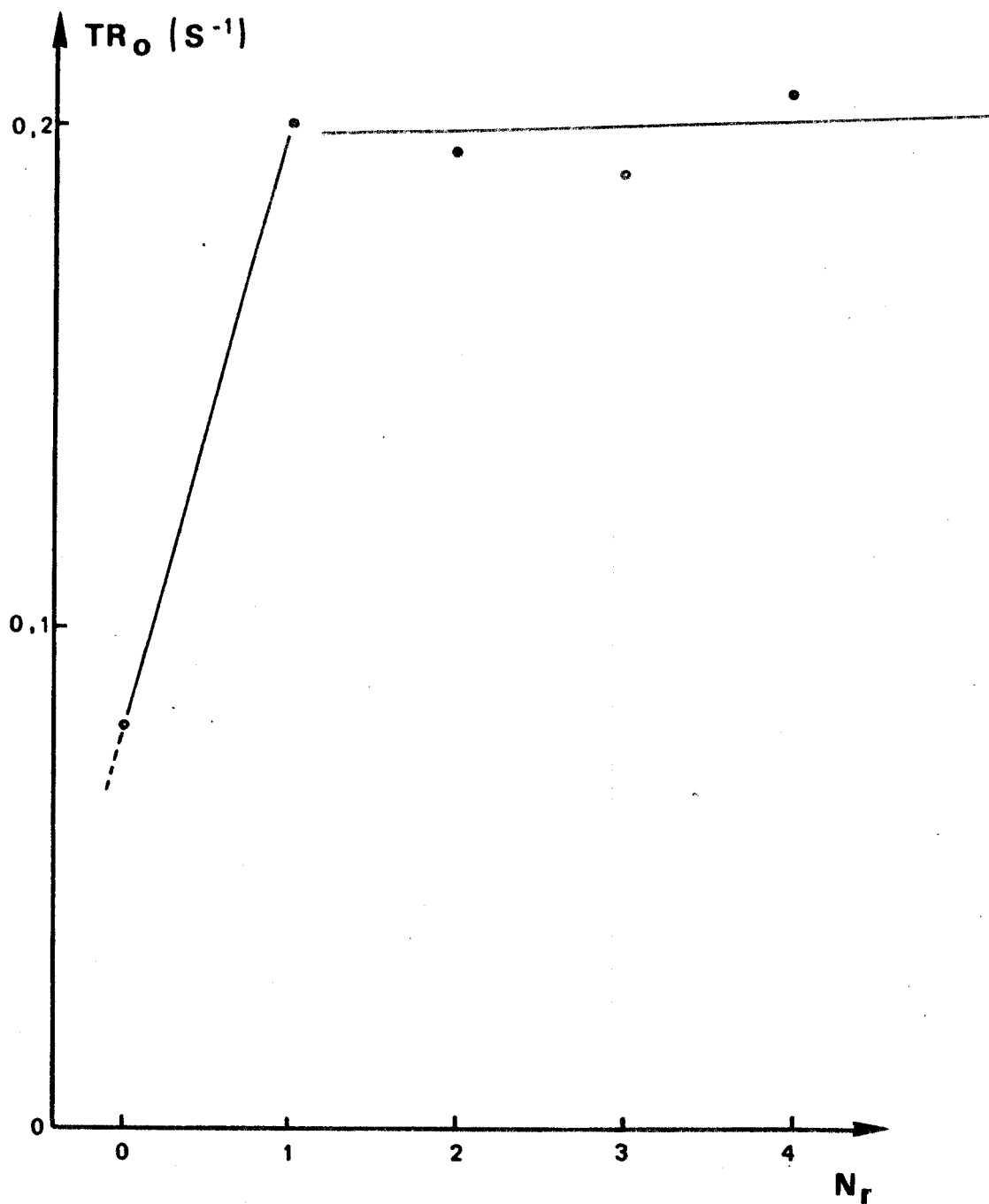


Fig. 12 : Evolution du turnover rate TR_0 en fonction du nombre de recyclages N_R .

Conditions expérimentales : 0,05 mMol Rh :
 $R/Rh = 3$; $(O)_0 = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$; $P(H_2) = 1 \text{ atm}$;
 $T = 20^\circ\text{C}$

Rh 3d ^{5/2}

Rh 3d ^{3/2}

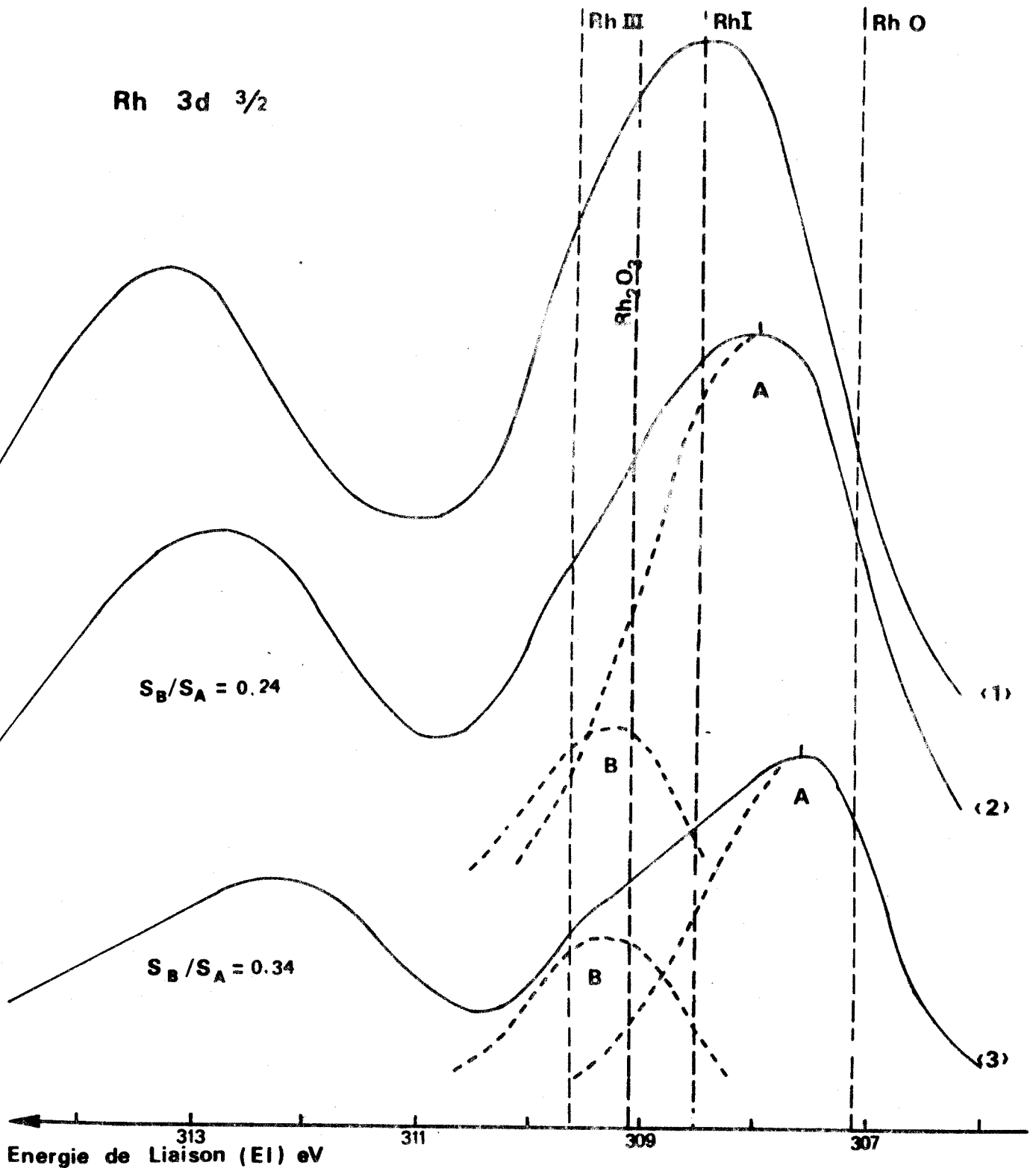


Fig. 13: Spectres de la composante Rh 3d_{5/2-3d_{3/2}} de catalyseurs (SiAP₁) RhCl : (1) fraîchement préparé ; (2) ayant catalysé une réduction ; (3) ayant été recyclé.

P/Rh = 2,5 ; S_A et S_B sont les surfaces des pics.

partie du rhodium métallique.

Le catalyseur recyclé est donc un mélange de complexe de rhodium I supporté et de rhodium métallique déposé à la surface du support.

Tableau 6 : Evolution des énergies de liaison (en eV) de N_{1s} , P_{2p} et $Rh\ 3d_{5/2}$ du catalyseur $(SiAP_1)RhCl$ au cours d'hydrogénations successives

Catalyseur	N_{1s}	P_{2p}	$Rh3d_{5/2}$
$L = P\phi_2 - N \begin{matrix} / CH_3 \\ \backslash \phi \end{matrix}$	399,3	131,5	
$Rh\ Cl\ L_2(C_2H_4)$	399,0	132,3	308,9
C_1	399,8	133,2	308,5
C_2	399,8	133,1	A 308,0 B 309,2
C_3	400,0	133,3	A 307,6 B 309,3
$SiAP_1$	399,8	133,0	

C_1 : Catalyseur $(SiAP_1)RhCl$ fraîchement préparé

C_2 : Catalyseur $(SiAP_1)RhCl$ ayant catalysé une réduction

C_3 : Catalyseur $(SiAP_1)RhCl$ recyclé

L'analyse en E.S.C.A. d'échantillons $(SiAP_1)RhCl$ ayant des rapports molaires P/Rh différents, prouve que, quelle que soit la valeur P/Rh, il y a formation de rhodium métallique (Tableau 7) (Fig. 14).

Tableau 7 : Données spectrales de catalyseurs $(SiAP_1)RhCl$ ayant des rapports molaires P/Rh différents

Catalyseur	N_{1s}	P_{2p}	$Rh3d5/2$
$(SiAP_1) RhCl$ P/Rh = 1	399,6	133,4	(A) 307,7 (a) (B) 309,3
$(SiAP_1) RhCl$ P/Rh = 2	399,8	133,3	(A) 307,6 (a) (B) 309,2
$(SiAP_1) RhCl$ P/Rh=3,5	399,5	133,9	(A) 307,8 (a) (B) 309,3

(a) Le rapport des intensités des deux composantes (A) et (B) de $Rh3d5/2$ est, pour les trois catalyseurs, de l'ordre de 0,2.

4. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRES P/Rh

La courbe $V_o \text{ moyen} = f(P/Rh)$ (Fig. 15) montre que l'activité du catalyseur croît avec le rapport molaire P/Rh. Il ne nous a cependant pas été possible de conclure pour des valeurs supérieures à 4 : les essais effectués dans ce domaine fournissent malheureusement des valeurs variables ($2 \leq V_o \leq 12 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

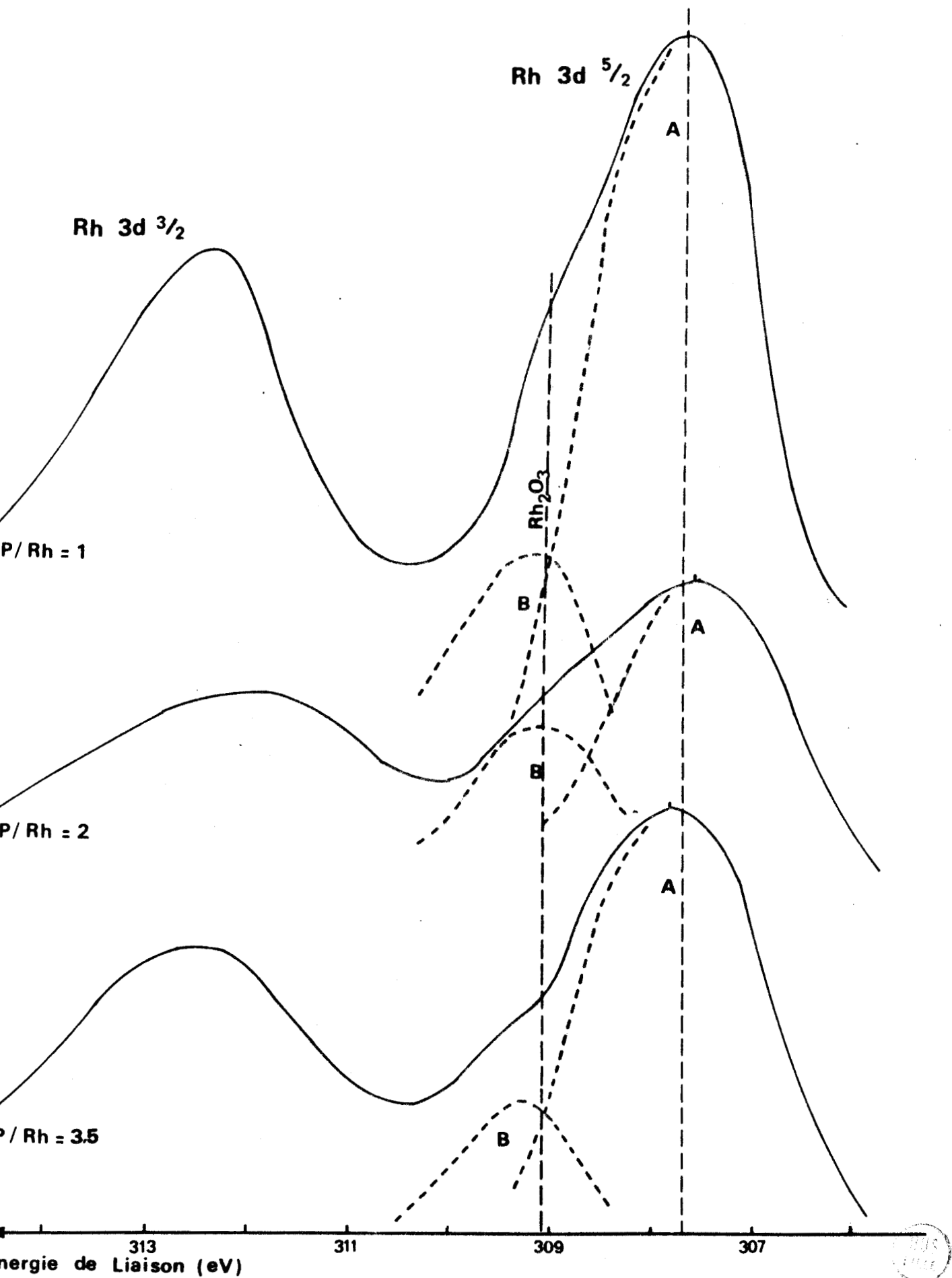


Fig. 14 : Spectres de la composante Rh3d de catalyseurs (SiAP₁)RhCl ayant des rapports P/Rh différents.

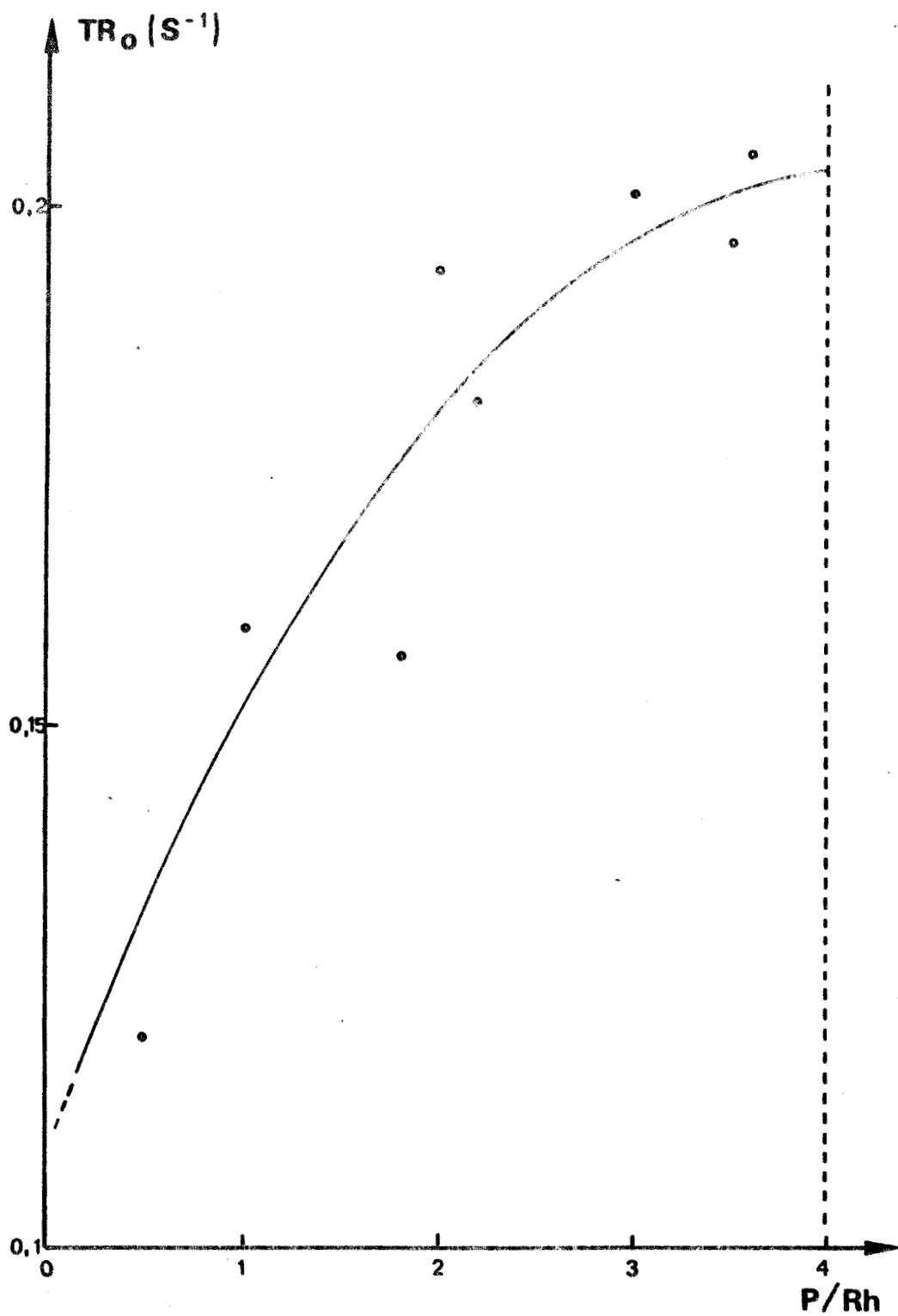


Fig. 15 : Influence du rapport molaire P/Rh sur le turnover rate initial TR_0

Conditions expérimentales : $0,05 \text{ mMol Rh}$;
 $(O_1)_0 = 0,33 \text{ Mol.l}^{-1}$; $P(H_2) = 1 \text{ atm}$; $T = 20^\circ\text{C}$



5. CONCLUSION

En milieu apolaire, les systèmes rhodium I silice aminophosphinée (SiAP₁) RhCl sont donc des catalyseurs d'hydrogénation du cyclohexène. Les activités de ces catalyseurs sont cependant inférieures à celles des systèmes (DPSi)RhCl.

Support	DPSi	SiAP ₁
V _o moyen mole H ₂ /moleRh/h	2300	720

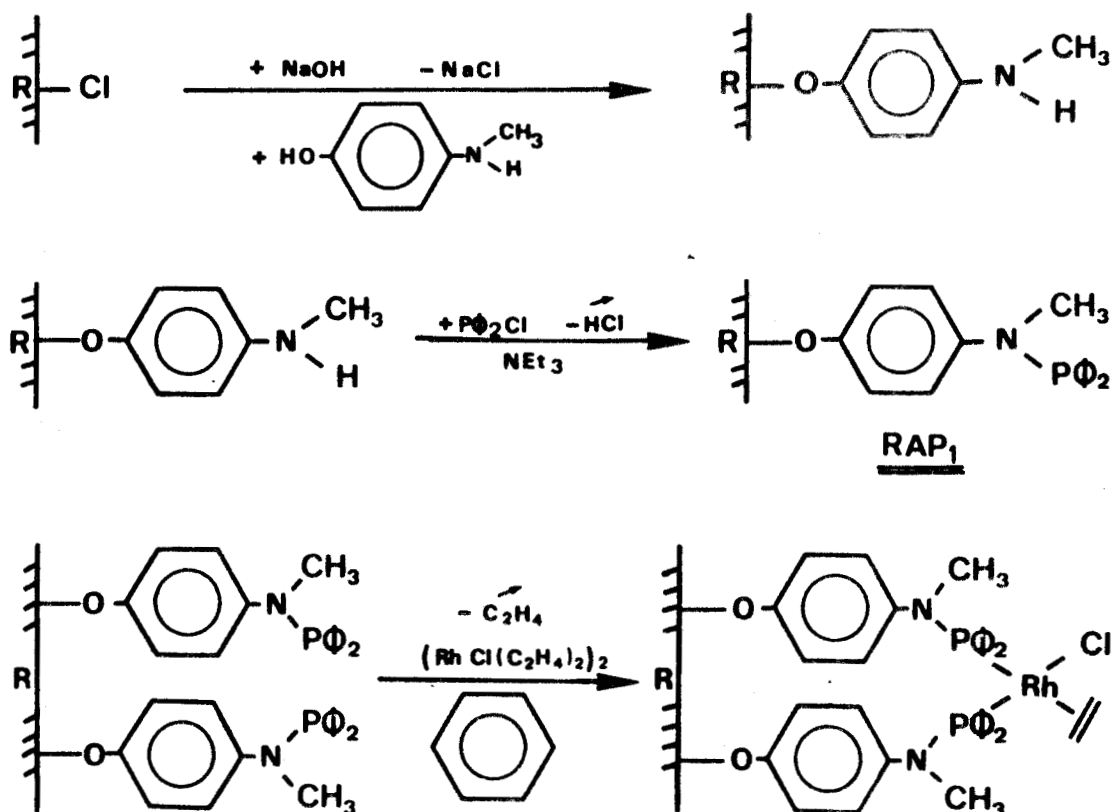
Les analyses spectrophotométriques E.S.C.A. permettent d'affirmer que ces systèmes sont en fait des mélanges de rhodium I et de rhodium métallique.

L'introduction du groupement amine dans le complexe greffé n'apporte rien pour la stabilité et l'activité du catalyseur, et, compte tenu du fait que ces systèmes présentent des problèmes de synthèse, d'homogénéité et de reproductibilité très importants, nous n'avons pas tenté de poursuivre l'étude cinétique de la réduction du cyclohexène avec de tels catalyseurs.

- VI -

HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE
CATALYSEE PAR DES SYSTEMES
AMINOPHOSPHINE-RHODIUM I SUPPORTES
SUR RESINE DE MERRIFIELD

Les résultats obtenus lors de la réduction du cyclohexène sur les systèmes "méthylaminophosphine rhodium I" greffés sur silice, ne permettent pas de connaître avec exactitude le rôle joué par les agents complexants aminophosphinés. Il nous a donc paru intéressant de greffer ces aminophosphines sur de la résine chlorée et d'étudier le comportement des catalyseurs obtenus après fixation du complexe de Cramer.



1. STABILISATION DU CATALYSEUR

Du point de vue stabilité, les systèmes "aminophosphine rhodium I" greffés sur résine présentent une certaine analogie avec les systèmes "diphosphine ou aminophosphine rhodium I" supportés sur silice, étudiés précédemment.

La première hydrogénation du cyclohexène sur de tels systèmes préparés in situ dans le réacteur, en milieu cyclohexanique, comporte une période d'induction, suivie d'une mise en régime. Durant cette dernière, l'activité est plus faible et, dans le cas présent, peu reproductible (Fig.16 (a)).

Les raisons de ce phénomène sont probablement les mêmes que celles attribuées aux systèmes (DPSi) RhCl, à savoir

- hydrogénation de l'éthylène
- formation de dihydrido (RAP₁) chlororhodium
- établissement d'équilibres entre espèces rhodiées supportées
- migration d'espèces activées de l'intérieur de la matrice polymère réticulée vers l'extérieur.

Au cours des hydrogénations successives, l'activité du catalyseur diminue progressivement après avoir atteint une valeur maximale (Fig. 16(a)). Cet extrémum se retrouve lors des trois premiers recyclages (Fig. 16(b)) ; par la suite sa valeur diminue.

Les problèmes de reproductibilité existent, mais sont de faible importance quand on travaille sur un même lot de catalyseur. Par contre, l'écart entre les valeurs TR₀, obtenues lors de réductions effectuées, dans les mêmes conditions opéra-

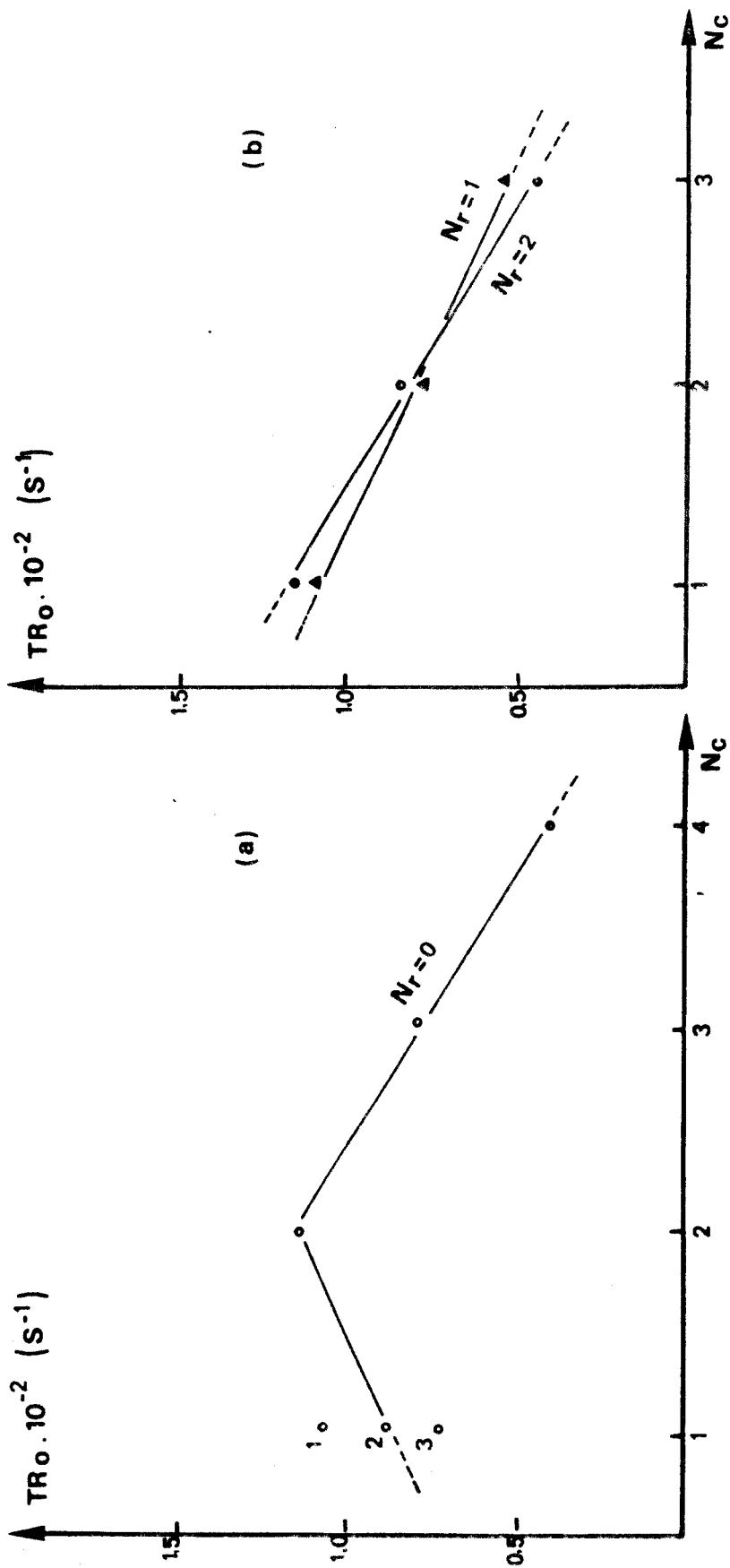


Fig. 16 : Influence du nombre de charges N_c et du nombre de recyclages N_r sur le turnover rate initial TR_0 du catalyseur.

Conditions expérimentales : $0,05 \text{ mmol Rh}$; $V(C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$; $(O_1)_0 = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$
 $P(H_2) = 1 \text{ atm}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $P/Rh = 5$

toires, sur des catalyseurs de lots différents, peut atteindre $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Le support que nous avons utilisé possède une teneur en :

- chlore de 0,30 %, soit 0,08 mmol Cl/g
- azote de 1,75 %, soit 1,25 mmol N/g
- phosphore de 2,17 %, soit 0,70 mmol P/g

Si le complexe greffé a catalysé au moins une réduction, il peut être manipulé à l'air ambiant sans variation notable d'activité, s'il n'est pas en suspension. Cependant, il est indispensable que le solvant (cyclohexane) et l'oléfine (cyclohexène), fraîchement distillés, soient très purs, car un catalyseur mis en contact avec un de ces réactifs "pollués" devient instantanément inactif. Ceux-ci, en dilatant les pores de la matrice polymérique faiblement réticulée, peuvent "contaminer" l'espèce catalytique.

2. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE P/Rh

Une étude comparative des turnover rate initiaux TR_0 de réductions du cyclohexène, effectuée dans des conditions opératoires identiques et sur des catalyseurs ayant des rapports molaires P/Rh différents est alors effectuée (Fig. 17)

Nous constatons que si la valeur P/Rh reste inférieure à 4,5, les turnover rate sont très élevés ; ils correspondent probablement à des hydrogénations catalysées en partie sur rhodium métallique déposé à la surface du support. Le métal proviendrait de la décomposition du complexe de Cramer non greffé ; le catalyseur se présentant alors sous l'aspect d'une poudre grisâtre.

Si $4,5 < P/Rh < 7$, l'activité reste sensiblement constante, puis diminue très lentement ; les catalyseurs restant de couleur beige orangé.

Finalement il semble que le complexe de Cramer ne soit entièrement greffé sur le support que pour une valeur P/Rh supérieure ou égale à 4,5 ; si P/Rh est plus faible, il y a formation de rhodium métallique et possibilité d'une coupure au ni-

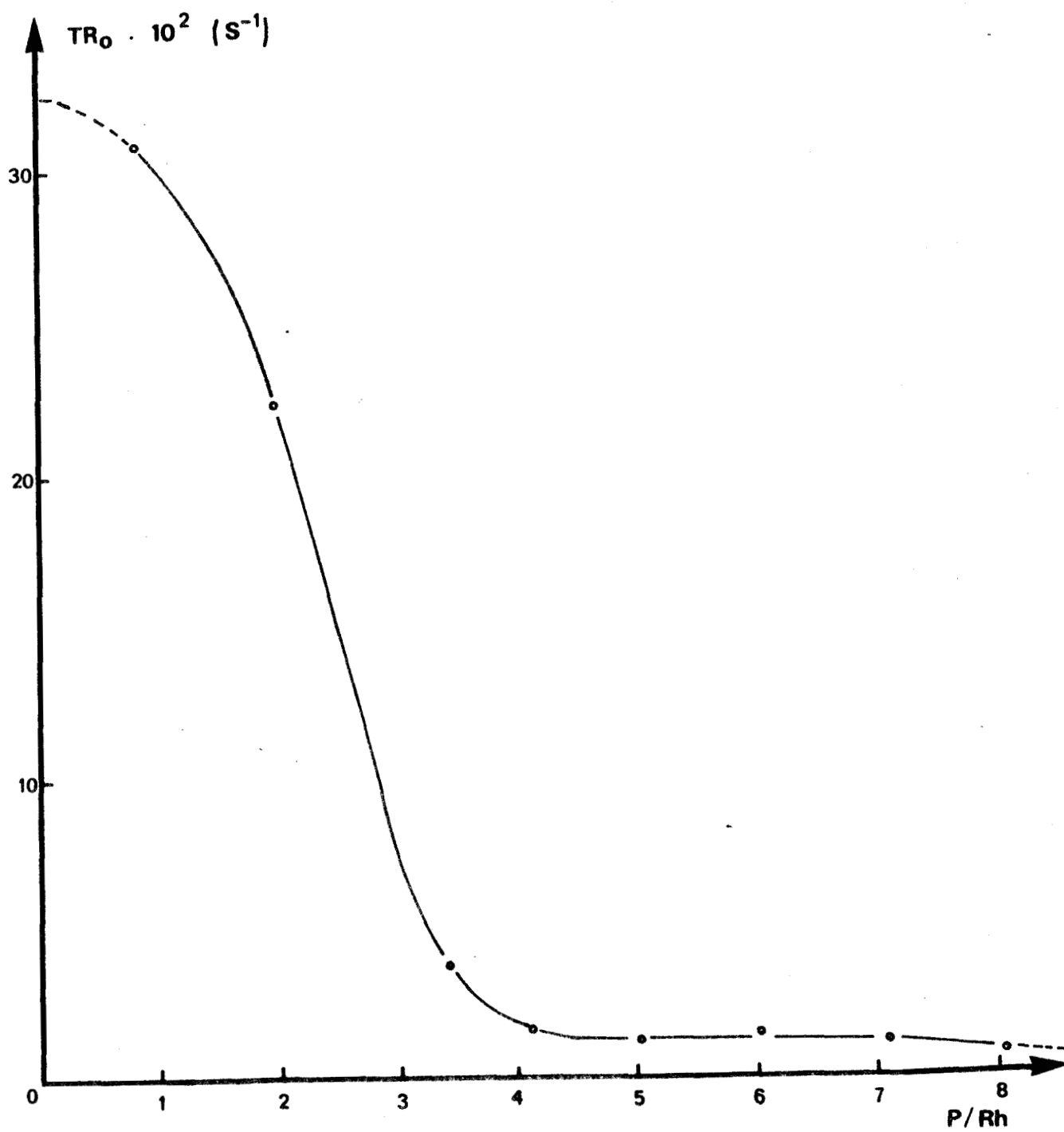


Fig. 17 : Influence du rapport molaire P/Rh sur l'activité du catalyseur (RAP_1) RhCl

Conditions expérimentales : 0,05 mMol Rh ;
 $(O_1)_0 = 0,33 \text{ mole.l}^{-1}$; $V(C_6H_{12}) = 30\text{cm}^3$; $P(H_2) = 1\text{atm}$; $T = 20^\circ\text{C}$

veau de la liaison "AP-Rh". Si le rapport P/Rh est suffisamment élevé, celle-ci serait compensée par la proximité de nombreux groupements aminophosphine n'entrant pas dans la composition d'une espèce catalytique.

D'autre part, le polystyrène réticulé à 2% de divinylbenzène est suffisamment déformable pour permettre la recombinaison de sites catalytiques. Cette dernière doit être peu importante dans le cas des systèmes $(RAP_1)RhCl$ étudiés puisque la vitesse reste constante quand P/Rh augmente ($4,5 \leq P/Rh \leq 7$). Force est d'admettre que l'encombrement stérique joue certainement un rôle primordial.

3. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES E.S.C.A. DU CATALYSEUR $(RAP_1) RhCl$

L'étude de l'influence du rapport molaire P/Rh sur la vitesse initiale V_0 de l'hydrogénation du cyclohexène, a permis de conclure qu'il ne semblait pas y avoir de dépôt métallique, dès que ce rapport atteignait une valeur supérieure ou égale à 4,5.

L'analyse spectroscopique E.S.C.A. de deux catalyseurs recyclés A et B, ayant respectivement des rapports P/Rh de 3,4 et de 4,7 justifie l'hypothèse avancée (Fig. 18) La composante $Rh3d_{5/2}$ de A (P/Rh = 3,4), à 307,7 eV, est, après déconvolution, la somme de deux pics, dont l'un est proche de celui de Rh_0 , à 307,1 eV. Par contre, celle de B (P/Rh = 4,7), à 308,5 eV, est proche de celle du complexe homogène homologue $RhCl(C_2H_4)(P\emptyset_2N\emptyset CH_3)_2$, à 308,9 eV.

La comparaison des composantes P_{2p} de A et B (Fig.19) contribue à vérifier ce phénomène puisque celle de A est la résultante de deux pics, l'un correspondant probablement au phosphore lié au rhodium (133,3 eV), l'autre au phosphore libre (132,7 eV).

Les données spectrales consignées dans le tableau 8 permettent de constater qu'il n'y a pas de changement notable entre les espèces C et D ; l'espèce active est donc obtenue

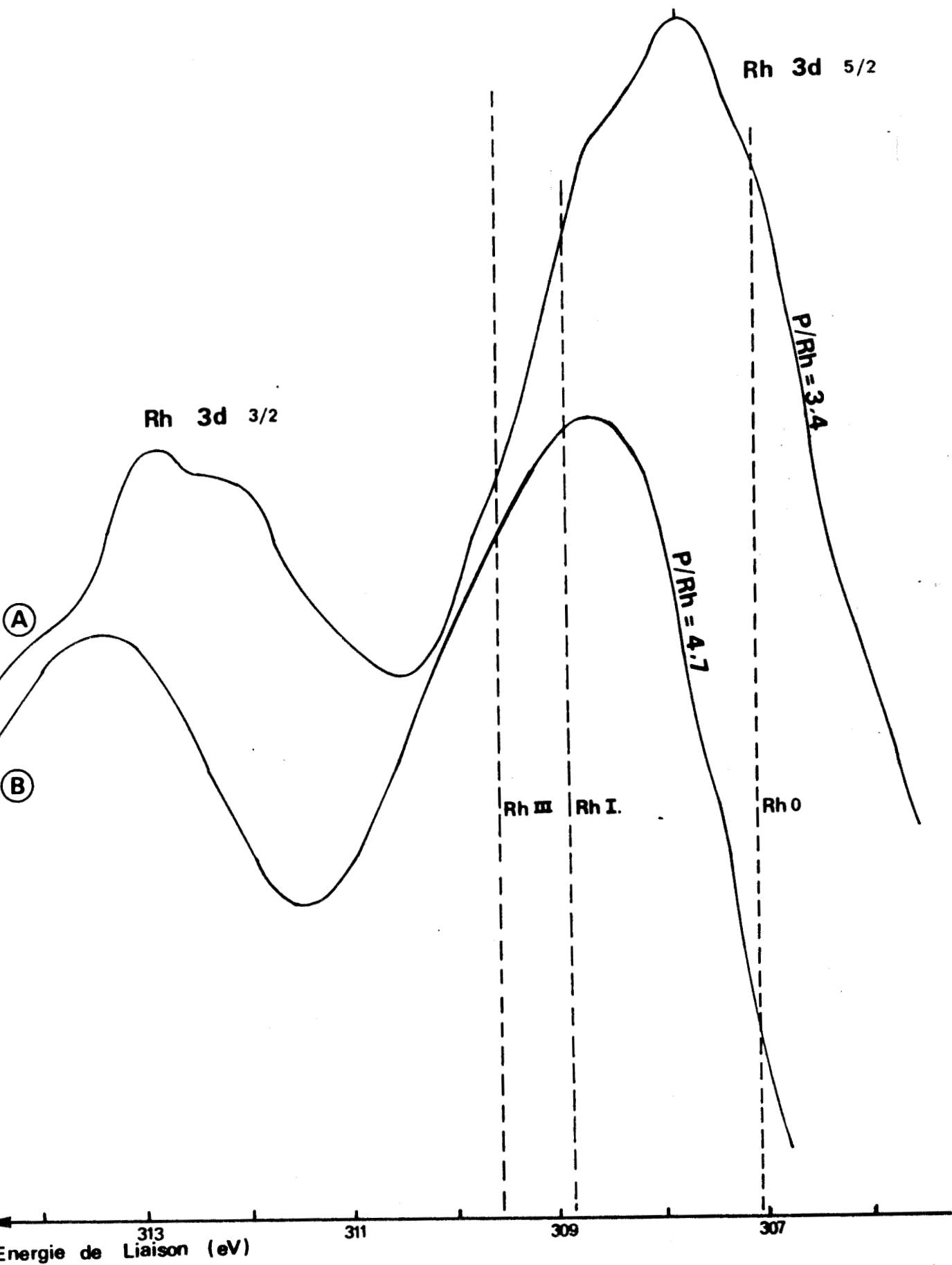


Fig. 18 : Spectre de la composante Rh3d de catalyseurs (RAP₁)RhCl recyclés ayant des rapports P/Rh différents.

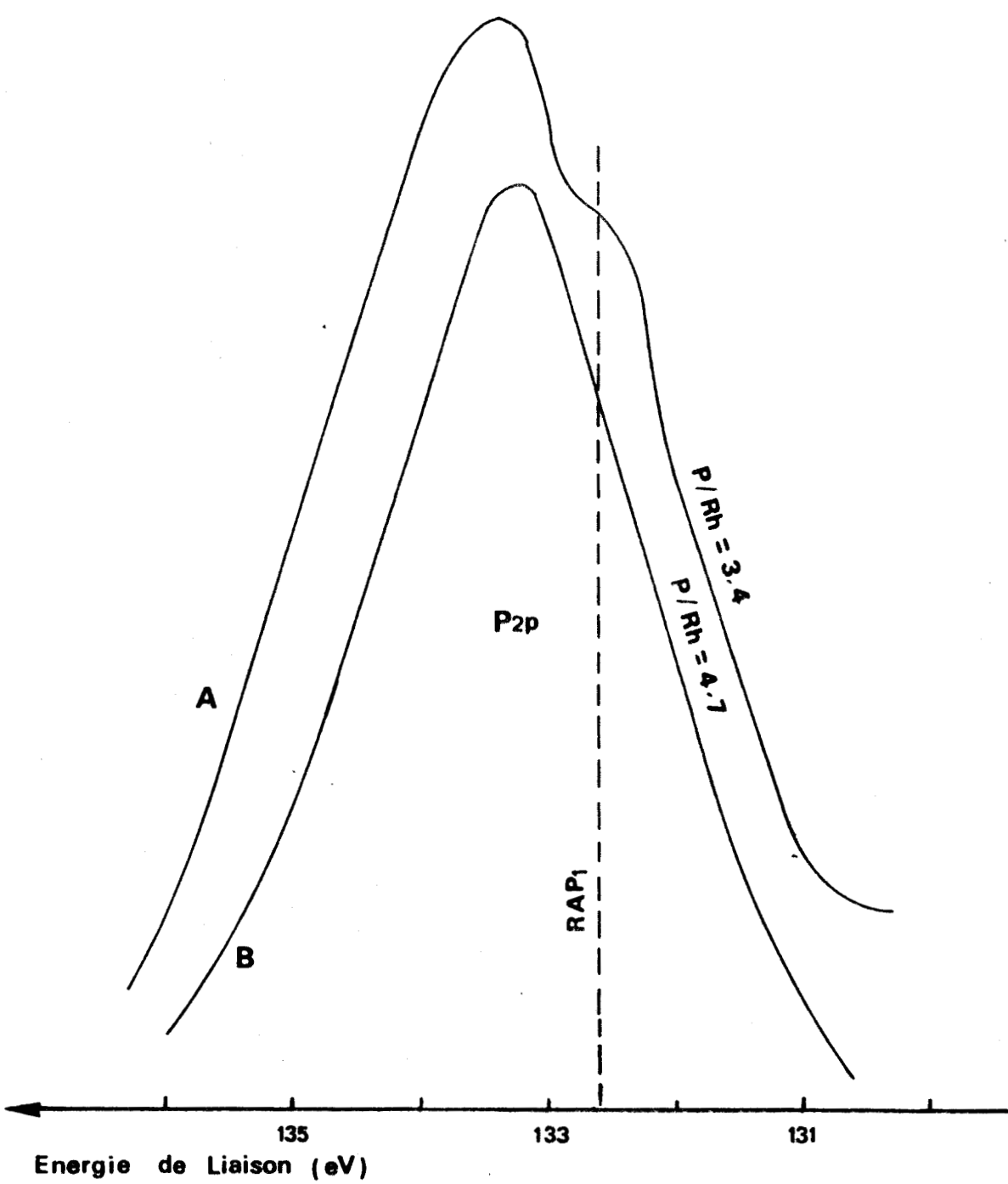


Fig. 19 : Spectre de la composante P_{2p} de catalyseurs (PAP₁)PhCl recyclés ayant des rapports P/Rh différents

nue directement.

Ceci confirme que l'instabilité d'un échantillon fraîchement préparé est certainement due à la seule mobilité relative des molécules d'éthylène susceptibles de combler la lacune électronique du site catalytique (shéma 7, page 19).

Tableau 8 : Evolution des énergies de liaison (en Ev) de Cl_{2p} , N_{1s} , P_{2p} et $Rh3d5/2$ lors de la fixation du complexe rhodié sur le support RAP_1 , après plusieurs recyclages

Support et composés rhodiés	Cl_{2p}	N_{1s}	P_{2p}	$Rh3d5/2$
RCl	200,0			
RAP_1	200,1	399,0	132,7	
C (RAP_1) RhCl	199,4	399,1	133,2	308,5
D (RAP_1) RhCl	199,4	399,2	133,3	308,5
$L=\emptyset_2PN\emptyset CH_3$		399,3	131,5	
$RhCl(C_2H_4)L_2$	198,4	399,0	132,3	308,9

C : catalyseur fraîchement préparé à l'abri de l'air P/Rh=5

D : catalyseur recyclé P/Rh = 5

Précision : 0,1 eV

Largeur à mi-hauteur : 3,0 eV pour Rh, 2,0 eV pour les autres éléments

Comme nous l'avons vu précédemment, le maximum apparent de la composante $Rh3d5/2$ du catalyseur D, à 308,5 eV, est proche de celle de $RhCl(C_2H_4)L_2$, à 308,9 eV, et permet de

conclure que le système $(RAP_1)RhCl$ ne possède que du rhodium I. Cependant cette composante est relativement large (largeur à mi-hauteur $2,5 < LMH < 3,0$ eV) (Fig. 20) et incite, de ce fait, à envisager la coexistence de plusieurs espèces rhodiées I différemment coordonnées à l'intérieur des pores du support (schéma 9). L'espèce III ne peut exister qu'en très faible quantité, puisque nous avons supposé que l'encombrement stérique gêne la recombinaison de sites actifs.

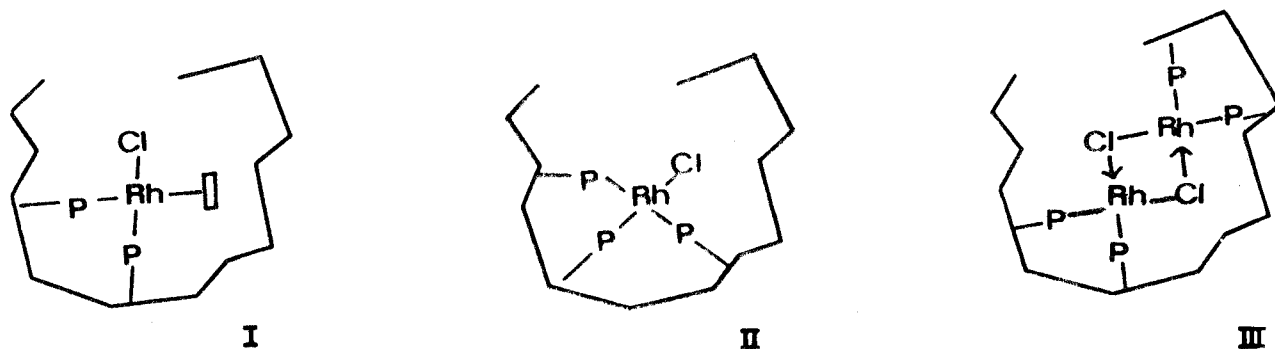


Schéma 9 : Différents types de rhodium I coordonné présents dans les pores du support

La composante P_{2p} du catalyseur D, à 133,3 eV, différente de celle du support RAP_1 , à 132,7 eV, montre que toutes les aminophosphines situées à la surface du support sont liées à du rhodium. Le rapport molaire P/Rh étant de 5, il n'en est donc pas de même pour les aminophosphines ancrées dans les pores de la matrice polymère réticulée, situés à l'intérieur des grains.

Lors de la synthèse du catalyseur, il est possible que la lente diffusion du complexe de Cramer à travers le réseau polymère et la difficile accessibilité aux coordinats "aminophosphine" situés à l'intérieur des grains favorisent la formation d'espèces actives en surface.

La composante Cl_{2p} de D (Fig. 21), dont le maximum apparent est à 199,4 eV, semble être la résultante de deux pics, difficilement déconvoluables, provenant de la présence simultanée de chlore lié au support et de chlore du complexe rhodié greffé.

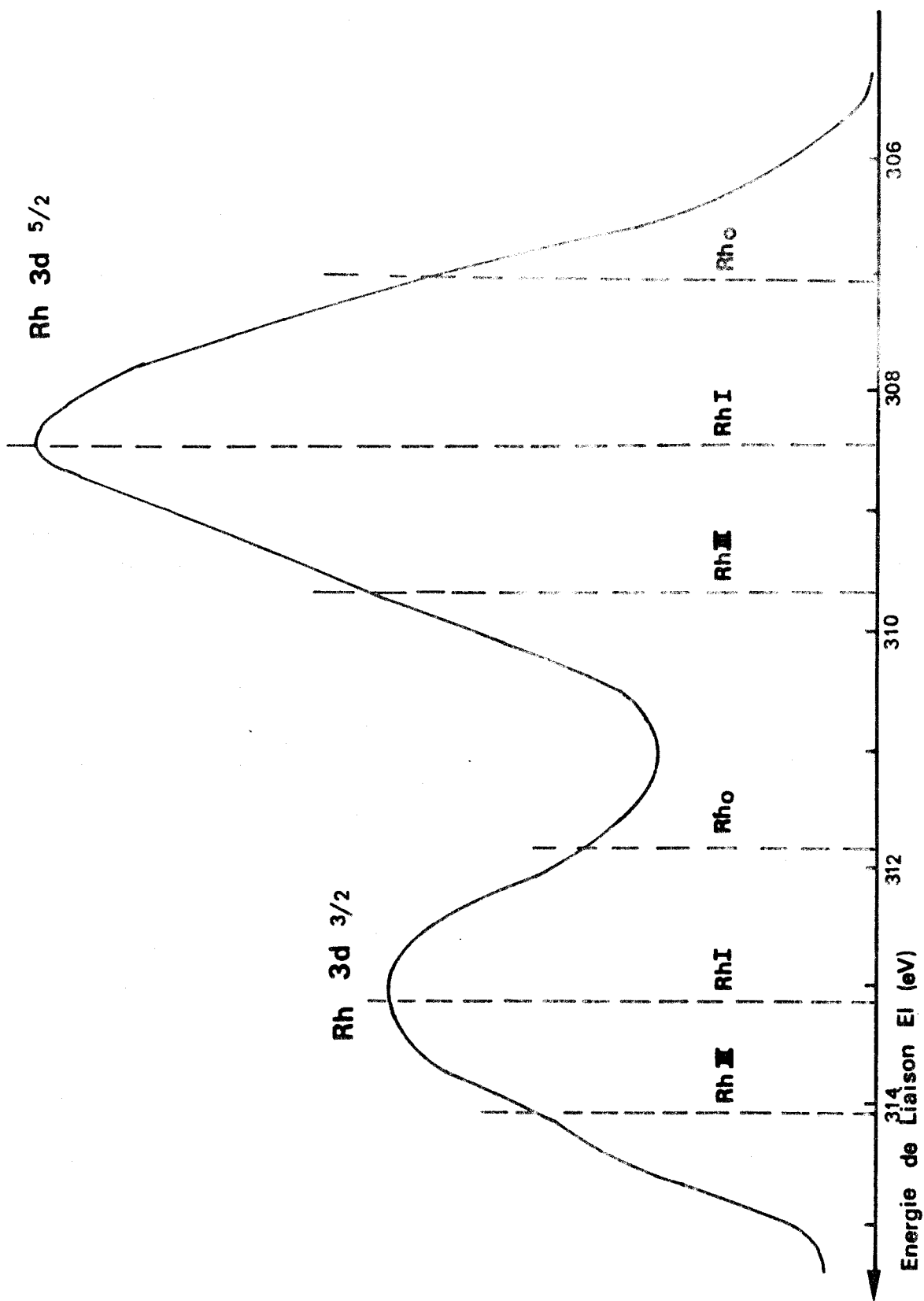


Fig. 20: Spectre de la composante Rh3d du catalyseur D : (RAP₁)RhCl recyclé.

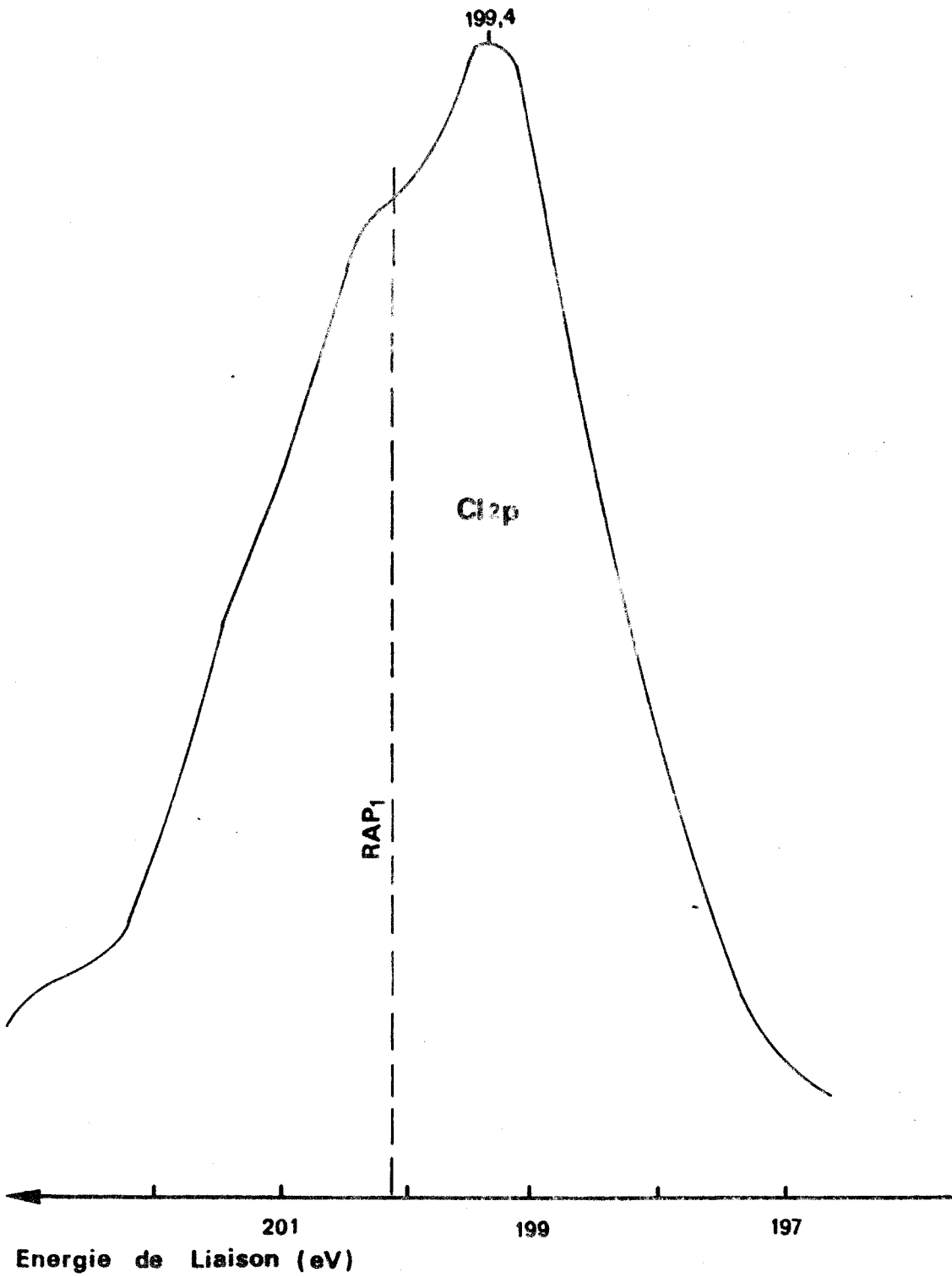


Fig. 21 : Spectre de la composante Cl_{2p} du catalyseur D
(RAP₁) RhCl



Afin de préciser la nature de l'espèce catalytique de l'échantillon recyclé D, nous avons traité celui-ci, ainsi que le complexe homogène analogue $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), par du monoxyde de carbone, nous conduisant ainsi aux espèces E et $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$.

Enfin l'action de la triphénylphosphine sur D ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/\text{Rh}=\text{O},6$) conduit à l'espèce F. Les données spectrales de toutes ces espèces sont consignées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Energies de liaison (en eV) de Cl_{2p} , N_{1s} , P_{2p} et $\text{Rh}3d5/2$ de composés rhodiés

Catalyseurs	Cl_{2p}	N_{1s}	P_{2p}	$\text{Rh}3d5/2$
D (RAP_1) RhCl	199,4	399,2	133,3	308,5
E (RAP_1) $\text{RhCl}+\text{CO}$	(a)200,4 (b)199,1	399,0	(x)133,5 (y)132,6	308,5
$\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{L}_2$	198,4	399,0	132,3	308,9
$\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$	198,3	399,4	132,0	308,5
F (RAP_1) $\text{RhCl}+\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	199,5	398,8	(u)132,6 (v)131,7 (w)133,7	308,4

Action de CO sur D :

Les composantes $\text{Rh}3d5/2$, à 308,5 eV, de E et de $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ sont identiques et semblent ainsi vérifier que E, comme D, est constitué uniquement de complexes rhodiés greffés au degré d'oxydation I.

Le spectre de la composante P_{2p} du catalyseur E (Fig. 22) met en évidence la présence de deux espèces de phosphore. Les espèces rhodiées du type I et II (schéma 9) forment la majorité des types de rhodium présents dans le catalyseur D. L'action de CO sur celles-ci peut conduire au même complexe greffé si, comme nous le vérifierons par la suite

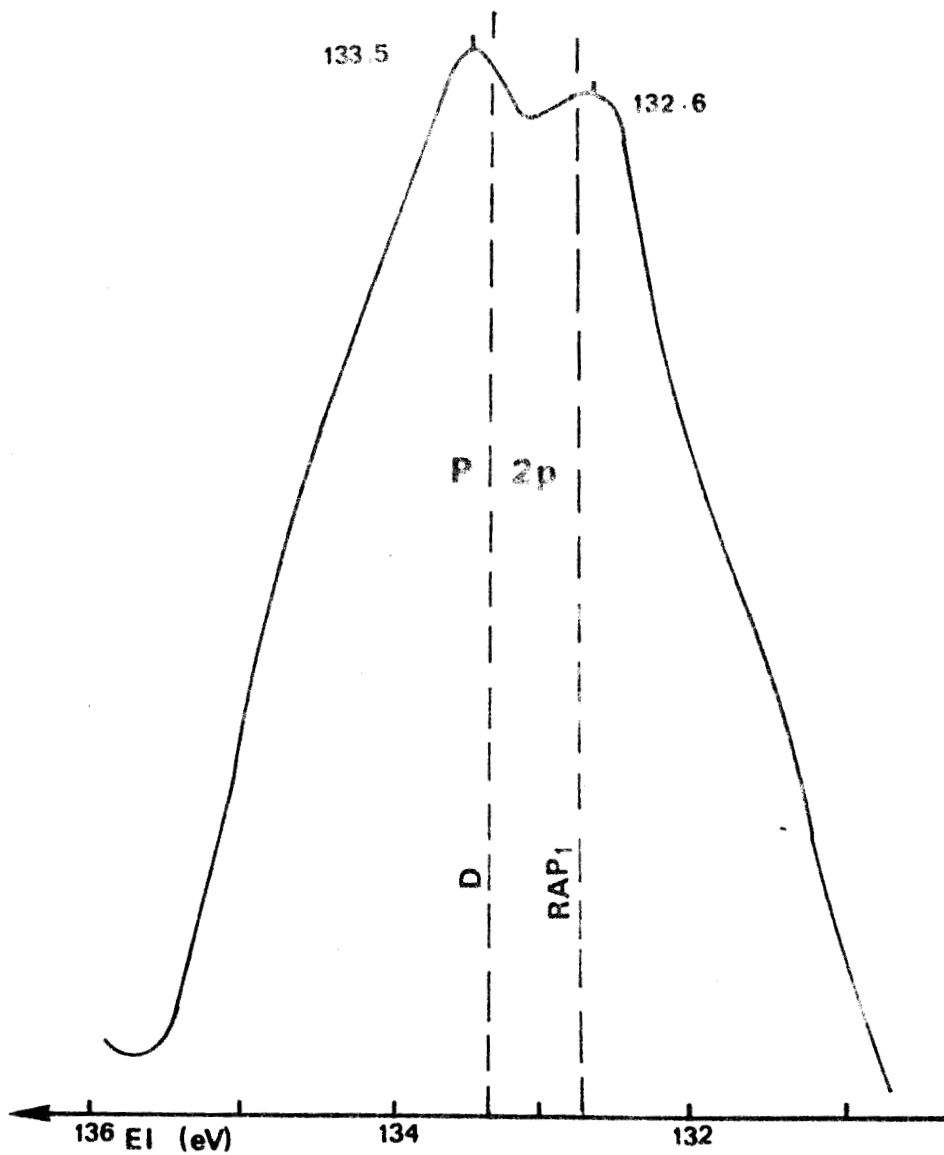
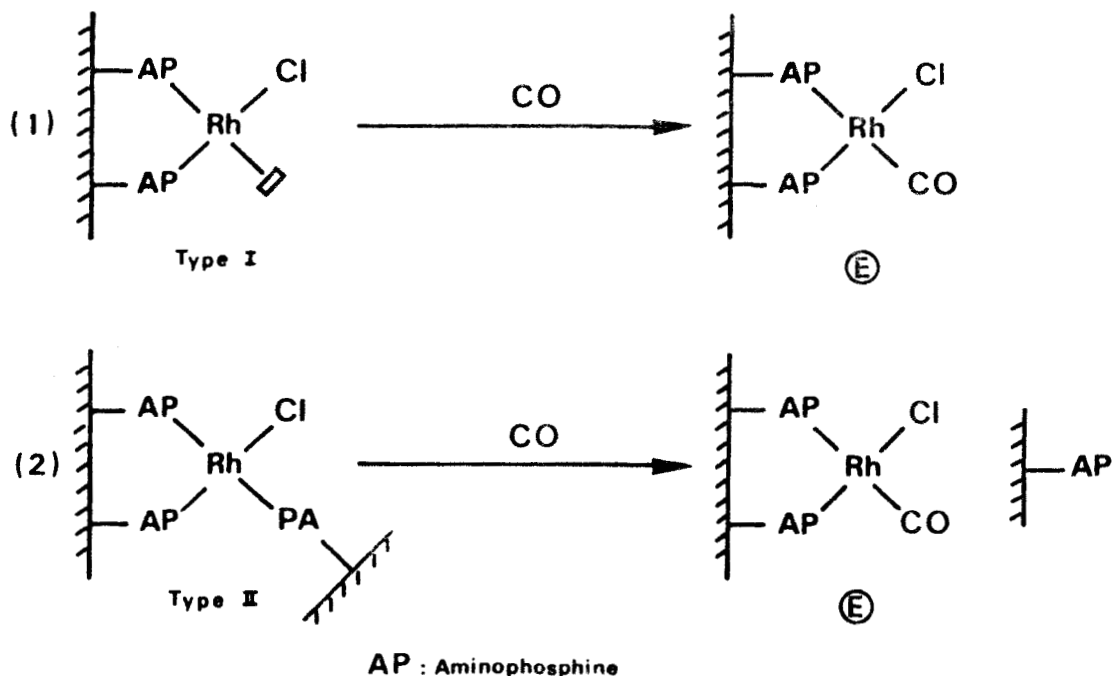


Fig. 22 : Spectre de la composante P_{2p} du catalyseur E : $(RAP_1)RhCl(Co)$

la complexation entre Rh et l'aminophosphine est suffisamment faible pour que CO se substitue à cette dernière :



L'action de CO sur D libérerait donc des aminophosphines en surface (réaction (2)) : l'apparition d'un pic à 132,6 eV dans la composante P_{2p} de E le prouve.

De ce fait, nous pourrions envisager que la substitution des aminophosphines par CO ne s'arrête pas à la formation de l'espèce E ci-dessus, mais se prolonge jusqu'à la formation du complexe homogène $[RhCl(CO)_2]_2$. Ce phénomène n'a pas été observé pour les conditions opératoires retenues lors du traitement de E par CO (par contre nous verrons qu'il se produit en hydroformylation, CO étant sous une pression de 25 bars).

Action de $P\emptyset_3$ sur D (Fig. 23)

Trois pics sont discernables dans la composante P_{2p} de F. Le premier, $P_{2p}(u)$ à 132,6 eV, correspond à des phosphores d'aminophosphines non greffées au rhodium ; le second, $P_{2p}(v)$ à 131,7 eV, correspond à des phosphores de la triphénylphosphine liée à du rhodium ($P_{2p}(P\emptyset_3) = 131,0$ eV (46), $P_{2p}(RhCl(P\emptyset_3)_3) = 131,7$ eV), enfin le troisième, $P_{2p}(w)$ à 133,7

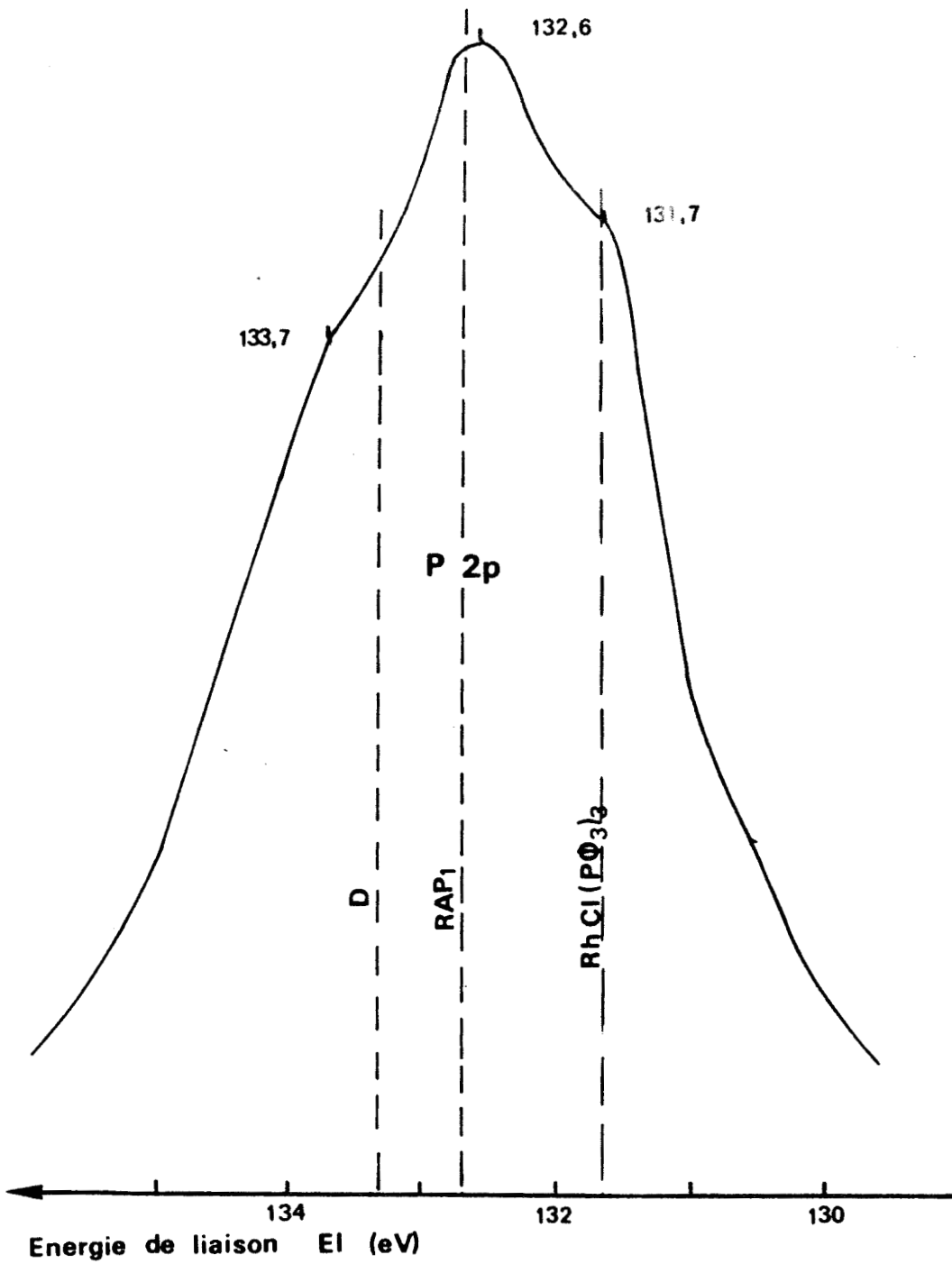
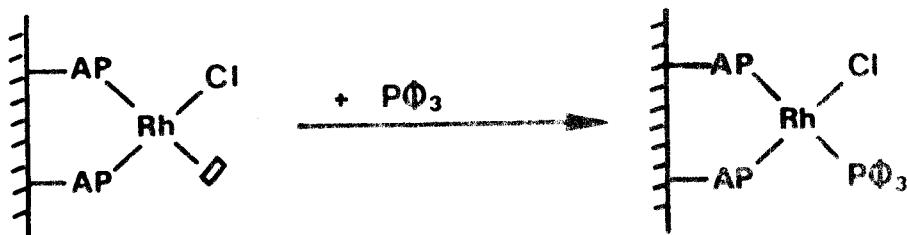


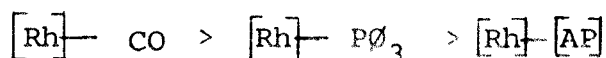
Fig. 23 : Spectre de la composante P_{2p} du catalyseur
 F : (RAP₁)RhCl+PPh₃ ; PPh₃/Rh = 0,6

correspond à des phosphores d'aminophosphines coordonnées à du rhodium.

Le pic $P_{2p(v)}$ à 131,7 eV, semble indiquer que la réaction suivante a lieu :



Le pic $P_{2p(u)}$ à 132,6 eV, montrant la présence d'aminophosphines libres après l'action de $P\Phi_3$ prouverait que $P\Phi_3$ peut également se substituer aux aminophosphines dans le complexe greffé. De ce fait, la complexation entre le rhodium et les coordinats précités se fait suivant l'ordre de stabilité ci-après :



4. INFLUENCE DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE LIBRE

L'addition de $P\Phi_3$ au milieu réactionnel n'inhibe pas l'hydrogénation du cyclohexène catalysée par des systèmes "aminophosphine rhodium I" greffés sur résine de Merrifield, si la quantité de coordinat par rapport au rhodium $P\Phi_3/\text{Rh}$ n'excède pas une valeur comprise entre 1,5 et 2 (Fig. 24). En revanche, la vitesse initiale V_0 diminue rapidement pour des valeurs supérieures.

Les résultats d'analyse E.S.C.A. d'un catalyseur D traité par de la triphénylphosphine ($P\Phi_3/\text{Rh}=0,6$) montrent qu'il y a fixation de $P\Phi_3$ sur Rh (Tableau 10) (Fig. 23) et que la complexation entre l'aminophosphine et le rhodium est plus faible que celle avec la triphénylphosphine.

Le fait que l'activité du catalyseur diminue lentement peut donc s'expliquer par les équilibres suivants :

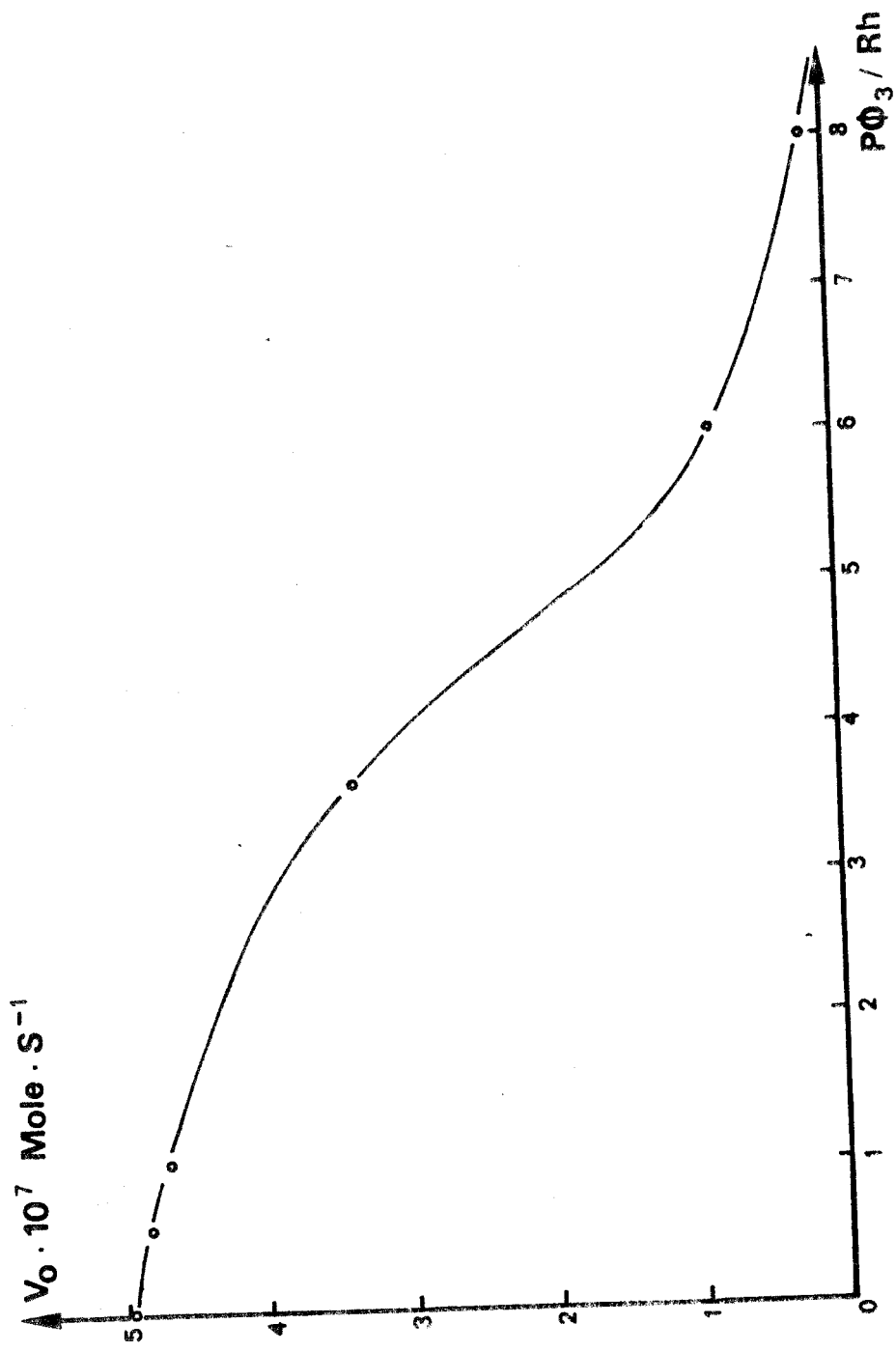
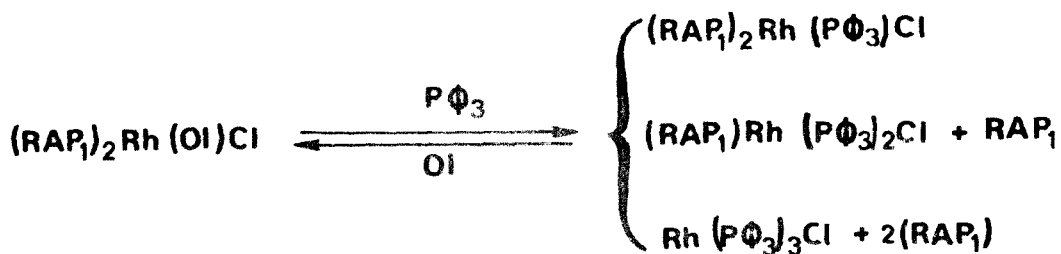


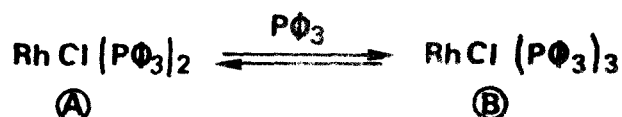
Fig. 24 : Influence de l'addition de $P\Phi_3$ libre au milieu réactionnel sur la vitesse initiale d'hydrogénation.

Conditions expérimentales : $0,05 \text{ mmol Rh}$; $(O_1)_0 = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
 $T = 20^\circ\text{C}$; $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$; $V(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 30 \text{ cm}^3$





L'augmentation du rapport $P\phi_3/Rh$ déplacerait les réactions ci-dessus jusqu'à la formation de complexe homogène ; on aurait donc en solution :



Comme il y a un excès de $P\phi_3$ en solution, la réaction se déplace fortement dans le sens de la formation de l'espèce B inactive.

Il n'est donc pas étonnant de voir l'activité du catalyseur D décroître rapidement dès que $P\phi_3/Rh > 3,5$.

5. ETUDE CINETIQUE DE LA REDUCTION DU CYCLOHEXENE

Afin de minimiser les problèmes de reproductibilité, cette étude a été réalisée sur des lots de catalyseurs ayant préalablement subis une mise en régime, c'est à dire catalysé au moins une réduction.

Le rapport molaire P/Rh a été fixé égal à 5, valeur pour laquelle il n'y pas apparition de rhodium métallique.

Dans ces conditions, une série d'essais nous a permis de constater que la vitesse initiale d'hydrogénation du cyclohexène sur le système $(RAP_1) RhCl$ est une fonction linéaire croissante de la teneur en rhodium (n_{Rh}) de ce catalyseur (Fig. 25), et semble indépendante de la concentration initiale en oléfine $(Ol)_0$ (Fig. 26).

Ces résultats identiques à ceux obtenus antérieure-

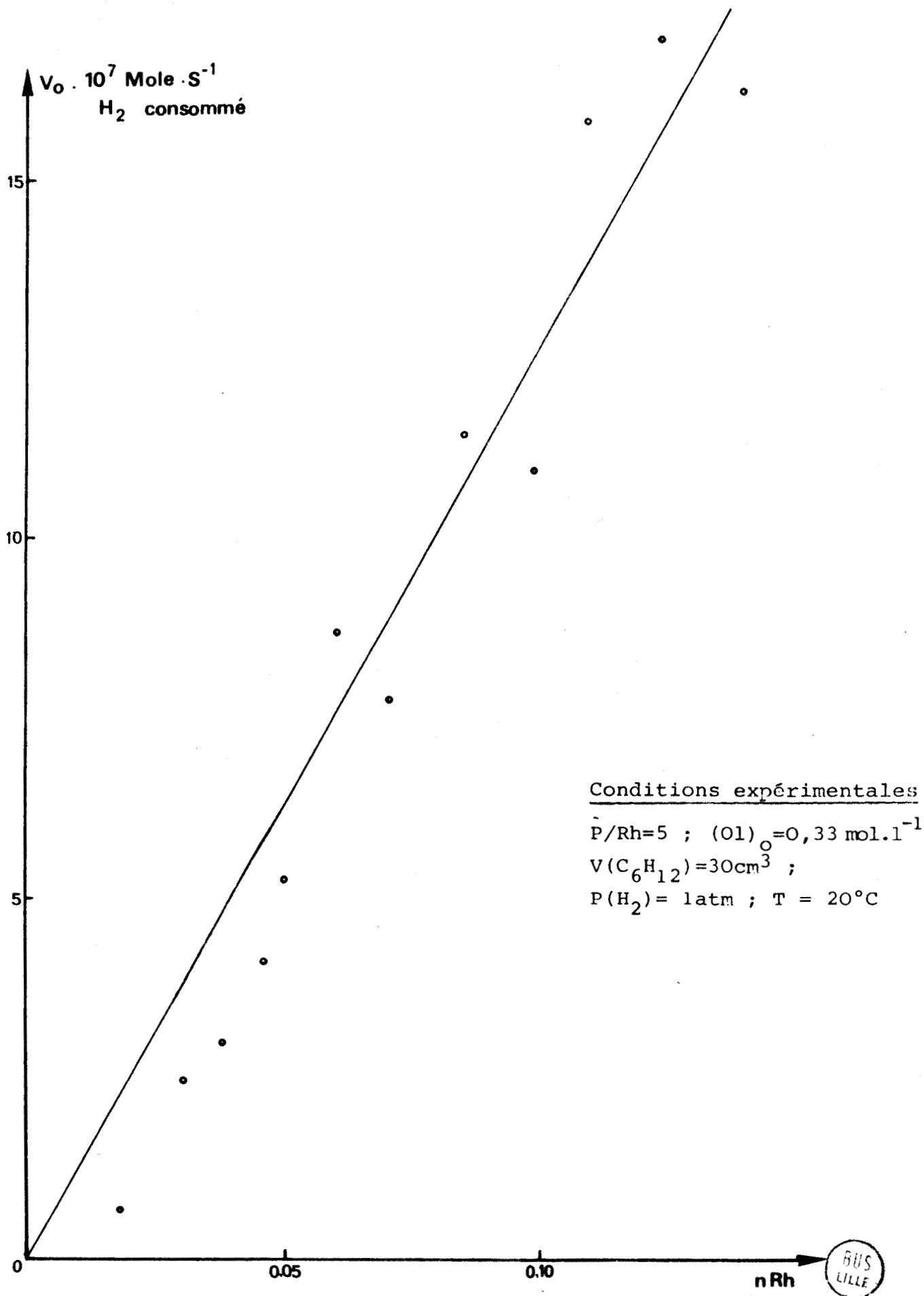


Fig. 25: Influence de la concentration en catalyseur (nRh =
 nombre mmole Rh) sur la vitesse initiale d'hydrogène
 consommée

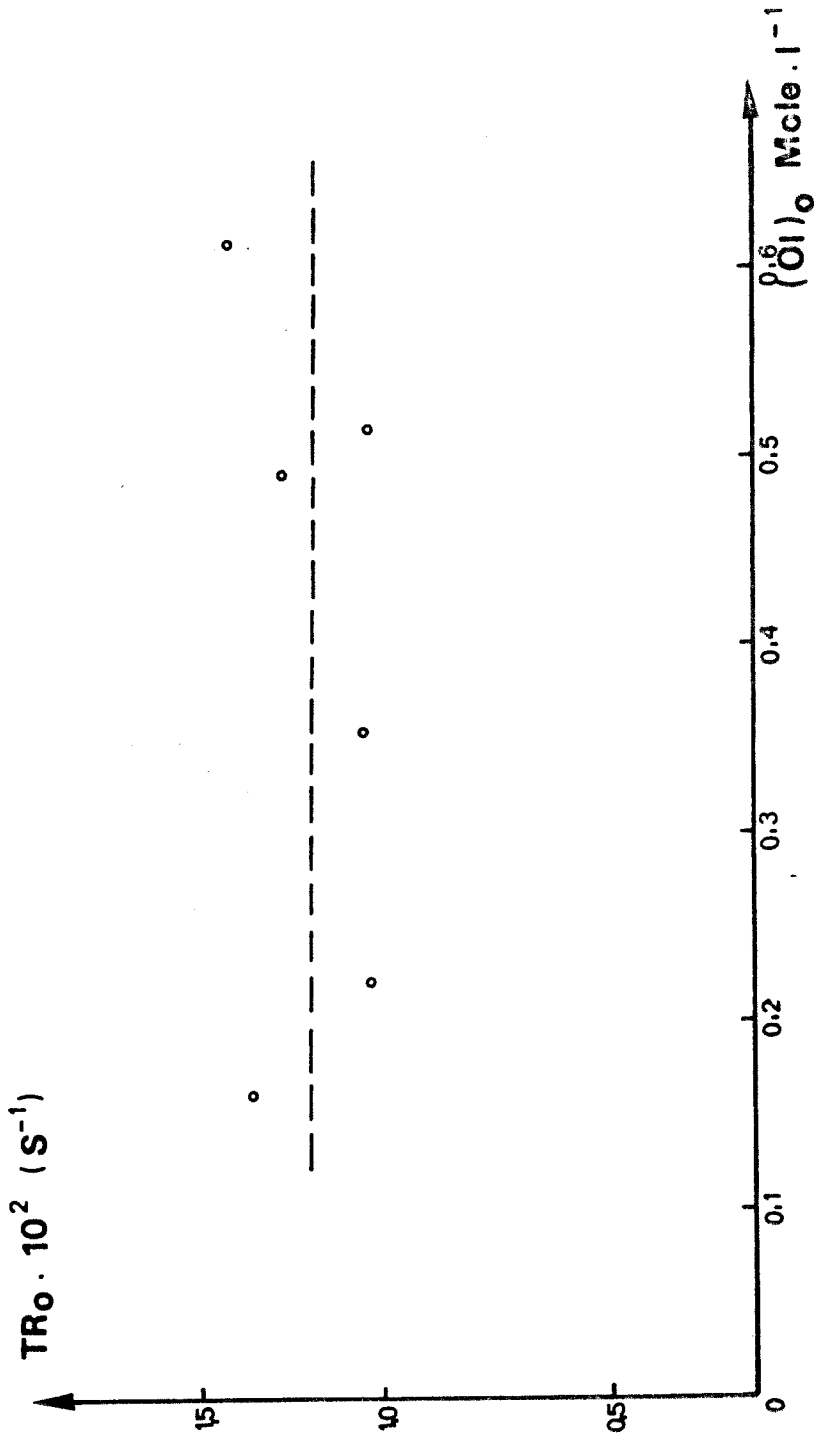


Fig. 26 : Influence de la concentration initiale en cyclohexène sur le turnover rate initial TR_0 .

Conditions expérimentales : $0,05 \text{ mMol Rh}$; $P/Rh = 5$;

$V(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 30\text{cm}^3$; $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$; $T = 20^\circ\text{C}$

ment nous amènent à établir une équation de vitesse similaire à celle établie avec les systèmes (DPSi)RhCl ; le terme correspondant au rhodium métallique étant cette fois absent.

$$TR_O = \frac{V_o}{n_o} = \frac{\alpha k''_e (O_1)_o (H_2)}{1 + K''_{O1} (O_1)_o + K''_1 (H_2)}$$

Soit, si $K''_{O1} (O_1)_o \gg 1 + K''_1 (H_2)$

$$TR_O = \frac{\alpha k''_e (H_2)}{K''_{O1}}$$

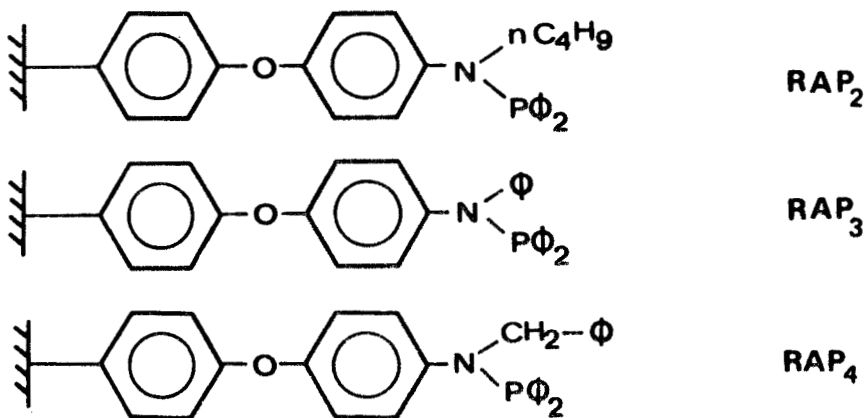
$$n_o = n_{o\alpha} + n_{o\beta}$$

$n_{o\alpha}$ et $n_{o\beta}$ sont respectivement les teneurs en rhodium actif et inactif.

L'énergie d'activation du système (RAP₁)RhCl est du même ordre de grandeur que celle de (DPSi)RhCl, à savoir 4,5 Kcal.mol.⁻¹. Les activités sont cependant environ 50 fois plus faibles.

6. INFLUENCE DU COORDINAT LIE A L'AZOTE DE L'AMINE SUR L'ACTIVITE DES SYSTEMES (RAP_x)RhCl

Nous avons finalement effectué des tests catalytiques d'hydrogénation du cyclohexène sur trois complexes de rhodium I greffés sur trois autres résines aminophosphinées différentes RAP₂, RAP₃, RAP₄.



Les résultats obtenus répertoriés dans le tableau 10, montrent clairement que le facteur encombrement stérique influe puisque seule l'aminophosphine méthylée conduit à une activité catalytique digne d'être mentionnée.

Tableau 10 : Influence du groupement lié à l'azote de l'aminophosphine, sur la vitesse initiale d'hydrogénation V_0 du cyclohexène sur les systèmes $(RAP_x)RhCl$

Coordinat lié à l'azote	Support	V_0 mole s^{-1} x 10^8
-CH ₃	RAP ₁	52,0
-C ₄ H ₉	RAP ₂	3,5
-Φ	RAP ₃	1,9
-CH ₂ Φ	RAP ₄	1,7

Conditions expérimentales : P/Rh=5 ; 0,05mmol Rh ;
 $(O_2)_0 = 0,33 \text{ mol.l}^{-1}$; $V(C_6H_{12}) = 30 \text{ cm}^3$; $P(H_2) = 1 \text{ atm}$
 $T = 20^\circ C$

7. CONCLUSION

Les systèmes $(RAP_1)RhCl$ catalysent l'hydrogénation du cyclohexène en milieu apolaire.

Les analyses spectroscopiques E.S.C.A. du catalyseur recyclé, alliées au fait que celui-ci ne catalyse pas l'hydrogénation du benzène, permettent d'affirmer que l'espèce catalytique est entièrement constituée par du rhodium I dès que le rapport molaire P/Rh est supérieur ou égal à 4,5.

Le catalyseur (RAP_1)RhCl est en outre facilement recyclable. Cependant, les activités obtenues sont environ cinquante fois inférieures à celles du catalyseur (DPSi)RhCl.

:	Support	:	DPSi	:	SiAP ₁	:	RAP ₁	:
:		:		:		:		:
:	V _O moyen	:	2300	:	720	:	50	:
:	mole H ₂ /mole Rh/h	:		:		:		:

L'encombrement stérique des aminophosphines ainsi que la nature du support peuvent expliquer cette différence. Il est indiscutable que le rôle joué par l'encombrement des coordinats "aminophosphine" est important puisque les activités décroissent rapidement avec l'augmentation de la taille du groupe alkyle ou aryle fixé à l'azote (Tableau 10).

Toutefois le rôle du support n'est certainement pas négligeable ; il est en effet probable que la silice, de grande aire spécifique, ne gêne pas l'approche des substrats sur les sites catalytiques, alors que la résine polymère pose des problèmes de nature diffusionnelle de par son réseau macroréticulé.

- VII -

HYDROFORMYLATION DE L'HEXENE 1 SUR
CHLORORHODIUM I CARBONYLE GREFFE
SUR LA RESINE AMINOPHOSPHINEE RAP₁

Puisque l'action du tétrakiséthylène dichlorodirhodium sur la résine aminophosphinée RAP_1 conduit à un catalyseur d'hydrogénation des alcènes exempt de métal zérovalent nous envisageons de tester le complexe carbonylé supporté analogue en réaction d'hydroformylation de l'hexène 1.

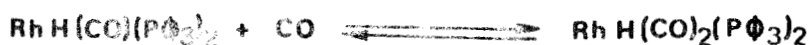
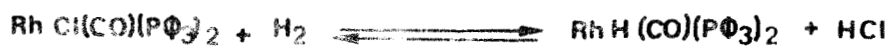
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les complexes de rhodium sont des catalyseurs d'hydroformylation des oléfines, actifs et sélectifs, permettant de travailler sous des conditions opératoires relativement "douces" (47, 48).

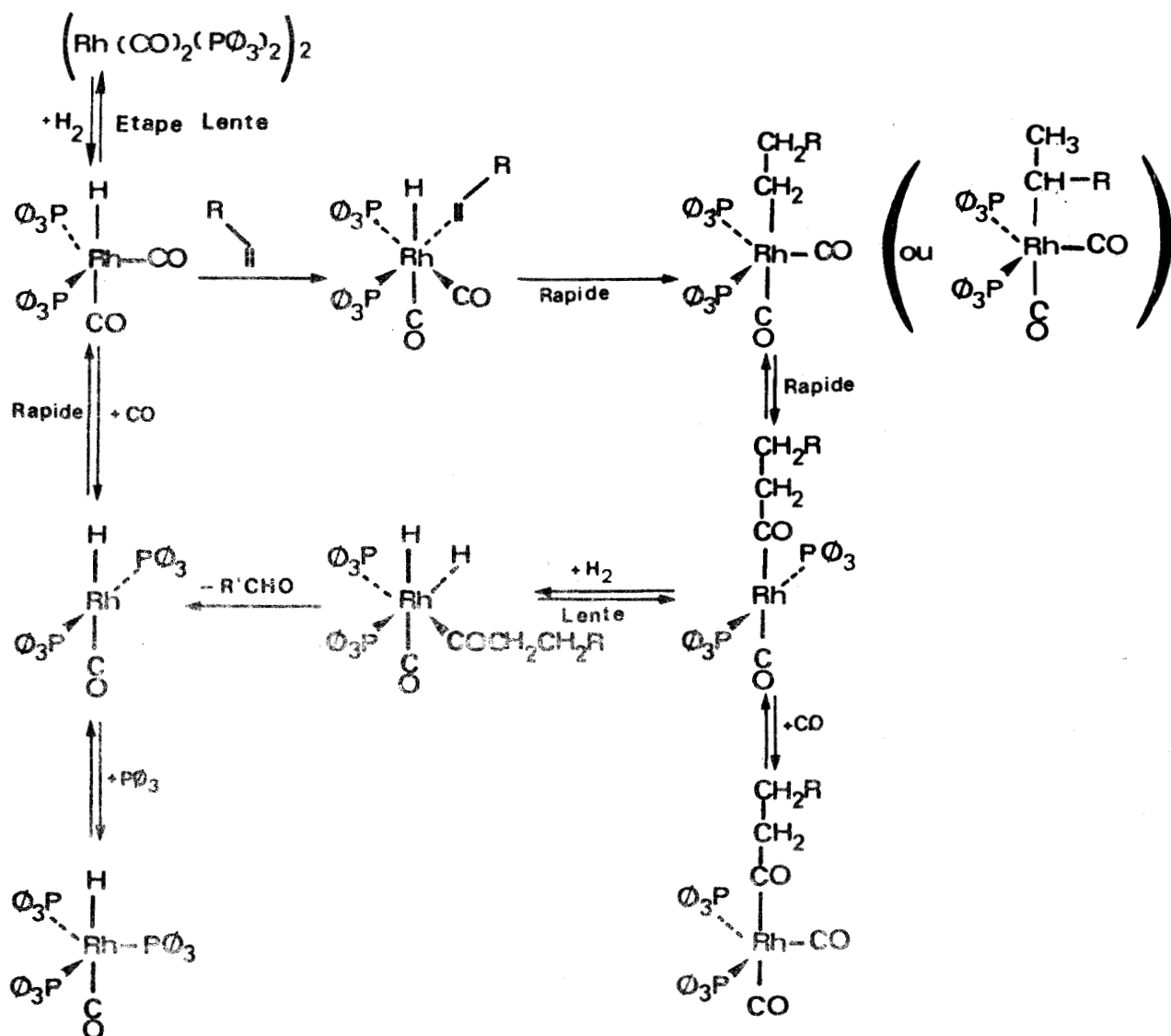
La fixation de ces complexes sur des supports a été depuis envisagée (12, 18, 49, 50, 20, 51-56). Alors que les activités des catalyseurs greffés ainsi obtenus varient surtout selon la nature du support et sa surface spécifique (53), leurs sélectivités sont plutôt dépendantes de la valeur du rapport molaire P/Rh (18). Malheureusement le problème de l'élution de métal sous forme, soit de rhodium zérovalent, soit d'espèces carbonylées subsiste (51, 54).

Cependant, les études cinétiques réalisées à ce jour en catalyse homogène supportée (18, 53) conduisent aux mêmes résultats que ceux obtenus par Wilkinson et Coll. en phase homogène (mécanismes "associatif" et "dissociatif") (57) (schéma 10).

Schéma 10 : Mécanismes réactionnels de l'hydroformylation des oléfines sur $RhCl(CO)(P\phi_3)_2$.

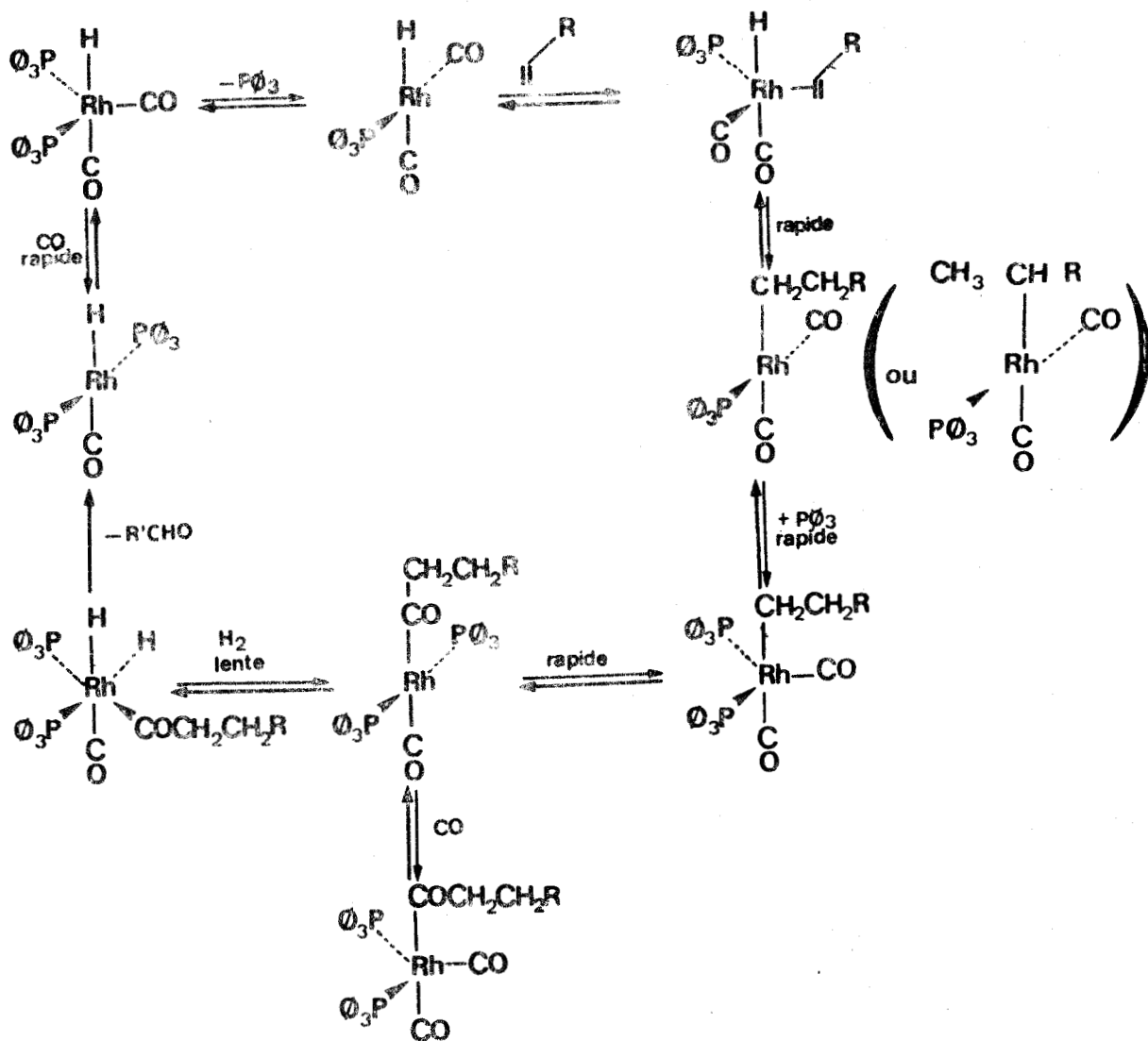


a - Mécanisme "associatif"



b - Mécanisme "dissociatif"



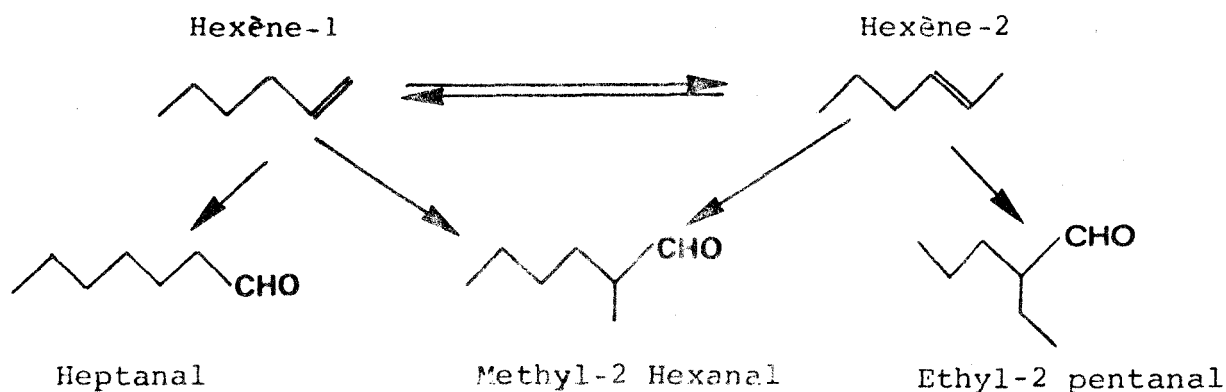


Depuis deux ans la réaction d'hydroformylation :



est étudiée dans le laboratoire sur des complexes à base de rhodium, modifiés par des coordinats aminophosphinés. Des résultats encourageants sur le plan sélectif ont été obtenus et un mécanisme réactionnel a été avancé sur la base d'effets électroniques nouveaux mis en évidence par E.S.C.A. (46, 58).

Après action du tétracarbyldichlorodirhodium sur la résine aminophosphinée RAP_1 , nous avons testé le complexe greffé obtenu en hydroformylation de l'hexène-1.



Les résultats obtenus sont comparés à ceux du complexe homogène analogue $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L} : \text{P}\phi_2\text{N}\phi\text{CH}_3$).

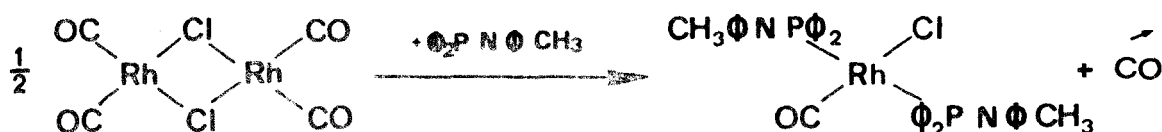
L'analyse E.S.C.A. du catalyseur supporté d'une part et du catalyseur homogène d'autre part, permet de préciser la nature de l'espèce catalytique.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1. Préparation des catalyseurs

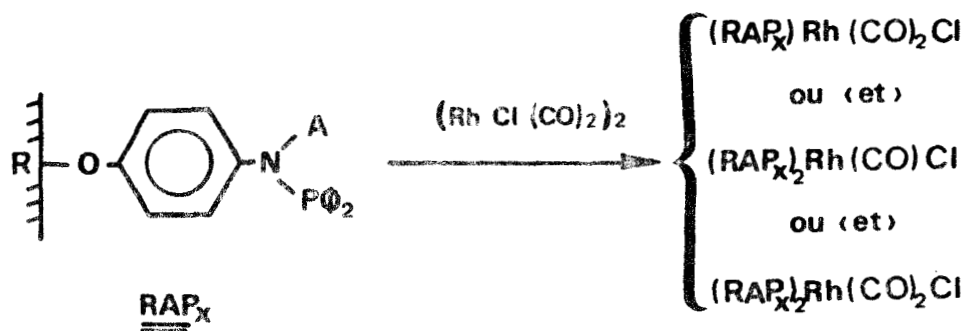
2.1.1. *Catalyseur homogène $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{N}\phi\text{CH}_3)_2$*

Sous atmosphère inerte et dans le benzène, la substitution du monoxyde de carbone par le coordinat "aminophosphine" dans $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ conduit au bis [N méthyl, N phényl, N(diphénylphosphine) amine] carbonyl chlororhodium.



2.1.2. *Catalyseur homogène supporté $(\text{RAP}_1)\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$*

L'aminophosphine carbonyl chlororhodium supporté sur résine de Merrifield s'obtient de manière analogue, sous N_2 , par réaction d'échange en solution benzénique entre $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ et la résine aminophosphinée RAP_1 .



Les complexes rhodiés carbonylés supportés sur les autres résines aminophosphinées RAP_2 , RAP_3 , RAP_4 sont également préparés.

2.2. Mise en oeuvre d'une réaction d'hydroformylation

2.2.1. Réacteurs

Les hydroformylations sont effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable (schéma 11) de 320 cm^3 de capacité, pouvant supporter une pression maximale de 50 bars, et munis d'un manomètre (0-50bars), d'un bouchon de charge, d'une vanne d'entrée et de sortie des gaz et d'une prise d'échantillon pour liquides.

Une double enveloppe assure la circulation d'un fluide caloporteur provenant d'un bain thermostaté à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. L'agitation est assurée magnétiquement.

2.2.2. Mise en oeuvre de la réaction

Après avoir purgé plusieurs fois, on introduit successivement dans l'autoclave, le catalyseur à l'aide d'une tulipe, le solvant et l'oléfine à la seringue.

Le réacteur est alors fermé et le mélange CO/H_2 introduit à la pression voulue. L'autoclave est mis en chauffe, puis agité après stabilisation de la température.

En fin de réaction, après refroidissement, puis déga-

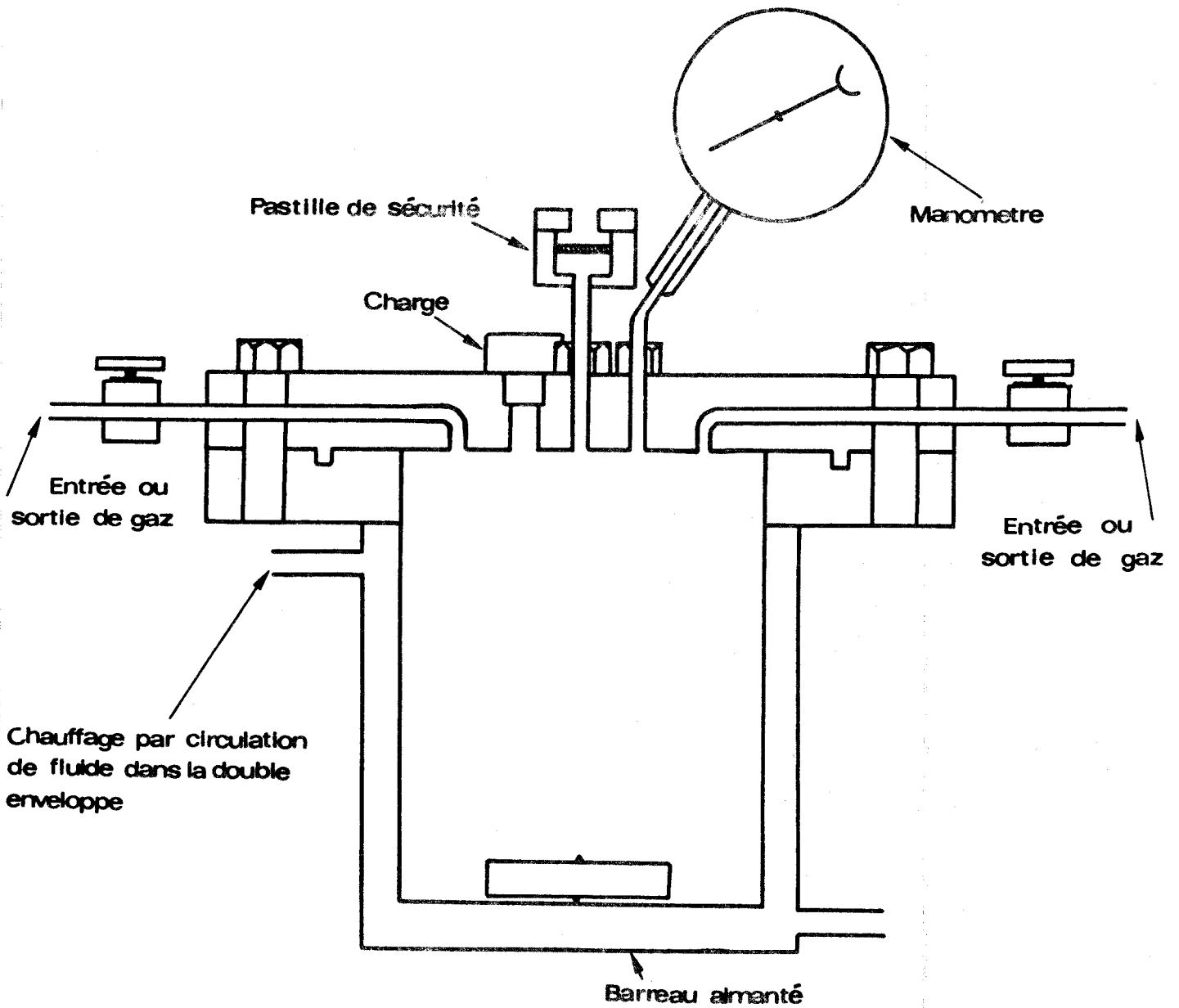


Schéma 11 : Autoclave sous pression

zage du réacteur, le solvant et les produits sont récupérés à la seringue, tandis que le catalyseur est laissé à sécher sous vide en vue d'un éventuel recyclage.

2.3. Exploitation des résultats

Les analyses des catalysats, effectuées par chromatographie en phase vapeur, sur colonne garnie de squalane, ont permis de calculer pour chaque essai :

- Le taux de transformation en hexène 1 :

$$TTG = \frac{\text{Nombre de moles d'hexène-1 transformé}}{\text{Nombre de moles d'hexène-1 de départ}}$$

- Le taux de transformation utile en aldéhydes :

$$TTU = \frac{\text{Nombre de moles d'aldéhydes formés}}{\text{Nombre de moles d'hexène-1 de départ}}$$

- Les pourcentages des différents aldéhydes formés

- Le rapport molaire $R = \frac{n}{b} = \frac{\text{aldéhyde linéaire}}{\text{aldéhydes branchés}}$

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

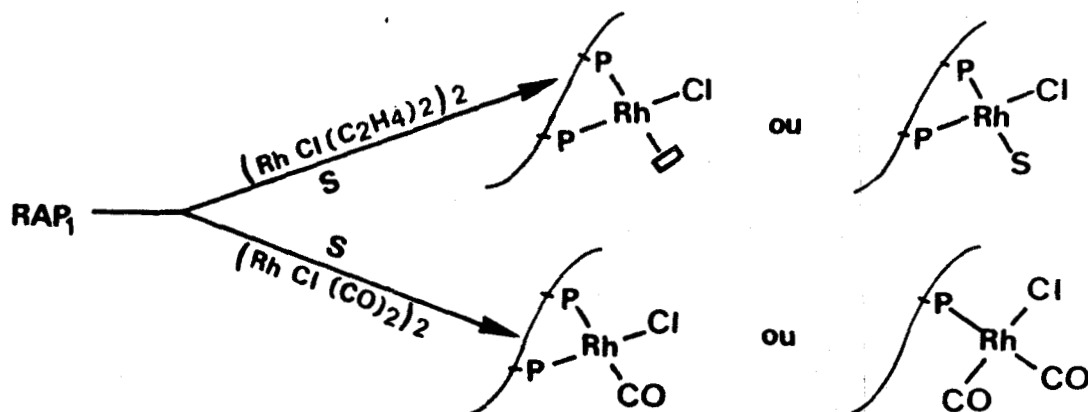
Seuls sont notés les résultats relatifs à la résine méthylaminophosphinée ; les taux de transformation obtenus, dans des conditions opératoires analogues, étant trop faibles pour les autres aminophosphines supportées ($TTG \leq 2\%$) ; ces résultats décevants sont probablement imputables à l'encombrement stérique des aminophosphines.

Le support RAP_1 que nous avons utilisé possède une teneur en :

- chlore de 0,30%, soit 0,08 mmol Cl/g
- azote de 1,75%, soit 1,25 mmol N/g
- phosphore de 2,17%, soit 0,70 mmol P/g

3.1. Stabilité du catalyseur et reproductibilité des résultats

Alors que le complexe rhodié supporté, préparé à partir de $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ et de la résine aminophosphinée RAP_1 , est instable en présence d'oxygène, s'il n'a pas catalysé au moins une réduction, le complexe de rhodium carbonyle greffé semble en revanche insensible à l'air ambiant.



Une analogie de comportement entre les deux complexes greffés précités est cependant observée (période de mise en régime nécessaire). La première hydroformylation de l'hexène-1 sur un catalyseur fraîchement préparé présente en effet une activité faible, assez peu reproductible, et du complexe homogène se trouve en solution après la réaction.

Au cours des recyclages suivants, les valeurs des TTG, TTU et $R = \frac{n}{b}$ se stabilisent et deviennent reproductibles (Fig. 27) ; la quantité de complexe homogène en solution étant alors pratiquement nulle.

La non reproductibilité des résultats obtenus en hydroformylation de l'hexène 1 sur un catalyseur fraîchement préparé est donc probablement due à la formation d'entités homogènes.

3.2. Influence du rapport molaire P/Rh

Des catalyseurs de rapports molaires P/Rh différents (de 1 à 20) ont été préparés et testés en hydroformylation de l'hexène-1, dans le but de déterminer la valeur de P/Rh pour laquelle la sélectivité et l'activité soient optimales et l'élu-tion de métal zérovalent aussi faible que possible.

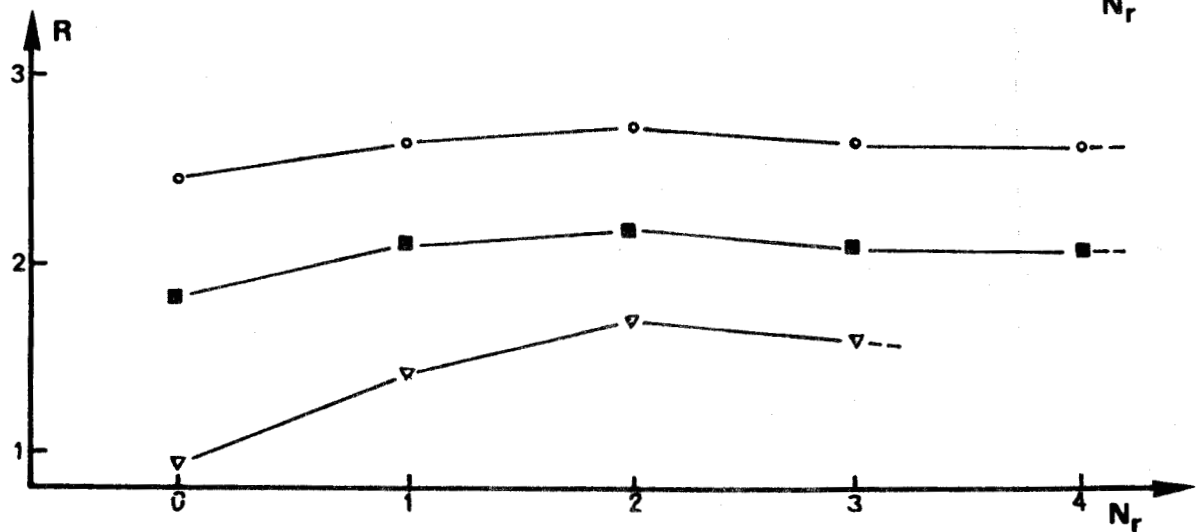
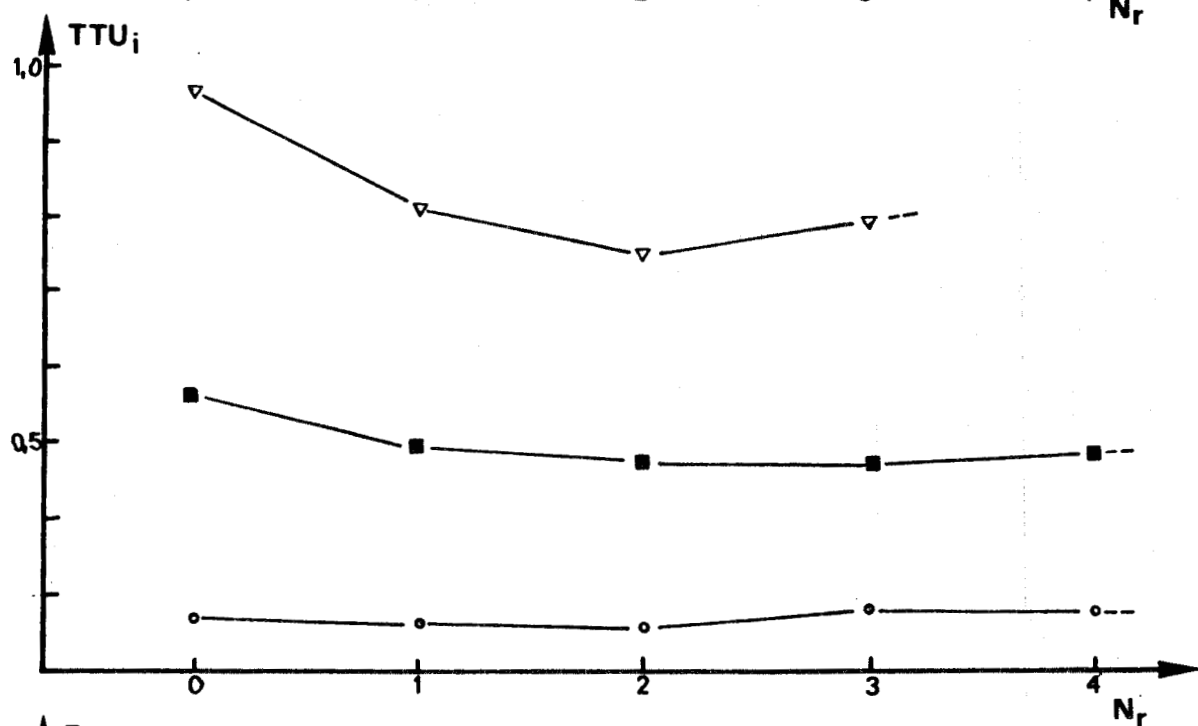
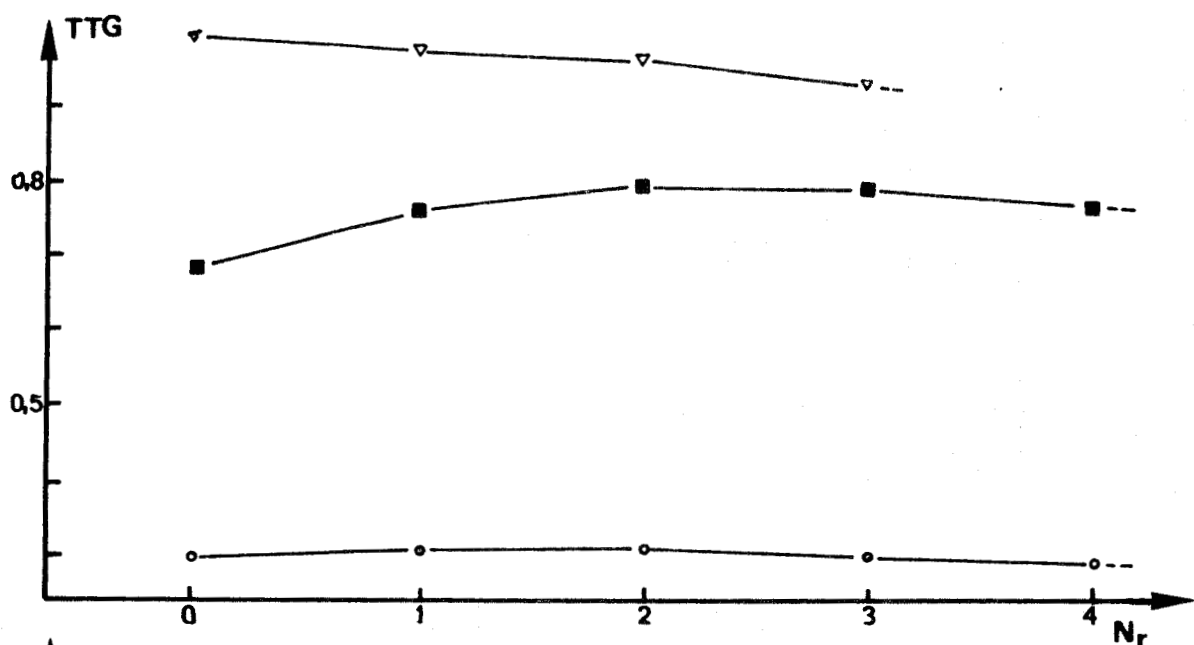


Fig. 27 : Evolution de TIG, de TTU_i et de R en fonction du nombre de recycles N_r .

Conditions expérimentales : $0,038 \text{ mmol Rh}$; $\text{PH}_2/\text{CO} = 25 \text{ bars}$ à 20°C ;
 $\text{H}_2/\text{CO} = 1/1$; $T = 80^\circ\text{C}$; $V(\text{C}_6\text{H}_6) = 10 \text{ cm}^3$; $V(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 5 \text{ cm}^3$;
 Temps de réaction : 16 heures

∇ P/Rh = 4 ; \blacksquare P/Rh = 10 ; \circ P/Rh = 20

Les courbes TTG, TTU et $R = f(P/Rh)$ (Fig. 28 et 29) indiquent que la sélectivité croît avec le rapport P/Rh, au détriment de l'activité. Pour obtenir, avec le complexe supporté, une sélectivité comparable à celle du catalyseur homogène homologue $RhCl(CO)(P\phi_2N\phi CH_3)_2$, un rapport P/Rh = 10 est nécessaire (tableau 10)

Tableau 10 : Hydroformylation de l'hexène-1. Comparaison des résultats par catalyse homogène et homogène supportée

Catalyseurs	RhCl(CO)L ₂ L : P ϕ_2 N ϕ CH ₃	(RAP ₁) Rh(CO)Cl		
		P/Rh = 4	P/Rh = 10	P/Rh = 20
TTG	98,8	97,5	79,3	31,5
TTU	87,6	81,2	60,8	25,8
$R = \frac{n}{b}$	2,2	1,7	2,3	2,7
% Heptanal	68,9	59,9	70,0	75,0
% Methyl-2 Hexanal	30,8	36,6	28,1	26,0
% Ethyl-2 Pentanal	0,3	5,5	-	-

Conditions expérimentales : 0,036 mmole Rh ; P H_2 /CO = 25 bars à 20°C ; H₂/CO = 1/1 ; T = 80°C ; V(C₆H₆) = 10 cm³ ; V(C₆H₁₀) = 5 cm³ ; temps de réaction : 16 heures.

Ce phénomène peut s'expliquer à partir du mécanisme réactionnel classique de Wilkinson et Coll. (57) :

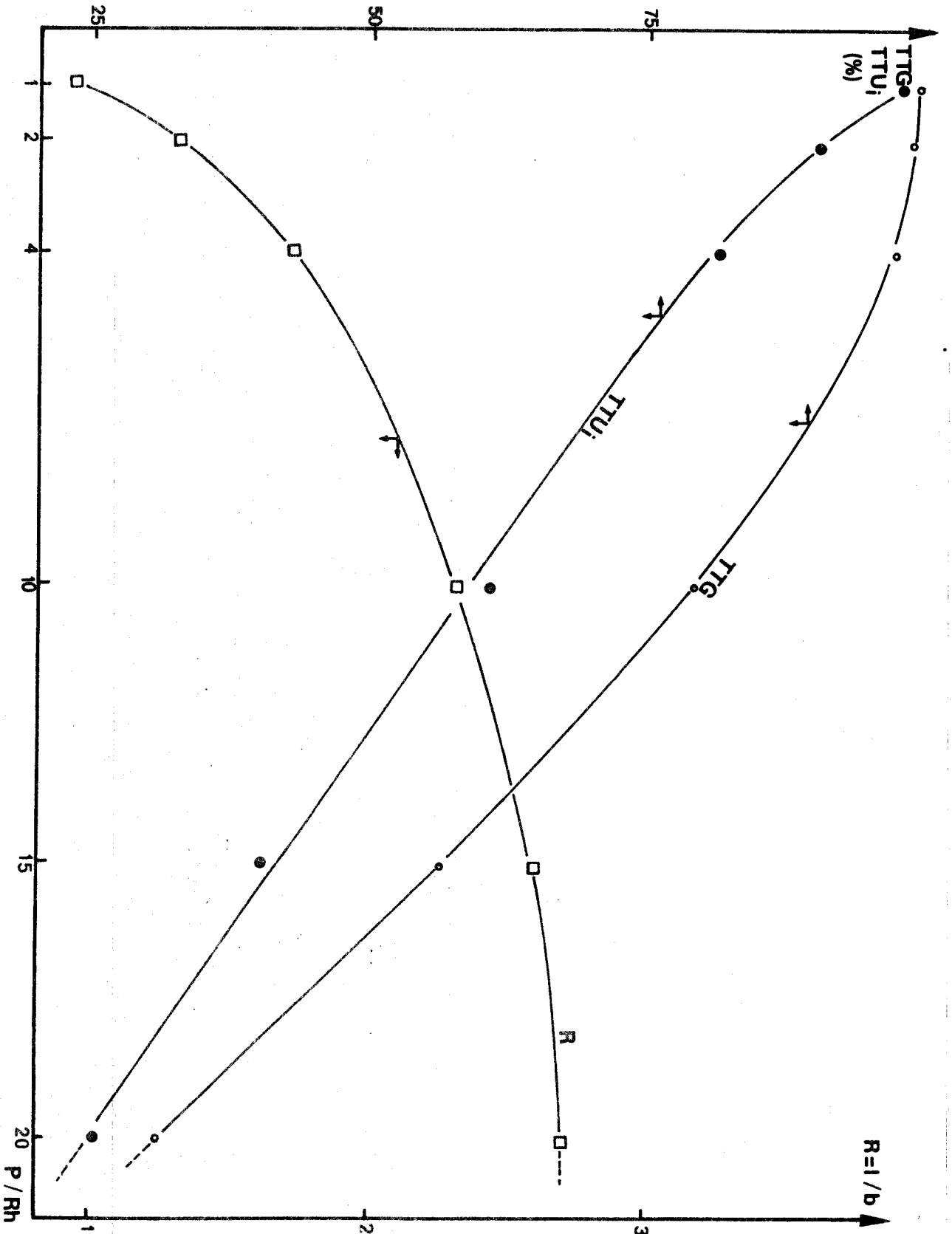


Fig. 26 : Evolution de TTG, de TTU et de $R=n/b$ en fonction du rapport molaire P/Rh

Conditions expérimentales : Les mêmes que celles de la Fig. 27

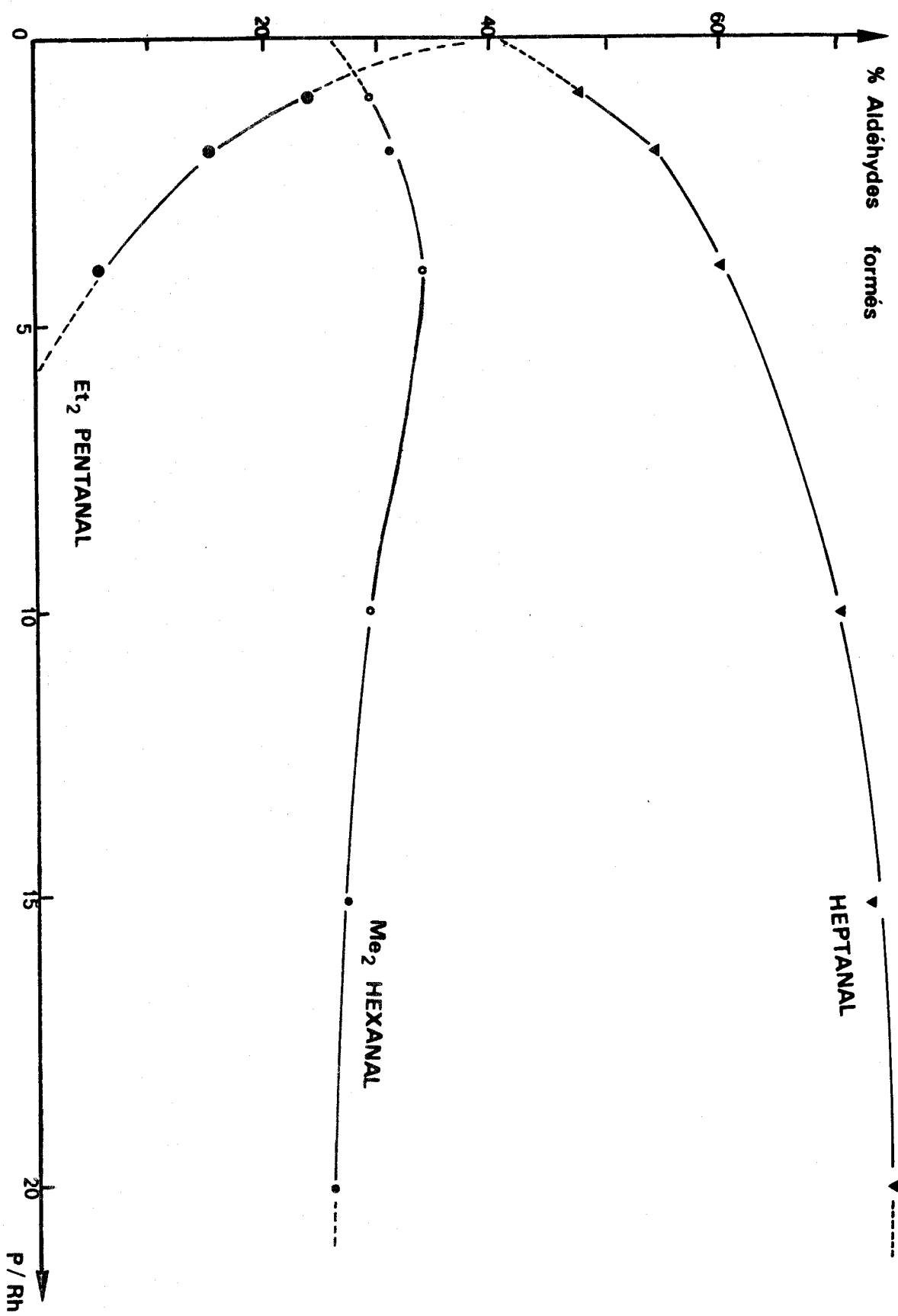
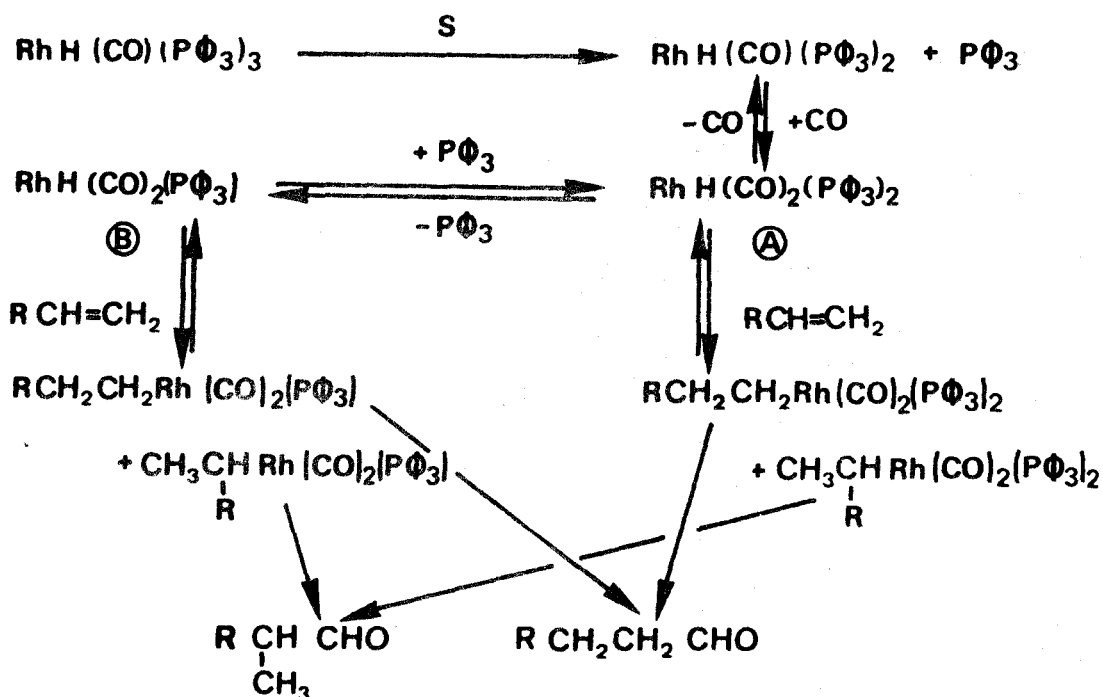


Fig. 29 : Evolution du pourcentage des différents aldéhydes formés en fonction du rapport molaire P/Rh

Conditions expérimentales : les mêmes que celles de la Fig. 27



En solution et sous atmosphère de CO, le complexe $\text{RhH(CO)(P}\phi_3)_3$ conduit à un équilibre entre les deux espèces A et B, qui peuvent, l'une comme l'autre, se coordonner à une molécule d'oléfine. L'attaque de l'oléfine sur l'hydruide de rhodium dépend de l'encombrement stérique des coordinats et de la répartition de la densité électronique sur la liaison "Rh-H" ; cette étape lente du cycle catalytique étant déterminante pour la sélectivité.

L'espèce A stériquement plus encombrée que B entraîne préférenciellement une addition terminale de l'oléfine. Par conséquent, tout facteur favorisant le déplacement de l'équilibre entre A et B dans le sens de la formation de A (une augmentation de la teneur en $\text{P}\phi_3$) accroît le rapport $R = \frac{n}{b}$.

3.3. Résultats spectroscopiques E.S.C.A. du catalyseur recyclé

Au cours de recyclages successifs, le complexe greffé $(\text{RAP}_1)\text{Rh(CO)Cl}$ de couleur initiale beige orangé devient gris. Il n'est donc pas étonnant de constater, en analyse E.S.C.A., la présence de rhodium métallique (tableau 11).

Tableau 11 : Comparaison des énergies de liaison des éléments des catalyseurs $RhCl(CO)L_2$ et $(RAP_1)Rh(CO)Cl$ ($P/Rh = 10$)

Composantes : coordinats : et catalyseurs	Cl_{2p}	N_{1s}	P_{2p}	$Rh_{3d5/2}$
Rh_0				307,1
$L = P\emptyset_2N\emptysetCH_3$		399,3	131,5	
$RhCl(CO)L_2$	198,3	399,4	132,0	308,5
RAP_1	200,1	399,0	132,7	
$(RAP_1)Rh(CO)Cl$ recyclé	(a) 200,2			(a) 308,1
$P/Rh=10$	(b) 198,5	399,0	133,9	(b) 307,1

Le pic de la composante $Rh_{3d5/2}$ à 307,1 eV (Fig. 30) indique bien la présence de Rh_0 ; celui à 308,1 eV prouvant qu'il y a du rhodium I. Une comparaison des intensités de ces pics montre que la quantité de rhodium métallique est loin d'être négligeable pour un catalyseur cinq fois recyclé.

La composante Cl_{2p} est déconvoluable en deux pics (Fig.31) dont l'un, $Cl_{2p}(a)$ à 200,2 eV, correspond au chlore du support, et l'autre moins intense, $Cl_{2p}(b)$ à 198,5 eV, au chlore du complexe rhodié (Fig. 31). La présence du pic $Cl_{2p}(b)$, allié au fait que l'espèce catalytique est, selon Wilkinson, $RhH(CO)_2(P\emptyset_3)_3$ en catalyse homogène, semble montrer qu'il y a, dans le catalyseur $(RAP_1)Rh(CO)Cl$ recyclé, des complexes rhodiés greffés qui n'ont pas réagi.

La composante P_{2p} (Fig. 32), difficilement déconvoluable, est indubitablement la résultante de deux pics, dont l'un à environ 132,7 eV prouve qu'il y a des aminophosphines greffées libres à la surface du support.

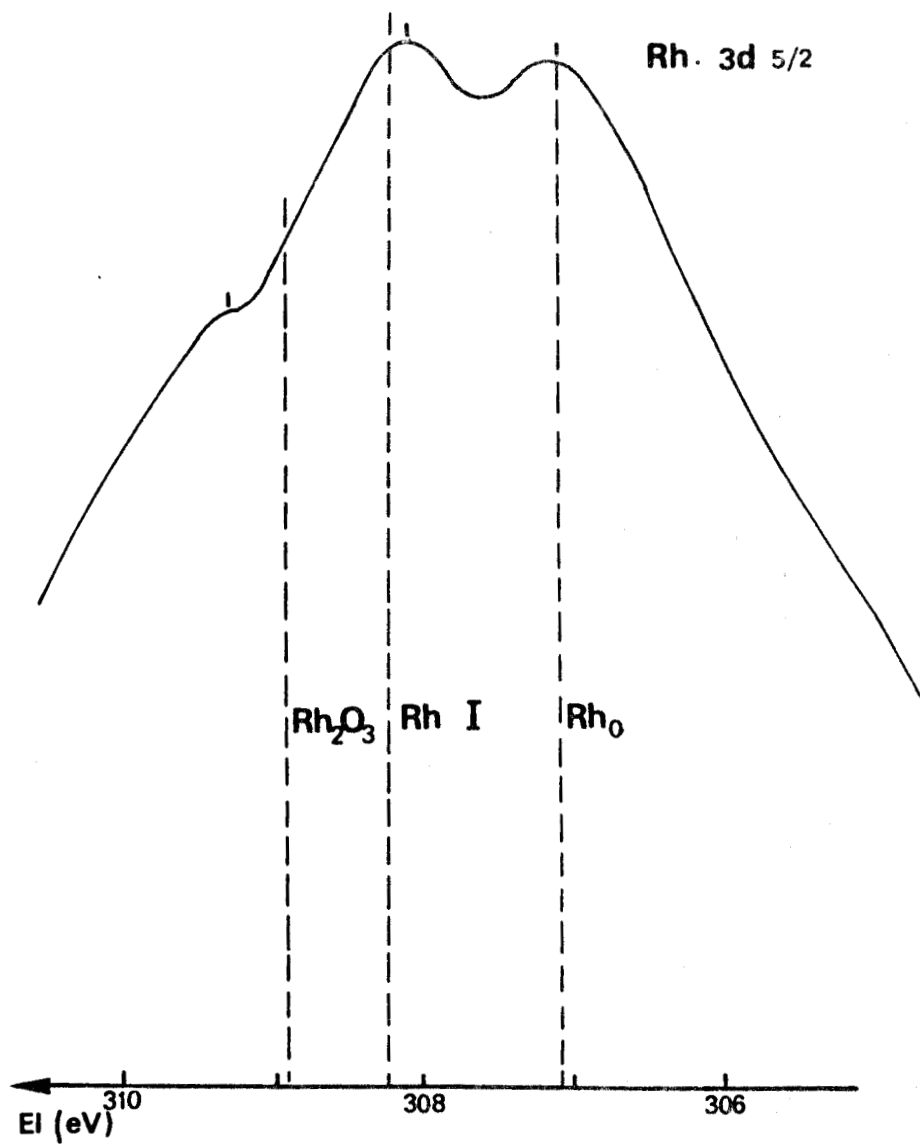


Fig. 30 : Composante Rh_{3d5/2} d'un catalyseur (RAP₁)RhCl(CO)₂ recyclé cinq fois (P/Rh = 10)

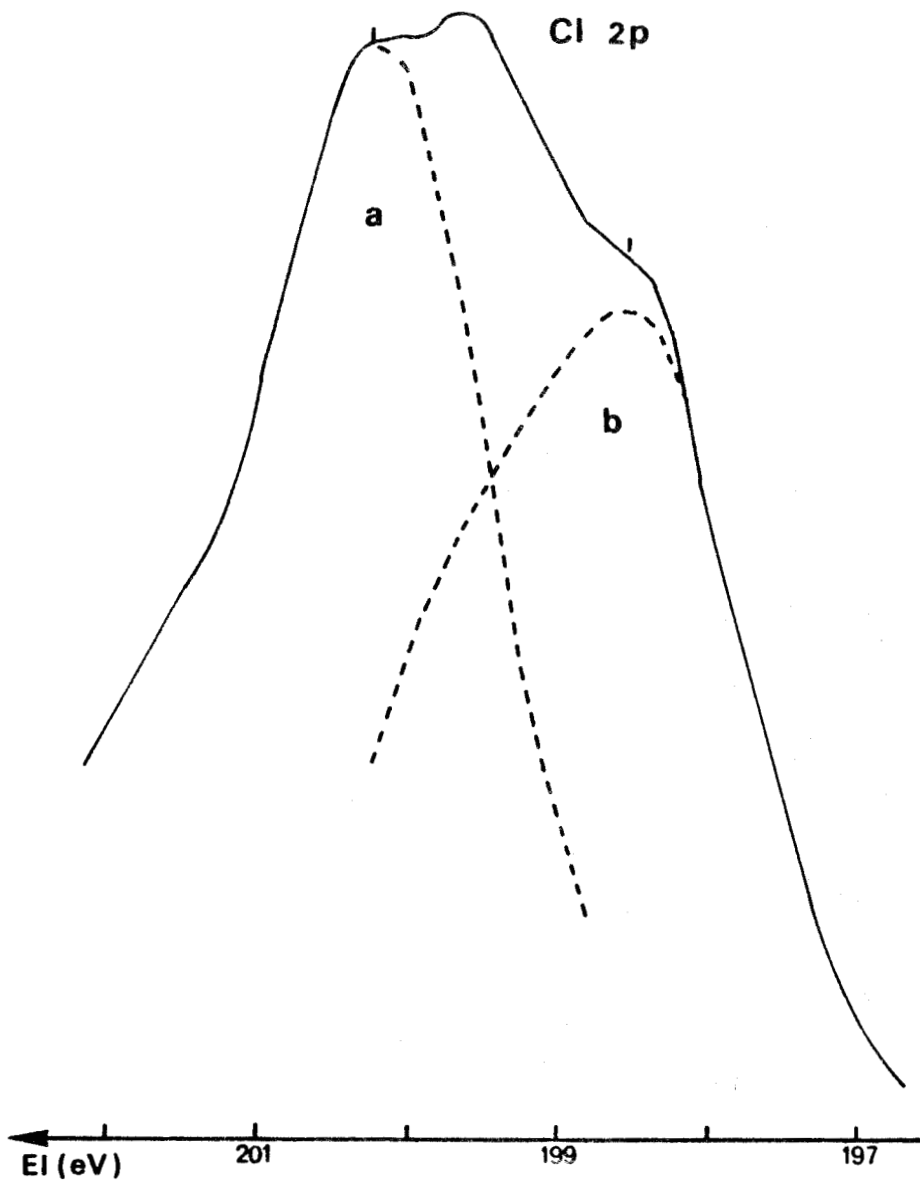


Fig. 31 : Composante Cl_{2p} d'un catalyseur (RAP₁)RhCl(CO)₂ recyclé cinq fois (P/Rh = 10)

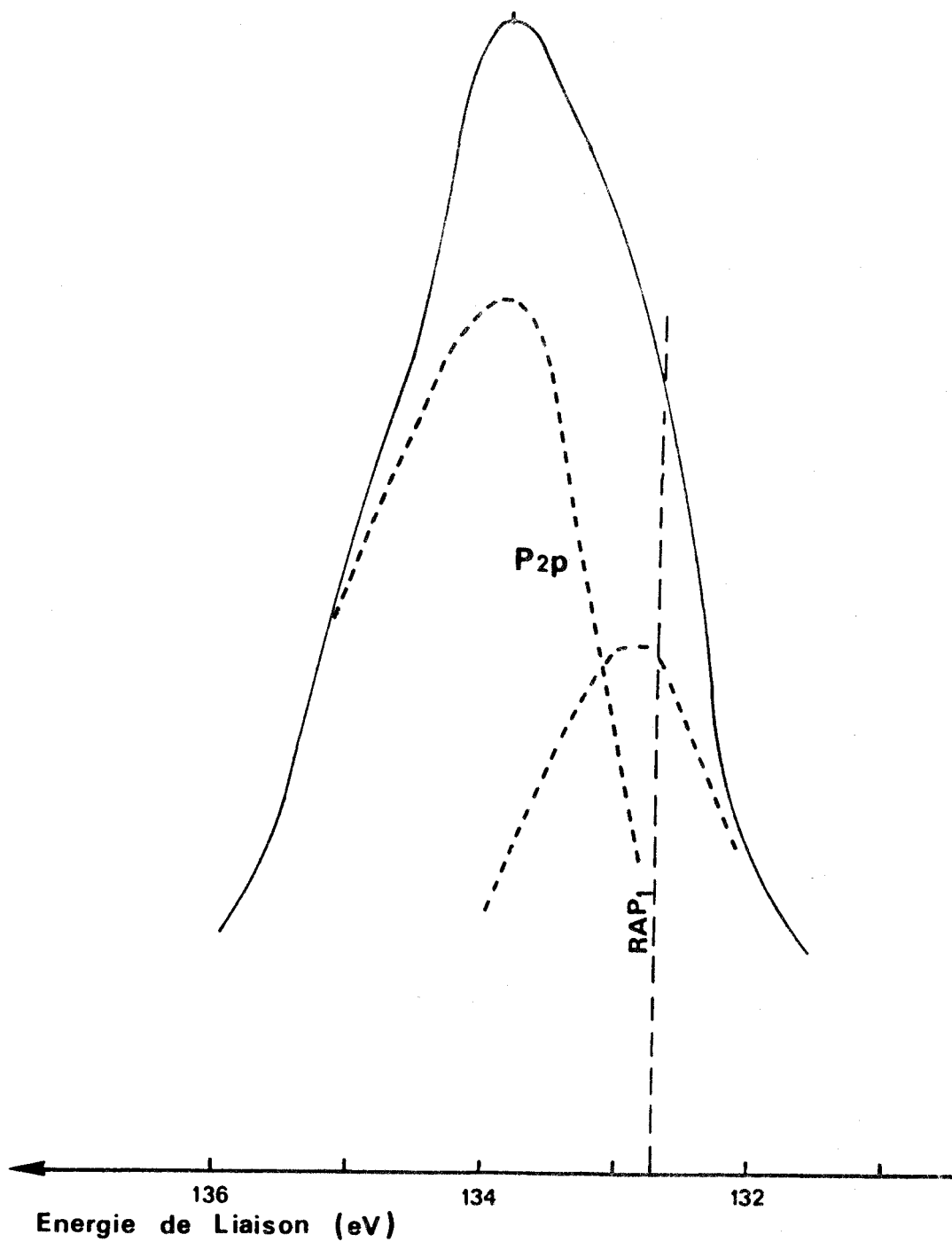
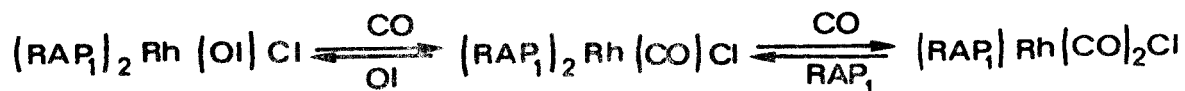


Fig. 32 : Spectre de la composante P_{2p} du catalyseur (RAP₁)Rh(CO)Cl recyclé cinq fois (P/Rh=10)



3.4. Discussion

Nous avons vu que l'action du monoxyde de carbone sur le catalyseur d'hydrogénation $(RAP_1)_2RhCl$ conduisait, à pression normale, à une substitution partielle des aminophosphines greffées par CO :



De ce fait, il est possible d'envisager que, si la pression de CO augmente, les réactions ci-dessus se poursuivent jusqu'à formation de complexe homogène carbonylé.

Le complexe $[RhCl(CO)_2]_2$ catalyse d'ailleurs l'hydroformylation de l'hexène-1, dans les mêmes conditions opératoires avec des taux de transformation et une sélectivité comparables à ceux obtenus avec le catalyseur supporté précité (TTG = 93%, TTU = 32%, $R = \frac{n}{b} = 2,2$).

Il semble donc que l'hydroformylation de l'hexène 1 soit catalysée par du complexe supporté, dont une partie est inactivée, par du complexe homogène et enfin par du rhodium monovalent dont la quantité augmente au cours des recyclages successifs.

Alors qu'il n'y avait pas formation de rhodium métallique lors de l'hydrogénation du cyclohexène catalysée par $(RAP_1)_2RhCl$ ($T=20^\circ C$, $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$), force est de constater que son homologue carbonylé $(RAP_1)_2Rh(CO)Cl$ catalyse l'hydroformylation de l'hexène-1 ($T = 80^\circ C$, $P_{H_2}/CO = 25 \text{ atm}$) tout en évoluant vers des entités rhodiées carbonylées solubles et du métal zérovalent. Il semble donc que seules la température et la pression soient responsable de ce fait.

4. BILAN

Le carbonyle chlororhodium I coordonné à la résine aminophosphinée RAP_1 catalyse donc en milieu benzénique l'hydroformylation de l'hexène-1.

La sélectivité croît lentement avec le rapport molaire P/Rh, alors que l'activité diminue rapidement. Une comparaison entre le catalyseur supporté et le complexe homogène homologue $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ (L : $\text{P}\phi_2\text{N}\phi\text{CH}_3$) montre qu'il faut un rapport P/Rh = 10 pour obtenir, en catalyse supportée, une sélectivité analogue à celle de $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$; mais, dans ces conditions, les activités sont plus faibles.

Quelle que soit la valeur de P/Rh il y a départ de métal du support sous forme de complexe carbonylé soluble et de métal zérovalent.

- VIII -

CONCLUSION

Le travail décrit dans ce mémoire avait pour but initial de synthétiser des complexes rhodiés supportés, catalyseurs d'hydrogénation ou d'hydroformylation des oléfines, et de déterminer la nature des espèces actives attenantes dans l'espoir que celles-ci ne seraient pas exclusivement composées de rhodium métallique.

En milieu apolaire, sous pression normale de H_2 , les systèmes rhodium I silice diphosphinée (DPSi)RhCl, formés à $20^\circ C$ par action du tétrakiséthylène dichlorodirhodium sur une diphosphine greffée sur silice poreuse, se révèlent être des catalyseurs d'hydrogénation des oléfines, à la fois actifs et aisément recyclables. L'analyse E.S.C.A. des échantillons recyclés les plus performants ($P/Rh = 2$) permet d'affirmer que la plus grande partie de l'entité active se compose de rhodium monovalent ; la présence de légères traces de rhodium métallique étant cependant décelable.

Ce résultat encourageant allié au fait que les coordinats "aminophosphine" rendent relativement stables les complexes rhodiés homogènes actifs, nous a incités à synthétiser de tels coordinats liés chimiquement à de la silice poreuse. L'action du complexe de Cramer sur de la N méthyl N diphénylphosphine aniline greffée sur silice nous a ainsi conduits à des systèmes $(SiAP_1)RhCl$. Ceux-ci sont malheureusement de composition variable, et de ce fait difficilement reproductibles sur le plan synthétique. Quelle que soit la valeur P/Rh , nous avons de plus constaté que leurs activités étaient nettement inférieures à celles des systèmes (DPSi) RhCl, et, que l'apparition relativement importante de rhodium métallique ne pou-

vait être évitée.

En revanche, la synthèse et l'emploi de complexes aminophosphinés rhodiés supportés sur résine polymère se sont révélés être beaucoup plus aisés, puisque les systèmes (RAP₁)RhCl, catalyseurs d'hydrogénation du cyclohexène en milieu apolaire, ne sont constitués, avant ou après recyclage, que par des espèces au degré d'oxydation I (P/Rh \geq 4,5). Quoique facilement recyclables, ils présentent néanmoins une trop faible activité pour espérer avoir un quelconque débouché.

:	Support	:	DPSi	:	SiAP ₁	:	RAP ₁	:
:		:	P/Rh=2	:	P/Rh=3	:	P/Rh=5	:
:	V ₀ mole Ol/mole Rh/h	:		:		:		:
:	Ol = cyclohexène	:	2300	:	720	:	50	:
:		:		:		:		:

Cependant malgré les résultats peu encourageants précédemment obtenus, nous avons testé le complexe homologue carbonylé supporté pour la réaction d'hydroformylation. Une fois formé par action de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, sur la résine "RAP₁" en suspension dans le benzène, celui-ci catalyse l'hydroformylation de l'hexène 1 sous des conditions opératoires relativement "douces" (PH₂/CO = 25 bars ; T = 80°C). L'activité et la sélectivité R dépendent du rapport molaire P/Rh ; cette dernière croît avec ce rapport, à l'inverse de l'activité. La présence de rhodium métallique en quantité importante est cependant toujours décelée. Il s'ensuit que ces systèmes ne présentent qu'un intérêt très limité, contrairement à ce qu'on était en droit d'espérer.

L'introduction d'un agent complexant "aminophosphine" greffé sur support minéral ou organique dans un complexe rhodié ne semble donc pas bénéfique pour les catalyses d'hydrogénation (activités faibles) et d'hydroformylation (dépôt de rhodium métallique).

Dans le cadre de cette thèse, seul le complexe rhodié diphosphiné supporté s'est donc avéré présenter des propriétés catalytiques intéressantes dans le domaine de la réduction des oléfines.

- IX -

PARTIE EXPERIMENTALE

1. METHODES D'ANALYSES

1.1. Chromatographie en phase gazeuse

Toutes les analyses des catalysats ont été effectuées sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse GIRDEL, type 75 CS, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La teneur des différents produits est donnée directement par un calculateur intégrateur LTT, type ICAP 10.

La colonne utilisée est une colonne capillaire garnie de squalane dont les caractéristiques sont les suivantes :

Longueur : 50 mètres

Diamètre intérieur : 0,5 millimètre

Température d'utilisation : de 20 à 80°C (hydrogéné-
nation)

70°C (hydroformylation)

Débit d'azote dans la colonne : 2,5 cm³/mn

Diviseur d'entrée : 100

Etalon interne : benzène (hydroformylation)

1.2. Spectroscopie E.S.C.A

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un appareil A.E.I. de type 200 B. Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé avec la radiation K_{α} du magnésium sous une puissance de 300 W et un vide de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr. Afin d'établir un bon con-

tact électrique permettant de rendre l'effet de charge faible et reproductible, nous avons pressé les catalyseurs, préalablement réduits en poudre, sous atmosphère inerte, sur une feuille d'in-
duin fixée sur la sonde porte-échantillon.

Les composés à analyser sont déposés sous atmosphère d'azote sec, puis transférés dans le spectrophotomètre par l'intermédiaire d'une boîte à gants, afin d'éviter toute oxydation. Dans ces conditions aucune évolution en fonction du temps (indice d'une décomposition) n'a été observée à la température ambiante.

Dans le cas des catalyseurs supportés, il a été nécessaire d'accumuler l'enregistrement des spectres de l'ordre de quatre à six fois pour avoir un signal acceptable des raies P_{2p} , Rh_{3d} , Cl_{2p} et N_{1s} .

Le pic 1 s du carbone, à 285 eV est pris comme énergie E_1 de référence. Les énergies de liaison ont été calculées d'après les maxima apparents repérés sur les spectres.

2. LES CATALYSEURS HOMOGENES

2.1. Synthèse de $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$

Dans un réacteur de 250 cm³ purgé sous N₂, on introduit 2g de RhCl₃, 3 H₂O, 8 cm³ d'eau distillée et 90 cm³ de méthanol dégazé, puis saturé d'azote. Après homogénéisation, la solution devient rouge.

Après arrêt de l'agitation, de l'éthylène est mis à buller, pendant 20 heures, par l'intermédiaire d'un tube capillaire en verre.

Les cristaux rouges qui apparaissent, sont récupérés par filtration et finalement séchés sous courant d'éthylène.

Le tétraéthylène μ, μ' dichlorodirhodium ainsi synthétisé est stocké sous N₂ au réfrigérateur.

Rendement : 77% (1,95g)

2.2. Synthèse de $[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})_2]_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$

Dans un tube de Schlenk sont introduits 38 mg de complexe de Cramer $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (soit 0,2 mmol Rh). Sous atmosphère inerte, on injecte une solution benzénique de 164,8 mg de diphénylphosphino-1,3 propane (soit 0,4 mmol). Ce mélange est agité une nuit sous C_2H_4 .

Après concentration de la solution, le solide orangé obtenu est lavé avec de l'éthanol anhydre, puis de l'éther éthylique. Il est finalement séché sous vide.

Rendement : 62% (172 mg)

2.3. Synthèse de $(\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$

Le mode opératoire de cette synthèse est identique à celui décrit pour $[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})_2]_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$.

Rendement : 56%

2.4. Synthèse de $(\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$

A 194,5 mg de $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (soit 0,5 mmol) dissous dans 5 cm³ de benzène anhydre, on ajoute, sous N_2 , 592 mg d'aminophosphine $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (soit 2,0 mmol) dissous dans 5 cm³ de benzène.

Il se produit un dégagement de CO. La réaction est terminée au bout d'une heure. Après avoir concentré la solution de moitié, le complexe est précipité par addition d'éther de pétrole. Après décantation, lavage avec de l'éthanol, et séchage sous vide, un complexe jaune, stable à l'air, est obtenu.

Rendement : 80% (392 mg)

3. LES SUPPORTS DE CATALYSEURS

3.1. Préparation de la silice chlorométhylée : SiCl

Dans un réacteur de 250cm^3 , une solution composée de 10cm^3 de chlorométhyldiméthylchlorosilane et de 100cm^3 de toluène, est ajoutée sous N_2 à 50g de silice (Rhône Poulenc PBS 300, d'aire spécifique égale à $230\text{m}^2/\text{g}$, finement broyée et préalablement dégazée 2 heures à 110°C).

Après avoir été portée 20 heures à reflux, la silice chlorée obtenue est refroidie, filtrée, lavée ($4 \times 50\text{cm}^3\text{C}_6\text{H}_6$), et finalement séchée sous vide.

L'oxydation des carbones greffés à la surface de la silice chlorométhylée, précédemment préparée, est effectuée par une solution acide de bichromate de potassium. L'excès de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilisé est ensuite dosé par colorimétrie. Il est ainsi possible de déterminer indirectement la teneur en halogène de cette silice chlorée (59).

Celle-ci n'est jamais supérieure à $1,2\text{mmol Cl/g}$ ($3,24$ molécules de Cl par 100Å^2 de silice).

3.2. Préparation de la diphosphine supportée sur silice : DPSi

Une solution de chlorodiphénylphosphine ($16,5\text{g P}\phi_2\text{Cl}$; 40cm^3 THF) est ajoutée goutte à goutte sous atmosphère inerte, à une suspension de $5,8\text{g}$ de potassium ($0,15\text{mole}$) dans 150cm^3 de THF porté à 50°C . La solution devient rouge foncé au fur et à mesure que le potassium disparaît.

Après une heure d'agitation à 110°C , une solution d'épichlorhydrine ($2,95\text{cm}^3$) dans le THF (20cm^3) est alors additionnée lentement à la solution précédante, préalablement refroidie à 10°C . Le milieu réactionnel devient blanchâtre. Il est maintenu agité une heure à 25°C .

20g de silice chlorométhylée ($1,2\text{mmol Cl/g}$) et 100cm^3 de THF sont finalement ajoutés à cette solution. L'agitation est maintenue 20 heures à 20°C .

Après concentration de la solution jusqu'à atteindre un volume de 50 cm^3 , on verse 150 cm^3 de méthanol anhydre. Après filtration, la poudre blanchâtre obtenue est lavée 4 fois avec 30 cm^3 de méthanol et 4 fois avec 30 cm^3 d'éther de pétrole. Un séchage sous vide termine la préparation du support diphosphiné.

La teneur en phosphine est déterminée en traitant le support supporté par de l'iode ; l'excès d'halogène est ensuite dosé volumétriquement par une solution benzénique de triphénylphosphine de titre connu.

La teneur en phosphore de la silice diphosphinée DPSi obtenue n'excède pas 1% ($0,32 \text{ mmol P/g}$).

3.3. Préparation des aminophosphines supportées sur une résine de polystyrène (RAP_x)

La résine de Merrifield (200-400 Mesh), commercialisée par Fluka, réticulée par 2% de divinylbenzène, a une teneur en chlore égale à $2,8 \text{ mmol Cl/g}$.

A 3 g de résine ($10,5 \text{ mmol Cl}$) sont ajoutés successivement :

- 75 cm^3 d'éthanol dégazé
- $1,8 \text{ g}$ de soude (45 mmol)
- $7,2 \text{ g}$ de sulfate de paraméthylaminophénol (21 mmol)
- 30 cm^3 d'eau longuement dégazée

L'ensemble est porté à reflux pendant 24 heures. Le polymère aminé obtenu est alors filtré, lavé avec 100 cm^3 d'eau, puis 100 cm^3 d'éthanol ; l'opération étant répétée 3 fois. Il est enfin lavé avec du benzène anhydre avant d'être séché sous vide.

La teneur en azote de l'amine secondaire ainsi greffée est déterminée par un dosage potentiométrique mené comme suit : la base supportée est traitée par de l'acide perchlorique, dont l'excès est dosé par une solution acétique d'hydrogénéophtalate (60).

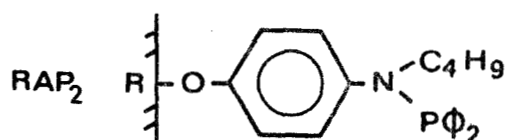
Teneur moyenne en azote : 1,3 mmol N/g

3,2g de polymère aminé récupéré sont alors mis en suspension dans 90 cm³ de toluène anhydre préalablement dégazé, auquel on ajoute 1,5 g de triéthylamine (15 mmol). A 0°C, 2,85g de chlorodiphénylphosphine (12,8 mmol) en solution dans 40 cm³ de toluène sont ajoutés goutte à goutte à la suspension de polymère.

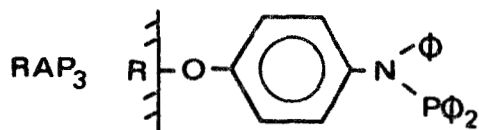
L'ensemble, laissé 3 jours sous agitation, à 20°C, est ensuite filtré, puis lavé avec 80 cm³ d'éthanol et 80 cm³ d'eau (x3). Avant séchage de l'aminophosphine supportée, un ultime lavage au benzène (50 cm³) est effectué.

Teneur en phosphine : de 0,7 à 0,9 mmol P/g

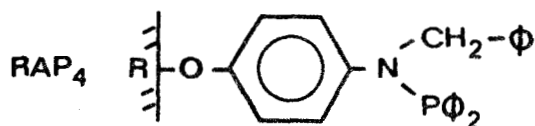
Les 3 autres aminophosphines supportés sont préparées de la même façon.



Teneur en phosphore : 0,6 mmol P/g



Teneur en phosphore : 0,55 mmol P/g



Teneur en phosphore : 0,5 mmol P/g

Les fournisseurs en paraméthylaminophénol, n butyl paraaminophénol, 4 anilinophénol et parabenzylaminophénol ont été les société EASTMAN, I.C.N., MERCK et EASTMAN.

3.4. Préparation de la N méthyl N diphenylphosphine aniline greffée sur silice chlorométhylée:SiAP₁

La préparation de la silice aminophosphinée s'effectue suivant un mode opératoire en tout point identique à celui

de la résine aminophosphinée. La teneur en phosphine obtenue n'excède pas 0,32 mmol P/g.

4. LES CATALYSEURS SUPPORTES

Les complexes rhodiés supportés sont obtenus par addition sur du coordinat supporté, en suspension dans C_6H_6 ou C_6H_{12} , de tétrakiséthylènedichlorodirhodium (catalyseurs d'hydrogénation) ou de tétracarbonyldichlorodirhodium (catalyseurs d'hydroformylation).

Le temps de contact nécessaire (12 à 72h) entre le complexe rhodié et le support, dépend de la nature du support et du rapport molaire P/Rh.

4.1. Préparation des catalyseurs d'hydrogénation

Les conditions opératoires de la synthèse de ces catalyseurs sont résumées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Préparation des catalyseurs supportés d'hydrogénation

Caractéristiques	Catalyseurs		
	(DPSi) RhCl ₂	(SiAP ₁) RhCl ₂	(RAP ₁) RhCl ₂
Support	DPSi 0,3 mmol P/g	SiAP ₁ 0,3 mmol P/g	RAP ₁ 0,7 mmol P/g
Masse de support (g)	0,1330	0,5000	0,3559
Masse de complexe de Cramer en (mg)	3,9 (0,02mmol Rh)	9,7 (0,05mmolRh)	9,7 (0,05mmolRh)
Rapport molaire P/Rh	2	3	5
V (solvant) (cm ³)	30	30	30
Temps de réaction (h)	12 à 15	30	72

Le solvant est le cyclohexane si le catalyseur est préparé in situ dans le réacteur d'hydrogénation.

4.2. Préparation du catalyseur d'hydroformylation (RAP₁)Rh(CO)Cl

Les conditions opératoires de la synthèse de ce catalyseur sont les suivantes :

- 0,7118 g de support RAP₁ (0,7 mmol P/g)
- 10,0 mg $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,05 mmol Rh) P/Rh=10
- $V(\text{C}_6\text{H}_6) = 20 \text{ cm}^3$
- Temps de réaction : 48 heures

5. MISE EN MARCHE DES REACTIONS

5.1. Hydrogénation du cyclohexène sur (RAP₁)RhCl (0,05 mmol Rh ; P/Rh = 5)

Dans le réacteur d'hydrogénation, 30 cm³ d'une solution cyclohexanique de complexe de Cramer orangée (9,7 mg $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, soit 0,05 mmol Rh) sont ajoutés goutte à goutte, sous atmosphère inerte, à 375,0 mg de résine aminophosphinée RAP₁ (soit 0,25 mmol P), initialement placés sous azote.

La suspension de résine est ensuite agitée 72 heures à 20°C, jusqu'à ce que, après décantation, la solution surnageante soit incolore (absence de complexe homogène en solution).

Après différentes purges (N₂/vide/H₂) l'agitation est remise 15 mn, avant que 1 cm³ de cyclohexène (10⁻³ mole), ne soit injecté à la seringue.

Remarque : Si le catalyseur n'est pas synthétisé in situ dans le réacteur d'hydrogénation, 366,7 mg de complexe supporté (RAP₁)RhCl (P/Rh = 5), préalablement préparé, sont utilisés, ainsi que 30 cm³ de cyclohexane.

5.2. Hydroformylation de l'hexène 1 sur (RAP₁)Rh(CO)Cl (0,038 mmol Rh ; P/Rh = 10)

Sous atmosphère inerte 550,0 mg du catalyseur supporté

sont introduits dans le réacteur à l'aide d'une tulipe, ainsi que 10 cm³ de benzène et 5 cm³ d'hexène 1 fraîchement distillés.

Après fermeture du bouchon de charge, le mélange CO/H₂ = 1/1 est introduit lentement jusqu'à ce que la pression atteigne 25 bars. L'agitation est mise en route dès que la température réactionnelle de 80°C est atteinte ; la pression totale est alors égale à 30 bars.

Après un temps de réaction de 16 heures, l'agitation et le chauffage sont arrêtés, puis une fois la purge de l'autoclave effectuée, on procède à la récupération de son contenu. La phase liquide est finalement analysée par C.P.V. afin d'en connaître sa composition.

- X -

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. Halpern
Adv. Catalysis, 11, 301, (1959)
- 2 - J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinsin
J. Chem. Soc., (A), 1971, (1966)
- 3 - F.H. Jardine, J.A. Osborn et G. Wilkinson
J. Chem. Soc., (A), 1574, (1967)
- 4 - J.P. Candlin et A.R. Oldham
Discuss. Faraday Soc., 46,60, (1968)
- 5 - S. Montelatici, A. Van Der Ent, J.A. Osborn et G. Wilkinson
J. Chem. Soc., (A), 1054, (1968)
- 6 - J. Halpern et C.S. Wong
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 629, (1973)
- 7 - C.A. Tolman, P.Z. Meakin, D.L. Lindner et J.P. Jesson
J. Amer. Chem. Soc., 93, 2762, (1974)
- 8 - Y. Demortier et I. Aguirre
Bull. Soc. Chim. Fr., 1614, (1974)
- 9 - C. Rousseau, M. Evrard et F. Petit
J. Mol. Catalysis, 3, 309, (1977/78)
- 10 - R.H. Grubbs et L.C. Kroll
J. Amer. Chem. Soc., 93, 3062, (1971)
- 11 - J.P. Collman, L.S. Hegedus, M.P. Cooke, J.R. Norton, G. Dolcetti
et D.N. Marquardt
J. Amer. Chem. Soc., 94, 1789, (1972)
- 12 - M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny et J. Hetfleje
Tetrahedron Letters, 50, 4787, (1971)
- 13 - R.H. Grubbs, L.C. Kroll et E.M. Sweet
J. Macromol. Sci.-Chem., A 7 (5), 1063, (1973)
- 14 - K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. Mc Kenzie, R.C. Pitkethly
et P.J. Robinson
J. organomet. Chem., 87, 203, (1975)

- 15 - K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, T.E. Lester, S. Mc Kenzie
R.C. Pitkethly et P.J. Robinson
J. organomet. Chem., 107, 393, (1976)
- 16 - N. Kohler et F. Dawans
Rev. Inst. Fr. Pét., 1, 105, (1972)
- 17 - G. Bernard, Y. Chauvin et D. Commereuc
Bull. Soc. Chim. Fr., 1168, (1976)
- 18 - C.U. Pittman, L.R. Smith, R.M. Hanes
J. Amer. Chem. Soc., 97, 1742, (1975)
- 19 - K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pitkethly et
P.J. Robinson,
J. organomet. Chem., 87, 189, (1975)
- 20 - K.G. Allum, R.D. Hancock, S. Mc Kenzie et R.C. Pitkethly
Proc. 5 th Int. Congress on Catalysis, Amsterdam, 30-477, (1972)
- 21 - D. Commereuc et G. Martino
Rev. Inst. Fr. Pét., 30, 89, (1975)
- 22 - J. Conan, M. Bartholin et A. Guyot
J. Mol. Catalysis, 1, 375, (1975/76)
- 23 - Naotake Takaishi, Hirosuke Imai, C.A. Bertelo et J.K. Stille
J. Amer. Chem. Soc., 98, 5400, (1976)
T. Masuda et J.K. Stille,
J. Amer. Chem. Soc., 100, 268, (1978)
- 24 - Z.C. Brzezinski, W.R. Cullen et G. Strukul
Can. J. Chem., 58 (7), 750, (1980)
- 25 - M. Bartholin, J. Conan et A. Guyot
J. Mol. Catalysis, 2, 307, (1977)
- 26 - A. Guyot, CH. Graillat et M. Bartholin
J. Mol. Catalysis, 3, 39, (1977/78)
- 27 - J. Manassen et Y. Dror,
J. Mol. Catalysis, 3, 227, (1977/78)
- 28 - J.M. Brown et H. Molinari,
Tetrahedron Letters, 31, 2933, (1979)
- 29 - F. Pinna, M. Bonivento et G. Strukul, M. Graziani, F. Ornia et
N. Palladino
J. Mol. Catalysis, 1, 309, (1975/76)

- 30 - R.H. Grubbs et E.M. Sweet
J. Mol. Catalysis, 3, 259, (1977/78)
- 31 - G. Strukul, P. d'Olimpio, M. Bonivento, F. Pinna et M. Graziani
J. Mol. catalysis, 2, 179, (1977)
- 32 - K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pitkethly et P.J. Robinson
J. catalysis, 43, 331, (1976)
- 33 - M. Bartholin, CH. Graillat, A. Guyot, G. Coudurier, J. Bandiera et C. Naccache
J. Mol. Catalysis, 3, 17, (1977/78)
- 34 - R. Stern, Y. Chevallier et L. Sajus
C.R. Acad. Sci. Paris, 264, 1740, (1967)
- 35 - Y. Chevallier, R. Stern et L. Sajus
Tetrahedron Letters, 15, 1197, (1969)
- 36 - R. Cramer,
Inorg. Chem., 722, (1962)
- 37 - Y. Chevallier
Thèse Ing. Doc. Paris, 44, (1970)
- 38 - A. Mortreux, J.C Delgrange, M. Blanchard et B. Lubochinsky
J. Mol. Catalysis, 2, 73, (1977)
- 39 - M.I. Tkatkenko
C.R. Acad. Sci. Paris, 282, C 229, (1976)
- 40 - J.S. Brinen et A. Melera
J. Phys. Chem., 76, 2525, (1972)
- 41 - J.P Contour, G. Mouvier, M. Hoogewys et C. Leclere
J. Catalysis, 48, 217, (1977)
- 42 - V.I. Nefedov et al.
Russ. J. Inorg. Chem., 18 (3), 444, (1973)
- 43 - J.P. Wauquier et J.C. Jungers
Bull. Soc. Chim. Fr., 1280, (1957)
- 44 - J. Halpern, D.P. Riley, A.S.C. Chan et J.J. Pluth
J. Amer. Chem. Soc., 99, 8055, (1977)
- 45 - Y. Chauvin, D. Commereuc et R. Stern
J. organomet. chem., 146, 311, (1978)

- 46 - J. Grimblot et J.P. Bonnelle, A. Mortreux et F. Petit
Inorg. Chem. acta, 34, 29, (1979)
- 47 - J.A. Osborn, G. Wilkinson et J.F. Young
Chem. Comm., 17, (1965)
- 48 - C.K. Brown et G. Wilkinson
J. Chem. Soc., (A), 2753, (1970)
- 49 - C.U. Pittman, R.M. Hanes
J. Amer. Chem. Soc., 98, 5402, (1976)
- 50 - C.U. Pittman, A. Hirao, C. Jones, R. M. Hanes et Quock Ng
Ann. New-York Acad. Sci., 15, (1979)
- 51 - K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pitkethly et
P.J. Robinson
J. Catalysis, 43, 322, (1976)
- 52 - H. Arai, T. Kanedo et T. Kunuki
Chem. Letters, 265, (1975)
- 53 - H. Arai
J. Catalysis, 51, 135, (1978)
- 54 - M.O. Farrell et C.H. Van Dyke, L.J. Boucher, S.J. Metlin
J. organomet. Chem., 172, 367, (1979)
- 55 - A.R. Sanger et L.R. Schallig
J. Mol. Catalysis, 3, 101, (1977/78)
- 56 - S.J. Fritschel, J.J.H. Ackerman, T. Keyser et J.K. Stille
J. Org. Chem., 44, 3152, (1979)
- 57 - D. Evans, J.A. Osborn et G. Wilkinson
J. chem. Soc., (A), 3133, (1968)
- 58 - J. Grimblot et J.P. Bonnelle, C. Vaccher, A. Mortreux et F. Petit,
G. Peiffer
J. Mol. Catalysis, 3, 357, (1980)
- 59 - J.S. Amanta
J. Lipid. Res., 5, 270, (1964)
- 60 - J. Kucharsky et L. Safarik
Titrations in non aqueous solvents, Elsevier Publishing Company,
Amsterdam, 171, (1965)