

Journal of Organometallic Chemistry, 154 (1978) 159–168
 ©Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

HYDROGENATION HOMOGENE CATALYSEE PAR LES COMPOSES DE COORDINATION DES PLATINOIDES

I. PROPRIETES CATALYTIQUES DE DERIVES ORGANOMETALLIQUES DE L'IRIDIUM

W. DE AQUINO,

Instituto Militar de Engenharia, Praça Gal. Tiburcio S/N^o, Seção de Química S/5, Urca ZC 82, 20000 Rio de Janeiro, R.J. (Brasil)

R. BONNAIRE* et C. POTVIN*

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Cinétique Chimique, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 15 septembre 1977)

Summary

The definition is stated for a catalytic test working at constant total pressure. The hydrogenation of 1-hexene has been studied with organoiridium compounds as catalysts. Of the derivatives $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PR}_3]$, the compound with $\text{PR}_3 =$ tricyclohexylphosphine (PCy_3) has shown an activity and a selectivity superior to those of previously known catalysts.

Two kinetic domains are found according to the temperature. Above -10°C , the reaction is first order in hydrogen, one-third order in catalyst and zero order in 1-hexane. Below -10°C it is first order in hydrogen, one-half order in catalyst and one-third order in 1-hexane.

The optimum ratio PCy_3/Ir is 1 instead of 2, the value commonly found for other phosphine ligands.

Other interesting catalysts containing acetato ligands are described.

Résumé

Les conditions d'utilisation du test catalytique à pression constants ayant été précisées, l'hydrogénation de l'hexène-1, catalysée par des complexes organométalliques de l'iridium, est étudiée. Parmi les dérivés $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PR}_3]$, le composé $\text{PR}_3 =$ tricyclohexylphosphine présente une activité et une sélectivité supérieures à celles des catalyseurs connus.

Deux domaines cinétiques en fonction de la température sont mis en évidence. Au dessus de -10°C la réaction est du premier ordre par rapport à la pression

d'hydrogène, d'ordre 1/3 en catalyseur et d'ordre zéro en hexène-1. Au dessous de -10°C , elle est du premier ordre par rapport à la pression d'hydrogène, d'ordre 1/2 en catalyseur et 1/3 en hexène-1.

Le rapport optimum PCy_3/Ir est de un au lieu de deux, valeur communément admise dans le cas des autres ligands phosphine. D'autres catalyseurs actifs comportant des ligands acétato sont décrits.

Introduction

Dans le domaine de la catalyse homogène une part importante est consacrée aux réactions d'hydrogénation faisant appel à des dérivés des platinoïdes. A la suite des travaux de Halpern [1] et de Wilkinson [2-5], de nombreuses recherches [6] ont été consacrées à ce sujet. Quelques études détaillées ont été effectuées dans le cas de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (catalyseur de Wilkinson), le mécanisme réactionnel est maintenant bien établi [7,8] et l'influence du solvant sur la réaction concurrente d'isomérisation a été démontrés [9,10]. Des résultats cinétiques ont également été obtenus dans le cas d'autres complexes rhodium-phosphine (par exemple $[\text{RhH}(\text{PR}_3)_4]$) [11,12].

Le comportement catalytique des complexes de l'iridium est moins bien connu. $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ a été trouvé inactif, quoique l'espèce $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2]$ préparée in situ soit très active [13]. Le rapport PR_3/Ir présente une valeur optimum de 2 dans le cas de PPh_3 , mais cela n'est plus vrai dans le cas de phosphines plus basiques [14]. La majorité des travaux a porté sur $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (complexe de Vaska) [15-23] et sur des espèces cationiques $[\text{Ir}(\text{diène})(\text{PR}_3)_2]^+$ [24-30]. Aucune étude cinétique n'a été effectuée avec ces complexes.

Ceci nous a conduit à entreprendre [31] une série d'études comparatives. Afin de bénéficier des résultats obtenus antérieurement, nous avons choisi des conditions expérimentales aussi voisines que possible de celles communément rencontrées dans la bibliographie: substrat: α -oléfine (hexène-1); pression: environ 1 atmosphère; température: environ 25°C ; solvant: hydrocarbure (toluène).

Définition du test catalytique

(1) Dispositif expérimental

La réaction est effectuée dans le toluène (le benzène n'a pas été choisi par suite de difficultés rencontrées au cours de la séparation chromatographique).

Le réacteur est conçu pour travailler à pression totale constante: $P = 792$ Torr = pression partielle d'hydrogène + pression de vapeur du solvant et des réactifs + éventuellement une pression partielle d'argon.

L'hydrogène est emmagasiné dans des récipients thermorégulés à 1.5-2 atm et est délivré au réacteur par l'intermédiaire d'un détendeur. Selon la consommation prévue un ou deux récipients sont utilisés. La variation de pression dans ces récipients est une mesure de l'avancement de la réaction et est suivie à l'aide d'un manomètre métallique ou d'un capteur de pression relié à un enregistreur.

Le milieu réactionnel, contenu dans le réacteur en verre thermorégulé grâce à une double enveloppe, est agité magnétiquement. Afin d'obtenir des résultats cinétiques significatifs il est nécessaire que la diffusion de l'hydrogène à l'inter-

face gaz-liquide ne soit pas l'étape limitante; ainsi pour obtenir un bon brassage, les parois intérieures du réacteur sont pourvues de deux saillies qui évitent la formation d'un vortex stable. Avec une vitesse d'agitation d'environ 2000 tours/min nous avons éliminé l'influence de la diffusion de l'hydrogène dans le cas des vitesses de réaction les plus élevées.

Les conditions expérimentales ont varié dans une large gamme: concentration en catalyseur $\ast 10^{-4} M - 2.4 \times 10^{-3} M$, $P(H_2)$ 95—712 Torr, température 30—50°C et concentration en substrat 0.4—2.4 M. Afin de limiter au maximum l'influence des modifications de concentration des réactifs [32,33], la somme des concentrations d'hexène et d'hexane est gardée constante pour toutes les expériences (2.4 M).

(2) Analyse du mélange réactionnel

Des échantillons, d'environ 0.1 ml, sont prélevés au travers d'un septum et analysés par chromatographie en phase gazeuse. La séparation nécessite deux étapes et deux colonnes. Sur la première colonne (SE 30/chromosorb W-AW-HMDS), les hydrocarbures en C6 sont séparés du solvant; à la sortie du catharomètre la fraction C6 est réinjectés sur la seconde colonne (Sphérosil XOB 75 ^{**} modifié par 10% de squalane). Une vanne manuelle permet d'éviter l'introduction du toluène sur cette seconde colonne. Celle-ci sépare facilement l'hexane, l'hexène-1, les *trans*- et *cis*-hexène-2. Les surfaces des pics sont déterminées à l'aide d'un intégrateur (LTT modèle 4402).

(3) Mode opératoire

Le catalyseur solide est introduit dans le réacteur et l'atmosphère évacuée. A l'aide d'une seringue, 35 ml de la solution, préparée à l'avance et gardée sous azote, sont introduits. Le catalyseur est dissous et l'agitation arrêtée; puis, éventuellement, pour faire varier la pression partielle d'hydrogène, une quantité connue d'argon est ajoutée. L'hydrogène est alors introduit. La mise en marche de l'agitation déclenche la réaction (en l'absence d'agitation aucune consommation d'hydrogène n'est observée).

Les résultats sont donnés sous la forme $-d(H_2)/dt$, à partir de la pente de la tangente à la courbe de variation de la pression dans les bouteilles de réserve par rapport au temps, en unité: mole de H_2 (litre de milieu réactionnel)⁻¹ min⁻¹. La vitesse initiale, V_0 , déduite de la pente initiale est obtenue avec une incertitude de 5% environ. Avec les catalyseurs faiblement actifs une légère période d'induction est observée. Elle n'existe pas pour ceux qui sont très actifs tels que [IrCl(cod)(PCy₃)]. La sélectivité est définie comme le rapport de la quantité d'hexène-1 hydrogénée à la quantité totale d'hexène-1 consommée par hydrogénation et isomérisation. Elle ne varie pas au cours de la réaction. Le nombre de turnover (TN) est obtenu en rapportant la vitesse de réaction à une mole de catalyseur.

Le fonctionnement de l'appareillage a été contrôlé avec un catalyseur de référence, celui de Wilkinson. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés dans la bibliographie (Tableau 1).

* Le terme catalyseur est employé pour désigner le complexe tel qu'il est introduit dans le réacteur.

** Fourni par Rhône-Poulenc France.

TABLEAU 1

ACTIVITE CATALYTIQUE DE QUELQUES COMPLEXES DE L'IRIDIUM POUR L'HYDROGENATION DE L'HEXENE-1 DANS LE TOLUENE

Complexe	10 ³ Cat. (M)	Hexène-1 (M)	T (°C)	P(H ₂) (Torr)	10 ³ V ₀ (mol l ⁻¹ min ⁻¹)	TN (min ⁻¹)	Sélec- tivité	Remar- ques ^a
[RhCl(PPh ₃) ₃]	2.0	0.80	25	735	7.8			[38]
	2.0	0.80	25	712	8	4	1	
[IrCl(cod)PCy ₃]	1.3	0.80	-27	780	55	42	1	
	0.96	0.80	-15	770	112	117	1	
	1.24	0.80	25	712	234	189	1	
[IrCl(cod)PPh ₃]	1.24	1.14	25	712	26	21	0.43	
	1.24	1.14	50	650	59	48	0.34	
[(Ir(OAc)(cod)) ₂]	1.18	0.80	10	750	18	15	0.70	
	1.18	0.80	25	712	27	23	0.56	
	1.24	1.14	50	650	51	41	0.45	d
[Ir(OAc)(cod)PPh ₃]	1.23	0.80	10	750	35	29	0.86	
	1.23	0.80	25	712	86	70	0.70	
	1.24	1.14	50	650	104	84	0.61	d
	1.24	1.14	50	650	121	98	0.59	d, i
[(IrCl(cod)) ₂]	1.24	1.14	25	712				n
	1.24	1.14	50	650	17	14	0.12	
[IrCl(cod)SbPh ₃]	1.24	1.14	50	650				n
[(Ir(OMe)(cod)) ₂]	1.24	1.14	50	650				n
[IrCl(cod)AsPh ₃]	1.24	1.14	50	650				n
[IrCl(CO) ₂ PCy ₃]	1.24	1.14	50	650				n, i
[IrCl(cod)P(OPh) ₃]	1.24	1.14	50	650				n, i

^a d = décomposition après 15–20 min, n = aucune activité, i = préparé in situ.

Résultats

Trois familles de composés ont été comparées. Ils sont introduits dans le réacteur sous forme de complexe avec le cyclooctadiène-1,5.

Une manière d'engendrer des espèces actives de rapport PPh₃/Ir = 2 est d'employer [(IrCl(octène)₂)₂] et PPh₃ [13]. Il semblait donc possible d'obtenir les mêmes résultats en partant de [IrCl(cod)PR₃] (cod = cyclooctadiène-1,5), et en ajoutant une autre molécule de phosphine. Les dérivés [IrCl(cod)PR₃] présentent l'avantage d'être faciles à préparer et à conserver, lorsque la phosphine est suffisamment volumineuse [35].

Un des résultats inattendu de cette étude est la faible activité ou l'inactivité de beaucoup de ces complexes dans la réaction d'hydrogénation (Tableau 1). Cependant deux familles sont particulièrement intéressantes.

(1) Composés [IrCl(cod)GR₃] (G = élément du Groupe Va)

[IrCl(cod)PPh₃] présente en lui même une bonne activité, mais comme la réaction concurrente d'isomérisation est importante, le milieu réactionnel ne comporte rapidement que des isomères internes de l'hexène dont l'hydrogénation est lente (Fig. 1). La sélectivité reste constante (= 0.4) au cours de la réaction.

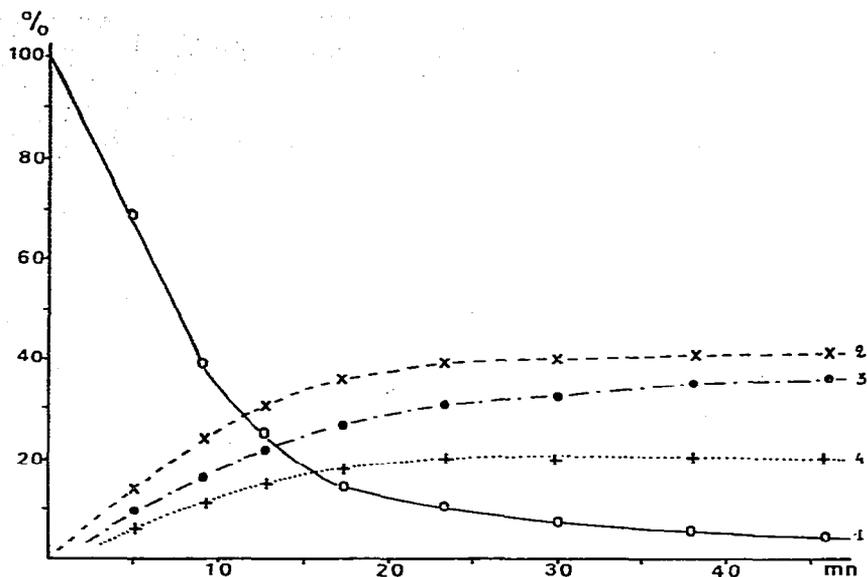


Fig. 1. Hydrogénation de l'hexène-1 dans le toluène avec $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PPh}_3]$ à 25°C ($[\text{hexène-1}] = 1.14 \text{ M}$, $[\text{catalyseur}] = 1.24 \times 10^{-3} \text{ M}$, $P(\text{H}_2) = 712 \text{ Torr}$); 1 = hexène-1, 2 = hexane; 3 = *trans*-hexène-2; 4 = *cis*-hexène-2.

Une activité négligeable est observée, aussi bien en hydrogénation qu'en isomérisation, dans le cas de $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{P}(o\text{-tol})_3)]$ [$\text{P}(o\text{-tol})_3$ = tri-*ortho*-tolylphosphine). Par contre, dans le cas de $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$ (PCy_3 = tricyclohexylphosphine) l'activité et la sélectivité sont extrêmement élevées.

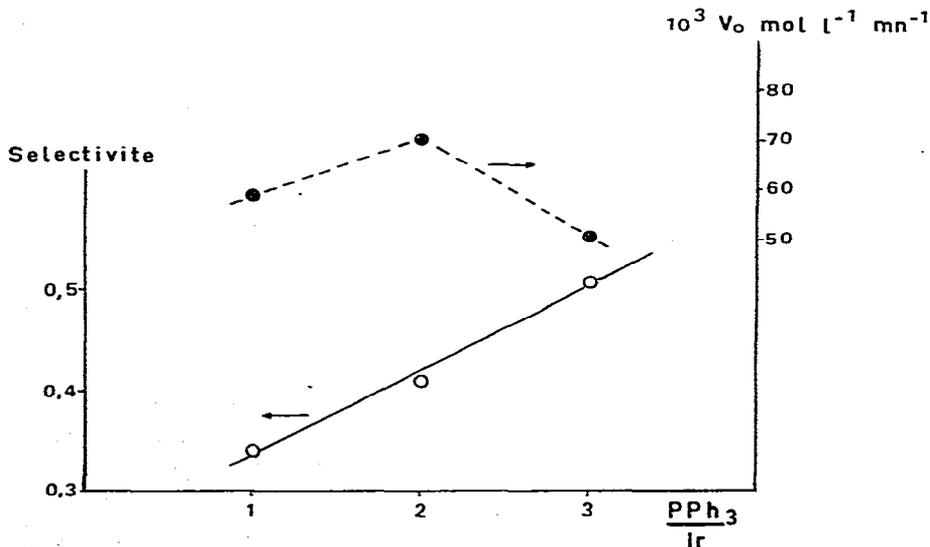


Fig. 2. Activité et sélectivité en fonction du rapport PPh_3/Ir ($[\text{catalyseur}] = 1.24 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{hexène}] = 1.14 \text{ M}$, $P(\text{H}_2) (50^\circ\text{C}) = 650 \text{ Torr}$).

Deeming et Shaw [36] ont indiqué que les ligands arsine ou stibine sont fréquemment plus efficaces que les phosphines pour faciliter la réaction d'addition oxydante qui est une étape importante du cycle catalytique d'hydrogénation. Cependant, aussi bien $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{AsPh}_3]$ que $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{SbPh}_3]$ se sont révélés très peu actifs, même à 50°C , et conduisent principalement à l'isomérisation. Une étude plus détaillée a été entreprise dans le cas des catalyseurs les plus remarquables: $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PPh}_3]$ et $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PCy}_3]$.

(a) $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PPh}_3]$. La vitesse initiale obtenue avec ce complexe est élevée (Tableau 1) mais la réaction d'isomérisation est très rapide et l'hexène-2 étant beaucoup plus lentement hydrogéné que l'hexène-1 (environ 100 fois plus lentement) la vitesse d'hydrogénation chute rapidement à la disparition de l'hexène-1.

À partir des données de vitesse initiale il a été établi que la réaction est d'ordre 1 en catalyseur et d'ordre 0 en hexène-1 (entre 0.7 et 1.14 M).

L'étude systématique de l'influence du rapport PPh_3/Ir montre que, pour l'hydrogénation, le maximum d'activité est atteint pour un rapport de 2 mais que la sélectivité croît continuellement avec la quantité de PPh_3 . La meilleure composition catalytique dépend donc du cas particulier étudié (Fig. 2).

(b) $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PCy}_3]$. Ce complexe possède des propriétés catalytiques remarquables. La sélectivité est très élevée: 0.85 à 50°C et environ 1 à 25°C ou au dessous. La variation de la vitesse initiale avec la température est présentée sur la Fig. 3. Deux domaines de température apparaissent, situés de part et d'autre de -10°C .

Résultats obtenus au dessus de -10°C

L'étude a été effectuée à 25°C et à 50°C . Comme la sélectivité est voisine de 1, l'isomérisation a été négligée. La relation entre la vitesse initiale et la pression partielle d'hydrogène montre que la réaction est d'ordre 1 en hydrogène (25°C , $[\text{hexène-1}] = 0.8 \text{ M}$, $[\text{catalyseur}] = 0.772 \times 10^{-3} \text{ M}$). Il n'y a pas d'ordre simple par rapport à la concentration en catalyseur. Deux séries de mesures effectuées à 712 Torr et 375 Torr d'hydrogène (25°C , $[\text{hexène-1}] = 0.8 \text{ M}$) conduisent au même résultat: $n = 0.31$, l'ordre par rapport à la concentration en catalyseur est donc supposé égal à $1/3$. Par rapport à la concentration en substrat l'ordre est nul aussi bien à 25°C qu'à 50°C ($[\text{catalyseur}] = 0.772 \times 10^{-3} \text{ M}$, $P(\text{H}_2) = 712 \text{ Torr}$, $[\text{hexène-1}] = 0.4\text{--}2.4 \text{ M}$).

Résultats obtenus au dessous de -10°C

Ils ont été obtenus à -15°C et -27°C . Là encore la réaction est du premier ordre par rapport à la pression d'hydrogène, mais l'ordre partiel en catalyseur est voisin de $1/2$ tandis que celui en hexène-1 est proche de $1/3$ (Tableau 2).

Discussion

Les résultats de vitesse initiale indiquent une différence notable dans les mécanismes de part et d'autre de -10°C . Au dessus de -10°C il existe une relation linéaire entre $V_0/(\text{hexène-1})_0$ et V_0 en accord avec une loi cinétique:

$$V_0 = k_{\text{exp}} \times P(\text{H}_2) \times \frac{[\text{substrat}]_0 \times [\text{catalyseur}]^{1/3}}{1 + K \times [\text{substrat}]_0} \quad (\text{Fig. 4})$$

(k_{exp} = constante de vitesse expérimentale, $[\text{substrat}]_0$ = concentration initiale)

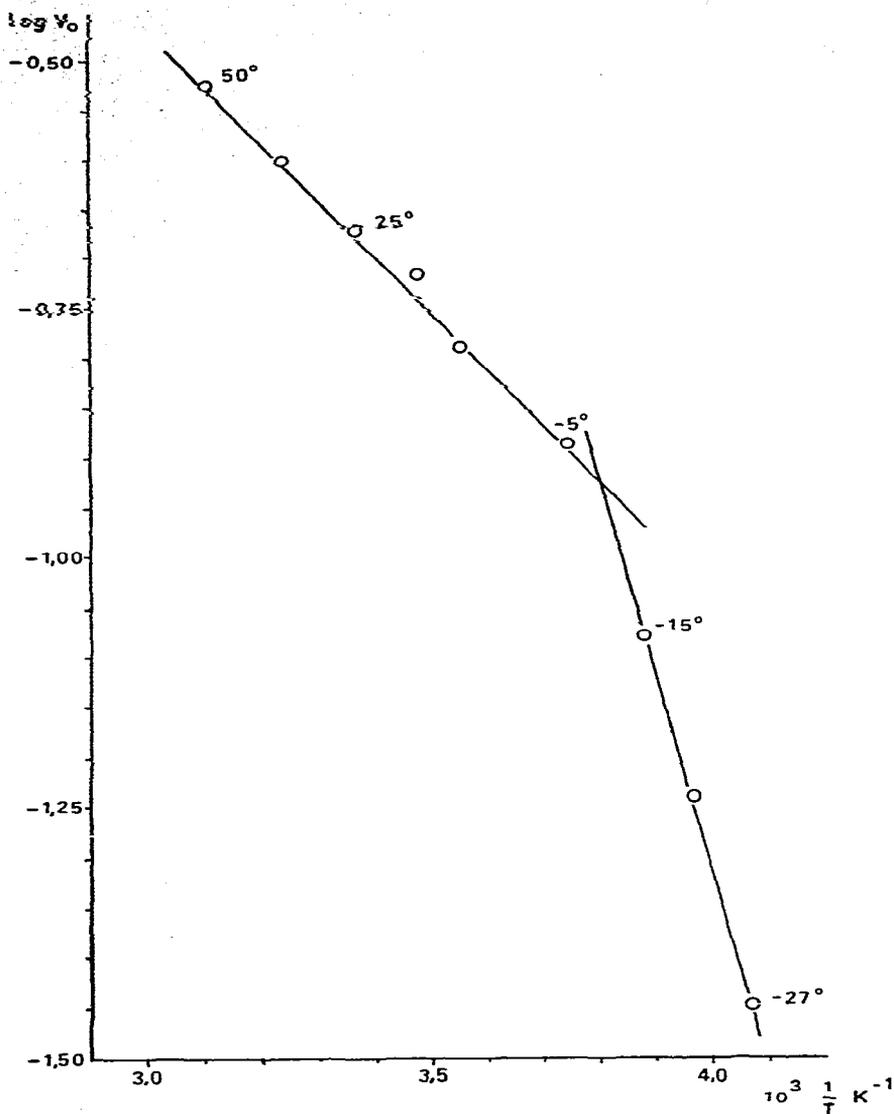


Fig. 3. Variation de la vitesse initiale d'hydrogénation de l'hexène-1 dans le toluène avec la température. ($[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PCy}_3] = 0.772 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{hexène-1}] = 0.8 \text{ M}$, les vitesses sont corrigées par un facteur $P(\text{H}_2)$ (25°C)/ $P(\text{H}_2)$ ($T^\circ \text{C}$.)

TABLEAU 2

CONDITIONS EXPERIMENTALES LORS DE LA DETERMINATION DES ORDRES PARTIELS: PAR RAPPORT A LA PRESSION D'HYDROGENE (n), PAR RAPPORT A LA CONCENTRATION DE CATALYSEUR (m), PAR RAPPORT A LA CONCENTRATION D'HEXENE-1 (p), POUR DES CINETIQUES EFFECTUEES EN DESSOUS DE -10°C

T ($^\circ \text{C}$)	$P(\text{H}_2)$ (Torr)	10^3 cat. (M)	Hexène-1 (M)	n	m	p
-15	95-770	0.77	0.8	1		
-15	770	0.26-2.30	0.8		0.54	
-15	770	0.77	0.4-2.4			0.31
-27	95-780	0.77	0.8	1		
-27	780	0.26-1.30	0.8		0.64	
-27	780	0.77	0.4-2.0			0.43

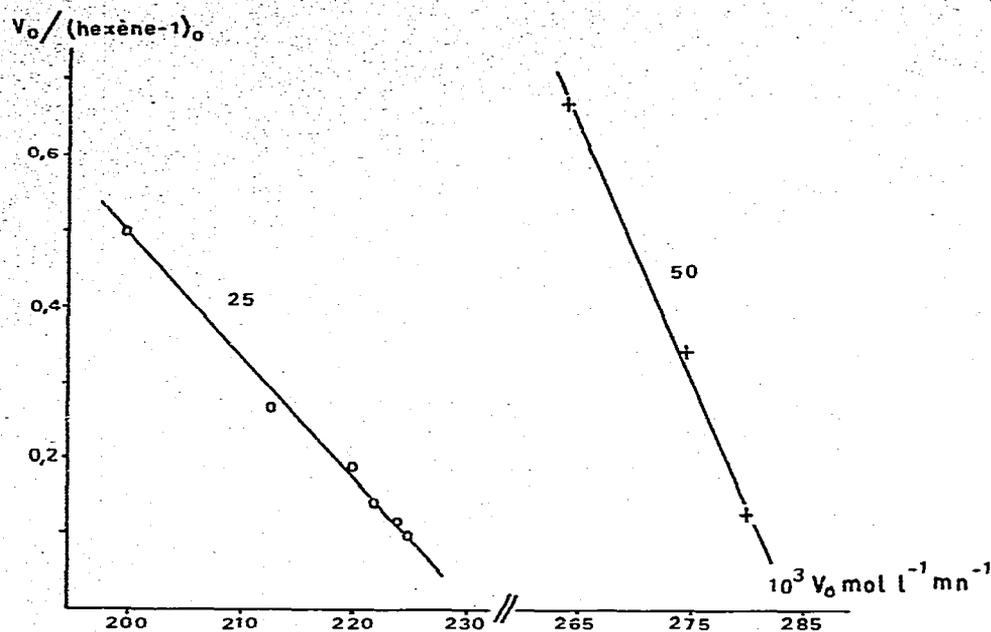


Fig. 4. Variation de V_0 [hexène-1] $_0$ en fonction de V_0 à 25°C et 50°C. ([catalyseur] = 0.772×10^{-3} M, $P(\text{H}_2)$ (25°C) = 712 Torr, $P(\text{H}_2)$ (50°C) = 650 Torr.)

en substrat, K = constante d'équilibre entre le substrat et l'espèce active).

Celle-ci postule l'existence d'un équilibre complexe entre $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PCy}_3]$ l'hexène-1 et l'espèce active. Un composé oléfinique est sans doute formé entre le substrat et l'espèce active selon l'équilibre:



et l'étape cinétiquement déterminante est l'addition oxydante de l'hydrogène au complexe oléfinique qui conduit finalement à l'hexane en redonnant l'espèce active. Ceci correspond à "la voie insaturée" décrite par Wilkinson [4] et postulée par Strohmeier [37,38].

La réaction d'isomérisation nécessite la formation d'un intermédiaire alkyle monohydro et ceci exclut la possibilité d'un transfert d'hydrogène concomitant.

Les résultats obtenus au dessous de -10°C n'ont pu être expliqués de manière simple.

Un autre point important à considérer est l'influence du rapport PR_3/Ir . Dans le cas de PPh_3 une valeur optimum de 2 a été démontrée (vide supra) mais avec PCy_3 les résultats sont différents.

Deux séries d'expériences (Fig. 5) concordent avec une valeur optimum égale à 1 (à -15°C : $[\text{hexène-1}] = 0.8$ M; $P(\text{H}_2) = 770$ Torr; $[\text{Ir}] = 2.4 \times 10^{-3}$ M et à 25°C : $[\text{hexène-1}] = 0.8$ M, $p(\text{H}_2) = 712$ Torr, $[\text{Ir}] = 2.4 \times 10^{-3}$ M). Ceci est en accord avec les observations de Solodar [13] qui n'avait pas obtenu la valeur 2 avec une phosphine basique (PEt_3) dans le système catalytique $[(\text{IrCl}(\text{cyclooctène})_2)_2]/\text{PR}_3$. Cela peut indiquer soit l'existence d'espèces catalytiques différentes, soit un autre mécanisme réactionnel.

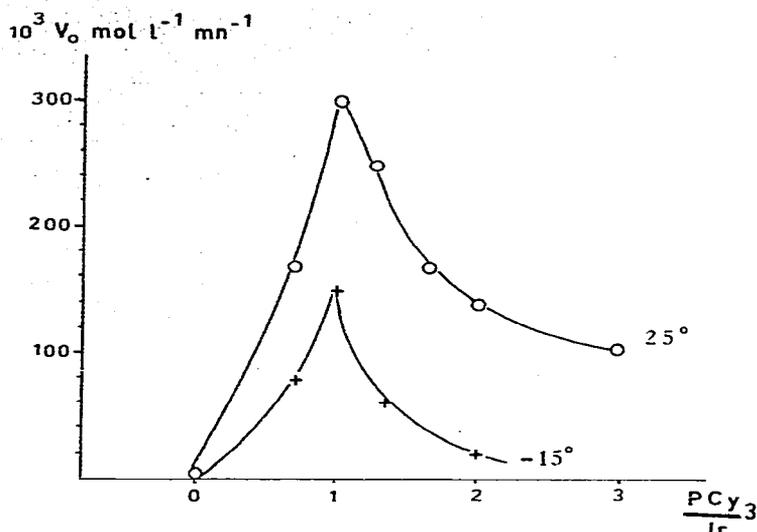


Fig. 5. Vitesse initiale d'hydrogénation en fonction du rapport PCy_3/Ir ([catalyseur] = 2.4×10^{-3} M, [hexène-1] = 0.8 M, $P(H_2)$ (25°C) = 712 Torr, $P(H_2)$ (-15°C) = 770 Torr.)

Si au lieu de considérer les valeurs initiales, on examine la variation en fonction du temps, on retrouve au début de la réaction les résultats déduits des conditions initiales. Cependant, après quelques temps, l'activité décroît. Ceci est une indication de l'existence d'un mécanisme encore plus complexe ou correspond à une "usure" de l'espèce active.

(2) Complexes renfermant des ligands acetato

Parmi les ligands couramment rencontrés dans les catalyseurs actifs figurent également les groupements acétato [39–42]. Nous avons préparé le complexe $[(Ir(OAc)(cod))_2]$. Il présente une activité comparable à celle de $[IrCl(cod)PPh_3]$ et une meilleure sélectivité. Mais à 50°C il se produit une lente décomposition en iridium métallique, ce qui limite l'emploi de ce catalyseur aux températures inférieures à 25°C.

$[Ir(OAc)(cod)PPh_3]$ est deux fois plus actif que $[(Ir(OAc)(cod))_2]$. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un complexe préparé in situ à partir de $[(Ir(OAc)(cod))_2]$ et PPh_3 . Quoique le ligand phosphine ne soit pas capable d'empêcher la décomposition en iridium métallique à 50°C, ce système semble intéressant aux températures inférieures ou égales à 25°C.

(3) Autres composés

La dimère $[(IrCl(cod))_2]$ a été essayé à 25°C, où il est pratiquement inactif, et à 50°C, où une légère activité en isomérisation a été notée. Les autres composés n'ont montré qu'une activité négligeable.

Conclusion

Parmi les complexes actifs, $[IrCl(cod)PCy_3]$ présente une activité d'environ 30 fois celle du catalyseur de Wilkinson. Un rapport PCy_3/Ir optimum de 1

différencie ce composé des systèmes antérieurement décrits pour lesquels une valeur de 2 est couramment rencontrée, même dans le cas de ceux très voisins dérivant de $[(\text{IrCl}(\text{cyclooctène})_2)_2]$. Il est peut-être possible que ce rapport ainsi que la sélectivité, dépendent de l'encombrement stérique au niveau du site catalytique aussi bien que de la basicité des ligands.

Un autre fait à relever est la faible valeur de l'énergie d'activation, déduite de la relation entre la vitesse initiale et la température (Fig. 3).

En dessous de -10°C , elle est estimée à 8 kcal mol^{-1} et, au dessus, à 3 kcal mol^{-1} . Ces valeurs sont très inférieures à celles couramment observées (environ 18 kcal mol^{-1}). Elles sont cependant comparables aux résultats de Chevalier [43] qui a trouvé une valeur de $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour l'hydrogénation de l'hexène-1 dans le benzène, entre 20°C et 35°C , en présence de $[\text{RhCl}\{\text{PPh}(\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2\}_3]$.

Les autres catalyseurs remarquables $[(\text{Ir}(\text{OAc})(\text{cod}))_2]$ et $[\text{Ir}(\text{OAc})(\text{cod})\text{PR}_3]$ feront l'objet d'études ultérieures.

Bibliographie

- 1 J. Halpern, J.F. Harrod et B.R. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 753.
- 2 F.H. Jardine, J.A. Osborn, G. Wilkinson et J.F. Young, *Chem. Ind.*, (1965) 560.
- 3 J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine et G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1965) 131.
- 4 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.
- 5 D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine et G. Wilkinson, *Nature*, **208** (1965) 1203.
- 6 B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New-York, 1973.
- 7 J. Halpern et C.S. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 629.
- 8 J. Halpern, T. Okamoto et A. Zakhariiev, *J. Mol. Catal.*, **2** (1976) 65.
- 9 R.L. Augustine et J.F. Van Peppen, *Chem. Commun.*, (1970) 495.
- 10 R.L. Augustine et J.F. Van Peppen, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **47** (1970) 478.
- 11 D.E. Budd, D.G. Holah, A.N. Hughes et B.C. Hui, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 775.
- 12 J. Hjortkjaer, *Adv. Chem. Ser.*, **132** (1974) 133.
- 13 H. Van Gaal, H.G.A. Cuppers et A. Van der Ent, *Chem. Commun.*, (1970) 1964.
- 14 J. Solodar, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 1840.
- 15 B.R. James et N.A. Memon, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 217.
- 16 W. Strohmeier et T. Onoda, *Z. Naturforsch. B*, **24** (1969) 1493.
- 17 L. Vaska et R.E. Rhodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4970.
- 18 G.G. Eberhardt et L. Vaska, *J. Catal.*, **8** (1967) 183.
- 19 C.Y. Chan et B.R. James, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 2639.
- 20 W. Strohmeier et R. Fleischmann, *Z. Naturforsch. B*, **24** (1969) 1217 et 1219.
- 21 W. Strohmeier et T. Onoda, *Z. Naturforsch. B*, **24** (1969) 461.
- 22 W. Strohmeier, W. Rehder-Stirnweiss et R. Fleischmann, *Z. Naturforsch. B*, **25** (1970) 1451.
- 23 M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec.*, **70** (1967) 675.
- 24 R.R. Schrock et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2134.
- 25 J.R. Shapley, R.R. Schrock et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2826.
- 26 M. Green, T.A. Kuc et S.H. Taylor, *Chem. Commun.*, (1970) 581.
- 27 H.C. Volger, K. Vrieze et A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, **14** (1968) 429.
- 28 R.R. Schrock et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2143.
- 29 R.R. Schrock et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4450.
- 30 G. Morris, Thèse, Orsay, 1976.
- 31 W. De Aquino, Thèse, Paris, 1976.
- 32 Y. Demortier et I. De Aguirre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1614 et 1619.
- 33 J.G. Jungers et L. Sajus, *Analyse Cinétique de la Transformation Chimique*, tome II, Technip, Paris, 1968.
- 34 W. Strohmeier et E. Hitzel, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 389.
- 35 B. Derise, Thèse, Paris, 1977.
- 36 A.J. Deeming et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1802.
- 37 W. Strohmeier, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **25** (1972) 71.
- 38 W. Strohmeier et R. Endres, *Z. Naturforsch. B*, **25** (1970) 1068.
- 39 P. Legzdins, G.L. Rempel et G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1969) 825.
- 40 P. Legzdins, R.W. Mitchell, G.L. Rempel, J.D. Ruddick et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3322.
- 41 M. Zuber et F. Pruchnick, *Rocz. Chem.*, **49** (1975) 1375.
- 42 R.H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 647.
- 43 Y. Chevalier, R. Stern et L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 1197.