

Complexes cationiques bimétalliques rhodium-zirconium et rhodium-titane: caractérisation et activité catalytique

Robert Choukroun, Ahmed Iraqi, Charaf Rifai et Danièle Gervais

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Unité No. 8241 liée par convention à l'Université Paul Sabatier, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 9 mars 1988)

Abstract

Treatment of the cationic rhodium species $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (COD = *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene) with the group 4 derivatives $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (Cp = η^5 -cyclopentadienyl; M = Zr or Ti), affords the new bimetallic cationic complexes, $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})]^+$. In contrast to the previously reported zirconium-rhodium complexes, improvements in the catalytic performance during the hydroformylation of olefins are not observed, when compared with rhodium only precursors. This could be because of *cis* attachment of the d^0 metal-containing diphosphine to the rhodium and because the d^0 metal is prevented from achieving pentacoordination.

Résumé

Par réaction du complexe cationique $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (COD = *cis,cis*-cyclooctadiène-1,5) avec les dérivés $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (Cp = η^5 -cyclopentadiényle; M = Zr ou Ti), on obtient les complexes cationiques bimétalliques $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})]^+$. Contrairement aux systèmes zirconium-rhodium précédemment étudiés, on n'observe pas d'amélioration des performances catalytiques pour l'hydroformylation des oléfines par comparaison avec le complexe du rhodium seul. La fixation *cis* des groupements phosphino liés au métal d^0 et l'impossibilité pour ce métal d'atteindre la pentacoordination par interaction avec un ligand fixé au rhodium peuvent expliquer ces résultats.

Introduction

Dans des travaux antérieurs, nous avons synthétisé des complexes zirconium-rhodium, en faisant réagir le complexe bis(diphénylphosphinométhyl)-zirconocène $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (Cp = η^5 -C₅H₅), agissant comme une diphosphine, sur diffé-

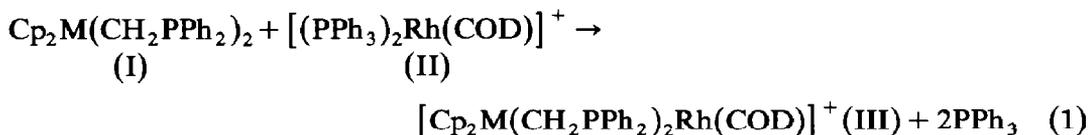
rents complexes neutres du rhodium, mono- et bi-nucléaires [1-4]. Ces espèces bimétalliques se sont révélées être des catalyseurs plus actifs pour l'hydroformylation de l'hexène-1 que les complexes similaires du rhodium seul. En outre, leur étude structurale a fait apparaître l'existence d'une interaction forte entre un ligand L fixé au rhodium (L = CO [1], S-t-Bu [3] ou H [2]) et l'atome de zirconium jouant le rôle d'accepteur. Ce dernier atteint ainsi la pentacoordination et se trouve stabilisé vis-à-vis des attaques des bases de Lewis et en particulier des aldéhydes formés dans l'hydroformylation, alors que le complexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ non associé au rhodium serait décomposé très rapidement dans le milieu catalytique.

Le travail que nous présentons ici concerne des complexes cationiques zirconium-rhodium et titane-rhodium obtenus par réaction de $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (Ia: M = Zr; Ib: M = Ti) sur une espèce cationique du rhodium $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{COD})]\text{BPh}_4$ (II) (COD = cyclooctadiène-1,5). Le système a été choisi dans le but de discuter des facteurs électroniques, par l'influence de la charge positive portée par le complexe, et des facteurs géométriques puisque, dans ce cas, la diphosphine contenant le zirconium (ou le titane) ne peut occuper que deux positions *cis* dans l'environnement plan carré du rhodium alors que dans les complexes $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ [1] et $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{H})(\text{PPh}_3)]$ [2] ce sont les positions *trans* qui sont occupées. L'activité catalytique de ces systèmes bimétalliques pour l'hydroformylation de l'hexène-1 est comparée à celle du complexe du rhodium $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{COD})][\text{BPh}_4]$ (II) seul. Par référence aux résultats antérieurs montrant l'exaltation d'activité de II en présence d'une base [5], l'influence de l'addition d'amine au mélange réactionnel est examinée. Enfin, quelques résultats concernant l'hydroformylation catalytique du cyclooctadiène-1,5 ont été obtenus.

Résultats et discussion

Synthèse et caractérisation de complexes bimétalliques cationiques

Les nouveaux complexes cationiques zirconium-rhodium et titane-rhodium $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})]\text{BPh}_4$ sont préparés, à 0°C, dans le toluène par la réaction de déplacement de l'équation 1:



(avec Ia: M = Zr; Ib: M = Ti; IIIa: M = Zr; IIIb: M = Ti)

Ces complexes bimétalliques IIIa et IIIb sont obtenus après séparation et lavage sous forme de poudres orangées avec des rendements de 80 à 85%. Leur conductivité et les données de l'analyse pondérale sont en accord avec la formule proposée.

Les données de RMN ont été rassemblées dans le Tableau 1. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apparaît sous la forme d'un doublet correspondant au système A_2X des deux noyaux de phosphore équivalents coordonnés au rhodium.

Les déplacements chimiques ($\delta(\text{P})$ 43.9 ppm pour IIIa et 48.5 ppm pour IIIb) et les constantes de couplage au rhodium ($^1J(\text{P}-\text{Rh})$ 147 Hz aussi bien pour IIIa que pour IIIb) sont dans le domaine attendu et peuvent être comparés par exemple au complexe $[(\text{dppb})\text{Rh}(\text{COD})]\text{BF}_4$ contenant le bis(diphénylphosphino)butane (dppb)

Tableau 1

Données RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^a concernant les complexes cationiques $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})]^+$ (M = Ti, Zr) comparées aux données de la littérature

Composé	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			^1H				
	$\delta(\text{P})$	$\Delta\delta$ ^e	1J	COD ^f		Cp	MCH ₂ P	
				(Rh-P)	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_2)$
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})]\text{BPh}_4$ (IIIa)	43.9	48.0	147	2.05–2.14	4.15	5.72	1.32	9.3
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})]\text{BPh}_4$ (IIIb)	48.5	46.0	147	2.05–2.26	4.16	5.79	1.43	7.5
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{COD})]\text{BPh}_4$ (II)	11.1	16.1	146	2.18–2.57	4.58			
$[(\text{dppb})\text{Rh}(\text{COD})]\text{BF}_4$ ^b	23.5	38.5	144	^b	^b			
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ ^c	60.8	65.4				5.85	1.57	7
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{RhH}(\text{PPh}_3)$ ^d	24.0	28.1	116			5.42	^d	^d

^a Spectres ^1H enregistrés à 250 MHz dans CH_2Cl_2 ; ^{31}P à 36.44 MHz dans un mélange THF/ C_6D_6 ; J and Hz. ^b D'après la référence 6; ^{31}P dans CH_2Cl_2 ; ^1H non publié. ^c D'après la référence 7; ^{31}P dans CD_2Cl_2 ; ^1H dans THF-*d*₈. ^d D'après la référence 2; ^{31}P dans un mélange THF/ C_6D_6 ; ^1H dans CD_2Cl_2 ; MCH₂P est un multiplet complexe. ^e déplacement vers les champs faibles par complexation.

^f CH₂ sous forme d'un multiplet complexe; CH singulet large mal résolu.

(δ 23.5 ppm; $^1J(\text{P-Rh})$ 144 Hz) et dont la structure fait apparaître l'arrangement attendu avec la *cis* chélation du cyclooctadiène et de la diphosphine dans le plan carré entourant le rhodium [6].

On peut noter, en outre, que la réaction similaire du complexe du zirconium $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ [8] sur $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{COD})]\text{BPh}_4$ conduit à la formation de $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})]\text{BPh}_4$ (III'a) pour lequel les données RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sont très comparables (δ 47.5 ppm; $^1J(\text{P-Rh})$ 146 Hz).

Les spectres RMN ^1H enregistrés dans CD_2Cl_2 à 250 MHz montrent les massifs attendus pour les groupements méthylène et méthine du cyclooctadiène, et pour les groupements cyclopentadiényle, phényle et méthylène du diphenylphosphinométhyle lié au zirconium ou au titane. Ce dernier CH₂ apparaît sous forme de doublet comme pour les complexes de départ Ia et Ib alors que dans le cas des complexes Zr-Rh dans lesquels les atomes de phosphore de la diphosphine $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ occupent des positions *trans* dans le plan carré entourant le rhodium, on obtient soit un pseudo triplet comme dans $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})$ [4], soit un multiplet complexe comme dans $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{H})(\text{PPh}_3)$ [2]. Nous avons vérifié que ces doublets se transforment en singulets par découplage du phosphore, le couplage $^3J(\text{Rh-H})$ (valeur attendue: 1 Hz environ) n'étant pas visible dans nos conditions expérimentales.

Essais catalytiques

Les réactions d'hydroformylation ont été étudiées à 80 °C dans le THF sous une pression totale maintenue constante (= 20 bars) avec un mélange équimoléculaire CO + H₂ et un rapport molaire substrat/catalyseur = 400.

Hydroformylation de l'hexène-1

L'essentiel des résultats est rassemblé dans le Tableau 2 et la Fig. 1.

Contrairement aux autres systèmes bimétalliques que nous avons étudiés antérieurement, l'association zirconium-rhodium (ou titane-rhodium) dans ces

Tableau 2

Hydroformylation de l'hexène-1 en présence de complexes cationiques

	Précurseur	Temps (minutes)	% conversion	Heptanal (%)	Sélectivité r^a
II	[Rh] ⁺	30	74	54	2.7
		90	97	70	2.6
IIIa	[Rh-Zr] ⁺	30	23	16	2.3
		135	93	64	2.2
IIIb	[Rh-Ti] ⁺	90	73	52	2.4
		130	98	68	2.3
Ia + II	[Zr] + [Rh] ⁺	50	33	23	2.3
		135	93	64	2.2
Ib + II	[Ti] + [Rh] ⁺	120	63	46	2.7
		300	92	63	2.2
I'a + II	[Zr'] + [Rh] ⁺	80	79	54	2.2
		160	98	66	2.1
IIIa + 2PPh ₃	[Rh-Zr] ⁺ + 2PPh ₃	30	56	40	2.5
		120	96	66	2.2
II + dppp ^b	[Rh] ⁺ + dppp ^b	110	39	29	2.9
		240	96	70	2.7

^a $r = [\text{heptanal}]/[\text{méthyl-hexanal}]$. ^b dppp = bis(diphénylphosphino)propane.

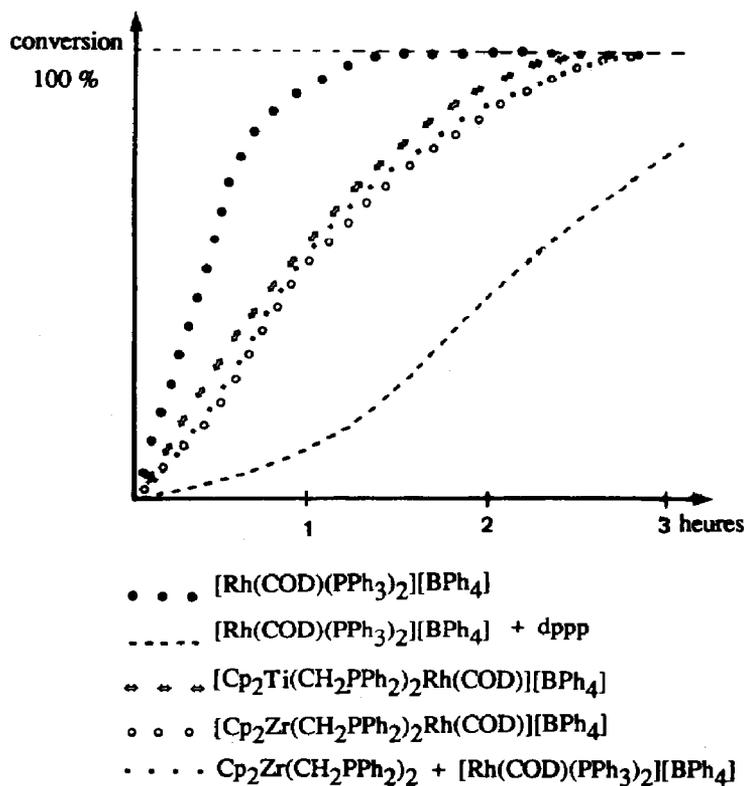


Fig. 1. Hydroformylation de l'hexène-1.

espèces cationiques n'apporte aucune amélioration de l'activité ni de la sélectivité par rapport aux systèmes ne contenant que le complexe cationique du rhodium seul ou en présence de PPh_3 ou d'une diphosphine ($\text{dppp} = \text{bis}(\text{diphénylphosphino})\text{propane}$).

En outre, le fait que le complexe bimétallique soit synthétisé séparément, isolé et placé ensuite dans l'autoclave, ou qu'il soit généré "in situ" par mélange du complexe cationique du rhodium avec Ia (ou Ib) n'influence pas de manière significative le déroulement de la réaction catalytique.

Enfin, le mélange du complexe cationique du rhodium avec le nouveau complexe $(\text{t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (I'a) conduit à des résultats tout à fait similaires à ceux obtenus pour le mélange II + Ia. Ainsi la présence d'un substituant encombrant sur les groupements cyclopentadiényle fixés au zirconium n'a pas d'influence sur les propriétés catalytiques des espèces bimétalliques zirconium-rhodium.

Hydroformylation de l'hexène-1 en présence d'amine

Dans un travail antérieur, Crabtree et Felkin [5] avaient montré que l'addition d'une amine telle que NEt_3 au complexe cationique $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{COD})]^+$ provoquait une augmentation de la vitesse d'hydroformylation de l'hexène-1, attribuée à la transformation du complexe cationique en $\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.

Nous avons effectué des essais comparables à ceux de ces auteurs (complexe cationique + 3 NEt_3 + 1 PPh_3) et nous avons également augmenté fortement la quantité d'amine (complexe cationique + 150 NEt_3 + 1 PPh_3). L'essentiel de ces résultats est rassemblé dans le Tableau 3 et la Figure 2 et fait apparaître une amélioration très notable de l'activité en présence d'un fort excès de NEt_3 . Pour tous les précurseurs et dans ces conditions encore, les systèmes bimétalliques n'ont pas de meilleures performances que le système ne contenant que du rhodium. Le résultat est à opposer aux améliorations d'activité obtenues lorsque l'on ajoute $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ au complexe $\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ [4].

Hydroformylation du cyclooctadiène-1,5

L'intérêt de ce système repose sur la sélectivité de la réaction vis-à-vis des nombreux produits possibles (monoaldéhyde saturé ou insaturé (isomères) ou

Tableau 3

Influence de l'addition de NEt_3 sur l'hydroformylation de l'hexène-1 en présence de complexes cationiques

	Précurseur	Temps (minutes)	Conversion (%)	Heptanal (%)	Sélectivité r^a
II	$[\text{Rh}]^+$	90	97	70	2.6
	$[\text{Rh}]^+ + \text{PPh}_3 + 3 \text{NEt}_3$	120	98	71	2.6
	$[\text{Rh}]^+ + \text{PPh}_3 + 150 \text{NEt}_3$	50	96	70	2.7
IIIa	$[\text{Rh-Zr}]^+$	135	93	64	2.2
	$[\text{Rh-Zr}]^+ + \text{PPh}_3 + 3 \text{NEt}_3$	150	96	66	2.2
	$[\text{Rh-Zr}]^+ + \text{PPh}_3 + 150 \text{NEt}_3$	60	94	66	2.4
IIIb	$[\text{Rh-Ti}]^+$	30	98	68	2.3
	$[\text{Rh-Ti}]^+ + \text{PPh}_3 + 3 \text{NEt}_3$	130	96	67	2.3
	$[\text{Rh-Ti}]^+ + \text{PPh}_3 + 150 \text{NEt}_3$	75	96	67	2.3

^a $r = [\text{heptanal}]/[\text{méthyl-hexanal}]$.

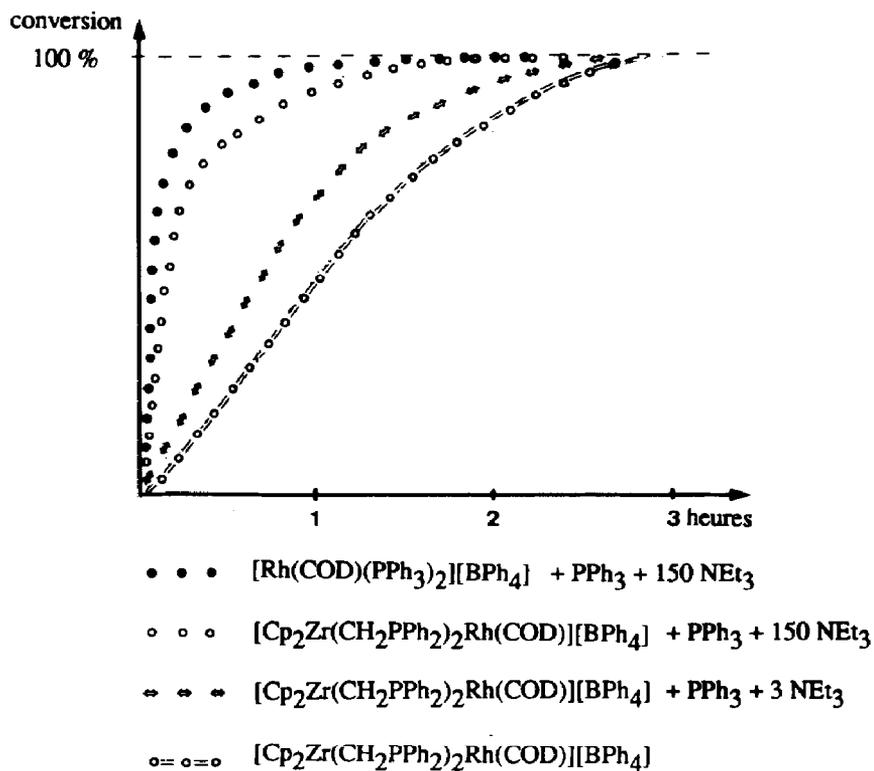


Fig. 2. Influence de l'addition de NEt_3 sur l'hydroformylation de l'hexène-1.

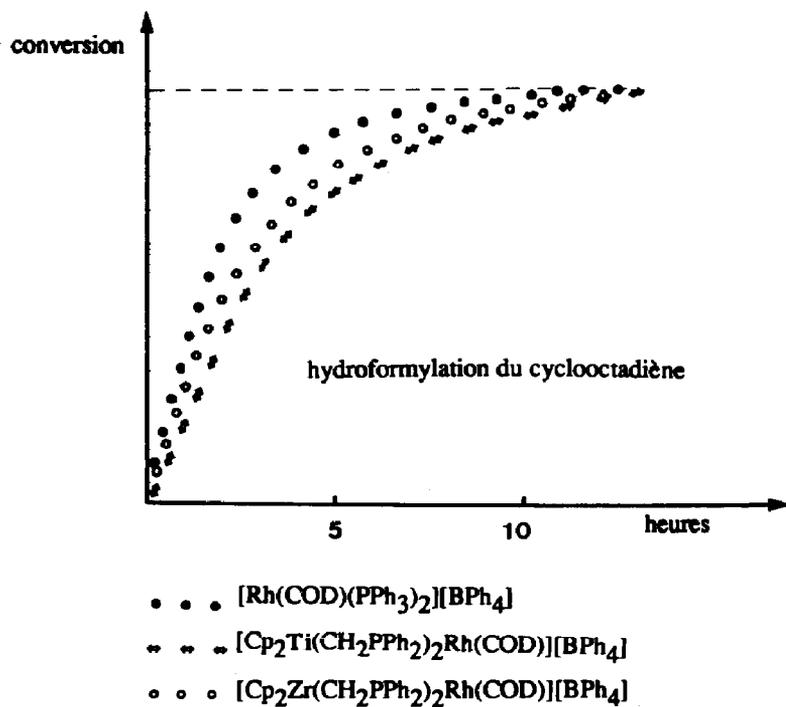


Fig. 3. Hydroformylation du cyclooctadiène-1,5.

dialdéhyde) mais aussi sur une meilleure définition de l'environnement du rhodium (contrairement au cas où le substrat monooléfique peut substituer le COD et conduire éventuellement à des arrangements *trans* dans le plan carré entourant le métal).

En fait, l'hydroformylation des diènes n'a donné lieu qu'à peu d'études. En présence du complexe acétate $\text{Rh}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, l'hydroformylation du COD-1,5 conduit au monoaldéhyde saturé $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CHO}$ (cyclooctane carboxaldéhyde) si la réaction se fait à 100°C et sous 100 atm, et à un mélange de deux isomères du monoaldéhyde insaturé, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{CHO}$ (cyclooctène carboxylaldéhyde), si on opère à 60°C et 60 atm [9]. Plus récemment, d'autres catalyseurs au rhodium obtenus par vaporisation du métal en présence de COD-1,5 et comparés au cluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ et à $\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ont conduit essentiellement à la formation du monoaldéhyde insaturé en position 4 (cyclooctène-4, carboxylaldéhyde) avec de très faibles taux de conversion à 20°C et 70 atm. Les essais que nous avons effectués à 80°C et 20 atm correspondent aux courbes de la Fig. 3. La consommation gazeuse en fin de réaction (après 16 h environ) est de 3 volumes molaire de gaz par mole de substrat. Le produit majoritaire (environ 80% des produits de réaction) est identifié par RMN comme le monoaldéhyde saturé (cyclooctane carboxaldéhyde). Le présence de cyclooctadiène-1,3 (5 à 10%) et de faibles quantités de cyclooctène et d'autres aldéhydes a été mise en évidence par RMN du ^1H et par chromatographie en phase vapeur. Il n'est pas possible de faire apparaître des différences de comportement significatives entre les différents précurseurs mono- ou bi-métalliques utilisés, aussi bien en ce qui concerne l'activité que la sélectivité.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques de Schlenk. Les solvants (tétrahydrofurane, toluène, pentane) ont été distillés sur sodium/benzophénone et désoxygénés avant usage. L'héxène-1 est distillé sur sodium puis passé sur colonne d'alumine; le cyclooctadiène-1,5 est utilisé après passage sur alumine.

Les spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés sur un appareil Bruker WM 250 et sur un appareil Bruker WH 90, respectivement. Les conductivités ont été mesurées sur conductimètre Seibold LTA, équipé d'une cellule L_1 à électrode de platine.

Préparation des complexes

Les complexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ [11] et $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{COD})][\text{BPh}_4]$ [12] ont été préparés selon les protocoles décrits dans la littérature.

La synthèse de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ déjà publiée par Schore [7] a été modifiée comme suit: une solution de $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$, TMEDA (13 g; 40.37 mmole) dans 30 ml de THF est additionnée goutte à goutte, à température ambiante, à une suspension (solution sursaturée) de Cp_2ZrCl_2 (5.9 g; 20.18 mmole) dans 30 ml de THF. La solution rouge foncé ainsi obtenue est concentrée sous vide au tiers de son volume et un précipité beige est obtenu après lente diffusion de 40 ml de pentane. Après filtration, ce solide est repris par 30 ml de toluène, filtré sur célite (élimination de LiCl) et le filtrat est concentré par évaporation sous vide au tiers de son volume. Par diffusion lente de 40 ml de pentane, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ est isolé sous forme d'une poudre microcristalline (8 g, 65%).

La synthèse de $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})][\text{BPh}_4]$ a été obtenue en ajoutant goutte à goutte à 0°C une solution de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (0.649 g; 1.04 mmole) dans 60 ml de toluène à une suspension de $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{COD})][\text{BPh}_4]$ (1.097 g; 1.04 mmole) dans 30 ml de toluène. Après 12 h d'agitation à température ambiante et disparition totale des produits solides, un produit se sépare sous forme d'huile orange. La solution surnageante est éliminée et l'huile est lavée au toluène puis au pentane, puis séchée sous vide. On obtient une poudre orange (1.0 g; 83%). Analyse: Trouvé: C, 71.51; H, 5.83; P, 5.38. $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{RhZrB}$ calc.: C, 71.01; H, 5.78; P, 5.38%. Conductivité Λ $159.6 \text{ mole}^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^2$.

Le complexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{COD})][\text{BPh}_4]$ est obtenu de manière analogue avec un rendement de 80%. Analyse: Trouvé: C, 73.64; H, 5.89; P, 5.25. $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{RhTiB}$ calc.: C, 73.78; H, 6.01; P, 5.59%. Conductivité Λ $128.8 \text{ mole}^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^2$.

Réactions catalytiques

Les réactions catalytiques ont été réalisées dans un réacteur de 75 cm^3 de volume total, muni d'une agitation magnétique et d'une double paroi permettant de maintenir la température constante par circulation d'huile. Le mélange gazeux ($\text{H}_2 + \text{CO}$) est préparé dans un ballast extérieur de 125 ml qui débite du gaz à pression constante dans le réacteur. Les conditions expérimentales généralement utilisées sont 80°C , 20 bars de pression totale avec un rapport $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$. Le solvant est le THF et le rapport substrat/catalyseur = 400. Le mélange réactionnel est constitué à partir de la solution de 8.0×10^{-5} mole de catalyseur dans 16 ml de THF à laquelle on ajoute 32×10^{-3} mole de substrat (par exemple ~ 4 ml d'hexène-1). Cette solution est introduite dans l'autoclave chauffé à 80°C et le mélange gazeux est immédiatement introduit.

Pour les catalyses effectuées en présence d'amine, les conditions sont similaires. Par exemple, la solution contient 8.0×10^{-5} mole de catalyseur, 16 ml de THF, 24×10^{-5} mole de NEt_3 (30 μl), 8.0×10^{-5} mole de PPh_3 (0.021 g) et 4 ml d'hexène-1 (32×10^{-3} mole).

Les échantillons pour analyse par chromatographie en phase vapeur sont prélevés en cours ou en fin de réaction et sont analysés sur un appareil Intersmat IGC 121, équipé d'une colonne Carbowax M20 (10%; 2 m) et d'une colonne SE 30 (10%; 3 m).

Références

- 1 R. Choukroun et D. Gervais, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) C37.
- 2 (a) R. Choukroun, A. Iraqi et D. Gervais, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 60; (b) R. Choukroun, A. Iraqi, D. Gervais, J.-C. Daran et Y. Jeannin, *Organometallics*, 6 (1987) 1197.
- 3 (a) F. Senocq, C. Randrianalimanana, A. Thorez, P. Kalck, R. Choukroun et D. Gervais, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1376; (b) F. Senocq, C. Randrianalimanana, A. Thorez, P. Kalck, R. Choukroun et D. Gervais, *J. Mol. Catal.*, 35 (1986) 213; (c) R. Choukroun, D. Gervais, J. Jaud, P. Kalck et F. Senocq, *Organometallics*, 5 (1986) 67.
- 4 R. Choukroun, D. Gervais, P. Kalck et F. Senocq, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) C9.
- 5 R.H. Crabtree et H. Felkin, *J. Mol. Catal.*, 5 (1979) 75.
- 6 M.P. Anderson et L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4101.
- 7 N.E. Schore, S.J. Young, M.M. Olmstead, *Organometallics*, 2 (1983) 1769.
- 8 R. Choukroun, C. Rifai et D. Gervais, publication en préparation.
- 9 A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 85.
- 10 P. Salvatore, G. Vitulli, A. Raffaelli et R. Lazzaroni, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 351.
- 11 R.R. Schrock et J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397.
- 12 M. Etienne, R. Choukroun, M. Basso-Bert, F. Dahan et D. Gervais, *Nouv. J. Chim.*, 8 (1984) 531.