

LES AMINOPHOSPHINES DANS L'HYDROGENATION HOMOGENE  
PAR LES CATALYSEURS AU RHODIUM

Yvonick Chevallier, Robert Stern, Lucien Sajus  
Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France

(Received in France 29 January 1969; received in UK for publication 27 February 1969)

Wilkinson (1) a montré l'activité remarquable du complexe  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  dans l'hydrogénation homogène des oléfines et acétylènes. Nombreux sont les auteurs qui ont étudiés les propriétés de ce complexe tant en hydrogénation qu'en hydroformylation, décarbonylation et autres réactions d'addition ou de substitution. Nous avons rapporté dans un précédent article l'intérêt remarquable que présente l'introduction des aminophosphines dans un système du type :



Cette publication faisait état des vitesses d'hydrogénation obtenues par le système précédent engagé à basse concentration de rhodium, L étant une aminophosphine avec le reste pipéridine et morpholine (2).

Depuis lors des recherches plus poussées avec d'autres phosphines nous ont permis de confirmer cette activité. Par ailleurs nous avons pu isoler les complexes catalytiques correspondant aux phosphines les plus actives. Le tableau I donne les activités comparées de quelques aminophosphines introduites dans une stoechiométrie variable sur  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  dans le styrène à 40°.

Les concentrations de rhodium utilisées ( $8,35 \text{ mmol.l}^{-1}$  ;  $10 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) ne permettent pas d'atteindre les vitesses maximales rapportées à la concentration en rhodium, car l'ordre par rapport au catalyseur est compris entre 0 et 1. Cependant ces concentrations permettent de réduire l'effet des impuretés et surtout de mesurer les vitesses faibles avec certains coordonnats. Nous avons constaté qu'aux concentrations de rhodium de  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  le rapport des vitesses relatives à la même oléfine restait comparable, pour les phosphines les plus actives.

Nous constatons que, par rapport à la triphénylphosphine, la substitution d'un et surtout deux phényles par des amines basiques, notamment la pipéridine, la tétraméthylèneamine, la morpholine, accroît l'activité catalytique ; elle est presque doublée pour certaines diaminophénylphosphines par rapport aux dérivés monoaminodiphényles.

L'isolement des complexes a été réalisé avec de bons rendements selon la méthode suivante : à une solution benzénique molaire de  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  ou  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  on injecte sous argon une solution de phosphine (6 M). On porte à reflux en faisant passer de l'argon purifié à travers la solution et l'on évapore presque à sec. L'huile obtenue est cristallisée par addition de pentane ou d'hexane.

Avec la dipéridinophénylphosphine nous avons ainsi isolé un composé de couleur orange dont l'analyse élémentaire correspond à la formule  $\text{RhCl}(\text{PhP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2)_3$  ; (% calculés C : 59,29 ; H : 7,59 ; N : 8,54 ; P : 9,57 ; Cl : 3,79 - % observés C : 59,60 ; H : 7,77 ; N : 8,69 ; P : 9,62 ; Cl : 3,68). Une forme rouge a été également obtenue ; elle présente la même analyse élémentaire et le même point de fusion ( $pF = 82^\circ\text{C}$ ).

Avec la dimorpholinophénylphosphine on obtient un dérivé benzénique de couleur orange ( $pF = 104-106^\circ\text{C}$ ) ; l'analyse élémentaire correspond à la formule  $\text{RhCl}(\text{PhP}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2)_2\text{C}_6\text{H}_6$  ; (% calculés C : 50,95 ; H : 6,29 ; N : 7,17 ; P : 8,12 ; Cl : 4,63 - % observés C : 51,30 ; H : 6,17 ; N : 7,30 ; P : 7,88 ; Cl : 4,45). Le dérivé a été étudié en RMN dans trois solvants différents et l'on voit apparaître le pic du benzène libre.

Les complexes oléfiniques sont obtenus de la même façon mais à froid, et par addition de 4 moles de phosphine au lieu de 6. Le produit, jaune, est séché sous éthylène. Nous avons ainsi obtenu  $\text{RhCl}(\text{PhP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$  ; ( $pF = 68^\circ\text{C}$  - Analyse observée C : 56,76 ; H : 7,51 ; N : 7,79 ; P : 8,62 ; Cl : 4,94) et  $\text{RhCl}(\text{PhP}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$  ; ( $pF = 98-100^\circ\text{C}$  - Analyse observée C : 49,60 ; H : 6,33 ; N : 6,33 ; N : 7,71 ; P : 8,54 ; Cl : 4,89).

Les dérivés hydrido sont obtenus par bullage d'hydrogène à travers une solution benzénique des complexes ( $L/\text{Rh} = 3$ ). Nous avons aussi isolé  $\text{RhCl}(\text{PhP}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2)_2\text{H}_n$  (couleur jaune ;  $pF = 129-131^\circ\text{C}$  - Analyse observée C : 47,95 ; H : 6,28 ; H : 7,99 ; P : 8,85 ; Cl : 5,06). Le spectre I.R. présente 2 pics à 2108 et 2078  $\text{cm}^{-1}$ . Avec la dipéridinophénylphosphine on obtient de même un produit jaune mais qui possède une seule bande à 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

L'étude cinétique de l'action catalytique de ces complexes isolés sera publiée par la suite mais il faut tout de suite souligner l'analogie des résultats catalytiques obtenus par la préparation in situ du complexe ou l'engagement du catalyseur recristallisé. On constate en effet (tableau II) que le complexe isolé permet d'obtenir une vitesse équivalente à celle des systèmes 1 et 2 préparés in situ. Le complexe 4 est un peu moins actif. Ce dernier complexe est à comparer à  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$  dont l'activité catalytique a été démontrée (3).

Tableau I

Vitesse (en mol.l<sup>-1</sup>.mn<sup>-1</sup>) de l'hydrogénation du styrène  
 par le système Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub> + phosphine  
 Le rapport phosphine sur rhodium, L/Rh, a été pris égal à 2 (lère colonne),  
 3 (2ème colonne) puis supérieur à 3 (dernière colonne).

reste phosphinique	L/Rh = 2	L/Rh = 3	L/Rh	vitesse
phényl-dipéridyl (a)	1,12	1,11	(15)	1,10
phényl-ditétraméthylèneimine (b)	1	0,636	-	-
phényl-dimorpholine (a)	0,722	0,615	-	-
phényl-bisdiméthylamine (b)	0,658	0,605	(5)	0,584
phényl-dihexaméthylèneimine (b)	0,695	-	(3,5)	0,596
phényl-bisdiéthylamine (b)	0,598	0,576	(14)	0,325
triphényl (a)	0,437	0,392	(4)	0,051
phényl-diisopropylaminopipéridine (b)	0,030	0,030	(6)	0,03
diphényl-hexaméthylèneimine (b)	0,840	-	-	-
diphényl-pipéridine (a)	0,592	0,430	(4,5)	0,37
diphényl-tétraméthylèneimine	0,673	0,384	(3,5)	0,23
diphényl-morpholine (a)	0,414	0,337	-	-
diphényl-diisopropylamine (b)	0,039	0,048	(4,5)	0,050
diphényl-indole (b)	0,016	0,025	-	-
diphényl-méthylaniline (b)	0,0146	0	-	-
diphényl-valérolactame (b)	0	0	-	-
trisdiéthylamine (b)	-	0,028	-	-
trispipéridine (a)	0,104	-	-	-
trisdiéthylamine (b)	0,02	0,04	-	-
diéthylamine-diéthyl (b)	0,447	0,367	(6)	0,01

(a) [Rh] = 8,35.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> ; (b) [Rh] = 10.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>

Les aminophosphines obtenues à partir d'amines peu basiques (valérolactame, indole, méthylaniline) inhibent l'activité catalytique. La diisopropylamine quoique basique, a aussi un effet néfaste, attribuable à son encombrement stérique. Enfin dans le dernier exemple concernant la diéthylaminodiéthylphosphine on constate que le groupe diéthylamino est cinq fois plus actif que le groupe phényl dans PPh(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Finalement on peut établir les règles suivantes :



(amine) représente un radical amine secondaire peu encombré et suffisamment basique, Ph le radical phényle, R un radical alcoyle.

Tableau II

Hydrogénation du cyclopentène ( $1,16 \text{ mol.l}^{-1}$ ) à  $20^\circ$  et 1 atm. d' $\text{H}_2$   
 La concentration en rhodium est de  $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  ; L désigne la  
 dipipéridinophénylphosphine ; le solvant est le benzène

catalyseur	V en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$	remarque
1. $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + 4\text{L}$	0,59	système non isolé
2. $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4 + 6\text{L}$	0,60	système non isolé
3. $\text{RhCl L}_3$	0,61	complexe isolé (orange)
4. $\text{RhCl L}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	0,40	complexe isolé

On peut aussi vérifier que l'addition de phosphine supplémentaire au catalyseur isolé n'agit pratiquement pas sur la vitesse. Ceci a été vérifié par exemple dans le cas de la phényldipipéridylphosphine (tableau III). Ceci peut être expliqué par la faible complexation de la phosphine avec l'espèce catalytique.

Tableau III

Hydrogénation du cyclopentène ( $0,56 \text{ mol.l}^{-1}$ ) dans le benzène  
 $T = 25^\circ\text{C}$  ; pression  $\text{H}_2 = 1,3 \text{ atm.}$  ;  $[\text{RhCl}(\text{PhP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2)_3] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

L/Rh	3	4,05	5,30	8,40	12,60	20
V( $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ )	0,402	0,400	0,401	0,386	0,358	0,350

Les catalyseurs au rhodium, stabilisés par certaines aminophosphines, peuvent donc être isolés sans perte d'activité et utilisés, également sans perte d'activité, en présence d'un excès de phosphine, excès qui leur confère une plus grande durée de vie et une moins grande sensibilité aux impuretés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1711-1736 (1966)  
 - F.H. Jardine, J.A. Osborn et G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1574-1578 (1967)  
 - S. Montelatici, A. Van der Ent, J.A. Osborn et G. Wilkinson  
 J. Chem. Soc., 1054-1058 (1968)
- (2) R. Stern, Y. Chevallier et L. Sajus, C. R. Acad. Sci., 264, 1740-1742 (1967)
- (3) J.P. Candlin et A.R. Oldham, Discussion of Faraday Society, 5 (September 1968).