

Thèse No 6815

PROPRIETES COORDINANTES DE PHOSPHINES CYANOMETHYLEES ET COMPORTEMENT
DU 2,11-BIS(DIPHENYLPHOSPHINOMETHYLE)BENZO[C]PHENANTHRENE VIS A VIS
DU RHODIUM DANS LE CONTEXTE DE L'HYDROGENATION CATALYTIQUE HOMOGENE

présentée à

L'ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE ZURICH

pour l'obtention

du titre de Docteur ès sciences naturelles

par

Maurice Léon Marcel Pasquier

dipl. Chim. EPFZ

né le 4 février 1949

originaire de Bulle

acceptée sur proposition

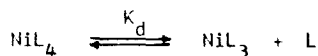
du professeur Dr. L.M. Venanzi, rapporteur

de Mr. PD Dr. P.S. Pregosin, corapporteur

RESUME

Ce travail comporte deux parties. Dans la première, on discute des propriétés et de la chimie de coordination de trois phosphines contenant des groupes cyanométhylés, à savoir: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CN}$, $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ et $\text{P}(\text{CH}_2\text{CN})_3$. La particularité de ces groupes consiste en leur grande électronégativité, conférant aux phosphines des propriétés électroniques et stériques proches de celles des phosphites, établies en utilisant les paramètres δ et θ de Tolman (7).

Dans une série de complexes du rhodium, de l'iridium, du palladium, du platine et du nickel, on contrôle que le déplacement chimique de coordination en RMN du phosphore est conforme aux prévisions faites selon Mann et al. (51); on note aussi que ce déplacement est fonction de l'angle conique θ des phosphines. Une influence électronique et stérique sur les constantes de couplage J_{RhP} dans les complexes $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ est établie et discutée. On note aussi une influence stérique dans le degré de substitution des phosphines à d'autres ligands dans les complexes du nickel(0). La constante de dissociation de l'équilibre



pour les phosphines cyanométhylées est déterminée semi-quantitativement à l'aide de la RMN, par variation de la température; on obtient pour K_d des valeurs supérieures à celles correspondant aux phosphites possédant des paramètres stériques et électroniques semblables.

Dans la deuxième partie, on étudie le comportement du ligand 2,11-bis(diphénylphosphinométhyle)benzo[clphénanthrène (PP), connu pour former des complexes plan carré trans, à l'égard du rhodium dans des complexes oléfiniques et hydrures.

Le complexe $\text{RhClPP}(\text{C}_2\text{H}_4)$, pour lequel on observe une rotation exceptionnelle de l'éthylène subsistant à basse température, réagit en présence d'acétonitrile à l'hydrogène pour former le dihydrure $\text{RhH}_2\text{ClPP}(\text{MeCN})$. L'équivalent cationique $[\text{RhH}_2\text{PP}(\text{MeCN})_2]^+$ est aussi préparé et confirme l'hypothèse de Halpern et al. (83) selon laquelle les atomes de phosphore doivent être situés en position trans l'un par rapport à l'autre dans de tels complexes, contrairement au complexe binucléaire $[\text{PPRh}(\mu\text{-H})_3\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3]^+$ dans lequel ils sont cis.

L'activité catalytique de PP dans l'hydrogénation du type de Wilkinson est fortement ralentie par les contingences stériques du ligand. L'activité très faible du complexe $\text{RhClH}_2\text{PP}(\text{MeCN})$ confirme le rôle de poison joué par l'acétonitrile, même présent en quantité stoechiométrique. Dans ce cas, un solvant polaire tel que l'éthanol favorise la dissociation de l'acétonitrile et par conséquent l'activité du catalyseur.

ABSTRACT

This thesis consists of two parts. The first describes the properties and the coordination chemistry of three phosphines containing the electron attracting cyanomethyl group, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CN}$, $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ and $\text{P}(\text{CH}_2\text{CN})_3$, with rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platinum(II) and nickel(0). The properties of those ligands are correlated to the electronic and steric parameters Δ and Θ defined by Tolman (7). Relationships between these parameters and NMR data such as chemical shifts of free and coordinated ligands, or coupling constants are established and discussed.

The second part describes the coordination properties of the sterically hindered trans spanning ligand 2,11-bis(diphenylphosphinomethyl)-benzo[c]phenanthrene (PP) with olefin and hydride complexes of rhodium (I) and (III) related to the Wilkinson's catalytic hydrogenation system. It is found that 1) the olefin in $\text{RhClPP}(\text{C}_2\text{H}_4)$ has a very low energy barrier for rotation and 2) this complex reacts with molecular hydrogen in acetonitrile to give the dihydride $\text{RhClH}_2\text{PP}(\text{MeCN})$. This last complex is almost inactive in catalytic hydrogenation of olefins in toluene, but its activity is enhanced by a factor of eight after addition of ethanol, a solvent favouring acetonitrile dissociation. The cationic complexes $\text{trans-}[\text{RhH}_2\text{PP}(\text{MeCN})_2]^+$ and $\text{cis-}[\text{PPRh}(-\text{H})_3\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3]^+$ are also discussed.