

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

**Discipline ou spécialité :**

Chimie Organométallique et de Coordination CO 043

---

**Présentée et soutenue par :**

Aurélien Béthegnies

**le :** vendredi 16 novembre 2012

**Titre :**

Catalyse d'hydroamination intermoléculaire de l'éthylène au rhodium et au platine : mécanismes catalytiques et stabilité du catalyseur

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)

**Directeur(s) de Thèse :**

Pr. Rinaldo Poli (LCC, Toulouse)

**Rapporteurs :**

Dr. Jérôme Hannedouche (ICMMO, Université Paris-Sud 11)

Pr. Jean-Cyrille Hierso (ICMUB, Université de Bourgogne)

**Membre(s) du jury :**

Pr. Montserrat Gomez Simon (LHFA, Toulouse), président

Dr. Henri Doucet (ISCR, Université de Rennes), examinateur

Pr. Rémi Chauvin (LCC, Toulouse), examinateur

Dr. Christophe Michon, (UCCS, Université de Lille 1), invité



*“And I don't want to hear anything about "I don't believe in vampires"  
because \*I\* don't believe in vampires, but I believe in my own two eyes,  
and what \*I\* saw is fucking vampires!”*

*Seth, From Dusk Till Dawn*



## Remerciements

*Suites à ces trois années passées en l'enceinte du Laboratoire de Chimie de Coordination, voici venu le temps de rendre à tout un chacun la part qui lui revient.*

*C'est en toute logique que je voudrais commencer par remercier ceux par qui l'histoire débuta, le prologue pour ainsi dire. Un grand merci à Francine Agbossou-Niedercorn ainsi qu'à Christophe Michon pour m'avoir fait faire mes premiers pas dans le domaine de la chimie organométallique et de la catalyse.*

*Si je suis présentement en train d'écrire cette page, c'est que cette histoire s'est conclue d'une heureuse façon, et je tenais à remercier ceux qui ont décidé qu'il était temps d'enlever les petites roulettes de ma bicyclette : aux membres du jury, le Pr. Montserrat Gomez Simon pour la direction de celui-ci, le Dr. Henri Doucet et le Pr Rémi Chauvin pour avoir évalué ce travail, et une mention toute particulière avec mes plus chaleureux remerciements aux Sieurs le Dr. Jérôme Hannedouche et le Pr. Jean-Cyrille Hierso pour avoir accepté d'analyser de façon très minutieuse et rigoureuse ce travail malgré le peu de temps à disposition. Merci pour vos commentaires, remarques, et précisions qui ont su éclairer les zones sombres de ce mémoire. Rien néfastera de mon souvenir les conseils judicieux prodigués en ce jour, et j'éviterai de teinter de tragique les futurs drames que je me devrai de narrer.*

*Je voudrais également remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet ANR BLAN HYDROAM. J'ose encore espérer que ce furent des sous bien dépensés.*

*Passons maintenant aux personnages de cette histoire, protagonistes de chaque instant.*

*Je voudrais en premier lieu comme il se doit remercier le chef d'orchestre de cette partition : chef, vous m'épatâtes en de nombreuses occasions ! Merci pour votre encadrement en tout temps, merci pour votre dynamisme et votre soutien.*

*A Jean Claude, vous êtes et mon maître Yoda pour votre grande sagesse, et mon Obi-Wan Kenobi car vous fûtes souvent mon dernier espoir. Merci pour votre bonne humeur, et pour l'incalculable soutien logistique en café !*

*A mon partenaire de squash à la toison de feu dont l'humour n'a d'égal que son incroyable capacité à engloutir ses hectolitres de café quotidiens, à Sandrine, vraie petite mère du labo,*

*à Agnès, qui rattrape tous les autres, du fond du cœur merci pour m'avoir tant appris tout au long de ces 3 ans.*

*A Florence, Eric, Catherine et Dominique, pour les p'tits mots de soutien, les conseils de fin de parcours, pour leur bonne humeur, ou pour leur présence.*

*A Mireia, pour le bon usage des autoclaves.*

*J'en viens maintenant à remercier ceux aux côtés desquels j'ai tenu la ligne ces 3 années durant :*

*A ceux qui furent là du début à la fin, à mon Colombien, à Didi, pour ces conversations qui avaient parfois pour but de refaire le monde, parfois juste de le comprendre, et pour toutes ces aventures vécues au cours de ces trois années.*

*A ma voisine de paillasse, qui bien qu'elle ne servît à rien, m'aura permis de voir les expériences les plus parlantes voire loquaces de ces dernières années. A Monsieur Poilu, pour toutes ces réunions cafés défoulatoires, et ce quel que soit le jour de la semaine pendant plus de 2 ans. A ma Loute, pour ta philosophie de la vie, des polymères, et pour être vraie en tout temps et tout haut. N'oublions pas Muh Mei, incarnation que ce n'est bel et bien pas la taille qui compte, ainsi que Katia, inventrice de la gravure sur ballon. A ceux qui sont passés au cours de ces années, Pavel, Cricri, Zhigang, Andréa, Samer, Romain, Pelin, Julia...*

*Aux camarades des autres équipes, qu'ils aient partagé les discussions balcon : Vincent, Cécile (je n'oublierai jamais cet hymne à la pluie!), Catherine, Arnaud, Rémi, Ludovik, Luca, Valentina, ou les conversations lors des réunions inter-équipes du jeudi soir : Kathie, Aurélien, Gilles, en passant par les compagnons de souffrance des dernières heures : Fred, Carine, Flo. Merci à vous tous pour ces moments qui permirent de faire une pause bien méritée de temps à autre.*

*A mes admirables consœurs du B209, qui ont bien voulu me supporter lors de ma dernière année : à Marlène, pour avoir su égayer la pièce (ton art de la déco reste inégalé) et parce que tu m'auras bien fait rire quand même, et à Tugce, pour ton calme inébranlable malgré mes efforts (je suis sûr que tu as appris à aimer les stoptous !).*

*A Cendrine, qui s'est fort bien occupée de mon Colombien !*

*Aux vieux d'la vieille qui continuèrent d'être présents, en particulier Amau et Léa, pour leurs vellétés de me faire bouger, par la force si nécessaire, Tomtom et Anne-Lise, le Kushi et*

*Nath, Frounch, Alex, Dédé, mes deux belges préférés, Daim, Tinou, Matt, Killi, sans omettre Jon et Mousse qui m'ont aidé à sauver le monde si souvent.*

*A toute la famille, de sang ou de cœur, qui a été là depuis bien avant cette histoire et qui le restera, en tout temps et en tout lieu, pour son soutien inconditionnel, et tout ce qu'elle m'a apporté.*

*A vous tous un merci colossal pour tous ces moments qui rendirent des 3 années inoubliables.*

*Un grand merci également à toute l'administration du LCC, ainsi qu'aux membres des divers services. Des directeurs du laboratoire, qui ont bien voulu m'accueillir, au personnel des services techniques et d'analyses, à vous tous qui vous êtes montrés des plus chaleureux et qui avez permis de régler moult petits détails des plus importants dont je n'avais parfois même pas conscience, un gigantesque merci ! S'il n'est possible de tous vous citer, je tiens toutefois à saluer particulièrement certains d'entre vous : Denis Neibecker pour ses salutations spontanées le long des couloirs du 2nd étage, Yannick Coppel et Christian Bijani, Francis Lacassin et David Paryl pour la RMN, le service d'analyse de masse de la fac, Isabelle Boutonnet pour mes premiers « ordres de mission » (comment ne pas se prendre pour un conquistador des temps modernes avec ceci entre les mains !), Patricia Fouquereau pour tellement de raisons que l'on ne pourra toutes les regrouper que sous le terme de « sa gentillesse », Abdellatif Zouak ainsi que Brigitte Griessinger et Michel Griessinger, qui aida à se rappeler que même les journées de rédaction se devaient d'avoir une fin. Je tiens également à remercier Martine Morin pour son enthousiasme à défoncer en chantonnant les portes de lieux propices à la méditation, pour laisser derrière elle un subtil parfum orangé.*

*Enfin, en vrac, mais sans qui rien n'aurait été pareil : John Ronald Reuel Tolkien, Marcel et son Orchestre, les urgences de Ranguel et leur chaleureux accueil, le café Carte Noir, Le Phare, Georges Lucas et Harrison Ford, le saccharose sous toutes ses formes, TCI, l'acheteur de mon vélo qui l'a estimé comme moi sans prix, la SNCF, l'Ancienne Belgique, le chef du restau et son enthousiasme inégalé à servir cette fameuse portion de frites, les multiples machines à café décédées lors de ces 3 ans (il me semble en avoir vu passer 3), Le Bikini, Coca-Cola, Metallica, Conan, Astier ainsi que François Pérusse pour leurs œuvres respectives, ma voisine et son orchestre de chambre, et conséquemment, l'inventeur des boules Quies.*

*Ces quelques mots ne sont au final qu'une infime fraction de ce que j'ai pu ressentir ces trois années, mais je voulais de tout cœur vous remercier tous pour les avoir fait vivre !*



## Liste des abréviations.

<b>Å</b>	Angström.
<b>Ar</b>	Aryle.
<b>Binap</b>	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-Binaphtyle.
<b>Biphemp</b>	2,2'-diméthyl-6,6'-bis(diphénylphosphino)biphényl.
<b>BIPHEP</b>	6,6'-diméthoxybiphényl-2,2'-diyl)(diphénylphosphine).
<b>Bu</b>	Butyle.
<b>Cat</b>	Catalyseur.
<b>Cat<sup>+</sup></b>	Cation. (Chapitre IV)
<b>coe</b>	Cyclooctène.
<b>Conv</b>	Conversion.
<b>Cp*</b>	1,2,3,4,5-pentaméthyl-cyclopentadiène.
<b>Cy</b>	Cyclohexyle.
<b>DBU</b>	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène.
<b>dppf</b>	1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène.
<b>Dr.</b>	Docteur.
<b>EC</b>	Efficacité Catalytique.
<b>équi. éq.</b>	Equivalent.
<b>Et</b>	Ethyle.
<b>g</b>	Gramme.
<b>GC</b>	Chromatographie phase gaz.
<b>h</b>	Heure.
<b>Hz</b>	Hertz.
<b>IR</b>	Infra Rouge.
<b>J</b>	Constante de couplage.
<b>L</b>	Ligand.
<b>Ln</b>	Lanthanide.
<b>m</b>	Méta.
<b>Me</b>	Méthyl.
<b>mg</b>	Milligramme.
<b>min</b>	Minute.
<b>mmol</b>	Millimole.
<b>n</b>	alkyle linéaire.
<b>NHC</b>	Carbène Hétérocyclique.

<i>o</i>	Ortho.
<i>p</i>	Para.
<b>Ph</b>	Phényl.
<b>Ppm</b>	Partie par million.
<b>R</b>	Alkyle.
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire.
<b>Tf</b>	Triflyle.
<b>Tfa</b>	Acide trifluoroacétique.
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane.
<b>TOF</b>	Turnover Frequency.
<b>TON</b>	Turnover Number.
$\delta$	Déplacement chimique.
$\Delta G$	Variation d'enthalpie libre.
$\Delta H$	Variation d'enthalpie.
$\Delta S$	Variation d'entropie.

## Index.

Index.....	1
Table des Schémas.....	4
Table des Figures.....	5
Table des Tableaux.....	7
Table des Equations.....	8
<b>Introduction générale : Etude bibliographique de la réaction d'hydroamination.....</b>	<b>9</b>
1. Généralités :.....	11
2. L'hydroamination intramoléculaire.....	14
2. a. Terres rares, actinides, métaux alcalino-terreux.....	14
2. b. Métaux du groupe 4.....	15
2. c. Métaux de transition de droite.....	16
3. Hydroamination intermoléculaire.....	16
3. a. Alcènes Activés .....	17
3. b. Alcènes non activés. ....	19
<b>Partie A. Réaction d'hydroamination de l'éthylène catalysée par <math>RhCl_3 \cdot 3H_2O</math>.....</b>	<b>25</b>
<i>Introduction générale sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par <math>RhCl_3 \cdot 3H_2O</math>.</i>	
<i>Etude Bibliographique.</i> .....	27
<i>Chapitre I. Catalyse au rhodium : nouvelles études d'optimisation.</i> .....	33
I. 1. Encart sur l'utilité du godet.....	35
I. 2. Test de survie du catalyseur. ....	37
I. 3. Etudes cinétiques.....	38
I. 4. Effet de la phosphine.....	40
I. 5. Tests avec des complexes de Rh(I). ....	42
I. 6. Variations des amines utilisées : influence de la basicité / nucléophilie / aromaticité.....	44
I. 7. Conclusion. ....	46
<i>Chapitre II. Catalyse au rhodium : études modèles.</i> .....	49
II. 1. Introduction.....	51
II. 2. Complexes chlorés.....	52
II. 2. a. Réactivité avec l'éthylène.....	53
II. 2. b. Etude de la réactivité avec des amines. ....	54
II. 2. c. Réactivité avec l'ion chlorure.....	60

II. 3. Système iodure.....	61
II. 3. a. Réactivité avec l'éthylène.....	62
II. 3. b. Réactivité avec des amines.....	64
II. 3. c. Réactivité avec les iodures. ....	67
II. 4. Traitement de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ avec $PPh_3$ , $nBu_4PI$ et aniline.....	67
II. 5. Calculs DFT.....	71
II. 6. Conclusion.....	76
<i>Conclusion sur la Partie A : Réaction d'hydroamination de l'éthylène catalysée par <math>RhCl_3 \cdot 3H_2O</math>.</i> ....	79
<b>Partie B.....</b>	<b>83</b>
<b>Réaction d'hydroamination de l'éthylène catalysée par <math>PtBr_2/Br^-</math>.....</b>	<b>83</b>
<i>Introduction générale sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par <math>PtBr_2/Br^-</math></i> .....	85
<i>Etude Bibliographique.</i> ....	85
<i>Chapitre III.....</i>	93
<i>Catalyse au platine : recherche des origines de la décomposition du catalyseur.</i> ....	93
III. 1. Introduction. ....	95
III. 2. Influence de l'ajout d'une base forte dans le milieu.....	98
III. 3. Etude sur le fluorure. ....	99
III. 3. a. Influence de la nature du cation. ....	100
III. 3. b. Etudes cinétiques. ....	102
III. 4. Rôle des réactifs dans la décomposition du catalyseur.....	104
III. 5. Introduction à l'étude du mécanisme. ....	105
III. 6. Influence de la triéthylamine. ....	106
III. 7. Mise en évidence de la formation du zwitterion.....	110
III. 8. Identification des espèces issues de la décomposition du complexe <i>trans</i> - $[PtBr_2(NHEt_2)(C_2H_4)]$ en présence d'une base forte.....	113
III. 9. A la recherche de l'iminium. ....	117
III. 10. Conclusion.....	121
<i>Chapitre IV. Intermède synthétique : une nouvelle méthode de synthèse de sels de platine <math>[PtX_3(C_2H_4)]^- Cat^+</math>.</i> ....	125
IV. 1. Introduction.....	127
IV. 2. Etude préliminaire.....	128
IV. 3. Extension à de nouveaux complexes.....	129

IV. 4. Conclusion.....	131
<i>Chapitre V. Etude sur la synthèse de la quinaldine grâce à un catalyseur de platine. ....</i>	<i>133</i>
V. 1. Introduction. ....	135
V. 2. Influence du sel, de sa nature et de ses proportions:.....	140
V. 3. Influence de la nature de l’halogénure du précatalyseur de platine.....	142
V. 4. Effet de la dilution sur le milieu. ....	143
V. 5. Etudes cinétiques. ....	145
V. 6. Influence de la quantité de triphénylphosphine. ....	146
V. 7. Effet de la nature de la phosphine: .....	147
V. 8. Influence du groupement en <i>para</i> de la fonction amine. ....	148
V. 9. Etude avec les phénylènediamines. ....	150
V. 10. Conclusion.....	152
<i>Conclusion sur la partie B : catalyse au platine .....</i>	<i>155</i>
Origine et mécanisme de la décomposition du catalyseur. ....	157
Synthèse de la quinaldine. ....	157
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>159</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>163</b>
<b>Section Expérimentale .....</b>	<b>167</b>



## Table des Schémas.

Schéma 1. Réaction d'hydroamination : (a) des alcènes ; (b) des alcynes.....	11
Schéma 2. Cycle catalytique de l'hydroamination : (a) par activation C=C; (b) par activation N-H avec formation d'amidure de M ; (c) par activation N-H avec addition oxydante de l'amine. ....	13
Schéma 3. Hydroamination/cyclisation (a) des aminoalcènes ; (b) des aminoalcynes.	14
Schéma 4. Synthèse de la tétrahydroisoquinoléine par deux réactions d'hydroamination consécutives catalysées par des terres rares.....	18
Schéma 5. Hydroamination et hydroarylation du norbornène. <sup>53,55</sup> .....	18
Schéma 6. Schéma type de la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O comme précurseur. <sup>6</sup> .....	29
Schéma 7. Espèces pouvant être générées dans le milieu à partir de [RhX(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> X = Cl, I.....	52
Schéma 8. Schéma récapitulatif des équilibres étudiés. ....	76
Schéma 9. Réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline à l'aide du système de Brunet. <sup>1</sup> .....	87
Schéma 10. Réaction de l'aniline avec le 1-hexène. <sup>2</sup> .....	90
Schéma 11. Mécanisme de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline catalysée par PtBr <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> . <sup>3</sup> .....	96
Schéma 12. Formation d'un complexe de platine-énamine à partir de la réaction du sel de Zeise et d'une amine secondaire. <sup>11</sup> .....	98
Schéma 13. Hypothèse sur la décomposition du catalyseur par un excédent d'amine venant déprotoner l'espèce intermédiaire zwitterionique. ....	106
Schéma 14. Effet de la triéthylamine sur le complexe [PtBr <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] <sup>-</sup> . ....	107
Schéma 15. Hypothèse formulée pour la décomposition du catalyseur en présence d'une base.....	107
Schéma 16. Chemin réactionnel supposé par Fanizzi <i>et al.</i> menant à la formation des alkylvinyléthers par réaction d'un alcoolate avec un complexe de platine.....	108
Schéma 17. Formes isomères de valence d'un ligand énamine et iminiumalkyle. ....	116
Schéma 18. Formation du complexe <i>trans</i> -[Pt <sup>-</sup> Cl <sub>2</sub> (NHRR')(CH <sub>2</sub> CH=N <sup>+</sup> RR')]. ....	117

Schéma 19. Hypothèse sur le chemin réactionnel menant à la formation du complexe de platine-énamine. Les réactifs de l'équation (21) sont entourés en vert, les produits en mauve. ....	120
Schéma 20. Schéma général de la synthèse de Friedländer. ....	135
Schéma 21. Influence de l'ajout de PPh <sub>3</sub> sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline, issu des travaux du Dr. Dub. ....	137
Schéma 22. Hypothèse de Diamond pour le cycle catalytique responsable de la formation de la quinaldine avec un complexe de rhodium. ....	138
Schéma 23. Réaction entre PhNHEt et l'hex-1-ène, catalysé par PtBr <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> , travaux de J. J. Brunet. <sup>22</sup> ....	138
Schéma 24. Réaction entre PhNHEt et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> en présence de PtBr <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> , travaux issus de la thèse du Dr Dub. ....	139
Schéma 25. Schéma général de la réaction entre les anilines substituées en <i>para</i> et l'éthylène, catalysée par PtBr <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> . ....	149
Schéma 26. Produits espérés à l'issue de la réaction entre les diaminophénylènes et l'éthylène, catalysée par PtBr <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> . ....	151

## Table des Figures.

Figure I. Suivi cinétique des produits de la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline. ....	39
Figure II. Spectre RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} du complexe isolé [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] dans CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	53
Figure III. Etude RMN en <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) entre [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (c = 0.027M) et PhNH <sub>2</sub> . ....	55
Figure IV. Spectre <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} dans le CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> du <i>cis</i> -[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Et <sub>2</sub> NH)], obtenu à partir du [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> et Et <sub>2</sub> NH (5 équiv.). ....	56
Figure V. Spectre <sup>1</sup> H dans le CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> du <i>cis</i> -[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Et <sub>2</sub> NH)], obtenu à partir du [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> et Et <sub>2</sub> NH (5équiv.). ....	57
Figure VI. Etude infra-rouge de la réaction entre [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> avec la diéthylamine dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (longueur d'onde = 2,2 mm). ....	58
Figure VII. Vue moléculaire du complexe [RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . ....	60
Figure VIII. Vue du complexe [RhI(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]. ....	61
Figure IX. Etude RMN en <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (toluène-D <sub>8</sub> ) entre [RhI(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . *Impureté chlorée correspondant au complexe <i>trans</i> -[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )] ....	64

Figure X. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans le $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ avant, (a), et après, (b), l'ajout de 3 équivalents de $\text{Et}_2\text{NH}$ . * traces du dérivé chloré $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NHEt}_2)$ . .....	65
Figure XI. Etude IR de la réaction entre $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ( $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) avec la diéthylamine dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (longueur d'onde = 2,2 mm), après addition de $\text{Et}_2\text{NH}$ aux concentrations successives de (3, 4,5, 6, 12, 18 et 30) $\cdot 10^{-3} \text{ M}$ . .....	66
Figure XII. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (région de 49 à 54 ppm) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{PPh}_3$ 2 eq, $n\text{-Bu}_4\text{PI}$ 16 eq, et aniline 88 eq, après 16h à $150^\circ\text{C}$ . .....	68
Figure XIII. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (région de 62 à 74 ppm) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{PPh}_3$ 2 eq, $n\text{-Bu}_4\text{PI}$ 16 eq, et aniline 88 eq, après une nuit à $150^\circ\text{C}$ . .....	69
Figure XIV. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (région de 25.5 à 29.5 ppm) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{PPh}_3$ 2 eq, $n\text{-Bu}_4\text{PI}$ 16 eq, et aniline 88 eq, après une nuit à $150^\circ\text{C}$ . .....	70
Figure XV. Energies relatives $\Delta E^{\text{SMD}}$ et $\Delta G^{\text{SMD}}$ (entre parenthèses) en kcal/mol. ....	74
Figure XVI. Profils cinétiques de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline, catalysé par $\text{PtBr}_2/n\text{Bu}_4\text{PX}$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ou $\text{PtBr}_2/n\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . .....	102
Figure XVII. Vue de <i>cis</i> - $[\text{PtBr}_2(\text{Pyr})_2]$ . .....	109
Figure XVIII. Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de <i>trans</i> - $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . La résonance à $\delta$ 5,3 ppm marquée S est due aux protons résiduels du solvant deutéré. ....	110
Figure XIX. Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du <i>trans</i> - $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)] + 2\text{eq NEt}_3$ à $-80^\circ\text{C}$ . La résonance à $\delta$ 5,3 ppm marquée S est due aux protons résiduels du solvant deutéré. ....	111
Figure XX. Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)](\text{Ph}_4\text{P}) + 10\text{eq NEt}_3$ à $-80^\circ\text{C}$ . .....	113
Figure XXI. Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du <i>trans</i> - $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)] + 2\text{eq}$ de quinuclidine à .....	114
Figure XXII. Suivi par RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de la décomposition du <i>trans</i> - $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ en présence de 2 équivalents de $\text{NEt}_3$ , 24 h, 48 h, 7 jours. ....	115
Figure XXIII. Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du résultat de la décomposition de <i>trans</i> - $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ en présence de 5 équivalents de $\text{MeONa}$ , dans le dichlorométhane après 48 h. ....	117
Figure XXIV. Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) du complexe platine-énamine. *impureté non déterminée. ....	119
Figure XXV. Suivi cinétique de la réaction de la formation de la quinaldine par le système $\text{PtBr}_2/\text{PPh}_3$ . .....	145

## Table des Tableaux.

Tableau 1. Influence de PPh <sub>3</sub> et <i>n</i> Bu <sub>4</sub> PX sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le précurseur RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O. <sup>6</sup> .....	30
Tableau 2. Hydroamination de l'éthylène par l'aniline, catalysée par RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> ...	36
Tableau 3. Test de survie du catalyseur.....	37
Tableau 4. Effet de la quantité de triphénylphosphine sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline, catalysée par RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O.....	41
Tableau 5. Hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec des complexes de Rh(I).	42
Tableau 6. Influence de la basicité de l'amine sur la réaction d'hydroamination.....	45
Tableau 7. Comparaison entre les géométries optimisées par calculs DFT et celles expérimentales.....	72
Tableau 8. Valeurs d'énergies relatives (en kcal/mol) des différents composés de type RhX(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L) en fonction de celles de ½ [RhX(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> + L.....	73
Tableau 9. Réaction de l'aniline et de l'éthylène dans différents solvants. ....	87
Tableau 10. Réaction de l'aniline et de l'éthylène en système biphasique ( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> PBr/décane).....	88
Tableau 11. Influence de l'ajout de PR <sub>3</sub> sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline. ....	89
Tableau 12. Influence de la basicité de l'arylamine sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène.....	89
Tableau 13. Effet de l'ajout d'une base forte sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le système PtBr <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> .....	99
Tableau 14. Hydroamination de l'éthylène par l'aniline, effet du sel.....	101
Tableau 15. Récapitulation des résultats obtenus lors de la synthèse des complexes (Cat)[PtX <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )].....	129
Tableau 16. Effet de l'ajout de triphénylphosphine sur la catalyse par PtBr <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup> entre l'aniline et l'éthylène.....	136
Tableau 17. Synthèse de la quinaldine par un catalyseur de platine, influence du sel. ....	140
Tableau 18. Influence de X du PtX <sub>2</sub> sur la synthèse de la quinaldine.....	142
Tableau 19. Influence de la dilution et de la nature du solvant.....	143
Tableau 20. Influence de la quantité de PPh <sub>3</sub> sur la synthèse de la quinaldine.....	146

Tableau 21. Influence de la nature de la phosphine sur la synthèse de la quinaldine. 147

Tableau 22. Influence du groupement R en *para* de la fonction amine de l'aniline. . 149

### Table des Equations.

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] \rightleftharpoons [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2] + \text{PPh}_3$ (1) .....	43
$2[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2] \rightleftharpoons [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ (2) .....	43
$2 [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] \rightleftharpoons [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2 \text{PPh}_3$ (3) .....	53
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2 \text{trans-}[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (4) .....	54
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2 \text{PhNH}_2 \rightleftharpoons 2 [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhNH}_2)]$ (5) .....	55
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2 \text{Et}_2\text{NH} \longrightarrow 2 \text{cis-}[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NHEt}_2)]$ (6) .....	56
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2 \text{Et}_2\text{NH} \rightleftharpoons 2 \text{cis-}[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})]$ (7) .....	58
$\text{cis-}[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})] + \text{Et}_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{cis-}[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$ (8) ..	58
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2 [\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ (9) .....	60
$[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2 \text{trans-}[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (10) .....	64
$[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2\text{Et}_2\text{NH} \rightleftharpoons 2 \text{cis-}[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})]$ (11) .....	65
$[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2 n\text{-Bu}_4\text{NI} \rightleftharpoons 2 [\text{RhI}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ (12) .....	67
$[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2]_2 + 2\text{L} \longrightarrow 2\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})$ (13) .....	73
$2[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHRR}')\text{Cl}_2(\text{NHRR}')] \rightarrow [\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{NRR}')\text{Cl}_2(\text{NHRR}')] + \text{Pt}(0) + 2$ $\text{HNRR}' \cdot \text{HCl} + 2\text{C}_2\text{H}_4$ (14) .....	98
$\text{PtBr}_2 + n\text{Bu}_4\text{PBr} \xrightarrow[\text{150 }^\circ\text{C, 10 h}]{\text{Aniline, X}} \text{Pt}(0)$ (15) .....	104
$\text{PtBr}_2 + n\text{Bu}_4\text{PBr} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[\text{150 }^\circ\text{C, 10 h}]{\text{Toluène, X}} \text{Pt}(0)$ (16) .....	105
$2 [\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHRR}')\text{Cl}_2(\text{NHRR}')] \rightarrow [\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{NRR}')\text{Cl}_2(\text{NHRR}')] + \text{Pt}^0 + 2\text{HNRR}' \cdot \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4$ (17) .....	118
$+ 2 \text{Y} \cdot \text{HBr}$ (Y = Et <sub>3</sub> N, MeO <sup>-</sup> , NHEt <sub>2</sub> ) (18) .....	120
$\text{PtBr}_2 + n\text{Bu}_4\text{PBr} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (19) .....	128
$\text{PtX}_2 + \text{Cat}^+\text{X}^- + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (\text{Cat})[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (20) .....	129
$[\text{Pt}_2\text{X}_6]^{2-} + 2 \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2 [\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ (21) .....	130



**Introduction générale : Etude  
bibliographique de la réaction  
d'hydroamination.**

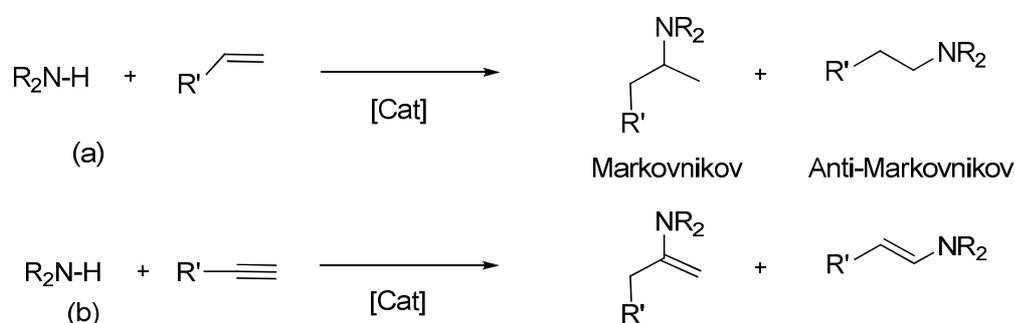


## 1. Généralités :

Les composés azotés, tels les amines, les imines, ou encore les énamines, sont de nos jours d'une importance capitale en raison de leur utilisation dans les domaines de la chimie fine et leurs applications dans l'industrie pharmaceutique.<sup>1</sup>

La recherche d'une synthèse efficace de ces composés a suscité un effort important, de par leur importance dans les systèmes biologiques et l'industrie chimique. Les amines sont une classe primordiale de composés, intervenant dans de nombreux produits naturels et molécules actives biologiquement. Elles ont également de nombreuses applications industrielles, servant de solvant pour les réactions, d'additifs pour les produits pharmaceutiques, de bactéricides, d'agents anti mousse, d'inhibiteurs de corrosions, de teinture et de détergents.<sup>2</sup> Les méthodes classiques de synthèse des amines, que ce soit en laboratoire ou à l'échelle industrielle, incluent la transformation des alcools ou des halogénures d'alkyles, la réduction des amides, nitriles, azotures et autres composés nitrés, l'amination réductrice des composés carbonylés, l'aminoalkylation, ou encore la catalyse enzymatique, développée plus récemment.<sup>3, 4</sup> Toutes ces méthodes ont pour point commun la nécessité d'utiliser des composés de départ sophistiqués, souvent coûteux, et parfois dangereux à manipuler.

C'est pourquoi il a été nécessaire de développer des voies de synthèse les plus efficaces et propres possibles, afin de satisfaire à la demande toujours croissante. Pour cette raison, la réaction d'hydroamination, addition directe d'une amine sur une liaison C-C insaturée, alcène ou alcyne, voir Schéma 1, est l'objet de tous les intérêts depuis plusieurs années.<sup>2</sup>



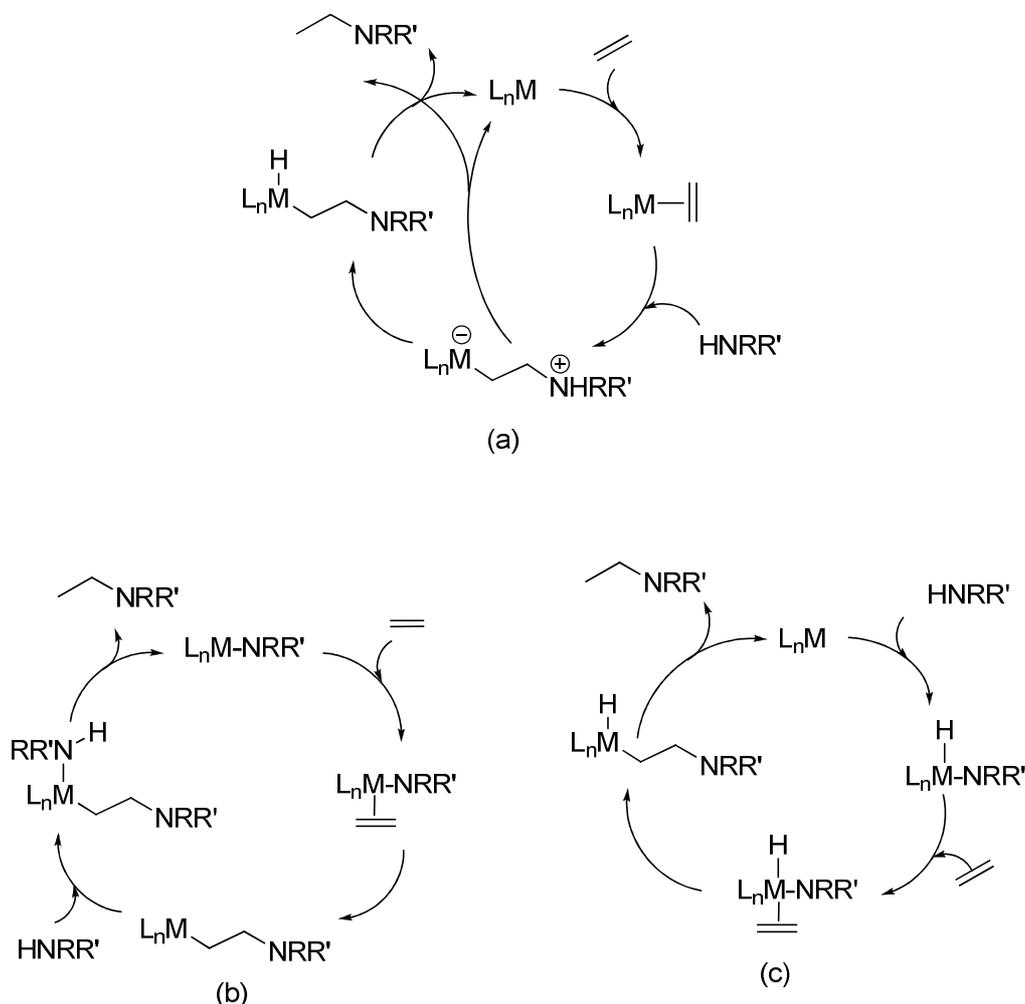
**Schéma 1. Réaction d'hydroamination : (a) des alcènes ; (b) des alcynes.**

Cette réaction, dite à économie d'atomes puisque tous les atomes des réactifs se retrouvent dans le composé final sans qu'aucun sous-produit ne soit théoriquement formé, présente l'avantage d'être réalisable à partir de divers alcènes et alcynes assez aisément accessibles. Cependant, bien que la réaction soit thermodynamiquement faisable sous des conditions normales, elle pâtit d'une forte barrière d'activation. Elle est en général légèrement exothermique, mais presque ergoneutre, ceci étant dû au fait que la réaction d'hydroamination possède une entropie négative, en particulier dans sa version intermoléculaire.<sup>5, 6</sup> La forte différence d'énergie entre les orbitales  $\pi$  C=C et  $\sigma$  N-H interdit la possibilité d'une cycloaddition [2+2] par simple chauffage. Ce problème peut cependant être contourné par l'emploi d'un catalyseur, ouvrant ainsi de nouvelles voies de synthèse. Toutefois, des températures de réaction relativement basses sont nécessaires, inférieures à 200-300°C, suite à la haute valeur négative de l'entropie de celle-ci.<sup>7</sup>

La réaction d'hydroamination peut être assistée par des acides de Brønsted forts, par des métaux alcalins, tels le lithium, le potassium, le sodium et le césium, de par la formation d'ions amidures  $R_2N^-$ , par des complexes de métaux de transition, incluant l'iridium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, le platine, ou encore par des complexes de lanthanides.

Il existe deux approches pour le mécanisme de la réaction d'hydroamination catalysée par des métaux, qui impliquent soit l'activation de l'alcène, ou de l'alcyne, soit celle de l'amine.<sup>8-10</sup> Dans la première, voir Schéma 2(a), l'oléfine se coordine sur le métal et se voit ainsi activée vis-à-vis de l'addition nucléophile de l'amine, qui constitue l'étape suivante. Elle aboutit à la formation d'une espèce zwitterionique  $[M(L)_n(CH_2CH_2N^+HRR')]$ . L'obtention du produit final  $CH_3-CH_2-NRR'$  peut se faire de deux façons. La première suppose un transfert intramoléculaire du proton de l'ammonium directement sur l'atome de carbone lié au métal. La seconde, favorisée si le métal est riche en électrons *d*, passe par un transfert du proton au centre métallique, engendrant le complexe  $[M(L)_n(H)(CH_2-CH_2-NRR')]$ , suivi d'une élimination réductrice. La seconde approche, l'activation de l'amine, peut se faire de deux façons différentes. Une des approches possibles consiste en la déprotonation de  $NHRR'$  afin de générer un amidure hautement nucléophile, par l'utilisation d'un lanthanide électropositif, qui est ensuite capable d'attaquer directement la liaison C-C insaturée (Schéma 2(b)). Dans ce cas, le précatalyseur est souvent un complexe alkyle neutre ou amidure « ate » capable de déprotoner l'amine. La seconde, Schéma 2(c), procède par une addition oxydante de l'amine sur un métal de transition, qui produit un complexe hydruure-amidure. L'alcène ou l'alcyne s'insère alors dans la liaison métal-azote, et l'alkylamine résultante est obtenue par

élimination réductrice, qui régénère le catalyseur métallique. Ce mécanisme semble favorisé pour les métaux très riches en densité électronique.<sup>8</sup>



**Schéma 2. Cycle catalytique de l'hydroamination : (a) par activation C=C; (b) par activation N-H avec formation d'amidure de M ; (c) par activation N-H avec addition oxydante de l'amine.**

La réaction d'hydroamination présente de nombreux cas de figures. Elle est réalisable avec des allènes, des diènes, des triènes, des alcynes, plus réactifs que les alcènes, et enfin des alcènes, activés ou non. Nous nous intéresserons principalement à ces derniers par la suite. La réaction peut se faire en version intramoléculaire ou intermoléculaire, plus défavorable. Enfin, il existe toute une série de métaux capables de catalyser cette réaction, allant des lanthanides, les premiers utilisés, aux métaux de transition, de gauche comme de droite. Elle est également

réalisable par catalyse acide ou basique, ou par catalyse hétérogène, mais ces méthodes ne seront pas le sujet de cette introduction.

## 2. L'hydroamination intramoléculaire.

La réaction d'hydroamination/cyclisation s'effectue avec des aminoalcènes, ou aminoalcynes. Elle permet l'obtention de composés hétérocycliques, de tailles diverses suivant les substrats utilisés. En général, les réactions aboutissant à des cycles à 5 sont favorisées par rapport aux cycles supérieurs, à 6 et encore plus pour ceux à 7 chaînons.<sup>11-14</sup>

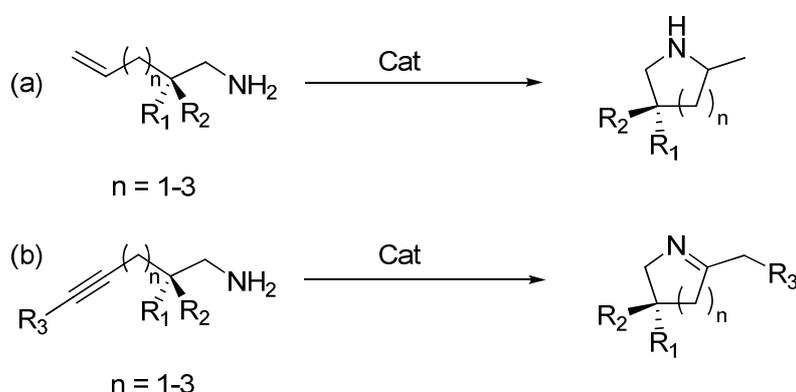


Schéma 3. Hydroamination/cyclisation (a) des aminoalcènes ; (b) des aminoalcynes.

### 2. a. Terres rares, actinides, métaux alcalino-terreux.

Les catalyseurs à base de terres rares sont parmi les plus actifs<sup>15, 16</sup> et les plus polyvalents pour l'hydroamination des aminoalcènes terminaux et des aminoalcynes. Très efficaces pour les réactions d'hydroamination intramoléculaires, et ce sur de nombreuses liaisons C-C insaturées, ils ont permis la formation de pyrrolidines, pipéridines, indolines et azepanes, avec de très fortes valeurs de TOF (Turnover Frequency, fréquence de rotation) et une excellente stéréosélectivité, rendant cette méthode applicable pour une synthèse rapide d'alcaloïdes et autres azacycles polycycliques. Les travaux novateurs du groupe de T. J. Marks,<sup>16</sup> et plus tard de G. A. Molander,<sup>17</sup> ont fait usage de complexes lanthanocènes, comme  $[\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ , où  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Lu}$ .<sup>11, 18</sup> Par la suite, des complexes porteurs de ligands moins encombrés ont été développés afin de promouvoir les vitesses de réaction et

changer les stéréosélectivités des catalyseurs. Le premier complexe post-métallocène ainsi synthétisé présentant, bien que faible, une activité catalytique, fut le complexe (aminotroponimate) d'yttrium.<sup>19, 20</sup> Des complexes de lanthanides chiraux, métallocènes ou non, ont été synthétisés en vue de l'hydroamination énantiosélective. L'équipe de Schulz a ainsi développé des catalyseurs destinés à la réaction d'hydroamination/cyclisation en version énantiosélective de substrats amino-1,3-diènes<sup>21, 22</sup> et des amines liées à des alcènes 1,2-disubstitués.<sup>23, 24</sup>, avec une énantiosélectivité pouvant atteindre 80 %. Ils utilisèrent pour ce faire des complexes binaphtylamidures d'yttrium et de lithium<sup>21, 22</sup>. Cependant, malgré leurs bons résultats en catalyse, leur sensibilité à l'oxygène et à l'humidité limite leur utilisation dans de nombreuses applications.

## 2. b. Métaux du groupe 4.

Si de nombreuses études, mécanistiques, cinétiques et théoriques,<sup>25, 26</sup> ont été réalisées sur les métaux du groupe 4 pour l'hydroamination des allènes et des alcynes, elles sont encore assez peu développées en ce qui concerne les alcènes. Une première percée a été réalisée suite au constat que les complexes cationiques des métaux du groupe 4 avaient des propriétés isoélectroniques similaires aux complexes lanthanocènes. Ils ont été d'une importance capitale en tant que catalyseur homogène pour la polymérisation « monosite » des oléfines. En se basant sur cette proche relation entre les deux classes de complexes, il a alors été anticipé que les complexes cationiques du groupe 4 possédaient également une activité pour l'hydroamination des oléfines simples, non activées.<sup>27, 28</sup>

Ainsi les complexes cationiques alkylzirconocènes  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{X}^-]$ ,  $\text{X}^- = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ , sont capables de cycliser les aminoalcènes dans des solvants aromatiques, avec une charge catalytique inférieure à 1 % molaire.<sup>28</sup> Les complexes cationiques titanocène  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,<sup>29</sup> et perméthylzirconocène  $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,<sup>30, 31</sup> présentent une activité catalytique plus réduite, et celle-ci est inexistante pour les complexes neutres.  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$  est capable quant à lui de catalyser l'hydroamination des aminoalcènes activés,<sup>32</sup> et ce à des températures relativement élevées, de l'ordre de 150°C.<sup>33</sup>

## 2. c. Métaux de transition de droite.

Une grande variété de complexes de métaux de transition de droite a été testée en catalyse homogène. Les complexes métalliques acides de Lewis, avec une configuration électronique  $d^8$  ou  $d^{10}$  (à base de  $Ru^0$ ,  $Rh^I$  et  $Ir^I$ ,  $Pd^{II}$ ,<sup>34</sup> et  $Pt^{II}$ ,  $Cu^I$ ,<sup>35</sup> et  $Zn^{II}$ ) apparaissent comme ayant une activité particulièrement élevée pour la réaction d'hydroamination intramoléculaire.<sup>36</sup> L'hydroamination avec des nucléophiles assez faibles, comme les sulfonamides et les carbamates, a été réalisée principalement en version intramoléculaire.<sup>37, 38</sup> L' $Au^I$  a également fait preuve de bonnes qualités en catalyse.<sup>39</sup> Ainsi les complexes  $[Au(NHC)]TfO$  permettent de réaliser la réaction d'hydroamination/cyclisation de N-alkenylurées,<sup>40</sup>  $[Au(P^tBu_2(o\text{-biphenyl}))TfO]$  celle de carbamates.<sup>41</sup> Le  $[Pd(\text{triphos})](TfO)_2$  en présence d'acide triflique réalise la réaction sur le 3-aminopropylvinyléther.<sup>42</sup> On retrouve également pour la cyclisation des aminoalcènes substitués divers complexes de zinc.<sup>43</sup>

En outre, les complexes de  $Re^I$ ,<sup>36, 44</sup>  $Fe^{III}$ ,<sup>45</sup> et  $Bi^{III}$ ,<sup>46</sup> en combinaison avec  $Cu^I$  présente également une activité en hydroamination. La catalyse nécessitant le cuivre triflate a depuis peu été remise en cause, celle-ci relevant sans doute plus d'une catalyse acide par TfOH, généré dans le milieu.<sup>47</sup> Dans des études plus anciennes,  $Cd^{II}$  et  $Hg^{II}$  ont également été employés, mais leur utilisation est en conflit avec l'idée de réaliser une chimie plus verte. De façon générale, la plupart des complexes de métaux de transitions de droite présente pour la réaction d'hydroamination une bonne tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels employés, ainsi qu'une faible sensibilité à l'air et à l'humidité.<sup>6</sup>

## **3. Hydroamination intermoléculaire.**

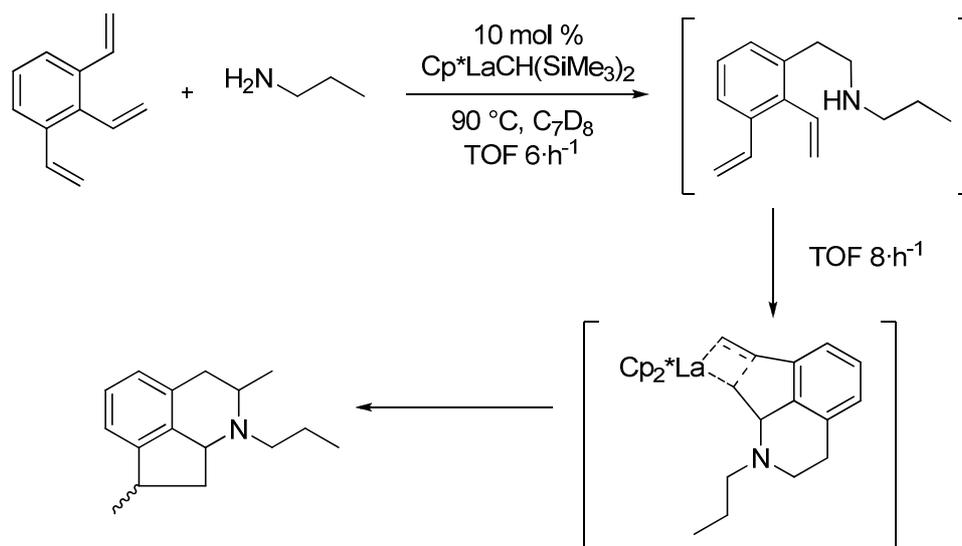
Alors que les réactions d'hydroamination intramoléculaire sont catalysées très efficacement, par exemple par des complexes de terre rare, les réactions intermoléculaires demeurent encore un défi de nos jours.<sup>48</sup> Les difficultés de l'hydroamination intermoléculaire trouvent leurs origines en premier lieu dans la compétition inefficace entre les amines, fortement liantes, et les alcènes, qui eux le sont faiblement, pour les sites de coordination vacants du métal. Pour la catalyse à base de terres rares, la loi de vitesse de la réaction est de

premier ordre pour la concentration en oléfine, mais d'ordre 0 pour celle en amine.<sup>49</sup> Ainsi de meilleurs résultats sont obtenus en introduisant un excès d'alcène, bien que ce soit en contradiction avec le principe d'économie d'atomes de la réaction d'hydroamination.

### 3. a. Alcènes Activés

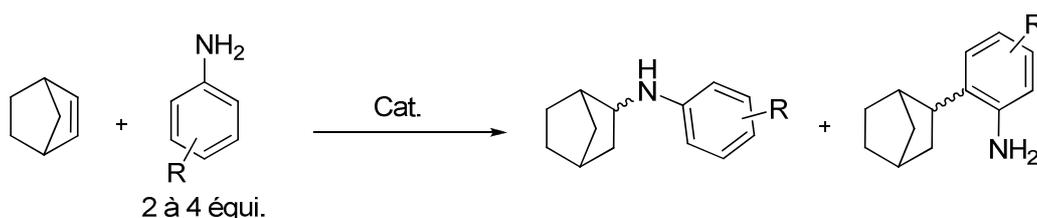
Les alcènes utilisés lors des réactions d'hydroamination peuvent être activés de différentes façons. L'introduction d'une contrainte stérique, par tension de cycle comme pour le norbornène, d'un groupe électroattracteur, avec les composés types accepteurs de Michael, ou encore d'une délocalisation de charge par résonance électronique, comme pour les vinylarènes, permet de faciliter l'attaque nucléophile de l'amine sur la liaison C-C insaturée.

L'hydroamination intermoléculaire catalysée par des terres rares de substrats oléfines activés, comme les vinylarènes, a fait le sujet d'études assez approfondies,<sup>50</sup> en particulier en ce qui concerne la tolérance vis-à-vis des différents groupes fonctionnels introduits. Par exemple, des groupements électrodonneurs diminuent la vitesse d'addition de l'amine, ceci étant dû à une répulsion électrostatique entre la paire libre de l'azote et les électrons  $\pi$  du vinylarène. Ainsi le complexe  $[(Cp^*)_2La-CH(SiMe_3)_2]$  réalise l'hydroamination du 4-R-styrène, où R peut être autant un groupe donneur qu'accepteur. L'utilisation de divinylarènes avec ce complexe permet d'accéder aisément aux tétrahydroisoquinoléines, via deux étapes d'hydroamination. En partant du trivinylbenzène, il est également possible de parvenir au squelette tricyclique dérivé de la quinoléine, à l'aide d'une étape de bicyclisation, et ce avec une grande régiospécificité et une diastéréosélectivité *trans* uniquement. (Schéma 4)



**Schéma 4. Synthèse de la tétrahydroisoquinoléine par deux réactions d'hydroamination consécutives catalysées par des terres rares.**

Plusieurs rapports dans la bibliographie ont émergé ces derniers temps, indiquant que  $\text{TiCl}_4$ <sup>51, 52</sup> et le complexe cationique imidure de tantale  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{Ta}=\text{NCMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4)_4]$ <sup>53, 54</sup> sont aptes pour l'hydroamination du norbornène et des vinylarènes par des amines aromatiques. Il a été noté que le produit d'hydroamination pouvait se réarranger de façon irréversible en produit d'hydroarylation. (Schéma 5)



**Schéma 5. Hydroamination et hydroarylation du norbornène.**<sup>53, 55</sup>

Les métaux de transition de droite ne sont pas en reste non plus pour l'hydroamination des alcènes activés. Le  $\text{Pd}(\text{Tfa})_2/1,5\text{dppf}$  en présence de TfOH est capable de catalyser la réaction d'hydroamination du styrène par des amines aromatiques.<sup>34</sup> Des complexes de rhodium, issus du précurseur  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , et de platine,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Br}_2]$  et  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$  sont tout à fait aptes à réaliser celle du norbornène par l'aniline, mais avec des rendements de

très faibles à moyens, entre 13 et 30 %, et sur un temps de réaction très long, de l'ordre de 6 jours à une température de 140 °C.<sup>56</sup> Ces métaux de transition sont également capables de parfaire cette réaction en version énantiosélective, mais là encore, il est difficile de cumuler un bon rendement à haute température avec une énantiosélectivité convenable. Le complexe d'iridium [IrCl((R)-Biphemp)]<sub>2</sub>/F<sup>-</sup> permet d'atteindre un ee de 92% lors de la réaction entre le norbornène et PhNH<sub>2</sub> à 75 °C, mais avec un rendement de 24%.<sup>57</sup> Au contraire, le [Pd(R-Binap)](TfO)<sub>2</sub> catalyse la réaction entre le (2-naphtyl)éthylène avec l'aniline avec un rendement de 99 % à 64 °C, mais le ee obtenu ne dépasse pas 64 %.<sup>34</sup> D'une façon assez générale, les meilleurs résultats en hydroamination asymétrique sont obtenus avec des complexes de Pd sur des oléfines activées car la température nécessaire pour atteindre des conversions raisonnables demeure relativement modeste.<sup>34, 58-63</sup>

### 3. b. Alcènes non activés.

La réaction directe de l'éthylène avec les amines est d'un intérêt particulier pour la synthèse à grande échelle d'éthylamines. Toutefois, tous les catalyseurs d'hydroamination connus à ce jour présentent une activité insuffisante.<sup>49</sup>

Parmi les lanthanides, L'addition Markovnikov de la *n*-propylamine sur le pent-1-ène catalysée par [Me<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NdCH-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], avec un rendement de 90 % à 60°C, demeure encore à ce jour la réaction de référence dans le domaine.<sup>50, 64</sup> Des sels de lanthanides, M(OTf)<sub>3</sub>, avec M =La, Ce, Pr, Gd, Dy, Er, Lu, utilisés en présence de I<sub>2</sub>, permettent de réaliser l'hydroamination du 4-phénylbut-1-ène par l'aniline, avec des rendements de l'ordre de 75-80 %, et une bonne sélectivité pour le produit Markovnikov.<sup>65</sup> La réaction a pu être étendue à d'autres alcènes non activés R-CH=CH<sub>2</sub>, avec R= Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, en utilisant Pr(OTf)<sub>3</sub> dans un solvant ionique, *n*Bu<sub>4</sub>PI/I<sub>2</sub>, avec des rendement modérés.

La catalyse d'hydroamination de l'éthylène avec des amines secondaires a été rapportée par Coulson en 1971, avec l'utilisation de sel de Rh et Ir.<sup>66</sup> Par la suite, peu de systèmes catalytiques basés sur le rhodium<sup>67-70</sup> et l'iridium<sup>71</sup> se sont révélés actifs pour l'addition d'amines sur l'éthylène. En 1991, le groupe de Taube présenta la réaction entre la pipéridine et [RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, qui induit le déplacement du ligand C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour former le complexe *trans*-[RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub>].<sup>72</sup> Plus récemment, il a été développé dans l'équipe par J. J. Brunet un système de catalyse au rhodium,<sup>73</sup> à partir du précurseur RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, de

deux équivalents de  $\text{PPh}_3$  et d'un sel de phosphonium, le  $n\text{Bu}_4\text{PI}$ , permettant l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline. Il permet d'atteindre des conversions assez élevées, de l'ordre de 70 %, mais nécessite un temps de réaction très long, 96 h, et un chauffage important, 150 °C.

En ce qui concerne l'iridium, l'équipe d'Hartwig a mis récemment en avant que la réaction d'hydroamination d'alcènes linéaires non activés pouvait se faire également à l'aide du complexe  $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ . En présence d'une phosphine, le meilleur rendement étant obtenu pour la (S)-DMTB-SEGPHOS à 140°C, la 4-tertiobutylbenzamide s'additionne sur le 1-octène, pour un rendement de 96 %. Cependant, deux produits sont obtenus : la N-alkylamide, mais également une énamide dans des proportions presque équivalentes.<sup>74</sup>

L'utilisation stœchiométrique de complexes de ruthénium, comme  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ , ou  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{-}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ , a permis de réaliser l'addition de la pipéridine sur l'éthylène.<sup>75</sup> Le complexe de Ru cationique  $[\text{Ru}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-}(\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})]^+ \text{BF}_4^-$  et le mélange in situ de  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})]$  et  $\text{HBF}_4\text{OEt}_2$  sont également efficaces pour la réaction de couplage de l'éthylène et de l'aniline en vue de former un mélange 1:1 de N-éthylaniline et de 2-méthylquinoléine.<sup>76</sup>

La réaction stœchiométrique des amines secondaires, telle la diéthylamine, sur l'éthylène coordonné en *cis* ou *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2\text{L}]$  est connue depuis longtemps.<sup>77-82</sup> Plus récemment, des sels de platine ont été identifiés au sein de notre équipe par J. J. Brunet comme catalyseurs potentiels pour la réaction d'hydroamination intermoléculaire.  $\text{PtBr}_2$  par exemple est capable de réaliser l'addition de l'aniline sur l'éthylène avec des TON (Turnover Number, nombre de cycles) atteignant 145.<sup>83</sup> L'ajout d'une source de  $\text{H}^+$ , comme  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{SO}_4^-$ , permet d'élever encore le rendement. La vitesse de réaction initiale la plus élevée a été reportée pour le système faisant usage de  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$  dans le décane. On dénote cependant la formation de sous produits : la N,N-diéthylaniline ainsi que la 2-méthylquinoléine. La vitesse de cette réaction dépend fortement de la nature de l'amine. Les anilines les moins basiques donnent essentiellement le produit de N-alkylation  $\text{Ar-NHEt}$ , avec une formation moindre de quinaldine. Comme ce travail constitue un point de départ pour une partie de cette thèse, l'état de l'art sera repris de manière plus détaillée dans l'introduction à la partie B de ce mémoire.

Un mélange catalytique de  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$  et  $\text{PPh}_3$  en rapport stœchiométrique 1 :1 est efficace pour la réaction entre l'éthylène et les benzamides les moins basiques, carboxamides et carbamates, permettant l'obtention de la N-éthylbenzamide avec un rendement de 97 % après traitement de la benzamide sous 3,5 bars de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .<sup>84</sup> L'ajout d'un second équivalent de

phosphine cependant bloque la catalyse. Dernièrement, des complexes cationiques de Pt(II) porteurs de carbènes fonctionnalisés bis ou tridentates ont su catalyser la réaction d'addition d'amides sur des alcènes non activés avec une conversion pouvant atteindre 83 %, et jusque 95 % de sélectivité pour le produit Markovnikov, en présence d'un sel d'argent.<sup>85</sup>

L'équipe de Wiedenhoefer a étudié l'activité de complexes d'Au(I) sur des  $\alpha$ -oléfines, avec des urées cycliques pour amines.<sup>86</sup> Le système AuCl/AgOTf, dont la réactivité a pu être mise en avant pour la version intramoléculaire et énantiosélective de la réaction, s'est avéré également efficace pour l'hydroamination d'oléfines linéaires,  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ,  $n = [0,1,5]$ , jusqu'au 1-octène, à condition d'augmenter le temps de réaction ou la charge catalytique. L'utilisation du système ((S)-3,5-t-Bu-4-MeO-MeOBIPHEP)(AuCl)<sub>2</sub>/AgOTf a permis cependant d'améliorer les résultats, permettant la formation du composé d'hydroamination avec de bons rendements et des excès énantiomériques de l'ordre de 70-78 %. Un autre système, basé sur [(Ph<sub>3</sub>O)P]AuCl/AgOTf permet l'hydroamination du cyclohexène et du cyclooctène par la tosylamine avec des rendements isolés de 64 et 75 % respectivement.<sup>87</sup>

Il est à noter également que le complexe d'indium (III), InBr<sub>3</sub>, est quant à lui capable d'effectuer l'addition de la tosylamine sur le cyclohexène, en 16 h sous 160°C, avec un bon rendement.<sup>88</sup>

Le premier objectif de cette thèse aura été de d'étudier les conditions opératoires du système catalytique RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O afin d'en optimiser les conditions, et d'éclaircir le mécanisme catalytique de la réaction dans la mesure du possible par une étude d'équilibre des espèces présentes dans le milieu. Le second objectif a porté sur l'analyse des facteurs conduisant à la décomposition du système de Brunet PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> dans les conditions de catalyse, afin d'en comprendre les origines et le mécanisme qui aboutit à sa mort. Ce type de connaissance est important dans l'objectif de développer des nouveaux catalyseurs efficaces pouvant résister à la décomposition et permettant donc d'envisager une éventuelle application en milieu industriel.

## Références

1. A. Togni and H. Grützmacher, *Catalytic Heterofunctionalization*, John Wiley & Sons, 2001.
2. K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Cat.*, 2005, **347**.
3. M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher, B. Hauer, M. Kessler, R. Stuermer and T. Zelinski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 788-824.
4. E. Busto, V. Gotor-Fernandez and V. Gotor, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3998-4035.
5. J. J. Brunet, D. Neibecker and F. Niedercorn, *J. Mol. Cat.*, 1989, **49**.
6. A. M. Johns, N. Sakai, A. Ridder and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9306.
7. O. Jimenez, T. E. Müller, C. Sievers, A. Spirkl and J. A. Lercher, *Chem. Commun.*, 2006, 2974.
8. R. Taube, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 1996.
9. A. R. Chianese, S. J. Lee and M. R. Gagne, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2007, **46**, 4042-4059.
10. H. M. Senn, Transition-metal-catalysed hydroamination of alkenes: theoretical studies using *ab initio* molecular dynamics. PhD. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2001.
11. M. R. Gagné and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4108.
12. M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern and T. J. Marks, *Organometallics*, 1992, **11**, 2003.
13. Y. Li, P. F. Fu and T. J. Marks, *Organometallics*, 1994, **13**, 439.
14. Y. Li and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9295.
15. T. E. Müller and M. Beller, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 675-703.
16. S. Hong and T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 673.
17. G. A. Molander and J. A. C. Romero, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2161.
18. M. R. Gagné, C. L. Stern and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 275.
19. M. R. Bürgstein, H. Berberich and P. W. Roesky, *Organometallics*, 1998, **17**, 1452.
20. P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 335.
21. J. Deschamp, C. Olier, E. Schulz, R. Guillot, J. Hannedouche and J. Collin, *Adv. Synth. Cat.*, 2010, **352**, 2171-2176.
22. J. Deschamp, J. Collin, J. Hannedouche and E. Schulz, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 3328.
23. Y. Chapurina, H. Ibrahim, R. Guillot, E. Kolodziej, J. Collin, A. Trifonov, E. Schulz and J. Hannedouche, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 10163-10172.
24. Y. Chapurina, J. Hannedouche, J. Collin, R. Guillot, E. Schulz and A. Trifonov, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6918-6920.
25. B. F. Straub and R. G. Bergman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4632.
26. S. Tobisch, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 4884.
27. P. D. Knight, I. Munslow, P. N. O'Shaughnessy and P. Scott, *Chem. Commun.*, 2004, 894.
28. K. C. Hultsch and D. V. Gribkov, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6581.
29. D. V. Vitanova, F. Hampel and K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 4690.
30. P. L. McGrane and T. Livinghouse, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 1323.
31. P. L. McGrane and T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11485.
32. J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch and L. L. Schafer, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 1959.
33. H. Kim, P. H. Lee and T. Livinghouse, *Chem. Commun.*, 2005, 5205.

34. M. Kawatsura and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9546.
35. J. Penzien, C. Haessner, A. Jentys, K. Köhler, T. E. Müller and J. A. Lercher, *J. Catal.*, 2004, **221**, 302.
36. T. E. Müller and A. K. Pleier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 583.
37. S. R. Fix, J. L. Brice and S. S. Stahl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 164.
38. S. K. Talluri and A. Sudalai, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 855.
39. N. Morita and N. Krause, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 4634.
40. C. F. Bender and R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 5303.
41. C. F. Bender and R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.*, 2006, 4143-4144.
42. R. Q. Su and T. E. Müller, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 6027.
43. M. Dochnahl, J. W. Pissarek, S. Blechert, K. Loehnwitz and P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, 2006, 3405.
44. T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A. K. Pleier, E. Walter and Y. K. Yan, *Organometallics*, 2000, **1**, 170.
45. K. Komeyama, T. Morimoto and K. Takaki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 2938.
46. H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga and M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1611.
47. C. Michon, F. Medina, F. Capet, P. Roussel and F. Agbossou-Niedercorn, *Adv. Synth. Cat.*, 2010, **352**, 3293-3305.
48. T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo and M. Tada, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 3795-3892.
49. T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo and M. Tada, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 3795-3892.
50. J. S. Ryu, G. Y. Li and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12584.
51. L. Ackermann, L. T. Kaspar and C. J. Gschrei, *Chem. Commun.*, 2004, 2824.
52. L. T. Kaspar, B. Fingerhut and L. Ackermann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5972.
53. L. L. Anderson, J. Arnold and R. G. Bergman, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2519.
54. L. L. Anderson, J. Arnold and R. G. Bergman, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2445.
55. L. Ackermann, L. T. Kaspar and C. J. Gschrei, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2515-2518.
56. J. J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo and E. Mothes, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2003, **198**, 107.
57. R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher and A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10857.
58. M. Utsunomiya and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14286.
59. A. Hu, M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Okada, K. Nakajima, T. Takahashi and W. Lin, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 2051.
60. K. Li, P. H. Phua and K. K. Hii, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 6237.
61. K. Li, P. N. Horton, M. B. Hursthouse and K. K. Hii, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **665**, 250.
62. S. Gischig and A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4745.
63. L. Fadini and A. Togni, *Chimia*, 2004, **58**, 208.
64. Y. W. Li and T. J. Marks, *Organometallics*, 1996, **15**, 439-440.
65. P. Yin and T.-P. Loh, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3791-3793.
66. D. R. Coulson, *Tetrahedron Lett.*, 1971, **5**, 429.
67. J. J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker and K. Philippot, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **469**, 221.
68. J. J. Brunet, D. Neibecker and K. Philippot, *Chem. Commun.*, 1992, 1215.
69. S. E. Diamond, A. Szalkiewicz and F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 490.
70. S. E. Diamond, F. Mares and A. Szalkiewicz, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 1979, **3**, 345.

71. A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6738.
72. D. Selent, D. Scharfenberg-Pfeiffer, G. Reck and R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **415**, 417.
73. C. Baudequin, J.-J. Brunet and M. Rodriguez-Zubiri, *Organometallics*, 2007, **26**, 5264-5266.
74. C. S. Sevov, J. Zhou and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11960-11963.
75. H. Schaffrath and W. Keim, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **168**, 9.
76. C. S. Yi and S. Y. Yun, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 2181-2183.
77. A. Panunzi, R. Palumbo, A. De Renzi and G. Paiaro, *Chim. Ind. (Milan)*, 1968, **50**, 924.
78. A. Panunzi, A. De Renzi, R. Palumbo and G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3879.
79. A. Panunzi, A. De Renzi and G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3488.
80. E. Benedetti, A. De Renzi, G. Paiaro, A. Panunzi and C. Pedone, *Gazz. Chim. Ital.*, 1972, **102**, 744.
81. V. Romano and G. Paiaro, *Chim. Ind. (Milan)*, 1972, **54**, 658.
82. D. Hollings, M. Green and D. V. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **54**, 399.
83. J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, 2004, **23**, 1264-1268.
84. X. Wang and R. A. Widenhoefer, *Organometallics*, 2004, **23**, 1649-1651.
85. P. Cao, J. Cabrera, R. Padilla, D. Serra, F. Rominger and M. Limbach, *Organometallics*, 2012, **31**, 921-929.
86. Z. Zhang, S. D. Lee and R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5372-5373.
87. X. Giner and C. Najera, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2919-2922.
88. J.-M. Huang, C.-M. Wong, F.-X. Xu and T.-P. Loh, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 3375-3377.

**Partie A. Réaction d'hydroamination de l'éthylène catalysée par  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .**

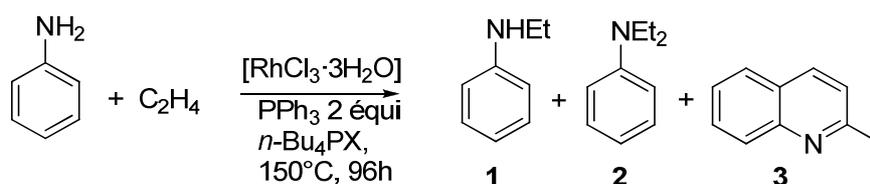


**Introduction générale sur la réaction  
d'hydroamination de l'éthylène par  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
Etude Bibliographique.**



C'est en 1971 que Coulson a le premier reporté que  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  était capable de réaliser la réaction d'hydroamination de l'éthylène, à haute température, entre 180 et 200°C, et sous haute pression de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , entre 50 et 140 bars.<sup>1</sup> Cependant, ce système était limité à l'éthylène et aux amines secondaires fortement basiques. Par la suite, Diamond associa le précurseur de Rh(III) utilisé par Coulson à deux équivalents de triphénylphosphine, en utilisant cette fois-ci l'aniline comme substrat.<sup>2,3</sup> Le résultat le plus surprenant, le nombre de cycles catalytiques étant au demeurant assez faible, fut de constater la formation comme produit secondaire de la réaction de la 2-méthylquinoléine. Plus tard, l'équipe de Taube développa un système catalytique, basé sur le complexe  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Me}_2\text{CO})]\text{PF}_6$ , permettant l'hydroamination de l'éthylène par la pipéridine à température ambiante et à pression atmosphérique, mais qui se trouve totalement désactivé après dix cycles.<sup>4</sup>

Brunet révéla en 2003 que l'addition d'un sel de phosphonium ou d'imidazolium au précatalyseur de Rh(III) permettait de favoriser la réaction d'hydroamination du norbornène par l'aniline. La réaction s'effectuait sur 6 jours, à 140 °C, et permettait d'obtenir jusqu'à 8 cycles catalytiques.<sup>5</sup> Plus tard, en 2007, il rapporta qu'en combinant la triphénylphosphine ainsi que l'avait fait Diamond précédemment à son système, le sel  $n\text{Bu}_4\text{PX}$ , X = Cl, Br, I, avait un effet fortement positif sur l'activité de la réaction. Il nota le même constat que Diamond avant lui, avec la formation de la quinaldine comme sous produit de la réaction (Schéma 6).<sup>6</sup>



**Schéma 6. Schéma type de la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  comme précurseur.<sup>6</sup>**

Le meilleur résultat était obtenu en mettant en présence le précurseur  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec 2 équivalents de triphénylphosphine et 65 équivalents d'iodure de tétrabutylphosphonium. Il arriva ainsi à élever ses TON à 130 pour  $\text{PhNHEt}$ , 93 pour  $\text{PhNEt}_2$ , et 4 pour

le sous produit quinaldine. Le temps de réaction demeurait cependant assez élevé, 96 h, et si la température était bien plus faible que pour les premiers complexes de ce genre, elle restait assez importante, 150°C. Les meilleurs résultats obtenus avec les différents sels d'halogénures utilisés, en présence de PPh<sub>3</sub> qui donne les valeurs de TON les plus élevées, sont présentés dans le Tableau 1.

**Tableau 1. Influence de PPh<sub>3</sub> et *n*-Bu<sub>4</sub>PX sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le précurseur RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. <sup>6</sup>**

Entrée	PPh <sub>3</sub> (équi. / Rh)	<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> PX (équi. / Rh)	TON 1	TON 2	TON 3	EC
1	0	0	11	0	7	25
2	2	0	20	2	2	28
3	2	Cl (65)	9	0	0	9
4	2	Br (10)	34	3	6	52
5	2	I (65)	130	93	3	324
6 <sup>a</sup>	2	I (65)	28	225	3	484

Conditions : 0,13 mmol de RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, 25 bars C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 150 °C, 96 h. <sup>a</sup> Ajout de 2 équivalents de I<sub>2</sub>. EC : Efficacité catalytique = TON1 + 2 TON2 + 2 TON3.

L'ajout de 2 équivalents de diiode permet encore d'accroître les résultats, entrée 6 du Tableau 1. Il est à noter que le second produit d'hydroamination, la N,N-diéthylaniline, est formé de façon importante et devient même le produit majoritaire lors de l'introduction de I<sub>2</sub>, là où il n'était présent qu'à hauteur de quelques TON avec le système au platine PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> mis en place dans l'équipe quelques années auparavant.<sup>7</sup> L'utilisation de la N-éthylaniline dans les conditions optimales comme substrat permet l'obtention de **2** avec un nombre de cycle supérieur à 260.<sup>6</sup>

D'autres études non publiées au moment où les travaux qui suivent ont été entamés furent menées par les Dr. C. Baudequin et M. Rodriguez-i-Zubiri afin de poursuivre l'optimisation des conditions avec ce nouveau système. L'étude des groupements portés par la phosphine mit en évidence la nécessité d'utiliser P(Ar)<sub>3</sub> pour conserver une activité catalytique décente, comparativement à PR<sub>3</sub>, où R = Bu, OEt, OPh, OMe. L'utilisation d'autres amines comme substrats, morpholine et pipéridine, plus basiques, aboutirent à la

conclusion, étonnante en soi car contraire aux observations faites par Coulson, qu'une valeur trop élevée du pKa de l'acide associé au substrat était néfaste à la catalyse.

Ce sont sur ces bases que les travaux présentés dans ce mémoire furent menés. L'objectif était de poursuivre l'optimisation des conditions de catalyse, et si possible, comprendre le mécanisme donnant lieu à la réaction d'hydroamination pour le couple éthylène/aniline.

### Références

1. D. R. Coulson, *Tetrahedron Lett.*, 1971, **5**, 429.
2. S. E. Diamond, A. Szalkiewicz and F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 490.
3. S. E. Diamond, F. Mares and A. Szalkiewicz, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 1979, **3**, 345.
4. R. Taube, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 1996.
5. J. J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo and E. Mothes, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2003, **198**, 107.
6. C. Baudequin, J.-J. Brunet and M. Rodriguez-Zubiri, *Organometallics*, 2007, **26**, 5264-5266.
7. J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, 2004, **23**, 1264-1268.



**Chapitre I. Catalyse au rhodium : nouvelles  
études d'optimisation.**



Suites aux études précédentes menées dans l'équipe, il demeurait encore de nombreuses pistes à suivre afin d'optimiser les conditions de réaction. Nous avons fait varier un certain nombre de paramètres afin de trouver des meilleures conditions d'hydroamination pour ce système catalytique et les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

## **I. 1. Encart sur l'utilité du godet.**

Il est d'usage lors de manipulations en autoclave de protéger la cuve dans laquelle s'effectue la catalyse, afin d'éviter à celle-ci toute dégradation due aux conditions de réaction, ainsi que de la prémunir de toute contamination par le métal utilisé. En effet, lors de la réduction d'un métal jusqu'au degré d'oxydation 0, celui-ci peut exister sous plusieurs formes allotropiques : sous forme de particules, alors facilement éliminables par un simple nettoyage de la cuve, mais également sous forme d'un miroir, autrement plus difficile à enlever. Ces pollutions pouvant modifier les conditions catalytiques, la cuve peut être protégée par un revêtement inerte dans les conditions opératoires, ou alors plus classiquement par une pièce de verrerie en forme de godet. C'est cette dernière option que nous avons choisie, cependant nous nous sommes assez rapidement rendus compte d'un problème de taille. Le godet n'étant pas parfaitement ajusté aux parois de l'autoclave, il y avait condensation de vapeurs au sein de la cavité ainsi formée. Une partie du réactif se trouvait donc soustrait au système catalytique, à l'origine d'une perte d'activité. De plus, les résultats obtenus étaient difficilement reproductibles.

En s'affranchissant du godet, nous avons pu constater une hausse de l'activité du catalyseur, et avons donc décidé de reproduire certaines réactions produites au préalable, afin de pouvoir les comparer avec les nouveaux résultats en cours.

Les résultats des expériences, reportés dans le Tableau 2, sont exprimés en TON, Turn Over Number, correspondant au rapport de la quantité de matière de produit formé par mol de catalyseur. L'Efficacité Catalytique, EC, correspond au nombre de cycles effectifs par le

catalyseur, et vaut  $\text{TON1} + 2\text{TON2} + 2\text{TON3}$ . En effet, deux cycles sont nécessaires afin de produire la N,N-diéthylaniline (**2**) ainsi que la quinaldine (**3**).

**Tableau 2. Hydroamination de l'éthylène par l'aniline, catalysée par  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>a</sup>.**

Entrée	I/Rh	I <sub>2</sub> /Rh	Conv./%	TON1	TON2	TON3	EC
1.1	10	-	13(14)	42(47)	4(3)		49(53)
1.2	65	-	83(65)	50(130)	239(93)	1(4)	531(324)
1.3	150	-	69(65)	138(102)	100(120)	2(5)	341(352)
1.4	65	2	57(73)	150(28)	51(225)	(3)	251(484)
1.5	<sup>b</sup>	-	2	6	0	0	5

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses sont celles effectuées lors d'études antérieures, avec le godet.<sup>1</sup> Conditions :  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (34,2 mg, 0,13 mmol),  $\text{PPh}_3$  (68,2 mg, 0,26 mmol, 2 équivalents), *n*-Bu<sub>4</sub>PI,  $\text{PhNH}_2$  (4,1 mL, 45,5 mmol, 350 équivalents),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (25 bars, 770 équivalents), 150 °C, 96 h. <sup>b</sup> Quantités de réactifs identiques à l'entrée 2, en l'absence de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Si l'influence du godet est assez faible pour plusieurs résultats (entrées 1.1 et 1.3), on peut cependant constater une chute drastique de la conversion lors de son utilisation (entrée 1.2). Sans celui-ci, les résultats se sont avérés reproductibles à moins de 6 % près. L'activité la plus élevée se trouve alors pour l'utilisation de 65 équivalents de sel d'iodure. L'ajout de diiode comme additif est la seule réaction qui présente une diminution de l'activité. Elle a été répétée plusieurs fois, et est difficilement reproductible. La raison à l'origine de cette différence ne nous apparaît pas très clairement. Elle peut, peut-être, être reliée à une interférence négative, seulement après réaction de I<sub>2</sub>, d'une substance inconnue chimisorbée sur la surface de la cuve de l'autoclave. Nous avons également réitéré cette manipulation en présence du godet, et avons obtenu un résultat même supérieur à celui obtenu précédemment dans l'équipe, le EC atteignant 542, ce qui est du même ordre de grandeur que l'entrée 1.2, sans I<sub>2</sub> et sans godet. C'est pourquoi, dans ces conditions, il apparaît que contrairement à ce qu'il avait été supposé auparavant, I<sub>2</sub> n'a pas un effet promoteur sur la catalyse.

Une expérience de contrôle lancée dans les mêmes conditions, mais en l'absence de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  n'a donné que d'insignifiantes quantités de produits issus de l'hydroamination (entrée 1.5).

Toutes les manipulations effectuées par la suite se sont faites sans godet, chaque autoclave étant dédié à un type de catalyseur particulier. De plus une vérification était faite

régulièrement sur une expérience de référence, de façon à évaluer l'influence du dépôt de métal sur la cuve de l'autoclave, qui s'est révélée nulle pour chacun des tests effectués.

## I. 2. Test de survie du catalyseur.

Dans le système de catalyse au platine initié par Brunet ( $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ ), une des questions principales concernait la désactivation du catalyseur, à l'origine de la limitation du TON. A la fin de la réaction, le catalyseur se trouve sous forme d'un dépôt noir, sans doute du Pt métallique, et aucune réactivité n'est observée. Nous souhaitons savoir si le même problème pouvait se poser avec le système basé sur la catalyse au rhodium.<sup>2</sup>

En fin d'expérience, il est possible d'observer un léger dépôt métallique sous forme de miroir dans la cuve de l'autoclave. Nous avons donc voulu savoir si le catalyseur demeurerait actif à la fin de la réaction. Pour ce faire, nous avons décidé de lancer deux catalyses successives en conservant le même catalyseur, dans le même autoclave. La réaction a donc été préparée de façon classique, jusqu'à l'étape d'extraction. Si les produits de l'hydroamination ne sont pas sensibles à l'air, nous n'en savons rien en ce qui concerne l'espèce active lors de la catalyse. L'extraction s'est donc effectuée au sein de l'autoclave scellé, sous argon. Il s'agissait de récupérer l'intégralité des produits sans perdre d'espèces actives, avant de réintroduire une nouvelle charge d'aniline et d'éthylène (protocole détaillé dans la partie expérimentale). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

**Tableau 3. Test de survie du catalyseur.**

Entrée	Conv./%	TON1	TON2	TON3	EC
1.2	83	50	239	1	531
1.6 (1)	73	28	229	1	488
1.6 (2)	86	37	266	0	570

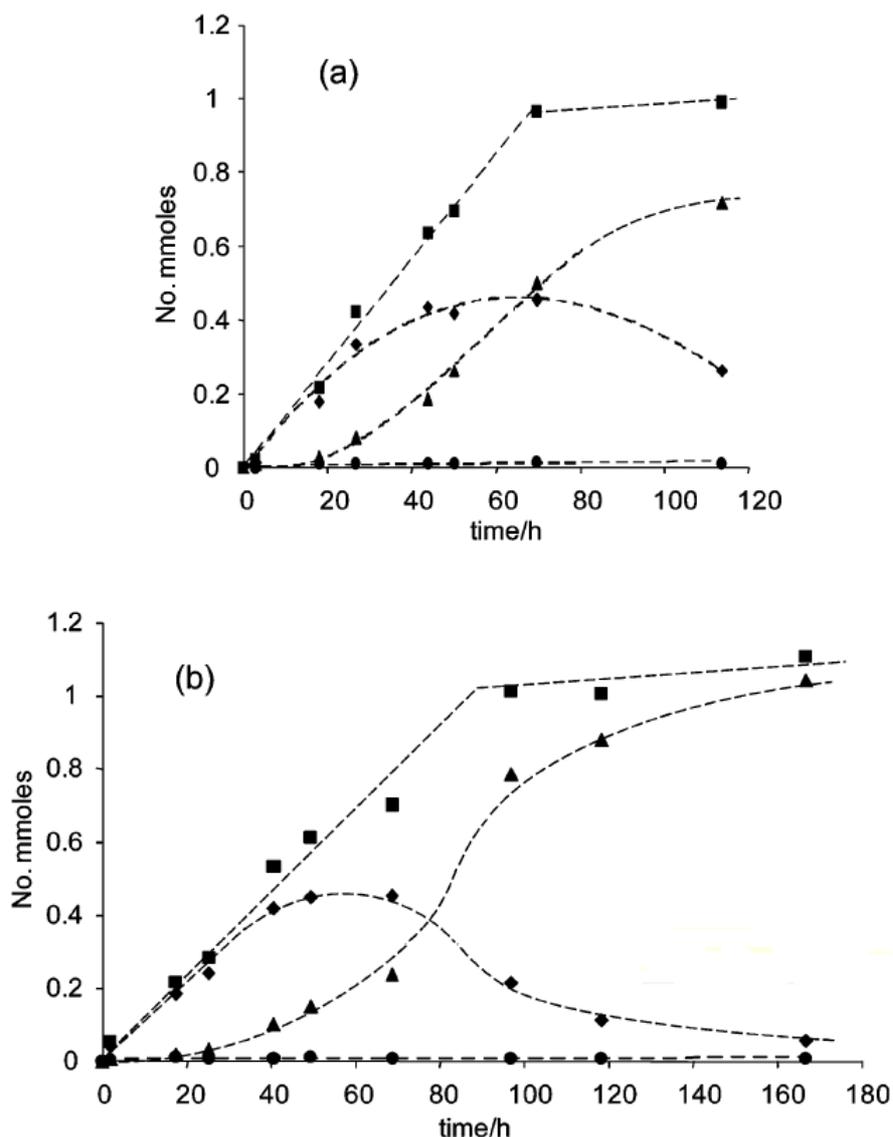
Conditions :  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (34,2 mg, 0,13 mmol),  $\text{PPh}_3$  (68,2 mg, 0,26 mmol, 2 équivalents), *n*- $\text{Bu}_4\text{PI}$  (3,26 mg, 8,45 mmol, 65 équivalents),  $\text{PhNH}_2$  (4,1 mL, 45,5 mmol, 350 équivalents),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (25 bars, 770 équivalents), 150°C, 96 h.

Il apparaît ainsi clairement que la seconde catalyse lancée demeure aussi efficace que la première, toutes deux en accord avec l'expérience de référence (entrée 1.2). S'il paraît étrange au premier abord que la première expérience ait été moins efficace que la suivante, ceci peut s'expliquer assez aisément. La différence entre les deux essais est sans doute due à une perte de produits lors de la première extraction, malgré les multiples lavages, un volume mort non négligeable demeurant car le siphon ayant permis le transfert n'atteint pas le fond de la cuve. Ainsi, la deuxième extraction, qui s'est effectuée de façon plus conventionnelle en ouvrant l'autoclave et en opérant à l'air libre, a permis de récupérer l'intégralité des produits de la seconde catalyse, ainsi que le résidu de la première n'ayant pu être transféré. Il est donc possible de conclure au vue de ces résultats que le catalyseur conserve son activité après quatre jours à 150 °C, s'avérant par là même plus robuste que le système PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>.

### **I. 3. Etudes cinétiques.**

Des informations supplémentaires sur la réaction de catalyse ont pu être obtenues en suivant l'évolution des concentrations en substrat et en produits au cours du temps. Les conditions sont identiques à celles d'une réaction type (cf Tableau 2 entrée 1.2), à une exception près. Afin de pouvoir effectuer un nombre suffisant de prélèvements, il a été nécessaire de diluer le milieu au préalable. En effet, le siphon de l'autoclave permettant d'effectuer les prélèvements en cours d'expérience laissait un volume mort assez important. De plus, afin de diminuer l'incertitude sur les résultats obtenus, le volume de l'échantillon prélevé se devait de ne pas être trop faible. Le solvant choisi fut le mésitylène, puisqu'il nous permettait de travailler à la température désirée sans faire monter en pression l'autoclave de façon excessive lors de son fonctionnement, puisqu'ayant une température d'ébullition supérieure (165 °C) à celle à laquelle nous travaillions. L'ajout de 16 mL nous a permis d'effectuer le nombre de prélèvements désirés tout en assurant de purger le siphon entre chacun d'entre eux. Une expérience test a été menée au préalable afin de voir l'influence de cette dilution non négligeable sur le milieu. Le rendement s'est avéré légèrement inférieur sur le temps imparti, mais la sélectivité demeurait similaire. Les résultats sont ainsi présentés en Figure I (a).

La variation de l'aniline n'a cependant pas pu être déterminée avec précision. En effet, le pic correspondant au mésitylène se superposait en partie avec celui du réactif, et il a été impossible de totalement les dissocier en modifiant les conditions d'analyse. Cependant, la séparation était suffisante pour mettre en évidence une consommation presque complète de l'aniline à la fin de la réaction, 120 h ici.



**Figure I. Suivi cinétique des produits de la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline.**

1 (◆), 2 (▲), 3 (●), 1 + 2 + 3 (■). Conditions : (a)  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (34,2 mg, 0,13 mmol),  $\text{PPh}_3$  (68,2 mg, 0,26 mmol, 2 équivalents),  $n\text{-Bu}_4\text{PI}$  (3,26 mg, 8,45 mmol, 65 équivalents),  $\text{PhNH}_2$  (4,1 mL, 45,5 mmol, 350 équivalents),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (25 bars, 770 équivalents), 150 °C. (b)  $\text{C}_2\text{H}_4$  50 bars.

Au regard des résultats obtenus, on peut constater que la N-éthylaniline se forme en premier lieu, avant de se voir consommée au fur et à mesure pour donner lieu au produit de la seconde hydroamination, la N,N-diéthylaniline. Ce résultat conforte l'idée que le produit **1** est bien un intermédiaire nécessaire à l'obtention du produit **2**. L'absence notable de temps d'induction indique une rapide conversion du précatalyseur en espèce active. La quinaldine (**3**) est formée en faible quantité tout au long de la réaction, et il n'est pas possible de conclure quant au fait si la réaction menant à ce sous-produit passe par la génération de **1** ou non.

L'évolution de la somme des produits semble linéaire, suggérant un ordre zéro pour l'aniline. Après 70 h, il ne demeure quasiment plus de réactif en solution, et la somme des produits ne progresse plus, alors que la conversion de **1** en **2** se poursuit. La consommation quasi complète de l'aniline demeure cohérente avec la conservation des propriétés du catalyseur à la fin de la réaction, ainsi que discuté au paragraphe I.2. Le bilan de masse est bon, les trois produits formés comptant pour plus de 85 % de l'aniline introduite initialement dans l'autoclave, d'après la calibration de la GC. Une seconde réaction de suivie fut menée avec une pression double d'éthylène, 50 bars, donnant des résultats similaires (cf Figure I (b)). L'absence d'influence de la charge initiale en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> indique que la concentration au long de la réaction de ce dernier dans le milieu est suffisante à 25 bars.

#### **I. 4. Effet de la phosphine.**

La nature du ligand phosphine ayant été étudiée précédemment dans l'équipe (voir introduction bibliographique partie A), et ayant abouti à la conclusion qu'il était nécessaire d'avoir une phosphine porteuse de groupements aromatiques pour favoriser la réaction d'hydroamination, nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la quantité de triphénylphosphine nécessaire.

La triphénylphosphine est un ligand très commun en chimie organométallique, de faible coût, en comparaison de l'espèce métallique. C'est pourquoi il est courant d'utiliser un excès de celui-ci si cela permet de favoriser la formation de l'espèce active. Les deux équivalents par Rh utilisés ont été choisis pour mimer les conditions de Diamond,<sup>3,4</sup> ceci avec

l'idée sous-jacente que l'espèce active au sein du milieu requerrait la partie « RhI(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> », que ce soit tant pour un mécanisme de type coordination de l'oléfine suivi par addition de l'aniline, que pour celui inverse, addition oxydante N-H de l'aniline puis coordination-insertion de l'éthylène. Nous avons donc exploré l'effet de la quantité de PPh<sub>3</sub> sur l'efficacité catalytique, dont les résultats sont reportés dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Effet de la quantité de triphénylphosphine sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline, catalysée par RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.**

Entrée	éq(Phosphine)/Rh	TON1	TON2	TON3	EC	Conv(Aniline)%
1.7	1	109	136	0	381	70
1.2	2	50	239	1	531	83
1.8	3	115	185	1	486	86
1.9	4	130	76	0	282	41
1.10	5	129	40	2	213	48
1.11	10	59	3	1	67	18

Conditions: RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (34,2 mg, 0,13 mmol), *n*-Bu<sub>4</sub>PI (3,24 g, 8,45 mmol, 65 équiv), PhNH<sub>2</sub> (4,1 mL, 45,5 mmol, 350 équiv), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 25 bars, 150°C, t : 96 h.

La meilleure activité est atteinte pour un rapport PPh<sub>3</sub>/Rh compris entre 1 et 3, le maximum étant pour un ratio de 2 (entrée 1.2, 1.7, 1.8). Pour 3 équivalents, la conversion en aniline reste similaire, mais il y a formation moindre du second produit d'hydroamination, et par là même en consommation d'éthylène. Il semble donc que l'addition de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à PhNH<sub>2</sub> est plus sensible au rapport entre PPh<sub>3</sub>/Rh que pour PhNH<sub>2</sub>. Au-delà, l'activité chute de façon tragique pour la formation des produits **1** et **2**. La quinaldine ne semble pas être particulièrement affectée, restant toujours détectable et en faible quantité, nous poussant dans l'idée qu'elle suit un chemin catalytique totalement indépendant des deux produits de l'hydroamination.

## I. 5. Tests avec des complexes de Rh(I).

Cet optimum atteint pour 2-3 équivalents de phosphine par rhodium n'est pas sans rappeler le très célèbre catalyseur de Wilkinson,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , très actif dans la catalyse de la réaction d'hydrogénation des alcènes en alcanes, suggérant ainsi un complexe de rhodium(I) comme espèce active en catalyse. Comme l'optimum est atteint pour 2 équivalents de triphénylphosphine par rhodium, nous avons également pensé que l'espèce responsable de la catalyse pouvait être du type  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , ce complexe dinucléaire coexistant en solution avec le catalyseur de Wilkinson.

Cependant, afin de former le  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  à partir de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , il est nécessaire d'utiliser au moins 4 équivalents de  $\text{PPh}_3$ , trois triphénylphosphines servant de ligands, la dernière étant oxydée au cours de la réaction, permettant ainsi au Rh(III) d'être réduit en Rh(I).<sup>5</sup>

**Tableau 5. Hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec des complexes de Rh(I).**

Entrée	Complexe	TON1	TON2	TON3	EC
1.2	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{PPh}_3$	50	239	1	531
1.9	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{PPh}_3$	76	130	0	336
1.12	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	101	154	0	408
1.13	$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$	143	38	0	220
1.14	$[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$	144	116	0	377
1.15 <sup>a</sup>	$[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$	2	0	0	2

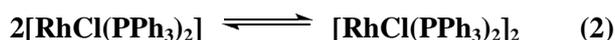
Conditions : 0,3 mol% en Rh (0,13 mmol), *n*-Bu<sub>4</sub>PI (3,24 g, 8.45 mmol, 65 équiv), PhNH<sub>2</sub> (4,1 mL, 45,5 mmol, 350 équiv), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 25 bars, 150 °C, t : 96 h. <sup>a</sup> Expérience réalisée sans *n*-Bu<sub>4</sub>PI.

Les complexes  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  et  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ont été synthétisés en accord avec la littérature, puis testés dans les conditions classiques de catalyse ( Tableau 5, entrées 1.12 et 1.13). Comme nous nous demandions quel était le rôle du sel de phosphonium, puisqu'il peut servir de source d'iodure, ou bien intervenir à un autre moment dans la réaction, nous avons également synthétisé le complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  par métathèse d'halogénure, ainsi que le

préconise la bibliographie<sup>6</sup>, et testé également en catalyse, avec et sans *n*-Bu<sub>4</sub>PI (entrée 1.14 et 1.15).

La réaction a donc bien eu lieu avec les trois complexes de Rh(I), le meilleur résultat étant obtenu pour le catalyseur de Wilkinson. Cependant, si l'efficacité catalytique est bonne, elle reste inférieure à celle obtenue lors de l'utilisation de 2 équivalents de PPh<sub>3</sub> (entrée 1.2). Elle est au demeurant largement supérieure à celle obtenue avec 4 équivalents (entrée 1.9). En l'absence de sel de phosphonium avec le catalyseur [RhI(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, on constate que la réaction n'a pas lieu.

Ces résultats nous informent en premier lieu que c'est bel et bien une espèce de Rh(I) qui est à l'origine de la réaction d'hydroamination comme nous le supposions au départ, les conditions de réaction étant plutôt réductrices. Il est légitime de penser que nous pouvons former un complexe de type Wilkinson dans notre milieu. Celui-ci a tendance en solution à perdre une triphénylphosphine, libérant ainsi un site de coordination (équilibre (1)). Un excès de PPh<sub>3</sub> stabilise le complexe [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], limitant ainsi son activité catalytique, ce qui expliquerait pourquoi la réactivité est moindre lorsqu'on augmente sa proportion dans le milieu.



Cependant, pourquoi le complexe dinucléaire [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est alors moins actif que [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] en l'absence d'un excès de PPh<sub>3</sub> pouvant stabiliser l'espèce? Une des hypothèses qui pourrait être avancée est une plus faible solubilité de celui-ci en comparaison avec sa version mononucléaire. Il est également possible que les sous-produits issus de la génération du complexe actif pour la catalyse ne soient pas innocents dans la catalyse. Le complexe [RhI(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> a donné d'excellents résultats, meilleurs que ceux obtenus avec [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Cependant, l'absence d'activité lorsqu'il n'y a pas de *n*-Bu<sub>4</sub>PI présent dans le milieu tend à nous laisser penser que le sel de phosphonium n'a pas pour seul but l'échange d'halogénure, et demeure indispensable.

Les tests effectués avec  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  et  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ont également été effectués auparavant au sein de l'équipe, en présence du godet et de deux équivalents de diiode. La tendance est similaire à celle que nous avons pu observer, mais avec une efficacité catalytique inférieure pour le complexe de Wilkinson lui-même (EC=345), et supérieure pour  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  (EC=268).

## **I. 6. Variations des amines utilisées : influence de la basicité / nucléophilie / aromaticité.**

La réaction d'hydroamination catalysée par le rhodium se passe en général via un mécanisme d'activation N-H. Cependant, l'énergie d'activation de l'addition nucléophile de l'amidure de rhodium sur l'oléfine est élevée suite à une interaction défavorable entre la paire libre de l'azote et le système  $\pi$  de l'alcène, en faisant l'étape déterminante dans la réaction. Ainsi, souvent, l'amination est très fortement dépendante du pKa de l'amine utilisée (dissociation acide de l'ammonium correspondant), plus celui-ci est élevé, plus l'amine est basique, donc potentiellement nucléophile.

L'aniline est une amine aromatique et faiblement basique, le pKa du cation anilinium étant de 4,63. Afin de mieux comprendre la réactivité de notre système avec celle-ci, il faut donc savoir si c'est cette faible basicité qui est responsable de l'activité, ou si le fait d'avoir un groupement aromatique porté par l'amine est le facteur déterminant, voire même si c'est la combinaison de ces deux propriétés qui rend notre système très sélectif vis-à-vis de l'aniline.

Nous avons donc envisagé la réaction avec des amines de plus forte basicité, telle la N,N-diéthyl-*p*-phénylènediamine, pKa = 8,21, non aromatique comme la benzylamine, pKa = 9,34, et d'autres moins basiques, telle la 2-chloroaniline, pKa = 2,62.

D'autres amines avaient pu être testées auparavant au sein du laboratoire par Mireia Rodriguez-i-Zubiri, suivant les conditions en usage à l'époque, c'est-à-dire en présence du godet, et avec deux équivalents de  $\text{I}_2$ . Ces amines étaient la pipéridine, pKa = 11,123, et la morpholine, pKa = 8,33, ainsi que la N-éthylaniline, = pKa 5,12. Ces tests avaient abouti à mettre en évidence l'absence de réaction dans ces conditions avec des amines fortement

basiques, et moindre dans le cas de la N-éthylaniline (EC de 267 comparé à celui de l'aniline, de 383 dans ces conditions). Cependant, aucune amine primaire aromatique plus basique n'avait alors été testée.

**Tableau 6. Influence de la basicité de l'amine sur la réaction d'hydroamination.**

Entrée	Amine	pKa (H <sub>2</sub> O)	TON1	TON2	TON3	EC
1.2	Aniline	4.63	50	239	1	531
1.16	Benzylamine	9.34	23	14	-	51
1.17	N,N-diéthyl- <i>p</i> -phénylènediamine	8.21	50	-	-	50
1.18	<i>p</i> -anisidine (4-méthoxyaniline)	5.29	-	-	-	-
1.19	2-chloroaniline	2.62	52	35	-	122
1.20	4-chloroaniline	3.81	nd	nd	nd	nd

Conditions : RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (34,2 mg, 0,13 mmol), *n*-Bu<sub>4</sub>PI (3,24 g, 8,45 mmol, 65 équiv), amine (45,5 mmol, 350 équiv), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 25 bars, 150 °C, t : 96 h. nd : non déterminé.

Afin de vérifier l'influence de la seule basicité, nous avons testé la réaction avec la N,N-diéthyl-*p*-phénylènediamine, dont le pKa est de 8,21. En comparant les entrées 1.2 et 1.17 (Tableau 6), on peut constater une chute drastique de la réactivité, et conclure par là-même que l'augmentation de la basicité est défavorable dans notre cas à la réaction d'hydroamination. Nous voulions tenter une amine dont le pKa se trouverait entre celui de l'aniline et de la N,N-diéthyl-*p*-phénylènediamine afin d'avoir un gradient de pKa suffisant pour permettre une comparaison, et nous avons pensé à utiliser la *p*-anisidine, dont le pKa se trouve à 5,29, et qui est à l'état solide à température ambiante. Cependant, la réaction a abouti à un mélange difficilement soluble dans le diéthyléther servant pour l'extraction des produits, et les analyses GC furent faussées. En se basant sur la consommation d'éthylène en cours de réaction, nous avons pu acquérir la certitude que la conversion était très faible, encore moins qu'avec une amine plus basique. Au vu de l'état de l'autoclave à la fin de la réaction, nous avons pensé qu'un problème de viscosité trop importante était à l'origine de ce manque de réactivité. Enfin, nous avons tenté la réaction avec une amine encore moins basique que l'aniline, la 2-chloroaniline, dont le pKa est de 2,62. En comparant le résultat avec celui d'une amine plus basique, entrée 1.17 et 1.19, on constate que la réaction permet d'obtenir jusqu'à deux fois les TON mesurés précédemment, avec une sélectivité similaire pour les produits de

première et seconde hydroamination. Cependant, on se trouve encore très loin du résultat obtenu avec l'aniline, entrée 1.2. Le groupement chloro se trouvant en position *ortho* de l'amine peut-être à l'origine d'une gêne stérique, limitant l'accès à celle-ci. Nous avons alors tenté avec la 4-chloroaniline, plus proche de l'aniline point de vue basicité, avec son pKa de 3,81, et surtout évitant cet effet d'encombrement rencontré précédemment. La perte de pression avec ce composé est la plus élevée que nous ayons pu relever lors de nos catalyses avec ce système. Cependant, la réaction perd toute sélectivité, et de nombreux produits en proportions importantes sont formés. L'introduction du groupement chlore en *para* induit donc des réactions secondaires, favorisant peut être l'alkylation du cycle aromatique de l'aniline

Afin de pouvoir étudier l'influence de l'aromaticité de l'aniline sur la réaction d'hydroamination, nous avons choisi d'utiliser la benzylamine comme élément de comparaison. C'est une amine fortement basique pour notre système, mais elle se rapproche de la N,N-diéthyl-*p*-phénylènediamine. Aussi, en comparant les entrées 1.16 et 1.17 du Tableau 6, on peut constater que l'efficacité catalytique du système est très proche, 51 et 50, mais la sélectivité très différente. Il n'y a pas de second produit d'hydroamination formé avec *p*-Et<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, alors qu'avec PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, celui-ci compte pour un tiers des produits formés.

La conclusion sur cette étude visant à déterminer l'influence de la basicité de l'amine sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par des dérivés de l'aniline demeure assez floue. Il semblerait que le système RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O/PPh<sub>3</sub>/*n*Bu<sub>4</sub>PI n'est vraiment efficace que pour l'aniline, et l'introduction d'autres éléments est source de perturbation pour la réaction.

## **I. 7. Conclusion.**

Lors de cette étude sur l'optimisation des conditions catalytiques, nous avons pu améliorer de façon modérée l'activité de ce système catalytique, principalement en éliminant l'élément perturbateur qu'était le godet. Cependant, les conditions optimales restent globalement identiques à celles initiales. Notre système demeure très spécifique aux réactifs utilisés, aniline et éthylène, et il est difficile de sortir de cet ensemble. Il ne fonctionne que pour les amines faiblement basiques, en présence de 2 équivalents de triphénylphosphine, et

de 65 équivalents d'iodure de phosphonium. Les conditions de réaction n'ont pu être adoucies, en diminuant la température par exemple.

Toutefois, nous avons pu étudier la cinétique de la réaction, et mettre en avant que c'était bien un complexe de Rh(I) qui était acteur lors de celle-ci. Ce complexe doit se former très rapidement in situ, ainsi que le montre l'absence de temps d'induction, et demeure stable tout au long de la réaction, permettant ainsi de lancer une nouvelle catalyse en conservant le même système. Ce système semble ainsi être optimisé pour le couple aniline/éthylène, et est très peu modulable.

#### Références bibliographiques

1. C. Baudequin, J.-J. Brunet and M. Rodriguez-Zubiri, *Organometallics*, 2007, **26**, 5264-5266.
2. J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, 2004, **23**, 1264-1268.
3. S. E. Diamond, F. Mares and A. Szalkiewicz, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 1979, **3**, 345.
4. S. E. Diamond, A. Szalkiewicz and F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 490.
5. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1711-1732.
6. F. R. Hartley, S. G. Murray and D. M. Potter, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **254**, 119-126.



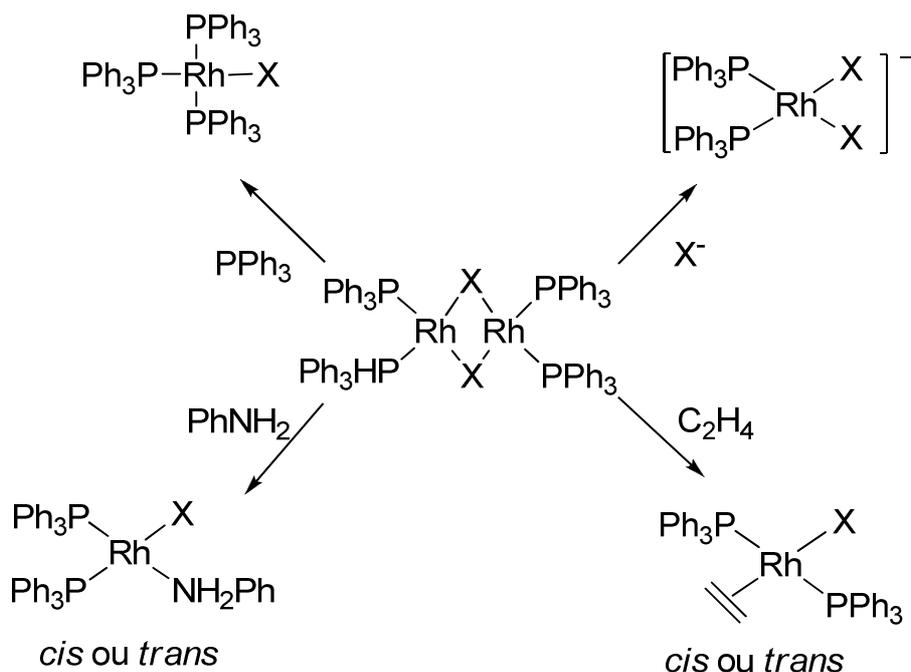
## **Chapitre II. Catalyse au rhodium : études modèles.**



## II. 1. Introduction.

En parallèle à l'étude précédente qui nous a permis de conclure sur les conditions optimales dans lesquelles effectuer la catalyse, nous nous sommes penchés sur la compréhension du mécanisme de celle-ci. Une étude assez similaire avait déjà été réalisée auparavant dans notre équipe sur le système de Brunet, Pt/Br<sup>-</sup>, par le Dr Pavel Dub, consistant en une suite d'étude d'équilibres entre les différentes espèces pouvant exister en solution pour en déterminer la stabilité relative.<sup>1-3</sup> Cette étude a principalement reposé sur l'analyse RMN pour étudier l'évolution des espèces, mais a été également supportée par des calculs DFT. Elle a permis ainsi d'aboutir à une meilleure compréhension du cycle catalytique de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec ce système.

Nous savons que pour que ce système catalytique fonctionne, il est nécessaire d'avoir en plus du précurseur de Rh(III) 2 équivalents de triphénylphosphine, et un large excès de iodure introduit sous forme de sel de phosphonium *n*-Bu<sub>4</sub>PI. Nous avons également pu conclure à la suite de l'étude d'optimisation présentée au chapitre 1 qu'il était plus que probable que ce soit une espèce de Rh(I) qui soit responsable de la catalyse. Le rôle du *n*-Bu<sub>4</sub>PI quant à lui demeure assez obscur. Il est indispensable pour que la catalyse fonctionne, mais n'agit pas comme un liquide ionique, puisqu'il s'avère défavorable lorsqu'il est introduit en trop grande quantité, tel un solvant. Une des hypothèses émises est qu'il peut agir comme source d'ions halogénures, le iodure étant le plus actif dans notre cas, supérieur au Br<sup>-</sup>, lui-même plus actif que le Cl<sup>-</sup>, d'après les études menées par Mireia Rodriguez i Zubiri.



**Schéma 7.** Espèces pouvant être générées dans le milieu à partir de  $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2]_2$  X = Cl, I.

Nous avons donc réfléchi aux différentes espèces pouvant exister dans le milieu (Schéma 7), dérivant du complexe de Wilkinson puisque celui-ci a été démontré comme étant actif en catalyse, et les avons synthétisées et avons étudié leur réactivité, le suivi le plus simple qui apparaissait alors étant un suivi par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Deux grands axes d'étude ont donc découlé des hypothèses précédentes : une série de complexes chlorés, dérivant directement du précurseur catalytique, et une seconde iodée, issue d'une métathèse d'halogénures intervenant possiblement en cours de réaction, et permettant ainsi d'évaluer l'influence de celui-ci lorsqu'il est porté par le catalyseur.

## II. 2. Complexes chlorés.

Dans la bibliographie est connue la tendance du complexe de Wilkinson,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  à s'équilibrer lorsqu'il est en solution avec l'espèce dinucléaire  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , en libérant une triphénylphosphine.<sup>4</sup> Cet équilibre varie en fonction du solvant et de la concentration.

La plupart de nos études RMN ont été menées à bien dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , avec une concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  mmol en complexe, où la dissociation est visible mais

demeure limitée. Celle-ci a ainsi pu être estimée lors d'une analyse RMN en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  comme étant inférieure à 10%.

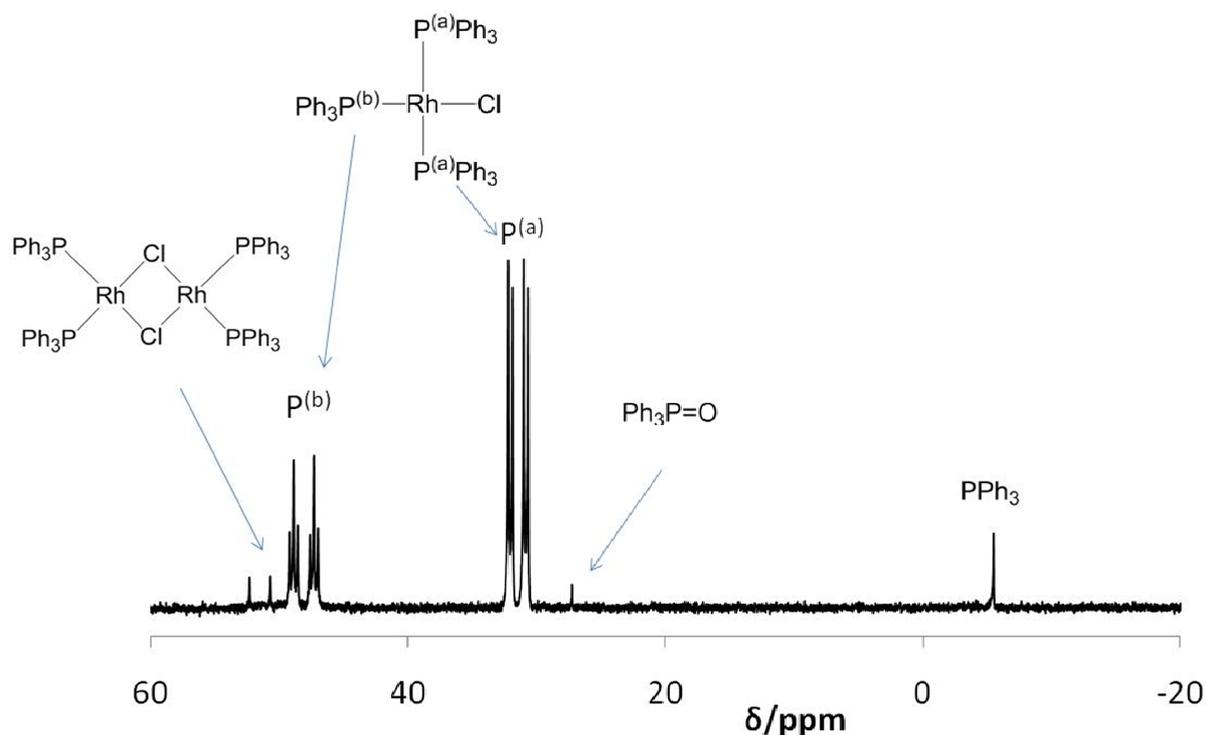


Figure II. Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du complexe isolé  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



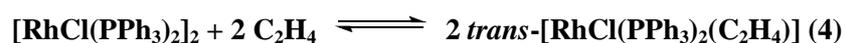
Ainsi, dans nos conditions, l'équilibre (3) demeure déplacé vers la gauche, même en l'absence d'un excès de  $\text{PPh}_3$ .

## II. 2. a. Réactivité avec l'éthylène.

La réaction entre le complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  et l'éthylène a déjà été étudiée, cette dernière étant une étape clé lors de la réaction d'hydrogénation des oléfines avec le complexe de Wilkinson.<sup>4</sup>

Nous avons toutefois répété cette expérience afin de pouvoir la comparer dans nos conditions avec les suivantes. Nous avons abouti aux mêmes conclusions. La RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  présente une seule résonance sous forme d'un doublet, indiquant la formation sélective du

complexe *trans*-[RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], qui a pu être isolé dans la bibliographie, mais qui présente une tendance à perdre rapidement en solution l'éthylène coordiné afin de générer [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, avec lequel il se trouve en équilibre rapide. Etant donné la vitesse élevée de l'échange entre les deux formes d'éthylène (libre et coordiné) par rapport au temps caractéristique de la mesure RMN, le spectre <sup>1</sup>H présente donc un seul singulet pour l'éthylène libre et celui coordiné, dont la position se déplace en fonction de l'excès de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> présent en solution.



Ces résultats indiquent une stabilité assez similaire des deux côtés de l'équation (4).

## II. 2. b. Etude de la réactivité avec des amines.

Lors de l'étude de l'équilibre entre le complexe de Wilkinson, [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], et l'aniline, en quantité supérieure à 10 équivalents, la seule variation constatée en RMN était l'élargissement du doublet en <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (δ : 51.50, <sup>1</sup>J<sub>p-Rh</sub> = 196 Hz) correspondant au complexe dinucléaire [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, et nous avons donc décidé de poursuivre notre étude en travaillant à partir de celui-ci, synthétisé suivant la procédure décrite dans la bibliographie.<sup>4</sup> Nous avons mis ce dernier en présence d'un large excès d'aniline, supérieur à 65 équivalents. Cependant, aucune nouvelle résonance pouvant correspondre au produit attendu n'apparaît en <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, et seul l'élargissement des pics du complexe dinucléaire est observé, sans majeure variation de déplacement chimique observable, ainsi que le montre la Figure III.

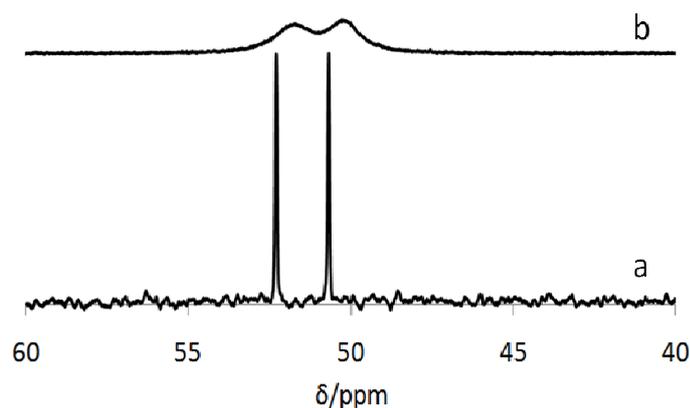
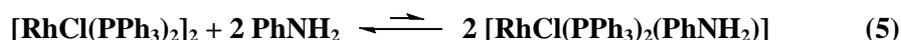


Figure III. Etude RMN en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) entre  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ( $c = 0.027\text{M}$ ) et  $\text{PhNH}_2$ .

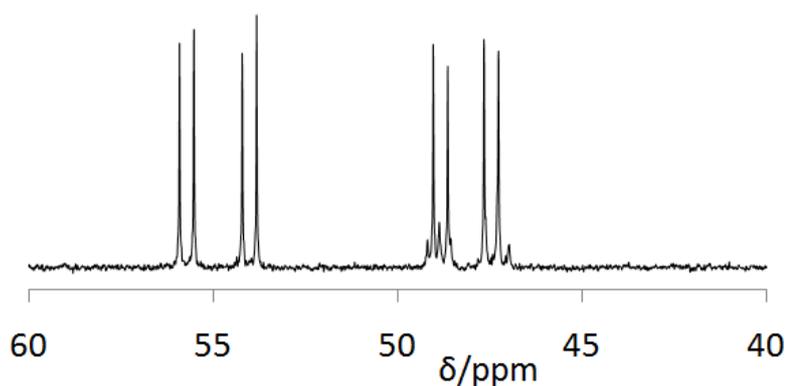
(a) : Sans  $\text{PhNH}_2$ . (b) : En présence de 65 équivalents de  $\text{PhNH}_2$ .

La différence au niveau du bruit de fond trouve sa source en une plus grande accumulation de scans pour le spectre (b).

Cet élargissement sans apparition de pic notable nous indique un équilibre rapide entre les réactifs et le produit, très fortement déplacé vers les réactifs (équation (5)). La RMN étant une méthode précise environ au % près, on peut évaluer la quantité de produit formé inférieure à 1%. Étant donné les conditions de température et de concentration, il est possible d'estimer la valeur en enthalpie libre du produit de  $5,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  supérieure à celle du précurseur dinucléaire. D'autre part, l'élargissement du pic ( $w_{1/2} \approx 150\text{Hz}$ ) nous donne des informations sur la constante d'équilibre de pseudo-premier ordre, nous amenant à une barrière estimée à  $14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le procédé d'addition de l'aniline.



Étant donné la difficulté à obtenir un dérivé aminé stable, nous avons alors tourné notre investigation vers une amine plus basique pouvant servir de système modèle. La réaction entre  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  et  $\text{Et}_2\text{NH}$  a donné naissance à un nouveau produit, le complexe *cis*- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{HNEt}_2)]$ . Le spectre  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du produit de la réaction (6) est présenté en Figure IV.



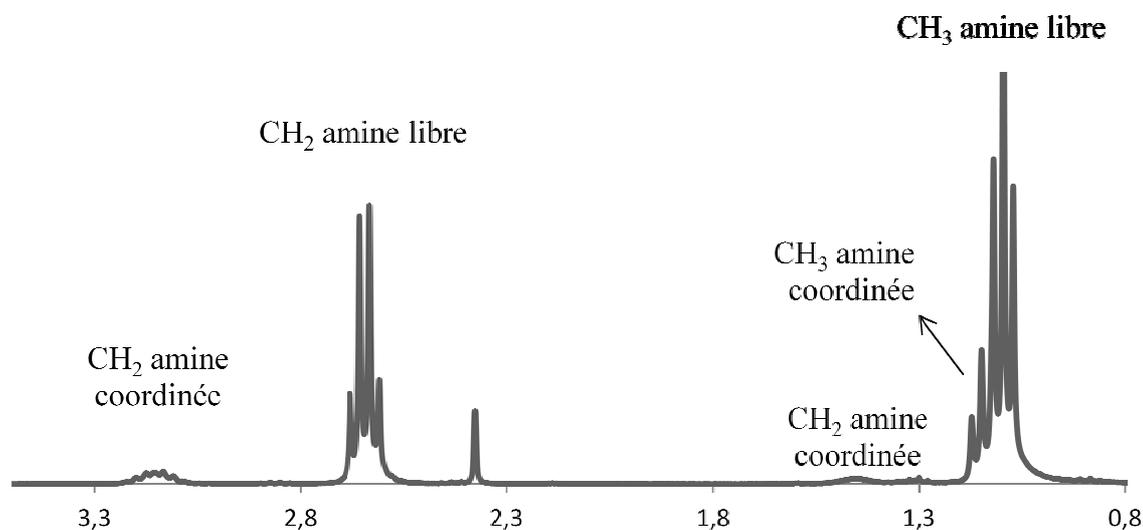
**Figure IV. Spectre  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du  $\text{cis-}[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})]$ , obtenu à partir du  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  et  $\text{Et}_2\text{NH}$  (5 équiv.).**



Les deux résonances en forme de doublet de doublets indiquent la formation du stéréoisomère *cis* sélectivement, avec un couplage entre les phosphores  $^2J_{\text{P-P}} = 47,5$  Hz, ceux-ci se couplant également au rhodium,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 207$  Hz pour la résonance à 55 ppm, et de 167 Hz pour celle à 48,3 ppm. Evidemment, l'isomère *trans* hypothétique devrait montrer un seul pic sous forme de doublet à cause du couplage avec l'atome de Rh car les deux phosphines seraient équivalentes. Il ne reste plus de trace de produit de départ à partir de l'ajout d'au moins deux équivalents d'amine, et aucun autre pic correspondant à un produit autre que le stéréoisomère *cis* n'apparaît. Les petits pics flanquant le doublet de doublets situé à 48,3 ppm sont dus à un résidu de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , contaminant issu de la synthèse, le doublet de doublets correspondant à 31,2 ppm n'étant pas visible dans la figure ci-dessus. Deux faibles résonances correspondantes aux composés  $\text{PPh}_3$  et  $\text{OPPh}_3$  sont également présentes dans le spectre et non visibles ici.

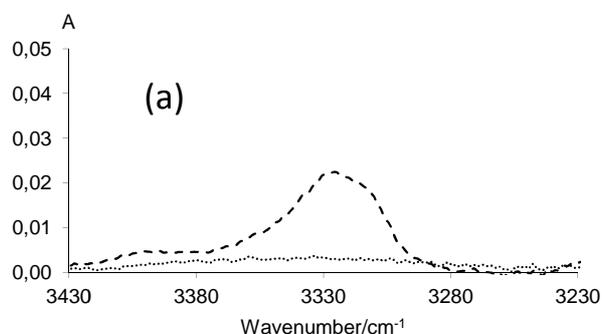
Le spectre  $^1\text{H}$  présente un multiplet non résolu correspondant aux protons aromatiques des différents ligands triphénylphosphines, ainsi que les pics correspondant aux  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  de l'amine coordonnée à  $\delta$  3,15 et 1,60, ces signaux étant assez larges. En présence d'un excès de diéthylamine, ceux-ci demeurent distincts des pics de l'amine libre, signe d'un échange lent, mais s'affinent, et la trame de la résonance des protons méthylènes se complexifie au-

delà d'un simple quadruplet, ces protons devenant alors inéquivalents, diastéréotopiques, en se coordonnant, comme le présente le spectre en Figure V.

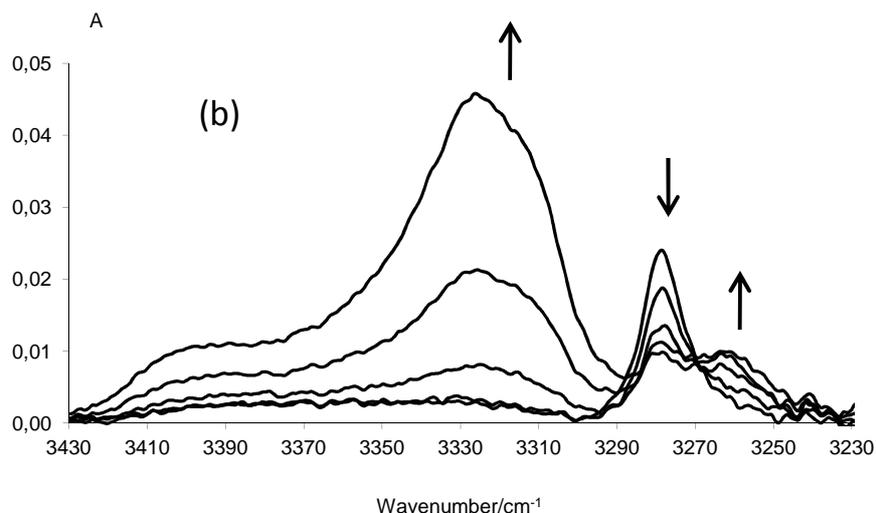


**Figure V. Spectre  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du  $\text{cis-}[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})]$ , obtenu à partir du  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  et  $\text{Et}_2\text{NH}$  (5équiv.).**

Une étude infra rouge a été menée en parallèle au «laboratoire des hydrures métalliques» de l'institut des composés d'organoéléments «A. N. Nesmeyanov» de l'Académie des Sciences de Russie à Moscou par Vladislava A. Kirkina, qui a ciblé la région de vibration d'élongation de la liaison N-H. La Figure VI présente l'évolution d'une solution de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  dans le dichlorométhane à laquelle a été ajoutée progressivement une quantité croissante de diéthylamine.



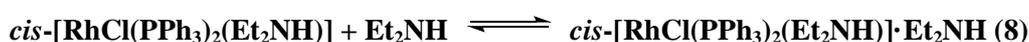
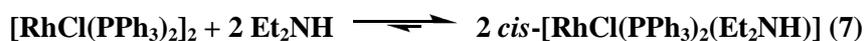
(a) Spectre de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ( $c = 6 \cdot 10^{-3}$  M, courbe en pointillés) et  $\text{Et}_2\text{NH}$  ( $c = 0,05$  M, courbe en tirets).



(b) Spectre d'une solution de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ( $c = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) après addition de  $\text{Et}_2\text{NH}$  aux concentrations successives de  $(6, 12, 24, 60 \text{ et } 120) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

**Figure VI. Etude infra-rouge de la réaction entre  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec la diéthylamine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (longueur d'onde = 2,2 mm).**

On constate la consommation complète de la diéthylamine, dont la bande d'absorption se situe à ( $\nu_{\text{NH}} = 3327 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 45 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), pour un rapport 1:1 entre la  $\text{Et}_2\text{NH}$  et le complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , c'est-à-dire pour une concentration en amine de  $12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Une nouvelle bande  $\nu_{\text{NH}}$  apparaît, plus étroite, attribuée à l'amine coordonnée ( $\nu_{\text{NH}} = 3279 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 12 \text{ cm}^{-1}$ ). L'ajout de diéthylamine pour un rapport  $\text{Et}_2\text{NH}/\text{Rh}$  supérieur à 2 voit cette nouvelle bande diminuer en taille pour laisser apparaître un épaulement à  $3263 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 26 \text{ cm}^{-1}$ ), qui peut être attribué aux vibrations  $\nu_{\text{NH}}$  de l'amine à la fois coordonnée et porteuse d'une liaison hydrogène dans un adduit  $\text{cis}-[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$ . A partir de 2 équivalents par rhodium, la bande correspondant à la diéthylamine libre apparaît de nouveau. Cette étude permet d'expliquer la nécessité d'utiliser deux équivalents d'amine par rhodium pour constater une réaction totale en RMN, en mettant en évidence la présence d'un équilibre par formation d'une liaison H, ainsi qu'il est présenté dans les équations (7) et (8). Un comportement similaire avait pu être constaté lors de l'étude mécanistique réalisée sur le platine.<sup>2</sup>



La littérature est pauvre en références sur des complexes de rhodium(I) sans CO. Un complexe similaire au *cis*-[RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HNEt<sub>2</sub>)] a pu être obtenu en suivant la même stratégie (équation (7)) avec une pyridine en remplacement de Et<sub>2</sub>NH, aboutissant à l'obtention du seul isomère *cis* ainsi que l'a confirmé l'analyse par rayons X, mais aucune donnée RMN <sup>31</sup>P n'est reportée<sup>5</sup>. Le complexe [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>SiNMe<sub>3</sub>)], obtenu par un échange de ligands à partir de [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], présente d'autre part une seule résonance en RMN <sup>31</sup>P, ce qui est en accord avec une géométrie *trans*.<sup>6</sup> Il est possible en principe que la non équivalence des résonances en <sup>31</sup>P pour le [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>NH)] soit due à une rotation limitée autour de la liaison Rh-N dans une structure *trans*, mais alors la même restriction se devrait d'être observée dans le cas de l'analogue [RhCl(PPh<sub>3</sub>)(Et<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)], l'amine étant plus encombrée, amenant ainsi à des noyaux P non équivalents. Nous préférons croire en un effet électronique du ligand amine. De plus, la préférence en une géométrie *cis* est également confortée par des calculs DFT (*vide infra*). En renfort de l'hypothèse en faveur du composé *cis*, les deux valeurs de <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> et de la <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> sont très proches de celles reportées pour les deux conformères du composé [RhCl(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)[N-(CH<sub>2</sub>Ph)=C(Me)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OMe)]], où la conformation *cis* est imposée par la nature chélatante de la diphosphine (203,5, 166,9, et 42,9 pour l'un des deux conformères; 199,4, -171, et 43,5 pour l'autre), avec la même trame (<sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> plus élevée pour la résonance à plus bas champ).<sup>7</sup>

Lors d'une tentative pour cristalliser l'adduit Et<sub>2</sub>NH, un monocristal fut obtenu à partir d'une solution en présence d'un excès de HNEt<sub>2</sub>, 5 équivalents. Toutefois, la réversibilité de l'équation (7), combinée à une moins bonne solubilité du complexe dinucléaire a abouti à la cristallisation du réactif de départ. La structure moléculaire du [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> a déjà été reportée précédemment dans une maille contenant une molécule interstitielle d'acétate d'éthyle par dimère,<sup>8</sup> alors qu'un cristal comprenant une molécule de dichlorométhane désordonnée fut obtenue dans nos conditions. Une vue de la molécule est présentée en Figure VII. Les détails structuraux sont en bon accord avec ceux de l'acétate d'éthyle solvato.

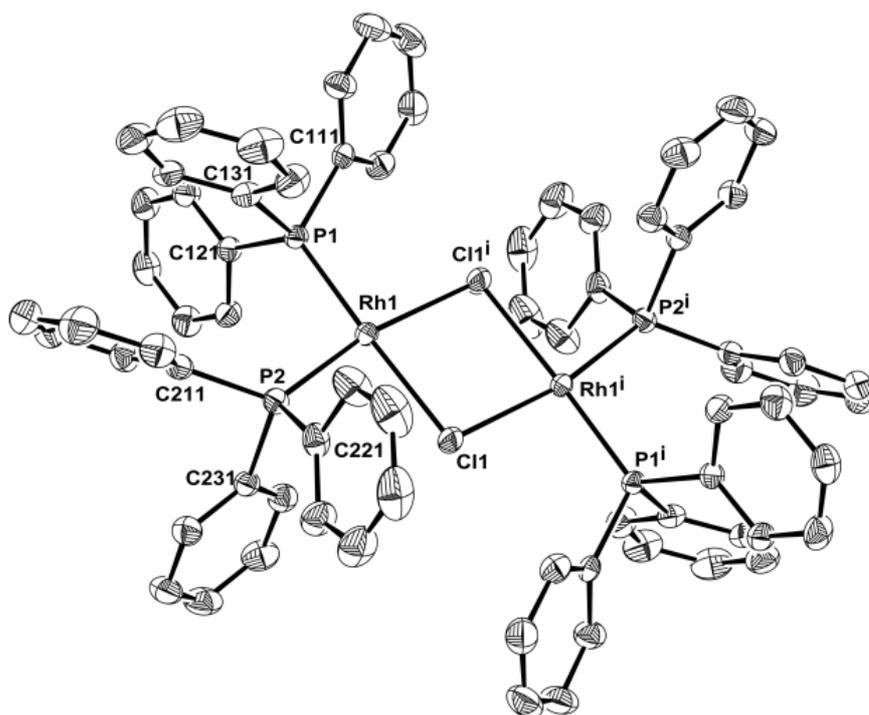
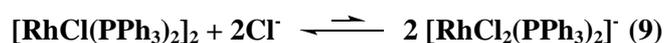


Figure VII. Vue moléculaire du complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ .

## II. 2. c. Réactivité avec l'ion chlorure.

L'étude de l'interaction entre  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  ou  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  et un sel d'halogénure a été limitée au chlorure, introduit en tant que chlorure de *n*-tétrabutylammonium, *n*-Bu<sub>4</sub>NCl, afin d'éviter les complications dues à un système mélangeant des halogénures différents. Afin de maximiser nos chances, nous avons étudié l'addition de Cl<sup>-</sup> au complexe dinucléaire  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  thermodynamiquement moins stable, espérant ainsi observer le produit de l'équilibre (9).



Cependant, même en présence de 10 équivalents de *n*-Bu<sub>4</sub>NCl, le spectre RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ne présente que le doublet caractéristique inchangé du réactif  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  comme résonance principale, ni élargi ni même légèrement déplacé. D'autres pics minoritaires sont également visibles, mais impossibles à assigner excepté celui de l'oxyde de triphénylphosphine.

Les produits en solution se montrent également instables, et d'autres pics apparaissent au fur et à mesure en quelques jours, bien que celle-ci ait été conservée sous argon. La résonance du complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  demeure prédominante. Cette expérience nous permet de conclure que l'équilibre de l'équation (9) est fortement déplacé vers le réactif, si toutefois le produit  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$  se forme dans ces conditions. Il est à noter d'autre part qu'avec le complexe carbonylé  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ , la réaction avec les chlorures pour générer  $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$  est quantitative.<sup>9</sup>

### II. 3. Système iodure.

Bien que le complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$  soit connu depuis longtemps,<sup>4</sup> aucune structure n'était rapportée pour le composé. La seule existante pour un complexe de type  $[\text{RhIP}_3]$  est celle du complexe  $[\text{RhI}(\text{diop})\text{PPh}_3]$ .<sup>10</sup>

Le composé  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$  cristallise avec la molécule complète dans une unité asymétrique dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pna2_1$ . Une vue de la molécule est présentée en Figure VIII.

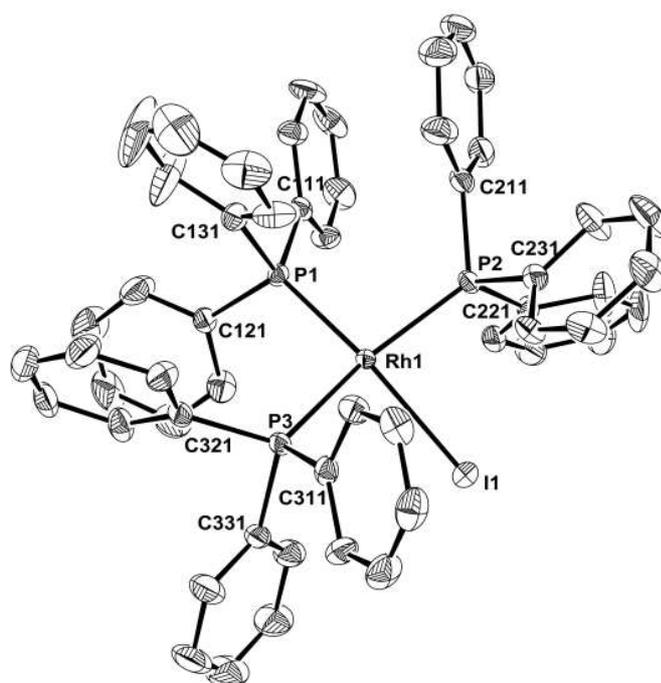


Figure VIII. Vue du complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$ .

La présence des trois ligands triphénylphosphines, très encombrants stériquement, force la structure à dévier de la configuration plan carré préférée habituellement, pour un arrangement en papillon, avec des angles en *trans* aux alentours de 160°. Un effet similaire avait été remarqué précédemment pour différents polymorphes du composé  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ .<sup>11</sup> La distance Rh-P dans la structure est comparable à celle des deux différentes structures chlorées, avec les deux phosphines mutuellement en *trans* présentant une longueur de liaison légèrement plus grande que celle de la phosphine en *trans* de l'halogénure. Ce dernier présente une longueur de liaison faiblement plus importante pour le composé iodé que pour les chlorés, 2.225(4) et 2.214(4) Å. Cependant, la distance Rh-I est plus faible dans le complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$  en comparaison avec le complexe diop mentionné ci-dessus, 2.704(1) Å.<sup>10</sup>

Ainsi qu'il est décrit dans la littérature, le complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$  s'équilibre en solution avec l'espèce dinucléaire  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , en libérant une triphénylphosphine par rhodium, comme son analogue chloré.<sup>4</sup> Cet équilibre est davantage déplacé vers l'espèce dinucléaire dans le cas du composé iodé cependant. Ainsi, une des façons les plus aisées pour synthétiser ce complexe consiste à chauffer une solution de  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$  dans un solvant où l'espèce dinucléaire est moins soluble et précipite,<sup>12, 13</sup> déplaçant ainsi encore davantage la réaction vers la formation de cette dernière. La littérature met en avant le fait que la dissociation dans ce dernier cas est plus rapide, fait confirmé en RMN <sup>31</sup>P, les résonances des phosphores étant plus larges à température ambiante, et s'affinent lorsque l'on diminue la température. Tous ces constats ont pu être vérifiés au cours de nos propres expériences, et nous amènent à penser que la liaison Rh-P est plus faible pour le complexe iodé que pour son analogue chloré.

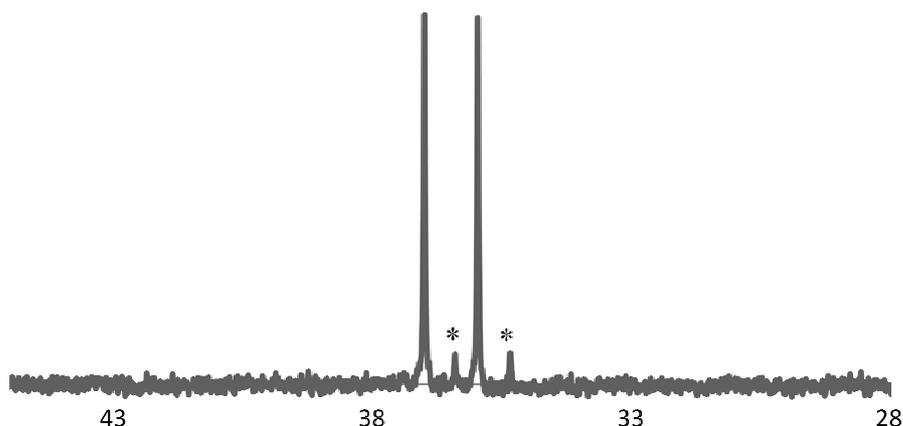
### II. 3. a. Réactivité avec l'éthylène.

Nous avons poursuivi nos études sur le composé iodé de la même manière que pour son analogue chloré. Ainsi, nous avons surtout étudié le comportement de l'espèce dinucléaire en présence des différents réactifs présents lors de la catalyse, ceci pour deux raisons majeures : tout d'abord, il est impossible d'avoir en solution le seul composé  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$ , et l'équilibre entre les deux espèces de rhodium présentes en solution rend l'analyse RMN moins claire, ceci étant dû à l'élargissement des pics comme déclaré précédemment. Ensuite,

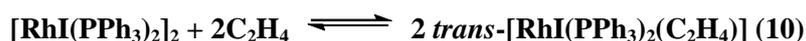
afin de comparer l'influence de l'halogénure, nous devons nous repositionner dans les mêmes conditions que pour l'étude précédente.

Ainsi, nous avons étudié la réaction du composé  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec l'éthylène. Dans le dichlorométhane, tout comme pour  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , la réaction procède en quelques minutes seulement. De même, dans le toluène, la dissolution complète du réactif de départ prend plus d'une journée, mais les résultats demeurent similaires. L'analyse par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  présente une seule résonance sous forme d'un doublet à  $\delta$  35,8, avec une constante de couplage  $^1J_{\text{P-Rh}}$  de 124 Hz, dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Les deux phosphores étant identiques, ceci nous indique la formation de l'isomère *trans* uniquement.

Notre réactif de départ étant contaminé par un reste de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , nous avons été intrigués par le fait de ne pas observer deux produits distincts, et nous nous sommes demandés s'il était possible qu'il y ait un échange d'halogénure avec le solvant de réaction, bien que cela s'oppose au principe HSAB. C'est pour cela que nous avons donc décidé afin de confirmer le produit obtenu de mener à bien la même réaction dans le toluène- $\text{D}_8$ . L'obtention d'un doublet majoritaire à  $\delta$  36,4 pour une constante de couplage  $^1J_{\text{P-Rh}}$  de 125 Hz (voir Figure IX), alors que nous obtenions dans les mêmes conditions avec le complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  un doublet à  $\delta$  34,9, avec une constante de couplage  $^1J_{\text{P-Rh}}$  de 129 Hz, nous a permis d'exclure cette possibilité, et ainsi confirmer l'obtention du seul complexe *trans*- $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , ainsi que montré dans l'équation (10). De plus, dans ces conditions il est possible de distinguer l'impureté chlorée, qui a elle aussi réagi avec l'éthylène pour donner le complexe *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ .



**Figure IX.** Etude RMN en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (toluène- $\text{D}_8$ ) entre  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ . \*Impureté chlorée correspondant au complexe *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$



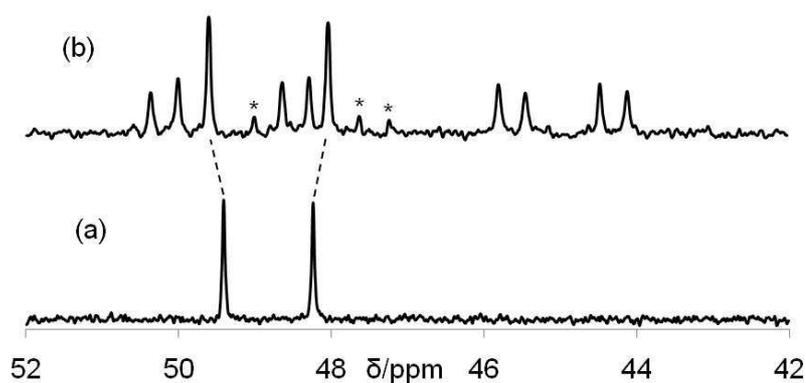
Le spectre  $^1\text{H}$  du complexe présente une résonance large pour le ligand  $\text{C}_2\text{H}_4$ , tout comme le reporte la littérature pour son analogue chloré. Ainsi, l'éthylène coordiné est en équilibre rapide avec l'éthylène libre en solution. Ce réactif n'a jamais été isolé et l'étude originale menée par Wilkinson *et al.*,<sup>4</sup> où il était généré à partir du complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$ , ne comportait pas d'analyses RMN. Nos résultats et surtout ceux déjà présents dans la littérature suggèrent que l'éthylène est plus faiblement lié pour le complexe *trans*- $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  que dans son équivalent chloré.

### II. 3. b. Réactivité avec des amines.

Nous avons ensuite étudié la réactivité du complexe de rhodium  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec des amines. En premier lieu, nous avons voulu savoir quelle était sa réactivité avec l'aniline. Cependant, même avec l'ajout d'un large excès de celle-ci, nous n'avons cette fois-ci observé aucun changement lors de l'analyse par  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , pas même un élargissement des pics du réactif, contrairement à ce qui avait pu être constaté avec le système chloré. Ainsi, nous en

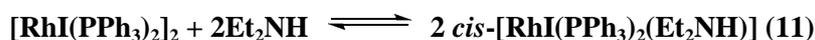
avons conclu que la différence d'énergie entre les constituants du milieu réactionnel et le complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhNH}_2)]$  était plus importante pour le système avec le iodure qu'avec celui comportant le chlorure.

Nous avons donc conséquemment poursuivi avec la diéthylamine comme réactif modèle. L'analyse RMN nous a révélé comme espéré l'apparition de nouveaux pics, comme présenté en Figure X. Les deux spectres ont été réalisés sur deux appareils présentant des champs différents, ce qui explique la différence de l'écart entre les pics du doublet de  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , la constante de couplage  $^1J_{\text{P-Rh}}$  demeurant équivalente à 190 Hz.

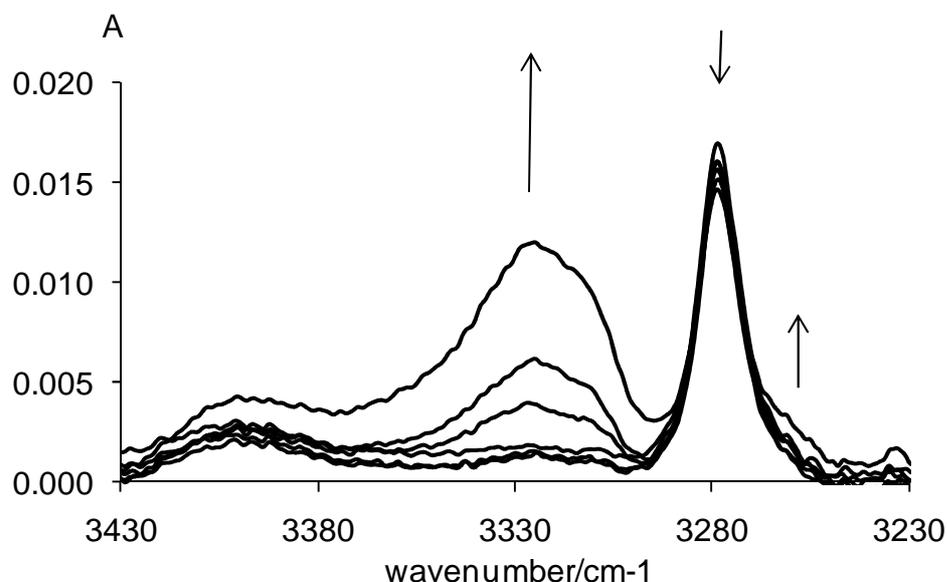


**Figure X. Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  avant, (a), et après, (b), l'ajout de 3 équivalents de  $\text{Et}_2\text{NH}$ . \* traces du dérivé chloré  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NHEt}_2)$ .**

Comme pour la réaction avec le complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , on constate la formation de deux doublets de doublets à partir du doublet original en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Il y a donc différenciation des deux phosphores présents sur le complexe, qui ne peut alors être que l'isomère *cis*- $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})]$ . Cependant, malgré l'ajout de 3 équivalents de diéthylamine, on constate que la réaction n'est pas totale, les pics du réactif étant encore largement visibles. A titre de comparaison, il est possible de remarquer que l'impureté chlorée présente dans le milieu a quant à elle totalement réagi pour donner le complexe *cis*- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NHEt}_2)]$ . De nouveau, le complexe iodé semble présenter une réactivité moindre que son analogue chloré.



Une étude infra rouge a été menée en parallèle au «laboratoire des hydrures métalliques» de l'institut des composés d'organoéléments «A. N. Nesmeyanov» de l'Académie des Sciences de Russie à Moscou par Vladislava A. Kirkina, qui a ciblé la région de vibration d'élongation de la liaison N-H. Au complexe dinucléaire  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , mis en solution dans le dichlorométhane, a été ajoutée une quantité croissante de  $\text{Et}_2\text{NH}$ . Le résultat est présenté en Figure XI.



**Figure XI.** Etude IR de la réaction entre  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ( $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) avec la diéthylamine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (longueur d'onde = 2,2 mm), après addition de  $\text{Et}_2\text{NH}$  aux concentrations successives de (3, 4, 5, 6, 12, 18 et 30)  $\cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

De nouveau, on constate en premier lieu la consommation totale de la diéthylamine, dont la bande se situe à  $3327 \text{ cm}^{-1}$ , pour former l'espèce avec la diéthylamine coordonnée sur le rhodium à  $\nu\text{NH} = 3279 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 12 \text{ cm}^{-1}$ . Cette fréquence est identique à celle observée pour l'analogue chlorée, suggérant un faible impact de la nature de l'halogénure sur la fréquence d'élongation de la liaison N-H. En augmentant la concentration d'amine dans le milieu, on observe de nouveau une diminution de cette bande, avec apparition d'un épaulement à  $3260 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'adduit  $\text{cis-}[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH}) \cdot (\text{Et}_2\text{NH})]$ . Cependant, la différence est moins notable que lors de l'étude précédente, la décroissance de la bande de l'amine coordonnée nettement plus faible et l'épaulement moins marqué, même pour un ajout de cinq équivalents de diéthylamine par rhodium. Ce résultat demeure cohérent avec les observations faites en RMN, mettant en avant que le complexe avec l'adduit se forme moins aisément dans le cas de l'iodure que dans celui du chlorure.

### II. 3. c. Réactivité avec les iodures.

Nous avons tenté ensuite d'observer la réactivité de l'espèce dinucléaire  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec les ions iodures, introduits sous forme de sel d'ammonium  $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{I}^-$ , dans le but d'observer si possible l'espèce dianionique  $[\text{RhI}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ . Ce type de complexe est bien connu pour le rhodium dicarbonyl,  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ . Cependant, comme pour l'essai précédent avec le complexe chlorure, l'analyse RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  n'a abouti à aucun changement notable, nous poussant ainsi à penser que l'équilibre de la réaction (12) est fortement déplacé vers la gauche, s'il existe.

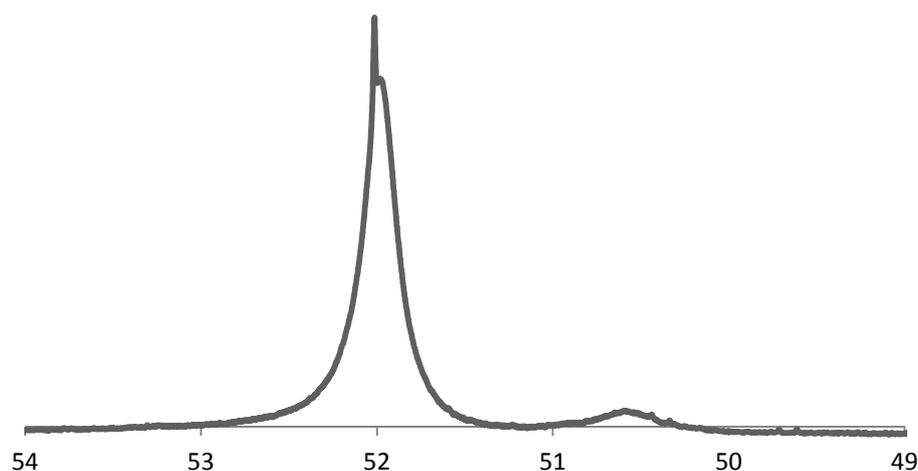


### **II. 4. Traitement de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{PPh}_3$ , $n\text{Bu}_4\text{PI}$ et aniline.**

Nous avons mené ensuite une dernière étude dans les conditions les plus proches possibles du milieu catalytique, dans le but d'obtenir de plus amples renseignements sur l'espèce active en laquelle se transforme le pré-catalyseur  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La haute valeur de la température d'ébullition de l'aniline,  $184,13^\circ\text{C}$ , permettait de travailler en tube de Schlenk à condition d'éliminer l'éthylène de la réaction. Le milieu réactionnel a été constitué de façon à se rapprocher le plus possible des conditions opératoires, tout en permettant une analyse par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Ainsi, un mélange comportant  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{PI}$ , et l'aniline en proportions respectives de 1 : 2 : 16 : 88 a été maintenu à  $150^\circ\text{C}$  pendant 16 h. Le rapport  $n\text{-Bu}_4\text{PI}/\text{PhNH}_2$  est identique aux conditions opératoires, mais la concentration en pré-catalyseur et en ligand  $\text{PPh}_3$  ont été multipliées par 4 afin de pouvoir faciliter l'observation en RMN du phosphore des pics des composés susceptibles de se former.

Si l'on excepte le pic du cation  $n$ -tétrabutylphosphonium qui est bien évidemment le pic le plus important observable en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , dû à son fort excès, on constate l'apparition de deux pics majoritaires assez larges. Le premier, le plus important, se trouve à un déplacement chimique de 52,0 ppm, et le second, de moindre intensité, se situe à 50,6 ppm (voir Figure XII). Il se trouve également sur le spectre de nombreuses résonances de très

faibles intensités, indiquant la formation d'autres produits, n'ayant pu être assignées, à l'exception de l'oxyde de triphénylphosphine.



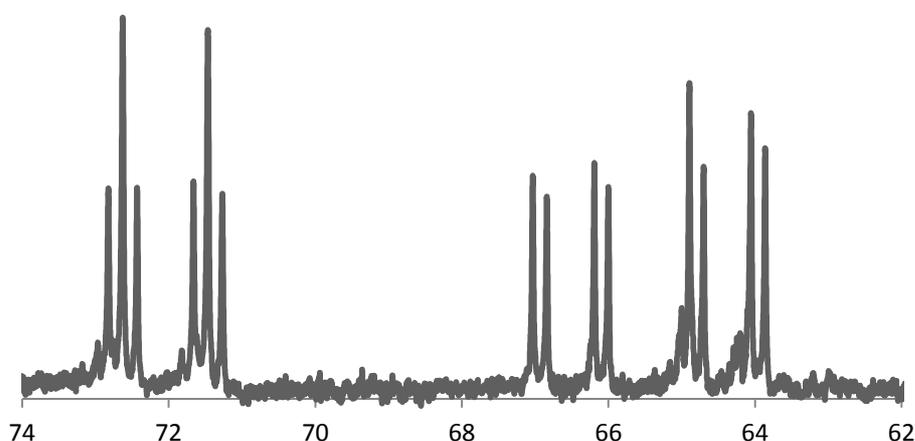
**Figure XII. Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (région de 49 à 54 ppm) de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PPh}_3$  2 eq,  $n\text{-Bu}_4\text{PI}$  16 eq, et aniline 88 eq, après 16h à  $150^\circ\text{C}$ .**

En comparant ce spectre avec ce que nous avons obtenu précédemment, il nous est apparu que le déplacement chimique et la largeur du pic indiquaient pour produit majoritaire le  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  à 52,0 ppm, la présence en grand excès de l'aniline étant responsable de l'élargissement du pic, ainsi que remarqué précédemment (voir Figure III). Son analogue iodé,  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , ne semble quant à lui pas être présent en l'absence du doublet caractéristique normalement non élargi centré à 48,8 ppm. C'est pourquoi il semble raisonnable de supposer que la seconde résonance plus faible apparue à 50,6 ppm correspond à une espèce mixte en halogènes du type  $[\text{Rh}_2(\text{I})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_4]$ , élargie suite à un équilibre rapide avec l'aniline, en ceci comparable avec l'espèce dimère chlorée, et non iodée. Toutefois, il est à noter que les deux phosphores n'étant plus équivalents, le signal devrait se présenter sous forme de deux résonances, ce qui n'est pas le cas. La disparition de la seconde peut être due à un recouvrement avec celle du complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ .

Dans ce même spectre, deux séries de résonances ont été également analysées, car très similaires d'apparence à ce que nous avons pu observer précédemment, mais avec des déplacements chimiques et des constantes de couplages très éloignées. Etant en présence

d'aniline, nous avons pensé en premier lieu à des complexes types amidures de rhodium, étudiés par Brunet il y a quelques années de cela.<sup>14-17</sup>

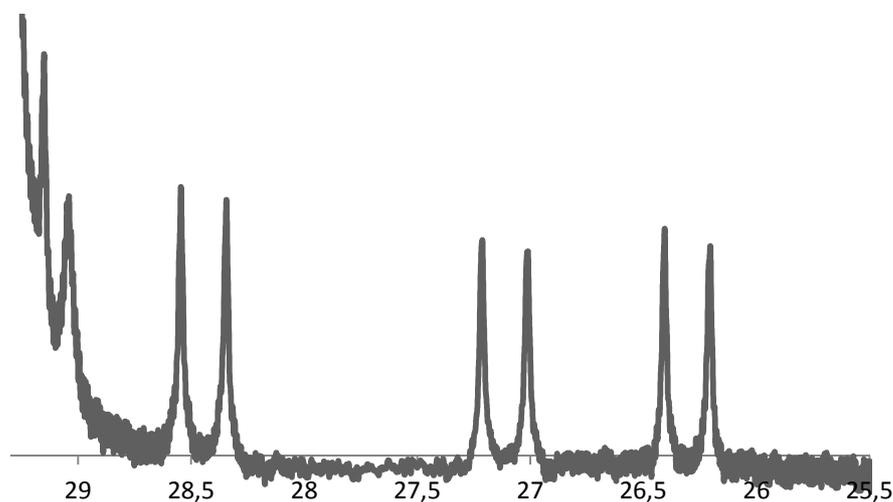
Le spectre présenté en Figure XIII met en évidence la présence d'un doublet de triplets,  $\delta$  : 72, et de deux doublets de doublets,  $\delta$  : 66,5 et 64,4. Les constantes de couplages  $J_{PP}$  sont de 31 Hz pour les trois séries de résonances. Le doublet de triplet nous fait penser à un complexe type catalyseur de Wilkinson, mais le fait que les deux phosphores en *cis* soient inéquivalents intrigue. Nous avons pensé de prime abord à un complexe tel  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{NHPh})]$ , où la libre rotation de l'amine peut être bloquée, gênée par les triphosphines présentes, et induisant ainsi une asymétrie responsable de la différenciation des deux phosphores, et la constante de couplage  $J_{P-P}$  étant identique, aboutissant à un pseudo triplet pour le P en trans. Cependant, nous n'avons rien pour étayer cette hypothèse, ce composé n'ayant jamais été décrit. L'étude de la bibliographie nous fait toutefois penser qu'il ne peut s'agir de ce complexe, J.J. Brunet en ayant décrit un similaire,  $[\text{Rh}(\text{NHPh})(\text{PEt}_3)_3]$ . Celui-ci ne présente pas de différenciation des phosphores, et surtout, la présence de l'amidure a tendance à déblinder les phosphores présents, contrairement à ce que nous pouvons observer dans notre cas.



**Figure XIII.** Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (région de 62 à 74 ppm) de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PPh}_3$  2 eq, *n*- $\text{Bu}_4\text{PI}$  16 eq, et aniline 88 eq, après une nuit à 150 °C.

Une autre série de résonance, présentée en Figure XIV, a attiré notre attention, correspondant à deux doublets de doublets, un des pics du doublets de gauche étant masqué par celui de l'oxyde de triphénylphosphine, couplés entre eux, avec une constante  $J_{P-P}$  de 33 Hz, et une constante  $J_{P-Rh}$  de 131 Hz. J. J. Brunet a mis en évidence l'existence de complexes

de type  $[(PPh_3)_2Rh]_2(\mu-Cl)(\mu-NHPh)$ .<sup>17</sup> Cependant, les constantes de couplage sont une fois de plus fort différentes. On ne peut cependant nier le fait qu'on se retrouve en présence d'un système présentant toutes les caractéristiques d'un complexe  $cis-[Rh(PPh_3)_2(X)(Y)]_n$ , mais il fut impossible de l'attribuer.



**Figure XIV. Spectre RMN  $^{31}P\{^1H\}$  dans  $CD_2Cl_2$  (région de 25.5 à 29.5 ppm) de  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $PPh_3$  2 eq,  $n-Bu_4PI$  16 eq, et aniline 88 eq, après une nuit à  $150^\circ C$ .**

Ainsi, cette expérience confirme que le milieu catalytique est capable de réduire notre précurseur de Rh(III) en Rh(I), ceci en présence d'aniline, de triphénylphosphine et d'ions iodures. Cependant, il ne semble pas y avoir d'échange d'halogénure comme nous le pensions au départ, et le complexe dinucléaire  $[RhCl(PPh_3)_2]_2$  est l'espèce majoritaire formée, du moins après refroidissement de la solution.

La raison à l'origine de cette absence d'échange d'halogénures peut être thermodynamique, s'expliquant par le fait que nous utilisons dans le test réalisé ici quatre fois moins de sel de phosphonium iodé que dans une catalyse classique, bien que cela demeure toutefois en large excès par rapport à la quantité de rhodium introduit. Elle pourrait également dépendre de facteurs cinétiques, mais nous avons cependant un fort penchant pour le facteur thermodynamique.

En renfort de cet argument, nous avons pu remarquer que l'équilibre Cl/I lors d'un échange d'halogénure était en faveur du chlorure dans plusieurs autres cas, quand l'expérience était menée en présence de sels solubles, comme  $[CpMoI_2(PMe_3)_2]$  en  $[CpMoICl(PMe_3)_2]$  à l'aide de  $PPNCl$  dans le dichlorométhane,<sup>18</sup> ou encore  $[MoOI_2(PMe_3)_3]$  en  $[MoOICl(PMe_3)_3]$  et  $[MoOCl_2(PMe_3)_3]$  au moyen de  $nBu_4NCl$  dans l'acétone.<sup>19</sup> L'échange

en sens inverse s'effectue suite à la présence d'un sel de métal alcalin partiellement soluble, sans doute à cause de la plus faible solubilité du chlorure de métal alcalin, comme par exemple pour  $[\text{CpMoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  en  $[\text{CpMoICl}(\text{PMe}_3)_2]$  et  $[\text{CpMoI}_2(\text{PMe}_3)_2]$  grâce au NaI dans le THF,<sup>20</sup> ou encore  $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$  en  $[\text{MoOICl}(\text{PMe}_3)_3]$  et  $[\text{MoOI}_2(\text{PMe}_3)_3]$  par le biais du NaI dans l'acétone,<sup>19</sup> et enfin, de plus proche intérêt pour ce travail,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  en  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  par l'action de LiI dans le toluène.<sup>12</sup>

Quelle que soit la raison à cette absence d'échange entre les halogénures dans notre cas, le fait est que puisqu'il n'y a pas de temps d'induction dans la catalyse, on peut supposer que  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  est un précatalyseur actif, sans qu'il n'y ait besoin de le transformer en son analogue iodé. Il est à noter que l'expérience réalisée n'exclut pas le fait que ce soit une des espèces minoritaires formées et non identifiées qui soit responsable de la catalyse. Toutefois, l'activité du complexe  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  en catalyse (voir chapitre 1) apporte du crédit à la thèse que l'espèce dinucléaire iodée est effectivement responsable de la formation d'une espèce active en catalyse. Si c'est le cas, alors l'effet promoteur de l'ion iodure, supérieur à celui du chlorure,<sup>21</sup> doit se manifester au niveau de l'état de transition de l'étape déterminante, plutôt qu'au niveau de l'espèce dormante.

La conclusion la plus importante qui puisse être tirée de ces expériences est que l'espèce dormante du cycle catalytique doit être soit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , soit *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , puisqu'il a été mis en évidence ici, et c'est un fait connu dans la littérature, que  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , ou son analogue iodé, s'équilibre en solution en présence d'éthylène bien plus facilement qu'en présence d'aniline ou d'ions halogénures.

## II. 5. Calculs DFT.

Des calculs DFT ont également été effectués en parallèle à ces expériences, au « laboratoire des hydrures métalliques » de l'institut des composés d'organoéléments « A. N. Nesmeyanov » de l'Académie des Sciences de Russie à Moscou par le Dr. Oleg A. Filipov en support des études d'équilibres menées par RMN. Les résultats sont présentés ici à titre de comparaison avec nos résultats expérimentaux. Aucune simplification de ligand n'a été faite, et les calculs ont été réalisés entièrement au niveau QM par la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT), en utilisant la fonctionnelle M06. Les géométries des systèmes dinucléaires

[RhX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, pour X = Cl ou I, et de leur adduit avec ligand [RhX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)] où L = PPh<sub>3</sub>, X, Et<sub>2</sub>NH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ont été optimisées.

Les géométries optimisées sont en bon accord avec les structures expérimentales à notre disposition, à savoir celles de [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] et [RhI(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Tableau 7). Le plus grand écart pour les longueurs de liaison concerne la liaison Rh-I, 0,07 Å, les autres s'approchant à moins de 0,05 Å, et les angles ne diffèrent pas de plus de 2° des valeurs expérimentales. La géométrie calculée pour le complexe [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est également en bon accord avec les valeurs expérimentales, que ce soit celle rapportée dans la bibliographie comportant une molécule d'acétate d'éthyle solvatée, ou celle présentée ici qui comprend une molécule de dichlorométhane désordonnée, en ce qui concerne les longueurs de liaisons et les angles, mis à part la courbure du pont Rh( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Rh où la structure expérimentale présente un noyau plat. Les calculs suggèrent une préférence pour une géométrie courbée en ce qui concerne une molécule isolée de [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, pour le moins à ce niveau de théorie, alors que l'observation expérimentale d'une structure plane est sans doute la conséquence de l'effet d'empilement des cristaux.

**Tableau 7. Comparaison entre les géométries optimisées par calculs DFT et celles expérimentales.**

	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		RhI(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	DFT	Exp <sup>a</sup>	DFT	Exp <sup>b</sup>
<b>Rh-X</b>	2,440	2,404(4)	2,760	2,6840(7)
<b>Rh-P (<i>trans</i> à X)</b>	2,258	2,225(4)	2,278	2,2303(7)
<b>Rh-P (<i>trans</i> à P)</b>	2,340	2,304(4)	2,344	2,2937(7)
	2,361	2,338(4)	2,374	2,3239(7)
<b>X-Rh-P (<i>trans</i>)</b>	164,9	166,7(2)	161,5	163,53(2)
<b>X-Rh-P (<i>cis</i>)</b>	82,4	84,5(1)	85,3	96,09(2)
	85,1	85,3(1)	87,6	86,76(2)
<b>P-Rh-P (<i>trans</i>)</b>	156,5	1591,1(2)	157,7	157,89(3)
<b>P-Rh-P (<i>cis</i>)</b>	101,6	97,7(1)	99,3	97,38(3)
	95,7	96,4(2)	94,1	95,39(3)

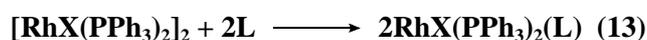
<sup>a</sup> données issues de <sup>11</sup>. <sup>b</sup> données issues de ce travail.

Les énergies relatives, électronique et énergie libre de Gibbs, ont été calculées pour tous les complexes de type  $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ , avec  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{X}^-, \text{Et}_2\text{NH}, \text{C}_2\text{H}_4$ , et  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{I}$ , et sont reportées dans le Tableau 8. Elles ont été calculées par rapport au complexe initial  $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2]_2$  et les ligands libres  $\text{L}$ , ainsi que présenté dans l'équation (13).

**Tableau 8. Valeurs d'énergies relatives (en kcal/mol) des différents composés de type  $\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})$  en fonction de celles de  $\frac{1}{2} [\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2]_2 + \text{L}$ .**

Composé	$\Delta E$	$\Delta G^a$	$\Delta E^{\text{SMD}}$	$\Delta G^{\text{SMD,b}}$	$G_{\text{solv}}^c$
Système chlorure					
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	-11.7	-3.8	-12.7	-4.7	-43.8
<i>cis</i> - $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$	-6.8	-9.1	8.2	5.8	-73.6
<i>trans</i> - $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$	-4.4	-10.8	13.4	7.1	-70.6
<i>cis</i> - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2\text{Ph})$	-9.2	-3.7	-8.9	-3.4	-36.7
<i>trans</i> - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2\text{Ph})$	3.2	6.4	1.1	4.3	-39.0
<i>cis</i> - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})$	8.6	-3.1	-13.7	-8.2	-34.4
<i>trans</i> - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})$	5.2	9.2	-1.8	2.3	-36.2
<i>cis</i> - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	-4.7	-0.1	-8.8	-4.2	-33.8
<i>trans</i> - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	-6.2	-3.3	-10.4	-7.4	-33.8
Système iodure					
$\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$	-9.3	-0.8	-9.5	-1.0	-42.8
<i>cis</i> - $[\text{RhI}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$	-0.9	-3.8	8.9	6.0	-69.1
<i>trans</i> - $[\text{RhI}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$	-0.6	-5.5	11.5	6.5	-66.9
<i>cis</i> - $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2\text{Ph})$	-6.4	-1.3	-5.3	-0.2	-35.6
<i>trans</i> - $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_2\text{Ph})$	3.3	6.4	2.1	5.3	-37.9
<i>cis</i> - $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})$	-5.8	0.5	-10.8	-4.6	-34.1
<i>trans</i> - $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})$	6.3	10.4	0.0	4.2	-35.4
<i>cis</i> - $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	-2.3	2.0	-5.4	-1.1	-32.6
<i>trans</i> - $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	-4.5	-2.5	-8.6	-6.6	-33.6

<sup>a</sup> phase gaz, à  $T = 298.15\text{K}$ . <sup>b</sup>  $\Delta E^{\text{SMD}} + (\Delta G - \Delta E)$  à  $28.15\text{K}$ . <sup>c</sup> Energie libre de solvation calculée via le modèle SDM pour les composés donnés (valeurs pour les réactifs :  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , -56.5 ;  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , -56.1 ;  $\text{PPh}_3$ , -14.6 ;  $\text{PhNH}_2$ , -8.7,  $\text{Cl}^-$ , -60.3 ;  $\text{I}^-$ , -50.8 ;  $\text{Et}_2\text{NH}$ , -1.0 ;  $\text{C}_2\text{H}_4$ , -1.4).



La comparaison directe avec les données expérimentales est fortement compliquée suite aux approximations faites, bien connues dans le domaine de la chimie calculatoire appliquée à la thermodynamique des phases condensées, comme par exemple les effets de paire d'ions, négligés ici dans les calculs, qui peuvent affecter les résultats concernant les espèces ioniques.

Les effets de solvant ont également été inclus dans les calculs en utilisant le modèle de solvation SDM, dans le milieu dichlorométhane,  $\epsilon = 8,93$ , ce qui est primordial pour permettre la rationalisation de certaines tendances. En particulier, alors que la solvation a un effet négligeable, ou favorise la dissociation de l'espèce dimère de quelques kcal/mol lors de l'ajout d'un ligand neutre, elle défavorise fortement l'addition de  $X^-$ .

Il est à noter que pour tous les systèmes exceptés ceux anioniques,  $\Delta G^{SMD} > \Delta E^{SMD}$ , c'est-à-dire que le paramètre de Gibbs est supérieur à l'énergie électronique, ainsi qu'espéré suite à la réduction de la molécularité, et donc à la diminution de l'entropie. Les résultats sont présentés sous forme de diagramme énergétique en Figure XV, plus propice à la discussion.

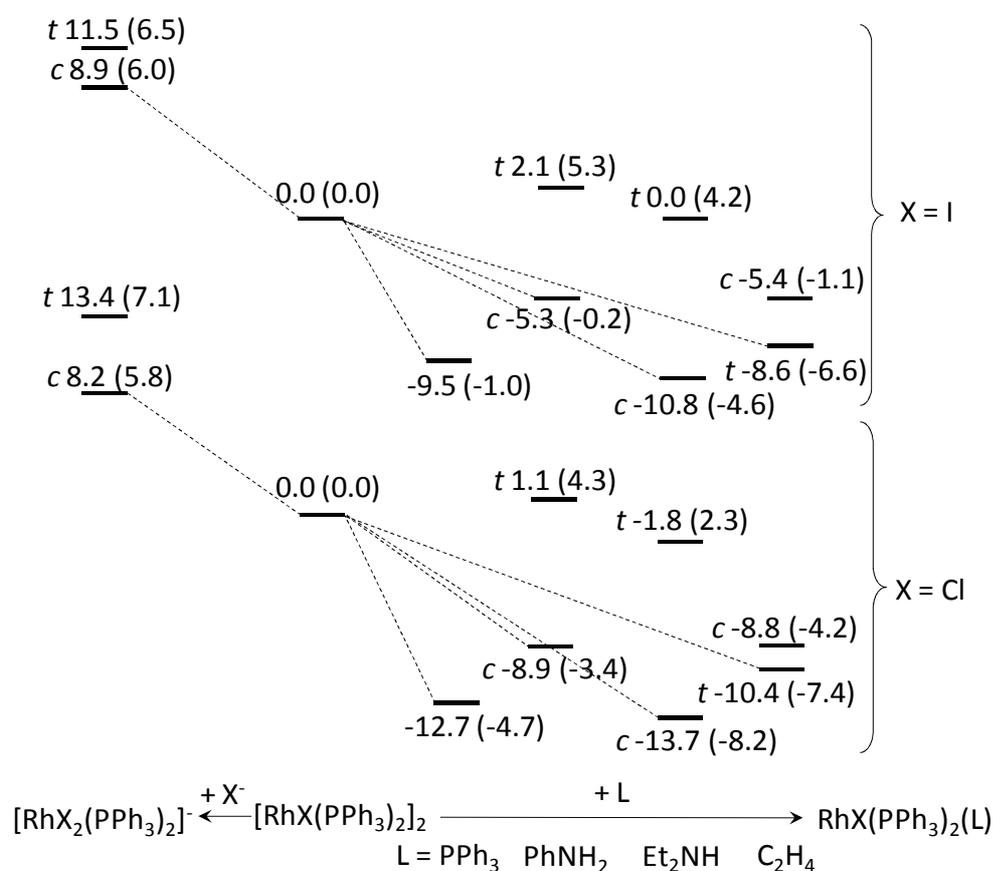


Figure XV. Energies relatives  $\Delta E^{SMD}$  et  $\Delta G^{SMD}$  (entre parenthèses) en kcal/mol.

L'observation du diagramme énergétique permet de conclure que l'addition d'un ligand L à  $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2]_2$  conduit à une stabilisation énergétique, exception faite lors de l'addition d'un halogénure, le solvant jouant un rôle important pour cet équilibre. Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux, puisque nous avons été capables de mettre en évidence la formation de toutes les espèces, excepté lors de la formation de  $[\text{RhX}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$  en présence d'un excès de  $\text{X}^-$ . Pour les ligands neutres, la stabilité relative s'accroît suivant l'ordre  $\text{PhNH}_2 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{PPh}_3 < \text{Et}_2\text{NH}$ , et ce, quel que soit X sur l'échelle  $\Delta E^{\text{SMD}}$ . D'autre part, sur l'échelle  $\Delta G^{\text{SMD}}$ , l'ordre devient  $\text{PhNH}_2 < \text{PPh}_3 < \text{Et}_2\text{NH} < \text{C}_2\text{H}_4$ , ce qui est plus en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, le complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  est suffisamment stable pour être isolé, bien qu'il doive être conservé sous une atmosphère d'éthylène pour ne point se décomposer, alors que nous avons montré que le complexe correspondant avec l'adduit  $\text{Et}_2\text{NH}$  existe également, mais n'est pas suffisamment stable pour être isolé.

La variation d'énergie est moins favorable lorsque  $\text{X} = \text{I}$ , et ce, quel que soit le système. Autrement dit,  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  est plus stable relativement vis-à-vis de ses divers adduits que son analogue chloré, ce qui est également en bon accord avec les observations expérimentales effectuées. En effet, la dissociation plus aisée de la triphénylphosphine à partir du  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$  ou de l'éthylène à partir de  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  a déjà été discutée lors des paragraphes correspondants. Les autres expériences mettent également en avant la moins grande réactivité du système iodure, comme par exemple avec la diéthylamine.

Un autre résultat notable de cette étude calculatoire concerne la stabilité relative pour chaque paire de stéréoisomères. La géométrie *trans* est préférée pour l'adduit avec l'éthylène, alors que pour tous les autres ligands L, la préférence va à une géométrie *cis*, modérée pour X, bien plus fort pour les amines. Une fois de plus, ceci est en parfait accord avec les observations que nous avons pu nous même effectuer : lors de l'addition de l'éthylène, seul le complexe *trans*- $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  a pu être détecté, tout comme la réaction avec la diéthylamine n'a donné pour résultat que le complexe *cis*- $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})]$  sélectivement. Cette préférence stéréochimique différente peut être due à la compétition entre les différents  $\pi$  accepteurs et  $\pi$  donneurs présents dans la sphère de coordination. Alors que l'éthylène est fortement  $\pi$  accepteur et préfère donc se situer en *trans* d'un  $\pi$  donneur comme un ligand halogénure, les deux triphénylphosphines, qui sont de plus piètres accepteurs  $\pi$ ,

évitent la compétition entre elles en adoptant une géométrie *cis* pour les adduits avec l'amine et les halogénures.

## II. 6. Conclusion.

Nous avons pu au cours de cette étude compléter les résultats obtenus au premier chapitre du présent ouvrage concernant l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline via une catalyse au rhodium. Nous avons ainsi confirmé que le milieu réactionnel est bien capable de réduire le précurseur  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en Rh(I), qui est l'espèce active. Les études en solution sur  $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , où  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{I}$ , montrent un équilibre pour l'addition d'un ligand à température ambiante, menant à l'espèce mononucléaire  $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ , où  $\text{L}$  vaut pour  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PhNH}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $\text{X}^-$  (Schéma 8).

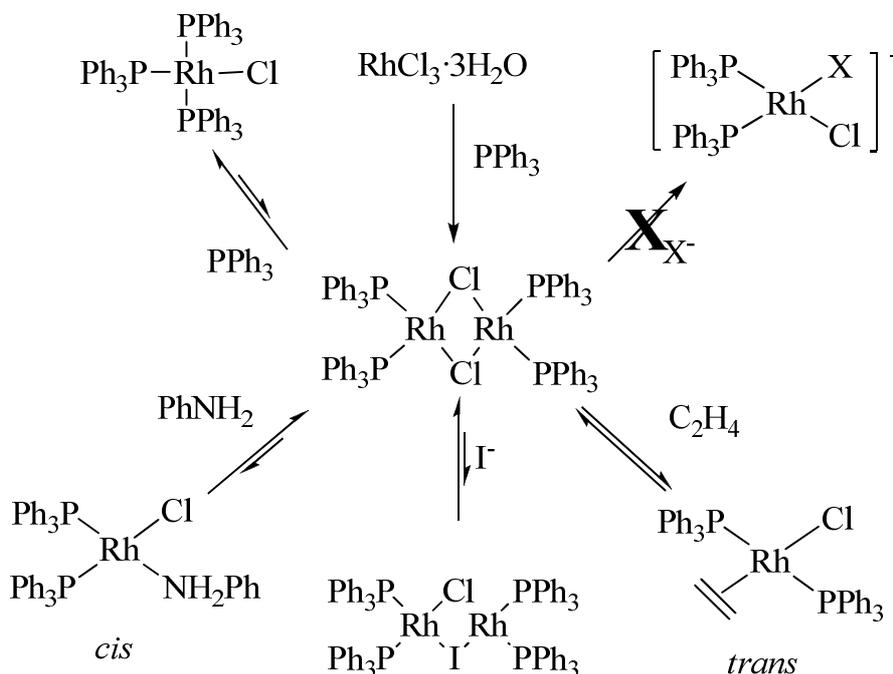


Schéma 8. Schéma récapitulatif des équilibres étudiés.

L'étude de la réaction de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en présence de  $\text{PhNH}_2$ ,  $n\text{Bu}_4\text{PI}$  et  $\text{PPh}_3$  met en avant la formation de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  comme espèce majoritaire, sans qu'il ne semble y avoir

d'échange d'halogénures notable, impliquant par là même le fait que l'ion iodure n'est pas nécessaire à cette étape de la catalyse. Cependant, ayant effectué notre étude RMN à température ambiante, il est assez difficile d'estimer l'influence de la température et de la pression sur les équilibres. Il est possible de supposer toutefois que le complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ou  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  soit l'espèce dormante du cycle catalytique, la présence de  $\text{PPh}_3$  à hauteur de seulement 2 équivalents ne permettant pas de favoriser la formation d'un complexe de Wilkinson en tant que tel. Une espèce ionique comme  $[\text{RhICl}(\text{PPh}_3)_2]^-$  ou  $[\text{RhI}_2(\text{PPh}_3)_2]^-$  ne semble pas devoir jouer un rôle significatif, ainsi l'effet promoteur de l'ion halogénure se doit d'être temporisé, et doit agir au niveau de l'étape déterminante, qui nous est toujours inconnue.

#### Références bibliographiques

1. P. A. Dub, J.-C. Daran, V. A. Levina, N. V. Belkova, E. S. Shubina and R. Poli, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**.
2. P. A. Dub, J.-C. Daran, V. A. Levina, N. V. Belkova, E. S. Shubina and R. Poli, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 1174-1183.
3. P. A. Dub and R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13799-13812.
4. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1711-1732.
5. D. Dowerah, L. J. Radonovich, N. F. Woolsey and M. J. Heeg, *Organometallics*, 1990, **9**, 614-620.
6. M. G. L. Petrucci and A. K. Kakkar, *Organometallics*, 1998, **17**, 1798-1811.
7. G. E. Ball, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, W. J. Henderson, B. R. James and K. S. Macfarlane, *Inorganic Chem.*, 1994, **33**, 1464-1468.
8. M. D. Curtis, W. M. Butler and J. Greene, *Inorganic Chem.*, 1978, **17**.
9. L. Vallarino, *Inorganic Chem.*, 1965, **4**, 161-165.
10. H. Brunner, C. Zettler and M. Zabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, **629**.
11. M. J. Bennett and P. B. Donaldson, *Inorganic Chem.*, 1977, **16**.
12. S. A. Colebrooke, S. B. Duckett, J. A. B. Lohman and R. Eisenberg, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**.
13. F. R. Hartley, S. G. Murray and D. M. Potter, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **254**, 119-126.
14. J. J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker and L. Rosenberg, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **522**, 117.
15. J. J. Brunet, 1997, **127**, 111.
16. J.-J. Brunet, J.-C. Daran, D. Neibecker and L. Rosenberg, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **538**, 251-256.
17. J. J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker, K. Philippot and L. Rosenberg, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 6373-6379.
18. R. Poli, B. E. Owens and R. G. Linck, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**.

19. J. A. Mata, S. Maria, J.-C. Daran and R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006.
20. R. G. Linck, B. E. Owens, R. Poli and A. L. Rheingold, *Gazz. Chim. Ital.*, 1991, **121**.
21. C. Baudequin, J.-J. Brunet and M. Rodriguez-Zubiri, *Organometallics*, 2007, **26**, 5264-5266.

**Conclusion sur la Partie A : Réaction  
d'hydroamination de l'éthylène catalysée par  
 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .**



Le système catalytique basé sur le  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en présence de triphénylphosphine et de  $n\text{Bu}_4\text{PI}$  présente certains avantages. Il a permis d'obtenir les TON les plus élevés pour l'hydroamination avec ce métal. Il est robuste, capable de résister aux conditions de catalyse. Cependant, il demeure très spécifique au couple éthylène/aniline. Les essais mis en œuvre pour voir quelles autres amines pouvaient réaliser la réaction ont montré qu'une trop grande basicité était néfaste, sans pour autant qu'une valeur plus faible du  $\text{pK}_a$  de l'anilinium associé ne permette d'accroître la réactivité. Il est également difficile de changer les conditions opératoires afin de diminuer le temps de réaction qui est considérable.

L'étude des équilibres des différentes espèces pouvant se trouver en solution dans le milieu catalytique aura permis d'apporter quelques éléments de réponse en ce qui concerne le cycle catalytique. Nous avons la confirmation, ainsi qu'il était supposé depuis un moment, que le précurseur de Rh(III) était réduit en Rh(I) qui est à l'origine de l'activité. Cette série de résultats nous a également amené à supposer que l'espèce dormante lors de la catalyse pouvait être  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , ou encore  $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ . Cependant, le rôle du sel de phosphonium, ainsi que l'importance de l'halogénure, en l'occurrence  $\Gamma$  dans ce cas, demeure encore totalement obscur.

Après avoir considéré les avantages et les inconvénients inhérents au système susmentionné, il apparaît que le manque de flexibilité et l'impossibilité de diminuer les conditions assez drastiques limite les perspectives. Nous avons préféré nous pencher sur le deuxième système catalytique développé dans l'équipe, basé sur le platine, plus prometteur.



## **Partie B.**

### **Réaction d'hydroamination de l'éthylène catalysée par $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ .**



**Introduction générale sur la réaction  
d'hydroamination de l'éthylène par  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$**

**Etude Bibliographique.**





Il est à noter la formation de la N-éthylaniline de façon sélective pour le système au platine, contrairement à ce qui avait pu être vu lors des études présentées dans la partie A avec le précurseur de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . L'analyse des gaz à la sortie du réacteur indiqua la formation d'éthane en quantité significative. L'augmentation de la température avec le système comportant le sel de phosphonium comme solvant permit d'augmenter les TON à 89 pour PhNHEt et 15 pour la quinaldine, à 180 °C. De même, l'augmentation de la pression en éthylène jusqu'à 50 bars accrut les TON jusqu'à 90 pour **1** et de façon encore plus importante pour **3**, l'amenant à 20 cycles par catalyseur. L'étude de la réaction en fonction amena à penser qu'il y avait un empoisonnement du catalyseur au fur et à mesure que la réaction s'effectuait.<sup>1</sup>

L'utilisation d'un système biphasique,  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ /décane, apporta des résultats des plus intéressants, présentés dans le Tableau 10.

**Tableau 10. Réaction de l'aniline et de l'éthylène en système biphasique ( $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ /décane).**

Entrée	Solvant	TON1	TON2	TON3	Conversion (%) <sup>a</sup>
1	$n\text{Bu}_4\text{PBr}$ <sup>b</sup>	80	≈1	11	27
4	$n\text{Bu}_4\text{PBr}$ /décane <sup>b,c</sup>	115	2	17	38

Conditions :  $\text{PtBr}_2$  0,13 mmol, 45 mmol aniline, 25 bars  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 10 h, 150 °C. <sup>a</sup> calculé par rapport à l'aniline. <sup>b</sup> 7,2 g. <sup>c</sup> 4,5 mL. <sup>1</sup>

Le but poursuivi lors de l'utilisation du milieu biphasique était de diminuer la concentration de la N-éthylaniline dans la phase comprenant le complexe métallique. En effet, il avait été constaté que l'ajout de cette dernière dans le mélange initial diminuait sa formation en cours de réaction, ce qui est dû à un possible empoisonnement du catalyseur. L'élévation du nombre de TON et de la conversion observée va dans ce sens.

Le meilleur résultat pour ce système, en condition biphasique, fut obtenu lors de l'ajout d'une source de protons au milieu, en l'occurrence  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , à hauteur de 3 équivalents par rapport au platine, élevant ainsi le nombre de cycles de **1** formée à 145. <sup>1</sup>

L'effet de l'ajout d'une phosphine sur la réaction fut également étudié. Ainsi, il fut révélé que l'ajout de PR<sub>3</sub>, R = Et, Ph, OMe, à hauteur de deux équivalents était dans le pire des cas, pour la triéthyl et la triphénylphosphine, néfaste à la catalyse, et au mieux, pour P(OMe)<sub>3</sub> sans influence positive. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 11.

**Tableau 11. Influence de l'ajout de PR<sub>3</sub> sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline.**

Entrée	PR <sub>3</sub> , (R=)	TON1	TON2	TON3	Conversion (%) <sup>a</sup>
5	Et	2	≈1	2	1
6	Ph	6	≈1	13	6
7	OMe	110	≈1	13	36

Conditions : PtBr<sub>2</sub> 0,13 mmol, 45 mmol amine, 7,2 mg *n*Bu<sub>4</sub>PBr, 25 bars C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 10 h, 150 °C.

<sup>a</sup> calculé par rapport à l'aniline. <sup>1</sup>

En dernier lieu dans ces travaux fut étudiée l'influence de la basicité de l'amine. Différentes anilines substituées furent utilisées comme substrat pour réaliser l'hydroamination de l'éthylène, ceci dans les conditions de l'entrée 1 du Tableau 9. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12, et révèlent très clairement que la réactivité est d'autant plus importante que le pKa de l'anilinium associé est faible. <sup>1</sup>

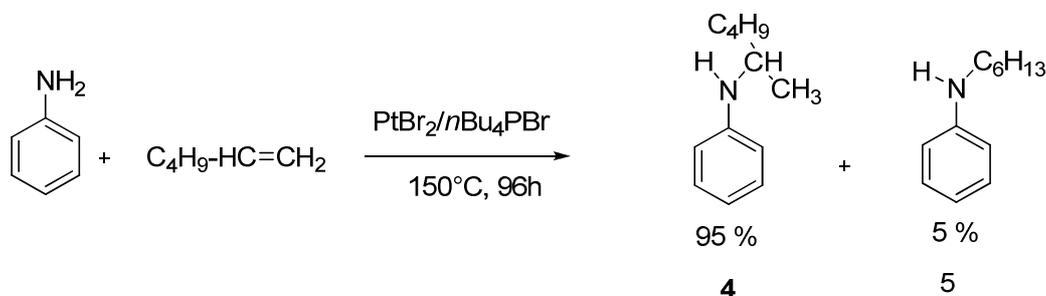
**Tableau 12. Influence de la basicité de l'arylamine sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène.**

Entrée	ArNH <sub>2</sub> (Ar=)	pKa (ArNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	TON 1*	TON 2*	TON 3*	Conversion (%) <sup>a</sup>
8	4-MeO(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5,34	22	≈1	11	9
9	4-Me(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5,08	55	≈1	17	21
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,63	80	≈1	11	27
10	2-Me(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4,44	85	≈1	11	27
11	4-Cl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4,15	93	≈1	11	31
12	2-Cl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	2,65	110	0	0	32

Conditions : PtBr<sub>2</sub> 0,13 mmol, 45 mmol amine, 7,2 mg *n*Bu<sub>4</sub>PBr, 25 bars C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 10 h, 150 °C.

<sup>a</sup> calculé par rapport à l'aniline. **1\*** = ArNH<sub>2</sub>Et, **2\*** = ArNEt<sub>2</sub>, **3\*** dérivé de la quinoléine. <sup>1</sup>

L'hydroamination des alcènes supérieurs, en particulier du 1-hexène, fut étudiée dans un second temps.<sup>2</sup> Le schéma général de la réaction est présenté dans le Schéma 10.



**Schéma 10. Réaction de l'aniline avec le 1-hexène.**<sup>2</sup>

L'utilisation de ce système permet d'obtenir une forte sélectivité envers le produit d'hydroamination Markovnikov. Parmi les paramètres étudiés, on retrouve l'influence du sel de phosphonium, dont la quantité optimale a été définie pour 65 équivalents dans ce cas précis, une trop grande proportion de celui-ci ayant un effet néfaste sur la catalyse, ainsi que le temps de réaction. Contrairement à ce qui avait été observé pour l'éthylène, le catalyseur est toujours opérationnel après 10 h de réaction, et les TON des produits continuent d'augmenter jusqu'à 96 h de catalyse. La réaction est au demeurant plus lente qu'avec  $\text{C}_2\text{H}_4$ , puisqu'au bout de 10 h, ce ne sont que 57 TON de produits, **4+5**, qui sont obtenus. L'ajout d'une source de  $\text{H}^+$  est dans ce cas également source d'accroissement de la réactivité, poussant le nombre de cycles de **4+5** formés à plus de 240.<sup>2</sup>

L'étude de ce système a été reprise par le Dr. Pavel Dub qui a poursuivi sur l'éclaircissement du cycle catalytique, et dont les résultats sont présentés en cours de chapitre, les travaux présentés dans ce mémoire découlant directement de ceux-ci. Nous nous sommes en ce qui nous concerne principalement intéressés au phénomène conduisant à la décomposition du catalyseur. Il sera également présenté dans cette partie une nouvelle voie de synthèse de complexes de platine  $[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-(\text{Cat}^+)$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , découverte au cours de nos

études. Enfin, nous nous sommes attardés sur une possibilité de changer la sélectivité de la réaction et de former comme produit majoritaire le dérivé quinoléine, par ajout d'un simple équivalent de  $\text{PPh}_3$  au système catalytique.

#### Références bibliographiques

1. J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, 2004, **23**, 1264.
2. J. J. Brunet, N. C. Chu and O. Diallo, *Organometallics*, 2005, **24**, 3104-3110.



## **Chapitre III.**

### **Catalyse au platine : recherche des origines de la décomposition du catalyseur.**

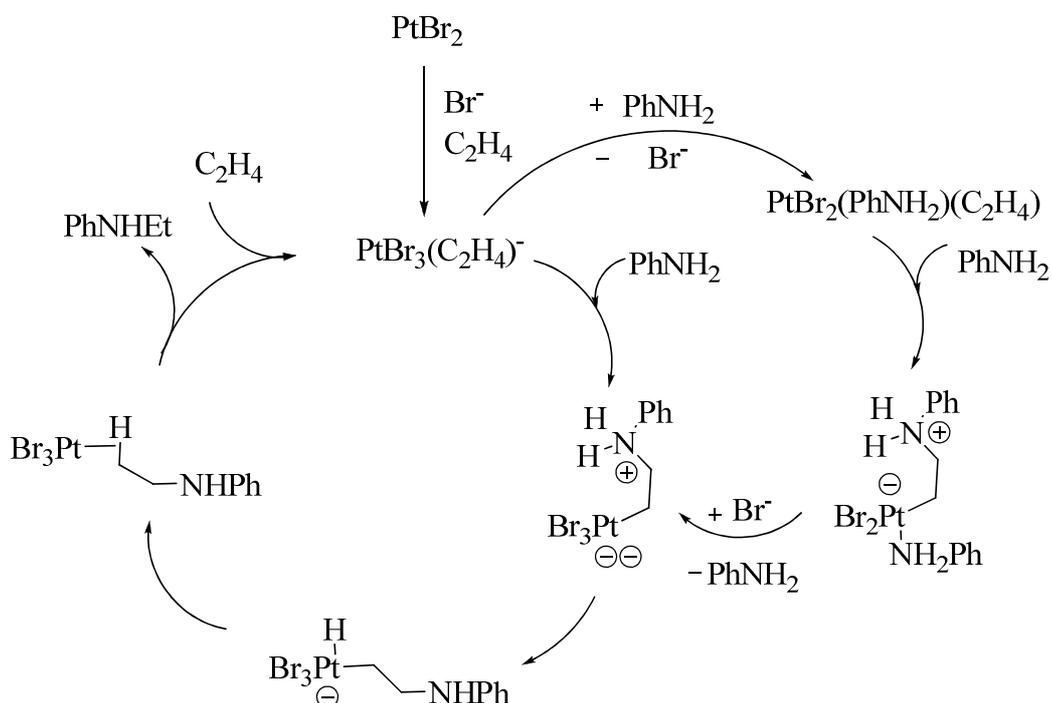


### III. 1. Introduction.

On considère souvent que la première étape dans le mécanisme d'hydroamination par le système de platine qui opère via le mécanisme d'activation de l'oléfine est l'attaque de l'amine sur l'oléfine coordonnée,<sup>1, 2</sup> formant ainsi un complexe de Pt(II) zwitterionique, par exemple  $[L_3Pt^-CH_2-CH_2-N^+HR_2]$  dans le cas de l'éthylène et d'une amine secondaire  $R_2NH$ . Concernant l'addition de l'aniline sur l'éthylène par le système  $PtBr_2/Br^-$ , une étude théorique récente menée dans notre équipe a permis de mettre en avant le rôle de l'espèce dormante  $[PtBr_3(C_2H_4)]^-$  ainsi que d'une série d'espèces hors cycle catalytique<sup>3</sup> contenant également un ligand éthylène coordonné à un Pt(II) et l'action du catalyseur comme activateur de l'oléfine dans un mécanisme comportant l'attaque nucléophile de l'aniline sur l'éthylène coordonné, pour engendrer l'intermédiaire zwitterionique  $[Br_3Pt^{2-}CH_2CH_2N^+H_2Ph]$ . La réaction d'addition de l'amine a été beaucoup étudiée pour les amines basiques et les dérivés de  $PtCl_2$  tels  $[PtCl_2(oléfine)(amine)]^{4-8}$  ou encore  $cis-[PtCl_2(C_2H_4)(Y)]$ , avec  $Y = PR_3, py, NH_3, amine, DMSO$ , ainsi que des composés monochlorés comme  $[PtCl(alcène)(tmeda)]^9$  et  $[PtCl(PyPyr)(C_2H_4)]^{10}$ , mais en aucun cas une preuve formelle n'a pu être établie de l'addition pour des amines insuffisamment basiques, c'est-à-dire lorsque le  $pK_a$  de l'ammonium conjugué est inférieur à 5. Il est également connu dans la bibliographie que les amines basiques sont capables de s'additionner de façon réversible et exothermique à l'éthylène coordonné<sup>8</sup>, mais le système a tendance à s'accompagner de transformations irréversibles à température ambiante, dont la formation de Pt(0) a été parfois mise en évidence<sup>11</sup>. Il est à noter qu'aucune réaction d'hydroamination catalysée par des complexes de platine n'est reportée pour des amines permettant l'identification de l'espèce zwitterionique, et vice-versa, aucun produit d'addition nucléophile de l'amine sur l'éthylène n'est observable expérimentalement lorsque celle-ci est capable de compléter le cycle catalytique. Qui plus est, le nombre de cycles pour l'hydroamination de  $C_2H_4$  par  $ArNH_2$  est inversement proportionnel à la basicité de l'amine comme déjà évoqué dans le chapitre précédent<sup>12</sup> : le rendement en produit augmente lorsque la basicité de l'amine décroît, et au-delà d'une valeur de  $pK_a$  limite de l'ammonium conjugué, plus aucune activité n'est observable. L'amine la plus basique capable de s'additionner sur l'éthylène pour un catalyseur au platine à ce jour est la 4-méthoxyaniline<sup>12</sup>, appelée également *p*-anisidine, lors de la réaction d'hydroamination de l'éthylène, et ceci via le système  $PtBr_2/Br^-$ . Pourtant, des calculs théoriques menés au sein de

notre équipe par le Dr P. Dub révèlent que la réaction d'hydroamination est cinétiquement faisable par des amines plus basiques<sup>13</sup>.

En ce qui nous concerne directement, il a été par exemple impossible d'identifier le produit de l'addition nucléophile de l'aniline sur l'éthylène. C'est pourquoi une série d'études pour mettre en exergue les différentes espèces pouvant intervenir lors du cycle catalytique a nécessité l'utilisation d'une amine plus basique, HNEt<sub>2</sub>, dont l'ammonium correspondant possède un pKa de 11,09. Cette amine, bien qu'incapable de parfaire le cycle catalytique, offrait l'avantage de stabiliser le produit zwitterionique d'addition nucléophile afin de l'identifier. A l'aide de cette amine modèle, il a été possible d'observer les complexes *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(HNEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] et *trans*-[Pt<sup>-</sup>Br<sub>2</sub>(HNEt<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>HEt<sub>2</sub>)], qui sont des modèles de complexes clefs du mécanisme d'hydroamination<sup>14</sup>. Cette étude combinée à des calculs DFT a permis de définir le cycle catalytique de la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline. Il est présenté en Schéma 11.<sup>3</sup>



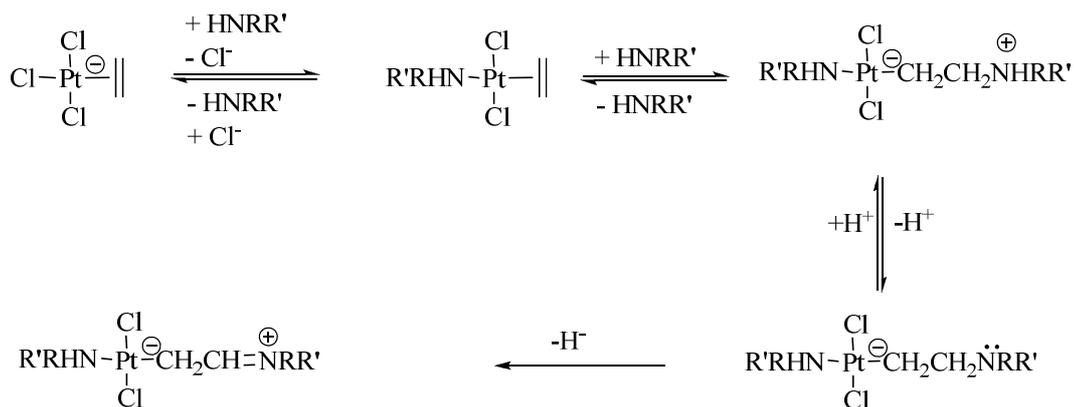
**Schéma 11. Mécanisme de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline catalysée par PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>.**<sup>3</sup>

Un des problèmes majeurs rencontrés avec les complexes de platine lors de cette réaction est leur durée de vie limitée dans les conditions du milieu catalytique. Le système de

Brunet, par exemple, devient totalement inactif au terme des 10 h de catalyse. L'obtention d'un précipité noir insoluble en fin de catalyse laisse à penser que le Pt(II) initialement introduit est réduit en Pt(0), incapable de mener à bien la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline.<sup>13</sup>

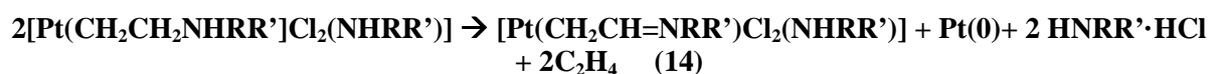
Il a également été mis en avant au sein de l'équipe la possibilité de parvenir à l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline en milieu aqueux, en utilisant PtBr<sub>2</sub> en combinaison avec NaBr<sub>aq</sub>,<sup>15</sup> les résultats s'avérant très proches en termes de TON de ceux obtenus avec le système plus classique précédemment mentionné, malgré l'utilisation d'un système biphasique aniline/eau. Là encore, le système se dégrade graduellement et aboutit à la formation abondante de platine métallique qui se révèle par la suite totalement inactif. Il est également possible d'utiliser le système [K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>]/NaBr<sub>aq</sub><sup>15</sup>, pour un résultat équivalent. Tous ces complexes permettent d'aboutir à l'espèce [PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> en solution, et cette étude a révélé le peu d'influence du cation utilisé sur la réaction.

La raison de cette décomposition limitant fortement l'efficacité du système demeure un point encore assez obscur à ce jour. Le fait que l'utilisation d'amines plus basiques ne permet pas d'observer d'activité catalytique laisse poindre deux possibilités : soit celles-ci sont incapables de parfaire en soi le cycle catalytique, soit leur basicité intrinsèque est un poison pour la catalyse. La bibliographie et l'étude calculatoire réalisée dans notre équipe laisse à penser que c'est la seconde hypothèse qui est la plus probable<sup>6, 9, 11</sup>. L'action d'une base sur l'intermédiaire clé du cycle catalytique [Br<sub>3</sub>Pt<sup>2+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>Ph], obtenu suite à l'addition nucléophile de l'amine sur l'éthylène coordonné, résulterait en une possible déprotonation de l'ammonium, empêchant consécutivement la réaction de se poursuivre. Une autre possibilité a été mise en avant par Natile.<sup>11</sup> Ce dernier a mis en évidence la formation d'un complexe de platine-énamine à partir de la réaction du sel de Zeise et d'une amine secondaire, avec pour conséquence la formation de platine métallique. Le chemin de la réaction est présenté en Schéma 12.



**Schéma 12. Formation d'un complexe de platine-énamine à partir de la réaction du sel de Zeise et d'une amine secondaire.<sup>11</sup>**

Le départ de l'ion hydruure serait selon lui dû à l'assistance d'une seconde molécule de complexe de platine, qui se réduirait par ce fait en Pt(0), suivant l'équation (14) présentée ci-dessous.



Ce chapitre a pour but de mettre en évidence le rôle des différents réactifs intervenant en cours de catalyse dans la décomposition du platine, et de vérifier certaines hypothèses émises lors d'études précédentes et notamment concernant l'effet de la basicité. Ensuite, le mécanisme de réduction du métal sera étudié plus en détail.

### III. 2. Influence de l'ajout d'une base forte dans le milieu.

Nous avons voulu examiner l'influence de l'ajout d'une base forte directement dans le milieu catalytique, afin de vérifier une des possibles raisons de la désactivation du catalyseur. Ainsi qu'il a été mentionné précédemment, le système  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ , ou plus précisément le système  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , est aussi actif dans l'eau, en le générant in situ à partir du précurseur  $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$  en présence de  $\text{NaBr}_{\text{aq}}$ . L'influence de la base a été testée dans ces conditions avec

NEt<sub>3</sub> ou DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène). L'effet néfaste de l'addition d'un réactif basique avait déjà été mis en évidence précédemment dans l'équipe par le Dr Pavel Dub par l'addition de HNEt<sub>2</sub>. Néanmoins, bien que ayant une basicité au sens de Brønsted élevée, ces deux réactifs peuvent également jouer le rôle de ligands car leur pouvoir coordinant n'est pas négligeable, et peuvent donc conduire à une baisse de l'activité catalytique par un effet différent. Il était donc important de tester d'autres réactifs doués d'une bonne basicité mais ne pouvant se lier au centre métallique. Autant que faire se peut, les réactifs NEt<sub>3</sub> et surtout la DBU remplissent ces conditions. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13 suivant.

**Tableau 13. Effet de l'ajout d'une base forte sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le système PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>.**

Entrée	Base	TON 1	TON 2	TON 3
3.6	-	85	1	8
3.7 <sup>a</sup>	HNEt <sub>2</sub>	1	0	0,5
3.8	NEt <sub>3</sub>	0,5	0	0
3.9	DBU	0,4	0	0

Conditions : K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, 0,13 mmol ; NaBr, 19,5 mmol ; PhNH<sub>2</sub>, 45 mmol ; P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 25 bar à 298 K (ca. 100 mmol) ; H<sub>2</sub>O, 15 mL ; base 1,3 mmol ; 150 °C ; 10 h. <sup>a</sup> réalisé par le Dr Pavel Dub.

Il apparaît clairement que l'ajout d'une base, même en quantité catalytique (10 équivalents par rapport au catalyseur), supprime toute activité du système (entrées 3.8 et 3.9). En l'absence d'une base externe, il est légitime de supposer que le catalyseur est tout de même désactivé, mais plus lentement, par la basicité de l'aniline elle-même.

### III. 3. Etude sur le fluorure.

L'influence de l'halogénure, apporté sous forme de sel de phosphonium *n*Bu<sub>4</sub>PX dans notre cas, a été évaluée d'abord expérimentalement, pour X = Cl, Br, I, ceux-ci étant d'accès facile, soit disponibles commercialement pour le Br et le Cl, soit de synthèse aisée pour I. Cette étude n'impliqua pas le fluorure, puisque le sel de ce dernier est plus difficile à obtenir.

Elle révéla que dans le cas de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline via un précurseur de  $\text{PtBr}_2$ , le sel  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$  était le plus approprié, suivi en cela par les sels correspondants iodé puis chloré. Un complément d'étude effectué par calculs DFT indiqua cependant que le fluorure était prometteur.<sup>16</sup> L'espèce dormante du cycle étant de la forme  $[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , l'halogénure en *trans* de l'éthylène a une forte influence sur la rétrodonation fournie par le métal sur l'alcène coordonné. Les calculs ont ainsi révélé que le fluorure serait un plus mauvais sigma donneur que les autres halogènes, car tirant plus de densité électronique via la liaison, mais un bien meilleur  $\pi$  donneur, induisant alors une forte rétrodonation du métal vers la  $\pi^*$  de l'oléfine, suivant l'effet « push-pull ». L'éthylène coordonné tend ainsi vers la forme métallacyclopropane, la longueur de sa liaison C-C et la charge propre des carbones augmentant. Ces interactions aboutissent clairement à une plus forte stabilisation de l'espèce dormante du cycle catalytique lorsque l'halogénure impliqué est plus léger. Par ailleurs, l'étude théorique par calculs DFT a suggéré que la barrière d'activation du cycle catalytique pour le système fluorure (différence d'enthalpie libre entre l'état de transition de l'étape limitante et l'espèce dormante) est inférieure par rapport à celles des systèmes contenant tous les autres halogénures, laissant espérer que le système fluorure puisse effectivement donner lieu à un système catalytique plus efficace. Il était donc essentiel de tester cette prévision par une étude expérimentale et, en cas de désaccord entre la prévision théorique et l'expérience, de rationaliser celui-ci.

### III. 3. a. Influence de la nature du cation.

Suite à ces nouvelles révélations, nous avons voulu tester l'anion fluorure en catalyse pour constater si l'effet bénéfique supposé était bien observé. Celui-ci n'est pas disponible sous forme de sel  $n\text{Bu}_4\text{PF}$ , ni synthétisable de façon aisée, mais il est facilement disponible sous forme de sel d'ammonium tris-hydraté,  $n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Afin de pouvoir utiliser ce dernier, nous avons dû en premier lieu déterminer l'influence du cation ainsi que de l'eau d'hydratation sur la catalyse. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14.

**Tableau 14. Hydroamination de l'éthylène par l'aniline, effet du sel.**

Entrée	Additif	TON 1	TON 2	TON 3
3.1	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> PBr	97	1	10
3.2	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NBr	119	2	8
3.3	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NBr·3H <sub>2</sub> O	104	2	7
3.4	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NF·3H <sub>2</sub> O	6	0	2
3.5	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NF	2	0	2

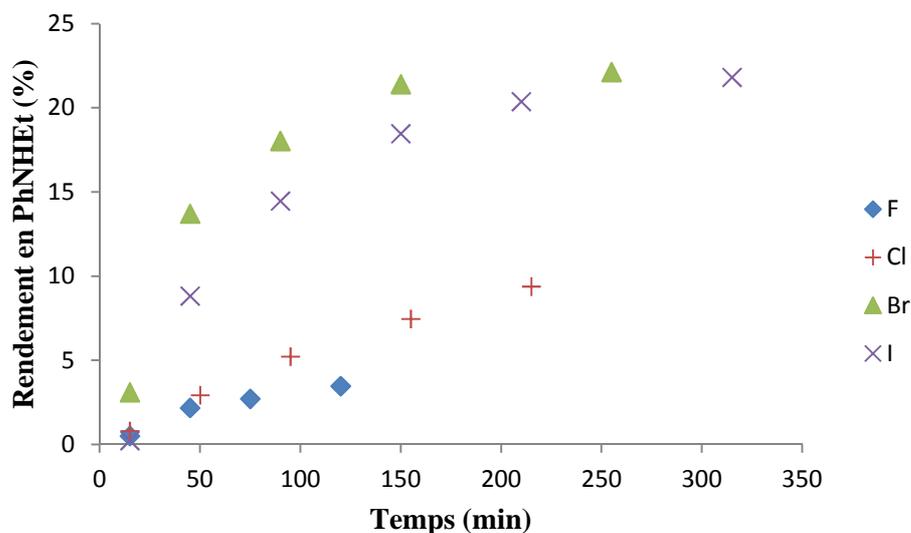
Conditions : PtBr<sub>2</sub>, 0,13 mmol, additif, 1,3 mmol ; PhNH<sub>2</sub>, 45 mmol; P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 25 bar à 298 K, ca 100 mmol; 150 °C; 10 h.

Nous avons donc fait varier un paramètre après l'autre, en partant du sel de référence qui est le *n*Bu<sub>4</sub>PBr, afin de vérifier l'importance effective du cation. En passant d'un sel de phosphonium à un sel d'ammonium, on peut constater que l'influence sur la catalyse est négligeable, entrées 3.1 et 3.2, tout comme l'ajout de 3 équivalents d'eau distillée, entrée 3.3. Le cation ne semble donc bel et bien pas jouer un rôle prépondérant, ce qui avait déjà été constaté auparavant lors de l'activation avec une solution de NaBr aqueuse et [K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>] comme précurseur. Nous avons utilisé alors le sel de fluorure à notre disposition, entrée 3.4, ceci pour constater une tragique chute de l'activité. Un essai avec le sel déshydraté a amené des résultats similaires, aboutissant à un résultat équivalent à un test en l'absence de catalyseur.

L'ion fluorure ne semble pas avoir l'effet attendu. Au contraire, avec l'usage de celui-ci, la catalyse semble définitivement morte, et une large quantité de platine métallique est récupérée en fin de réaction. Les calculs laissaient entendre une meilleure activité pour le sel de fluorure, du moins pour des concentrations dans les conditions standards, et l'expérience menée ici ne permet pas de confirmer cette hypothèse. Nous sommes en présence de deux réactions en compétition, celle d'hydroamination avec celle de désactivation du catalyseur. Le bromure peut ainsi sembler être le plus actif, suite à une décomposition plus lente du catalyseur. Afin d'apprendre si le système fluorure est effectivement doté d'une activité initiale plus élevée, mais donnant lieu à une décomposition du système catalytique plus rapide, il a été décidé de poursuivre les études catalytiques par un suivi cinétique de la réaction et de comparer les activités respectives en début de réaction.

### III. 3. b. Etudes cinétiques.

Une série d'études cinétiques a donc été lancée afin de comparer l'activité du catalyseur  $\text{PtBr}_2$  en fonction du temps en présence des différents additifs introduits. Les réactions catalytiques ont été réalisées dans les conditions classiques, mis à part l'utilisation d'une double quantité de réactifs afin de permettre un nombre de prélèvements suffisant. La seule différence notable est la quantité d'éthylène introduite au sein de l'autoclave, où nous avons gardé une pression de 25 bars, ce qui est normalement suffisant pour satisfaire la stoechiométrie de la réaction, puisque seul le premier produit d'hydroamination, la N-éthylaniline, peut se former avec le système au platine. Les résultats sont présentés en Figure XVI.



**Figure XVI. Profils cinétiques de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline, catalysé par  $\text{PtBr}_2/n\text{Bu}_4\text{PX}$  (X = Cl, Br, I) ou  $\text{PtBr}_2/n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .**

Conditions :  $\text{PtBr}_2$ , 0,26 mmol ; additif, 2,6 mmol ;  $\text{PhNH}_2$ , 90 mmol ;  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4) = 25$  bar à 298 K, ca. 100 mmol ; 150 °C.

Au regard des résultats obtenus lors des cinétiques effectuées, on constate en premier lieu que la réaction a débuté avant 15 minutes, quel que soit l'halogénure utilisé, bien que leur tangente à l'origine diffère énormément, comme nous nous y attendions. De plus, la durée de vie du catalyseur est limitée dans tous les cas. Au bout de 6 h, la majeure partie de l'activité catalytique est achevée, malgré la présence de l'aniline et de l'éthylène en quantités conséquentes, du moins en ce qui concerne les deux systèmes les plus actifs, Br et I. Du platine métallique, ainsi que précisé précédemment, est retrouvé à la fin dans le milieu réactionnel. Dans un second temps, en se limitant aux trois halogènes les plus lourds, Cl, Br, I, l'activité initiale est en bon accord avec le constat original effectué par Brunet *et al*, basé sur les TON après 10 h de réaction, avec dans l'ordre d'activité décroissante le Br suivi par l'iode, loin devant le Cl. C'est pourquoi, malgré la décomposition du catalyseur, une relation qualitative directe entre le TON et le TOF peut être faite. La dernière remarque concernant le système avec le fluor est que, contrairement aux prédictions calculatoires, ce système est le moins actif. Sa pente initiale n'est pas même plus forte que celle du système avec le chlore, et de plus, il semble se désactiver plus rapidement, le rendement en N-éthylaniline n'augmentant plus de manière significative au-delà de 45 min de réaction, là où les autres halogènes continuent de générer le premier produit d'hydroamination.

Afin de rationaliser ces résultats, nous nous devons de considérer une différence majeure entre F<sup>-</sup> et les halogénures plus lourds : sa basicité. Si le fluorure est une base plus faible que l'aniline dans l'eau, le pKa de son acide conjugué HF étant de 3,18 alors que celui de l'ion anilinium est de 4,62, sa basicité peut être multipliée par trois dans des solvants moins polaires.<sup>17</sup> L'une des hypothèses concernant la décomposition du catalyseur étant liée à l'effet d'une base forte sur l'ammonium formé en cours de catalyse, il est possible que le fluorure, introduit à hauteur de 10 équivalents, joue en parallèle ce rôle qui aboutit à la mort du système par formation de platine métallique en suivant un chemin que nous allons tenter d'élucider dans le chapitre V.

Le platine métallique a été démontré inactif pour le processus d'hydroamination, c'est pourquoi il est raisonnable de penser que l'ion F<sup>-</sup>, par sa basicité, peut être à l'origine d'une forte décomposition du système catalytique, aboutissant à une réactivité très affaiblie.

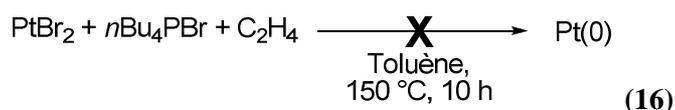
### III. 4. Rôle des réactifs dans la décomposition du catalyseur.

Afin de mieux comprendre ce qui pouvait être responsable de la décomposition du catalyseur, nous avons procédé à quelques tests complémentaires. Deux expériences de contrôle ont été réalisées dans des conditions mimant le milieu catalytique, mais en l'absence d'un des deux réactifs, aniline ou éthylène, afin de déterminer si l'un de ceux-ci pouvait être à lui seul à l'origine de la réduction du  $\text{PtBr}_2$  directement en  $\text{Pt}(0)$ . Ces essais ont été menés en suivant les mêmes conditions de temps, 10 h, et de température,  $150^\circ\text{C}$ , qu'une catalyse standard. Le but poursuivi étant de voir à quel instant du cycle catalytique la décomposition intervient.

La première expérience a donc consisté à mettre en présence dans l'aniline pure  $\text{PtBr}_2$  avec le sel de phosphonium  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ , sans l'éthylène. L'absence de ce dernier a permis d'effectuer la réaction directement dans un tube de Schlenk, grâce au haut point d'ébullition de l'amine,  $184^\circ\text{C}$ . Il en a résulté la dissolution du  $\text{PtBr}_2$  lorsque la solution fut portée à  $150^\circ\text{C}$ , qui a alors pris un aspect rouge bordeaux. Après 10 h à cette température, lors du refroidissement de celle-ci, un précipité marron est apparu. Le produit s'étant potentiellement formé lors du chauffage peut être le  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{NH}_2\text{Ph})]$ , qui avait pu être obtenu lors d'une autre étude par échange de cation avec  $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$  dans l'aniline. Nous n'avons cependant pas poursuivi les études de caractérisation sur ce composé puisque cela ne coïncidait pas avec le but que nous nous étions fixés. La solution a été filtrée, et le précipité lavé avec différents solvants qui le solubilisèrent petit à petit, ne laissant sur le filtre à la fin qu'une infime trace de poudre noire résiduelle, correspondant probablement à du platine métallique. La proportion de ce précipité noir n'est aucunement comparable à la quantité très importante engendrée lors de l'étude catalytique. L'aniline ne rend donc pas compte à elle seule de la décomposition du catalyseur par réduction du  $\text{Pt}(\text{II})$  en  $\text{Pt}(0)$ .



La seconde expérience consistait donc à étudier de la même manière l'influence que pouvait avoir l'éthylène directement sur la décomposition du complexe, en l'absence de l'aniline. Cette dernière étant le solvant de la réaction, elle a été alors remplacée par une quantité équivalente de toluène (dont les propriétés électroniques sont similaires à celle de l'aniline mais n'ayant pas de pouvoir coordinant vis-à-vis du Pt(II)) sec et dégazé. La présence de l'éthylène impliquant l'utilisation d'un autoclave, nous avons pu travailler à la température et pression habituelle de réaction. Après refroidissement et dépressurisation, nous avons abouti à l'issue des 10 h à une totale dissolution du PtBr<sub>2</sub> en une solution rouge, sans aucun résidu de platine métallique. La précipitation de la solution par le diéther a permis d'obtenir un produit cristallin orange, qui a pu être alors analysé par RMN et identifié comme étant le *n*Bu<sub>4</sub>P[PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], par comparaison avec un échantillon original de celui-ci. L'éthylène, comme déjà montré pour l'aniline, n'est donc pas non plus capable à lui seul de réduire le Pt(II) en Pt(0).

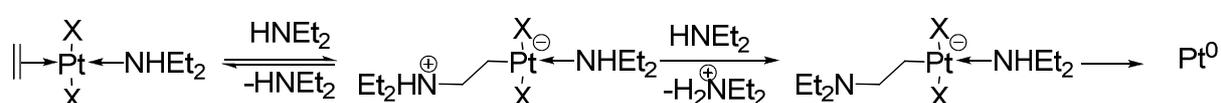


Ces deux tests indiquent clairement une stabilité thermique du Pt(II) et sa résistance à la réduction dans l'environnement de coordination fourni par les anions bromures en présence de soit l'aniline soit l'éthylène. C'est donc logiquement la combinaison de ces deux espèces qui est à l'origine de la réduction du catalyseur et de sa désactivation. La première espèce répondant à cette condition est le zwitterion [PtBr<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Ph)], porteur d'un proton acide pouvant facilement être arraché par la base présente dans le milieu.

### III. 5. Introduction à l'étude du mécanisme.

Lors des études menées sur le cycle catalytique de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline grâce au système PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>, la diéthylamine fut utilisée comme modèle afin de permettre l'identification d'intermédiaires réactionnels formés.<sup>14</sup> Ainsi, une des espèces cruciales du mécanisme, l'espèce zwitterionique formée après l'addition nucléophile

de l'amine sur l'éthylène coordonné, fut obtenue et analysée par spectroscopies RMN et infrarouge. Cette étude révéla que l'ajout d'une première amine permettait la formation du composé *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>Et)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], une seconde venait s'ajouter sur l'éthylène et former le zwitterion dans un équilibre qui est déplacé complètement vers le produit en présence d'un troisième équivalent d'amine à température ambiante. En présence d'un excès de celle-ci, le complexe se décomposait graduellement, pour donner du platine métallique. C'est à cet instant que nous avons supposé que l'amine excédentaire, agissant en tant que base, venait déprotoner l'ammonium formé au cours de la réaction, amenant la décomposition du catalyseur ainsi que présenté dans le Schéma 13. Il est à souligner que la bibliographie reporte des études montrant la déprotonation de composés zwitterioniques analogues à savoir *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHR<sub>2</sub>)(Y)] (Y = PR<sub>3</sub>, py, NH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>NH, DMSO ; R = Me, Et),<sup>4-7</sup> [PtCl(PyPyr)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHPr<sub>2</sub>)]<sup>10</sup> et [PtCl(tmeda)(CH<sub>2</sub>CHR<sub>2</sub>NHR'<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (R = H, Me, Ph ; R' = Me, Et),<sup>9</sup> conduisant à la formation de complexes où la fonction amine revient se coordiner sur le centre métallique pour engendrer un cycle platinaazacyclobutane. Toutefois, pour la formation de certains de ces produits une instabilité avec formation de Pt<sup>0</sup> a été mise en évidence.



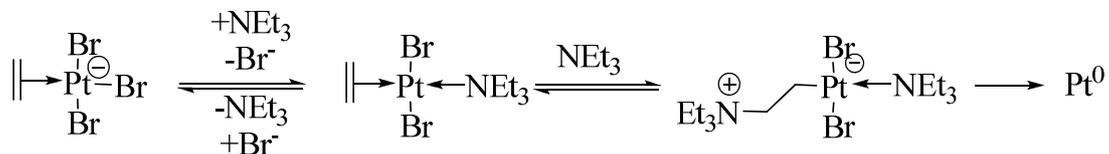
**Schéma 13. Hypothèse sur la décomposition du catalyseur par un excédent d'amine venant déprotoner l'espèce intermédiaire zwitterionique.**

Ainsi, si la formation du Pt<sup>0</sup> est issue d'une déprotonation de l'ammonium formé comme présumé, l'utilisation d'une amine tertiaire pour l'attaque nucléophile devrait en toute logique empêcher la formation de Pt<sup>0</sup>.

### III. 6. Influence de la triéthylamine.

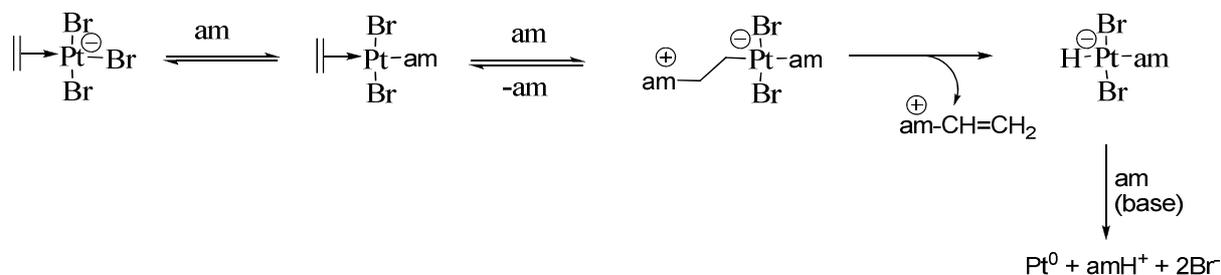
Nous avons donc tenté l'expérience en partant du complexe [PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], qui est l'espèce dormante du cycle catalytique,<sup>3</sup> et l'avons mis en réaction avec la triéthylamine.

Cependant, après quelques jours, le même constat est effectué : il y a réduction du complexe de départ en Pt<sup>0</sup> (Schéma 14).



**Schéma 14. Effet de la triéthylamine sur le complexe [PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup>.**

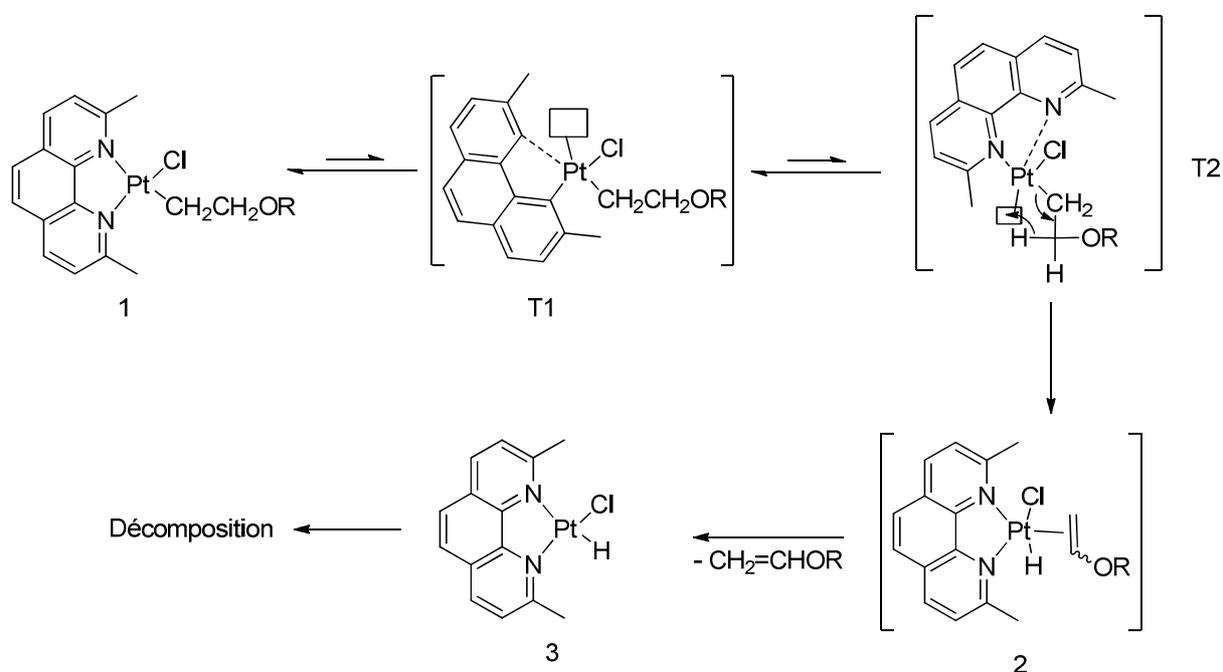
Le suivi RMN <sup>1</sup>H à température ambiante de la réaction n'a pas permis d'identifier à un quelconque moment la formation de l'espèce zwitterionique attendue en partant de l'espèce dormante. Toutefois, l'obtention de platine métallique en présence d'une amine tertiaire nous a permis d'imaginer une nouvelle hypothèse, présentée en Schéma 15, sur la décomposition du catalyseur, participant du fait qu'elle ne peut aucunement découler de la déprotonation de l'ammonium formé, puisque dans ce dernier cas, celui-ci ne porte pas de proton.



**Schéma 15. Hypothèse formulée pour la décomposition du catalyseur en présence d'une base.**

Ainsi, au lieu d'une déprotonation intervenant au niveau de la formation de l'ammonium après attaque de l'amine sur l'éthylène coordonné, il est possible que la réaction se poursuive par une élimination β-H, aboutissant à la formation et la libération d'un vinylammonium. L'hydrure porté par le platine se verrait ensuite arraché au métal sous forme de proton par une des bases excédentaires, et réduisant de fait le Pt(II) en Pt(0).

Des travaux récents de Fanizzi *et al.* ont mis en évidence la formation d'alkylvinyléthers à partir de complexes de platine porteurs d'un ligand phénanthroline, mis en réaction avec un alcoolate, en l'occurrence  $\text{MeO}^-$ .<sup>18, 19</sup> L'action de ce dernier aboutit à la décomposition du précurseur de platine pour conduire à la formation supposée de  $\text{Pt}(0)$ . Le chemin supposé menant à la formation du composé  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  est présenté dans le Schéma 16. L'hypothèse de décomposition du catalyseur d'hydroamination formulée dans le Schéma 15 serait donc équivalente à celle proposée pour la formation d'alkylvinyléthers et ressemblante au mécanisme de formation de l'acétaldéhyde dans le processus pallado-catalysé de Wacker.



**Schéma 16. Chemin réactionnel supposé par Fanizzi *et al.* menant à la formation des alkylvinyléthers par réaction d'un alcoolate avec un complexe de platine.**

Nous avons voulu réitérer l'expérience avec une autre amine tertiaire afin de confirmer les résultats constatés. Lors de l'ajout de 4 équivalents de pyridine à  $n\text{Bu}_4\text{P}[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , nous n'avons pu observer aucune modification lors de l'analyse par RMN  $^1\text{H}$  à température ambiante. Après avoir laissé le tube, sous argon et à l'abri de la lumière, pendant une nuit, nous avons constaté l'apparition de cristaux, correspondants au complexe *cis*- $[\text{PtBr}_2(\text{Pyr})_2]$ , présenté en Figure XVII. La pyridine s'avère donc trop nucléophile, et est

capable de remplacer l'éthylène sur le platine, au lieu d'effectuer l'addition sur celui-ci comme envisagé.

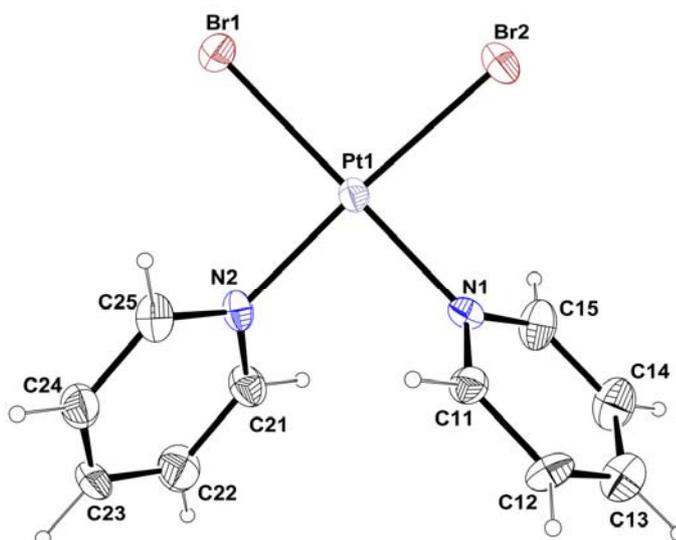


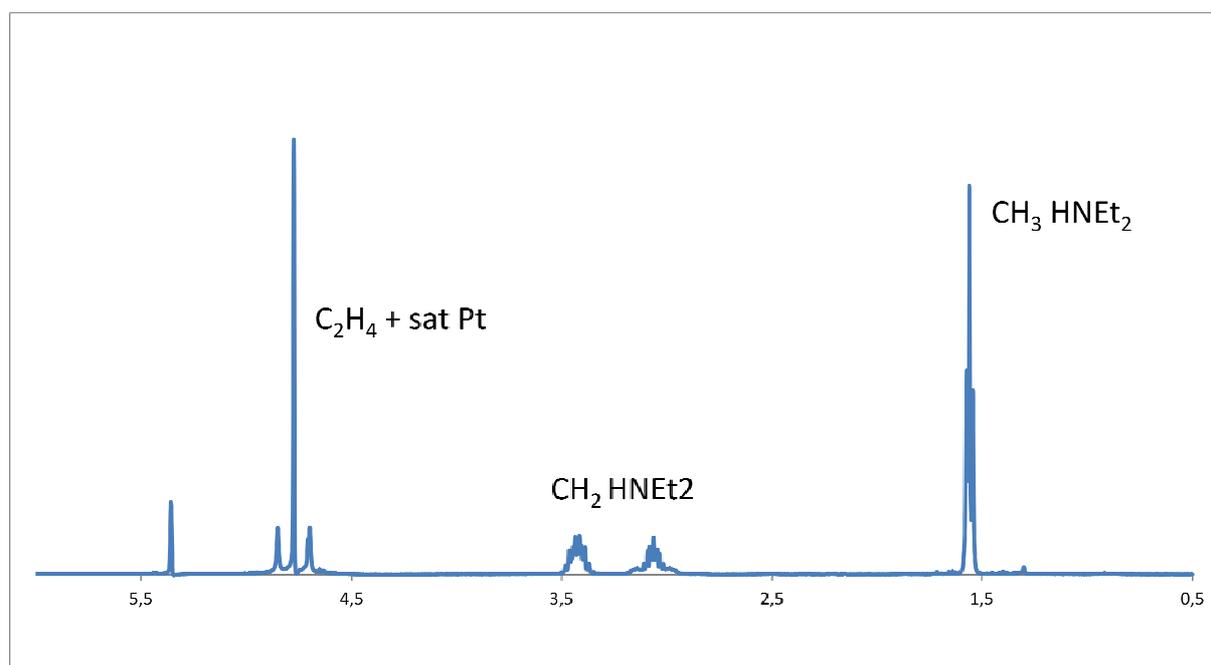
Figure XVII. Vue de *cis*-[PtBr<sub>2</sub>(Pyr)<sub>2</sub>].

Une structure similaire avait été obtenue par le Dr Pavel Dub au cours de son étude sur les éventuels intermédiaires formés en cours de réaction avec l'aniline en lieu et place de la pyridine, aboutissant ainsi au complexe *cis*-[PtBr<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>].<sup>20</sup>

Si l'hypothèse présentée en Schéma 15 se vérifie, il devrait alors être possible d'observer dans les produits issus de la décomposition l'apparition du vinylammonium, dont les protons CH<sub>2</sub>=CH- ont un déplacement caractéristique pouvant faciliter l'authentification. Mais avant cela, nous voulions vérifier qu'il y avait bien formation du zwitterion, élément indispensable à notre hypothèse.

### III. 7. Mise en évidence de la formation du zwitterion.

Des études précédentes effectuées et notamment le travail théorique effectué par le Dr. P. A. Dub pour l'élucidation du mécanisme d'hydroamination catalysée par le système  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ ,<sup>3</sup> nous savions que la présence d'une diéthylamine en *trans* de l'éthylène facilitait l'attaque nucléophile sur  $\text{C}_2\text{H}_4$ , et permettait l'observation de l'espèce *trans*- $[\text{Br}_2\text{Pt}^-(\text{NHEt}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{HEt}_2)]$ . C'est pourquoi nous avons synthétisé le complexe *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  suivant la procédure établie dans la littérature en partant du sel de Zeise,  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . Elle consiste en un échange d'halogénure avec du  $\text{KBr}$  dans l'eau en présence d'éthylène afin d'obtenir le sel de Chojnacki,  $\text{K}[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , suivi par une réaction de celui-ci avec un équivalent exactement de diéthylamine. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce complexe qui nous a servi pour la majeure partie de nos études est présenté en Figure XVIII.

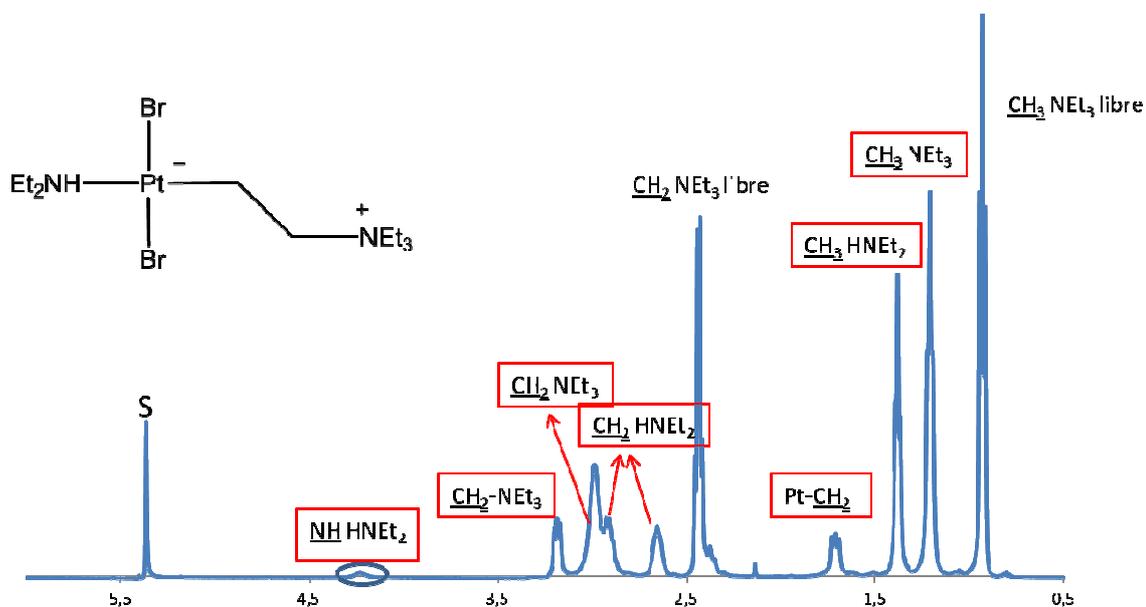


**Figure XVIII.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) de *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . La résonance à  $\delta$  5,3 ppm marquée S est due aux protons résiduels du solvant deutéré.

L'éthylène sort sous forme d'un singulet, avec des satellites dus au couplage avec  $^{195}\text{Pt}$ , isotope du platine ayant un état de spin nucléaire  $I = 1/2$  avec un pourcentage de 33,8 %, à  $\delta$  4,85 ppm. On retrouve ensuite entre 3 et 3,5 ppm les protons méthylènes diastéréotopiques

de la diéthylamine coordonnée. Enfin, à 1,5 ppm, on retrouve le triplet correspondant aux protons  $\text{CH}_3$  de la diéthylamine. Nous avons par la suite mis ce complexe en présence de diverses bases fortes non susceptibles de se déprotoner après attaque sur l'éthylène coordonné, comme les amines tertiaires, ou encore les alcoolates.

Ce complexe a alors été mis en présence de deux équivalents de  $\text{NEt}_3$ , et étudié par RMN  $^1\text{H}$  à température ambiante sans qu'il soit possible de constater le moindre changement dans le spectre correspondant à la formation du zwitterion attendu, contrairement à ce qui avait été observé précédemment avec la diéthylamine.<sup>14</sup> La même opération a été ensuite effectuée à basse température,  $-80^\circ\text{C}$ , à partir de l'ajout de l'amine à l'analyse RMN. Le spectre  $^1\text{H}$  est présenté en Figure XIX.



**Figure XIX.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du  $\text{trans}-[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)] + 2\text{eq NEt}_3$  à  $-80^\circ\text{C}$ . La résonance à  $\delta$  5,3 ppm marquée S est due aux protons résiduels du solvant deutéré.

Lors de la comparaison des Figure XVIII et Figure XIX, on peut constater à l'issue de la réaction la disparition totale du complexe de départ, le  $\text{trans}-[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , puisque le pic de l'éthylène coordonné n'est plus visible, et l'apparition de nouvelles résonances. On retrouve distinctement celles de la triéthylamine libre à  $\delta$  2,5 ppm pour les  $\text{CH}_2$  et 1 ppm pour les  $\text{CH}_3$ , qui intègrent pour la moitié de l'amine introduite, soit 1 équivalent. Les protons méthyléniques de la diéthylamine se retrouvent légèrement plus

blindés, car le platine auquel elle est liée porte une charge négative désormais, et sont passés à 2,6 et 2,9 ppm. Ils sont également plus larges que ceux du réactif de départ. Les protons de l'ammonium sont fortement déblindés comme on pouvait s'y attendre, et on trouve à 3 ppm la résonance correspondant aux protons CH<sub>2</sub> de NEt<sub>3</sub> et à 1,31 ceux des CH<sub>3</sub>. Enfin, les anciens protons éthyléniques se présentent sous la forme de deux triplets, très distants l'un de l'autre. Le premier, à  $\delta$  3,2 ppm, correspond au CH<sub>2</sub> porteur de l'ammonium, et par conséquent fortement déblindé, alors que le second, qui quant à lui jouxte le platine chargé négativement, se trouve à 1,7 ppm. Il est à noter l'absence de couplage visible avec le platine pour ces deux résonances. Les mesures RMN à basse température n'ont pu se faire que sur un spectromètre à 500 MHz, et les hautes valeurs de champs ont pour particularité d'élargir les signaux du platine, suite au phénomène d'anisotropie de déplacement chimique (Chemical Shift Anisotropy) affectant cet élément. Lors des études antérieures réalisées dans l'équipe avec HNEt<sub>2</sub>, le zwitterion se formait à température ambiante, et il était dès lors possible d'utiliser des spectromètres à plus bas champ permettant de visualiser les couplages H-Pt.<sup>14</sup> Cette étude a été confirmée par COSY basse température afin de s'assurer que les différents protons étaient bien couplés entre eux, et la comparaison avec les études antérieures ont permis d'assigner tous les signaux. En laissant le milieu remonter à température ambiante, et en renouvelant la RMN <sup>1</sup>H, on retrouve le complexe initial, le *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NHEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], dont les pics sont cependant légèrement élargis. Cette observation souligne la réversibilité de l'addition nucléophile de NEt<sub>3</sub> sur l'éthylène coordonné au platine dans le complexe *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(NHEt<sub>2</sub>)].

Le fait d'observer la formation du zwitterion uniquement à basse température s'explique facilement. Lors de la réaction, on passe dans le système étudié de deux molécules pour les réactifs, à une seule pour le produit. Nous sommes en présence d'un système dont la variation d'entropie est négative. Pour que la réaction se fasse, et que la variation d'énergie de Gibbs soit négative, il faut donc une variation d'enthalpie fortement négative, et la réaction est dans tous les cas favorisée à basse température, suivant l'équation  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Suite à ce résultat, nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible que dans le cas du complexe [PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> en présence de NEt<sub>3</sub>, la formation de l'espèce zwitterionique, non visible à T<sub>amb</sub>, s'effectue également à basse température. Nous avons donc réitéré l'expérience, à -80 °C, et avons pu observer la formation de l'espèce [(Et<sub>3</sub>N)PtBr<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NEt<sub>3</sub>)] après substitution du Br en *trans* par l'amine ainsi que montré dans le Schéma 14. Le spectre RMN <sup>1</sup>H est présenté en Figure XX.

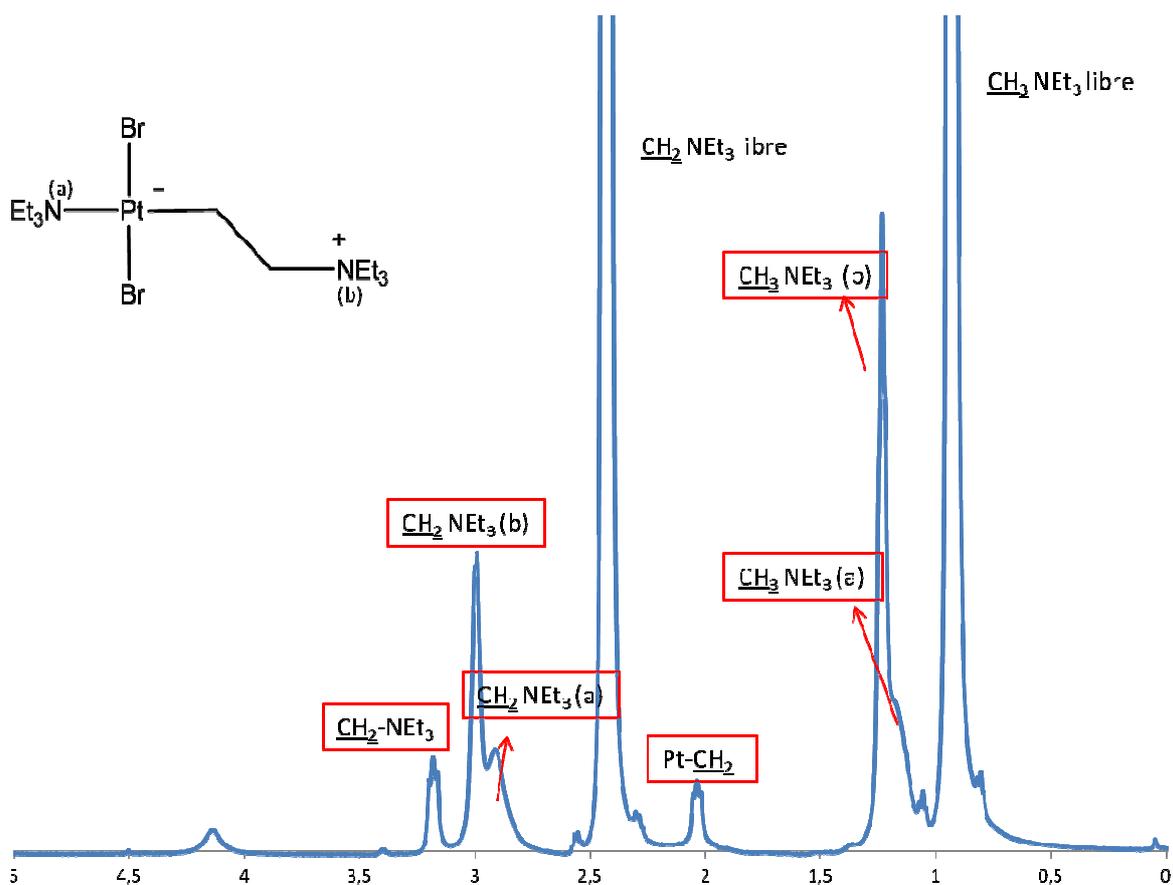


Figure XX. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)](\text{Ph}_4\text{P}) + 10\text{eq NEt}_3$  à  $-80^\circ\text{C}$ .

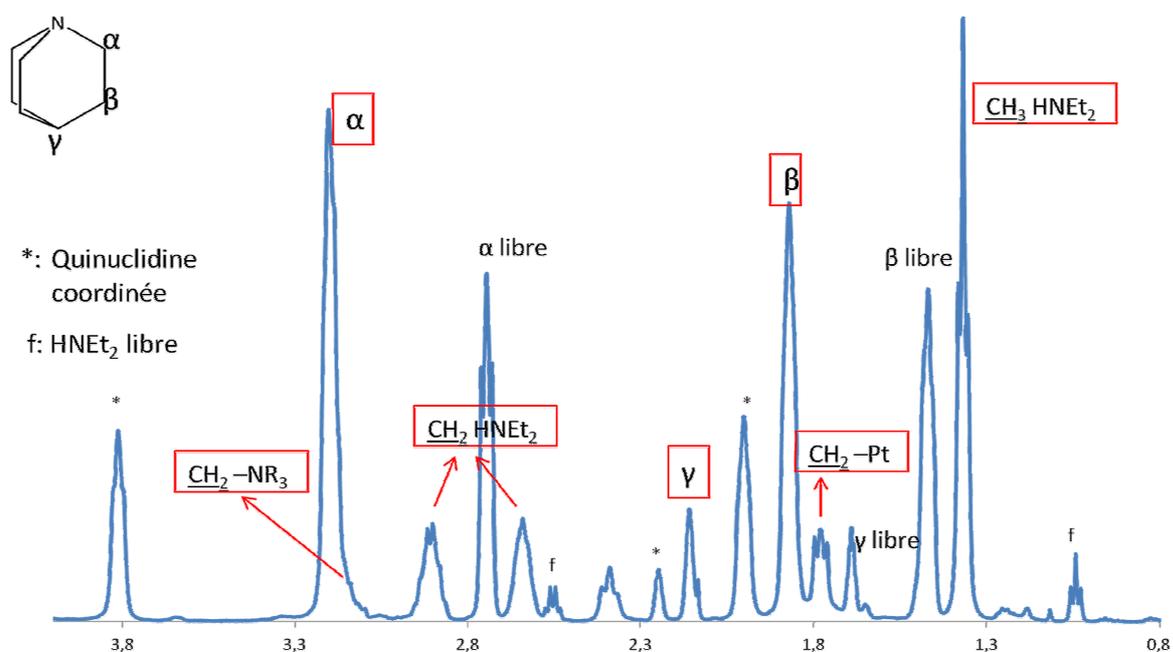
Les résonances correspondant à la triéthylamine coordonnées sur le métal sont élargies suite à un échange avec  $\text{NEt}_3$  libre, permettant ainsi de les distinguer de celles de l'ammonium.

### III. 8. Identification des espèces issues de la décomposition du complexe *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ en présence d'une base forte.

Le but fixé étant de déterminer les espèces formées lors de la décomposition du complexe, nous avons suivi l'évolution de la réaction entre *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  et une base forte par RMN  $^1\text{H}$  en fonction du temps. Afin de favoriser nos chances d'identifier un

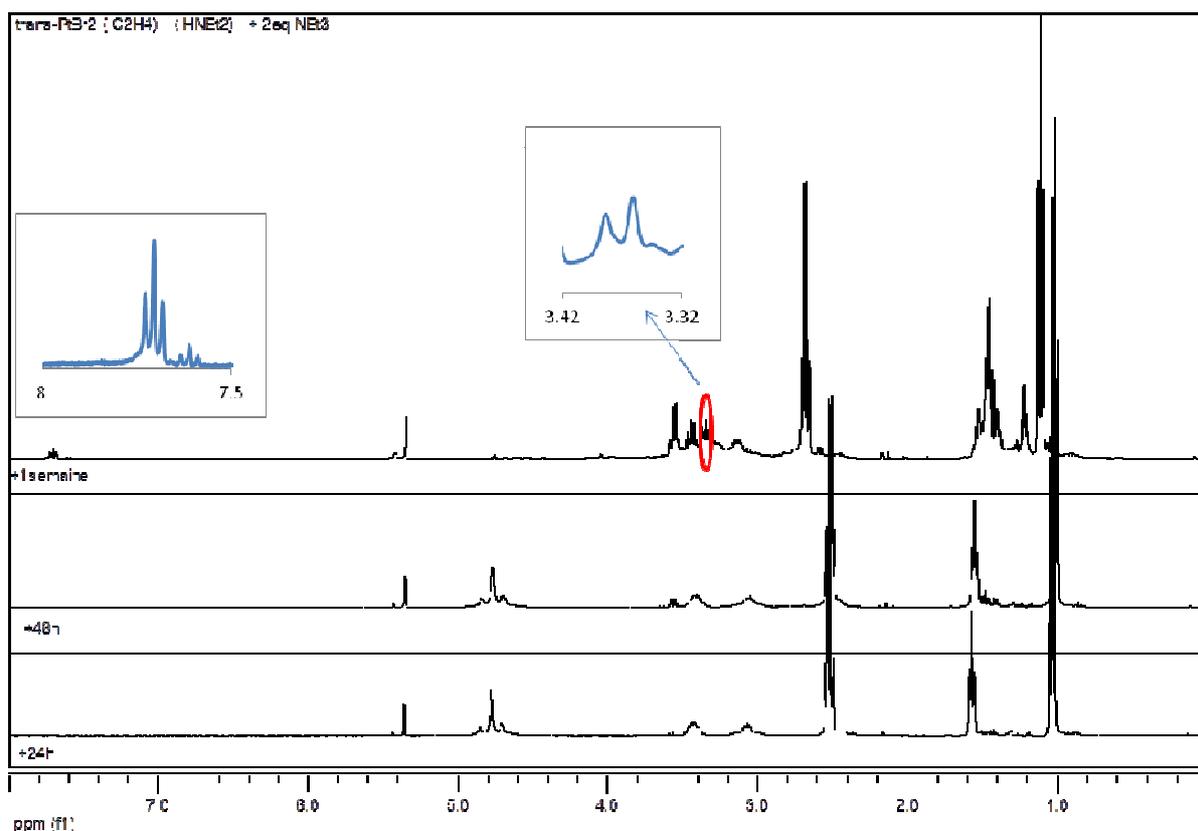
produit, nous avons choisi d'utiliser diverses amines tertiaires,  $\text{NEt}_3$  et quinuclidine, ainsi que le méthanolate de sodium, espérant ainsi voir des pics caractéristiques ressortir des analyses.

Cependant, si la quinuclidine génère l'espèce zwitterionique à basse température, elle est cependant plus nucléophile que la triéthylamine, et est capable de substituer la diéthylamine coordonnée sur le complexe initial même à  $-80^\circ\text{C}$ , sans qu'aucune décomposition ne soit observable au fil du temps. Un précipité jaune apparaît très rapidement, et il n'y a pas d'évidence de la formation de platine métallique. Il est possible qu'il s'agisse du complexe  $[\text{PtBr}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_2]$ , similaire en cela à la réaction avec la pyridine. Nous ne l'avons toutefois pas isolé. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  basse température est présenté en Figure XXI.



**Figure XXI.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du  $\text{trans}-[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)] + 2 \text{ eq}$  de quinuclidine à  $-80^\circ\text{C}$ .

Après la mise en évidence de la formation du zwitterion à basse température entre le complexe  $\text{trans}-[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  et 2 équivalents de  $\text{NEt}_3$ , nous avons laissé le tube sous atmosphère inerte et à température ambiante afin d'en observer l'évolution. Dès 24 h, un précipité noir commence à se déposer dans le fond du tube, et au bout d'une semaine il n'y a plus trace du complexe initial. L'évolution du spectre  $^1\text{H}$  est présenté en Figure XXII.

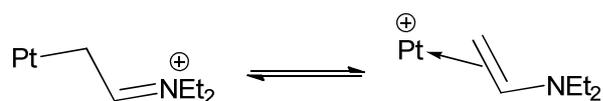


**Figure XXII.** Suivi par RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de la décomposition du *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NHEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] en présence de 2 équivalents de NEt<sub>3</sub>, 24 h, 48 h, 7 jours.

En 48 h, la majeure partie du complexe ne s'est pas encore décomposé. On retrouve les pics du *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NHEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], bien qu'ils se soient élargis comme il a été précisé à la section 3.6. Au bout de sept jours, il n'y a plus aucune trace du réactif de départ en solution, mais parmi la multitude de pics apparus, on ne retrouve aucune résonance pouvant correspondre à un vinylammonium, comme nous avons pu le supposer auparavant, Schéma 15. On ne retrouve également que très peu d'éthylène en solution, dont la résonance devrait se trouver à 5,40 ppm, nous laissant supposer que celui-ci ne doit pas être libéré de manière stœchiométrique sous forme de gaz. Lorsqu'on regarde dans la bibliographie on constate qu'il y a assez peu de références faisant appel à un trialkylvinylammonium. Nous n'avons pas trouvé la description de [CH<sub>2</sub>=CHNEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup> en RMN, mais celle de [CH<sub>2</sub>=CHNMe<sub>2</sub>R]<sup>+</sup> (R = Me, Et) était disponible.<sup>21</sup> Les protons vinyliques de ces derniers sortent entre 5,5 et 7 ppm dans D<sub>2</sub>O. Il n'y a en ce qui nous concerne aucune résonance pouvant correspondre à des protons de ce type dans la zone qui leur est normalement attribuée. Une espèce demeure aisément

identifiable cependant. Il semblerait que l'intégralité de la triéthylamine introduite soit désormais présente sous forme d'ammonium, ce qui est cohérent avec son rôle de base. Le reste des protons aliphatiques reste cependant très difficile à assigner. On ne retrouve plus trace de la diéthylamine en tant que telle, et doit donc se retrouver dans les produits de décomposition.

Une série de résonances nous a intrigués. On constate au fur et à mesure du temps l'apparition à 7,7 ppm d'un triplet, dont l'intégration compte pour un proton, qui se couple avec un doublet à 3,4 ppm, qui lui s'intègre pour deux protons, avec une constante de 9 Hz. Une RMN COSY a permis de confirmer cet état de fait. Ces protons sont très déblindés, et pourraient correspondre à ceux d'un enchaînement iminiumalkyle lié au platine, Pt-CH<sub>2</sub>CH=NEt<sub>2</sub>, ce qui peut être considéré également comme forme isomère d'un ligand énamine (voir Schéma 17), bien que l'observation des résonances sous forme de triplet et doublet soit plus en accord avec la forme iminiumalkyle.<sup>11</sup>



**Schéma 17. Formes isomères de valence d'un ligand énamine et iminiumalkyle.**

La réaction avec le MeONa a également fourni des résultats intéressants. Les alcoolates étant peu solubles dans le dichlorométhane deutéré où nous avons effectué la réaction, nous n'avons évidemment pas pu observer la formation du zwitterion à basse température. Cependant, avec MeONa, tout le complexe est rapidement dégradé, avec une forte formation de MeOH dans le milieu. Au bout de 48 h, on constate déjà la disparition totale du réactif de départ et l'apparition des deux résonances (un triplet à  $\delta$  7,7 et un doublet à  $\delta$  3,4, couplés entre eux comme montré par une expérience RMN COSY) caractéristiques de ce que nous supposons être un ligand iminiumalkyle. Le spectre <sup>1</sup>H de la réaction après 48 h est présenté en Figure XXIII. Il est à noter que les résonances mesurées à  $\delta$  7,7 et 3,4 sont pratiquement identiques en position et constante de couplage à celles observées suite à la réaction avec NEt<sub>3</sub>, Figure XXII.

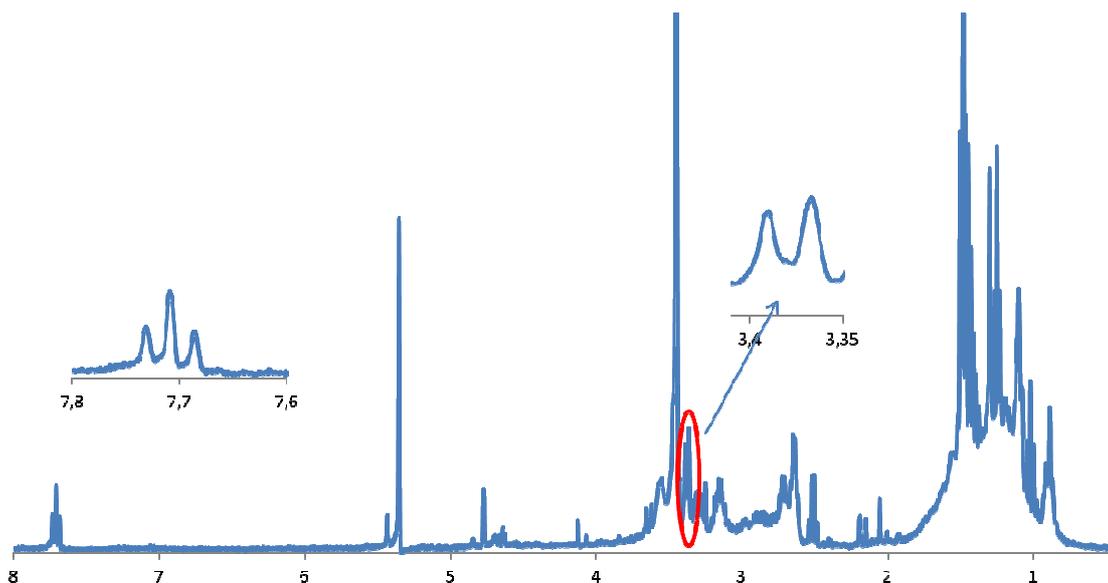


Figure XXIII. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du résultat de la décomposition de *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  en présence de 5 équivalents de MeONa, dans le dichlorométhane après 48 h.

### III. 9. A la recherche de l'iminium.

La formation d'un ligand iminiumalkyle à partir de la réaction d'une amine et d'un sel de platine n'est pas sans précédent dans la bibliographie. Comme déjà évoqué dans la section III.1., des travaux de Natile présentent la formation du complexe *trans*- $[\text{Pt}^-\text{Cl}_2(\text{NHRR}')(\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}^+\text{RR}')]$  à partir du sel de Zeise et de diverses amines secondaires.<sup>11</sup> Le chemin réactionnel supposé est présenté en Schéma 18.<sup>11</sup>

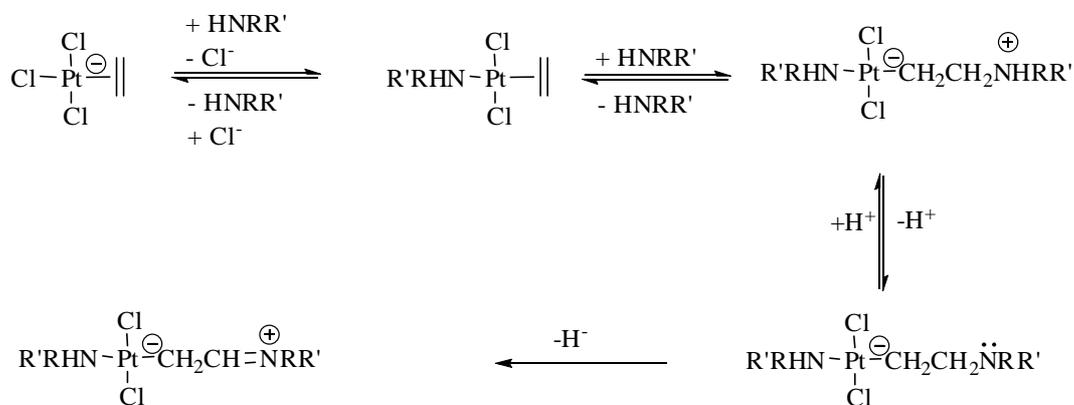
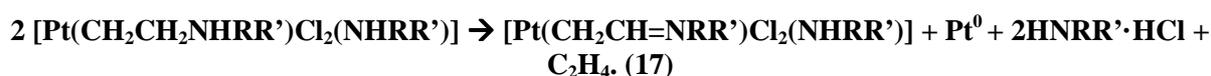
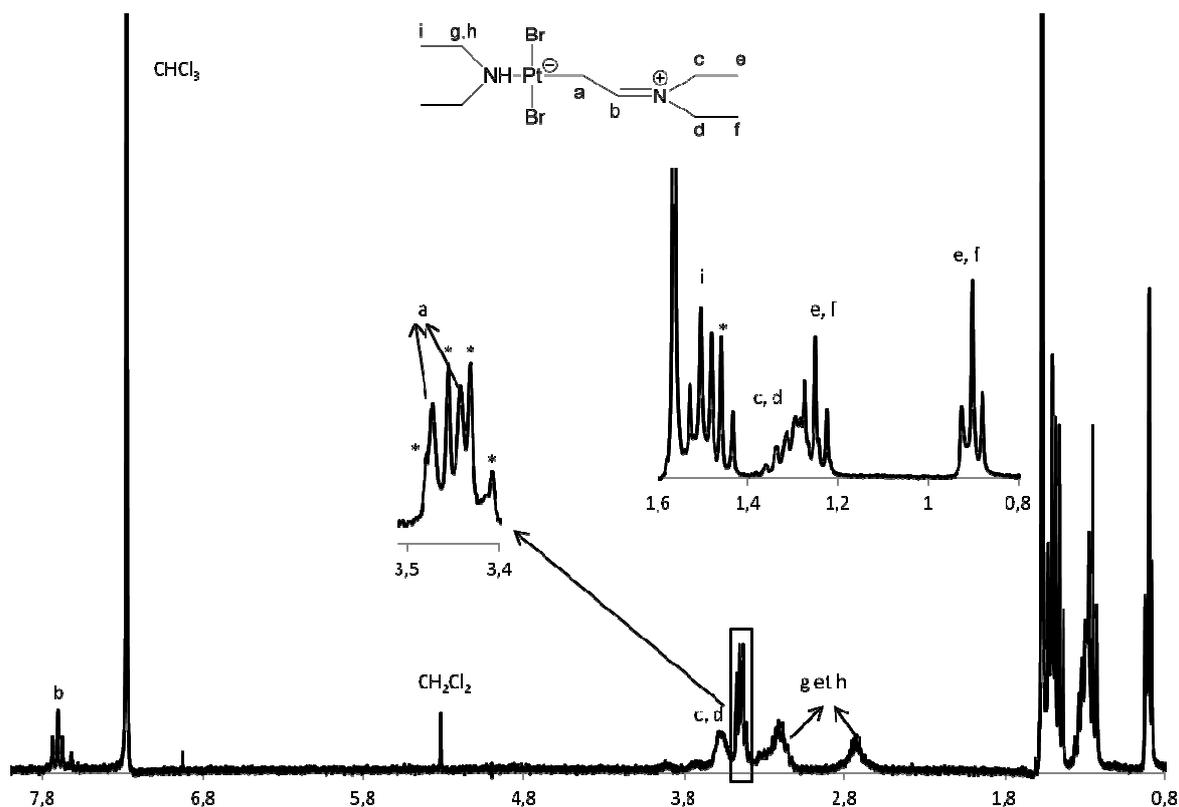


Schéma 18. Formation du complexe *trans*- $[\text{Pt}^-\text{Cl}_2(\text{NHRR}')(\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}^+\text{RR}')]$ .

Le complexe final fut isolé avec diverses amines, dont la diéthylamine. Le départ proposé de l'hydrure lié au platine serait dû à l'intervention d'une seconde molécule de réactif, dont la réduction serait à l'origine de la formation du Pt(0) constatée (équation (20)). Dans cette contribution, les auteurs ne proposent aucune raison pour laquelle le composé intermédiaire aminoalkyle, obtenu suite à la déprotonation du composé zwitterionique, devrait spontanément transférer un hydrure en position  $\beta$  de la chaîne aminoalkyle vers un deuxième complexe de platine.



Toutefois, ce chemin réactionnel ne peut correspondre au nôtre, puisque nous utilisons la triéthylamine, impossible à déprotoner pour former le complexe intermédiaire présenté ici. C'est pourquoi nous avons donc réitéré l'expérience en tube RMN, en mettant en présence notre complexe de départ, *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NHEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], avec un seul équivalent de triéthylamine, dans CDCl<sub>3</sub>. Après avoir été conservée une semaine à température ambiante, la solution a considérablement noircie, et l'analyse RMN <sup>1</sup>H du milieu a révélé la totale disparition du réactif. Après purification suivant le protocole suggéré par Natile en passant notre solution sur colonne de silice et en utilisant le dichlorométhane comme éluant, nous avons pu récupérer un produit assez propre, qui après analyse par spectrométries RMN et de masse, s'est effectivement avéré être le complexe de platine-énamine. Le spectre RMN <sup>1</sup> est présenté en Figure XXIV.



**Figure XXIV. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du complexe platine-énamine. \*impureté non déterminée.**

On retrouve ainsi le fameux triplet, intégrant pour 1 H et une constante de couplage H-H de 9 Hz, nettement visible à 7,7 ppm, correspondant au CH jouxtant l'iminium, fortement déblindé par la présence de la double liaison ainsi que de la charge positive afférant à l'azote, qui se couple avec le doublet à 3,45 ppm, qui lui correspond au  $\text{CH}_2$  lié à l'atome de platine. Les protons c et d de l'iminium sont inéquivalents, la double liaison empêchant la libre rotation de l'azote. Comme pour le complexe initial, les protons méthyléniques g et h de la diéthylamine coordonnée sont diastéréotopiques. Enfin, on retrouve 3 triplets correspondants aux 3  $\text{CH}_3$  restants. Le seul aisément assignable est celui de la diéthylamine coordonnée, i, puisque son intégration est deux fois supérieure à celle des méthyles terminaux de l'iminium, qui sont eux aussi inéquivalents. Ceci a pu être confirmé par une RMN COSY, qui nous a permis d'assigner les dernières résonances, les valeurs trouvées étant très similaires à celles indiquées par Natile dans sa publication mettant en évidence la formation de ce complexe. De

plus, les pics du ligand iminiumalkyle sont encore une fois essentiellement identiques en déplacement chimique et couplage à ceux observés lors de la décomposition du complexe *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(NHEt<sub>2</sub>)] en présence de NEt<sub>3</sub> ou de MeONa.

La mise en évidence de la formation de l'espèce platine-énamine nous a fait remettre en cause, en ce qui nous concerne, le mécanisme suggéré par Natile. La présence nécessaire d'une seconde molécule de HNEt<sub>2</sub> pour obtenir la formation de ce composé nous a amenés à penser que celle-ci devait être issue du complexe sacrificiel donnant lieu au Pt(0). La stoechiométrie conduisant à la formation du produit observé serait donc comme indiqué dans l'équation (21). Le chemin réactionnel que nous proposons dans notre cas est présenté en Schéma 19, et permet de concilier les résultats similaires obtenus tant en utilisant le MeO<sup>-</sup> que NEt<sub>3</sub>, ainsi que potentiellement Et<sub>2</sub>NH expliquant ainsi dans le cas de Natile le départ de H<sup>-</sup>, avec le complexe *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NHEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)].

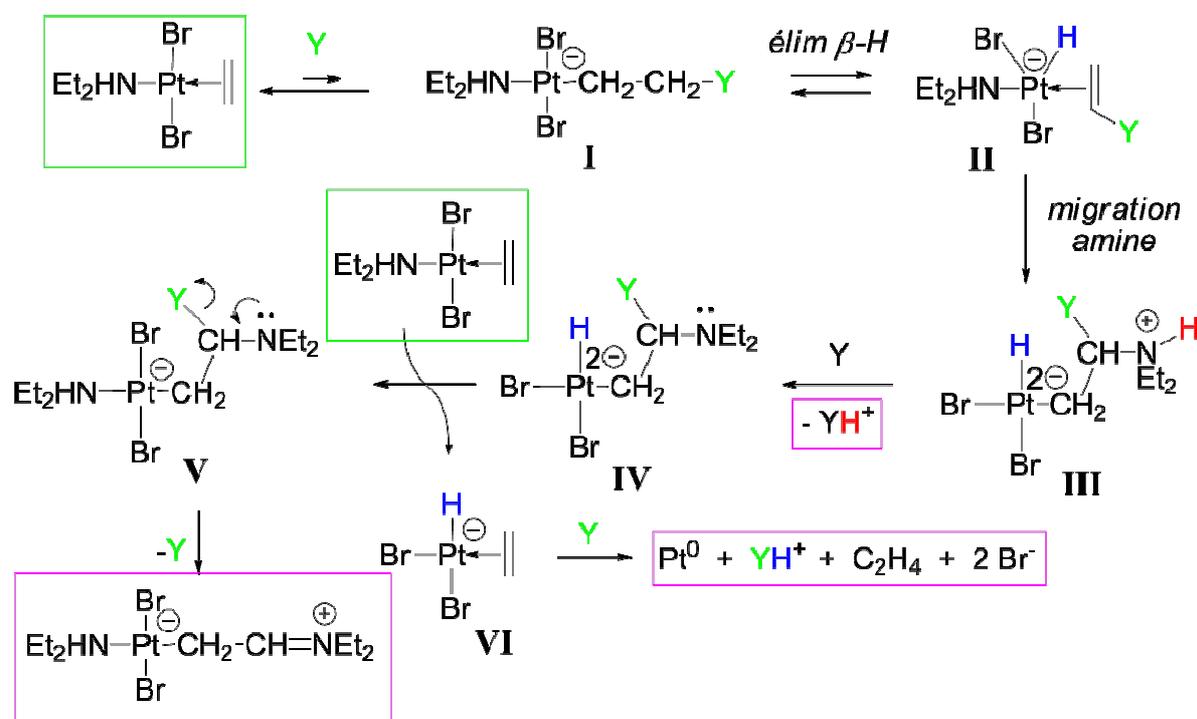
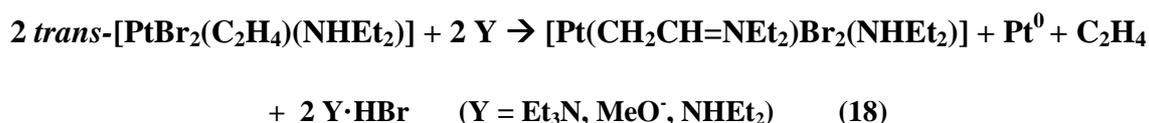


Schéma 19. Hypothèse sur le chemin réactionnel menant à la formation du complexe de platine-énamine. Les réactifs de l'équation (21) sont entourés en vert, les produits en mauve.

La première étape consisterait donc en l'addition nucléophile de la base Y, amine ou MeO<sup>-</sup>, sur l'éthylène coordonné sur le complexe. Un complexe de platine pentacoordiné (**II**) se formerait ensuite par élimination  $\beta$ -H, suivie par une migration intramoléculaire de la diéthylamine présente sur le composé. Cette étape pourrait être favorisée par la nature extrêmement activée de l'oléfine CH<sub>2</sub>=CH-Y coordonnée au platine car l'effet fortement électroattracteur du groupement Y s'ajoute à celui de la coordination au platine. Cette étape conduit à la formation d'une nouvelle fonction ammonium (**III**), mais cette fois tertiaire et donc déprotonable, avec un proton très acide. L'intervention d'une seconde molécule de base viendrait alors arracher ledit proton. L'hydrure porté par Pt présente quant à lui un trop fort caractère hydrurique, siégeant à côté d'un platine chargé deux fois négativement, et ne peut être aussi aisément déprotoné. En revanche, ce fort caractère hydrurique en favoriserait l'attaque par un centre métallique moins riche en électrons. C'est alors qu'interviendrait la seconde molécule de réactif, échangeant sa propre diéthylamine contre H<sup>-</sup>, générant ainsi d'une part le complexe *trans*-[Pt<sup>-</sup>Br<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH=N<sup>+</sup>Et<sub>2</sub>)], qui suite à un réarrangement libérant Y formerait l'espèce iminium finale, d'autre part le complexe [PtBr<sub>2</sub>H(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> (**VI**). Le H<sup>-</sup> porté par ce dernier est plus aisément déprotonable que l'hydrure précédemment mentionné, et l'action d'un second équivalent de base, régénéré suite au réarrangement donnant lieu au platine-énamine, se concrétiserait par la réduction du métal en Pt(0). Ce mécanisme est cohérent avec la stœchiométrie de la réaction, et peut expliquer l'origine de la formation avec pour base une amine tertiaire ou un méthoxy de l'espèce [(Et<sub>2</sub>HN)PtBr<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH=N<sup>+</sup>Et<sub>2</sub>)].

### III. 10. Conclusion.

Nous avons cherché lors de la première partie de cette étude à comprendre l'origine de la décomposition de notre complexe lors de la catalyse. L'ajout d'une base forte en quantité catalytique dans le milieu provoque une formation massive de Pt(0), et une très faible génération des produits de réaction. L'absence de réduction du précurseur catalytique PtBr<sub>2</sub> en présence de l'aniline ou de l'éthylène suggère que le mécanisme de décomposition s'opère via une des espèces formées en cours de catalyse, où les deux réactifs se doivent d'être présents sur le métal. Le complexe zwitterionique [Pt<sup>2-</sup>Br<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>Ph)] est le premier du cycle catalytique à répondre à ces conditions.

Une étude sur l'influence du fluorure sur la réaction a été menée en parallèle suite à la mise en avant par une étude DFT préalable sur son potentiel plus important. La formation importante de Pt(0) ainsi qu'une plus faible réactivité comparativement aux autres halogénures ont pu être reliées à la plus forte basicité de F<sup>-</sup> en milieu peu polaire.

La poursuite de la compréhension du mécanisme menant à la décomposition du catalyseur de platine nous a menés à émettre de nombreuses hypothèses, qui se sont avérées au fil des expériences plus ou moins viables. Ainsi, la déprotonation de l'espèce zwitterionique envisagée au départ a été invalidée par la réaction mettant en jeu la triéthylamine. La réduction du catalyseur en sa présence nous a conduits à supposer la formation d'un vinylammonium, mais celui-ci n'a jamais pu être mis en évidence. Enfin, l'apparition des pics caractéristiques d'un iminiumalkyle et la publication de Natile nous ont amenés à considérer la formation du complexe [(Et<sub>2</sub>HN)PtBr<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH=N<sup>+</sup>Et<sub>2</sub>)], qui a pu être caractérisé par spectrométries RMN et de masse. Cependant, le chemin mécanistique conduisant à sa formation n'est valable que lorsqu'on part de l'espèce *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(HNEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], et nous avons pu constater que la réduction s'effectuait également avec [PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]. D'autres études sont à mettre en œuvre afin d'éclaircir ce qui se passe dans ce cas précis. De plus, des calculs DFT sont en cours d'exécution afin de supporter l'hypothèse visant à expliquer la décomposition indésirable à l'hydroamination.

## Références

1. M. Rodriguez-Zubiri, S. Anguille and J.-J. Brunet, *J. Mol. Cat. A-Chem.*, 2007, **271**, 145-150.
2. H. M. Senn, P. E. Block and A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4098.
3. P. A. Dub and R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13799-13812.
4. M. Green, J. K. K. Sarhan and I. M. Alnajjar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1565-1571.
5. A. Derenzi, B. Diblasio, G. Morelli and A. Vitagliano, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **63**, 233-241.
6. J. K. K. Sarhan, M. Green and I. M. Al-Najjar, *Dalton Trans.*, 1984, 771-777.
7. M. Green, J. K. K. Sarhan and I. M. Alnajjar, *Organometallics*, 1984, **3**, 520-524.
8. R. Pryadun, D. Sukumaran, R. Bogadi and J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12414-12420.
9. G. Lorusso, C. R. Barone, N. G. Di Masi, C. Pacifico, L. Maresca and G. Natile, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2144-2150.
10. J. L. McBee and T. D. Tilley, *Organometallics*, 2010, **29**, 184-192.
11. G. Balacco and G. Natile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3021-3024.

12. J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, 2004, **23**, 1264-1268.
13. P. A. Dub, A. Béthegnies and R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 5167–5172.
14. P. A. Dub, J.-C. Daran, V. A. Levina, N. V. Belkova, E. S. Shubina and R. Poli, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 1174-1183.
15. P. A. Dub, M. Rodriguez-Zubiri, C. Baudequin and R. Poli, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1392-1396.
16. P. A. Dub, A. Béthegnies and R. Poli, *Organometallics*, 2012, **31**, 294–305.
17. D. Landini, A. Maia and A. Rampoldi, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 328-332.
18. M. Benedetti, D. Antonucci, P. S. A. De, G. Ciccarella and F. P. Fanizzi, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **714**, 104-108.
19. M. Benedetti, D. Antonucci, P. S. A. De, C. R. Girelli and F. P. Fanizzi, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **714**, 60-66.
20. P. A. Dub, M. Rodriguez-Zubiri, J.-C. Daran, J.-J. Brunet and R. Poli, *Organometallics*, 2009, **28**.
21. M. Ueyama and K. Tori, *Org. Magn. Res.*, 1972, **4**, 913-918.



**Chapitre IV. Intermède synthétique : une  
nouvelle méthode de synthèse de sels de platine  
 $[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^- \text{Cat}^+$ .**



## IV. 1. Introduction.

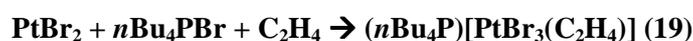
Le complexe éthylènetrichloroplatinate,  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , représente une pierre angulaire en chimie organométallique, étant le premier complexe organométallique d'un métal de transition. Il a été isolé comme sel de potassium hydraté en 1825 par le chimiste danois Zeise<sup>1-3</sup>. Son analogue tribromé,  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , a été introduit par Chojnacki en 1870, et également isolé comme sel de potassium<sup>4</sup>. Jusqu'à récemment, la chimie de ces complexes et d'autres analogues (oléfine)trihalogénoplatinate a été étudiée, en particulier en ce qui concerne les cinétiques d'échange de ligands et les mécanismes<sup>5, 6</sup>, mais uniquement en combinaison avec le potassium ou d'autres métaux alcalins, et principalement dans l'eau ou le méthanol aqueux. Bien que le sel de  $\text{Li}^+$  soit soluble dans le THF<sup>7, 8</sup>, des sels avec des cations organiques plus encombrants devraient s'avérer adaptables à une plus large gamme de solvants organiques, et ainsi permettre le développement de la chimie de coordination des complexes de Zeise, Chojnacki, et autres anions relatifs, et ce dans différents milieux.

Un composé de stœchiométrie  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , caractérisé par spectroscopie infrarouge, est mentionné dans la littérature<sup>9</sup>, mais aucune procédure détaillée de synthèse n'apparaît, d'après ce que nous en savons. Ce n'est que récemment, motivés par l'observation de la remarquable activité de  $\text{PtBr}_2$  en présence de  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$  pour l'hydroamination de l'éthylène<sup>10-12</sup> et de l'hex-1-ène<sup>13</sup> par des dérivés de l'aniline, que les sels de  $[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , où  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , en combinaison avec le cation  $n\text{Bu}_4\text{P}^+$ , ont été isolés par le Dr. Pavel A. Dub dans notre équipe. L'équilibre d'échange de ligands dans le dichlorométhane<sup>14</sup> a donc pu être étudié ce qui, couplé avec des calculs théoriques<sup>15</sup>, a permis l'élucidation du cycle catalytique complet de la réaction d'hydroamination de l'éthylène avec ce système<sup>16, 17</sup>.

La synthèse de  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , où  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , mise à point par le Dr. Dub faisait l'usage d'une métathèse de cations à partir du sel respectivement de Zeise ou de Chojnacki, ce dernier étant obtenu in situ par échange d'halogénures entre  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  et  $\text{KBr}$ . Les produits purs étaient obtenus avec des rendements de 88 et 61 %, <sup>14</sup> respectivement. Bien qu'assez simple, cette synthèse souffre du prix relativement élevé sur le marché du sel de Zeise, ainsi que de l'utilisation d'un large excès de  $\text{KBr}$  afin d'assurer un échange total d'halogénures pour la synthèse de l'analogie tribromo, puisque le sel de Chojnacki n'est guère disponible commercialement.

## IV. 2. Etude préliminaire.

Durant notre récente recherche sur l'addition de l'aniline à l'éthylène catalysée par  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$  présentée dans le chapitre précédent, nous avons été intrigués par la décomposition systématique du catalyseur, avec formation de  $\text{Pt}(0)$ <sup>18, 19</sup>. Les études découlant de la volonté de mettre en avant les raisons de cette décomposition fatale à la catalyse nous ont poussés à effectuer divers tests présentés dans le chapitre précédent, dont l'influence des deux réactifs, aniline et éthylène, indépendamment l'un de l'autre, sur la réduction du système catalytique en  $\text{Pt}(0)$ . Celui évaluant le rôle de  $\text{C}_2\text{H}_4$  seul dans la décomposition s'est effectué en utilisant le toluène comme solvant de substitution à l'aniline, afin de conserver une analogie structurale avec cette dernière. A l'issue du test, mené dans les conditions de la catalyse, nous avons pu constater la dissolution complète du platine et l'obtention d'une solution jaune, que nous avons analysée en RMN afin de vérifier le produit formé. Il s'agissait du complexe  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , mais la catalyse nécessitant l'utilisation de 10 équivalents de sel de phosphonium par platine, il n'a pas été possible de récupérer le complexe de façon propre afin de pouvoir évaluer le rendement de la réaction. Intéressés cependant par la possibilité de synthétiser une série de complexes utiles en ce qui nous concerne en catalyse, de façon plus efficace et moins coûteuse en produit et en temps que ce dont nous étions coutumiers, nous avons décidé de poursuivre un peu plus en avant les tests sur cette manipulation afin d'en évaluer le potentiel. Afin d'éliminer le lourd problème d'élimination du surplus de sel de phosphonium, impliquant des étapes de purifications plus importantes, nous avons donc décidé de lancer les tests en n'utilisant qu'un seul équivalent de  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ , en respectant ainsi la stœchiométrie de la réaction présentée en équation (17).



Ainsi, en reprenant les conditions de réaction ayant permis l'obtention en premier lieu du complexe désiré, une nuit à 150 °C, nous avons pu vérifier la formation du complexe, et ce avec un très bon rendement, 94 %. Encouragés par ce résultat, nous avons décidé de poursuivre l'étude en essayant d'autres cations, ainsi que d'autres halogénures, tout en respectant les conditions originelles afin de voir si cette synthèse pouvait se généraliser, équation (18).



### IV. 3. Extension à de nouveaux complexes.

Nous avons à notre disposition les sels de platine avec X = Cl, Br, I, ainsi que divers sels d'halogénures, phosphonium et ammonium, correspondants. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 15.

**Tableau 15. Récapitulation des résultats obtenus lors de la synthèse des complexes (Cat)[PtX<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)].**

Entrée	X <sup>-</sup>	Cat <sup>+</sup>	Complexe obtenu	Rdt (%)
4.1	Br	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> P	( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> P)[PtBr <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	94
4.2	Br	Ph <sub>4</sub> P	(Ph <sub>4</sub> P)[PtBr <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	82
4.3	Br	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> N	( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)[PtBr <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	31
4.4	Cl	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> P	( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> P)[PtCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	66
4.5	I	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> P	-	-

Conditions : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (25 bars, excès), 150 °C, 10 h. les autres conditions sont détaillées dans la partie expérimentale, car fluctuant d'une expérience à l'autre.

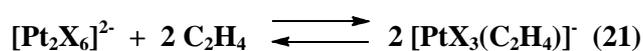
Nous avons donc pu obtenir, en suivant un protocole similaire simplifié au maximum, toute une série de complexes avec des rendements allant de satisfaisant à très bon. Les meilleurs résultats ont été cependant obtenus avec les complexes bromés, principalement avec les sels de phosphonium, entrées 4.1 et 4.2, propres en analyses spectroscopique et analytique. Le rendement très inférieur pour le complexe comportant le cation *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> peut être dû à un temps de réaction insuffisant pour permettre la solubilisation des réactifs, empêchant celle-ci de s'effectuer complètement, et/ou à une décomposition plus élevée en Pt<sup>0</sup>. Le spectre RMN <sup>1</sup>H de la solution a permis de vérifier toutefois que la quasi-intégralité du produit formé avait pu être récupérée lors des étapes de purification. Nous n'avons pas cherché à optimiser cette synthèse, et il doit être possible en changeant de solvant d'adapter celle-ci aux divers complexes désirés.

Comme les complexes obtenus sont connus pour être stables à l'air, nous nous sommes cependant intéressés à la nécessité de travailler en milieu inerte pour leur obtention. Nous avons donc réitéré l'opération sans précautions particulières avec le complexe dont la synthèse est la plus efficace, le (*n*Bu<sub>4</sub>P)[PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]. Dans ces conditions, nous n'avons

toutefois pas obtenu le résultat escompté, n'obtenant que 15 % de rendement en produit propre, le produit principal se présentant sous forme d'une huile rouge non caractérisée.

L'extension de cette procédure au système chlorure n'a été testée que pour le sel de tétra-*n*-butylphosphonium. Le composé  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  a pu être obtenu de façon propre avec 66 % de rendement à partir de  $\text{PtCl}_2$  et  $n\text{Bu}_4\text{P}\text{Cl}$ . Le rendement inférieur obtenu peut éventuellement être attribué à un temps de réaction insuffisant.

Une tentative afin d'obtenir ce genre de complexes avec le système iodure à l'aide de la même méthode, via l'utilisation de  $\text{PtI}_2$  et  $n\text{Bu}_4\text{PI}$ , a abouti à l'issue de la réaction à une solution dont l'analyse RMN  $^1\text{H}$  n'a révélé aucune résonance RMN attribuable à l'éthylène coordiné. L'examen de la bibliographie ne nous a pas permis de mettre à jour l'existence d'un complexe stable de  $[\text{PtI}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ . D'un autre côté, le complexe  $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$  est connu. Il est obtenu suite à une métathèse d'anions entre le  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  et un excès de KI, et a été isolé avec comme sel le  $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ .<sup>20</sup> Il semblerait que les réactions d'addition de ligands sur  $[\text{Pt}_2\text{X}_6]^{2-}$  pour parvenir aux adduits avec un ligand neutre L  $[\text{PtX}_3\text{L}]^-$ , ou avec un ligand anionique Y<sup>-</sup>  $[\text{PtX}_3\text{Y}]^{2-}$ , deviennent de moins en moins favorables pour X = Cl > Br > I. L'espèce  $[\text{PtI}_4]^{2-}$  est décrite comme hautement instable<sup>21, 22</sup>, et ne peut exister en solution qu'en présence d'un fort excès de I<sup>-</sup>,<sup>23</sup> et apparemment aucun sel stable de ce dianion n'a jamais été isolé et caractérisé. Ainsi, l'équilibre présenté dans l'équation (19) est sans doute fortement déplacé vers la gauche pour le système iodure, et le produit plausible issu de la réaction entre  $\text{PtI}_2$  et  $n\text{Bu}_4\text{PI}$  en présence d'éthylène pourrait être le sel  $[n\text{Bu}_4\text{P}]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$ . L'observation en RMN d'un singulet à -3691 ppm, sans qu'aucun couplage ne soit observable ne nous a pas permis d'attribuer l'espèce présente en solution. Bien que la réaction puisse représenter une méthode aisée et simple pour synthétiser ce complexe, nous n'avons pas poursuivi plus loin nos investigations à ce sujet afin de l'isoler et de le caractériser. Il est intéressant de noter que, alors que le complexe  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  est stable,  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  a tendance à perdre l'éthylène. En effet sa synthèse par échange d'anion nécessite une atmosphère d'éthylène protectrice afin d'éviter la formation de  $[\text{Pt}_2\text{Br}_6]^{2-}$ .<sup>24</sup>



Nous nous sommes finalement interrogés suite au succès de l'addition d'éthylène et d'un halogénure à  $\text{PtX}_2$  en présence de divers cations si cette synthèse ne pouvait pas être une méthode simple d'obtention du sel de Chojnacki. Toutefois, la réaction de  $\text{PtBr}_2$  et de  $\text{KBr}$  en utilisant l'eau comme solvant dans les mêmes conditions ( $150^\circ\text{C}$ , 15 h, 25 bars de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ne permet pas au platine de se dissoudre pour réagir. Si l'utilisation de THF, d'acétone ou de toluène à la place de l'eau permet d'obtenir une solution finale colorée, l'analyse RMN du brut de réaction n'a révélé aucune formation de l'anion  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ . Un autre test en vue d'obtenir le complexe  $[\text{PtBr}_2(\text{NBD})]$ , où NBD = norbornadiène, en vue de savoir s'il était possible d'obtenir aisément des complexes type  $[\text{PtX}_2(\text{oléfine})_2]$ , n'a donné aucun résultat positif non plus.

#### **IV. 4. Conclusion.**

C'est à la suite de la simple observation du comportement de  $\text{PtBr}_2$  dans le toluène en présence de  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$  et d'une pression modérée d'éthylène que nous en sommes venus à essayer de développer une méthode simple et la plus générale possible pour la synthèse d'une variété de sels  $(\text{Cat})[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , où  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . Le résultat demeure dans l'ensemble assez positif, bien que la réaction semble n'être vraiment efficace que pour les complexes  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^- \text{L}_4\text{P}^+$ , où  $\text{L} = n\text{Bu}$  et  $\text{Ph}$ . Il est probable que ces synthèses puissent être améliorées par l'utilisation de solvants plus adaptés aux cations voulus. Il est également possible d'envisager appliquer cette stratégie en élargissant la gamme d'alcènes à coordonner au métal. L'extension à la préparation de l'analogue triiodo, jamais observé à ce jour, n'a pas été concluante, pour le moins aux conditions opératoires présentées ici, avec une pression d'éthylène pouvant être considérée comme assez faible.

## Références bibliographiques

1. W. C. Zeise, *Overs. K. Dan. Vidensk. Selsk. Forh.*, 1825-26, 13.
2. W. C. Zeise, *Annalen der Physik und Chemie*, 1831, **97**, 497.
3. D. Seyferth, *Organometallics*, 2001, **20**, 2-6.
4. C. Chojnacki, *Jahresber.*, 1870, 510.
5. S. J. Lokken and D. S. Martin, Jr., *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 562-568.
6. M. Green and M. G. Swanwick, *Dalton Trans.*, 1978, 158-159.
7. L. F. Olsson and A. Olsson, *Acta Chem. Scand.*, 1989, **43**, 938-945.
8. A. Olsson and P. Kofod, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 183-186.
9. J. Mink, I. Papai, M. Gal and P. L. Goggin, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 973-978.
10. J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, 2004, **23**, 1264-1268.
11. M. Rodriguez-Zubiri, S. Anguille and J.-J. Brunet, *J. Mol. Cat. A-Chem.*, 2007, **271**, 145-150.
12. P. A. Dub, M. Rodriguez-Zubiri, C. Baudequin and R. Poli, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1392-1396.
13. J. J. Brunet, N. C. Chu and O. Diallo, *Organometallics*, 2005, **24**, 3104-3110.
14. P. A. Dub, M. Rodriguez-Zubiri, J.-C. Daran, J.-J. Brunet and R. Poli, *Organometallics*, 2009, **28**, 4764-4777.
15. P. A. Dub and R. Poli, *J. Mol. Cat. A-Chem.*, 2010, **324**, 89-96.
16. P. A. Dub and R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13799-13812.
17. P. Dub, A. Bethegnies and R. Poli, *Organometallics*, 2012, **31**, 294-305.
18. P. A. Dub, A. Béthegnies and R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 5167-5172.
19. P. A. Dub, J.-C. Daran, V. A. Levina, N. V. Belkova, E. S. Shubina and R. Poli, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 1174-1183.
20. P. L. Goggin, *Dalton Trans.*, 1974, 1483-1486.
21. B. Corain and A. J. Poe, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1318-1322.
22. J. V. Rund, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 738-740.
23. L. F. Olsson, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1697-1704.
24. F. Pesa, L. Spaulding and M. Orchin, *J. Coord. Chem.*, 1975, **4**, 225-230.

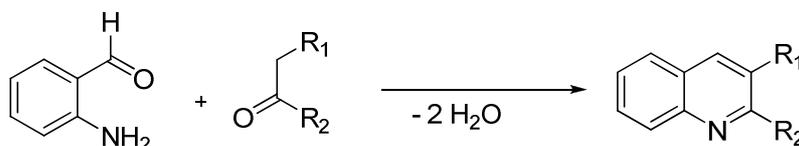
**Chapitre V. Etude sur la synthèse de la  
quinaldine grâce à un catalyseur de platine.**



## V. 1. Introduction.

La synthèse d'hétérocycles comprenant des atomes d'azote, tels la quinoléine et ses dérivés, est le sujet de nombreuses recherches en chimie organique, le squelette quinoléine étant présent dans de nombreux composés doués d'activité biologique. Les applications des dérivés de quinoléine se retrouvent par exemple dans la synthèse de composés antipaludiques, anti-inflammatoires, antibactériens, antihypertenseurs, et d'agents inhibiteurs de la tyrosine kinase<sup>1</sup>. Les polymères à base de quinoléine sont à l'heure actuelle à l'étude pour leur application en tant que matériaux transparents stables à la température dans les domaines de l'électronique, l'optoélectronique, et l'optique non linéaire<sup>1</sup>. Le dérivé le plus simple de la quinoléine est la quinaldine, ou 2-méthylquinoléine, et trouve usage dans les composés antipaludiques et d'autres produits pharmaceutiques, dans les colorants industriels et alimentaires, les indicateurs de pH, et dans la préparation de nombreux autres composés hétérocycliques<sup>2,3</sup>.

Il existe plusieurs méthodes traditionnelles<sup>4</sup> pour la préparation de ces composés, dans lesquelles on retrouve les synthèses de Skraup,<sup>5</sup> de Doebner-von Miller,<sup>6</sup> de Conrad-Limpach,<sup>7</sup> et celle de Pfitzinger,<sup>8</sup> mais qui pâtissent de conditions assez rudes, une faible stéréosélectivité, conjuguées à des synthèses multi-étapes, affectant de fait le rendement<sup>9</sup>. La méthode de Friedländer<sup>10</sup> est généralement considérée comme la synthèse la plus polyvalente, bien que son potentiel soit limité par l'utilisation d'aminobenzaldéhydes, instables<sup>1</sup>. Cette réaction est présentée Schéma 20.



**Schéma 20. Schéma général de la synthèse de Friedländer.**

Plusieurs approches pour obtenir le noyau quinoléine via des méthodes passant par des complexes organométalliques ont été développées. Par exemple des complexes de ruthénium sont capables de catalyser la réaction de l'aniline avec des alcools allyliques<sup>11</sup>, des triallylamines<sup>12</sup>, des chlorures d'allylammonium<sup>12</sup> et même des alkylamines<sup>13</sup>. Les quinoléines substituées sont obtenues par fermeture de cycle par métathèse des α-ω-diènes

dérivés de la 2-isopropénylaniline<sup>14-16</sup>. Il est possible d'utiliser des complexes de Pd, Ni, Rh, ou de Co afin d'obtenir des dérivés types quinoléines<sup>1</sup>. Des méthodes inspirées de celle de Friedländer usant par exemple du CuCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, des première ou seconde générations du catalyseur de Grubb's, Pd/C, ou encore de complexes types [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>], [IrCl<sub>3</sub>] et [IrCl(cod)] permirent la synthèse de ce produit.<sup>1</sup>

En ce qui nous concerne plus directement, la 2-méthylquinoléine, ou quinaldine, est également un sous-produit de la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le système PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> initié par Brunet, supérieur même en rendement au produit de seconde hydroamination, la N,N-diéthylaniline. Il a pu être observé que l'ajout de deux ligands phosphines PR<sub>3</sub>, avec R = Ph, Et, OPh, entraînait soit une disparition de l'activité catalytique pour PPh<sub>3</sub> et PEt<sub>3</sub>, soit avait une influence négligeable en ce qui concerne P(OPh)<sub>3</sub>.<sup>17</sup> Cependant, une publication récente de Wang et Widenhofer met en avant le fait que l'ajout d'un seul équivalent de ligands phosphorés permettait d'aboutir un système toujours actif en catalyse, là où l'utilisation de 2 équivalents s'avérait être un poison pour l'addition de la benzamide sur l'éthylène.<sup>18</sup> L'étude de cette publication a suggéré de vérifier l'influence de l'ajout d'un seul équivalent de ligand phosphoré sur le système PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> lors de l'hydroamination de l'éthylène par l'aniline. Les résultats préliminaires, obtenus dans le cadre de la thèse du Dr. Pavel Dub, sont présentés en Tableau 16.

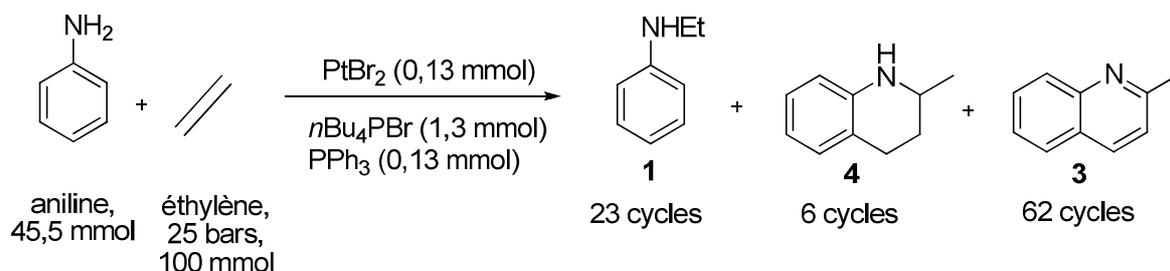
**Tableau 16. Effet de l'ajout de triphénylphosphine sur la catalyse par PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> entre l'aniline et l'éthylène.**

Entrée	Eq PPh <sub>3</sub> /Pt	TON 1	TON 2	TON 3
5.1 <sup>a</sup>	0	80	1	11
5.2 <sup>b,c</sup>	1	23	-	62
5.3 <sup>a</sup>	2	6	#1	13

*Conditions:* PtBr<sub>2</sub> (0,13 mmol, 46,1 mg), *n*-Bu<sub>4</sub>PBr (150 équivalents, par rapport au Pt), aniline (45,5 mmol, 4,1 mL, 350 équivalents, par rapport au Pt), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (25 bar à t<sub>amb</sub>, 770 équivalents par rapport au Pt), 150 °C, 10h. <sup>a</sup> Résultats issus de la référence <sup>17</sup>. <sup>b</sup> 10 équivalents *n*Bu<sub>4</sub>PBr, données issues des travaux de thèse du Dr. Dub.

Cette étude a ainsi révélé la possibilité d'inverser totalement la chimiosélectivité de la réaction initiale avec l'ajout d'un simple équivalent de triphénylphosphine, entrée 5.1 et 5.2, diminuant grandement l'obtention du produit d'hydroamination pour générer majoritairement

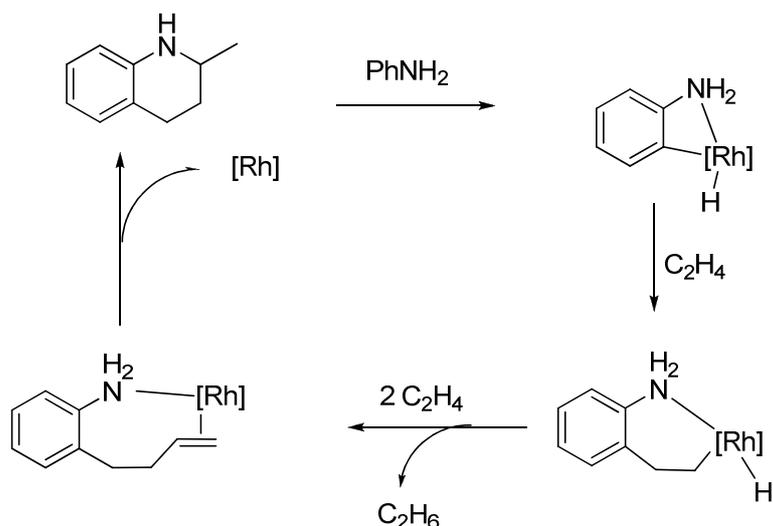
la quinaldine, ainsi que l'obtention en faible quantité de la 1,2,3,4-tétrahydroquinaldine, intermédiaire supposé lors de la formation de la 2-méthylquinoléine. Dès l'ajout d'un second équivalent de phosphine, la réaction se retrouve bloquée, entrée 5.3. Les résultats obtenus lors de sa thèse par le Dr. Dub au sein de notre équipe sont présentés en Schéma 21



**Schéma 21. Influence de l'ajout de  $\text{PPh}_3$  sur la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline, issu des travaux du Dr. Dub.**

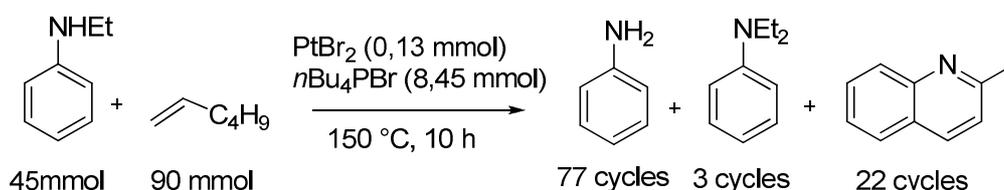
Il est à noter que la formation de quinaldine en tant que sous-produit lors de la réaction d'addition de l'aniline sur l'éthylène avait déjà été mise en évidence par la catalyse au rhodium et au palladium,<sup>1, 19-21</sup> ainsi que par Brunet avec le système  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ , mais en aucun cas la sélectivité rapportée n'était pas en faveur de ce produit. L'ajout de triphénylphosphine dans le milieu catalytique offre également une autre perspective intéressante. La quantité de précipité noir obtenu en fin de réaction est fortement diminuée, voire négligeable, suggérant ainsi que  $\text{PPh}_3$  est capable de stabiliser le complexe et d'éviter sa réduction lors du cycle catalytique. Cependant, un excès de  $\text{PPh}_3$  bloquerait les sites de coordination du platine, empêchant toute réaction.

D'autres constats intéressants furent également établis lors de ces études préliminaires. La réaction permettant d'aboutir à la formation de la quinaldine semble assez complexe, et peu d'études ont été effectuées en vue de l'éclaircir. Deux hypothèses peuvent se trouver dans la littérature. La première a été formulée par Diamond pour le système à base de rhodium pour le couple aniline éthylène,<sup>20, 21</sup> et propose une activation *ortho* C-H du cycle aromatique, suivie par l'insertion et la coordination de l'éthylène. Le cycle catalytique supposé est présenté en Schéma 22.



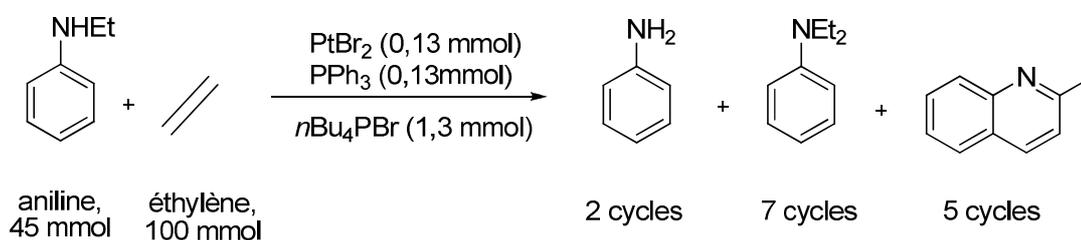
**Schéma 22. Hypothèse de Diamond pour le cycle catalytique responsable de la formation de la quinaldine avec un complexe de rhodium.**

Cette hypothèse a toutefois été mise en doute par Brunet, du moins en ce qui concerne son système, suite à la mise en évidence de la non-insertion de l'oléfine dans le cycle de la quinoléine pour la catalyse au platine. Une analyse quantitative de sa part portant sur la quinaldine obtenue à partir de la *N*-éthylaniline (Schéma 23) a montré également que la quantité d'éthylène pouvant être obtenue à partir des groupements *N*-éthyl du substrat était insuffisante pour justifier la quantité de 2-méthylquinoléine obtenue, bien supérieure à celle obtenue dans les conditions opératoires usant de l'aniline et de l'éthylène directement.<sup>22</sup> Il a suite à ces observations suggéré un nouveau chemin réactionnel assez complexe pour la formation du produit d'hétérocyclisation, où deux molécules de *N*-éthylaniline seraient nécessaires dans la sphère de coordination du métal afin de transférer deux atomes de carbone de l'une à l'autre avec expulsion d'aniline.



**Schéma 23. Réaction entre PhNHEt et l'hex-1-ène, catalysé par  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ , travaux de J. J. Brunet.<sup>22</sup>**

D'autres résultats obtenus plus récemment dans le cadre de la thèse du Dr. Dub, néanmoins, ont permis de trouver une explication plus simple de cette réactivité. Il a été montré que le Pt(0) est un catalyseur de transalkylation. Par exemple, le composé Et<sub>2</sub>NH est transformé en un mélange de Et<sub>3</sub>N et EtNH<sub>2</sub>. En outre, cette réaction semble avoir lieu par un mécanisme d'activation β (déhydroamination) car le composé Et<sub>3</sub>N donne lieu à la formation de Et<sub>2</sub>NH avec dégagement supposé d'éthylène. Par conséquent, le phénomène intervenant dans le Schéma 23 peut maintenant être rationalisé plus simplement en faisant intervenir une réaction de transalkylation catalysée par le Pt(0), couplée à la réaction d'hydroamination, catalysée quant à elle par PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>.<sup>23</sup> La catalyse entre la N-éthylaniline et l'éthylène en présence de PPh<sub>3</sub> n'a donné lieu qu'à une très faible quantité de produit issu de la réaction d'hétérocyclisation, mettant hors jeu PhNH<sub>2</sub> comme intermédiaire pour la formation de **3**, Schéma 24.



**Schéma 24. Réaction entre PhNH<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en présence de PtBr<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>, travaux issus de la thèse du Dr Dub.**

Il est cependant supposé qu'il serait nécessaire d'utiliser 5 équivalents de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> par amine, 2 servant directement dans la formation du squelette du composé, et 3 autres étant consommés et transformés en éthane par la nécessité d'éliminer 6 atomes d'hydrogène, 2 lors de la cyclisation, et 4 autres lors de l'aromatisation du produit final, permettant de passer de la 1,2,3,4-tétrahydroquinoline à la quinoline elle-même. L'augmentation de la pression initiale à 50 bars a permis d'élever un peu les valeurs de TON obtenues à la fin, jusqu'à 89, comparé à 62 avec juste 2 équivalents d'éthylène par amine. Enfin, le système semble toujours actif après dix heures de catalyse, puisque l'ajout d'une nouvelle charge d'aniline et d'éthylène a

permis à la réaction de se poursuivre et d'atteindre un nombre de cycles de 90 en faveur de la quinaldine.

En ce qui nous concerne, nous avons pris en considération au cours de notre étude les différents paramètres permettant potentiellement d'optimiser la formation du composé quinaldine.

## V. 2. Influence du sel, de sa nature et de ses proportions:

Lors des études précédentes, nous avons pu vérifier que la nature et la quantité d'halogénure qu'il fallait apporter au milieu dépendait grandement de la réaction étudiée. Avec le complexe de rhodium, il était préférable d'utiliser  $n\text{Bu}_4\text{PI}$  à hauteur de 65 équivalents, alors qu'avec le système platine, 10 équivalents de  $\text{Br}^-$  donnaient de meilleurs résultats pour le couple aniline/éthylène, mais il fallait de nouveau utiliser  $\text{I}^-$  pour l'hydroamination de l'hexène.<sup>24</sup> Nous avons donc en premier lieu cherché à étudier l'influence de l'halogénure amené par le sel de phosphonium, ainsi que celle de sa quantité dans le milieu. Les résultats sont présentés dans le Tableau 17.

**Tableau 17. Synthèse de la quinaldine par un catalyseur de platine, influence du sel.**

Entrée	Sel (éq)	TON1	TON3	TON4 <sup>a</sup>
5.4	$\text{Bu}_4\text{PBr}$ (10)	12	44	2
5.5	$\text{Bu}_4\text{PBr}$ (65)	9	33	3
5.6	$\text{Bu}_4\text{PBr}$ (150)	8	28	3
5.7	$\text{Bu}_4\text{PCl}$ (10)	13	39	2
5.8	$\text{Bu}_4\text{PCl}$ (65)	4	12	1
5.9	$\text{Bu}_4\text{PI}$ (10)	16	41	4
5.10	$\text{Bu}_4\text{PI}$ (65)	10	23	2
5.11	$\text{Bu}_4\text{PI}$ (150)	4	9	1
5.12	-	18	61	3
5.13 <sup>b</sup>	-	22	66	4

*Conditions:*  $\text{PtBr}_2$  (0,13 mmol, 46,1 mg),  $\text{PPh}_3$  (0,13 mmol, 34,1 mg, 1 équiv. par rapport au Pt), aniline (45,5 mmol, 4,1 mL, 350 équivalents),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (25 bar à  $T_{\text{amb}}$ , 770 équivalents), 150 °C, 10 h. <sup>a</sup>: TON4 : TON (1,2,3,4-tétrahydroquinaldine), voir Schéma 21. <sup>b</sup> : 65 h.

On constate qu'il y a peu de différences suivant l'halogénure utilisé. A proportions équivalentes, les résultats sont très similaires, lorsqu'on compare les résultats obtenus avec 10 équivalents de  $n\text{Bu}_4\text{PX}$ , entrées 5.4, 5.7, et 5.9, le TON correspondant à la formation de quinaldine se situe aux alentours de 50 TON, et ensuite décroît lorsqu'on augmente la proportion de sel dans le milieu. La formation de la N-éthylaniline, produit secondaire ici généré, diminue également lors de l'augmentation de la quantité de sel de phosphonium, mais les rapports entre les deux produits **1** et **3** ne demeurent pas constants, allant ainsi dans le sens de l'hypothèse voulant que ceux-ci ne suivent pas le même chemin catalytique. La comparaison des entrées 5.4 à 5.11 laisse à penser que la présence du sel de phosphonium est dans le cas du système  $\text{PtBr}_2/\text{PPh}_3$  néfaste, et ce quel que soit l'halogénure employé. L'entrée 5.12 montre une catalyse effectuée sans aucun additif, et qui présente les meilleurs résultats de la série, confirmant ainsi l'effet indésirable du  $n\text{Bu}_4\text{PX}$  sur la formation de la quinaldine, contrairement à la réaction d'hydroamination. L'entrée 5.13 diffère de l'entrée 5.12 par le fait que le temps de réaction a été augmenté à 65 h, de façon à savoir si la catalyse était achevée au bout de 10 h ou non. Il s'avère qu'effectivement, dans le cas présent, il ne semble plus y avoir moyen de poursuivre la réaction, malgré la présence encore conséquente d'aniline, la conversion n'étant que de l'ordre de 27% par rapport à l'amine. Si on considère qu'il est nécessaire comme supposé d'utiliser 5 équivalents d'éthylène par quinaldine formée, il est également censé rester dans le milieu près de la moitié de l'éthylène introduit, et celui-ci ne semble donc pas faire défaut à la réaction. Comme il avait pu être constaté précédemment, l'utilisation d'un équivalent de triphénylphosphine semble protéger le catalyseur contre la décomposition fatale au système  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$  lors de la réaction d'hydroamination, puisque seules de faibles traces de  $\text{Pt}(0)$  peuvent être remarquées lors de l'extraction du produit. Cependant, contrairement à ce qui avait pu être suggéré, il semblerait qu'on aboutisse au terme des 10 h à la formation d'une espèce inactive en catalyse. Les études menées pour identifier l'espèce finale obtenue n'ont pas porté leurs fruits.

Il paraît nécessaire de préciser que l'espèce intermédiaire supposée à la formation de la quinaldine, la 1,2,3,4-tétrahydroquinaldine, a toujours été détectée au cours de ces expériences à hauteur de quelques TON. Le produit de seconde hydroamination, la N,N-diéthylaniline, n'a quant à elle jamais été observée pour des TON supérieurs à 1, sans que cela paraisse surprenant puisque ce composé ne se forme déjà qu'en très faible quantité lors de la

réaction en présence d'un excès de sel de phosphonium, et que la présence de la triphénylphosphine minore les rendements des produits issus de cette réaction.

### V. 3. Influence de la nature de l'halogénure du précatalyseur de platine.

L'étude précédente ayant mis en avant l'effet néfaste de l'ajout du sel pour la réaction menant à la formation de la 2-méthylquinoléine, nous nous sommes ensuite intéressés à la nature de l'halogénure porté par le précurseur de platine. Les résultats sont présentés dans le Tableau 18 ci-dessous.

**Tableau 18. Influence de X du PtX<sub>2</sub> sur la synthèse de la quinaldine.**

Entrée	PtX <sub>2</sub>	TON1	TON3	TON4
5.14	PtCl <sub>2</sub>	12	55	1
5.12	PtBr <sub>2</sub>	28	49	4
5.15	PtI <sub>2</sub>	15	58	0

*Conditions:* PtX<sub>2</sub> (0,13 mmol), PPh<sub>3</sub> (0,13 mmol, 34,1 mg, 1 équivalents par rapport au Pt), aniline (45,5 mmol, 4,1 mL, 350 équivalents), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (25 bar à T<sub>amb</sub>, 770 équivalents), 150 °C, 10 h.

Nous avons à notre disposition trois complexes de platine PtX<sub>2</sub>, où X = Cl, Br, I, et avons testé ceux-ci dans les conditions optimales mises en avant précédemment, c'est-à-dire en l'absence de sel de phosphonium. La comparaison des entrées 5.12, 5.14 et 5.15 du tableau laisse à penser que l'halogénure n'a qu'une très faible influence sur la réaction.

Avec la présence de la triphénylphosphine, il est probable que nous obtenions un complexe de type [PtBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)L], L pouvant être l'éthylène ou l'aniline. Le complexe chloré [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] a été obtenu et isolé dans la littérature sous forme *cis*.<sup>25, 26</sup> On retrouve également le complexe analogue bromé, mais porteur d'autres phosphines, telle la triéthylphosphine.<sup>26</sup> La légère variation observée dans les résultats pourrait ainsi être due à la présence de l'halogénure en *trans* de L. La non linéarité dans la suite est sans doute due à une intervention à divers moments dans le cycle catalytique de X<sup>-</sup>.

#### V. 4. Effet de la dilution sur le milieu.

Tout comme pour les études cinétiques précédentes réalisées, nous nous devions d'augmenter le volume du milieu réactionnel introduit dans la cuve de l'autoclave, ceci afin de pouvoir procéder à un nombre suffisant de prélèvements pour la détermination du profil cinétique de la réaction. C'est ainsi que nous avons décidé d'étudier l'influence de la dilution sur cette dernière. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19 suivant.

**Tableau 19. Influence de la dilution et de la nature du solvant.**

Entrée	Solvant	TON1	TON3	TON4
5.12	-	4	4	0
5.16 <sup>a</sup>	15mL H <sub>2</sub> O	6	10	0
5.17	15mL Tol	20	77	2
5.18	5mL Tol	25	83	3
5.19	5mL THF	20	86	3
5.20 <sup>b</sup>	5mL Tol	20	79	2
5.21 <sup>b</sup>	<sup>c</sup>	4	4	0
5.22	5mL NEt <sub>3</sub>	5	5	0

*Conditions:* PtBr<sub>2</sub> (0,13 mmol, 46,1 mg), PPh<sub>3</sub> (0,13 mmol, 34,1 mg, 1 équivalent par rapport au Pt), aniline (45,5 mmol, 4,1 mL, 350 équivalents), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (25bar à T<sub>amb</sub>, 770 équivalents), 150 °C, 10 h. <sup>a</sup> : K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (0,13 mmol), NaBr (19,5 mmol, 150 équivalents). <sup>b</sup> 19 h. <sup>c</sup> 8,2 mL aniline, 700 équivalents.

L'effet de la dilution sur le milieu a eu plusieurs résultats intéressants. Nous avons pu en premier lieu vérifier que, ainsi qu'il avait pu être constaté auparavant dans l'équipe lors des études préliminaires sur le sujet, le système en milieu aqueux basé sur l'utilisation du K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] et de NaBr était totalement inactif pour cette réaction, entrée 5.16. Le produit d'hydroamination est lui-même quasiment absent à l'issue de la catalyse. L'introduction de PPh<sub>3</sub> semble donc complètement bloquer la catalyse dans ces conditions. Il est possible que l'excès d'halogénures introduit afin de former le complexe [PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup>, qui est l'espèce dormante de la réaction d'hydroamination, gêne pour la réaction de formation de la quinaldine, puisqu'il a été vu au paragraphe précédent qu'un grand excès de sel tendait à faire diminuer la réactivité. L'ajout de PPh<sub>3</sub> quant à lui est néfaste à la réaction d'hydroamination.

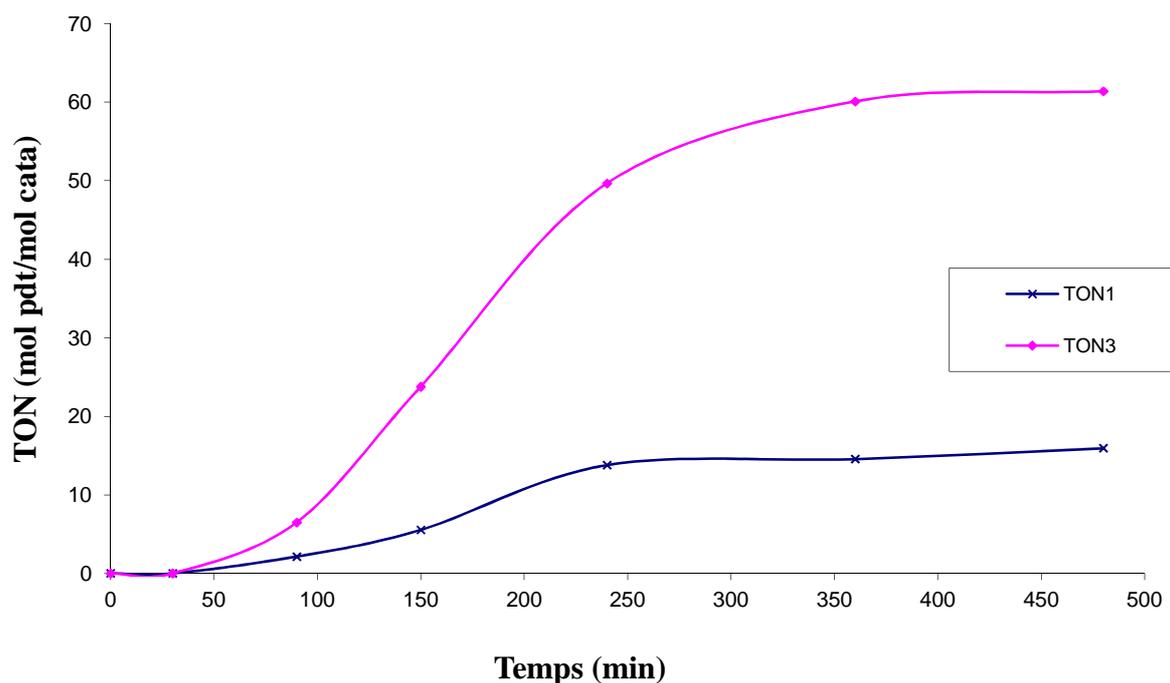
Ainsi la combinaison des deux aboutit à un système inefficace tant pour l'une que pour l'autre.

Par contre, en reprenant le système défini précédemment,  $\text{PtBr}_2/\text{PPh}_3$ , et en ajoutant un solvant peu polaire et faiblement coordonnant, tel le toluène ou le THF, entrées 5.17 et 5.18, on constate une amélioration du nombre de cycles réalisés, pour atteindre le maximum constaté avec une moyenne de 96 pour la formation de la quinaldine, tout en conservant la N-éthylaniline comme produit minoritaire. Cet effet un peu surprenant d'une dilution non négligeable sur le milieu n'a pu être clairement défini. Il est possible que le solvant aide à la solubilisation du  $\text{PtBr}_2$ , qui se présente en réalité sous forme de clusters hexamériques ou sous forme polymérique. Lorsqu'il est en suspension dans un milieu coordonnant, le solvant est alors capable de rompre les liaisons entre les « monomères » de platine, et de les faire passer en solution sous forme de  $[\text{PtBr}_2(\text{Solv})_2]$ . Une seconde possibilité prend en considération le constat effectué précédemment révélant que le système était bloqué à la fin des 10 h de réaction, tout comme dans le cas présent. La réaction réalisée sur un temps plus long, 19 h, entrée 5.20, présente une réactivité à peine supérieure, alors qu'il demeure suffisamment de réactifs pour qu'elle se poursuive. Il y a donc toujours une désactivation du catalyseur au cours du processus menant à la formation de **3**. Comme le complexe est récupéré à la fin sous forme d'un précipité orange indéterminé, et non en tant que platine métallique lui-même comme pour la réaction d'hydroamination, il est possible de supposer que c'est une des espèces issues de la catalyse, même en très faible quantité, qui parvient à inhiber l'action du catalyseur. Nous serions alors en présence de deux réactions de cinétiques différentes, et la dilution serait légèrement plus néfaste à la réaction secondaire menant à l'espèce inerte qu'à la formation de l'espèce active. Par contre, force nous est de constater qu'une trop forte dilution, entrée 5.17, fait chuter l'activité. Afin de vérifier la seconde hypothèse, nous avons alors repris l'aniline comme seul solvant de réaction, mais en doublant ses proportions, entrée 5.21. L'utilisation de notre réactif comme solvant devrait permettre de diminuer la concentration des produits générés dans le milieu, qui pourraient être à l'origine de la désactivation du catalyseur, sans pour autant affecter la concentration en réactif. L'entrée 5.21 qui présente le résultat de cette tentative effectuée sur 19 h nous montre qu'il n'en est pas ainsi, les TON obtenus étant équivalents à ceux des entrées 5.18 et 5.19. Nous avons également pu vérifier ici l'effet de l'ajout d'une base, la triéthylamine, entrée 5.22, qui inhibe toute réaction une fois de plus.

L'effet du solvant, assez faible en soi, permet d'améliorer légèrement le rendement de la réaction. L'origine de cet effet n'a cependant pas pu être clairement définie. Il n'empêche toutefois pas la désactivation du système catalytique à l'issue de la réaction.

## V. 5. Etudes cinétiques.

L'examen de l'influence de l'ajout d'un solvant nous a permis de conclure sur la possibilité effective de réaliser une étude cinétique viable en diluant légèrement notre milieu dans le toluène. Nous nous sommes donc positionnés dans les meilleures conditions possibles, sans sel de phosphonium et en présence de 5 mL de toluène afin de réaliser cette étude. Le résultat est présenté en Figure XXV.



**Figure XXV. Suivi cinétique de la réaction de la formation de la quinaldine par le système  $\text{PtBr}_2/\text{PPh}_3$ .**

*Conditions:*  $\text{PtBr}_2$  (0,13 mmol, 46,1 mg),  $\text{PPh}_3$  (1 équivalent par rapport au Pt), aniline (45,5 mmol, 4,1mL, 350 équivalents),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (25 bar à  $T_{\text{amb}}$ , 770 équivalent), 5 mL toluène, 150 °C, 10 h.

La cinétique présente clairement un temps d'induction, supérieur à 15 min. Au bout de six heures, la réaction semble achevée, et il n'y a plus de formation de quinaldine. Le produit d'hydroamination quant à lui ne progresse plus au-delà des 4 h de réaction, confirmant une fois de plus l'hypothèse que les deux réactions ne suivent pas le même mécanisme. La formation de **3** se poursuivant après l'arrêt de la production de **1**, sans que la concentration dans le milieu de la N-éthylaniline ne soit affectée suggère une fois de plus que **1** n'est pas un intermédiaire nécessaire à la formation de la quinaldine. Ce sont deux réactions en compétition, nécessitant toutes deux un temps d'induction. La présence de la triphénylphosphine est néfaste dès le départ à la réaction d'hydroamination, car la quantité de **1** produite est en tout temps inférieure à celle de **3**. De plus, lors de notre étude effectuée sur la réaction d'hydroamination, le temps d'induction du système PtBr<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> était inférieur aux 15 minutes observées ici, le nombre de cycles effectués étant déjà de 11. Ceci est sans aucun doute dû à l'absence de l'anion Br<sup>-</sup>, nécessaire à la formation de l'intermédiaire [PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup>, combinée à la présence de la triphénylphosphine.

## V. 6. Influence de la quantité de triphénylphosphine.

Nous avons cherché par la suite à déterminer la quantité de triphénylphosphine la plus à même de favoriser la formation de la quinaldine, sachant d'après les études menées précédemment qu'elle devait se situer entre 0 et 2 équivalents, exclus. Les résultats sont présentés dans le Tableau 20.

**Tableau 20. Influence de la quantité de PPh<sub>3</sub> sur la synthèse de la quinaldine.**

Entrée	éq PPh <sub>3</sub> /Pt	TON1	TON3	TON4
5.0 <sup>a</sup>	0	17	66	2
5.23	0,5	20	77	2
5.18	1	36	69	3
5.24	1,5	27	39	3
5.25	2	17	66	2

*Conditions:* PtBr<sub>2</sub> (0,13 mmol, 46,1 mg), aniline (45,5 mmol, 4,1 mL, 350 équivalents), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (25 bar à T<sub>amb</sub>, 770 équivalents), 5 mL toluène (dist., dégazé), 150 °C, 10 h. <sup>a</sup> 0,13 mmol PtBr<sub>2</sub>, 10 mL aniline, résultats issus de la référence.<sup>17, 24</sup>

L'influence de la quantité de triphénylphosphine est éloquente sur la formation de la quinaldine. Une faible proportion suffit à changer la sélectivité. De 0,5 à 1,5 équivalents par platine, entrées 5.23, 5.18, 5.24, l'accroissement de la quantité de **3** obtenue est flagrante, bien que le maximum soit obtenu comme considéré précédemment pour 1 équivalent. A partir de 2 PPh<sub>3</sub> par platine, la réactivité chute dramatiquement, de moitié pour **3**. La formation de N-éthylaniline quant à elle semble moins affectée par l'augmentation de la quantité de ligand dans le milieu. Elle paraît même en profiter, accroissant son nombre de turnovers à 39 lors de l'augmentation de 1 à 1,5 équivalents de triphénylphosphine.

La liaison Pt-P est une liaison assez forte. L'introduction de deux équivalents de triphénylphosphine, pouvant favoriser la formation de [PtBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], a tendance à bloquer les sites de coordination du platine, limitant par là même sa possibilité pour réagir et le rendant inapte à poursuivre le cycle catalytique. C'est également suite à l'attachement d'un meilleur ligand au centre métallique que le phénomène de décomposition observé lors de la réaction d'hydroamination ne peut se faire.

## V. 7. Effet de la nature de la phosphine:

Dans la continuité de ce qui avait pu être réalisé auparavant, nous avons tenu à vérifier l'importance de la nature de la phosphine, et donc l'influence des groupements qui lui étaient rattachés. Cette étude ayant été réalisée avant d'avoir observé l'effet positif de la dilution du milieu, les catalyses ont été effectuées sans l'ajout de toluène. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21.

**Tableau 21. Influence de la nature de la phosphine sur la synthèse de la quinaldine.**

Entrée	Phosphine	TON1	TON3	TON4
5.26	PMe <sub>3</sub>	10±3	12±0	1±0
5.27	PMe <sub>2</sub> Ph	26±6	5±1	<1
5.28	PMePh <sub>2</sub>	16±1	44±6	4±1
5.12	PPh <sub>3</sub>	24	0	77

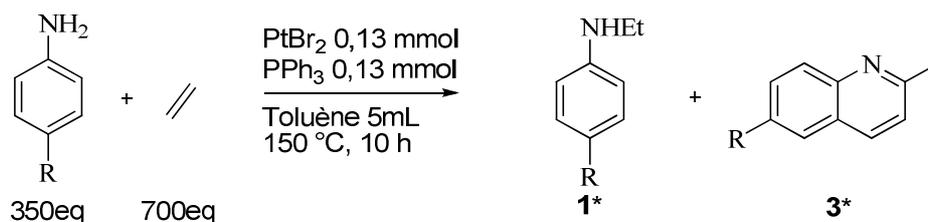
*Conditions:* PtBr<sub>2</sub> (0,13 mmol, 46,1 mg), phosphine (1 équivalent), aniline (45,5 mmol, 4,1 mL, 350 équivalents), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (25 bar à T<sub>amb</sub>, 770 équivalents), 150 °C, 10 h.

L'incertitude assez importante obtenue pour les résultats de cette étude est due à la difficulté d'introduire au sein de la cuve de l'autoclave une petite quantité de phosphine, assez volatile, sous flux d'argon, de façon reproductible. La tendance qui se dégage d'une vue d'ensemble de ces résultats implique la nécessité d'avoir des groupements aromatiques portés par le phosphore, la meilleure activité étant obtenue avec la triphénylphosphine, entrée 5.12. L'utilisation de la triméthyl- et de la diméthylphénylphosphine, entrée 5.26 et 5.27 n'a donné lieu qu'à une faible production du composé quinaldine. Il est cependant difficile de rationaliser les résultats obtenus à l'intérieur des différentes colonnes, les TON de **1** et de **3** constatés ne semblant pas suivre la quantité de groupements phényles introduits, notamment en ce qui concerne  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , pour laquelle la quantité de N-éthylaniline formée est la plus élevée, et celle de quinaldine la plus faible. La raison de la présence de cet artefact peut être due simplement à un problème expérimental, ces phosphines étant très sensibles à l'air et ayant pu se dégrader avec le temps, ou à un phénomène plus complexe. Il est possible que le manque de réactivité observé avec les alkylphosphines soit dû à un problème de basicité du ligand,  $\text{PMe}_3$  étant très basique, avec les conséquences déjà révélées dans les chapitres précédents.

La seule conclusion qui s'impose suite à cette impossibilité de déterminer une cohérence dans les résultats semble être la nécessité indéniable d'utiliser une phosphine porteuse de groupements aryles afin de parvenir à une réactivité convenable.

## **V. 8. Influence du groupement en *para* de la fonction amine.**

Nous nous sommes intéressés par la suite à l'influence d'un groupement, qu'il soit attracteur ou donneur, en position 4 de l'aniline, afin de savoir s'il était possible de favoriser par ce biais la formation de dérivés de la quinoléine. Le schéma général de la réaction attendue est présenté en Schéma 25.



**Schéma 25.** Schéma général de la réaction entre les anilines substituées en *para* et l'éthylène, catalysée par  $\text{PtBr}_2/\text{PPh}_3$ .

Nous avons à notre disposition divers dérivés de l'aniline, avec comme groupements R= OMe,  $\text{NEt}_2$ , Cl, *n*Bu,  $\text{NO}_2$ . Nous avons procédé à la réaction d'après les meilleures conditions obtenues précédemment. Il est à noter toutefois que nombre de ces amines sont solides à température ambiante, mais possèdent une température de fusion inférieure à celle de la réaction. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

**Tableau 22.** Influence du groupement R en *para* de la fonction amine de l'aniline.

Entrée	R	pKa	TON 1* <sup>a</sup>	TON 3* <sup>a</sup>
5.18	H	4,61	22	94
5.29	$\text{NO}_2$	0,98; 1,11	22	<1
5.30	Cl	3,81	35	85
5.32 <sup>b</sup>	<i>n</i> Bu	4,91	34	81
5.31	$\text{CH}_3\text{O}$	5,29	39	66
5.33	$\text{NEt}_2$	8,21	9	14

*Conditions:*  $\text{PtBr}_2$  (0,13 mmol, 46,1 mg), amine (45,5 mmol, 350 équivalents),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (25 bar à  $T_{\text{amb}}$ , 770 équivalents), 5 mL toluène (dist., dégazé), 150 °C, 10 h. <sup>a</sup> valeurs estimées. <sup>b</sup> sans toluène.

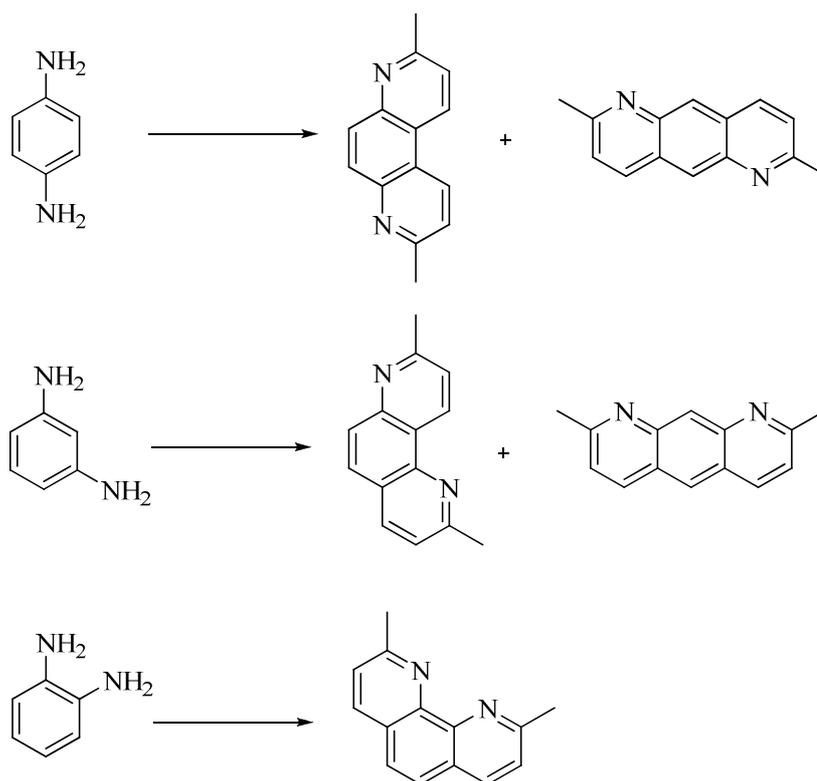
Les valeurs de TON présentées dans ce tableau sont estimées à partir des résultats obtenus en GC, sans qu'aucune abaque n'ait été réalisée. Elles présentent donc une certaine incertitude, limitant la comparaison entre celles-ci, mais permettant toutefois de définir la tendance générale.

Ainsi, au regard des résultats estimés, on constate une importance non négligeable du groupement en *para* de la fonction amine, sans qu'il n'y ait pour autant une corrélation entre

la valeur de pKa de l'anilinium correspondant à l'amine, et les valeurs de TON observées. Contrairement à ce qui a pu être constaté avec la réaction d'hydroamination, le fait que l'amine soit moins basique ne permet pas d'accroître le nombre de cycles de produits formés, comme le montre l'entrée 5.29 provenant de la catalyse avec la 4-nitroaniline, puisque le dérivé de la quinaldine n'a pu qu'être détecté. Dans une zone de pKa proche de l'aniline, allant de 3,81 pour la 4-chloroaniline à 4,91 pour la 4-(*n*butyl)aniline, les résultats sont au demeurant assez proches de ce que nous avons pu obtenir avec PhNH<sub>2</sub>. Au-delà, la réactivité de la réaction semble de nouveau chuter fortement, tant pour le produit d'hydroamination, ce qui demeure cohérent avec le constat général effectué dans les études précédentes, que pour le produit d'hétérocyclisation. Il demeure une fois de plus assez difficile de conclure sur ces résultats, et il paraît impossible de mettre en avant l'effet seul de la basicité de l'amine sur cette réaction.

## V. 9. Etude avec les phénylènediamines.

Nous souhaitons également voir s'il était possible d'obtenir des dérivés un peu plus complexes de type phénanthroline et pyridinoquinoléine en partant de phénylènediamines, suite à une double réaction d'hétérocyclisation. Les produits escomptés sont présentés en Schéma 26.



**Schéma 26. Produits espérés à l'issue de la réaction entre les diaminophénylènes et l'éthylène, catalysée par  $\text{PtBr}_2/\text{PPh}_3$ .**

Nous avons rencontré de nombreux problèmes avec les réactions correspondantes. Les réactifs, solides à température ambiante, sont très faiblement solubles dans les solvants que nous avons utilisés, toluène et THF, et s'ils sont sensés avoir un point de fusion suffisamment bas pour pouvoir se présenter à l'état liquide en cours de réaction, ils demeurent très difficiles à extraire afin de les séparer du complexe métallique présent dans le milieu, et de les analyser en GC. Cependant, nous n'avons constaté qu'une très faible perte de pression au terme de la catalyse, et les analyses des diverses phases réalisées, que ce soit par chromatographie ou par RMN n'ont jamais pu mettre en évidence la quelconque formation des composés espérés. Si certes, en RMN, certains pics pouvaient correspondre à la formation d'un composé type quinoléine, leur faible intensité et la multitude de sous produits possibles à l'issue de la réaction nous ont poussés à abandonner cette idée. Il eût été peut être plus judicieux de commencer par des quinoléines substituées par des groupements amino, afin de parvenir potentiellement aux mêmes produits, en évitant les nombreuses réactions secondaires pouvant se produire, type hydroamination des deux fonctions amines.

## V. 10. Conclusion.

Nous avons pu au cours de cette étude déterminer certains paramètres permettant d'optimiser les conditions opératoires en vue d'obtenir le composé 2-méthylquinoléine, via un précurseur de  $\text{PtBr}_2$  en présence de triphénylphosphine. Nous avons en premier lieu éliminé du milieu le sel de phosphonium  $n\text{Bu}_4\text{PX}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , après avoir constaté son influence négative sur la réaction, et avons déterminé la quantité optimale de triphénylphosphine nécessaire à la catalyse, c'est-à-dire un seul équivalent. De même, après avoir fait varier la nature de  $\text{PR}_3$ , nous avons pu vérifier que les meilleurs résultats étaient obtenus lorsque R était un groupement aromatique. La dilution du milieu par des solvants faiblement coordinants a permis d'augmenter également le nombre de TON de produit quinaldine, bien que la raison ne soit pas totalement expliquée. L'étude de l'influence d'un groupement en *para* de la fonction amine de l'aniline n'a pas porté ses fruits, l'efficacité de la réaction ne semblant pas dépendre comme pour l'hydroamination de la basicité de l'amine. Si nous avons pu donc améliorer les résultats préliminaires observés lors des études antérieures, il demeure un certain nombre de question, et l'inactivité du catalyseur, sans que le platine ne soit réduit en fin de réaction n'est pas la moindre.

## Références

1. M. H. Vander, D. V. P. Van, V. D. De and F. Verpoort, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 1625-1631.
2. E. A. Brown, J. E. Franklin, E. Pratt and E. G. Trams, *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 1972, **42**, 223-231.
3. K. C. Masee, M. B. Rust, R. W. Hardy and R. R. Stickney, *Aquaculture*, 1995, **134**, 351-359.
4. F. W. Bergstrom, 1944, **35**, 77-277.
5. Z. H. Skraup, *Ber.*, 1880, **13**, 2086.
6. O. Doebner and W. v. B. Miller, 17, 1712., *Ber.*, 1884, **17**, 1712.
7. M. Conrad and L. Limpach, *Ber.*, 1887, **20**, 944.
8. W. Pfitzinger, *J. Prakt. Chem.*, 1886, **33**, p. 100.
9. T. L. Gilchrist, *Heterocyclic chemistry*, Pitman, 1985.
10. P. Friedländer, *Ber.*, 1882, **15**, 2572.
11. Y. Watanabe, Y. Tsuji and Y. Ohsugi, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 2667-2670.
12. C. S. Cho, J. S. Kim, B. H. Oh, T. J. Kim, S. C. Shim and N. S. Yoon, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 7747-7750.

13. C. S. Cho, B. H. Oh, J. S. Kim, T.-J. Kim and S. C. Shim, *Chem. Commun.*, 2000, 1885-1886.
14. M. Arisawa, Y. Terada, C. Theeraladanon, K. Takahashi, M. Nakagawa and A. Nishida, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5398-5406.
15. C. Theeraladanon, M. Arisawa, A. Nishida and M. Nakagawa, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 3017-3035.
16. M. Arisawa, C. Theeraladanon, A. Nishida and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 8029-8033.
17. J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob and E. Mothes, *Organometallics*, 2004, **23**, 1264.
18. X. Wang and R. A. Widenhoefer, *Organometallics*, 2004, **23**, 1649-1651.
19. C. Baudequin, J.-J. Brunet and M. Rodriguez-Zubiri, *Organometallics*, 2007, **26**, 5264-5266.
20. S. E. Diamond, F. Mares and A. Szalkiewicz, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 1979, **3**, 345.
21. S. E. Diamond, A. Szalkiewicz and F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 490.
22. S. Anguille, J.-J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo, C. Pages and S. Vincendeau, *Organometallics*, 2006, **25**.
23. P. A. Dub, A. Béthegnies and R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 5167-5172.
24. J.-J. Brunet, N.-C. Chu and M. Rodriguez-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4711-4722.
25. R. Pryadun, D. Sukumaran, R. Bogadi and J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12414-12420.
26. J. Ashley-Smith, I. Douek, B. F. G. Johnson and J. Lewis, *Dalton Trans.*, 1972, 1776-1780.



## **Conclusion sur la partie B : catalyse au platine**



## Origine et mécanisme de la décomposition du catalyseur.

Au cours de ces travaux, il a pu être confirmé le rôle prédominant d'une base (chap 3) sur la décomposition du catalyseur lors de la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline avec le système de Brunet,  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ . Nous avons pu au passage infirmer l'hypothèse que le fluorure pouvait avoir un effet promoteur sur la catalyse, et l'expliquer par son caractère basique fortement amplifié dans les solvants peu polaires. Après avoir mis hors de cause le rôle des réactifs sur le précurseur  $\text{PtBr}_2$ , nous en avons déduit, ainsi que fortement présumé au préalable, que la base devait intervenir sur une des espèces formées en cours de catalyse, la plus susceptible d'être victime de son attaque étant le zwitterion formé. Après avoir éliminé la possibilité que celui-ci soit déprotoné directement en faisant usage d'une amine tertiaire non susceptible de perdre son proton dans l'opération et avoir constaté que la dégradation du complexe avait toujours lieu, nous avons cherché d'autres hypothèses permettant d'expliquer l'origine de la réduction de notre complexe de platine. L'étude de la bibliographie et une analyse intensive de l'évolution de la réaction menant à la formation de  $\text{Pt}(0)$  nous a permis de supposer, avec un certain nombre de preuves à l'appui, que la décomposition devait se faire via la formation d'un complexe platine-iminiumalkyle, qui nécessiterait l'intervention d'une deuxième molécule de platine, qui serait alors réduite, et serait à l'origine du  $\text{Pt}(0)$  généré. Si l'on applique ce mécanisme à la décomposition observée dans le milieu catalytique, c'est-à-dire quand la base utilisée est l'aniline, on peut supposer la formation en quantités équimolaires de  $\text{Pt}(0)$  et du complexe  $[\text{PtBr}_2(\text{PhNH}_2)-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{NHPH})]$ . Cependant, le mécanisme supposé ne fonctionne que lors de l'utilisation de bases fortes déprotonables (e.g. amines primaires comme l'aniline ou secondaires comme la diéthylamine), et n'explique pas la formation de  $\text{Pt}(0)$  lors de la même réaction mettant en œuvre le complexe anionique  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  en présence de la base tertiaire triéthylamine.

## Synthèse de la quinaldine.

Le second sujet de cette deuxième partie concernait l'optimisation des conditions catalytiques permettant d'aboutir au composé quinaldine à partir de l'aniline et de l'éthylène, via le précurseur de  $\text{PtBr}_2$  en présence de triphénylphosphine. S'il a pu être possible

d'améliorer le nombre de cycles catalytiques visant à former le produit désiré, en éliminant l'élément perturbateur qu'était le sel de phosphonium ou encore en diluant le milieu, de nombreuses questions restent en suspens. L'étude de l'influence de la basicité de l'amine n'a pas permis d'aboutir à une conclusion satisfaisante, et les lacunes concernant le mécanisme de la réaction restent très problématiques. De plus, l'aboutissement à l'issue de la catalyse à un système inactif soulève de nouvelles interrogations.

## **Conclusion générale**



Nous avons pu au cours de ces travaux aborder le sujet de l'hydroamination par le biais de deux systèmes catalytiques assez différents, avec leurs avantages et leurs inconvénients propres.

La première étude portait sur l'optimisation d'un système fondé sur un précurseur de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  couplé à deux équivalents de triphénylphosphine et un co-catalyseur, le  $n\text{Bu}_4\text{PI}$ . L'élimination de l'élément perturbateur représenté par le godet destiné à contenir les réactifs dans la cuve de l'autoclave a permis d'accroître le nombre de cycles effectué par le catalyseur pour l'obtention des divers produits, et surtout permettre une bonne reproductibilité des résultats par la suite. Cependant, l'étude des différents paramètres entrant en jeu lors de la catalyse, quantité de phosphine, nature de l'amine, n'a pas permis d'améliorer les résultats expérimentaux obtenus précédemment. Nous avons toutefois pu mettre en avant la robustesse du catalyseur, capable de résister aux conditions opératoires sans perte d'activité notable. L'étude de la cinétique de la réaction a permis de confirmer certaines hypothèses émises auparavant. Il est dorénavant établi que la formation du second produit d'hydroamination, la *N,N*-diéthylaniline, découle de celle de la *N*-éthylaniline, consommée au fur et mesure que  $\text{PhNEt}_2$  se forme. Le sous-produit observé, la quinaldine, semble quant à lui suivre un tout autre chemin catalytique. De plus, nous avons également vérifié que l'espèce active au sein du milieu était bel et bien un complexe de Rh(I). La synthèse et les tests en catalyse du complexe de Wilkinson, et de son analogue iodé, ont permis de montrer qu'ils étaient également capables de parfaire la réaction d'hydroamination de l'éthylène par l'aniline. L'étude des équilibres entre les diverses espèces pouvant coexister dans le milieu catalytique nous a aiguillé sur la piste de l'espèce dormante du cycle, qui pourrait être potentiellement le complexe  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  ou encore  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ .

La seconde étude visait l'étude du système de Brunet, et tout particulièrement de sa décomposition dans les conditions de la catalyse, l'établissement du chemin réactionnel ayant été réalisé auparavant dans l'équipe. Après avoir exclu la possibilité que le précurseur  $\text{PtBr}_2$  soit réduit par les réactifs de façon indépendante, et qu'une base forte était responsable, ou tout du moins accélérât le processus entraînant la mort du catalyseur, nous en avons conclu qu'il était nécessaire que la dégradation s'opère sur une des espèces intervenant lors de la catalyse, le composé le plus susceptible d'être vulnérable à l'attaque d'une base s'avérant être l'espèce zwitterionique  $[(\text{PhNH}_2)\text{PtBr}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Ph})]$ . Après avoir éliminé l'hypothèse d'une déprotonation de l'ammonium ainsi formé par l'utilisation d'une amine tertiaire comme réactif, nous avons cherché une autre voie pouvant mener à la réduction du Pt(II) en Pt(0). En

se servant du complexe modèle *trans*-[(PtBr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(NHEt<sub>2</sub>))] afin de faciliter l'attaque du nucléophile sur l'éthylène coordonné au platine. Nous avons alors étudié, principalement par analyse RMN <sup>1</sup>H, les produits issus de la décomposition du catalyseur. Nous avons pu mettre en évidence la formation, dans ce cas précis, d'un complexe de platine-iminium, et dont ladite formation nécessiterait la réduction d'une seconde molécule de platine. Nous avons alors suggéré un chemin réactionnel qui expliquerait d'une part la genèse de cette molécule, et d'autre part l'origine du platine métallique généré en cours de réaction.

Nous avons également, grâce aux expériences menées dans le but d'éclaircir le biais par lequel le complexe se dégradait, découvert une nouvelle voie de synthèse, assez simple, permettant de former des complexes de type [PtX<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup>, X = Cl, Br, à partir de PtBr<sub>2</sub>. Cette synthèse s'est révélée valable pour différents cations, *n*Bu<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, et permettant ainsi d'élargir la gamme de solubilité du complexe dérivé du sel de Zeise.

Nous en avons de plus profité pour approfondir nos connaissances sur le système mettant en jeu PtBr<sub>2</sub> avec un équivalent de triphénylphosphine, et qui permet la réaction d'hétérocyclisation de l'aniline avec l'éthylène pour former la 2-méthylquinoléine, composé des plus recherchés. L'étude des paramètres entrant en jeu lors de la réaction, influence néfaste du sel de phosphonium, effet de la dilution, réactivité avec d'autres amines, a permis d'augmenter légèrement le nombre de cycles pour l'obtention de ce produit.

# Perspectives



A l'avenir, nous devons renforcer notre compréhension du mécanisme de décomposition du catalyseur. Des calculs DFT sont en cours afin de soutenir et compléter les résultats expérimentaux obtenus au cours des travaux présentés dans ce mémoire. De plus, la raison de la dégradation du complexe  $[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  en présence d'une base forte demeure toujours inconnue. Il serait intéressant de parvenir à isoler les produits de décomposition afin d'éclaircir par quel biais le platine est réduit en Pt(0) dans ce cas précis.

Outre comprendre l'origine de la décomposition du système catalytique, nous devons nous efforcer de trouver un moyen de palier à ce problème. La synthèse d'un complexe de platine plus robuste serait une des possibilités. Il existe dans la bibliographie divers catalyseurs pouvant répondre à cette attente. Ainsi, un platine porteur d'un ligand biphenyle devrait mieux résister au phénomène de réduction intervenant avec le système de Brunet, la liaison Pt-C étant plus forte que celle Pt-Br. Il existe quelques synthèses déjà existantes de ce type de complexe, cependant, nous n'avons pour l'heure aucune assurance que l'activité en catalyse serait bonne.

La réaction d'hétérocyclisation par la catalyse au platine demeure encore un grand mystère. Si nous avons pu améliorer un peu les TON lors de notre étude, cela demeure encore assez faible. Il serait intéressant d'étudier l'influence d'un substituant, attracteur ou donneur, en position 3 sur l'aniline, afin de voir s'il est possible d'amplifier l'activation du carbone en position *ortho* de l'amine. La compréhension de l'origine de l'inactivité du complexe en fin de réaction serait également indispensable afin de pouvoir y remédier, et nécessite de plus vastes analyses, à commencer par l'isolation et la description de l'espèce finale générée.



## **Section Expérimentale**



## Partie A.

Général : toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère d'argon, sauf mention contraire. Les solvants utilisés ont été déshydratés en utilisant les procédures standards, et distillés sous argon avant usage. Les produits  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey 41.92%),  $\text{PPh}_3$  (Aldrich 99%),  $n\text{Bu}_4\text{NCl}$  (Fluka >97%) and  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$  (Acros Organics) ont été utilisés en l'état. Le iodure de tétra(*n*-butyl)phosphonium a été préparé à partir de  $n\text{Bu}_3\text{P}$  et  $n\text{BuI}$ , ainsi que le préconise la bibliographie,<sup>1</sup> et a été stocké à l'abri de la lumière et sous argon dans un congélateur.  $\text{PhNH}_2$  (AcrosOrganics; 99% for analysis ACS),  $\text{Et}_2\text{NH}$  (Fluka), N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (Aldrich, 97%), Anisidine (Acros Organics 99%), 4-chloroaniline (Aldrich, 99%), 2-chloroaniline (Aldrich), benzylamine (Aldrich 99%), et le mésitylène (>97%, Fluka) ont été distillés ou sublimés et conservés sous argon, à l'abri de la lumière. L'éthylène (N25, pureté  $\geq 99.5\%$ ) a été acheté chez Air Liquide. Les complexes  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ,<sup>2</sup>  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ,<sup>2</sup>  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$ ,<sup>3</sup>  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ,<sup>3</sup> ont été préparés en suivant les procédures décrites dans la littérature.

Les monocristaux de  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3]$  ont poussé par diffusion de pentane dans une solution de dichlorométhane.

Instrumentation : Les analyses GC ont été réalisées sur un chromatographe (FID) Hewlett-Packard HP4890 (intégrateur HP 3395), pourvu d'une colonne capillaire HP1 de  $30\text{m} \times 0.320\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$  (DB-5MS). Les conditions classiques d'analyses ont été effectuées, avec l'hélium comme gaz vecteur, à une pression de 50kPa :  $T_{\text{ini}}$  65°C pendant 2min, gradient 6°C /min,  $T_{\text{fin}}$  200°C pendant 30min.

Sous ces conditions, les temps de rétention des principaux composés sont : Aniline 6.8min, N-éthylaniline 11min, N,N-diéthylaniline 12min, quinaldine 15min, étalon externe N,N-di-*n*-butylaniline 21min. Les courbes d'étalonnage ont été établies en préparant des échantillons des différents composés purs, en concentration variable, constituant la solution.

Les études cinétiques ont quant à elles été menées en utilisant un palier de température pour la  $T_{\text{ini}}$  de 5 min au lieu de 2, déplaçant ainsi les temps de rétention. Mésitylène 8,9 min, Aniline 9,1 min, N-éthylaniline 18,8 min, N,N-diéthylaniline 23,2 min, quinaldine 26,1 min, étalon externe N,N-di-*n*-butylaniline 32,8 min.

Les études RMN furent menées sur des spectromètres Bruker DPX300 et AV300 à 298K, opérant à 300,13 MHz ( $^1\text{H}$ ) et 121,495 MHz ( $^{31}\text{P}$ ).

Les analyses RX ont été réalisées par le Pr. J. C. Daran au LCC.

## Chapitre I.

### Catalyse d'hydroamination de l'éthylène.

Expérience de catalyse standard. Les expériences de catalyse ont été réalisées dans des autoclaves en acier inoxydable de 100mL, thermorégulés au moyen d'un four électrique, munis d'un barreau aimanté. Lors de la procédure standard, l'autoclave est chargé avec  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (34.2mg, 0.13mmol),  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (68.2mg, 0.26mmol), et  $n\text{Bu}_4\text{PI}$  (3.26g, 8.45mmol), fermé, et soumis à plusieurs cycles vide-argon. L'aniline (4.1mL, 45mmol), distillée et dégazée, est introduite par le biais d'une seringue dans l'autoclave. Le tuyau de l'éthylène est ensuite connecté au montage, purgé, et la pression du système ajustée à 25bar à  $T_a$ . La température est ensuite ajustée à 150°C. Après 96h, l'autoclave est refroidi à température ambiante, avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel est transféré dans 120mL de diéthyléther, et la suspension qui en résulte est mise sous agitation pour 2h. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0.15\text{g}$ ), est ajoutée à la phase éther qui est ensuite filtrée, et la solution analysée par GC.

Expérience de suivi cinétique. Un autoclave équipé d'un siphon permettant le prélèvement d'échantillons est chargé avec  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  et  $n\text{Bu}_4\text{PI}$  dans des quantités équivalentes à l'expérience précédente, fermé, et soumis à plusieurs cycles de vide-argon. L'aniline (41 mL, 45 mmol), distillée et dégazée, et le mésitylène (16 mL), distillé et dégazé, sont ensuite introduits dans l'autoclave par le biais d'une seringue. Cette dilution par le mésitylène est nécessaire afin de pouvoir procéder à suffisamment de prélèvements afin d'assurer un suivi convenable de la réaction. L'éthylène est ensuite ajouté, et la réaction lancée en suivant la procédure décrite précédemment. Des échantillons de 0,5 mL ont été prélevés à divers temps au moyen du siphon, et versés dans 3,5 mL de diéthyléther, avant d'être agités. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,010\text{ g}$ ), est ensuite ajoutée à la solution, qui est ensuite filtrée avant d'être analysée en GC.

Expériences catalytiques consécutives : test de survie du catalyseur. Un premier test catalytique a été lancé en suivant la procédure décrite en (a), jusqu'à la dépressurisation de l'autoclave. 50 mL de diéthyléther, distillé et dégazé, est ensuite introduit, sous flux d'argon, au moyen d'une seringue dans l'autoclave, et le milieu mis sous agitation pendant 2 h. Après 1 h laissé à décanter, le liquide surnageant est transféré de l'autoclave via le siphon dans un récipient, et l'opération répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'un liquide incolore lors du transfert. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,150$  g), est ensuite ajoutée à la phase éther ainsi récupérée, avant d'être filtrée, et analysée par GC. L'autoclave est quant à lui mis sous vide pendant 2 h, puis sous argon. Une seconde charge d'aniline (4,1 mL, 45 mmol), distillée et dégazée, est introduite dans l'autoclave par le biais d'une seringue. Ce dernier est de nouveau mis sous pression d'éthylène, 25 bars à Ta, et l'expérience relancée ainsi que décrit en (a), y compris la procédure de préparation de l'échantillon pour l'analyse.

## Chapitre II.

Réaction du  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  avec l'aniline:  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (10,7 mg, 0,012 mmol) a été introduit dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, et dissous dans 0,7 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . La composition de la solution a été vérifiée par RMN  $^{31}\text{P}$ , dévoilant ainsi la présence d'une faible quantité de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ , ainsi que de  $\text{PPh}_3$  libre, avec lesquels le complexe de départ se trouve en équilibre.  $\text{PhNH}_2$  a été ajoutée par la suite à l'aide d'une microseringue, et le suivi de la réaction s'est fait par  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Aucun changement n'a pu être observé jusqu'à l'ajout de 11 équivalents d'aniline, à l'exception d'un élargissement du doublet du complexe dinucléaire  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  (voir partie II.A.2)

Réaction de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec diverses amines :

(a).  $\text{PhNH}_2$ .  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  (10,6 mg, 0,016 mmol) a été introduit dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, et dissout dans 0,7 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Après vérification de la propreté du composé, l'aniline a été ajoutée à l'aide d'une microseringue, et le suivi de la réaction s'est fait par  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , indiquant seulement une faible affinité de cette amine à se lier.

(b).  $\text{Et}_2\text{NH}$ .  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  (5,4 mg,  $8,4 \cdot 10^{-3}$  mmol) a été introduit dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, et dissous dans 0,7 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Après vérification de la propreté du composé, la diéthylamine a été ajoutée à l'aide d'une microseringue, et le suivi de la réaction s'est fait par  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , mettant ainsi en évidence la formation quantitative du *cis*- $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Et}_2\text{NH})]$  en présence d'un excès de  $\text{Et}_2\text{NH}$ . Une solution préparée séparément

dans un tube de Schlenk, avec la même concentration et un excès de  $\text{Et}_2\text{NH}$ , a été mise en place afin de permettre, par diffusion d'une couche de pentane, la formation de monocristaux de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ .

Réaction de  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec différentes amines. La réaction de  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec l'aniline et la diéthylamine a été menée dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  en tube RMN, en suivant la même procédure expérimentale que décrite précédemment pour le système correspondant chloré  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ .

Réaction de  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  avec  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Le composé  $[\text{RhI}(\text{PPh}_3)_2]_2$  (10 mg, 0,013 mmol) a été mis en suspension dans 2 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  dans un tube de Schlenk. L'atmosphère d'argon a été ensuite remplacée par de l'éthylène, et la suspension mise sous agitation à température ambiante. Après quelques minutes, le précipité se dissout en une solution jaune limpide. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  6,0–6,25 (30H, Ph), 4,43 (large, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  35,8 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 124$  Hz). Une expérience similaire a été réalisée dans le toluène- $\text{D}_8$ , présentant le même comportement, mis à part le fait que la solubilisation du précurseur a nécessité 24 h d'agitation.

Réaction entre  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Bu}_4\text{PI}$  et l'aniline.  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (34 mg, 0,13 mmol),  $\text{PPh}_3$  (68 mg, 0,26 mmol),  $\text{Bu}_4\text{PI}$  (820 mg, 2,1 mmol) ont été introduits dans un tube de Schlenk. Après avoir mis le système sous argon, l'aniline (1 mL, 11,4 mmol) est ajoutée, et le mélange résultant mis sous agitation pour 15 min à température ambiante, avant d'être chauffé à  $150^\circ\text{C}$  pendant 16 h. La couleur de la solution est devenue plus foncée, virant au rouge-marron, lors des 10 premières minutes de chauffage, puis s'est stabilisée. Après refroidissement, 0,4 mL de la solution a été transférée dans un tube RMN de 0,5 mm de diamètre, en présence de 0,1 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , et analysée par  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (voir section II.c.).

## Partie B.

Général : toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère d'argon, à moins que cela ne soit spécifié. Les solvants utilisés ont été déshydratés en utilisant les procédures standards et distillés sous argon avant usage. Les produits PtBr<sub>2</sub> (99.9%, Aldrich), PtCl<sub>2</sub> (99.9%, Aldrich), PtI<sub>2</sub> (Alfa Product), K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (Strem), NaBr (Aldrich 99 %), *n*Bu<sub>4</sub>PBr (98%, Aldrich), *n*Bu<sub>4</sub>PCl (96%, Aldrich), Ph<sub>4</sub>PBr (98+%, Avocado), *n*Bu<sub>4</sub>NBr (≥98%, Aldrich), PPh<sub>3</sub> (Alfa Aesar 99+%), K[PtCl<sub>3</sub>](C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (Aldrich), KBr (Alfa Aesar 99 %), et le dichlorométhane deutéré (Euriso-top en ampoules scellées de 0,6 mL) ont été utilisés en l'état. Le iodure de tétra(*n*-butyl)phosphonium a été préparé à partir de *n*Bu<sub>3</sub>P et *n*BuI, ainsi que le préconise la littérature,<sup>5</sup> et a été stocké à l'abri de la lumière et sous argon dans un congélateur. PMe<sub>3</sub> (Aldrich 1M dans le toluène) a été utilisé en l'état et conservée à l'abri de la lumière et au réfrigérateur. PMe<sub>2</sub>Ph (Strem 99 %), PMePh<sub>2</sub> (Strem 99 %), PhNH<sub>2</sub> (Acros Organics, 99% for analysis ACS), NEt<sub>3</sub> (Acros Organics 99+%), 4-(*n*butyl)aniline (TCI >98%), N,N-diéthyl-*p*-phénylènedimamine (Aldrich 97 %), HNEt<sub>2</sub> (Acros 99+%), et C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (Jansen) ont été distillées et conservées sous argon, à l'abri de la lumière. 4-nitroaniline (Fluka), *p*-anisidine (Acros 99 %), 4-chloraniline (Aldrich), *o*-phénylènediamine (Alfa Aesar), *m*-phénylènediamine (Alfa Aesar 98 %), *p*-phénylènediamine (Alfa Aesar 97 %) ont été sublimées avant usage. La quinuclidine (Aldrich) a été purifiée par recristallisation suivant le protocole décrit dans la bibliographie. MeONa (Fluka) a été déshydraté et conservé en tube de Schlenk sous argon à l'abri de l'humidité. Les complexes K[PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], et *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NHEt<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] ont été préparés en suivant les procédures décrites dans la bibliographie.

L'éthylène (N25, pureté ≥99.5%) a été acheté chez Air Liquide.

### Instrumentation :

Les analyses GC ont été réalisées sur un chromatographe Hewlett-Packard HP4890 (intégrateur HP 3395), pourvu d'une colonne capillaire HP1 de 30 m \* 0,320 mm \* 0,25 μm (DB-5MS) et d'un détecteur FID. Les conditions classiques d'analyses ont été effectuées, avec l'hélium comme gaz vecteur, à une pression de 50 kPa : T<sub>ini</sub> 65 °C pendant 2 min, gradient 6 °C /min, T<sub>fin</sub> 200 °C pendant 30 min. Sous ces conditions, les temps de rétention des principaux composés sont : aniline 6,8 min, N-éthylaniline 11 min, N,N-diéthylaniline 12

min, quinaldine 15 min, étalon externe N,N-di-*n*-butylaniline 21 min. Les courbes d'étalonnage ont été établies en préparant des échantillons des différents composés purs, en concentration variable, constituant la solution.

Les études RMN furent menées sur des spectromètres Bruker DPX300 et AV300 à 298K, opérant à 300,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), Bruker AV400 passeur d'échantillons, opérant à 400,1 MHz ( $^1\text{H}$ ), ainsi que sur un spectromètre Bruker AV500 à 218K, opérant à 500,3 MHz ( $^1\text{H}$ ).

Les spectres  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{195}\text{Pt}$  pour le chapitre 4 ont été mesurés dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ou le  $\text{CDCl}_3$  avec des instruments Bruker (DPX 300 et AV400). Les spectres ont été référencés en utilisant la résonance du solvant de référence pour les analyses  $^1\text{H}$ , et avec un étalon externe à 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour  $^{31}\text{P}$  et  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  pour  $^{195}\text{Pt}$ .

Les analyses RX furent effectuées par le Pr J. C. Daran au LCC, et les analyses en masse par le service de spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie de Toulouse.

Les analyses élémentaires ont été réalisées grâce à un analyseur Perkin Elmer 2400 série II par le service d'Analyses Élémentaires du Laboratoire de Chimie de Coordination.

### Chapitre III.

Expérience de catalyse standard : les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet, et en présence d'un barreau aimanté. Dans une procédure classique, le précurseur de platine  $\text{PtBr}_2$  (46,1 mg, 0,13 mmol) et le sel correspondant  $n\text{Bu}_4\text{PX}$  à hauteur de 10 équivalents (1,3 mmol), sont introduits dans l'autoclave, qui est ensuite fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (4,1 mL, 45 mmol, 350 équivalents) est introduite au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum, et l'autoclave est consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Après 10 h de réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante, avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel est transféré dans 120 mL de diéthyléther, et la suspension qui en résulte est mise sous agitation pour 2 h. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,15\text{g}$ ), est ajoutée à la phase éther qui est ensuite filtrée, et la solution analysée par GC.

Suivi cinétique : les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet, et en présence d'un barreau aimanté. Dans une procédure classique, le précurseur de platine  $\text{PtBr}_2$  (96,2 mg, 0,26 mmol) et le sel correspondant  $n\text{Bu}_4\text{PX}$  à hauteur de 10 équivalents (2,6 mmol), sont introduits dans l'autoclave, qui est ensuite fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (8,3 mL, 90 mmol, 350 équivalents), est introduite au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum, et l'autoclave est consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Des échantillons de 0,5mL ont été prélevés à divers temps au moyen du siphon, et versés dans 3,5mL de diéther, avant d'être agités. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,010\text{g}$ ), est ensuite ajoutée à la solution, qui est ensuite filtrée avant d'être analysée en GC.

En présence d'une base : Dans une procédure classique,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (0,13 mmol, 54,0 mg), et NaBr (19,5 mmol, 2,000 g), sont introduits dans l'autoclave, qui est ensuite fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (8,3 mL, 90 mmol, 350 équivalents), la base additionnelle (1,3 équivalents), et de l'eau distillée (15 mL), sont introduits au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum, et l'autoclave est consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C, pour 10 h. Après ce temps, l'autoclave est laissé à refroidir à température ambiante, et doucement purgé. Un étalon externe, la N,N-dibutylaniline, est ajouté au milieu réactionnel après extraction de celui-ci par le dichlorométhane (ca. 60 mL). La phase organique récupérée est ensuite analysée par GC.

Test sans aniline : Les composés  $\text{PtBr}_2$  (46,1 mg, 0,13 mmol), et  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$  (448,1 mg, 1,3 mmol), sont introduits dans l'autoclave, qui est ensuite fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, le toluène, préalablement distillé sous argon et sur sodium (4,1 mL), est introduit au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum, et l'autoclave est consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C, pour 10 h. Après ce temps, l'autoclave est laissé à refroidir à température ambiante, et doucement purgé. Une solution rouge est obtenue, qui a été filtrée (aucun précipité noir qui pourrait correspondre à du platine métallique n'a été observé), et un produit cristallin orange a été obtenu par précipitation grâce à l'ajout de diéther. Ce précipité a été analysé en RMN, confirmant la formation du composé  $n\text{Bu}_4\text{P}[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  4,60 (s+d,  $J_{\text{Pt-H}} = 64,3$  Hz, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2,30 (m, 8H,

PCH<sub>2</sub>), 1,60 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,05 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P<sup>4</sup> NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 33,11. <sup>195</sup>Pt NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -3429 (quint, J<sub>Pt-H</sub> = 64,3 Hz).

Test sans éthylène : Dans un tube de Schlenk sont introduits PtBr<sub>2</sub> (46,3 mg, 0,13 mmol), *n*Bu<sub>4</sub>PBr (446,3 mg, 1,31 mmol, 10 équivalents) ainsi qu'un barreau aimanté. Le système est ensuite purgé par une série de cycles vide/argon, avant que l'aniline (4,1 mL), n'y soit introduite par le biais d'une seringue, via un septum. Le réacteur est ensuite fermé et connecté à un bulleur, avant d'être porté à 150 °C pour 10 h. Au terme de la réaction, le milieu est laissé à refroidir à température ambiante. La solution finale rosée obtenue est filtrée pour récupérer le précipité marron, qui est ensuite lavé avec successivement aniline, dichlorométhane, éther, pour ne laisser sur le filtre qu'une infime trace de précipité noir.

#### Réaction standard de suivi de décomposition par RMN, base NEt<sub>3</sub> :

Environ 10 mg de complexe de platine, *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (ca. 0,022 mmol) et *n*Bu<sub>4</sub>P[PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] ou Ph<sub>4</sub>P[PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (0,0125 mmole) ont été introduit dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, qui a été ensuite soumis à une série de cycle vide/argon, avant d'être dissous dans 0,6 mL de solvant deutéré, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. NEt<sub>3</sub> (entre 2 et 10 équivalents suivants les réactions) a été ajoutée directement dans le tube à travers un septum sous flux d'argon le plus lentement possible. La solution a été ensuite homogénéisée par agitation, avant d'être passée en RMN à intervalles réguliers.

#### Réaction standard de suivi de décomposition par RMN, base quinuclidine :

Environ 10 mg de complexe de platine, *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)], *n*Bu<sub>4</sub>P[PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] ou Ph<sub>4</sub>P[PtBr<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (ca. 0,022 mmol), ainsi que le nombre d'équivalents désirés de quinuclidine (entre 2 et 10 suivant les réactions), ont été introduits dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, qui a été ensuite soumis à une série de cycle vide/argon, avant d'être dissous dans 0,6 mL de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solution a été ensuite homogénéisée par agitation, avant d'être passée en RMN à intervalles réguliers.

#### Etude basse température, *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] + 2 ou 5 équivalents de NEt<sub>3</sub>,

Environ 10 mg de *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (ca. 0,022 mmol) ont été introduits dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, qui a été ensuite soumis à une série de cycle vide/argon, avant d'être dissous dans 0,6 mL de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, et d'être refroidi à -80 °C en étant

plongé dans un bain d'acétone/azote liquide. Une fois la température stabilisée,  $\text{NEt}_3$  (2 équivalents, 6,2  $\mu\text{L}$  ou 5 équivalents, 15,4  $\mu\text{L}$ ) a été ajoutée directement dans le tube à travers un septum sous flux d'argon le plus lentement possible. La solution a ensuite été homogénéisée toujours à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  avant d'être portée immédiatement en RMN pour y être analysée à cette température.

Etude basse température,  $\text{trans-}[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  + 2 ou 5 équivalents de base, (quinuclidine, MeONa,  $t\text{BuOK}$ ):

Environ 10 mg de  $\text{trans-}[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (ca. 0,022 mmol) ont été introduits dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, qui a été ensuite soumis à une série de cycle vide/argon, avant d'être dissous dans 0,3 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , et d'être refroidi à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  en étant plongé dans un bain d'acétone/azote liquide. La base (2 ou 5 équivalents de quinuclidine, ou MeONa, ou  $t\text{BuOK}$ ) a été introduite dans un second tube RMN de 0,5 mm et soumise au même traitement. Une fois la température stabilisée, la solution de platine a été canulée sous argon le plus doucement possible dans le tube contenant la base, avant que la solution ne soit ensuite homogénéisée, toujours à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , avant d'être portée immédiatement en RMN pour y être analysée à cette température.

Synthèse du complexe  $[(\text{Et}_2\text{NH})\text{PtBr}_2(\text{CH}_2=\text{CHNEt}_2)]$ .

Le complexe  $\text{trans-}[\text{PtBr}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (20,5 mg, 0,029 mmol) a été introduit dans un ballon de 10 mL. La triéthylamine (5  $\mu\text{L}$ , 1,25 équivalent, 0,036 mmol) a été ajoutée à l'aide d'une microseringue, et le milieu a été solubilisé dans 2 mL de dichlorométhane sec. Le montage a ensuite été surmonté d'un réfrigérant et mis à reflux pendant 48 h. A l'issue de ce temps, le solvant a ensuite été évaporé. Le résidu de la réaction a été purifié sur colonne de silice, en utilisant le dichlorométhane comme seul éluant, et les premières fractions ont été récoltées et passées en RMN après évaporation à sec et redissolution dans le  $\text{CDCl}_3$ .

Chapitre IV.

Préparation de  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . Le composé  $\text{PtBr}_2$  (100 mg, 0,28 mmol) et un équivalent de  $n\text{Bu}_4\text{PBr}$  (95,5 mg, 0,28 mmol) ont été introduit dans un autoclave en acier, qui a été ensuite soumis à plusieurs cycles vide/argon. Le toluène (10 mL) a été ensuite introduit au sein de l'appareil grâce à une seringue, et le système a été mis sous pression d'éthylène (25

bars à  $T_{\text{amb}}$ ), avant d'être amené à la température de réaction, 150 °C. Après une nuit sous agitation, l'autoclave a été laissé à refroidir, avant d'être dépressurisé et ouvert à l'air libre. La solution jaune a été transférée en tube de Schlenk, et la cuve de l'autoclave rincée avec du toluène, réuni à la fraction précédente. La solution collectée a été filtrée avant d'être évaporée sous pression réduite jusqu'à apparition d'un précipité dans le milieu (environ 8 mL de solution). La précipitation du produit a été achevée par ajout de diéthyléther (5 mL). Le composé jaune a été récupéré par filtration à l'air libre avant d'être séché sous vide.

Rendement : 190 mg (94 %). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  4,60 (s+d,  $J_{\text{Pt-H}} = 64,3$  Hz, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2,30 (m, 8H,  $\text{PCH}_2$ ), 1,60 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,05 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  33,11.  $^{195}\text{Pt}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -3429 (quint,  $J_{\text{Pt-H}} = 64,3$  Hz). Anal. % Calc. pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Br}_3\text{PPt}$  (M = 722,283): C, 29,93; H, 5,58. Trouvé: 30,4; H, 5,6.

Préparation de  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . La même procédure qu'indiquée précédemment pour le sel  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  a été employée, à l'exception de l'utilisation d'une quantité différente de  $\text{PtBr}_2$  (49,6 mg, 0,140 mmol) et de  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  (59,0 mg, 1,141 mmol). A l'issue de la réaction, le milieu réactionnel comporte une forte quantité de précipité jaune-marron. L'autoclave a été ensuite rincé avec 5 mL de toluène et la suspension résultante ajoutée au mélange réactionnel. Par la suite, la cuve de l'autoclave a été lavée avec 5 mL de dichlorométhane, dissolvant ainsi complètement le précipité. Les deux liquides combinés ont été ensuite évaporés à sec, et le résidu redissous dans 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avant d'être filtré, pour ne laisser qu'une infime quantité de précipité noir, présumé être du platine métallique. Le produit fut obtenu sous forme d'un solide jaune ocre après évaporation partielle du solvant, jusqu'à environ 0,5 mL et ajout de 2 mL de diéthyléther. Après séparation de la solution mère, le solide a été lavé deux fois avec  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 mL) et séché sous vide.

Rendement 93 mg (82%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8,0 (m, 4H, Ph), 7,8 (m, 8H, Ph), 7,7 (m, 8H, Ph), 4,52 (s+d, 4H,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 65$  Hz,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  23,25 RMN  $^{195}\text{Pt}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -3428 (quint,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 65$  Hz). Anal. % Calc. pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{PPt}$  (M = 802,242): C, 38,93; H, 3,02. Trouvé: 38,8; H, 2,6.

Préparation de  $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . La même procédure que celle décrite précédemment pour le sel  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  a été utilisée, à l'exception de l'utilisation d'une quantité

différente de  $\text{PtBr}_2$  (100,7 mg, 0,283 mmol) et de  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$  (90,8 mg, 0,282 mmol). Le milieu final est composé d'une solution jaune orangée ainsi que d'infimes traces de précipité noir. L'autoclave a été ensuite lavé par 10 mL de toluène, et les solutions combinées ont été évaporées à sec sous vide. Le résidu a été de nouveau dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) suivi d'une filtration afin d'éliminer le précipité noir. Le produit a été obtenu sous forme d'un précipité jaune-ocre après évaporation partielle du solvant sous pression réduite (moins de 1 mL) et addition de diéthyléther (5 mL). Après séparation de la solution mère, le solide a été lavé deux fois avec  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 mL) et séché.

Rendement : 62,8 mg (31 %). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  4,59 (s+d, 4H,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 64$  Hz,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 3,25 (s broad, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,72 (s broad, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,53 (s broad, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,07 (t, 12H,  $^2J_{\text{H}} : 8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{195}\text{Pt}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -3430 (quint,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 65$  Hz). Anal. % Calc. pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Br}_3\text{NPt}$  ( $M = 705,316$ ): C, 30,65; H, 5,73; N, 1,99. Trouvé: 31,0; H, 5,6; N, 2,2.

Préparation de  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . La même procédure que celle décrite précédemment pour  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  a été appliquée, à l'exception de l'utilisation de  $\text{PtCl}_2$  (100,2 mg, 0,38 mmol) et de  $n\text{Bu}_4\text{Cl}$  (102,4 mg, 0,38 mmol).

Rendement : 148,4 mg (66 %). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,48 (s+d,  $J_{\text{Pt-H}} = 64,3$  Hz, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2,30 (m, 8H, br,  $\text{PCH}_2$ ), 1,60 (m, 4, br,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,05 (m, 3, br,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  33,14. RMN  $^{195}\text{Pt}$ :  $\delta$  -2743 (quint  $^2J_{\text{Pt-H}} = 64\text{Hz}$ ). Anal. % Calc. pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{PPt}$  ( $M = 588,930$ ): C, 36,71; H, 6,85. Trouvé: 37,2; H, 6,9.

Tentative de préparation de  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtI}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . La même procédure que celle décrite précédemment pour  $(n\text{Bu}_4\text{P})[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  a été suivie, à l'exception de l'utilisation de  $\text{PtI}_2$  et du  $n\text{Bu}_4\text{PI}$ . Une solution jaune pâle a été obtenue, ainsi qu'une huile rouge et de fortes quantités de précipité marron dans le fond de l'autoclave. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  des différentes fractions n'a révélé aucune résonance correspondant à de l'éthylène coordonné. Le spectre RMN  $^{195}\text{Pt}$  quant à lui n'a indiqué qu'une seule résonance assez faible à  $\delta$  -3691, sans aucun couplage.

## Chapitre V.

Expérience de catalyse standard  $\text{PtBr}_2/\text{PPh}_3$ , en présence de  $n\text{Bu}_4\text{PX}$ , X = Cl, Br, I. Les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet et en présence d'un barreau aimanté. Dans une procédure classique, le sel de platine  $\text{PtBr}_2$  (46,1 mg, 0,13 mmol), la triphénylphosphine (0,13 mmol, 34,1 mg), et le sel  $n\text{Bu}_4\text{PX}$  correspondant, ont été introduits dans l'autoclave, qui a été ensuite fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline, 4,1 mL, 45 mmol, 350 équivalents, a été introduite au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum, et l'autoclave a été consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Après 10 h, l'autoclave a été refroidi à température ambiante, avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel a été transféré dans 120 mL de diéthyléther et la suspension obtenue a été mise sous agitation pour 2 h. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,15$  g), a été ajouté à la phase éther qui a ensuite été filtrée et analysée par GC.

Expérience de catalyse standard  $\text{PtX}_2/\text{PPh}_3$ , X = Cl, Br, I. Les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet et en présence d'un barreau aimanté. Dans une procédure classique, le sel de platine  $\text{PtX}_2$  (0,13 mmol) et la triphénylphosphine (0,13 mmol, 34,1 mg) ont été introduits dans l'autoclave, qui a été ensuite fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (4,1 mL, 45 mmol, 350 équivalents) a été introduite au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum et l'autoclave a été consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol) avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Après 10 h, l'autoclave a été refroidi à température ambiante avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel a été transféré dans 120 mL de diéthyléther et la suspension obtenue a été mise sous agitation pour 2 h. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,15$  g), a été ajouté à la phase éther qui a ensuite été filtrée et analysée par GC.

Expérience de catalyse en milieu dilué. Les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet et en présence d'un barreau aimanté. Dans une procédure classique, le sel de platine  $\text{PtBr}_2$  (46,1 mg, 0,13 mmol) et la triphénylphosphine (0,13 mmol, 34,1 mg) ont été introduits dans l'autoclave, qui a ensuite été fermé et soumis à plusieurs

cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (4,1 mL, 45 mmol, 350 équivalents) et le solvant ont été introduits au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum et l'autoclave a été consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. A la fin du temps de réaction, 10 h ou 19 h, l'autoclave a été refroidi à température ambiante avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel a été transféré dans 120 mL de diéthyloxy et la suspension obtenue a été mise sous agitation pour 2 h. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx$  0,15 g), a été ajouté à la phase éther qui a été ensuite filtrée et analysée par GC.

Expérience de catalyse avec variation de la quantité de PPh<sub>3</sub>. Les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet et en présence d'un barreau aimanté. Dans une procédure classique, le sel de platine PtBr<sub>2</sub> (46,1 mg, 0,13 mmol), ainsi que la triphénylphosphine ont été introduits dans l'autoclave, qui a ensuite été fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (4,1 mL, 45 mmol, 350 équivalents) et le toluène (5 mL) ont été introduits au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum et l'autoclave a été consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Après 10 h de réaction, l'autoclave a été refroidi à température ambiante, avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel a été transféré dans 120 mL de diéthyloxy et la suspension obtenue a été mise sous agitation pour 2 h. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx$  0,15 g), a été ajoutée à la phase éther qui a ensuite été filtrée et analysée par GC.

Etude de la nature de la phosphine, PMe<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>. Les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet et en présence d'un barreau aimanté. Suivant la procédure classique, le sel de platine PtBr<sub>2</sub> (46,1 mg, 0,13 mmol), ainsi que la phosphine ont été introduits dans l'autoclave, qui a ensuite été fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (4,1 mL, 45 mmol, 350 équivalents) et le toluène (5 mL) ont été introduits au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum et l'autoclave a été consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Après 10 h de réaction, l'autoclave a été refroidi à température ambiante, avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel a été transféré dans 120 mL de diéthyloxy, et la suspension obtenue a été

mise sous agitation pour 2 h. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,15$  g), a été ajoutée à la phase éther qui a ensuite été filtrée et analysée par GC.

Réaction d'hétérocyclisation avec la 4-(R)aniline, R = NO<sub>2</sub>, *n*Bu, MeO, NEt<sub>2</sub>, Cl, ainsi que les *o*, *m*, *p*-phénylènediamines. Les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet et en présence d'un barreau aimanté. Suivant la procédure classique, le sel de platine PtBr<sub>2</sub> (46,1 mg, 0,13 mmol), la triphénylphosphine (34,1 mg, 0,13 mmol), ainsi que l'amine (45 mmol, 350 équivalents) si elle est solide (R = NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, MeO, Cl ou *o*, *m*, *p*-phénylènediamines) ont été introduits dans l'autoclave, qui a ensuite été fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, le toluène (5 mL), et l'amine si elle est liquide (R = *n*Bu, NEt<sub>2</sub>), ont été introduits au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum et l'autoclave a été consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Après 10 h de réaction, l'autoclave a été refroidi à température ambiante, avant d'être doucement dépressurisé. Le milieu réactionnel a été transféré dans 120 mL de diéthyléther et la suspension obtenue a été mise sous agitation pour 2 h. Elle a ensuite été filtrée et analysée par GC.

Suivi cinétique. Les expériences ont été menées dans un autoclave en acier de 100 mL, sans godet et en présence d'un barreau aimanté. Dans une procédure classique, le sel de platine PtBr<sub>2</sub> (96,2 mg, 0,26 mmol) et la triphénylphosphine (0,13 mmol, 34,1 mg), ont été introduits dans l'autoclave, qui a ensuite été fermé et soumis à plusieurs cycles de vide/argon. Ensuite, l'aniline (8,3 mL, 90 mmol, 350 équivalents), ainsi que le toluène, 5 mL, ont été introduits au sein de celui-ci par le biais d'une seringue via une valve munie d'un septum et l'autoclave a été consécutivement chargé avec 25 bars d'éthylène (ca. 100 mmol), avant d'être porté à la température de réaction, 150 °C. Des échantillons ont ensuite été prélevés à différents intervalles au moyen d'un siphon plongeant au cœur de la solution. Des échantillons de 0,5 mL ont été prélevés à divers temps au moyen du siphon et versés dans 3,5 mL de diéthyléther, avant d'être agités. L'étalon externe, la N,N-di-*n*-butylaniline ( $\approx 0,010$  g), a ensuite été ajoutée à la solution, qui a ensuite été filtrée avant d'être analysée en GC.

## Références bibliographiques

1. C. Baudequin, J.-J. Brunet and M. Rodriguez-Zubiri, *Organometallics*, 2007, **26**, 5264-5266.
2. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1966, 1711-1732.
3. F. R. Hartley, S. G. Murray and D. M. Potter, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1983, **254**, 119-126.
4. I. M. Al-Najjar, M. Green, S. J. S. Kerrison and P. J. Sadler, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, 311-312.
5. M. Rodriguez-Zubiri, S. Anguille and J.-J. Brunet, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2007, **271**, 145-150.







## Résumé.

Catalyse d'hydroamination intermoléculaire de l'éthylène au rhodium et au platine :  
Mécanisme catalytique et stabilité du catalyseur.

Nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse à deux catalyseurs capables de parfaire la réaction d'hydroamination intermoléculaire de l'éthylène par l'aniline, un au rhodium et un autre au platine. Après une introduction bibliographique permettant de situer le sujet plus précisément dans l'état de l'art, la partie A, chapitres 1 et 2, traitera de la catalyse effectuée à partir du précurseur de rhodium trichlorure  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Elle évaluera dans un premier temps les possibilités d'optimisation de la catalyse en elle-même. On y vérifiera l'influence des différents paramètres entrant en jeu : amine, ligands, ainsi que la durée de vie du catalyseur basé sur ce système. Dans un second temps, une étude d'équilibre entre les différentes espèces pouvant exister en solution cherchera à éclaircir le mécanisme de la réaction, en mettant en avant certains complexes pouvant intervenir grâce à un suivi par RMN des réactions.

La partie B de cette thèse, comportant 4 chapitres, se penchera quant à elle sur le système de Brunet,  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ , et en particulier sa stabilité dans le milieu catalytique. Le chapitre 3 se veut de mettre en avant les raisons de sa décomposition en précipité noir, supposé être du platine métallique, en vérifiant l'influence suspectée néfaste d'une base sur le milieu, ainsi que des divers réactifs intervenant lors de la catalyse. Le chapitre 5 consistera en un examen plus approfondi du mécanisme de décomposition lui-même du catalyseur, en se fondant sur des analyses RMN afin de distinguer les différents produits issus de la décomposition du catalyseur. Le chapitre 5 consistera en un intermède sur une façon plus aisée de synthétiser des complexes de type  $\text{Cat}^+ [\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , ou  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , découverte au cours des expériences réalisées. Enfin, le chapitre 6 évaluera l'influence de l'ajout de la triphénylphosphine au système de Brunet, permettant ainsi de changer totalement sa sélectivité afin de ne plus réaliser la réaction d'hydroamination en elle-même mais plutôt de favoriser la formation de la quinaldine. Elle cherchera à optimiser les conditions de son obtention.

## Summary

Rhodium and platinum intermolecular hydroamination catalysis of ethylene:  
Mechanistic investigations and catalyst stability.

We have been interested during this PhD work in two systems, one based on rhodium, the other one based on platinum, which can catalyze the reaction of intermolecular hydroamination of ethylene with aniline. After a general introduction that gives state of the art on the subject, part A (chapters 1 and 2) deals with the catalytic system obtained from the rhodium trichloride precursor,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . It initially assesses the potential for an optimization of the catalytic conditions in Chapter 1. Various parameters were investigated: amine, ligands, and the stability of the catalyst. In a second part (Chapter 2), the equilibria that can be established in solution between the different species have been thoroughly studied by NMR and IR monitoring, with the assistance of DFT calculations, in order to clarify the mechanism of the reaction, highlighting some complexes which can be involved in the catalytic cycles.

Part B of this PhD thesis, which includes four chapters, examines Brunet's system, namely  $\text{PtBr}_2/\text{Br}^-$ , and in particular its stability in the catalytic medium. The purpose of chapter 3 is to highlight the reasons for its decomposition into a black precipitate, assumed to be platinum metal, checking the suspected negative influence of Bronsted bases. Chapter 4 reports a more detailed investigation of the mechanism of decomposition of the catalyst itself, based on NMR analysis to distinguish the various products coming from the decomposition of the catalyst. Chapter 5 is an interlude presenting an easier way to synthesize complexes of type  $\text{Cat}^+[\text{PtX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , where  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , discovered during the execution of the mechanistic studies. Finally, Chapter 6 will evaluate the influence of the addition of triphenylphosphine to Brunet's system, which completely changes its selectivity in favor of the formation of quinaldine. Our goal is to find efficient catalytic systems for the synthesis of quinoline derivatives.