

UTILISATION D'UN SUPPORT SOLIDE DANS LA CATALYSE D'OXYDATION PAR L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE A L'AIDE DU COUPLE NITRO - NITROSYLE COMPLEXÉ PAR UN MÉTAL DE TRANSITION

H. MARRAKCHI

*École Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis
5, Avenue Taha Hussein, 1008 Tunis-Montfleury, Tunisie*

(soumis en septembre 1996, accepté en janvier 1997)

RÉSUMÉ

Des complexes $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ en solution et supportés sur des polymères fonctionnalisés ont été employés comme catalyseurs d'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire O_2 . Cette oxydation met en jeu le couple nitro-nitrosyle coordonné au fer.

Le complexe $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ en solution et supporté est inactif vis-à-vis de la réaction d'oxydation du cyclohexène, car cette oxydation entraîne une modification du ligand (dans le cas du complexe soluble) ou une perte du métal sur le support.

La sélectivité induite par le complexe $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ greffé sur polymère diffère de celle induite par son homologue en solution. Le complexe soluble conduit à l'époxyde avec un rendement de 22%, son homologue supporté conduit à 3 produits : 22% d'époxyde, 40% de cyclohexénol et 33% de cyclohexènone.

ABSTRACT

$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ and $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ Complexes, in solution, and supported by functionalized polymers have been used as catalysts in the oxydation of cyclohexene by molecular oxygen (O_2). Moreover, it has been found that this oxydation involves the group nitro-nitrosyle coordinated to iron.

In contrast, the complex $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ does not present any reactivity towards the oxydation reaction of cyclohexene, indeed the oxydation causes an alteration of the ligand (when the complex in solution is used) or a loss of the metal on the support.

Furthermore, the selectivity induced by the complex supported $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$, is different from the one induced by homologous complex in solution. As a matter of fact, the complex in solution provides the epoxide in 22% yield, whereas the supported one leads to the formation of three compounds : epoxide 22 % cyclohexenol 40 % and cyclohexenone 33%.

I - INTRODUCTION

La mise au point des systèmes oxydants non radicalaires permettant en particulier l'époxydation des oléfines par l'oxygène moléculaire présente un intérêt considérable : elle constitue une voie d'accès tant à des grands intermédiaires de synthèse tels que l'oxyde d'éthylène qu'à de nombreuses petites molécules à haute valeur ajoutée.

Une nouvelle approche de l'oxydation catalytique par O_2 met en jeu le couple nitro-nitrosyle coordonné à un métal de transition : le transfert d'oxygène sur le substrat organique (Subst) se fait à partir du ligand nitro coordonné (A) ; la réoxydation subséquente par l'oxygène moléculaire de la forme réduite du ligand régénère le groupement nitro (B).



Les deux étapes de ce nouvel acte catalytique sont assistées par un métal de transition.

Le premier système utilisant avec succès cette approche a été mis au point par Mares (1), et fait intervenir deux espèces métalliques : un sel de palladium (II) activant le substrat oléfinique est associé à un complexe nitro coordinativement saturé du cobalt ou du rhodium (2,3). Depuis, des systèmes monométalliques basés sur du palladium (4-6) ont été mis au point : les produits d'oxydation des oléfines par l'oxygène moléculaire en présence de ces systèmes sont l'acétaldéhyde pour l'éthylène et les cétones pour les oléfines supérieures. La présence d'un acide de Lewis favorise les deux étapes du cycle catalytique : activation de l'oxygène par les groupes NO, transfert d'oxygène du groupe NO_2 vers un substrat (7).

Andrews (8) a montré que le transfert d'oxygène à partir des composés nitro du palladium (II) se fait à partir d'un intermédiaire hétérométallacyclopentane I (schéma 1) : la nature des produits d'oxydation est déterminée par le mécanisme de décomposition de ce métallacycle.

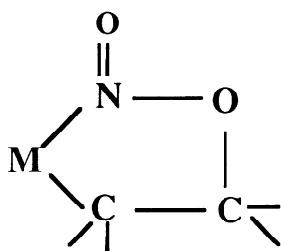


Schéma 1 : Intermédiaire hétérométallacyclopentane I

L'obtention d'un époxyde à partir de l'intermédiaire I implique une attaque de l'atome d'oxygène sur l'atome de carbone directement lié au métal : les systèmes étudiés jusqu'à présent semblent montrer que ce mécanisme est limité aux substrats comportant une double liaison du type norbornène.

Étant donné que la nature même du métal joue à l'évidence un rôle essentiel dans le devenir du métallacycle: le fer, bon marché et moins susceptible d'activer les liaisons C-H que le palladium, nous est apparu comme un bon candidat pour l'obtention d'époxyde à partir de I.

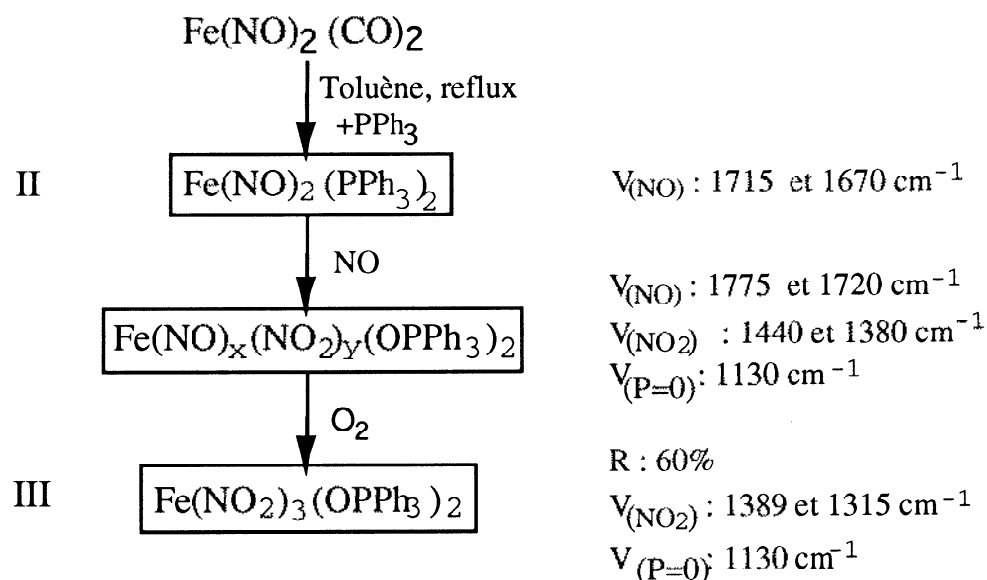
Au cours de cette étude, nous avons retenu deux précurseurs : $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ et $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}\}_2$ et préparé à partir de ceux-ci une première série de catalyseurs d'oxydation, solubles et supportés, comportant des ligands phosphanes.

II - PARTIE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS

Nous avons étudié des systèmes Fe-NO/Fe-NO₂ contenant des ligands phosphorés. Il nous semble utile de différencier les complexes contenant ou non de l'iode.

1/ les complexes non iodés : systèmes $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_2)_3(\text{OPPh}_3)_2$ (schéma 2a).

Le composé II, $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$, obtenu à partir de $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$, est connu depuis 1962 (9).



Inactif dans l'oxydation de cyclohexène où même PPh₃

Schéma 2a : systèmes $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_2)_3(\text{OPPh}_3)_2$

L'oxydation de II par l'oxygène moléculaire conduit en 6h à la transformation complète des groupements nitrosyle en groupement nitro. On isole le composé III $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3(\text{OPPh}_3)_2$ avec un rendement de 40%. La saturation de la solution par du monoxyde d'azote avant l'introduction de l'oxygène permet une amélioration du rendement (60%) ainsi qu'une diminution du temps de réaction (2h). Sous ces conditions expérimentales, la vitesse de formation de $\text{Fe}(\text{NO}^+)_x(\text{NO}_2^-)_y(\text{OPPh}_3)_2$ est la plus élevée quand on est en présence de l'espèce mixte nitro-nitrosyle, la présence de celle-ci est confirmée par infrarouge. La réaction finale est une addition de NO suivi d'une oxydation.

Nous n'avons observé aucun transfert d'oxygène du complexe III $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3(\text{OPPh}_3)_2$ vers le cyclohexène ni même vers un autre substrat aussi oxophile que le triphénylphosphane. Ainsi, la seule réaction mise en évidence entre III et PPh_3 après une semaine (sous atmosphère d'argon ; Fe/PPh_3 : 1/8) est un échange de ligand OPPh_3 / PPh_3 . Cet échange confirme que l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle du complexe III ne provient pas d'un transfert d'oxygène à partir d'un groupement NO_2 coordonné, mais plutôt d'une dismutation de NO (10).

2/ Les complexes iodés : système $\text{Fe}(\text{NO}_2)\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ / $\text{Fe}(\text{NO}_2)_2\text{I}(\text{OPPh}_3)_2$ (schéma 2b)

Le dimère nitrosylé du fer $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}\}_2$ (11) réagit avec le triphénylphosphane pour conduire quantitativement au composé IV $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$. Ce composé, en solution dans CH_2Cl_2 , est en équilibre dynamique avec le composé $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}(\text{PPh}_3)$ déjà décrit (12) et le triphénylphosphane libre.

L'oxydation de IV par O_2 ou l'oxydation du précurseur $\{\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}\}_2$ par O_2 en présence de PPh_3 , permet d'isoler le complexe nitro, V, $\text{Fe}(\text{NO}_2)_2\text{I}(\text{OPPh}_3)_2$ avec des rendements quantitatifs.

$\text{Fe}(\text{NO}_2)_2\text{I}(\text{OPPh}_3)_2$ oxyde sélectivement le cyclohexène en époxyde correspondant, sous argon à température ambiante, des rendements en époxyde de 15% par rapport au fer, sont obtenus en 48h. Sous oxygène (1atm), le rendement en époxyde augmente pour atteindre 22% par rapport au fer, pour le même temps de réaction. Ces résultats nous permettent de démontrer la validité de notre hypothèse : le fer associé au couple rédox nitro-nitrosyle, permet l'époxydation des oléfines par O_2 sans cocatalyseur.

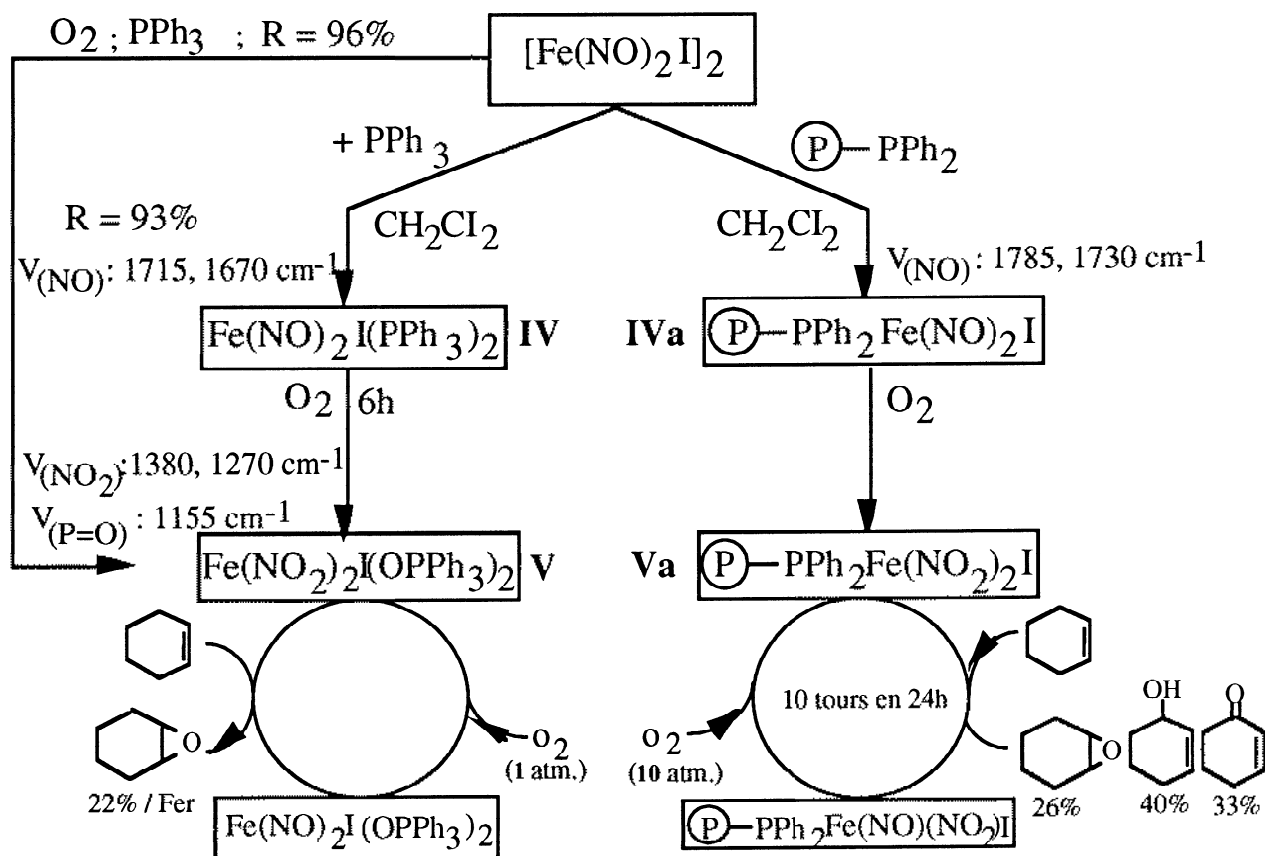


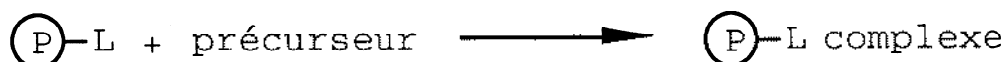
Schéma 2b : système $\text{Fe}(\text{NO}_2)\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ / $\text{Fe}(\text{NO}_2)_2\text{I}(\text{OPPh}_3)_2$

3) Les complexes greffés sur des polymères :

Les polymères, membranes ou billes macroporeuses, contenant des ligands PPh₂ (14), ont été préparés. Les membranes de 11 μm d'épaisseur présentent des propriétés physiques optimales pour la caractérisation spectroscopique des espèces à greffer. Les billes macroporeuses sont utilisées lors des tests catalytiques. La fixation des espèces métalliques sur les supports se fait par échange de ligands :



soit par synthèse in-situ :



L'identification des espèces fixées se fait par comparaison des spectres infrarouge de complexes solubles connus avec ceux des espèces supportées. Une correspondance entre la position des bandes et leurs intensités relatives nous permet de conclure sur la nature des espèces supportées.

4) Utilisation des polymères phosphinés

Le dimère {Fe(NO)₂I}₂ en solution dans CH₂Cl₂ est mis en contact avec le polymère portant des groupements PPh₂ (P-PPh₂) sous atmosphère inerte. Une espèce supportée unique (P)-PPh₂Fe(NO)₂I (IVa), est ainsi obtenue.

L'oxydation par O₂ de ce composé IV conduit, par transformation des groupements nitro, au composé Va, (P)-PPh₂Fe(NO)₂I. Durant cette première oxydation, le taux de fer contenu dans le polymère décroît de 2,47% à 1,55%. Nous attribuons cette perte métallique à une oxydation partielle des groupes -PPh₂ à la surface du support.

Le complexe nitro supporté Va réagit avec le cyclohexène à température ambiante et sous azote pour conduire à l'époxy-1,2 cyclohexane (16%), au cyclohexène-2-ol (57%) et à la cyclohexène-2-one (26%). Ces produits d'oxydation proviennent d'un transfert d'oxygène à partir d'environ 10% des groupements NO₂. En plaçant sous oxygène le solide issu de la réaction, le complexe Va est totalement régénéré : nous avons ainsi décrit 3 fois le cycle NO/NO₂ sans qu'aucune décroissance d'activité n'affecte le système.

Nous avons alors réalisé l'oxydation du cyclohexène sous des pressions d'oxygène allant de 1 à 10 atm. en présence du dérivé nitrosylé supporté IVa. La réaction est catalytique, et conduit aux mêmes produits : l'époxy-1,2cyclohexane (26%), au cyclohexène-2-ol (40%) et à la cyclohexène-2-one (33%). Dix moles de produits oxydés par mole de complexe du fer sont obtenues en 24h. On note donc deux effets importants du support : stabilisation du catalyseur et modification de sa réactivité.

Comme nous l'avons signalé, la présence d'O₂ sous pression engendre l'oxydation du composé Va puisque les ligands phosphanes sont facilement oxydables. Etant donné que la liaison Fe-OP est très labile, on note une perte métallique du support.

III - DISCUSSION

Il est bien connu que les ligands phosphanes sont facilement oxydables. Cette oxydation entraîne une modification du ligand (dans le cas du complexe soluble) ou une perte métallique sur le support. Il est donc inévitable que ce type de ligand soit associé à des durées de vie des catalyseurs très courtes.

La sélectivité induite par les complexes greffés sur polymère diffère de celle induite par leurs homologues solubles. Dans le cas des complexes phosphinés, le catalyseur soluble induit préférentiellement la formation d'oxyde de cyclohexène tandis que son homologue supporté produit principalement des cétones et des alcools.

La présence d'iode sur les complexes semble nécessaire à l'oxydation des alcènes en présence des complexes phosphanes.

IV - CONCLUSION

Ce travail a été consacré à la mise en évidence de couples redox Fe-NO / Fe-NO₂ solubles et supportés sur polymères fonctionnalisés, qui catalysent l'oxydation par l'oxygène moléculaire du cyclohexène, pris comme substrat type

Les systèmes étudiés présentent un grand intérêt puisqu'ils constituent le premier catalyseur basé sur le couple redox nitro-nitrosyle, réalisant l'époxydation sélective par O₂ d'une oléfine aussi peu spécifique que le cyclohexène, sans cocatalyseur.

RÉFÉRENCES

- 1- Tovrog, B. S.; Diamand, S. E.; Mares, F. J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 270.
- 2- Tovrog, B. S.; Mares, F.; Diamand, S. E. J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 6618.
- 3- Mucigrosso, D. A.; Mares, F.; Diamond, S. E.; Solar, J. P. Inorg. Chem. **1983**, 22, 960.
- 4- Andrews, M. A.; Kelly, K. P., J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 2894.
- 5- Andrews, M. A.; Cheng, C. W. F., J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 4268.
- 6- Heumann, A.; Chauvet, F.; Waegell, B. Tetrahedron Lett. **1982**, 23, 2767.
- 7- Diamond, S. E.; Mares, F.; Szalkiewicz, A.; Mucigrosso, D. A.; Solar, J. P., J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 4266.
- 8- Andrews, M. A.; Chang, T. C. T., Cheng, C. W. F., Emge, T. J.; Kelly, K. P.; Koetzle T. F., J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 5913.
- 9- McBride, D. W.; Stafford, S. L.; Stone, F. G. A. Inorg. Chem., **1962**, 1, 386.
- 10- Yoshimura, T. Inorg. Chim. Acta, **1984**, 83, 17.
- 11- Haymore, B. and Feltham, R. D., "Inorganic Syntheses", Wold, A., Ruff, J. K. Eds. McGraw Hill: New York, **1973**, Vol. XIV, P. 82.
- 12- Hieber, W.; Kramalowsky, R. Z. Anorg. Allgem. Chem. **1963**, 321, 94.
- 13- Dessy, R. E.; Chakrovodian, J. C.; Rheingold, A.L., J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 738.
- 14- Lieto, J.; Milstein, D.; Albright, R. L.; Minkiewicz, J. V.; Gates, B. C. Chem. Techn., janvier **1983** p. 46.
- 15- Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Dawans, F. Prog. Polym. Sci. **1977**, 5, 95.
- 16- Ueyama, N., Zaima, H.; Okada, H.; Nakamura, A. Inorg. Chim. Acta **1984**, 89, 19.