

ACTIVATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE EN PHASE LIQUIDE HOMOGENE PAR DES COMPLEXES OXO DU MOLYBDENE
OXYDATION CATALYTIQUE SELECTIVE DES PHOSPHINES TERTIAIRES

Robert Barral, Christian Bocard, Irénée Sérée de Roch, Lucien Saju
Institut Français du Pétrole, 92-Rueil-Malmaison

(Received in France 14 March 1972; received in UK for publication 17 March 1972)

L'activation catalytique de l'oxygène moléculaire suscite actuellement de nombreux travaux qui ne semblent pas avoir encore abouti à l'oxydation sélective des hydrocarbures et plus particulièrement celle des oléfines.

L'oxydation catalytique des phosphines tertiaires à température ordinaire ou proche de celle-ci constitue une réaction test qui permet d'étudier les processus d'activation. A cet égard les résultats les plus significatifs publiés à ce jour ont d'abord été obtenus par WILKE et Coll. (1). Ces auteurs ont montré que certains complexes zérovalents du nickel, du palladium et du platine ML_n ($n \leq 4$) ($M =$ métal $L =$ triphénylphosphine) qui réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des complexes de type peroxy ML_2O_2 , catalysent l'oxydation de la triphénylphosphine. Plus récemment l'oxydation de ce même substrat a été réalisée en présence d'un complexe du ruthénium, $RuCl_2(PPh_3)_3$ (2); dans les deux cas on aurait le même processus d'oxydation faisant appel à un groupement peroxy, bien que le complexe peroxy du ruthénium n'ait pas été isolé.

Nous avons mis en évidence un nouveau mode d'activation de l'oxygène en phase liquide qui implique la labilité d'une liaison $Mo=O$ dans des complexes oxo du molybdène.

Nous avons décrit un premier système catalytique (3) constitué par le couplage d'un oxychlorure de molybdène avec l'isopropylate d'aluminium. Ce système dont l'espèce active n'a pu être isolée catalyse l'oxydation des phosphines tertiaires en phase liquide par l'oxygène moléculaire à une température de 30 à 50°C. L'activité catalytique maximum est obtenue pour un rapport $Al/Mo = 3$ dans le cas de $MoOCl_4$. Parmi divers alcoolates d'aluminium testés (méthylate, tertio-butylate, isopropylate, phénolate) seul l'isopropylate permet d'obtenir un système actif.

Nous avons montré que sous atmosphère inerte la triphénylphosphine est oxydée stoechiométriquement à raison d'une molécule par atome de molybdène; le système catalytique partiellement réduit est réoxydé par l'oxygène moléculaire de sorte que la réaction d'oxydation de la phosphine est effectuée par la répétition d'un cycle d'oxydo-réduction du catalyseur.

Nous avons également montré que les oxo-dialkyldithiocarbamates de molybdène présentaient une activité catalytique similaire à celle des systèmes précédents. Une étude plus complète a été réalisée dans ce cas.

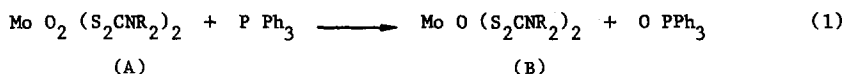
Les dioxo-dialkyldithiocarbamates de molybdène VI, $MoO_2(S_2CNR_2)_2$ avec $R =$ éthyl, n-

propyl ou isobutyl, ont été synthétisés selon une méthode décrite par Moore et Larson (4).

La sélectivité des oxydations catalysées par ces complexes a été testée dans le cas de la tributylphosphine PBu_3 dont l'autoxydation radicalaire conduit aux deux produits principaux OPBu_3 et OPBu_2 (OBu) en quantités sensiblement équivalentes. Tant dans le cas des systèmes catalytiques à base d'oxychlorures que dans celui des dithiocarbamates, les complexes oxo du molybdène permettent l'oxydation sélective de la tributylphosphine en oxyde OPBu_3 , ainsi que l'a montré l'analyse des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse.

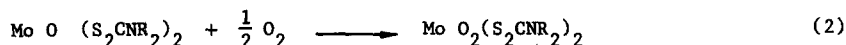
0,2 moles de triphénylphosphine dans 1 litre de chlorobenzène à 40°C sont oxydées complètement en oxyde de triphénylphosphine, en 1 heure environ, en présence de $15 \cdot 10^{-3}$ mole de dioxo-di-n-propyl dithiocarbamate de molybdène. La solution jaune-orange devient rapidement violette pour reprendre sa couleur initiale en fin de réaction, après avoir absorbé 0,1 mole d'oxygène moléculaire.

Sous atmosphère inerte une molécule de triphénylphosphine est oxydée par une molécule de complexe dioxo selon l'équation globale :



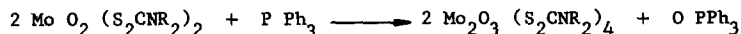
La solution initialement jaune devient rapidement violette et enfin rouge. Le complexe oxo de molybdène IV (B), rouge, peut être isolé de la solution par chromatographie en phase liquide sur une colonne d'alumine en absence totale d'oxygène.

Ce complexe B réagit avec l'oxygène moléculaire pour redonner finalement le complexe dioxo (A) selon l'équation stoechiométrique :



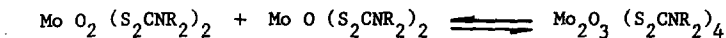
Dans cette réaction la solution initialement rouge devient très rapidement violette, puis la coloration évolue pour se stabiliser en fin d'absorption au jaune, couleur du complexe dioxo.

La couleur violette observée dans les réactions (1) et (2) correspond à la formation d'un complexe binucléaire de molybdène V : $\text{Mo}_2\text{O}_3 (\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$ (C). Ce dernier peut être obtenu, par réduction du complexe dioxo à l'aide de la phosphine selon l'équation globale :



Les complexes (B) et (C) sont identiques à ceux obtenus par l'action du dithionite de sodium sur les solutions de molybdate de sodium en présence de dialkyldithiocarbamates (5) (6).

La formation du complexe binucléaire (C) en tant qu'espèce intermédiaire ne paraît pas évidente. Nous avons montré qu'elle pourrait résulter d'une réaction équilibrée de dismutation entre les complexes dioxo et mono-oxo :

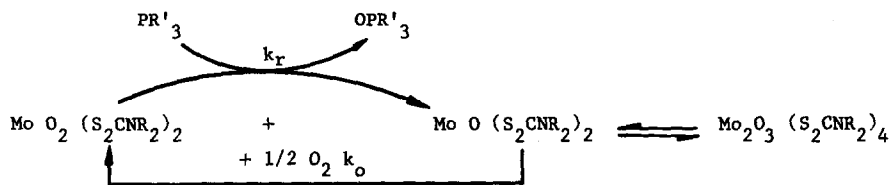


En effet si on observe l'évolution de la bande u.v à 530 nm, (caractéristique du complexe binucléaire) lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de complexe dioxo dans une solution de complexe mono-oxo, on constate que l'intensité de cette bande augmente. Ce phénomène se poursuit lorsque la quantité de complexe dioxo ajoutée, dépasse la stoechiométrie. La valeur de la densité optique limite obtenue en introduisant un grand excès de complexe dioxo permet d'estimer avec une bonne approximation la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Mo O} (\text{S}_2\text{CNR}_2)_2] \times [\text{Mo O}_2 (\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]}{[\text{Mo}_2\text{O}_3 (\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]} = 4.10^{-3} \text{ mol. l}^{-1} \text{ à } 41^\circ \text{ C}$$

avec $R = n. \text{C}_3\text{H}_7$

Compte tenu des diverses observations faites et moyennant l'hypothèse à priori très plausible selon laquelle le complexe binucléaire de molybdène V n'est que très peu réactif vis à vis de la phosphine et de l'oxygène moléculaire, le schéma de l'oxydation catalytique des phosphines tertiaires peut s'écrire :



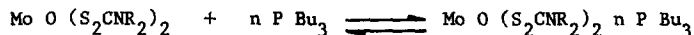
L'étude de l'absorption d'oxygène par des solutions de complexe $\text{Mo}_2\text{O}_3 (\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$ contenant des quantités croissantes de complexe dioxo permet de déterminer la valeur de la constante $k_o = 1,1.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($P_{O_2} = 760 \text{ mm Hg}$) à 41°C pour $R = n. \text{C}_3\text{H}_7$.

L'ensemble d'équations résultant du schéma ci-dessus, traité sur ordinateur, permet une simulation des phénomènes et l'accord entre les courbes d'absorption d'oxygène calculées et expérimentales est excellent ; la valeur de la constante k_r qu'on en déduit est $2,3 \text{ mol. l}^{-1} \text{ l.s}^{-1}$ à 41°C dans le cas de l'oxydation de la triphénylphosphine dans l'o.dichlorobenzène. Ceci est de nature à justifier l'hypothèse faite plus haut.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la vitesse d'oxydation de la triphénylphosphine (présente à une concentration comprise entre $0,1$ et $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$) sous pression atmosphérique d'oxygène, en présence de catalyseur à une concentration de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, est limitée par la vitesse de l'étape de régénération du complexe dioxo responsable de l'oxydation du substrat.

La vitesse globale d'oxydation de la tributylphosphine PBu_3 est de façon surprenante inférieure à celle de la triphénylphosphine PPh_3 pourtant moins réductrice ; l'addition de PBu_3 ralentit même la vitesse d'absorption d'oxygène d'une solution de PPh_3 . Ce phénomène pourrait être attribué au blocage de l'espèce mono-oxo sous la forme d'un complexe avec PBu_3 formé selon

la réaction équilibrée :



Ce complexe, que nous n'avons pu isoler, serait responsable de la couleur verte de la solution, alors que le complexe mono-oxo est rouge.

On notera que la vitesse apparente de la réaction d'oxydation des phosphines tertiaires n'est pas modifiée de façon importante par la nature du groupe alkyle R (ethyl, n-propyl, isobutyl).

Nous avons envisagé la possibilité d'obtenir des espèces oxygénées plus actives que celles décrites ci-dessus en fixant de l'oxygène sur des composés du type dithiocarbamates de molybdène dans un bas degré d'oxydation. Nous avons synthétisé un complexe dont la formule brute correspond à $\text{Mo (S}_2\text{CNR}_2)_2$ en faisant réagir l'acétate de molybdène II (7) avec un di-n propyl dithiocarbamate alcalin à l'abri de l'oxygène. Ce complexe absorbe une molécule d'oxygène par atome de molybdène pour conduire à un complexe oxo dont l'activité catalytique vis à vis de l'oxydation de la triphénylphosphine est sensiblement la même que celle du complexe $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$. Des précisions seront apportées ultérieurement sur la nature et les propriétés de ce nouveau complexe dont la structure est établie par le laboratoire du Pr. Weiss à Strasbourg.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherche avec la D.G.R.S.T. (Convention n° 70.02.290).

REFERENCES

- (1) G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **6**, 92 (1967)
- (2) S. Cenini, A. Fusi, G. Capparella, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3576 (1971)
- (3) C. Bocard, I. Sérée de Roch, L. Sajus, IIIème colloque franco-polonais sur la catalyse, Cracovie, sept. 1971
- (4) F.W. Moore, M.L. Larson, *Inorg. Chem.*, **6**, 998 (1967)
- (5) R.N. Jowitt, P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, 2632 (1969)
- (6) R.N. Jowitt, P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. (A)*, 1702 (1970)
- (7) T.A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 2538 (1964)