

- 4 E. M. Cernia and M. Graziani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 (1974) 2725.
- 5 J. C. Bailar, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 10 (1974) 17.
- 6 K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly and P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 189.
- 7 K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkethly and P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 203.
- 8 K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, T. E. Lester, S. McKenzie, R. C. Pitkethly and P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 393.
- 9 C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith and R. M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1742.
- 10 C. U. Pittman, Jr. and L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1749.
- 11 F. Pinna *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1 (1975/1976) 306.
- 12 G. Strukul, M. Bonivento, M. Graziani, E. Cernia and N. Palladino, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 15.
- 13 M. S. Jarrel and B. C. Gates, *J. Catal.*, 40 (1975) 255.
- 14 E. S. Chandrasekaran, R. H. Grubbs and C. M. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 120 (1975) 49.
- 15 M. Čapka, P. Svoboda, M. Cerny and J. Hetflejš, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4787.
- 16 M. Čapka, P. Svoboda, M. Kraus and J. Hetflejš, *Chem. Ind.*, (1972) 650.
- 17 M. Čapka and J. Hetflejš, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 39 (1974) 154.
- 18 W. O. Reichsfeld, W. N. Winogradow and N. A. Filippow, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1972) 2216.
- 19 K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie and R. C. Pitkethly, in *J. W. Hightower* (ed.), *Catalysis*, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 477 and references therein.
- 20 W. O. Haag and D. D. Whitehurst, in *J. W. Hightower* (ed.), *Catalysis*, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 465 and references therein.
- 21 U. S. Patent, 3726809 (1973).
- 22 British Patent, 1277736 (1972).
- 23 Dutch Patent, 7006740 (1970).
- 24 Belgian Patent, 721 686 (1969).
- 25 A. J. Chalk and J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 16.
- 26 A. J. Chalk, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 207.
- 27 F. de Charentenay, J. A. Osborn and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, (1966) 1711.
- 28 C. S. Cundy, B. M. Kingston and M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 253 and references therein.
- 29 R. H. Grubbs, L. C. Kroll and E. M. Sweet, *J. Macromol. Sci.*, A7 (1973) 1047.
- 30 See "Note added in proof" below.

Note added in proof

The addition of even a large excess of diphenylphosphine groups bound to polystyrene did not have any effect on the activity of polymer supported Wilkinson's catalyst. This result may show that the active species attached to a polymer are less accessible than they are on a silica support, and that the reaction takes place inside the polymer bead rather than on its surface. Also for this catalyst the P/Rh ratio is high [10] and it may be that the excess $\text{P} \cdot \text{PPh}_2$ groups already present in the catalyst can coordinate to the metal atom since the polystyrene resin chain will be mobile (the crosslinking is only 2%).

ETUDE DES PROPRIETES CHIMIQUES ET CATALYTIQUES D'AGREGATS μ -OXO ET μ -ALCOXY POLYNUCLEAIRES

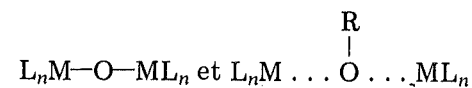
L. HOCKS, J. P. BÉOUL, P. DURBUT, A. HAMITOU, J. L. MARBEHANT, T. OUHADI,
Ch. STEVENS and Ph. TEYSSIE

*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et de Catalyse Organique, Université de Liège,
Sart Tilman, 4000 Liège (Belgique)*

Introduction

Les complexes métalliques polynucléaires constituent une classe importante de composés en chimie de coordination; en effet, outre les propriétés liées à la nature même des métaux, ils présentent d'importants effets de synergie [1] et constituent souvent des modèles biologiques très intéressants [2].

C'est dans cette perspective que nous avons synthétisé des complexes polynucléaires possédant des ponts μ -oxo et/ou μ -alcoxy, dont la structure générale peut être représentée comme suit:



où M est un métal: Zn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{II} , Cr^{II} , Cr^{III} , Mo^{II} , Al^{III} , Ti^{IV} . R est un groupe alkyle, le plus souvent propyle ou butyle. L peut être, soit un groupe alcoxy, soit un groupe plus complexe tel que $-\text{OAl}(\text{OR})_2$ ou même $-\text{OSnR}_3$.

Les complexes polynucléaires constituent une famille particulièrement intéressante et variée de composés dont la structure, grâce à des méthodes de synthèse extrêmement souples, peut être modifiée systématiquement en changeant la nature de M, L, et R.

Le but de la présente contribution est double: (1) décrire, après un exposé succinct des méthodes de synthèse de ces différents composés, leurs propriétés physiques les plus importantes pour la compréhension de leur comportement chimique; (2) étudier ces propriétés chimiques, et en particulier leur action catalytique. Ils se sont en effet avérés être d'excellents catalyseurs, hautement sélectifs, pour la polymérisation des lactones, oxiranes, thiiranes et isocyanates. Par ailleurs, les complexes à base de Fe^{II} , Cr^{II} , et Mo^{II} sont capables de fixer rapidement l'oxygène moléculaire à température ordinaire, et de l'utiliser ensuite à diverses réactions d'oxydation.

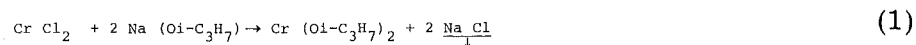
2. Préparation des composés

La sensibilité de ces composés à l'humidité, et pour certains à l'oxygène, exige que toutes les manipulations soient effectuées sous atmosphère d'azote sec.

Plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées.

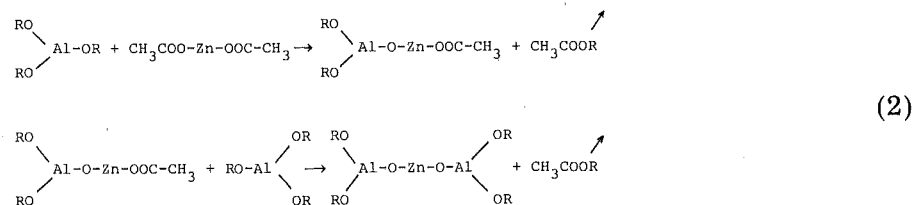
2.1. Réactions de métathèse [3, 4]

entre un chlorure métallique et un alcoolate alcalin. Citons, par exemple, la réaction (1):



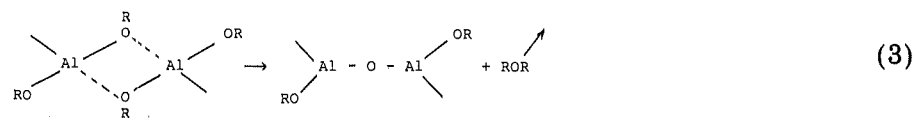
2.2. Méthode par condensation [5]

Il s'agit ici de la condensation thermique d'un alcoolate de métal trivalent (Al^{III}) ou tétravalent (Ti^{IV}) avec l'acétate d'un métal bivalent. La réaction se fait en deux étapes; c'est ainsi que si nous considérons la synthèse du complexe μ -oxoalcoxy à base de Zn et d'Al, par exemple, les schémas de réaction sont les suivants:

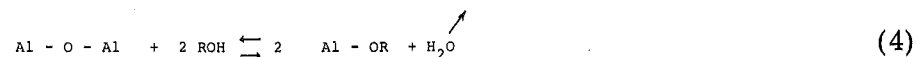


L'avancement de la réaction est favorisé par une distillation de l'ester acétique formé.

Il apparaît en outre des réactions secondaires de condensation entre groupes alcoxy de deux molécules différentes:

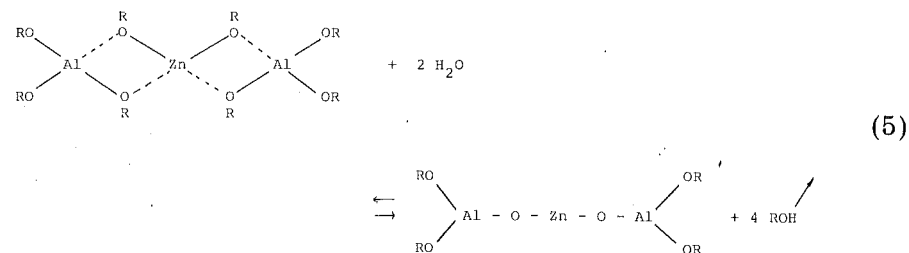


réaction qui peut d'ailleurs être inversée si l'on traite le composé à reflux par un grand excès d'alcool correspondant aux groupes alcoxy de départ:



2.3. Méthode par hydrolyse [6]

L'hydrolyse contrôlée d'un alcoolate double de Meerwein, obtenu par mélange d'alcoolates simples en quantités stoechiométriques, conduit à l'obtention de complexes μ -oxoalcoxy bimétalliques. Dans le cas du complexe à base de Zn et d'Al, la réaction est la suivante:



2.4. Déplacement des groupes alcoxy (alcoolyse)

Les groupes alcoxy peuvent être déplacés en traitant le composé de départ par un alcool différent:



La substitution est d'autant plus facile que l'alcool substituant R'OH est plus acide. De plus, cet alcool R'OH doit évidemment posséder un point d'ébullition plus élevé que l'alcool ROH formé, pour favoriser l'avancement de la réaction par distillation continue de ce dernier.

3. Caractérisation chimique et propriétés physiques

3.1. Analyse chimique

Les composés obtenus sont analysés par les méthodes classiques: analyse élémentaire (C, H, O), dosages complexométriques des métaux, et dosages chromatographiques des groupes alcoxy après hydrolyse au moyen d'un acide fort.

3.2. Solubilité et association moléculaire

La solubilité des composés de type alcoolate simple est très variable: elle dépend de la nature du solvant, du métal et des groupes alcoxy (Tableau 1). Citons, par exemple, le cas de Fe(OiC₃H₇)₂, insoluble dans tous les milieux organiques, alors que son homologue Cr(OiC₃H₇)₂ est relativement soluble dans le dioxanne.

Cette solubilité peut d'ailleurs être notablement augmentée par la formation d'alcoolates doubles. C'est ainsi que le complexe Zn(On-C₄H₉)₂ est insoluble dans l'alcool *n*-butylique alors que l'alcoolate double Zn(On-C₄H₉)₂.2Al(On-C₄H₉)₃ (complexe de Meerwein) est parfaitement soluble.

Par contre les complexes μ -oxoalcoxy-bimétalliques possèdent une solubilité extrêmement élevée dans tous les milieux organiques [5 - 7], phénomène qui peut être expliqué, comme pour certains alcoolates associés, par la formation d'agrégats moléculaires résultant de l'interaction entre métaux et groupes alcoxy de molécules différentes: on obtient ainsi un noyau central de groupes ... M ... O ... M ... entouré d'une couche plus ou moins

TABLEAU 1
Propriétés générales des complexes μ -oxo et μ -alcoxy

Nature du complexe	Nature du solvant	Masse moléculaire ^(a)	Degré d'association ^(a)	Coloration de la solution
$\text{CoO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$	benzène cyclohexane	760 1150	2,0 (0,3 - 0,6) 3,0 (0,02 - 0,1)	rouge-violet rouge-violet
$\text{CoO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$	benzène cyclohexane	1800 2700	4,1 (0,2 - 0,8) 6,2 (0,02 - 0,12)	bleu bleu
$\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$	benzène cyclohexane	460 880	1,1 (0,08 - 0,8) 2,1 (0,09 - 0,18)	rouge foncé rouge foncé
$\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$	benzène	1420	3,0 (0,18 - 0,35)	vert foncé
$\text{Fe}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2$	insoluble	-	-	-
$\text{Cr}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2$	dioxanne	350	coordination du solvant	vert clair
$\text{Zn}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2$	<i>n</i> -butanol	non déterminé	non déterminé	incolore
$2\text{Al}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3$				
$(\text{CH}_3\text{COO})\text{Mo}(\text{OiC}_3\text{H}_7)$	benzène	780 ^(b)	1,9 (0,02 - 0,09)	orangé
$\text{Al}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_3$				

^(a) Déterminé par cryoscopie. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent au domaine de concentration examiné (mol/l).

^(b) La masse moléculaire de ce composé, en phase vapeur, est de 836 (déterminée par spectrométrie de masse).

importante de groupements lipophiles. Les degrés moyens d'association \bar{n} ont été déterminés par cryoscopie (Tableau 1), et leur valeur relativement basse ($1 < \bar{n} < 10$) confirme l'image d'agrégat de type globulaire plutôt que polymérique plus ou moins linéaire.

Les associations moléculaires ont été étudiées en détail dans le cas des alcoolates simples de métaux [8 - 10]. Elles dépendent, tout comme dans le cas des complexes μ -oxo [7] de la nature du métal (nombre de coordination, géométrie du champ des coordinats), des groupes alcoxy (basicité et encombrement stérique), de la polarité et du pouvoir coordonnant du solvant, ainsi que de la température.

A l'examen du Tableau 1, nous constatons que le degré d'association \bar{n} reste constant dans le domaine de concentration indiqué, et correspond toujours à des valeurs proches de nombres entiers. Ces constatations nous conduisent à émettre l'hypothèse que les agrégats correspondent peut-être à une structure géométrique préférée et bien définie, comme l'ont prouvé Owens dans le cas des organoaluminiques [11] et Cuccinella et ses collaborateurs dans celui des *N*-iminoalanes [12].

Enfin, la nature de l'environnement électronique, mais aussi la géométrie du complexe, influencent le "splitting" des niveaux énergétiques du métal: les composés ont donc une coloration déterminée non seulement par la nature du métal, mais encore par celle des groupes, OR, comme l'indique le Tableau 1 [7].

3.3. Spectres RMN et IR

Les spectres IR de tous ces composés indiquent clairement la présence de groupes OR de nature différente: les bandes d'absorption situées dans le domaine $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à des transitions vibrationnelles (déformations de groupes alcoxy) caractéristiques des groupes OR pontés et non pontés. La Figure 1 nous montre, par exemple, le spectre IR du composé μ -oxo $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$.

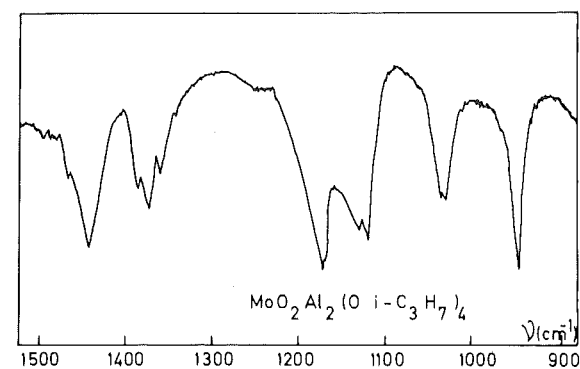


Fig. 1. Spectre infra-rouge du complexe $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$ dans le CCl_4 .

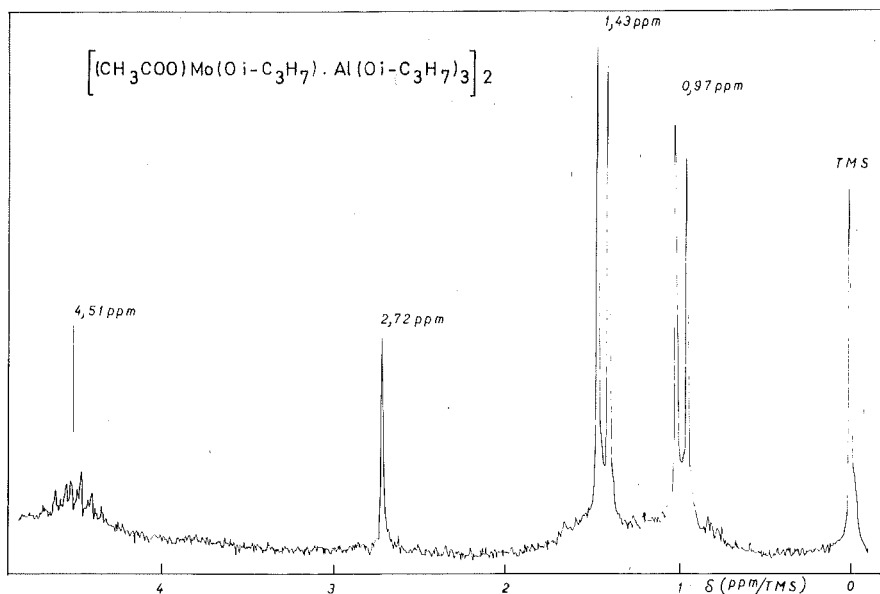
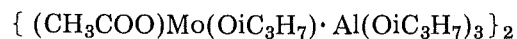


Fig. 2. Spectre RMN ^1H du complexe $\{(\text{CH}_3\text{COO})\text{Mo}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)\cdot\text{Al}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\}_2$.

Ces résultats sont confirmés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Le spectre ^1H du composé



(Fig. 2) nous permet d'observer la présence de deux doublets, d'intensité égale, centrés à 0,97 et 1,43 ppm/TMS, caractéristiques des groupes CH_3 pontés et non pontés et, d'autre part, un multiplet complexe centré à 4,5 ppm/TMS, correspondant aux groupes CH . Citons encore le cas du complexe μ -oxo $\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{O}sec\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ dont les spectres ^{13}C enregistrés en découplage total de protons indiquent également très clairement l'existence de groupes alcoxy pontés et non pontés [7].

Il est intéressant de souligner ici l'inertie cinétique de ces agrégats: en effet, jusqu'à une température de l'ordre de 100 °C, on ne constate aucune coalescence des absorptions caractéristiques des OR pontés et libres.

3.4. Spectres électroniques

L'enregistrement des spectres électroniques des complexes μ -oxo dans la région du visible nous révèle la présence de bandes d'absorption caractéristiques de transitions électroniques entre orbitales à caractère métallique (transitions d-d).

Dans le cas du composé μ -oxo $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ nous observons deux bandes d'absorption à 375 et 490 nm (Fig. 3(a)). Celles-ci ne dépendent pas de la nature du solvant: elles sont donc attribuables à la molécule elle-même et non pas à un transfert de charge éventuel entre le solvant et l'atome de Mo. Par contre, le spectre du composé $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ présente une seule bande à 800 nm (Fig. 3(b)).

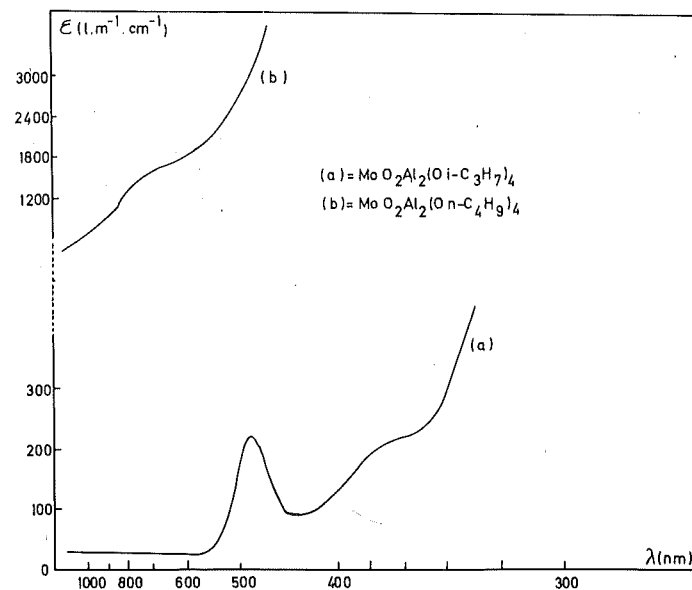


Fig. 3. Spectres électroniques des composés $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{OR})_4$ dans le cyclohexane: (a) $\text{R} \equiv$ isopropyl (10^{-2} mol/l); (b) $\text{R} \equiv n$ -butyl ($1,25 \times 10^{-2}$ mol/l).

Ces spectres nous montrent aussi l'énorme influence de la nature des groupes OR sur la distribution électronique du métal. Les coefficients d'extinction très élevés du composé associé $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ ($\bar{n} = 3$) sont tout à fait caractéristiques d'un phénomène de délocalisation électronique au sein de l'agrégat moléculaire [7].

En conclusion, nous avons ici un modèle d'unité d'oxyde mixte solubilisé en milieu organique, avec la possibilité de contrôler dans une certaine mesure la taille et la conformation des agrégats formés par ces unités. Comme nous le verrons plus loin, ces modifications peuvent avoir des répercussions considérables sur l'activité chimique des différents complexes, qui dépend à la fois des critères géométriques et électroniques au niveau du centre actif.

En tout état de cause, cette situation s'accompagne de propriétés physiques très intéressantes et parfois inattendues pour des espèces en solution.

4. Activation de l'oxygène moléculaire

Les complexes à base de Cr^{II} , Mo^{II} et Fe^{II} se sont montrés capables de fixer rapidement et d'activer l'oxygène moléculaire à température ordinaire. Le mode de coordination de O_2 et les cinétiques de réaction dépendent fortement de la nature du métal et des groupes alcoxy.

4.1. Complexes à base de Mo [5]

Dans le cas des complexes μ -oxo $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{OR})_4$, la quantité d'oxygène absorbée à l'équilibre, dans les conditions normales de température et de

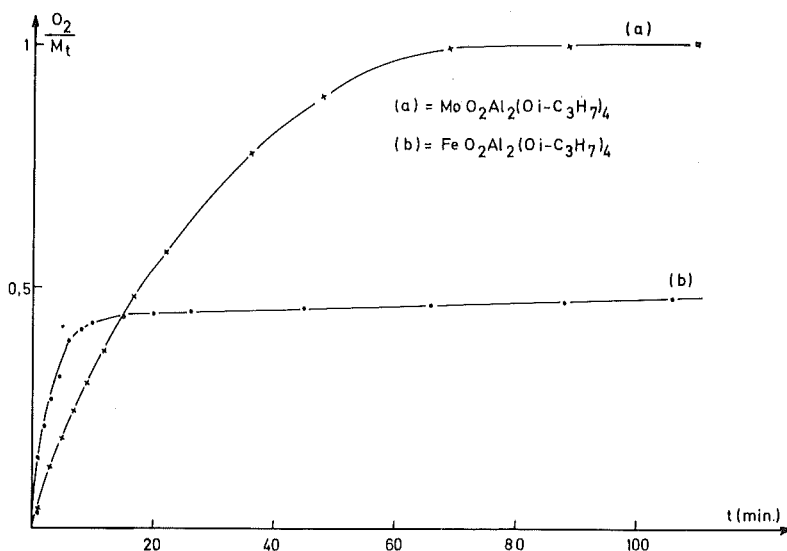


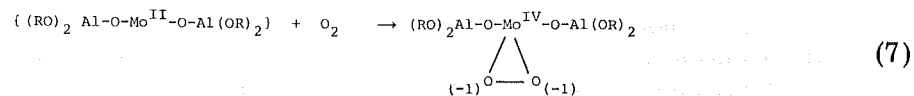
Fig. 4(a). Absorption d'oxygène par le complexe $\text{MoO}_2\text{Al}_2(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_4$. Solvant, orthodichlorobenzène; température, 20 °C; pression d'oxygène, 1 atm; $1,13 \times 10^{-3}$ mol de Mo.

Fig. 4(b). Absorption d'oxygène par le complexe $\text{FeO}_2\text{Al}_2(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_4$. Solvant, orthodichlorobenzène; température, 20 °C; pression d'oxygène, 1 atm; $2,10 \times 10^{-3}$ mol de Fe.

pression correspond à un rapport molaire $\text{O}_2:\text{Mo} = 1$ (Fig. 4(a)).

Par contre, la cinétique d'absorption dépend énormément du type d'agrégat moléculaire. Dans le cas où $\text{OR} \equiv$ isopropyloxy ($\bar{n} = 1$); l'ordre courant en Mo est unitaire et la constante de vitesse mesurée est de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Par contre, dans le cas où $\text{OR} \equiv n$ -butyloxy ($\bar{n} = 3$), la réaction initialement plus rapide ne correspond pas à un ordre simple. Cette complexité de l'ordre peut s'expliquer par le fait que, dans l'agrégat, tous les atomes de Mo ne sont pas équivalents: la molécule d'oxygène doit, pour atteindre les atomes de Mo situés au coeur des agrégats vaincre des obstacles stériques et coordinatifs (rupture de ponts Mo - - - OR inter- et intramoléculaires). L'ensemble de ces phénomènes se traduit, d'une part, par un schéma réactionnel très complexe et, d'autre part, par une désassociation progressive du composé de départ accompagnée d'un ralentissement important de la vitesse d'absorption.

Les résultats obtenus par l'analyse structurale des complexes oxygénés (titrages redox et iodométrique, spectroscopie IR, réaction avec SO_2) [5, 13] nous permettent de proposer le schéma réactionnel global (7)



Dans le cas du complexe μ -alcoxy,

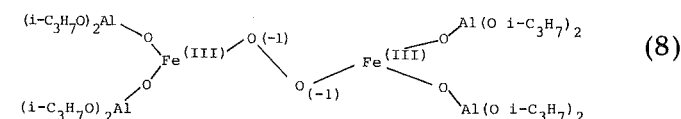
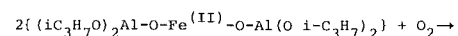


la réaction conduit également à un rapport $\text{O}_2:\text{Mo} = 1$. La cinétique d'absorption correspond à un ordre initial unitaire en Mo et en O_2 , ainsi qu'à un ordre courant unitaire en Mo ($k_{\text{obs}} = 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Les paramètres d'activation sont $\Delta H^* = 12 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $\Delta S^* = -32 \text{ ue}$. Ils correspondent bien aux observations de Vaska pour l'absorption d'oxygène par les complexes du type $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})\text{X}$ où $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}, \text{NO}_2$ [14].

4.2. Complexes à base de Fe [4]

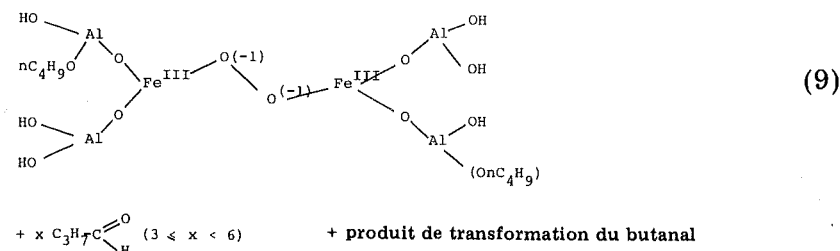
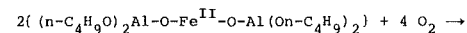
La quantité d'oxygène absorbée à l'équilibre, dans le cas des complexes μ -oxo $\text{FeO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$, est telle que le rapport molaire $\text{O}_2:\text{Fe}$ est égal à 0,5 (Fig. 4(b)). Cette réaction ne répond pas à une cinétique simple.

Tout comme dans le cas des complexes de Mo, les études cryoscopiques indiquent que l'absorption d' O_2 conduit à une désassociation de l'agrégat mais, dans le cas présent, le degré final d'association apparent est de 2. Ces résultats, ainsi que ceux de l'analyse structurale (spectrométrie, titrages iodométriques, complexométriques et rédox), permettent d'écrire le schéma (8):



Par contre, dans le cas du système $\text{FeO}_2\text{Al}_2(\text{Ot-C}_4\text{H}_9)_4$, la réaction de fixation de l'oxygène moléculaire correspond à une stoechiométrie $\text{O}_2/\text{Fe} = 1/4$. Ce résultat indique très clairement l'influence que peut avoir la conformation de l'agrégat sur l'accessibilité des sites de coordination.

Enfin, dans le cas de complexes μ -oxo pour lesquels $\text{R} \equiv n\text{-C}_4\text{H}_9$, la réaction de fixation de l'oxygène est plus complexe et permet d'obtenir un rapport molaire $\text{O}_2:\text{Fe} = 2$ (Fig. 5). L'analyse chromatographique a mis en évidence dans le milieu réactionnel la présence de n -butanal et de certains de ses produits de transformation, suivant la stoechiométrie indiquée dans le schéma (9):



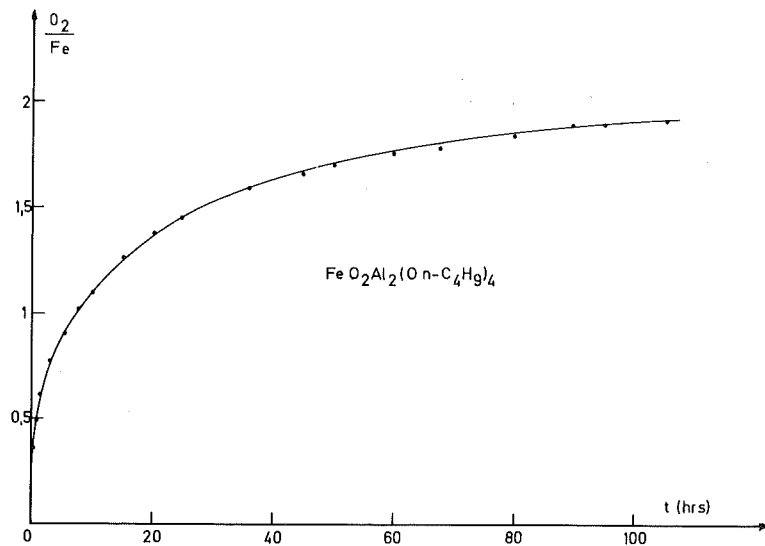


Fig. 5. Absorption d'oxygène par le complexe $\text{FeO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$. Solvant, orthodichlorobenzène; température, 38°C ; pression d'oxygène, 1 atm; $1,38 \times 10^{-3}$ mol de Fe.

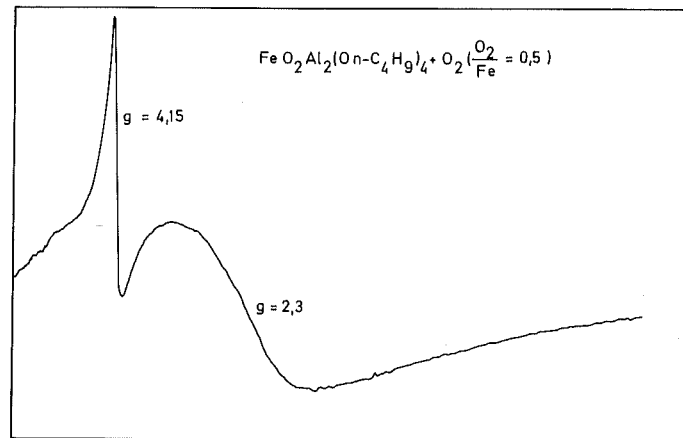


Fig. 6. Spectre RPE du composé $\text{FeO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ oxygéné ($\text{O}_2/\text{Fe} = 0,5$) dans l'orthodichlorobenzène à 90 K .

Ces complexes oxygénés présentent des propriétés d'échange magnétique extrêmement intéressantes: les spectres RPE révèlent la présence d'une raie fine située à $g = 4,15$, caractéristique des ions ferriques, et d'une raie large (1500 Oe) centrée aux environs de $g = 2,3$, qui correspond à un échange magnétique entre atomes voisins conduisant au ferro- ou à l'antiferromagnétisme (Fig. 6). Cette attribution est confirmée par la disparition de cette raie par dilution avec un composant inerte tel que $\text{Al}(\text{OR})_3$.

4.3. Complexes à base de Cr [3]

Dans le cas des complexes μ -oxo $\text{CrO}_2\text{Al}_2(\text{OR})_4$ la réaction de fixation de l'oxygène correspond à une stœchiométrie $\text{O}_2:\text{Cr} = 0,5$ (Fig. 7(a)). La cinétique répond à des ordres initiaux en Cr et en O_2 de 1,8 et 1, respectivement, ainsi qu'à un ordre courant 2 en Cr ($k_{\text{obs}} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ à 40°C). Les paramètres d'activation sont $\Delta H^* = 12 \text{ kcal/mol}$ et $\Delta S^* = 31 \text{ ue}$.

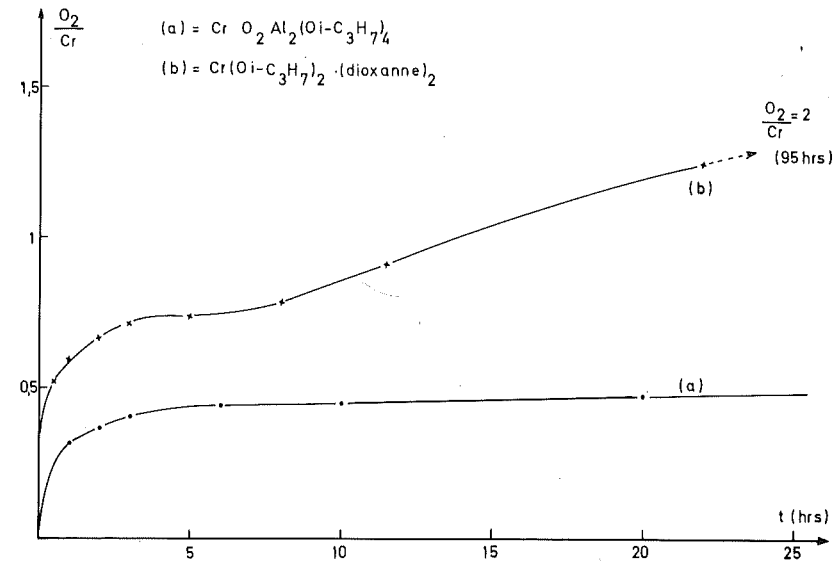
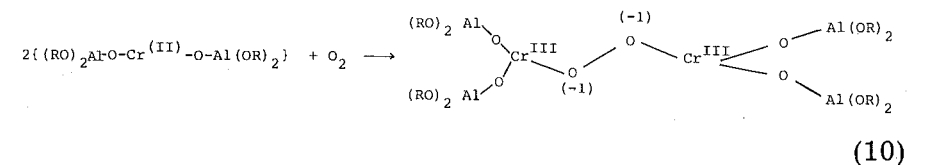


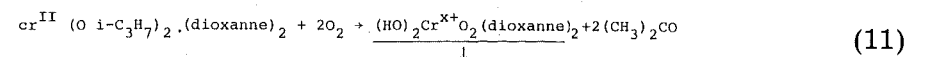
Fig. 7(a). Absorption d'oxygène par le complexe $\text{CrO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$. Solvant, décaline; température, 28°C ; pression d'oxygène, 1 atm; $0,26 \times 10^{-3}$ mol de Cr.

Fig. 7(b). Absorption d'oxygène par le complexe $\text{Cr}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2 \cdot (\text{dioxanne})_2$. Solvant, dioxanne; température, 28°C ; pression d'oxygène, 1 atm; $0,28 \times 10^{-3}$ mol de Cr.

A partir de ces résultats et de ceux de l'analyse structurale (titrages et spectroscopie), on peut écrire le schéma



Par contre, dans le cas des alcoolates simples, par exemple, $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2 \cdot (\text{dioxanne})_2$, la réaction d'absorption conduit à une stœchiométrie $\text{O}_2:\text{Cr} = 1,8$. La cinétique est extrêmement complexe et se déroule en deux étapes (Fig. 7(b)): une étape rapide correspondant à la fixation d' O_2 par le Cr, et une seconde, plus lente, d'oxydation quantitative des groupes isopropoxy en acétone:



Une réaction ultérieure avec l'alcool restitue un complexe soluble ayant la même couleur que le composé initial, et capable comme lui de fixer à nouveau du dioxygène pour reformer de l'acétone.

4. 4. Conclusions

A la lumière des résultats précédents, nous constatons que les complexes μ -oxo et μ -alcoxy sont capables de fixer l'oxygène moléculaire et de l'utiliser à l'oxydation consécutive de leurs groupes alcoxy. Les dosages chromatographiques de cétones ou d'aldéhydes obtenus, ainsi que la caractérisation analytique des composés résultants, nous permet de proposer pour ces processus un schéma réactionnel général qui implique la transformation d'un groupe M-OR en entité M-OH (cf. schémas (9) et (11)).

Il apparaît clairement que l'établissement d'un cycle catalytique par régénération du système de départ implique donc:

- d'une part l'utilisation complète de l'oxygène activé, en réalisant l'oxydation de deux molécules d'alcool par molécule de dioxygène fixée;
- d'autre part, la reconversion du groupe M-OH obtenu en groupe M-OR, en présence d'un excès d'alcool.

Il est permis par ailleurs d'espérer que d'autres substrats organiques capables de se coordonner sur ces composés oxoalcoxy seront susceptibles de mobiliser (et d'être oxydés par) les espèces peroxo ainsi formées.

Il est en tout cas intéressant de constater que des composés parfois très voisins ont des comportements très différents: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ très associé permet l'oxydation des groupes OR à température ordinaire, contrairement à $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$; $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OiC}_3\text{H}_7)_2(\text{dioxanne})_2$ fait de même alors que $\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$ est complètement inactif, même après fixation d'oxygène. Une fois de plus on pourrait voir là une conséquence de géométries particulières favorisées ou non par les processus d'agrégation coordinative.

5. Catalyse de polymérisation par ouverture de cycle

Les catalyseurs les plus couramment utilisés pour la polymérisation stéréosélective des monomères hétérocycliques, sont en général obtenus par hydrolyse partielle de dérivés organométalliques; cette situation, ainsi qu'un certain nombre d'études cinétiques et structurales [15], ont fait supposer que les centres actifs impliqués devaient être constitués d'entités μ -oxo polynucléaires, portant des groupements précurseurs de la chaîne en croissance (en général R ou OR).

A l'appui de cette hypothèse de base, nous avons pu montrer que les composés $\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{OR})_4$ comptaient parmi les catalyseurs les plus actifs pour la transformation des oxirannes, thiirannes, lactones (et même isocyanates) en polymères (éventuellement stéréoréguliers) de haute masse moléculaire.

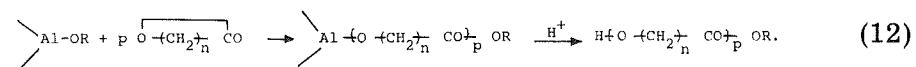
Ces processus, décrits par ailleurs [5, 6, 15 - 18], offrent un certain nombre de particularités directement liées à l'existence et à la nature des agrégats

catalytiques solubles: ce sont ces aspects de leur comportement, les rapprochant parfois de systèmes hétérogènes, qui sont discutés ci-après.

5. 1. Polymérisation des lactones [15 - 18]

Ainsi qu'on peut le voir dans le Tableau 2, certains de ces catalyseurs sont particulièrement actifs pour la polymérisation d'un des plus intéressants monomères de cette famille, l' ϵ -caprolactone.

Le mécanisme de cette réaction, qui procède par une insertion spécifique du monomère dans une liaison M-OR (mécanisme anionique par coordination), est simple et exempt de réactions secondaires de transfert ou de terminaison (chaînes parfaitement "vivantes"):



Le nombre de sites actifs va donc dépendre du nombre de groupes OR "libres" aptes à réaliser cette insertion au niveau de l'agrégat catalytique. Grâce au caractère "vivant" du processus, il est possible de calculer ce nombre, et le Tableau 2 indique clairement qu'il est d'autant plus élevé que le degré d'association \bar{n} est plus faible. Il est donc possible également de calculer par différence le nombre de groupes OR intervenant dans l'association coordinative et "prisonniers" de celle-ci. Comme on a montré par ailleurs que le processus de polymérisation ne dissocie pas l'agrégat, on peut conclure que l'entité en croissance se présente comme une étoile de chaînes vivantes autour du catalyseur à structure compacte.

Ces idées ont été confirmées par le fait qu'en dissociant volontairement l'agrégat (par addition d'alcool ou emploi d'un solvant très polaire), il était possible de mobiliser les quatre groupes OR de la même entité trinuécléaire et d'y figurer quatre chaînes de $\overline{\text{DP}}$ prédéterminé, ayant une distribution des masses très étroites.

Ces phénomènes ont une importance déterminante si l'on veut réaliser des copolymérisations séquencées.

Cette influence des caractéristiques géométriques de l'agrégat se reflète aussi dans les paramètres cinétiques: c'est ainsi que l'ordre partiel en catalyseur passe de 1 à 2 si l'on va du système $\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$ (peu associé) au système $\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ (fortement associé), ce changement traduisant probablement un autre mode d'interaction coordinative dans le centre actif.

5. 2. Polymérisation des oxirannes [6, 15]

Les composés $\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ comptent également parmi les catalyseurs les plus actifs pour la polymérisation du méthyloxiranne en chaînes plus ou moins stéréorégulières de polyéther de haute masse moléculaire.

Tout comme dans le cas des lactones, il s'agit d'un mécanisme d'insertions successives dans la liaison M-OR.

Une analyse détaillée de la réaction indique l'existence de deux processus parallèles. L'un, réalisant l'ouverture de cycle au hasard, produit des oligomères

TABLEAU 2
Polymérisation de l'é-caprolactone par les complexes μ -oxoalcoxy-bimétalliques

Nature du complexe	Degré d'association (\bar{n})	No. de groupes OR actifs en polymérisation (m)*	No. de groupes OR intervenant dans l'association ($4 - m$)*	Constante de vitesse k (min^{-1})
$\text{CoO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$	4,1	1,2	2,8	$0,7 \times 10^{-3}$
$\text{CoO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$	2,0	3,1	0,9	$19,9 \times 10^{-3}$
$\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$	4-8	1,1	2,9	$15,1 \times 10^{-3}$
$\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4 + 4n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	-	3,9	~ 0	-
$\text{ZnO}_2\text{Al}_2(\text{OiC}_3\text{H}_7)_4$	-	3,0	1,0	$86,8 \times 10^{-3}$

* Ces valeurs sont calculées sur la base du $\overline{\text{DP}}$ obtenu à 100% de conversion, dans des polymérisations effectuées à 0 °C dans le toluène. Si la température augmente, la valeur de m augmente (elle passe de 1,2 à 2,1 dans le cas du complexe $\text{CoO}_2\text{Al}_2(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ si la température s'élève à 50 °C.

linéaires atactiques de masse moléculaire voisine de 10^3 ; l'autre est stéréosélectif et donne naissance à de longues chaînes (masse moléculaire entre 10^5 et 10^6) ayant un degré variable d'isotacticité. Ce degré d'isotacticité est contrôlé par un certain nombre de facteurs structuraux, et en particulier semble être directement dépendant de la taille de l'agrégat (\bar{n}). De plus, par empoisonnement sélectif au LiCl, il est possible d'estimer la concentration maximum en sites producteurs de longues chaînes: elle est inférieure à 4% du nombre total de sites potentiels.

Ces résultats indiquent donc l'existence de deux types de sites, assurant le même mode de polymérisation par insertion, mais cinétiquement et stériquement très différents. Il semble donc que l'on doive concevoir différentes situations du groupe actif M-OR à la "surface" de l'agrégat soluble: des situations où la propagation est rapidement interrompue ($\text{DP} \leq 20$), d'autres où elle peut se poursuivre longtemps (par un mécanisme flip-flap conventionnel). Le fait que ce dernier processus est stéréosélectif (placement isotactique), implique un caractère asymétrique du site actif malgré la parfaite solubilité de l'agrégat: cette asymétrie doit donc provenir de l'environnement stérique lié à la structure spatiale de cet agrégat.

Ce délicat ensemble de contrôles de type "topochimique" se manifeste encore dans le fait que, dans bon nombre de cas, les oligomères sont composés de deux fractions principales ainsi que l'indique l'allure bimodale des courbes de chromatographie par exclusion de gel.

6. Conclusions

La description succincte des propriétés chimiques et catalytiques de ces complexes μ -oxo et μ -alcoxy polynucléaires nous a permis de mettre en évidence quelques caractéristiques essentielles de ces composés, et principalement l'importance considérable de la nature et de la conformation des agrégats polynucléaires sur leur mode d'activité.

Ces agrégats sont constitués d'un grand nombre de métaux reliés entre eux par des ponts μ -oxo ou μ -alcoxy, ce qui peut leur conférer des propriétés de délocalisation électronique et d'échange magnétique extrêmement intéressantes.

Si l'on tient compte, en outre, de la très grande solubilité des complexes μ -oxoalcoxy-bimétalliques et de leur stabilité dans une gamme de température assez importante (jusqu'à 200 °C), nous disposons là d'un intéressant modèle, intermédiaire entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes.

Références

- 1 B. Jezowska-Trzebiatowska et W. Wojciechowski, *Trans. Metal. Chem.*, 6 (1970) 1.
- 2 R. J. P. Williams, *Pure Appl. Chem.*, 38 (1974) 249.
- 3 C. Stevens, Thèse de Doctorat, Liège, en préparation.

- 4 J. L. Marbehant, Thèse de Doctorat, Liège, en préparation.
- 5 T. Ouhadi, Thèse de Doctorat, Liège, 1973.
- 6 J. P. Bioul, Thèse de Doctorat, Liège, 1973.
- 7 T. Ouhadi, J. P. Bioul, C. Stevens, R. Warin, L. Hocks et Ph. Teyssie, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) 203.
- 8 R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta - Rev.*, 1 (1967) 99.
- 9 D. C. Bradley, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15 (1972) 259.
- 10 J. C. Riess et L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 70 (1973) 646.
- 11 R. M. Owens, *J. Organometall. Chem.*, 55 (1973) 237.
- 12 S. Cuccinella, T. Salvatori, C. Busetto, G. Perego et A. Mazzei, *J. Organometall. Chem.*, 78 (1974) 185.
- 13 J. L. Marbehant, Thèse de Licence, Liège, 1975.
- 14 J. S. Valentine, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 235.
- 15 Ph. Teyssie, T. Ouhadi et J. P. Bioul, *Int. Rev. Sci.*, Vol. 8, Butterworths, London, 1975, p. 191.
- 16 A. Hamitou, R. Jerome, A. J. Hubert et Ph. Teyssie, *Macromolécules*, 6 (1973) 651.
- 17 T. Ouhadi, A. Hamitou, R. Jerome et Ph. Teyssie, *Macromolécules*, 9 (1976) 927.
- 18 A. Hamitou, T. Ouhadi, R. Jerome et Ph. Teyssie, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 15 (1977) 865.

AUTOXIDATION OF MERCAPTANS PROMOTED BY A BIFUNCTIONAL CATALYST

J. ZWART, H. C. VAN DER WEIDE, N. BRÖKER, C. RUMMENS and G. C. A. SCHUIT
Department of Inorganic Chemistry, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (The Netherlands)

A. L. GERMAN

Department of Polymer Chemistry, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (The Netherlands)

Summary

A new bifunctional catalyst of cobalt-phthalocyanine (CoPc) has been developed in which an efficient co-operation between oxidation catalyst and basic sites has been attained. Investigation of this bifunctional catalyst has led to the following interesting observations. (1). A significant enhancement in specific activity is observed for the bifunctional system compared with the corresponding NaOH/CoPc system (factor 50); the polymeric character of the base appears to be essential. (2). The amount of basic groups incorporated in the polymer, necessary to get this high activity, is less than the amount of NaOH used in the corresponding NaOH/CoPc system by about a factor of 100 - 1 000. From the reaction products, being disulfide and H₂O₂, the accumulated H₂O₂ is probably responsible for the formation of traces of sulfur acids, which may occupy and thus deactivate the basic sites of the polymer in subsequent runs. The high activity of the bifunctional catalyst may be ascribed to a fundamental change in the mechanism of oxidation, which also can be inferred from the notably reduced value of the apparent activation energy observed for the bifunctional catalyst compared with its NaOH/CoPc counterpart (8 and 12.7 kcal/mole), respectively.

1. Introduction

Multifunctionality seems to be one of the main characteristics of enzymes. This presumably is connected with their high activity and selectivity. Model systems can be useful to elucidate the factors governing the cooperative interaction between various catalytic sites. Polymers generally have been used in the preparation of model systems, since they offer an opportunity to introduce a variety of chemical modifications.

For hydrolysis reactions, remarkable results were already obtained using multifunctional polymers — incorporating imidazole groups — as catalyst [1, 2]. Very reactive oxidation catalysts can be obtained by complex formation [3] of modified polymers with metal ions [4 - 6].