



ETUDE DE L'OXYDATION D'ALCANES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DE VANADIUM

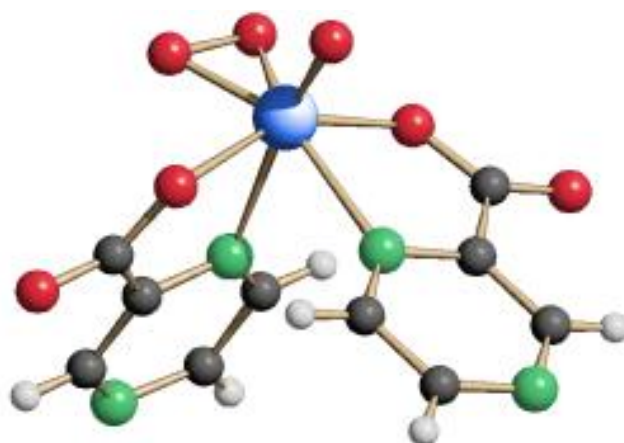
Thèse de Doctorat

présentée par

Sandrine STANISLAS

Chimiste diplômée de l'Université

Paul Sabatier de Toulouse - France



IMPRIMATUR POUR LA THESE

Etude de l'oxydation d'alcanes catalysée par des
complexes de vanadium

de Mme Sandrine Stanislas

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

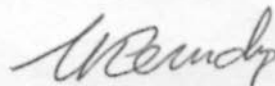
La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse), K. Bernauer et
J.-J. Girerd (Paris)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 27 octobre 2000

Le doyen:



J.-P. Derendinger

A mes parents,

A mes grands-parents,

A ma grande et adorable famille.

Et à tonton Jacques...

*L'intelligence seule ne mène qu'à l'inaction.
C'est la foi qui donne à l'homme l'élan qu'il faut pour agir
et l'entêtement qu'il faut pour persévérer.*

*Roger Martin du Gard,
« Les Thibault ».*

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organométallique et de Catalyse Homogène de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel du 1^{er} janvier 1997 au 30 septembre 2000.

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse,

Mr le Prof. Dr Georg Süss-Fink,

pour son accueil dans son groupe de recherche, sa grande disponibilité, sa patience et la confiance qu'il m'a témoignée. La grande liberté qu'il m'a laissée m'a permis de m'épanouir dans mon travail passionnant, d'enrichir mes connaissances scientifiques ainsi que sociales au travers de l'enseignement et du travail d'équipe.

Je remercie également le Prof. Dr Jean-Jacques Girerd, de l'Université de Paris Sud, et le Prof. Dr Klaus Bernauer, de l'Université de Neuchâtel, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, ainsi que le Prof. Dr Georgiy Shul'pin de l'Université de Moscou, et le Dr Galina Nizova (Moscou), pour m'avoir transmis une partie de leur grand savoir dans le vaste domaine de la catalyse de l'oxydation des alcanes.

J'adresse des remerciements particuliers à M. le Dr Saturnin Claude pour son aide au niveau de la chromatographie gazeuse, ses conseils avertis et pour nos grandes discussions personnelles et scientifiques. Mes remerciements vont également à Madame le Prof. Dr Helen Stoeckli-Evans, et au Dr Antonia Neels pour leur disponibilité et leur travail afin de déterminer les structures de mes composés par radiocristallographie, et à tous les membres de leur groupe pour leur enthousiasme. Je remercie également Radek Sobota pour sa disponibilité et son engagement au niveau du réseau informatique de l'Institut, le Dr Christiane Bobillier pour son aide concernant la spectrométrie RMN du ⁵¹V, Thomas Binderup (Université de Bern) pour les mesures de spectrométrie RPE, ainsi que Christine Poliard et Armelle Michel pour les mesures de spectres de masse.

Je dois témoigner ma gratitude aux étudiants qui m'ont aidée dans ce travail : Daniel Berdat, Emmanuel Terrazzi, et Christophe Heiss, étudiants de 3^{ème} année de chimie, ainsi que mon apprentie Caroline Kiener, devenue laborantine en chimie en juin 2000, avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Mes remerciements s'adressent bien sûr à tous mes collègues de travail actuels, Enrique Lozano, Christophe Thomas, Eva Garcia, Laura Gonzalez, Matthieu Fauré, et le Dr Aline Maise-François pour leur bonne humeur continue et les services qu'ils ont pu me rendre, ainsi que mes collègues plus anciens, les Dr Manfred Jahncke, Dr Vincent Ferrand, Dr Isabelle Godefroy, Dr Susanne Haak, et le Dr Laurent Plasseraud pour leur accueil, Jean-Marc Vaucher, président de la commission de sécurité, et Ulrich Scholten, responsable des travaux pratiques de 1^{ère} année. Je voudrais remercier plus particulièrement le Dr Simona Ghizdavu Pellascio, Nathalie Guicher, Eva Garcia, Amel Cabort, Florence Monnet pour leur soutien et leur amitié tout au long de ma thèse, ainsi que le Dr Aline Maise-François pour son soutien et son aide lors de la rédaction et de l'impression du manuscrit.

Je remercie l'Etat de Neuchâtel qui m'a accordé un poste d'assistante à l'Institut de Chimie, ainsi que le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour leur soutien financier.

Liste d'abréviations

Liste d'abréviations générales

Å	angström (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)
A	ampère
C	Celsius
c	concentration (unité : mol · l ⁻¹)
E	potentiel (unité : V)
E°	potentiel standard (unité : V)
e ⁻	électron
g	gramme
h	heure
I	intensité (unité : A)
K	Kelvin
l	litre
n	nombre de moles
p	pression (unité : bars)
pH	potentiel Hydrogène (sans unité)
T	température (unité : °C)
t	temps (unité : h ou min)
V	volume (unité : l)
v	vitesse
Λ	conductivité molaire (unité : Ω ⁻¹ · cm ² · mol ⁻¹)

Techniques d'analyse

GC	Chromatographie Gazeuse
t_r	temps de rétention
TON	TurnOver Number
IR	InfraRouge
ν	vibration (unité : cm^{-1})
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
δ	déplacement chimique (unité : ppm)
ppm	parties par millions
s	singulet
d	doublet
m	multiplet
J	couplage (unité : Hertz)
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
A	couplage hyperfin
g	constante de Landé, facteur de séparation (<i>splitting</i>)
I	moment magnétique de spin
UV	Ultraviolet
nm	nanomètre

Abréviations moléculaires utilisées

acac	acétylacétonate
anaH	acide anthranilique
bpp	2,6-bis(pyrrolidin-2-yl)-pyridine
dipicH ₂	acide pyridine-2,6-dicarboxylique
dmg	diméthylglyoxime
edtaH ₄	acide éthylènediaminetétraacétique
eddaH ₂	acide éthylènediaminediacétique
hidpaH ₂	acide (hydroxyimino)dipropionique, « amavadine »
hisdH	histidine
hism	histamine
icaH	acide imidazole-4-carboxylique
idaH ₂	acide imidazole-4,5-dicarboxylique
inicaH	acide isonicotinique
malH ₂	acide malonique
mephtcaH ₂	acide 5-méthyl-2-phényl-1,2,3-triazole-4-carboxylique
MMO	« méthane monooxygénase » (enzyme)
MMOB	protéine appelée B de la méthane monooxygénase
MMOR	composante réductase de la méthane monooxygénase
NAD ⁺	forme oxydée de la nicotinamide adénine dinucléotide
NADH	forme réduite de la nicotinamide adénine dinucléotide
nicaH	acide nicotinique
NH ₂ pcaH	acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique
oxH ₂	acide oxalique

pcaH	acide pyrazine-2-carboxylique = acide pyrazinique
pcym	paracymène ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3)_2$)
pdaH	acide pyrazine-2,3-dicarboxylique
picaH	acide picolinique
pmideH ₂	<i>N</i> -2-pyridylméthyliminodiéthanol
poldaH	acide pyrazole-3,5-dicarboxylique
qnlH	8-quinoline
tartH ₄	acide tartrique
tmpo	radical 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-1-oxyl, aussi appelé TEMPO dans le commerce
tpp	tétraphénylporphyrine

Table des Matières

1. Chapitre 1	<i>Introduction</i>	1
2. Chapitre 2	<i>Aspects catalytiques</i>	7
2.1.	Etat actuel de l'oxydation catalytique des alcanes	8
2.1.1.	Evolution	8
2.1.2.	Classification	14
2.2.	Oxydation du méthane catalysée par le métavanadate en présence d'acide pyrazine-2-carboxylique	17
2.2.1.	Réaction dans l'acétonitrile en tant que solvant	18
2.2.2.	Réaction en solution aqueuse	23
2.3.	Oxydation du cyclohexane catalysée par des vanadates	32
2.3.1.	Utilisation du métavanadate comme catalyseur et variation du cocatalyseur	34
2.3.2.	Etude du système standard $\text{VO}_3^- / 4 \text{pcaH}$	38
2.3.3.	Utilisation de complexes de vanadium(IV) et (V) comme catalyseurs	39
2.3.4.	Présence de pièges à radicaux dans les conditions standards	42
2.4.	Oxydation d'autres alcanes : étude de la sélectivité	46
2.4.1.	Oxydation de chaînes linéaires	47
2.4.2.	Oxydation de chaînes ramifiées	49
2.4.3.	Oxydation de la décaline : stéréosélectivité	55

3. Chapitre 3	Aspects synthétiques	59
3.1.	Etat actuel de la chimie des oxydes de vanadium	60
3.1.1.	Influence du pH dans l'eau utilisée comme solvant	60
3.1.2.	Oxydation des ligands oxo par le peroxyde d'hydrogène	65
3.1.3.	Coordination de ligands chélatants	66
3.2.	Synthèse d'oxocomplexes de vanadium(IV) et (V) contenant des ligands dérivés d'acides organiques	68
3.2.1.	Réaction avec l'acide pyrazine-2-carboxylique	68
3.2.2.	Réaction avec l'acide anthranilique	71
3.2.3.	Réaction avec l'acide malonique	75
3.2.3.1.	Caractérisation de l'acide acétique	77
3.2.3.2.	Caractérisation de $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$	78
3.2.3.3.	Caractérisation de $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$	81
3.3.	Synthèse de peroxocomplexes de vanadium	87
3.3.1.	Réaction du $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ avec l'eau oxygénée	87
3.3.1.1.	Synthèse de l'isomère cis- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$ dans l'acétonitrile	87
3.3.1.2.	Synthèse de l'isomère trans- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$ dans l'eau	91
3.3.1.3.	Etude de la décomposition du peroxocomplexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$	94
3.3.2.	Réaction des complexes contenant du vanadium(IV) avec l'eau oxygénée	96

4. Chapitre 4	<i>Conclusions</i>	97
4.1.	Aspects catalytiques	98
4.1.1.	Implication de radicaux HO \cdot	99
4.1.2.	Formation de radicaux R \cdot	100
4.1.3.	Formation de radicaux ROO \cdot	101
4.1.4.	Intervention possible de radicaux HOO \cdot	102
4.2.	Aspects synthétiques	103
4.2.1.	Le cocatalyseur en tant que donneur de H $^+$	103
4.2.2.	Le cocatalyseur en tant que source de ligand chélatant	104
4.2.3.	L'eau oxygénée en tant que source de ligand peroxy	104
4.3.	Mécanisme d'oxydation et catalyse	106
4.3.1.	Mécanisme d'oxydation radicalaire	106
4.3.2.	Mécanisme de génération catalytique de radicaux	107
	4.3.2.1. Phase initiale : formation de l'espèce catalytique	107
	4.3.2.2. Phase cyclique : pompe catalytique à radicaux HO \cdot	108
4.3.3.	Proposition alternative	109
5. Chapitre 5	<i>Partie expérimentale</i>	111
5.1.	Solvants et produits de départ	112
5.2.	Instruments d'analyses physico-chimiques	112

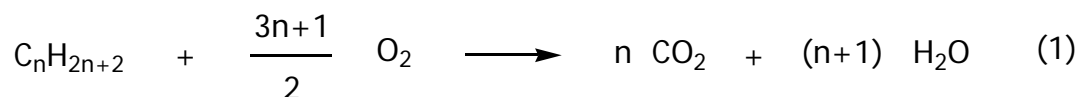
5.3.	Expériences de catalyse	115
5.3.1.	Appareillage	115
5.3.2.	Détermination quantitative des produits de réaction	117
5.3.3.	Calculs effectués	119
5.4.	Synthèse des complexes	122
5.4.1.	Modes opératoires	122
5.4.2.	Données radiocristallographiques	125
6. Chapitre 6	<i>Références</i>	129
7. Chapitre 7	<i>Résumé</i>	141
8. Chapitre 8	<i>Summary</i>	149

Premier chapitre

INTRODUCTION

Les alcanes sont les constituants essentiels des sources d'énergie fossiles que sont le pétrole et les gaz naturels, bien connus pour leur importance au niveau de l'économie mondiale. Selon leur provenance, les gaz naturels contiennent de 63 à 86% de méthane, de l'azote, du dioxyde de carbone, et enfin de l'hélium.¹ Les ressources en méthane sont difficiles à chiffrer, et on trouve dans la littérature une fourchette de 26.4 à $139.1 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ en 1994 pour le méthane contenu dans les fonds océaniques,² alors que l'estimation du méthane continental était de 0.057 à $0.014 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ en 1981.³ Les 10 pays les plus forts producteurs de houille sont responsables à 90% de la quantité globale de CH_4 émis dans l'atmosphère, mais le méthane, appelé aussi gaz des marais, provient également de la décomposition des matières organiques animales et végétales. Etant l'un des gaz responsables de l'effet de serre, sa vitesse de consommation est lente : en 1998, la quantité de méthane extraite des mines de charbon était estimée entre 29 et $41 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ pour l'année, et seulement $2.3 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ ont été utilisés comme combustibles.⁴

Les hydrocarbures saturés, non polaires, n'ont ni paire libre, ni orbitales vides de basse énergie, mais seulement des niveaux d'énergie liants et antiliants, σ et σ^* pour les liaisons simples C-H et C-C, relativement difficiles à attaquer. Des conditions rigoureuses et des réactifs très actifs sont donc nécessaires pour qu'une réaction chimique soit envisageable. Certaines réactions connues répondent à ces conditions : le *craquage*, ou pyrolyse des hydrocarbures, base de la pétrochimie qui consiste en la destruction des molécules par passage dans un tube métallique chauffé entre 500 et 700°C , pour obtenir des molécules plus petites ou insaturées comme des alcanes plus petits, des alcènes ou de l'hydrogène moléculaire ; la *chloration* photochimique ou effectuée à très haute température qui permet de fixer un ou plusieurs atomes de chlore sur l'alcanes pour donner des produits tels que chloroforme et dichlorométhane ; la *nitration* conduisant à des composés nitrés tels que le nitrométhane ; ainsi que la *combustion*, couramment utilisée pour le chauffage domestique, les moteurs, etc.^{5,6} Cette dernière réaction, fortement exothermique d'où son utilité, fait intervenir l'oxygène selon la réaction de base :⁷



Le mécanisme par lequel les alcanes réagissent avec l'oxygène est complexe et semble engager plusieurs intermédiaires partiellement oxydés, ainsi que des chaînes réactionnelles radicalaires.⁸ La transformation des hydrocarbures en dérivés oxygénés comme les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et les peroxydes a par ailleurs été longuement étudiée durant les 15 dernières années, notamment à cause des intermédiaires importants fournis lors de la production industrielle.⁹⁻¹⁵ Toutefois, les procédés industriels d'oxydation restent peu sélectifs, mais le système catalytique basé sur le vanadium semble très prometteur : alors que l'oxydation catalytique du cyclohexane en présence de complexes de manganèse ou de cobalt, conduit à un mélange de cyclohexanol et cyclohexanone, ainsi qu'à une centaine de substances supplémentaires,¹⁶ en présence du système vanadium(V) / manganèse(II) / acide acétique, l'acide adipique est formé avec un rendement de 25 à 30% après seulement 4h de réaction.¹⁷ D'autre part, l'oxydation du *n*-butane en présence de phosphate de vanadium permet de former l'anhydride maléique avec une sélectivité de 60% et un taux de conversion de 85%.

Le vanadium, qui constitue un élément intéressant pour ses propriétés redox, tire son nom de Vanadis, surnom de Freyja, déesse scandinave de la beauté et de la jeunesse. Découvert pour la première fois dans un échantillon de minerai mexicain en 1801 par A.M. del Rio, puis par N.G. Sefström dans un minerai de fer suédois en 1830 après que le Français H.V. Collet-Desotils ait suggéré que le minerai ne soit que du chrome impur, il fut isolé en 1867 par H.E. Roscoe qui réduisit le chlorure avec de l'hydrogène^{19,20} et fut ainsi l'investigateur des travaux entrepris sur cet élément. Son abondance est estimée à 136 ppm, soit 0.0136% de la croûte terrestre. Il est le cinquième métal de transition le plus abondant après le fer, le titane, le manganèse et le zirconium, et est extrait essentiellement des minerais de fer, cuivre, plomb et zinc ou de l'épuration des pétroles bruts. Il est accumulé dans des organismes vivants tels que le champignon *Amanita muscaria*, ou mouche agaric, sous la forme d'un complexe à faible poids moléculaire connu sous le nom d'*amavadine*.²¹ Bien que

l'on ait longtemps cru que le vanadium était responsable du transport de l'oxygène (d'où le terme hœmovanadine de l'époque), cette hypothèse s'avère aujourd'hui non fondée et le rôle du vanadium reste inconnu. Une possibilité serait néanmoins que le vanadium soit un réservoir d'électrons et de protons : dans le cas de l'*amavadine*, il a été postulé qu'il pourrait intervenir dans le processus de transfert d'électron puisqu'il peut être oxydé de vanadium(IV) en vanadium(V) de façon réversible.²²

Les composés du vanadium, par la structure électronique lacunaire de l'élément, acquièrent des propriétés catalytiques intéressantes par exemple dans la préparation d'élastomères de synthèse, comme les P.E.T, en tant que catalyseurs stéréospécifiques (VCl_3 et $VOCl_3$), ou dans l'oxydation de composés inorganiques et organiques (V_2O_5).²⁰ Etant donné son abondance, par conséquent, son faible coût, et les possibilités connues du vanadium(V) en tant que catalyseur dans les réactions d'oxydation, il était fondamental d'étudier son comportement dans l'oxydation des molécules organiques les plus simples et les moins réactives que sont les alcanes.

Les complexes de vanadium(V) sont utilisés pour catalyser l'oxydation de substances organiques ²³⁻³¹ depuis que Milas a étudié, en 1937, l'hydroxylation de quelques alcènes par l'eau oxygénée et en présence de V_2O_5 .³² De nombreux travaux sur l'oxydation par l'eau oxygénée ont été effectués en présence de complexes de métaux de transition tels que le chrome, le molybdène, le titane, le ruthénium, le fer, le palladium, des polyoxométallates et des métalloporphyrines.³³⁻³⁵

Afin d'approfondir les études déjà faites, nous avons étudié l'oxydation du méthane, du cyclohexane et celle de divers autres alcanes en présence de vanadium(V) comme catalyseur ainsi que synthétisé quelques oxo et peroxy complexes de vanadium, ces derniers étant supposés intervenir dans le processus catalytique comme intermédiaires actifs.³⁶⁻⁴⁰ De plus, dans le but de proposer un mécanisme pour la catalyse homogène de l'oxydation des alcanes par des complexes de vanadium(V), en présence d'oxygène et d'eau oxygénée, nous avons tenté de répondre à plusieurs questions :

- Le mécanisme de l'oxydation des alcanes en présence de vanadium(V) est-il sélectif ?
- Nécessite-t-il la présence d'un cocatalyseur ? De quelle nature doit-il être ? Quel est le rôle de ce dernier ? Est-il coordonné au vanadium ?
- Le vanadium reste-t-il dans l'état d'oxydation +5 ? Ou est-il réduit à l'état d'oxydation +4 ?
- Quel rôle le peroxyde d'hydrogène joue-t-il ? Est-il une source de radicaux libres ? un simple ligand coordonné au métal ? ou l'oxydant du vanadium(V) ?

-
- ¹ L.L. Kuznetsov, A.A. Kontorovitch, V.G. Sibgatulin, *Catal. Today*, **42** (1998) 177.
 - ² V. Gornitz, I. Fung, *Potential Distribution of Methane Hydrates in the world's Oceans : « Global Biogeochemical Cycles »*, **8** (1994) 335.
 - ³ A.A. Trofimuk, N.V. Cherskii, V.P. Tsaryov, *The role of continental glaciation and hydrate formation on petroleum occurrence*, « *The future supply of nature-made petroleum and gas* », ed. R.F. Meyer, Pergamon press, New York, 1977, p919-926 ; R.D. MacIver, *Long-term Energy Resources*, « *Gas Hydrates* », eds. R.F. Meyer et J.C. Olson, Pitman, Boston, 1981, p713-716 ; R.F. Meyer, *Long-term Energy Resources*, « *Speculations on Oil and Gas Resources in Small Fields and Unconventional Deposits* », eds. R.F. Meyer et J.C. Olson, Pitman, Boston, 1981, p49-72.
 - ⁴ C.J. Bibler, J.S. Marshall, R.C. Pilcher, *Int. J. Coal Geol.*, **35** (1998) 283.
 - ⁵ *Comprehensive Organic Synthesis*, « *Oxidations* », ed. B.M. Trost, I. Fleming, vol. ed. Steven V. Ley, FRS, Pergamon Press, Exeter, **7**, 1991, p1-83.
 - ⁶ W.A. Bonner, A.J. Castro, *Essentials of Modern Organic Chemistry*, Reinhold Publication Corporation, USA, 1965.
 - ⁷ R. Didier, *Chimie Descriptive*, Lavoisier, Paris, 1985.
 - ⁸ A. Streitwieser, C.H. Heathcock et E.M. Kosover, *Introduction to Organic Chemistry*, Macmillan, New York, 1992.
 - ⁹ *Catalysis by Metal Complexes*, « *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis* », ed. A. Mortreux et F. Petit, D. Reidel, Dordrecht, Hollande, 1988, p257-272.

 - ⁹ *Catalysis by Metal Complexes*, « *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis* », ed. A. Mortreux et F. Petit, D. Reidel, Dordrecht, Hollande, 1988, p257-272.
 - ⁹ L.I. Simandi, *Catalysis by Metal Complexes*, « *Activation of Dioxygen by Metal Complexes* », ed. R. Ugo et B.R. James, Kluwer, Dordrecht, Hollande, **13**, 1992, p 74-108.

-
- ⁹ G.B. Shul'pin, *Organic Reaction Catalyzed by Metal Complexes*, Nauka, Moscow, 1988.
- ⁹ *Activation and Functionalization of Alkanes*, ed. C.L. Hill, Wiley-Interscience, New York, 1989.
- ⁹ *Catalytic Selective Oxidation*, ed. S.T. Oyama et J.W. Hightower, American Chemical Society, Washington, 1993.
- ⁹ R.S. Drago, *Coord. Chem. Rev.*, **117** (1992) 185.
- ⁹ A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Russ. Chem. Rev.*, **56** (1987) 442 et **59** (1990) 853.
- ⁹ C.A. Tolman, J.D. Druliner, M.J. Nappa et H. Herrow, cf dans référence 6, p303.
- ⁹ E.F. Dougherty, C.C. Hobbs, *US Pat.* 3 933 930, 1976 (*Chem. Abstr.*, **84**, 1976, 104978a ; **85**, 1976, 159 415n).
- ⁹ S.C. Arnold, *Hydrocarbon Process.*, **64**, 1985, 123.

Handbook of Chemistry and Physics, special student edition, ed. D.R. Lide, The Chemical Rubber Co, 1991-1992, p4-32.

- ⁹ N.N. Greenwood et A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- ⁹ (a) E.M. Armstrong, R.L. Beddoes, L.J. Calviou, J.M. Charnock, D. Collison, N. Ertok, J.H. Naismith et C.D. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 807.
- (b) E. Bayer, E. Koch et G. Anderegg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 545.
- ⁹ D.E. Fenton, *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1995.
- ⁹ V. Conte, F. Di Furia et G. Modena, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 1665.
- ⁹ M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia et G. Modena, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 4368.
- ⁹ M. Bianchi, M. Bonchio, V. Conte, F. Coppa, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro et S. Standen, *J. Mol. Catal.*, **83** (1993) 107.
- ⁹ I.I. Moiseev, A.E. Gekhman et D.I. Shishkin, *New J. Chem.*, **13** (1989) 683.
- ⁹ P.R.H.P. Rao et A.V. Ramaswamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1245.
- ⁹ M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro, T. Carofiglio, F. Magno et P. Pastore, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 5797.
- ⁹ M. S. Rigutto et H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, **81** (1993) 77.

-
- ⁹ R. Neumann, M. Chava et M. Levin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1685.
- ⁹ M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena et S. Moro, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 6262.
- ⁹ N.A. Milas, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937) 2342.
- ⁹ *Catalytic Oxidation with H₂O₂ as oxydant*, ed. G. Strukul, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- ⁹ A. Sobkowiale, M.-C. Tump and D.T. Sawyer, *Prog. Inorg. Chem.*, **40** (1992) 291.
- ⁹ *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, ed. D.H.R. Barton, A.E. Martell and D.T. Sawyer, Plenum, New York, 1993, et références internes.
- ⁹ E. P. Talsi, V. D. Chinakov, V. P. Babeuko et K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.*, **81** (1993) 235.
- ⁹ H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer and R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 3101.
- ⁹ D. Attanasio, L. Suber and G. B. Shul'pin, *Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci.*, **41** (1992) 1502.
- ⁹ M. Bhattacharjee, S.K. Chettri, M. K. Chaudhuri, N. S. Islam and S. R. Barman, *J. Mol. Catal.*, **78** (1993) 143.
- ⁹ E.P. Talsi and K. V. Shalyaev, *J. Mol. Catal.*, **92** (1994) 245.

Deuxième chapitre

ASPECTS CATALYTIQUES

2.1 Etat actuel de l'oxydation catalytique des alcanes

2.1.1 Evolution

L'inertie chimique bien connue des alcanes est reflétée par leur ancien nom « paraffines », du latin *parum affinis*, qui signifie sans aucune affinité.⁴¹ Toutefois, lors de la combustion, les alcanes réagissent avec l'oxygène moléculaire et subissent une forte oxydation qui produit des composés thermodynamiquement stables : l'eau et le dioxyde de carbone. Mis à part l'oxydation totale qui s'opère lors de la combustion, les alcanes peuvent également subir une oxydation partielle qui constitue une source commerciale importante de divers composés oxygénés comme les alcools, les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques.⁶ Ces réactions ne pouvant se faire qu'à haute température, les alcanes restent tout à fait inertes envers l'oxygène à température ambiante et en l'absence de catalyseur. Quelques méthodes ont été développées récemment afin d'activer la liaison C-H de ces molécules, notamment pour le méthane, dans des conditions raisonnables et en présence de complexes métalliques.⁴²⁻⁶⁰ La transformation des hydrocarbures saturés a été rapportée dans de nombreux ouvrages.^{35,61} L'activation de la liaison C-H et la fonctionalisation consécutive des alcanes est résumée dans les livres de C.L. Hill,¹² et d'autres auteurs,⁶²⁻⁶⁴ ainsi que dans les revues de A.E. Shilov et G.B. Shul'pin,⁴¹ et de R.H. Crabtree.⁶⁵ Des études extensives sur l'oxydation catalytique de composés organiques ont été développées par de nombreux groupes de recherche.^{13,14,33,66}

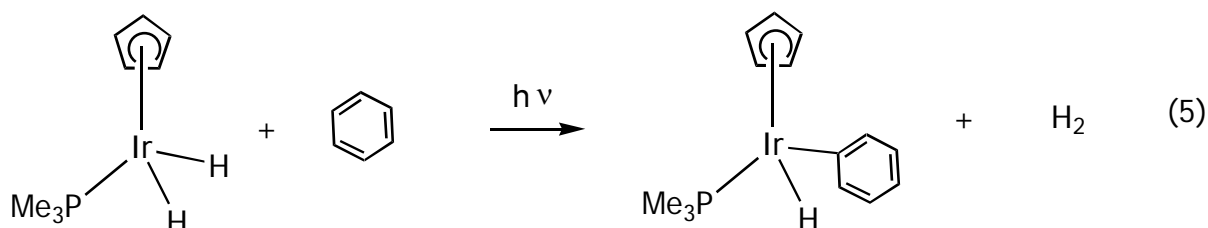
La recherche de catalyseurs pour l'oxydation de composés organiques s'est développée depuis la fin du 19^{ème} siècle. H.J.H. Fenton a rapporté que l'ion ferreux peut promouvoir l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en 1894.⁶⁷ Par la suite, F. Haber et J. Weiss ont proposé que le radical hydroxyle soit l'oxydant de ce système.⁶⁸ Puis, le modèle basé sur le schéma de J.H. Merz et W.A. Waters⁶⁹ étudié en 1940, fut révisé par C. Walling en 1975,⁷⁰ qui proposa la formation de radicaux dont le destin dépend de la nature du substrat, subissant soit

l'oxydation, dans notre cas par l'oxygène moléculaire (2), soit la dimérisation (3), ou encore la réduction (4).

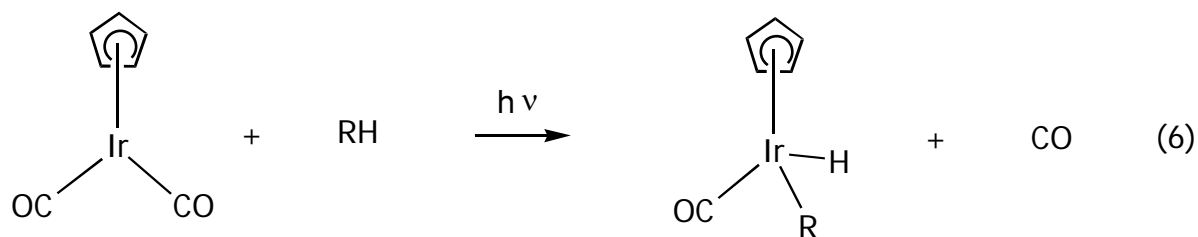


Au début des années 80, H. Mimoun a développé l'utilisation du système fer(II) / C₆H₅NHNHC₆H₅ / C₆H₅COOH / O₂ qui est actif pour l'hydroxylation des alcanes. Puis, il a proposé des peroxydes de métaux de transition tels que le complexe VO(O₂)pic · 2 H₂O, dans lequel picH est l'acide picolinique,³⁷ comme catalyseur suivant le même type de mécanisme que le système Fe / H₂O₂ employé par Fenton.

Au niveau de la réactivité des alcanes, c'est à la fin des années 60 que l'échange hydrogène / deutérium sur le méthane a permis de mettre en évidence l'activation des liaisons C-H de ces composés, en présence de complexes de platine(II) à basse température.^{42,71} Dans les années 70, de nombreux complexes de métaux de transition tels que le platine(IV),⁷² le palladium(II),⁷³ le ruthénium(IV)⁷⁴ et le cobalt(III)⁷⁵ ont été utilisés pour l'oxydation des alcanes. Néanmoins, ce n'est qu'en 1982 que A.H. Janowicz et R.G. Bergman ont caractérisé le complexe (C₅Me₅)Ir(PMe₃)H₂ dans l'addition oxydante d'un alcane sur un complexe métallique en mettant en évidence la coordination du solvant (ici le benzène) sur le métal :⁷⁶

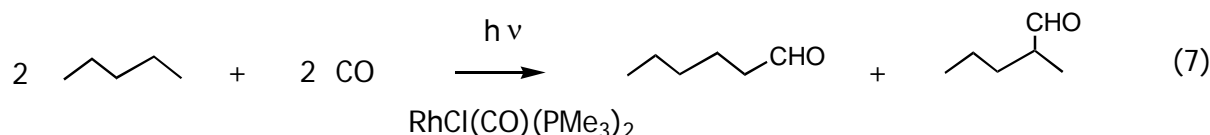


Juste après, J.K. Hoyano et W.A.G. Graham ont montré que l'irradiation du complexe $(C_5Me_5)Ir(CO)_2$ avec un alcane utilisé comme solvant, conduit à l'addition oxydante de ce dernier sur le centre métallique :⁷⁷



R = cyclohexyl ou néopentyl

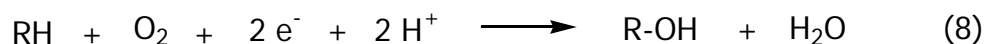
Puis, T. Sakakura et M. Tanaka, en irradiant le complexe $RhCl(CO)(PMe_3)_2$ dans le pentane sous pression atmosphérique de CO, ont observé la formation de produits carbonylés :⁷⁸



Dans les années 80, l'activation des liaisons C-H la plus étudiée était celle obtenue par addition oxydante en présence de métaux de transition de faible valence, coordonnés à de bons donneurs tels que les hydrures, le cyclopentadiényl et les phosphines.⁷⁹ Ensuite l'activation des liaisons C-H en présence de complexes de métaux de transition de haute valence, de lanthanides ou d'actinides, a pris un plein essor. La fonctionalisation du méthane (considéré comme le « Graal » de la recherche sur l'activation des liaisons C-H, étant donné leur inertie) par un catalyseur homogène de Lu(III) en est un bon exemple.⁸⁰ L'une des investigations les plus importantes a été faite en 1985 par D.H.R. Barton et ses collaborateurs de Gif-sur-Yvette. Leur système, dit de type « Gif », est constitué d'air, de poudre de fer, de sulfure, de solvant organique, d'acide carboxylique et d'eau, et permet d'hydroxyler

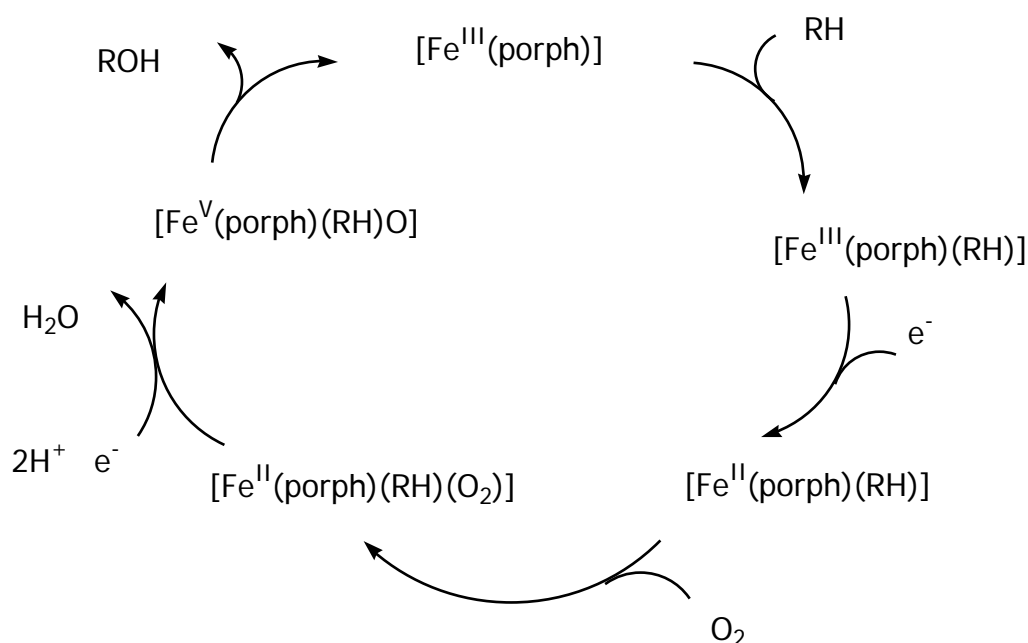
les alcanes de façon douce.⁸¹ Ce système diffère de celui des cytochromes par le fait que l'on obtient préférentiellement des cétones et non des alcools, et que l'attaque se fait plus facilement sur un carbone secondaire. Le mécanisme postulé repose sur la formation d'une liaison fer-carbène Fe=C.⁸²

Dans le même temps, l'attention s'est tournée vers l'oxydation biologique et biomimétique : des études sur le modèle du cytochrome P-450 ainsi que sur la méthane monooxygénase ont été entamées. Dans les deux cas, la source d'oxygène est l'oxygène de l'air O₂, mais seulement l'un des deux atomes est incorporé dans le substrat, l'autre étant réduit en H₂O, d'où le terme « monooxygénase » :



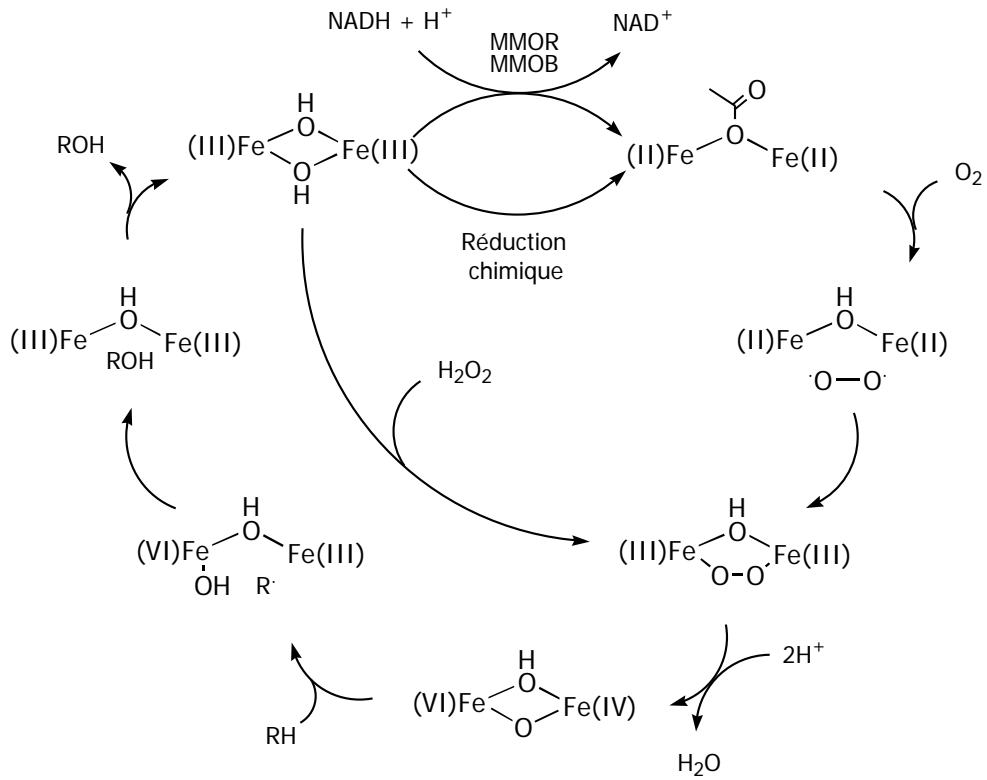
Dans le foie des mammifères, les cytochromes servent à détoxifier les espèces liposolubles, comme certaines drogues, en les rendant plus solubles dans l'eau et faciliter ainsi leur élimination. Leur étude a débuté par l'utilisation de l'iodosylbenzène comme source d'oxygène et de métalloporphyrines,⁸³ révélant par la suite la présence d'un atome de fer(III) coordiné à une protoporphyrine IX liée au site actif de l'enzyme.^{84a} Lors de la première étape du cycle présenté ci-dessous, le fer(III) est réduit en fer(II), qui se lie alors à l'oxygène moléculaire. Le centre actif intervient alors dans la coordination d'un atome d'oxygène sur le fer pour former un ligand oxo, probablement sous la forme de [O=Fe^V(porph)] (porph étant la porphyrine) ou d'une entité radicalaire du type [O=Fe^{IV}(porph)]^{•+} dont les existences sont très discutées. Simultanément, l'activation d'une molécule d'hydrocarbure se fait grâce à la présence du ligand oxo. Le groupe oxo, dans le cas de l'hydroxylation des alcanes, extrait d'abord un atome d'hydrogène de l'alcane, et le radical alkyl résultant extrait un OH du métal.

Schéma 1 : Mécanisme de l'oxydation des alcanes par le cytochrome P-450



La découverte la plus importante reste celle des enzymes capables d'oxygéner des molécules organiques. La première véritable oxygénase (enzyme permettant l'oxygénation) étudiée et décrite, fut la méthane monooxygénase (MMO).^{84b} La forme la mieux caractérisée de cette enzyme contient trois protéines, chacune étant nécessaire à l'hydroxylation du substrat couplée à l'oxydation du NADH, forme réduite de la dinucléotide nicotinamide adénine, en NAD^+ , forme oxydée.^{84c} Le schéma qui suit montre le mécanisme par lequel l'enzyme MMO catalyse l'hydroxylation des alcanes par un processus de recombinaison radicalaire.

Schéma 2 : Mécanisme de l'oxydation des alcanes par la méthane monooxygénase



2.1.2 Classification

D'après A.E. Shilov et G.B. Shul'pin, on peut différencier trois types de mécanismes d'activation de la liaison C-H selon le rôle que peut jouer le métal.⁴¹ Ce dernier peut engendrer la formation d'un complexe métal-alkyl, provoquer la rupture de la liaison C-H sans coordination, ou intervenir dans la formation d'une espèce active qui attaquera l'alcane par la suite.

2.1.2.1 Formation d'un complexe contenant une liaison M-C

Par ce mécanisme, un composé contenant une liaison simple entre le métal et un carbone de l'alcane est formé par incorporation du métal dans la liaison C-H. L'ion métallique intervient alors dans la rupture de la liaison C-H par un mécanisme soit d'addition oxydante (9), soit de substitution électrophile (10) :



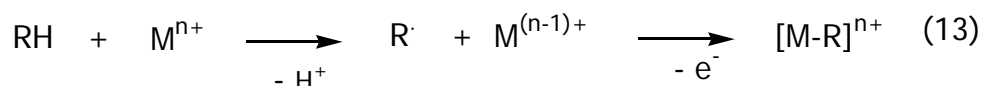
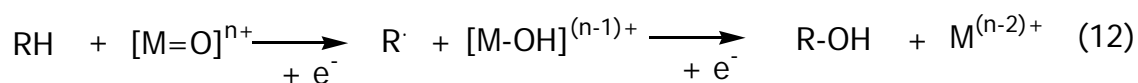
C'est le cas des complexes organoiridium de Bergman et Janowicz, Hoyano et Graham précités qui subissent une addition oxydante (voir équations 5 et 6). Dans le cas des complexes polyhydrures, si le centre métallique a la configuration électronique d^0 , le catalyseur doit subir d'abord une élimination réductrice de H_2 avant que l'addition oxydante de la liaison C-H sur le métal ne s'effectue.⁸⁵



Le système de Gif, qui met en jeu des complexes $\text{M}=\text{C}$ peut également faire partie de cette catégorie.

2.1.2.2 Transformation de l'alcane par le complexe métallique sans coordination

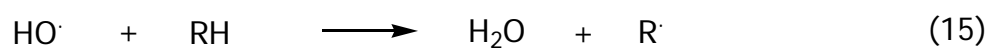
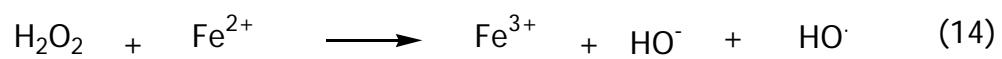
Lors de ce type de mécanisme, le métal cause la rupture de la liaison C-H mais aucune liaison σ C-M n'est générée. La fonction du complexe métallique dans ces réactions consiste en général en l'abstraction d'un électron ou d'un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure. Les radicaux formés RH^+ ou $R\cdot$ interagissent avec d'autres espèces, comme l'oxygène moléculaire qui est présent en solution, ou le ligand fixé sur le métal (cf. équation 12). Dans cette réaction, le complexe métallique est un oxydant de type CrO_4^{2-} ou MnO_4^- , ou une espèce oxoferryl. Certaines réactions qui mettent en jeu des radicaux alkyl peuvent néanmoins être placées dans la première catégorie (cf. paragraphe 2.1.2.1) si elles résultent de la formation de complexes alkyl (cf. équation 13).



En plus d'activer un hydrocarbure, le complexe métallique peut parfois activer un autre réactif, comme c'est le cas pour le cytochrome P-450 (voir schéma 1).⁸²

2.1.2.3 Attaque directe sur l'alcane de l'espèce active

Le complexe métallique engendre la formation d'une espèce active qui attaque la liaison C-H. L'espèce active est en général un radical, tel que l'hydroxyl, qui attaque l'hydrocarbure indépendamment de toute participation du complexe métallique. L'oxydation des alcanes par le réactif de Fenton Fe^{2+} / H_2O_2 tel qu'il est présenté précédemment rentre dans cette catégorie.⁷⁰



Des radicaux ferryl, $\text{FeO}\cdot^+$, sont souvent invoqués comme intermédiaires par analogie à la chimie du cytochrome P-450.

2.2 Oxydation du méthane catalysée par le métavanadate en présence de l'acide pyrazine-2-carboxylique

Le méthane, matière première qui constitue des réserves considérables, est l'alcane le plus petit et le plus inerte. L'énergie de dissociation de la liaison C-H étant de 105 kcal/mole, il faudrait chauffer à plus de 1000°C pour rompre cette liaison à une vitesse appréciable.⁸⁶ L'étude de son oxydation est donc du plus grand intérêt scientifique et pratique.

Etant donné l'état gazeux de certains réactifs comme le méthane et l'oxygène, et l'état solide des autres intervenants, catalyseur et cocatalyseur, la réaction d'oxydation du méthane ne constitue pas un système homogène. Afin d'augmenter la probabilité de rencontre des molécules, les solides sont mis en solution dans le solvant choisi et les gaz sont introduits avec une pression élevée pour augmenter leur solubilité dans le solvant. Pour ce faire, nous utilisons des autoclaves en acier qui peuvent supporter une pression interne de 150 bars (cf. schéma 18 partie expérimentale), munis d'un cylindre en verre dans lequel se trouve le solvant, le catalyseur, le cocatalyseur, le peroxyde d'hydrogène et les produits de la réaction d'oxydation.

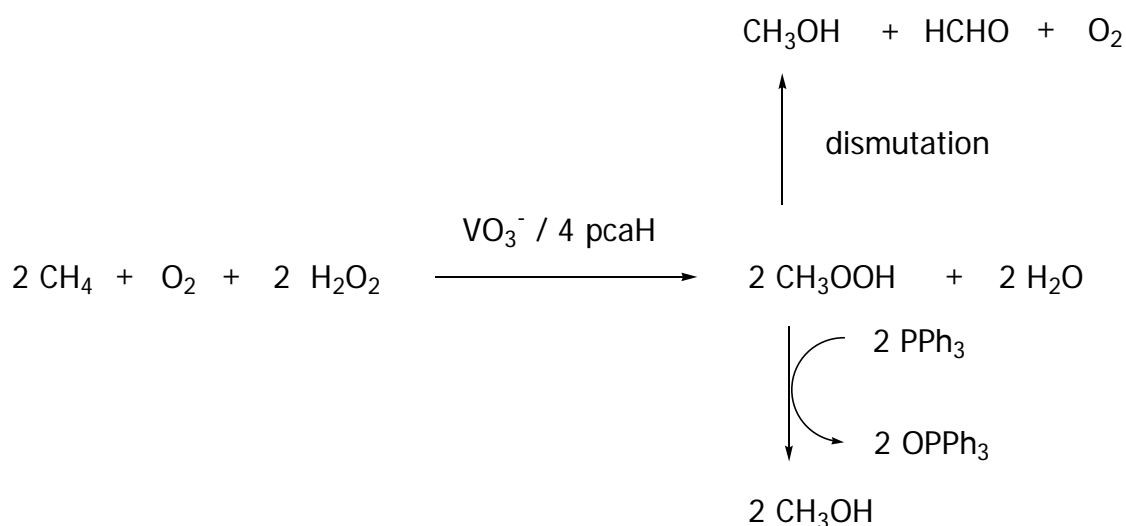
Dans un travail pionnier, G.B. Shul'pin a mis au point un système catalytique composé de métavanadate et d'acide pyrazinique qui permet d'oxyder les hydrocarbures aromatiques et cycloaliphatiques en présence d'air et d'eau oxygénée.⁸⁷ Dans le cadre d'une collaboration avec G.B. Shul'pin, nous avons pu montrer que ce système est aussi capable d'oxyder le méthane dans l'acétonitrile.⁸⁸ Sur la base de cette observation, nous avons entrepris d'étudier en détail l'oxydation du méthane par ce système dans l'acétonitrile^{89,90} mais aussi en solution aqueuse.^{89,91}

Pour les raisons exposées dans le paragraphe 2.3, les proportions choisies catalyseur / cocatalyseur sont de 1 pour 4. Le système $\text{VO}_3^- / 4 \text{ pcaH}$ sera considéré comme système standard pour toutes les expériences de catalyse de ce chapitre.

2.2.1 Réaction dans l'acétonitrile en tant que solvant

Le sel de vanadium(V) soluble dans l'acétonitrile est le vanadate de tétrabutylammonium (NBu_4VO_3) utilisé en concentration 10^{-4} M. La concentration en acide pyrazinique (pcaH) est de $4 \cdot 10^{-4}$ M. La réaction se déroule dans un autoclave (voir schéma chapitre 5) laissé sous agitation pendant 4h et chauffé entre 20° et 50°C . Lorsque la réaction est terminée, la triphénylphosphine est utilisée comme réducteur de l'hydroperoxyde de méthyl afin d'obtenir un alcool plus facilement quantifiable à l'aide de la GC.

Schéma 3 : Devenir du méthane dans l'acétonitrile



Les produits finalement formés sont le formaldéhyde, l'acide formique et l'hydroperoxyde de méthyle. L'acide formique peut provenir de l'oxydation du méthanol. Aucun pic de méthanol n'étant détectable avant l'addition de triphénylphosphine, la quantité d'hydroperoxyde de méthyle est déterminée par analyse GC, par l'intermédiaire du méthanol obtenu après réduction du peroxyde par PPh₃. Les quantités respectives de chaque produit sont déterminées par analyse GC (CH₃OH), spectrophotométrie (HCHO) et titration alcalimétrique (HCOOH), dont les détails sont exposés dans la partie expérimentale (chapitre 5). Les résultats obtenus lors des expériences faites avec tube en verre et sans tube, sont donnés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Oxydation du méthane dans l'acétonitrile (avec tube en verre).

T, °C	[CH ₃ OOH], 10 ⁻² M	[HCHO], 10 ⁻² M	[HCOOH], 10 ⁻² M
23	0.5	0.04	0
40	1.0	0.32	0.5

Conditions réactionnelles : V_{autoclave} = 100 ml, p_{méthane} = 75 bar ; p_{air} = 10 bar. [H₂O₂] = 0.2 mol·l⁻¹ ; [NBu₄VO₃] = 1 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pcaH] = 4 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; V_{solution réactionnelle} = 30 ml ; Durée = 4 h .

Etant donné que l'on oxyde le plus simple des alcanes qui de surcroît est gazeux, il est également possible de former des gaz tels que le monoxyde ou le dioxyde de carbone (déterminés également par GC).

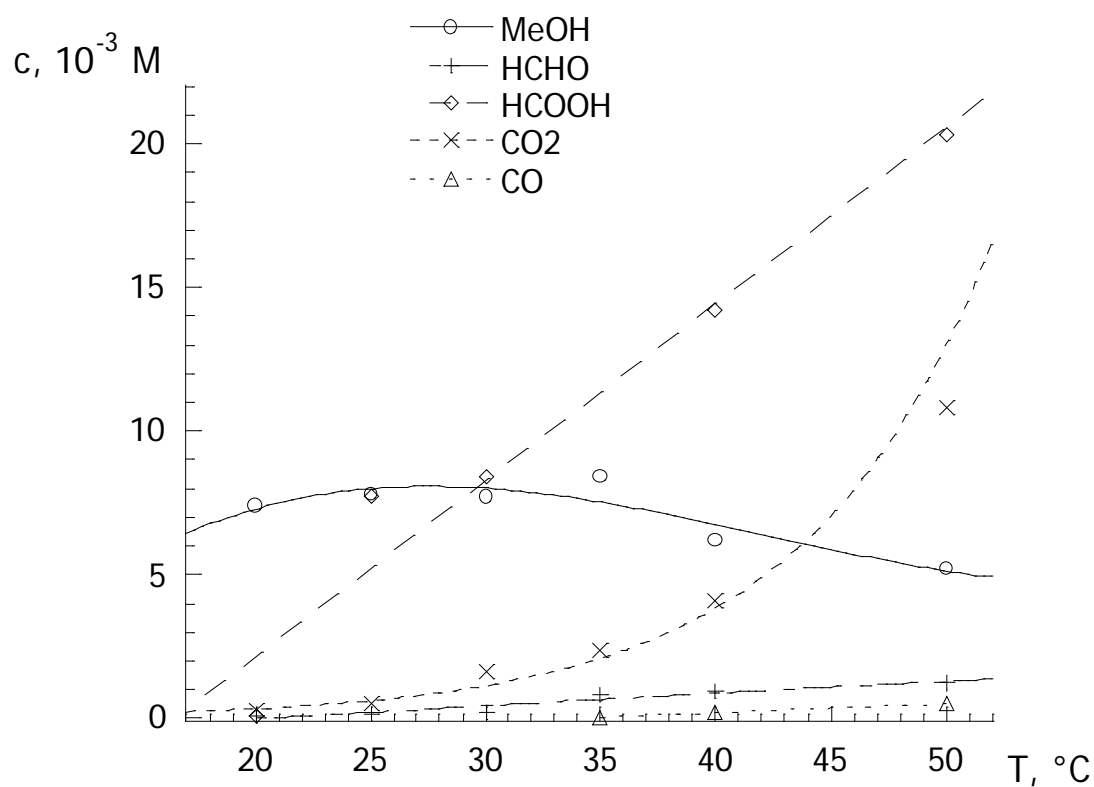
Tableau 2 : Oxydation du méthane dans l'acétonitrile (sans tube en verre).

T, °C	[CH ₃ OH], 10 ⁻³ M		[HCHO], 10 ⁻³ M		[HCOOH], 10 ⁻³ M		[CO ₂], 10 ⁻³ M		[CO], 10 ⁻³ M	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
20	7.4	0.0	0.07	0.06	0.1	0.1	0.3	0.3	0.0	0.0
25	7.8	0.0	0.14	0.15	7.7	6.7	0.5	0.6	0.0	0.0
30	7.7	0.0	0.22	0.26	8.4	7.5	1.6	1.2	0.0	0.0
35	8.4	0.0	0.83	0.34	16.2	12.4	2.4	2.9	0.0	0.0
40	6.2	0.0	0.98	0.43	14.2	9.6	4.1	4.9	0.2	0.0
50	5.2	0.0	1.24	0.57	20.3	13.7	10.8	12.0	0.5	0.0

Conditions réactionnelles : V_{autoclave} = 100 ml, p_{méthane} = 75 bar ; p_{air} = 10 bar. [H₂O₂] = 0.2 mol·l⁻¹ ; [NBu₄VO₃] = 1 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pcaH] = 4 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; V_{solution réactionnelle} = 30 ml ; Durée = 4 h . (a) réaction effectuée en présence de méthane ; (b) réaction effectuée en l'absence de méthane.

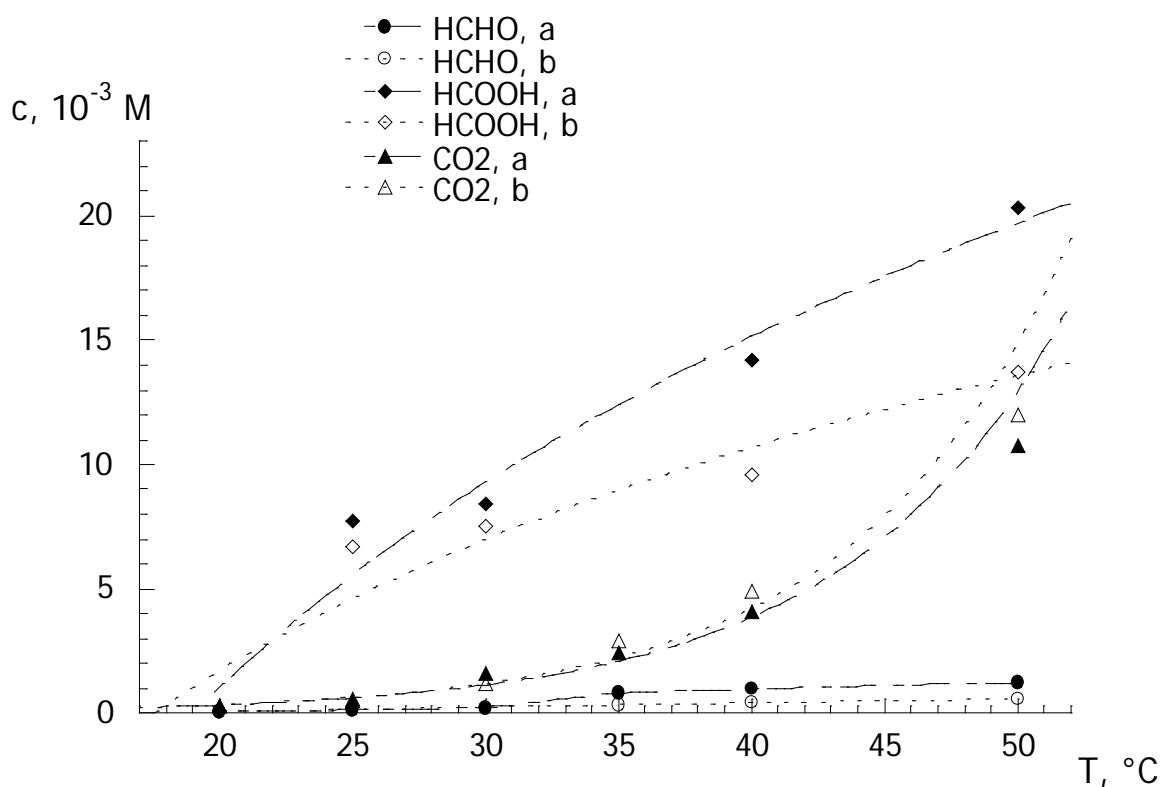
En comparant les valeurs ainsi obtenues et rassemblées dans les tableaux précédents, nous pouvons dire que la sélectivité de l'oxydation dépend étroitement de la nature du matériel utilisé. Puisque CH₃OOH n'est pas formé lors de l'oxydation du méthane dans l'autoclave en acier sans tube en verre, il est vraisemblable que les métaux contenus dans l'alliage qui constitue la paroi interne de l'autoclave induise la décomposition du peroxyde. Etant donné que l'on ne peut écarter complètement la possibilité de contact entre la solution et les parois métalliques, même dans un autoclave muni d'un tube en verre, nous avons préféré étudier la réaction dans l'autoclave sans tube en verre. L'évolution des concentrations des produits de réaction en fonction de la température peut être suivie sur les graphes 1 et 2, les valeurs étant rassemblées dans le tableau 2 précédent.

Grphe 1 : Evolution des concentrations des produits de l'oxydation du méthane dans l'acétonitrile dans un autoclave en acier non muni de tube en verre



Etonnamment, lorsque la réaction est effectuée en l'absence de méthane, les produits d'oxydation sont HCHO, HCOOH, et CO_2 . Puisque le seul substrat organique est le solvant (ici l'acétonitrile), il n'est pas exagéré de conclure que ces produits proviennent exclusivement de l'oxydation de CH_3CN . Les dérivés essentiels de l'oxydation du méthane sont donc l'hydroperoxyde de méthyl (analysé sous forme de méthanol après addition de PPh_3) et le monoxyde de carbone.

Graphe 2 : Evolution des concentrations des produits obtenus lors de la réaction dans l'acétonitrile dans un autoclave en acier non muni de tube en verre en présence de méthane (a) ou en l'absence de méthane (b)



Lorsque la température est inférieure à 35°C, le méthanol est le produit de réaction le plus largement formé, et on peut déceler la présence de monoxyde de carbone à partir de 40°C, en présence de méthane. Nous pouvons donc finalement conclure que, lorsque la température est inférieure à 50°C, l'efficacité de la catalyse est plus grande dans la mesure où, si elle dépasse 50°C, l'acétonitrile est oxydé de façon prédominante.

2.2.2 Réaction en solution aqueuse

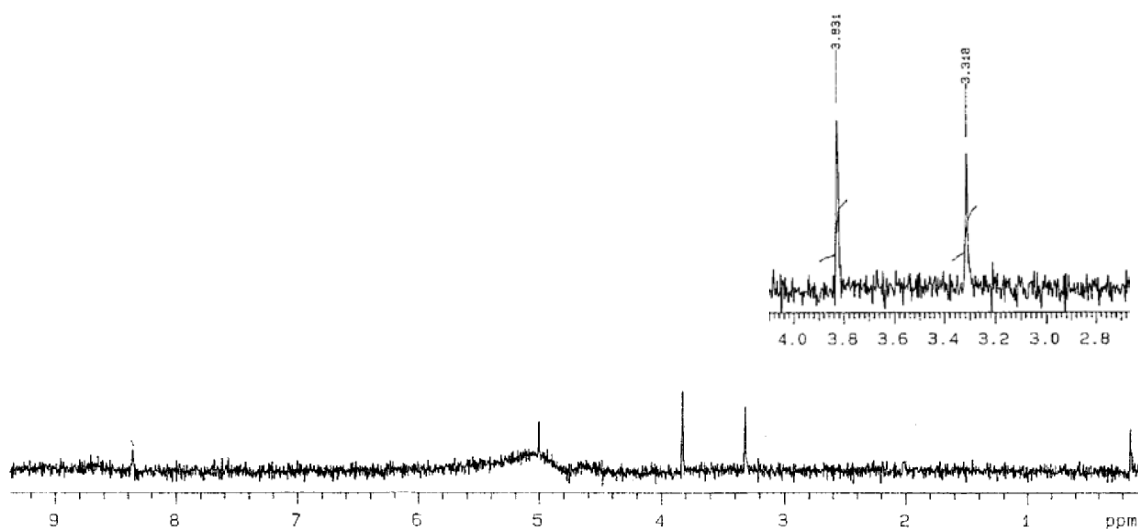
Etant donné que l'eau est un solvant non toxique, bon marché, écologique, et non oxydable, contrairement à l'acétonitrile comme nous venons de le montrer, l'eau serait le solvant idéal pour l'oxydation du méthane. De plus nous pouvons utiliser de l'eau deutérée, relativement bon marché, qui nous permet d'identifier les produits de réaction par spectroscopie RMN du ^1H . Pour pouvoir utiliser l'eau comme solvant, nous utilisons le vanadate de sodium (NaVO_3), sel de vanadium(V) soluble dans l'eau, en concentration 10^{-4} M. La concentration en acide pyrazinique dans toutes les réactions envisagées dans cette partie est $4 \cdot 10^{-4}$ M.

2.2.2.1 Analyse qualitative

Lorsque la réaction est faite dans l'eau deutérée (D_2O) à $T=100^\circ\text{C}$, on peut analyser la solution réactionnelle par RMN du ^1H . Le spectre obtenu directement après la réaction montre un très grand pic de H_2O contenu dans l'eau lourde qui masque les produits organiques de la réaction dont les concentrations sont faibles. Afin de mieux voir ces produits, on a donc eu recours à la méthode de suppression du solvant de la RMN qui permet de diminuer le pic du solvant par irradiation jusqu'à disparition totale de ce dernier. Le spectre obtenu après utilisation de cette méthode montre 4 singulets (cf. Spectre 1).

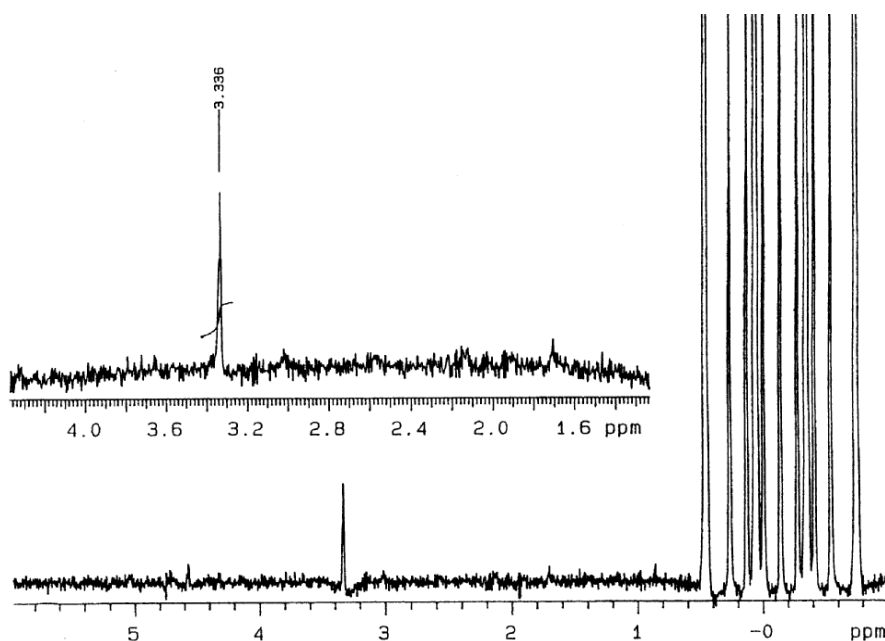
D'après les déplacements chimiques obtenus avec les produits séparément dissouts dans l'eau deutérée, on peut attribuer les signaux : le singulet trouvé vers $\delta = 0.1 \text{ ppm}$ correspond aux protons du méthane ; celui à $\delta = 3.318 \text{ ppm}$ correspond aux protons du méthyl du méthanol ; le suivant à $\delta = 3.831 \text{ ppm}$, correspondrait aux protons d'un CH_3 plus fortement déblindés que lors de la présence d'un oxygène au voisinage du carbone, ou d'un CH_2 ; et le dernier vers $\delta = 8.38 \text{ ppm}$ aux protons du formaldéhyde. La bosse observée autour de 5 ppm est le résidu du pic de l'eau fortement diminué par la méthode de suppression du solvant.

Spectre 1 : Oxydation du méthane dans D₂O

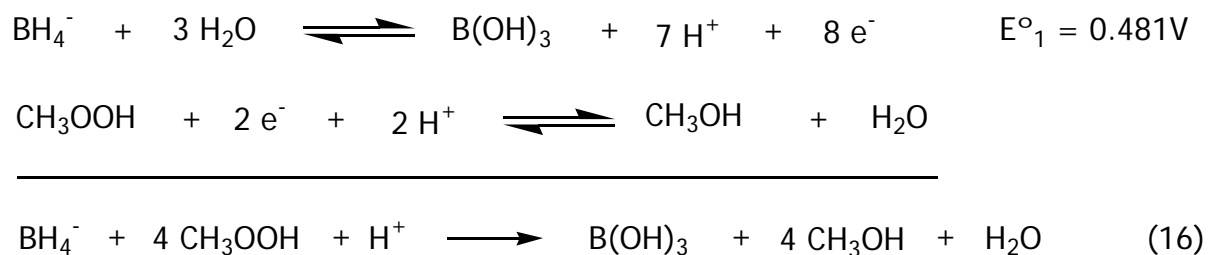


Lorsque l'on ajoute du NaBH₄ à la solution (cf. Spectre 2), le troisième signal disparaît, alors que le second augmente nettement. Le même effet est observé, avec les mêmes déplacements chimiques, lorsque l'on réalise le spectre RMN du ¹H de l'hydroperoxyde de méthyl ^{89,91} synthétisé à partir de (CH₃)₂SO₄ et H₂O₂.⁹²

Spectre 2 : Oxydation du méthane dans D₂O après addition de NaBH₄



Le singulet à $\delta = 3.8 \text{ ppm}$, attribué par conséquent à CH_3OOH , disparaît lorsqu'on ajoute du NaBH_4 , et un singulet apparaît à $\delta = 3.31 \text{ ppm}$, valeur caractéristique de CH_3OH . La réaction d'oxydoréduction qui existe entre le borohydrure et l'hydroperoxyde de méthyl peut être formulée comme suit :



La quantité d'hydroperoxyde de méthyl sera donc déterminée par analyse GC, comme pour la réaction dans l'acétonitrile, par l'intermédiaire du méthanol obtenu après réduction du peroxyde par NaBH_4 . Le formaldéhyde et l'acide formique sont déterminés par les méthodes exposées dans la partie expérimentale (chapitre 5). Comme pour l'oxydation dans l'eau, il est possible de former des gaz tels que le monoxyde de carbone CO ou le dioxyde de carbone CO_2 . Ces gaz sont également analysés par chromatographie en phase gazeuse.

2.2.2.2 Analyse quantitative

Les concentrations des produits formés en 4 heures de réaction à une température de 20 à 120°C sont données dans le tableau 3.

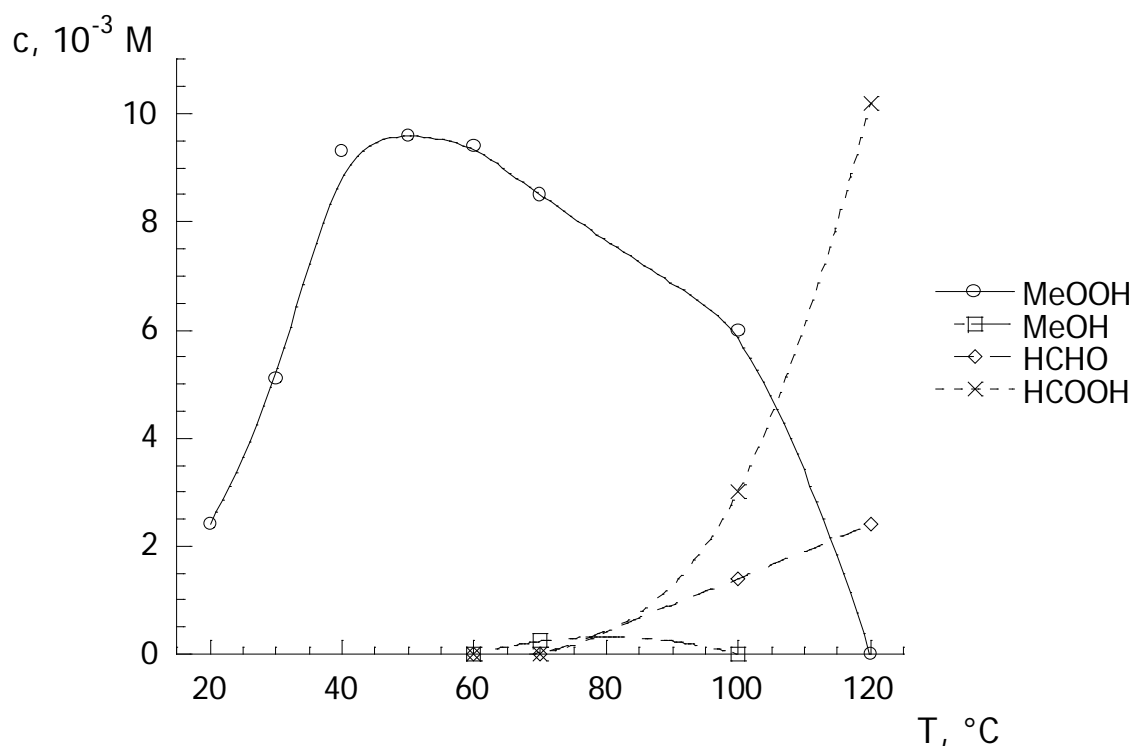
Tableau 3 : Oxydation du méthane en fonction de la température, avec tube en verre.

T, °C	20	30	40	50	60	70	100	120
[CH ₃ OOH], 10 ⁻³ M	2.4	5.1	9.3	9.6	9.4	8.5	6.0	0.0
[CH ₃ OH], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.24	0.0	0.0
[HCHO], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	2.4
[HCOOH], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	10.2
[CO], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[CO ₂], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Conditions réactionnelles : $V_{\text{autoclave}} = 100 \text{ ml}$; $p_{\text{méthane}} = 75 \text{ bar}$; $p_{\text{air}} = 10 \text{ bar}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{NaVO}_3] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{pcaH}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $V_{\text{solution réactionnelle}} = 30 \text{ ml}$. Durée de réaction = 4 heures.

L'évolution des concentrations des principaux produits est donnée sur le graphe 3.

Graphe 3 : Evolution des concentrations des produits obtenus lors de l'oxydation du méthane dans H₂O en fonction de la température



Dans les conditions de réaction adoptées, la concentration maximale de l'hydroperoxyde de méthyl apparaît à 50°C ($9.6 \cdot 10^{-3}$ M), ce qui correspond à un TON (« TurnOver Number ») de 96 pour 4 heures, calculé comme présenté dans le chapitre 5, et un rendement de 5% par rapport à H₂O₂. Le CH₃OOH est le seul produit formé aux températures inférieures à 70°C, alors que HCHO et HCOOH se forment à partir de 70°C au détriment de CH₃OOH. Il est donc probable que, aux températures élevées, l'hydroperoxyde de méthyl subisse une suroxydation conduisant à la formation de la cétone et de l'acide carboxylique.

Avec le temps, la concentration en peroxyde augmente linéairement (cf. tableau 4 ci-dessous) pour atteindre un TON après 24h de 480 et un rendement de 24% par rapport à H₂O₂. La quantité de CH₃OOH étant déterminée par analyse GC du méthanol présent en solution après addition de borohydrure de sodium, on obtient

une évolution linéaire de la formation d'hydroperoxyde de méthyl en fonction du temps (Graphe 4).

Tableau 4 : Concentration des peroxydes et de CH₃OOH en fonction du temps de réaction pour l'oxydation du méthane dans l'eau avec tube en verre.

Temps de réaction, h	0	1	2	4	8	14.5	20	24
[peroxydes], ^a mol·l ⁻¹	0.193	0.187	0.177	0.166	0.138	0.092	0.086	0.068
[CH ₃ OOH], mol·l ⁻¹	0	0.001	0.006	0.0096	0.015	0.0315	0.043	0.048
TON ^b	0	10	60	96	150	315	430	480

Conditions réactionnelles : V_{autoclave} = 100 ml ; p_{méthane} = 75 bar ; p_{air} = 10 bar. [NaVO₃] = 1 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pcaH] = 4 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; V_{solution réactionnelle} = 30 ml ; T = 50°C. ^a La concentration en peroxyde est déterminée par titration iodométrique avec KI et Na₂S₂O₃. C'est la somme des concentrations de tous les types de peroxydes présents en solution (notamment H₂O₂ et CH₃OOH). ^b TON = concentration en CH₃OOH en mol·l⁻¹ / concentration en NaVO₃ en mol·l⁻¹.

Grphe 4 : Evolution des concentrations des peroxydes lors de l'oxydation du méthane dans H₂O en fonction du temps de réaction

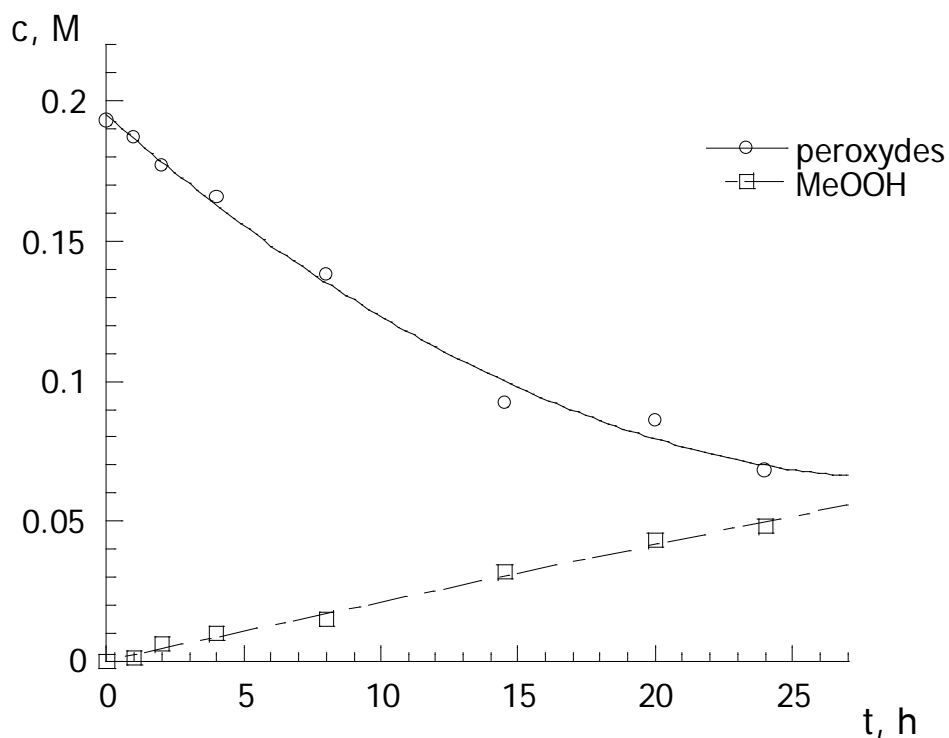
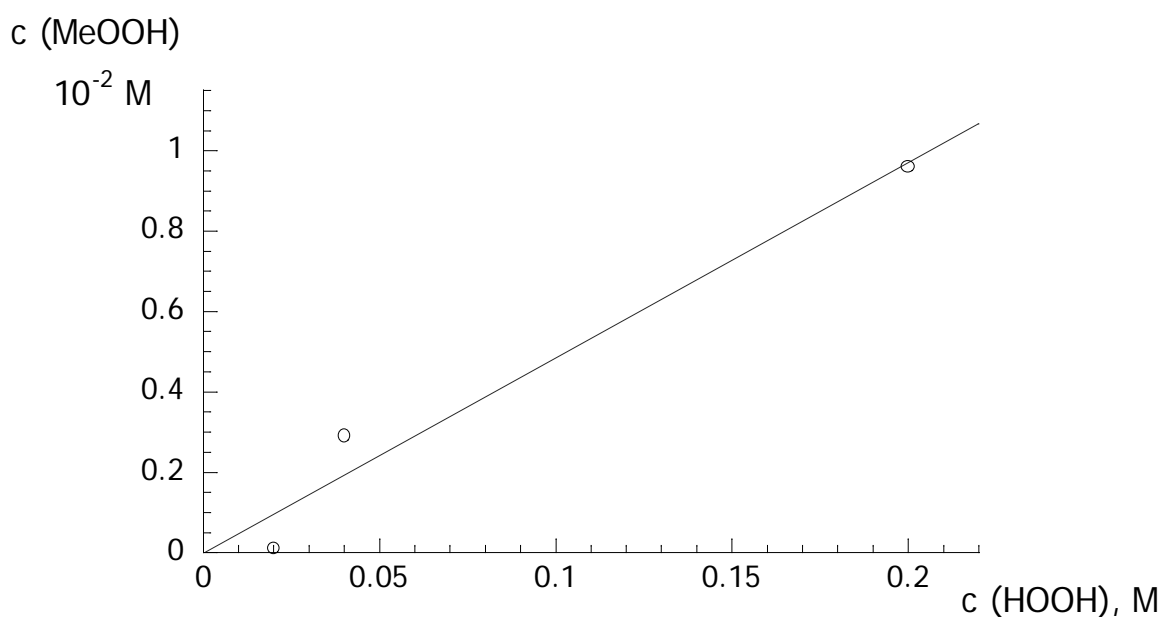


Tableau 5 : Production de CH₃OOH en fonction de la concentration initiale en H₂O₂ lors de l'oxydation du méthane dans l'eau, avec tube en verre.

[H ₂ O ₂], mol·l ⁻¹	0.2	0.04	0.02
[CH ₃ OOH], 10 ⁻² mol·l ⁻¹	0.96	0.29	0.01

Conditions réactionnelles : V_{autoclave} = 100 ml ; p_{méthane} = 75 bar ; p_{air} = 10 bar. [H₂O₂] = 0.2 mol·l⁻¹ ; [NaVO₃] = 1 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pcaH] = 4 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; V_{solution réactionnelle} = 30 ml ; Durée de réaction = 4 h ; T = 50°C.

Graphe 5 : Evolution de la concentration en CH₃OOH relevée après 4 heures de réaction, en fonction de la concentration initiale de H₂O₂.



La vitesse de réaction initiale étant définie par la pente de la courbe obtenue entre 0 et 4h, on peut aussi la déterminer par le rendement obtenu après 4h de réaction à 50°C. Le graphe 5 précédent nous montre que cette vitesse est une fonction linéaire de la concentration initiale en H₂O₂, avec $v(\text{CH}_3\text{OOH}) = k_v \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ avec $k_v \sim 0.05$. La réaction d'oxydation du méthane est donc une réaction du 1^{er} ordre par rapport à H₂O₂.

Le tableau 6 qui suit montre que CH₃OOH n'est pas formé en l'absence de catalyseur à T>70°C, alors que les composés HCHO et HCOOH se forment de la même façon en absence de catalyseur à T>70°C dans le tube en verre. A ce stade, nous pouvons supposer qu'en l'absence de VO₃⁻, la décomposition de H₂O₂ en OH⁻ (à haute température) peut être due à la présence d'ions de métaux de transition (fer, manganèse) qui peuvent passer de la surface métallique de l'autoclave à la solution même lors de la présence du tube en verre.

Tableau 6 : Oxydation du méthane en l'absence de catalyseur avec tube ou sans tube en verre.

T, °C	Avec tube en verre			Sans tube en verre		
	70	100	120	70	100	120
[CH ₃ OOH], 10 ⁻³ M	0.9	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0
[CH ₃ OH], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[HCHO], 10 ⁻³ M	0.05	1.3	2.5	1.0	2.6	1.8
[HCOOH], 10 ⁻³ M	0.0	2.0	8.5	0.3	1.3	1.8
[CO], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[CO ₂], 10 ⁻³ M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Conditions réactionnelles : V_{autoclave} = 100 ml ; p_{méthane} = 75 bar ; p_{air} = 10 bar ; [H₂O₂] = 0.2 mol·l⁻¹ ; V_{solution réactionnelle} = 30 ml. Durée de réaction = 4 heures.

Finalement, une bonne sélectivité peut donc être atteinte à basse température dans l'eau, puisqu'à T < 70°C seul CH₃OOH est formé. De plus, l'analyse des gaz n'ayant donné aucune trace de CO ou de CO₂, l'oxydation totale du méthane dans l'eau n'a donc pas lieu.

-
- ⁸⁶ *Introduction to Organic Chemistry*, A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower, ed. Paul F. Corey, Mac Millan, New York, 1992.
- ⁸⁷ G.B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *Russ. Chem. Bull.*, **42** (1993) 55.
- ⁸⁸ G.V. Nizova, G. Süss-Fink, G.B. Shul'pin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 397.
- ⁸⁹ G. Süss-Fink, G.V. Nizova, S. Stanislas, G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **130** (1998) 163.
- ⁹⁰ G.V. Nizova, G. Süss-Fink, G.B. Shul'pin, *Tetrahedron*, **53** (1997) 3603.
- ⁹¹ G. Süss-Fink, G.V. Nizova, S. Stanislas, G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **130** (1998) 163.
- ⁹² A. Bayer, V. Villiger, *Ber.*, **62** (1929) 2458.

2.3 Oxydation du cyclohexane catalysée par des vanadates

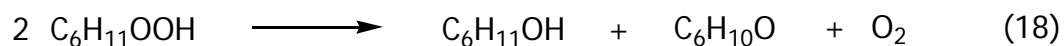
Le cyclohexane est un alcane de forme cyclique de formule brute C_6H_{12} . Tous les carbones étant équivalents, aucune sélectivité ne peut perturber les mesures, et les résultats obtenus lors de l'étude de son oxydation par le système métavanadate (VO_3^-) / acide pyrazine-2-carboxylique (pcaH) / eau oxygénée (H_2O_2) peuvent être extrapolés aux alcanes non cycliques, mis à part ceux qui sont soumis au problème de sélectivité.⁹⁰

Le cyclohexane étant un liquide, cette étude se fait de façon bien plus aisée que l'étude de l'oxydation du méthane, et nous utilisons un simple réacteur en verre thermostatisé (voir chapitre 5). Le cyclohexane étant plus soluble dans l'acétonitrile que dans l'eau, le solvant utilisé est CH_3CN . Ce dernier pouvant être oxydé pour former $HCHO$, $HCOOH$ et CO_2 , comme nous l'avons montré dans le paragraphe 2.2.1, une compétition est observée entre l'oxydation du cyclohexane et celle de l'acétonitrile. Néanmoins les produits $HCHO$ et CO_2 ne sont formés en grande quantité que lorsque le cyclohexane est absent, alors que si la concentration en cyclohexane est supérieure à $0.05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, l'acétonitrile n'est oxydé qu'en faible proportion.⁸⁹ Afin de diminuer au maximum cette compétition, nous avons donc utilisé le cyclohexane en solution saturée dans l'acétonitrile, soit à une concentration de $0.464 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

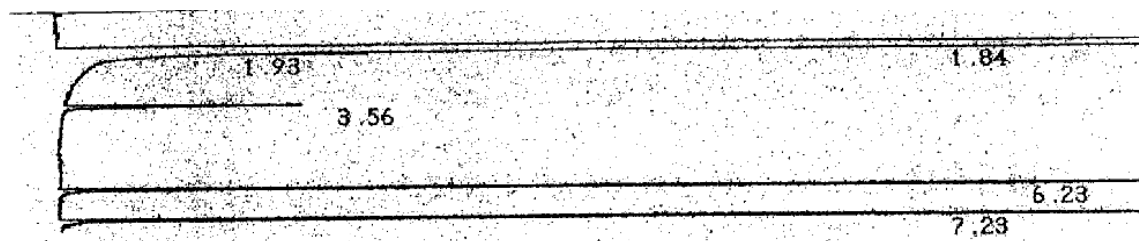
Le produit de l'oxydation du cyclohexane est principalement l'hydroperoxyde de cyclohexyl ($C_6H_{11}OOH$). Comme dans le cas de l'hydroperoxyde de méthyl lors de l'oxydation du méthane, l'ajout de triphénylphosphine (PPh_3) permet de réduire le peroxyde en alcool par la réaction :⁹³



Comme lors de l'oxydation du méthane, on observe la formation de l'alcool et de la cétone par dégradation naturelle du peroxyde :



Afin de déterminer les concentrations de ces produits de réaction par la chromatographie gazeuse, nous avons utilisé une référence interne. Cette référence ne devant aucunement intervenir dans l'oxydation, nous avons choisi le nitrométhane (CH_3NO_2) qui semble inerte lors de cette réaction et dont le pic représentatif sort sur le chromatogramme entre celui du solvant (CH_3CN) et ceux des produits (cyclohexanone et cyclohexanol).



La masse molaire et le point d'ébullition de chaque produit nous permettent de prévoir l'ordre de sortie des produits. Ainsi le premier pic, au temps de rétention 1.84 min, a l'aire la plus importante (1304966) de tous les pics présents sur le chromatogramme (aire totale des pics = 1374872). Il représente donc le solvant, soit CH_3CN , de masse molaire $41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de point d'ébullition $81\text{-}82^\circ\text{C}$. Le second pic, au temps de rétention 3.56 min, est notre pic de référence et n'apparaît que lorsque CH_3NO_2 est présent (masse molaire = $61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; point d'ébullition = $100\text{-}102^\circ\text{C}$). Les pics suivants sont la cyclohexanone (masse molaire = $98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; point d'ébullition = 155°C) et le cyclohexanol (masse molaire = $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; point d'ébullition = 160°C). Pour les différencier dans la solution de référence, contenant la référence interne CH_3NO_2 , on dope la solution par exemple en cyclohexanol. L'aire du pic augmentée étant celle du dernier pic (temps de rétention = 7.23), nous

pouvons donc affirmer que le troisième pic représente la cyclohexanone et le quatrième le cyclohexanol.

Tableau 7 : Récapitulation de l'attribution des pics de la solution de référence

t_r^*	Pic n°	Aire avant le dopage	Aire après le dopage	Attribution
1.84	1	1337451	1304966	CH ₃ CN
3.56	2	1221	1401	CH ₃ NO ₂
6.23	3	9572	10299	C ₆ H ₁₁ O
7.23	4	9477	58206	C ₆ H ₁₁ OH

* t_r = temps de rétention

Le calcul des concentrations relatives se fait par rapport à CH₃NO₂ utilisé comme référence interne et les calculs sont présentés dans le chapitre 5.

2.3.1 Utilisation du métavanadate comme catalyseur et variation du cocatalyseur

Il a été montré par G.B. Shul'pin dans des travaux précurseurs, que le système H₂O₂ / VO₃⁻ / pcaH est un bon catalyseur pour l'oxydation du cyclohexane,⁸⁷ et que sans l'acide pyrazine-2-carboxylique (pcaH) l'oxydation est négligeable.⁹⁴ Afin d'étudier l'influence de celui-ci dans la catalyse de l'oxydation du cyclohexane, nous avons effectué la réaction en présence de différents cocatalyseurs.⁹⁵ Pour cela, nous avons choisi plusieurs types de cocatalyseurs pour se substituer à l'acide pyrazinique, tels qu'ils aient des fonctions organiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote et un ou plusieurs atomes d'oxygène (cf. schéma 4 qui suit). Les résultats obtenus après 24 h de réaction sont donnés dans le tableau 8.

Schéma 4 : Cocatalyseurs utilisés pour l'oxydation du cyclohexane en présence de métavanadate, d'eau oxygénée et d'air

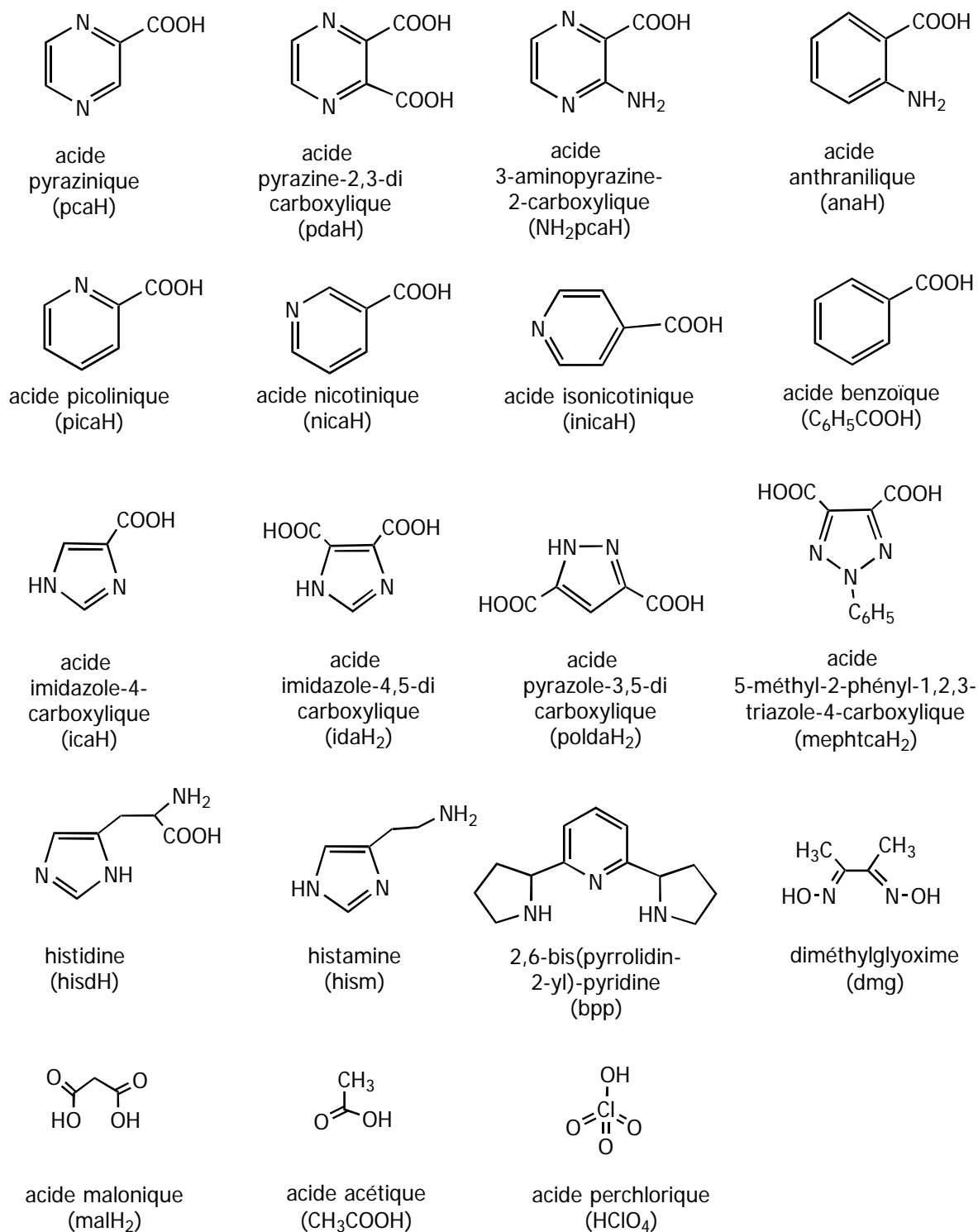


Tableau 8 : Variation du cocatalyseur pour l'oxydation du cyclohexane dans l'acétonitrile en présence de vanadate

Cocatalyseur ^a	[cyclohexanone], 10 ⁻² mol·l ⁻¹	[cyclohexanol], 10 ⁻² mol·l ⁻¹	TON ^b
pcaH	1.30	10.3	1160
pdaH	0.72	10.40	1112
NH ₂ pcaH	0	0.20	20
anaH	0	0.09	9
picaH	0.51	9.20	971
nicaH	0	0.66	66
inicaH	0.01	1.40	141
C ₆ H ₅ COOH	0	0.56	56
icaH	0	0.66	66
idaH	0.12	4.20	432
poldaH ₂	0	0.32	32
mephtcaH ₂	0	0.08	8
D,L-hisdH	0	0.03	3
L-hisdH · HCl	0	0.11	11
hism	0.04	1.70	170
bpp ⁹⁶	0	0.21	21
dmg	0.14	2.60	274
malH ₂	0.02	0.73	75
CH ₃ COOH	0	0.65	65
HClO ₄	0	3.80	380

^a Conditions réactionnelles : [NBu₄VO₃] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [cocatalyseur] = 4 · 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [cyclohexane] = 0.464 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 40°C. ^b TON = « Turnover Number » déterminé pour 24 h de réaction (cf. chapitre 5).

Les résultats obtenus montrent que les cocatalyseurs les plus efficaces sont l'acide pyrazine-2-carboxylique (pcaH), l'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique (pdaH₂), et l'acide picolinique (picH). Ces trois molécules ont en commun la présence d'un cycle aromatique à six atomes, dont au moins un atome d'azote, et la présence d'une fonction carboxylique minimum en position α de l'atome d'azote. L'acide benzoïque étant peu actif, le cycle aromatique doit donc contenir un azote pour être efficace. Il semble que la fonction acide soit indispensable puisque les cocatalyseurs bpp et hims sont inactifs. De plus la fonction acide semble devoir se trouver en position α de l'azote, ce qui n'est pas le cas des acides nicotinique (nicH) ou isonicotinique (inicH). Les hétérocycles ayant cinq membres et contenant deux ou trois atomes d'azote et une ou deux fonctions carboxyliques sont beaucoup moins actifs (icaH, idaH₂, poldaH₂, mephtcaH, hisdH). Même si la présence d'un acide fort (HClO₄) augmente le TON par rapport à un acide faible (CH₃COOH), la quantité de produits formés reste entre trois et quatre fois moins grande que lorsque le cocatalyseur contient un cycle aromatique. De plus, le fait d'avoir un cycle aromatique sans azote, un azote hors du cycle et une fonction carboxylique est insuffisant, puisque l'acide anthranilique (anaH) qui répond à ces trois critères est très peu actif.

Finalement, un cocatalyseur efficace doit être aromatique, et le cycle doit avoir six membres dont au moins un atome d'azote, ainsi qu'une fonction acide carboxylique en position α de l'azote du cycle. Toutefois, la présence d'une amine peut venir diminuer l'activité catalytique du système comme pour l'acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique (NH₂pcaH).

2.3.2 Etude du système standard $\text{VO}_3^- / 4 \text{ pcaH}$ par variation de la stœchiométrie

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré qu'un acide peut être un bon cocatalyseur, même si son efficacité n'est pas optimale. Afin de déterminer si le rôle du cocatalyseur est celui d'un acide et quelles sont les proportions idéales catalyseur / cocatalyseur, nous avons varié la stœchiométrie en utilisant les acides pyrazine-2-carboxylique (pcaH) et perchlorique (HClO_4). Les résultats obtenus complètent ceux de travaux précédents⁹⁴ et sont rassemblés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Variation de la stœchiométrie dans l'oxydation du cyclohexane par le métavanadate de tétrabutylammonium ^a

[pcaH], $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	[HClO_4], $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	[cyclohexanone], $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	[cyclohexanol], $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	TON ^b
4	4	0.78	11.7	1248
4	-	0.95	9.5	1045
-	4	0	3.8	380
2	-	0	3.3	330
1	3	0.45	3.3	375

^a Conditions réactionnelles : $[\text{NBu}_4\text{VO}_3] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{cyclohexane}] = 0.464 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $V_{\text{total}} = 10 \text{ ml}$; $T = 40^\circ\text{C}$. ^b TON = « Turnover Number » déterminé pour 24 h de réaction (cf. chapitre 5).

D'après les résultats obtenus dans le tableau précédent, que l'on ait 4 équivalents de HClO_4 ou 3 $\text{HClO}_4 + 1 \text{ pcaH}$, on obtient la même efficacité du catalyseur pour l'oxydation du cyclohexane qu'avec 2 équivalents d'acide pyrazine-2-carboxylique (1

équivalent est relatif ici à la quantité de VO_3^- , soit $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Cette activité est plus que doublée lorsque l'on utilise 4 équivalents de pcaH. Par contre elle n'augmente que de 20% si l'on rajoute au cocatalyseur 4 équivalents de HClO_4 . D'autres expériences, précédemment effectuées par Shul'pin et Nizova, montrent que la concentration optimale de pcaH, pour $[\text{VO}_3^-] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, est de $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.⁹⁴ Par conséquent, le système de catalyse que nous utiliserons comme standard est le système $\text{VO}_3^- / 4 \text{ pcaH}$.

Puisque l'acide perchlorique, utilisé dans les proportions standards (4 équivalents par vanadium), est efficace à 30% environ, nous pouvons envisager que le rôle d'une partie du cocatalyseur consisterait à donner des protons dans le mécanisme d'oxydation du cyclohexane.

2.3.3 Utilisation en catalyse de complexes de vanadium synthétisés

Après avoir effectué l'oxydation du cyclohexane en présence de divers cocatalyseurs, nous avons pensé, suite au travail effectué par Mimoun avec l'acide picolinique,³⁷ que ce dernier pouvait se coordonner au vanadium pour former des complexes de vanadium(V) ou (IV). Pour représenter au mieux toute la gamme des cocatalyseurs utilisés dans la partie précédente, nous avons choisi l'acide pyrazine-2-carboxylique (pcaH), l'acide anthranilique (anaH) et l'acide malonique (malH_2) comme réactifs. Les complexes synthétisés (cf. détails chapitre 3) sont utilisés comme catalyseurs de l'oxydation du cyclohexane. Les résultats obtenus après 24h de réaction sont consignés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Oxydation du cyclohexane par les complexes de vanadium(IV) et (V) synthétisés, sans addition de cocatalyseur ^a

Complexe	[cyclohexanone], 10 ⁻² mol·l ⁻¹	[cyclohexanol], 10 ⁻² mol·l ⁻¹	TON ^b
[NBu ₄][V ^{VO} ₂ (pca) ₂]	0.03	2.31	234
[NH ₄][V ^{VO} O(O ₂)(pca) ₂] ^c	0.18	5.13	531
[NBu ₄][V ^{VO} ₂ (ana) ₂]	0	0.45	45
[NBu ₄] ₂ [V ^{VO} O(mal) ₂]	0	0.42	42
(pcym) ₄ Ru ₄ V ^V ₆ O ₁₇ ⁹⁷	0	0.08	8
V ^{VO} O(tpp) ^{d,98}	0	0.011	1

^a Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [cyclohexane] = 0.464 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 40°C. ^b TON = n_{produits} / n_{vanadium} , déterminé pour 24 h de réaction et quel que soit le degré d'oxydation du vanadium utilisé. ^c 10% d'eau est rajouté à la solution de complexe pour améliorer la solubilité du complexe dans le solvant. ^d tpp = tétraphénylporphyrine ; il faut noter que dans le complexe le vanadium est au degré d'oxydation +4.

Comme on pouvait le prévoir, les complexes de vanadium(V) obtenus avec les acides anthranilique et malonique sont très peu actifs, alors que ceux obtenus à partir de l'acide pyrazinique et du vanadate de tétrabutylammonium sont entre 5 et 10 fois plus actifs. L'activité catalytique est doublée lorsque le groupement peroxyde est présent sur le complexe [VO(O₂)(pca)₂]. Les complexes non ioniques (pcym)₄Ru₄V₆O₁₇ contenant des unités organométalliques paracymène-ruthénium et VO(tpp) contenant un ligand porphyrine, sont pratiquement inactifs.

Par la suite, afin d'essayer d'augmenter l'efficacité des complexes en tant que catalyseur, nous avons rajouté un cocatalyseur au complexe, afin d'obtenir les proportions optimales pour le système catalytique vanadate / pcaH, soit 1 pour 4.

Tableau 11 : Oxydation du cyclohexane par les complexes de vanadium(IV) et (V) synthétisés, en présence de cocatalyseur ^a

Catalyseur	Cocatalyseur (concentration/ mol·l ⁻¹)	[cyclohexanone], 10 ⁻² mol·l ⁻¹	[cyclohexanol], 10 ⁻² mol·l ⁻¹	TON ^b
[NBu ₄][VO ₂ (pca) ₂]	pcaH (2·10 ⁻⁴)	0.84	8.4	924
[NBu ₄][VO ₂ (pca) ₂]	HClO ₄ (2·10 ⁻⁴)	0.52	8.4	891
[NBu ₄][VO ₂ (pca) ₂]	anaH (2·10 ⁻⁴)	0.10	3.29	339
[NH ₄][VO(O ₂)(pca) ₂]	pcaH (2·10 ⁻⁴)	0.75	10.46	1121
[NBu ₄][VO ₂ (ana) ₂]	pcaH (2·10 ⁻⁴)	0.45	7.37	782
[NBu ₄] ₄ [V ₁₀ O ₂₆] ^{c,e}	pcaH (4·10 ⁻⁴)	0.89	13.00	1111
[NBu ₄] ₄ [V ₁₀ O ₂₆] ^{d,e}	pcaH (4·10 ⁻⁴)	0.67	9.49	1116
(pcym) ₄ Ru ₄ V ₆ O ₁₇ ⁹⁷	pcaH (4·10 ⁻⁴)	0.27	10.30	1057
VO(tpp) ^{f,98}	pcaH (4·10 ⁻⁴)	0	0.84	84

^a Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [cyclohexane] = 0.464 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 40°C. ^b TON = n_{produits} / n_{vanadium} , déterminé pour 24 h de réaction et quel que soit le degré d'oxydation du vanadium utilisé. ^c c([NBu₄]₄[V₁₀O₂₆]) = 1.25 · 10⁻³ mol·l⁻¹. ^d c([NBu₄]₄[V₁₀O₂₆]) = 10⁻³ mol·l⁻¹. ^e Le complexe est formé lors de la réaction entre le métavanadate et l'acide malonique (cf. paragraphe 3.2.3). ^f tpp = tétraphénylporphyrine, dans ce complexe le vanadium est au degré d'oxydation +4.

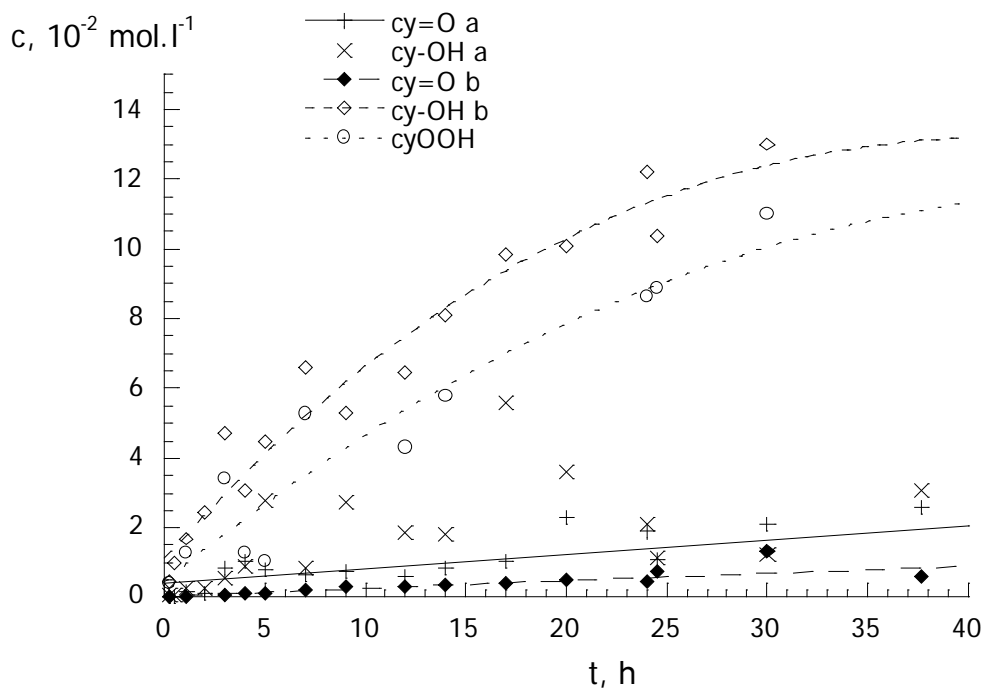
En règle générale, la présence de l'acide pyrazine-2-carboxylique en proportion standard vanadium / cocatalyseur (1 : 4) rend le système très actif, et on obtient un TON de l'ordre de 1000. Si l'acide ajouté au complexe [NBu₄][VO₂(pca)₂] est l'acide perchlorique, la catalyse reste active de la même manière, mais elle est nettement moins grande si l'on utilise l'acide anthranilique pour cocatalyseur.

Etonnamment, le complexe $(pcym)_4Ru_4V_6O_{17}$, contenant du vanadium(V), devient efficace après addition de $pcaH$, alors que $VO(tpp)$ qui contient du vanadium(IV) reste 10 fois moins actif que le complexe contenant ruthénium et vanadium(V).

2.3.4 Présence de pièges à radicaux dans les conditions standards

Dans les paragraphes qui précèdent, nous avons utilisé $NaBH_4$ dans l'eau et PPh_3 dans l'acétonitrile afin de réduire les peroxydes présents dans la solution réactionnelle. Le graphe qui suit met en évidence la formation de peroxydes de cyclohexyl (courbe avec les -o-) pour l'oxydation du cyclohexane dans nos conditions standards.

Graphe 6 : Courbes cinétiques de l'oxydation du cyclohexane dans CH_3CN avant addition de PPh_3 (a), et après addition de PPh_3 (b)



Il est bien visible sur ce graphe que la quantité de cyclohexanol, difficile à déterminer avant addition du réducteur, augmente nettement après addition de PPh_3 . En supposant que la seule molécule réductible par PPh_3 pour donner du cyclohexanol soit l'hydroperoxyde de cyclohexyl, nous avons calculé la quantité de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOH}$ par soustraction de la quantité de cyclohexanol déjà présente dans la solution avant addition de PPh_3 , à celle de cyclohexanol présent après réduction (cf. graphe 6).

Si la formation de cyclohexanol à partir de l'hydroperoxyde de cyclohexyl semble une évidence, l'hypothèse de la présence de radicaux libres dans la solution réactionnelle reste à confirmer. Dans ce but, nous avons utilisé des pièges à radicaux que nous avons incorporé à la réaction standard analysée après 4 heures de réaction. Les pièges utilisés sont donnés dans le schéma 5.

Schéma 5 : Pièges à radicaux utilisés et réactions engendrées par ces pièges

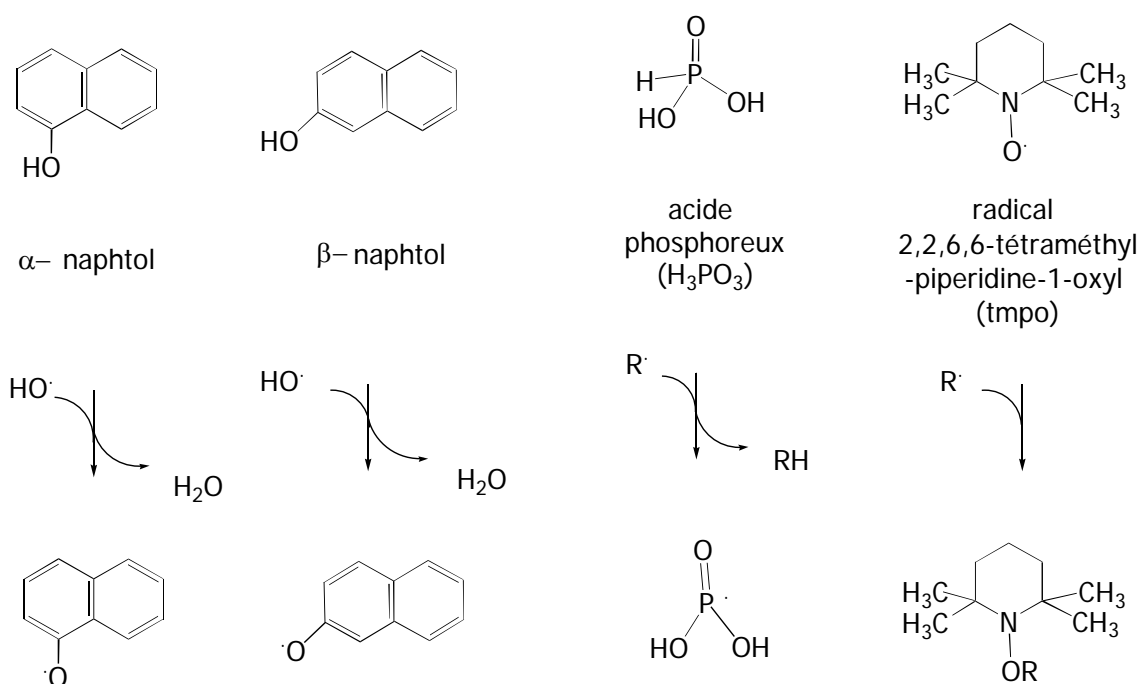


Tableau 12 : Oxydation du cyclohexane en présence de métavanadate, d'acide pyrazine-2-carboxylique, d'eau oxygénée, et de pièges à radicaux ^a

Piège utilisé	c, $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	[cyclohexanone], $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	[cyclohexanol], $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	TON ^b
-	0	0.19	5.20	539
α -naphtol	1	0.22	6.50	672
β -naphtol	1	0.13	4.70	482
tmpo	1	0.03	3.76	378

α -naphtol	5	<0.01	0.43	43
β -naphtol	5	<0.01	0.49	49
tppo	5	0.13	0.06	19
H ₃ PO ₃	5	<0.01	0.38	38

^a Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10^{-4} mol·l⁻¹ ; [pcaH] = $4 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [cyclohexane] = 0.464 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 40°C ; t = 4 h. ^b TON = n_{produits} / n_{vanadium} , déterminé pour 4 h de réaction.

L'activité catalytique étant variable selon la quantité de piège utilisée, nous pouvons envisager la formation de radicaux durant l'oxydation du cyclohexane par notre système. Les résultats obtenus montrent une nette diminution de l'activité catalytique quand les pièges sont en excès par rapport au catalyseur, soit à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹. Lorsque l'on ajoute des pièges à radicaux en concentration $1 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹, mis à part l'ajout de α -naphtol qui fait augmenter la quantité de produit formé pour des raisons que nous ne saurions expliquer, la diminution de l'activité catalytique est moindre. Le piège étant à la même concentration que le vanadium, il devrait inhiber tous les radicaux s'il s'agissait uniquement d'un radical métallique, et très peu de cycles catalytiques seraient effectués. Or, ce n'est pas le cas. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que des radicaux organiques sont formés. Les radicaux formés pourraient être des radicaux cyclohexyl, hydroperoxyl ou hydroxyl provenant de l'eau oxygénée, ou peroxyde de cyclohexyl.

Puisque, avec une concentration de piège 5 fois plus grande, le TON est plus de 10 fois plus faible, nous pouvons envisager que les pièges à radicaux réagissent avec une espèce radicalaire qui intervient dans le cycle catalytique. Il n'est donc pas exclu que des complexes radicalaires de vanadium se forment au cours du cycle, comme supposé dans la littérature.⁴⁰

D'autre part, il est intéressant de noter que, lors de la présence de tmpo, la concentration en cyclohexanone est supérieure à celle en cyclohexanol. De plus, lorsque le naphthol est ajouté en excès par rapport au vanadium, la solution change de couleur : de rose à rouge foncé pour α -naphthol, de jaune à bleu pour β -naphthol. Ces observations ne peuvent pas conduire à des conclusions définitives à ce stade, et de plus amples études seraient nécessaires afin d'approfondir ces résultats, notamment avec des analyses RPE.

-
- ⁹³ L.G. Galimova, S.J. Maslennikov, A.J. Nikolaev, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, **29** (1980) 1432.
- ⁹⁴ G.B. Shul'pin, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1995) 1459.
- ⁹⁵ Dalton ; AOMC
- ⁹⁶ K. Bernauer, F. Gretillat, *Helv. Chim. Acta.*, **72** (1989) 477.
- ⁹⁷ G. Süss-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, H. Henry, G. Laurency, R. Roulet, *Polyhedron*, **17** (1998) 2817.
- ⁹⁸ Le complexe a été fourni lors d'une collaboration avec R. Guillard, la publication se rapportant à VO(tpp) est en cours d'impression. Pour les porphyrines de vanadyle, on peut se référer à : A. Zrineh, K. Bahja, M. Ferhat, J.M. Barbe, R. Guillard, *Analisis*, **23** (1995) 213 ; pour les complexes du type tétraphénylporphyrine de cobalt(II), se référer à : G. Ozer, N. Saracoglu, M. Balci, *Heterocycles*, **53** (2000) 761.

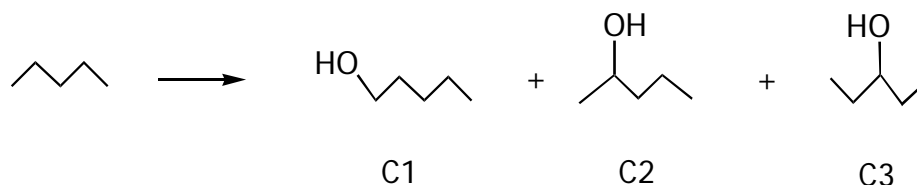
2.4 Oxydation d'autres alcanes : étude de la sélectivité

Certains systèmes connus privilégient l'oxydation d'un carbone de l'alcane plutôt qu'un autre. C'est le cas du système dit de « type Gif » et celui des cytochromes P-450, ces derniers privilégiant l'attaque des carbones secondaires.¹² Afin de comparer notre système aux systèmes connus, il est indispensable d'étudier la sélectivité de l'oxydation en présence de vanadium(V), de H₂O₂, et d'un cocatalyseur choisi parmi les plus efficaces. Selon les résultats des expériences faites au chapitre 2.3.2, les cocatalyseurs les plus efficaces sont les acides pyrazine-2-carboxylique (pcaH), pyrazine-2,5-dicarboxylique (pdaH) et picolinique (picH). Pour cette étude, nous avons donc utilisé comme cocatalyseur le pdaH, puis l'acide fort HClO₄ pour comparaison, et nous avons testé des chaînes linéaires comme le *n*-pentane, *n*-heptane, des chaînes ramifiées telles que méthylbutane, 2-méthylpentane, 3-méthylpentane, 3-méthylhexane, et la décaline en conformation *cis* et *trans*. Les solutions résultantes de l'oxydation de ces alcanes contiennent des alcools, des cétones, des aldéhydes et peut-être même des acides carboxyliques, mais nous nous intéressons uniquement aux alcools afin de voir si une régiosélectivité existe, et si le système est stéréosélectif. La concentration des alcools formés est déterminée par analyse GC (cf. chapitre 5).

2.4.1 Oxydation de chaînes linéaires

2.4.1.1 Oxydation du *n*-pentane

Les alcools formés lors de l'oxydation du *n*-pentane sont représentés dans le schéma suivant :



Dans le tableau qui suit, sont données les concentrations des alcools formés après hydroxylation des carbones C1, C2 et C3. On peut normaliser les résultats obtenus par le rapport C1 : C2 : C3 calculé en divisant toutes les concentrations par la valeur la plus faible et par le nombre de liaisons C-H du même type.

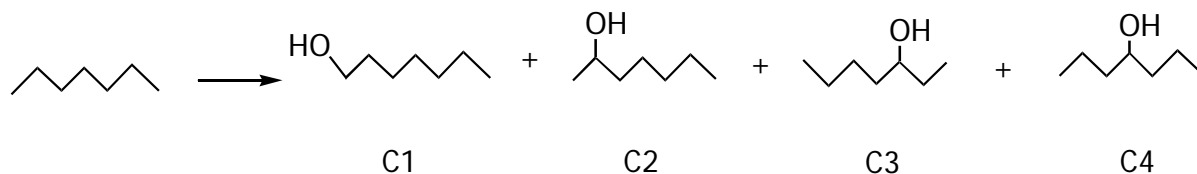
Tableau 13 : Concentration des alcools obtenus lors de l'oxydation du *n*-pentane

Cocatalyseur	[alcools], 10 ⁻³ M			normalisation C1 : C2 : C3	
	temps (h)	C1	C2		C3
pdaH	65	6.00	21.80	12.24	1.0 : 5.45 : 6.1
	340	4.68	19.42	11.48	1.0 : 6.20 : 7.4
HClO ₄	65	0.52	1.90	2.12	1.0 : 5.5 : 12.2
	340	0.15	1.40	0.82	1.0 : 14.0 : 16.4

Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pdaH] = 4·10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [alcane] = 0.23 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 23°C .

2.4.1.2 Oxydation du *n*-heptane

Les alcools formés lors de l'oxydation du *n*-heptane sont représentés dans le schéma suivant :



Dans le tableau qui suit, sont données les concentrations des alcools formés après hydroxylation des carbones C1, C2, C3 et C4. On peut normaliser les résultats obtenus par le rapport C1 : C2 : C3 : C4 calculé en divisant toutes les concentrations par la valeur la plus faible et par le nombre de liaisons C-H du même type.

Tableau 14 : Concentration des alcools obtenus lors de l'oxydation du *n*-heptane

Cocatalyseur	[alcools], 10 ⁻³ M				normalisation C1 : C2 : C3 : C4	
	temps (h)	C1	C2	C3		C4
pdaH	65	3.18	12.46	12.7	5.64	1.0 : 5.9 : 6.0 : 5.3
	340	5.08	19.27	19.28	8.41	1.0 : 5.7 : 5.7 : 4.9
HClO ₄	65	1.45	6.07	6.01	2.97	1.0 : 6.3 : 6.3 : 6.2
	340	0.31	1.88	1.50	1.20	1.0 : 9.0 : 7.2 : 11.5

Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pdaH] = 4·10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [alcane] = 0.23 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 23°C .

Les résultats obtenus sur l'oxydation des chaînes linéaires étudiées ne montre pas de variation importantes dans le choix du carbone sur la chaîne. Nous pouvons juste dire que les carbones en position 1 semblent bien moins propices à l'oxydation que les autres carbones. Il en va de même lorsque le pcaH est utilisé comme cocatalyseur,⁹⁹ et si on considère que les deux acides ont la même action dans le mécanisme de l'oxydation du *n*-heptane, la sélectivité augmente légèrement avec le temps :

temps, h	C1 : C2 : C3 : C4
3	1 : 3 : 3 : 3
24	1 : 4 : 4 : 4
65	1 : 6 : 6 : 6

Les mêmes observations sont valables lorsque l'acide perchlorique est utilisé comme cocatalyseur.

Le système $\text{VO}_3^- / \{ \text{pcaH ou pdaH} \} / \text{H}_2\text{O}_2$ est donc faiblement sélectif vis-à-vis de la position du carbone à oxyder, comparé au système $\text{Mn(IV)} / \text{acide acétique} / \text{H}_2\text{O}_2$ pour lequel la régiosélectivité des chaînes linéaires est plus nette (1 : 40 : 40 : 40) lors de l'oxydation du *n*-heptane.¹⁰⁰

2.4.2 Oxydation de chaînes ramifiées

Lors de toutes les expériences qui suivent, sont données les concentrations des alcools formés après hydroxylation des carbones primaires (C_I), secondaires (C_{II}) et tertiaires (C_{III}). On peut normaliser les résultats obtenus par le rapport $C_I : C_{II} : C_{III}$ calculé en divisant toutes les concentrations par la valeur la plus faible et par le nombre de liaisons C-H du même type.

2.4.2.1 Oxydation du méthylbutane

Les alcools formés lors de l'oxydation du méthylbutane sont représentés dans le schéma suivant :

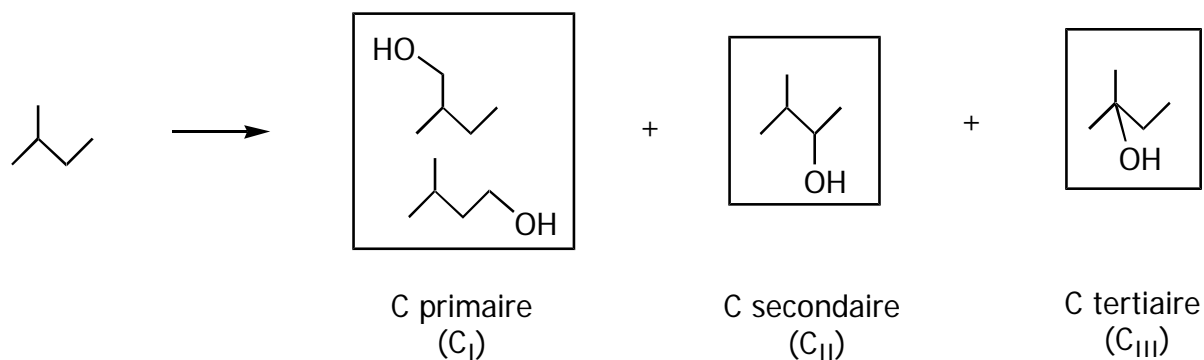


Tableau 15 : Concentration des alcools obtenus lors de l'oxydation du méthylbutane

Cocatalyseur	[alcools], 10 ⁻³ M			normalisation C _I : C _{II} : C _{III}	
	C _I	C _{II}	C _{III}		
pdaH	65	2.0	2.9	8.2	1.0 : 6.5 : 36.7
	340	0.7	1.6	6.5	1.0 : 10.2 : 83.8
HClO ₄	65	1.43	2.26	4.71	1.0 : 7.1 : 29.6
	340	---	---	---	---

Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pdaH] = 4·10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [alcane] = 0.23 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 23°C .

2.4.2.2 Oxydation du 2-méthylpentane

Les alcools formés lors de l'oxydation du 2-méthylpentane sont représentés dans le schéma suivant :

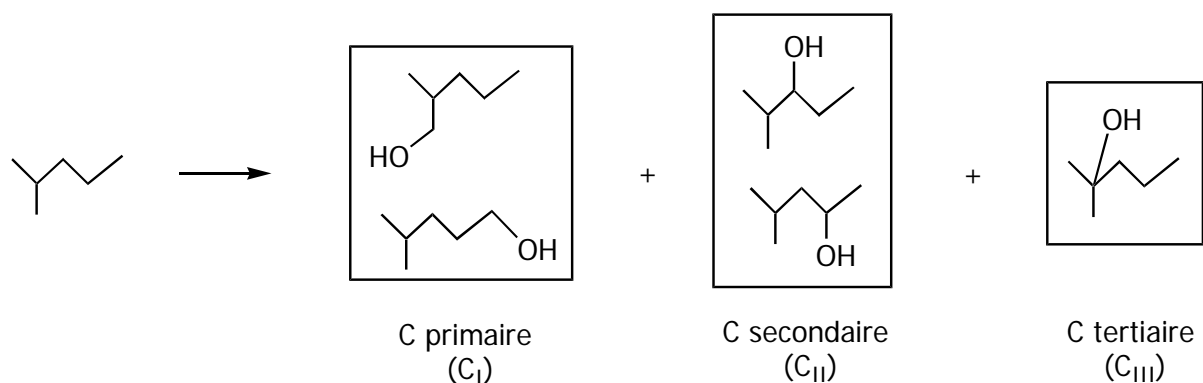


Tableau 16 : Concentration des alcools obtenus lors de l'oxydation du 2-méthylpentane

Cocatalyseur	[alcools], 10 ⁻³ M			normalisation C _I : C _{II} : C _{III}	
	temps (h)	C _I	C _{II}		C _{III}
pdaH	65	4.06	10.24	11.06	1.0 : 5.7 : 24.6
	340	2.95	6.61	10.30	1.0 : 5.0 : 31.2
HClO ₄	65	2.57	8.33	9.11	1.0 : 7.3 : 32.0
	340	1.2	2.92	6.43	1.8 : 1.0 : 8.81

Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pdaH] = 4·10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [alcane] = 0.23 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 23°C .

2.4.2.3 Oxydation du 3-méthylpentane

Les alcools formés lors de l'oxydation du 3-méthylpentane sont représentés dans le schéma suivant :

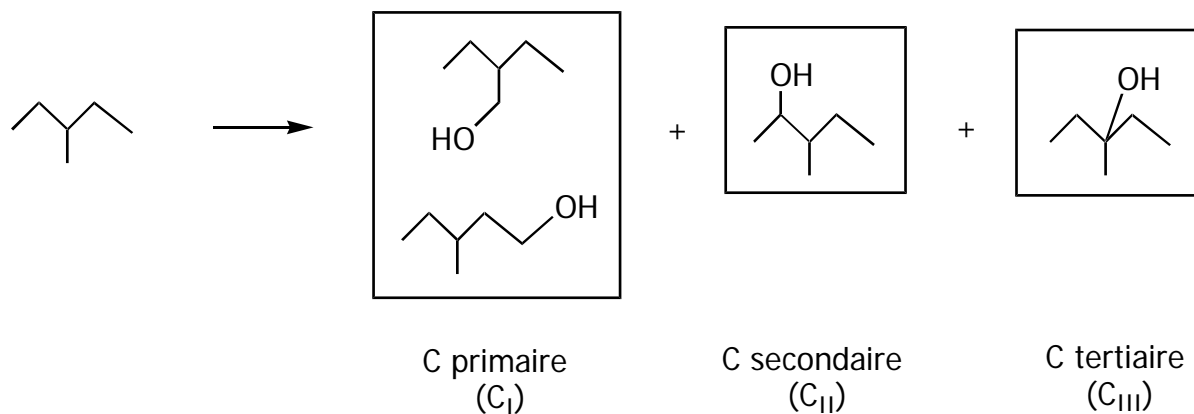


Tableau 17 : Concentration des alcools obtenus lors de l'oxydation du 3-méthylpentane

Cocatalyseur temps (h)	[alcools], 10 ⁻³ M			normalisation	
	C _I	C _{II}	C _{III}	C _I : C _{II} : C _{III}	
pdaH	65	6.1	16.5	14.7	1.0 : 6.1 : 21.6
	340	4.0	12.6	16.2	1.0 : 7.1 : 36.0
HClO ₄	65	1.9	6.4	7.9	1.0 : 7.7 : 37.4
	340	1.2	4.2	8.7	1.0 : 7.9 : 65.4

Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pdaH] = 4·10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [alcane] = 0.23 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 23°C .

2.4.2.4 Oxydation du 3-méthylhexane

Les alcools formés lors de l'oxydation du 3-méthylhexane sont représentés dans le schéma suivant :

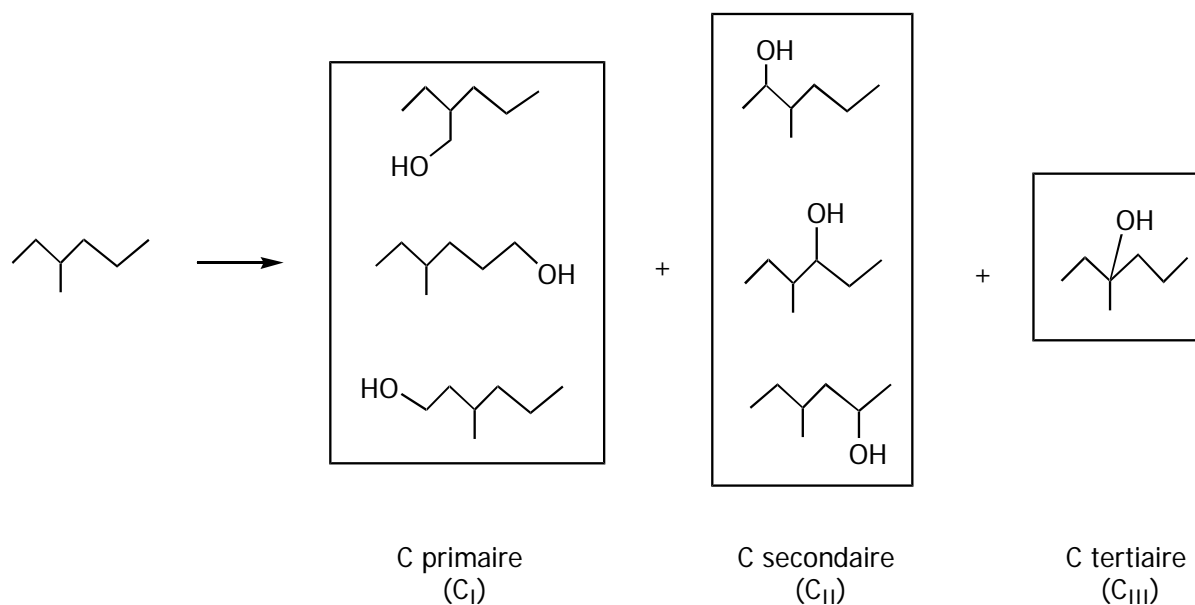


Tableau 18 : Concentration des alcools obtenus lors de l'oxydation du 3-méthylhexane

Cocatalyseur	[alcools], 10 ⁻³ M			normalisation C _I : C _{II} : C _{III}	
	C _I	C _{II}	C _{III}		
pdaH	65	3.8	10.8	10.8	1.0 : 4.3 : 25.7
	340	9.8	6.04	9.6	1.0 : 1.1 : 10.4
HClO ₄	65	1.96	4.7	6.6	1.0 : 3.6 : 30.0
	340	0.78	2.9	6.6	1.0 : 5.6 : 76.7

Conditions réactionnelles : [vanadium] = 10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [pdaH] = 4·10⁻⁴ mol·l⁻¹ ; [H₂O₂] = 0.5 mol·l⁻¹ ; [alcane] = 0.23 mol·l⁻¹ ; V_{total} = 10 ml ; T = 23°C .

Contrairement aux systèmes de type « Gif » pour lesquels les carbones secondaires sont attaqués préférentiellement, notre système favorise l'oxydation des carbones tertiaires. Cette préférence est très nette pour le méthylbutane où les paramètres sont du type 1 : 10 : 85 après 340 h de réaction.

Comme dans le paragraphe 2.4.1, si on considère que les acides pyrazinique et pyrazine-2,3-dicarboxylique ont le même rôle dans l'oxydation du 3-méthylhexane, la sélectivité varie avec le temps :

temps, h	C _I : C _{II} : C _{III}
3	1 : 5 : 11
24	1 : 6 : 7
65	1 : 4 : 25
340	1 : 1 : 10

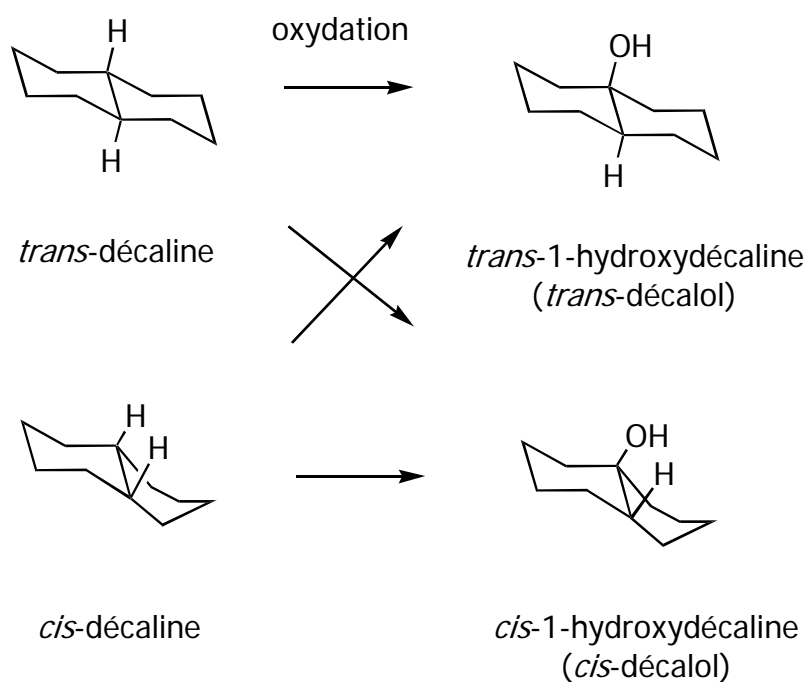
Les paramètres sont du même ordre, voire encore plus sélectifs, avec l'acide perchlorique.

Finalement, le système $\text{VO}_3^- / \text{pcaH}$ (ou pdaH) / H_2O_2 est régiosélectif dans la mesure où les carbones tertiaires sont plus facilement oxydés. La variation observée au cours du temps pourrait provenir de l'isomérisation.

2.4.3 Oxydation de la décaline : stéréosélectivité

La régiosélectivité ayant été étudiée dans les paragraphes 2.4.1 et 2.4.2 précédents, il reste à étudier la stéréosélectivité. Pour ce faire, nous utilisons la décaline pour laquelle les hydrogènes situés sur les carbones tertiaires peuvent être du même côté (*cis*-décaline), ou à l'opposé (*trans*-décaline) par rapport à la molécule.

Schéma 6 : Oxydation de la décaline



Les alcools sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, et les résultats sont donnés dans les tableaux 19 et 20.

Tableau 19 : Oxydation de la *cis*-décaldine

Cocatalyseur	[alcools] ^a	<i>cis</i> -décaldol	<i>trans</i> -décaldol	rapport	
temps, h	10 ⁻³ M	10 ⁻³ M	10 ⁻³ M	<i>cis</i> : <i>trans</i>	
pdaH	65	17.9	0.79	4.17	1 : 5.3
	340	31.2	1.4	7.74	1 : 5.5
HClO ₄	65	13.4	0.7	4.1	1 : 5.9
	340	30.5	1.25	6.8	1 : 5.5

^a tous les isomères

Tableau 20 : Oxydation de la *trans*-décaldine

Cocatalyseur	[alcools] ^a	<i>cis</i> -décaldol	<i>trans</i> -décaldol	rapport	
Temps, h	10 ⁻³ M	10 ⁻³ M	10 ⁻³ M	<i>cis</i> : <i>trans</i>	
pdaH	65	45.4	0.65	3.5	1 : 5.4
	340	56.8	0.81	5.6	1 : 6.9
HClO ₄	65	11.3	0.90	1.2	1 : 1.4
	340	16.6	1.76	3.7	1 : 2.1

^a tous les isomères

Le rapport *cis* : *trans* est le même que l'on oxyde la *cis*-décaline ou la *trans*-décaline. Cela peut être dû au fait que le même intermédiaire se forme lors de l'oxydation. Cet intermédiaire semblant favoriser la formation de l'isomère *trans*, formé en majorité, nous pouvons supposer que l'oxydant soit assez volumineux, et que l'oxydation soit limitée par l'encombrement stérique. Puisque la présence de radicaux est évidente (cf. paragraphe 2.3.4) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane, nous pouvons supposer que l'intermédiaire est le radical R[•] qui pourrait subir une isomérisation selon sa stabilité thermodynamique. L'attaque des radicaux HO[•] pourrait alors se faire de façon préférencielle du côté *trans*.

⁹⁹ G.B. Shul'pin, M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, *Tetrahedron*, **52** (1996) 13051.

¹⁰⁰ G.B. Shul'pin, G. Süss-Fink, J.R. Lindsay Smith, *Tetrahedron*, **55** (1999) 5345.

Troisième chapitre

ASPECTS SYNTHETIQUES

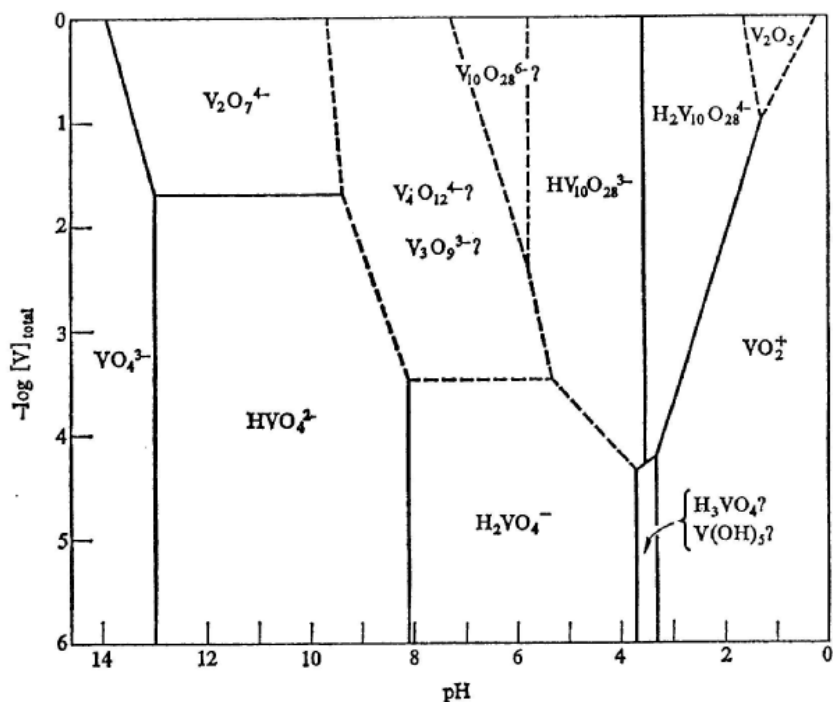
3.1 Etat actuel de la chimie des oxydes de vanadium

Le vanadium métallique s'oxyde à l'air par pénétration des atomes d'oxygène dans la maille cubique centrée du vanadium. Ils se placent dans les interstices de la maille, jusqu'à ce que la limite de solubilité soit atteinte, entraînant l'expansion de la maille de 3.025 Å pour le métal pur à 3.049 Å.¹⁰¹ Des diagrammes de phases ont été publiés dans les années 60 par W. Rostocker¹⁰² et J. Stringer.¹⁰³ Le produit final de l'oxydation complète du vanadium métallique est l'oxyde de vanadium(V) V_2O_5 . Ce dernier est rouge foncé et donne une solution aqueuse acide jaune, qui devient vite colloïdale, lorsqu'il est dissout dans l'eau (solubilité limite = 0.07 g/l).

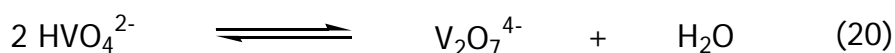
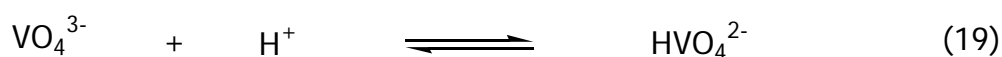
3.1.1 Influence du pH dans l'eau utilisée comme solvant

En solution aqueuse, les vanadates hydrolysés subissent diverses transformations. Les composés alors obtenus dépendent à la fois du pH de la solution, ainsi que de la concentration en vanadium. Ce thème est traité dans divers articles, livres et revues publiés depuis les années 60.^{20,101,104-106} Ainsi, différentes études ont permis d'établir une représentation telle que celle donnée par la figure 1, qui résume bien les différentes entités pouvant exister en solution aqueuse.^{101,104,107} Les espèces VO_2^+ , $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$ et $V_{10}O_{28}^{6-}$ ont été mises en évidence par F.J.C. Rossotti et H.S. Rossotti.¹⁰⁸ Ensuite, N. Ingri et F. Brito ont postulé l'existence de VO_4^{3-} , $H_2VO_4^-$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_3O_9^{3-}$, VO_3^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ et VO_2^+ .¹⁰⁹ Ces hypothèses furent confirmées par les études de O.W. Howarth et R.E. Richards en 1965,¹¹⁰ et F. Brito en 1967.¹¹¹

Figure 1 : Conditions approximatives de pH et de concentration en vanadium total sous lesquelles une substance donnée sera la plus abondante en solution aqueuse à 25°C



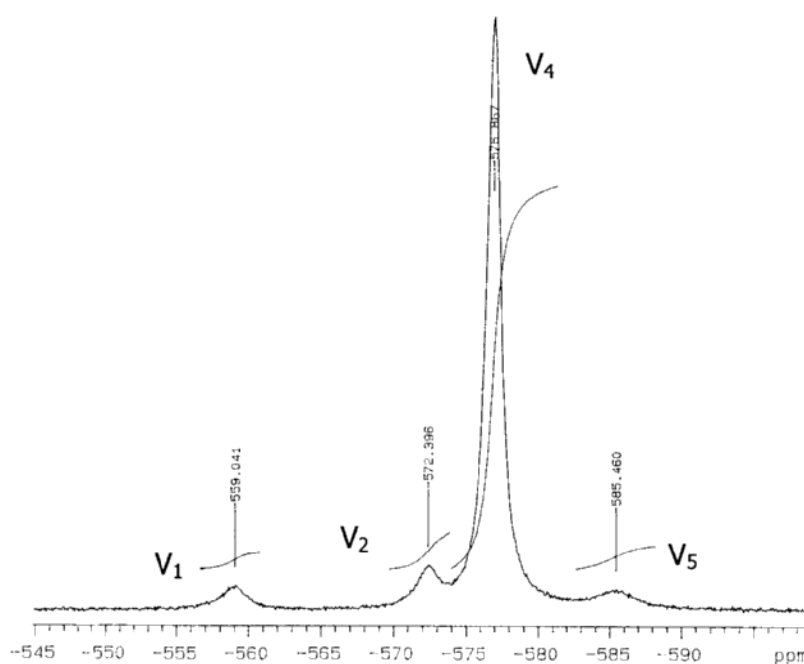
Les équilibres existants entre les espèces peuvent être rassemblés en deux catégories : la protonation (19) et la condensation (20).



Le monovanadate existe sous la forme VO_4^{3-} , et peut être protoné pour former HVO_4^{2-} , $H_2VO_4^-$ et H_3VO_4 .¹¹² Aux pH inférieurs à 2, on trouve en solution le cation vanadium(V) VO_2^+ .¹¹³⁻¹¹⁵ Le divanadate $V_2O_7^{4-}$ peut également apparaître sous différentes formes protonées telles que $HV_2O_7^{3-}$, $H_2V_2O_7^{2-}$ et $H_3V_2O_7$.¹¹⁴ Le tétravanadate est le produit le plus abondant aux concentrations élevées, et sa structure est connue sous la forme du $V_4O_{12}^{4-}$ cyclique, et du $HV_4O_{12}^{3-}$.^{116,117} Le pentavanadate $V_5O_{15}^{3-}$ est lui aussi présumé cyclique. Le métavanadate VO_3^- est

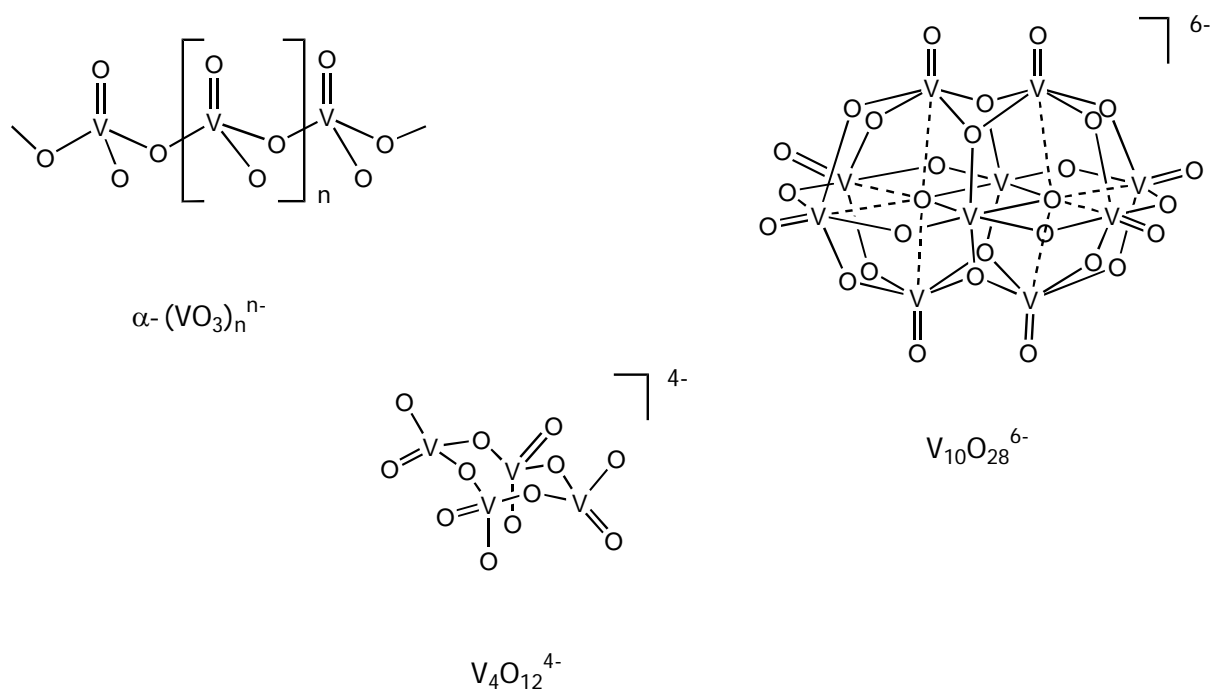
polynucléaire (cf. schéma 7), et la structure de la chaîne $[\text{VO}_3]_n^{n-}$ dépend de la nature du cation et de l'hydratation. Dissout dans l'eau, l'analyse par spectroscopie RMN du ^{51}V à pH neutre, révèle l'existence de l'ensemble des vanadates précédemment cités. Sur le spectre ainsi obtenu (spectre 3), les oligonucléaires sont représentés par V_1 pour le monovanadate, V_2 pour le divanadate, V_4 pour le tétravanadate et V_5 pour le pentavanadate.

Spectre 3 : Spectroscopie RMN du ^{51}V du NaVO_3 dans D_2O



Le décavanadate $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ est une espèce formée en grande quantité dans des solutions acides (pH compris entre 2 et 6). Sa structure est connue, et l'anion semble être le même en solution et à l'état solide (cf. schéma 7).^{114,118-121} Les autres molécules que l'on peut trouver, telles que le trivanadate¹²² et le tétravanadate linéaire, l'hexavanadate et autres entités, sont en faible proportion en solution. Leur influence sur la réactivité est donc très faible.

Schéma 7 : Structures schématiques de polyoxocomplexes de vanadium(V)

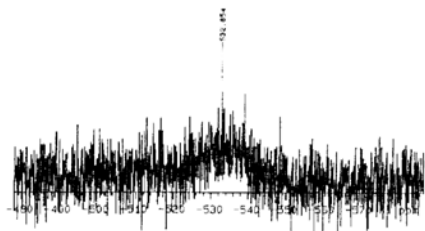


Cette distribution de complexes polynucléaires est retrouvée lors d'études faites en présence par exemple de L-alanyl-L-histidine.¹⁰⁶ La coordination du peptide se fait alors dans de bonnes conditions si la concentration de ce dernier est supérieure à 15 mmol·l⁻¹ dans une solution à pH compris entre 7.2 et 8.0.

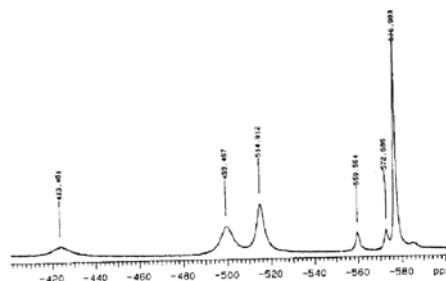
Nous avons effectué le même type d'étude en présence d'acide pyrazine-2-carboxylique. Les résultats étaient difficiles à interpréter, et en variant concentration et pH, nous ne sommes pas parvenus à former un complexe nettement majoritaire (cf. spectre 4). Afin d'isoler les composés synthétisés et en vue d'une analyse cristallographique par rayons X, nous avons préféré utiliser l'acétonitrile dans lequel la polycondensation des vanadates est moindre.

Spectre 4 : RMN du ^{51}V des solutions aqueuses de NaVO_3 en présence de pcaH

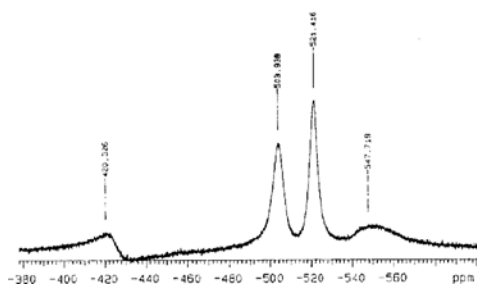
a) pH = 2.0



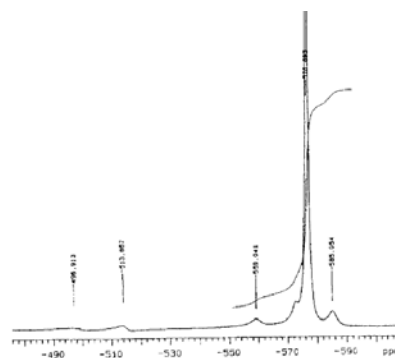
d) pH = 7.5



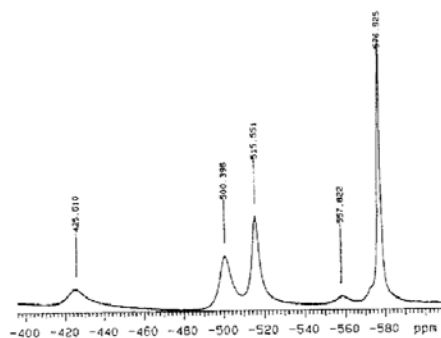
b) pH = 4.1



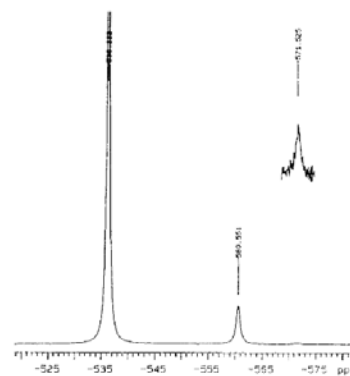
e) pH = 8.9



c) pH = 5.5



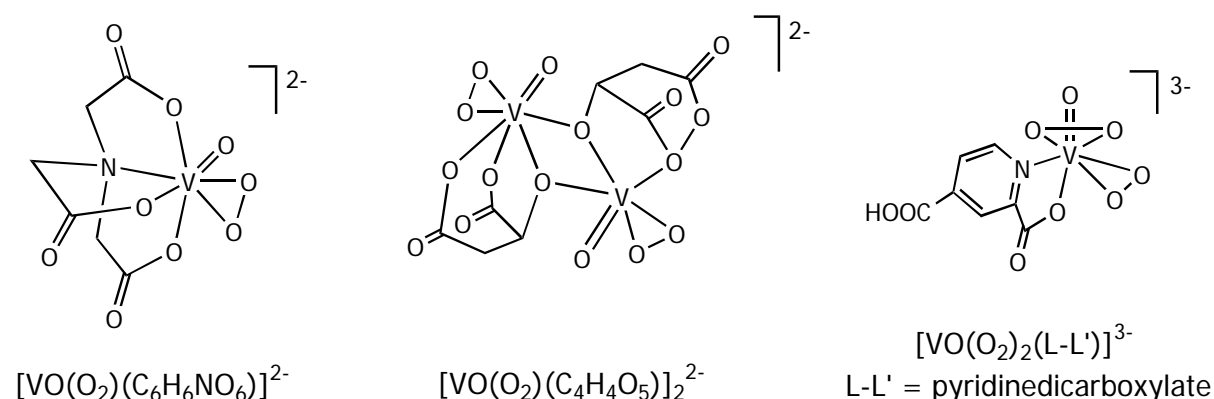
f) pH = 12



3.1.2 Oxydation des ligands oxo par le peroxyde d'hydrogène

A cause des différentes espèces présentes en solution aqueuse comme étudié précédemment, l'addition de peroxyde d'hydrogène conduit à différentes molécules selon le pH de la solution. En solution neutre ou alcaline, il se forme l'ion diperoxo-orthovanadate $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ de couleur jaune, alors qu'en solution acide, le peroxyvanadium cationique rouge-brun $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ prédomine. A 0°C, en solution fortement basique, la présence de H_2O_2 en grand excès permet de cristalliser des aiguilles bleues violacées de $\text{M}_3[\text{V}(\text{O}_2)_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$).²⁰ Les structures de $[\text{NH}_4]_4[\text{V}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ ^{123,124} et $[\text{NH}_4]_3[\text{V}_2(\text{OH})\text{O}_2(\text{O}_2)_4]$ ¹²⁵ ont été déterminées par analyse cristallographique aux rayons X et étudiées par spectroscopie infrarouge, Raman et RMN du ^{51}V .¹²⁶

Schéma 8 : Structures schématiques de quelques peroxocomplexes



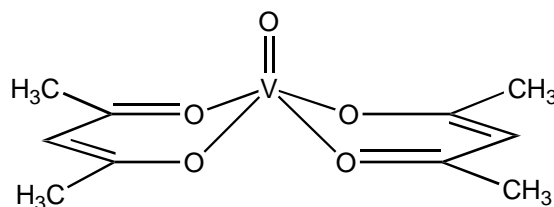
Lors de l'addition de H_2O_2 au V_2O_5 , on peut aussi ajouter une molécule organique susceptible de se coordonner au métal.¹²⁷ De cette façon, les monoperoxo-orthovanadates suivants ont pu être synthétisés : $\text{K}_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ par adjonction du $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$,¹²⁸ et $\text{M}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ par addition de l'acide malique.¹²⁹ Ce dernier peut aussi former, avec le sel d'ammonium, un complexe dinucléaire de formule $[\text{NH}_4]_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. On peut aussi obtenir des bisperoxovanadium complexes de formule $\text{K}_3[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{L-L}') \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{L-L}' =$ pyridinedicarboxylate.¹³⁰

3.1.3 Coordination de ligands chélatants

Un ligand chélatant contient plusieurs atomes capables de se coordonner à un métal. L'effet chélate qui découle de la coordination d'un tel ligand sur le métal, augmente la stabilité du complexe par augmentation de l'entropie du système, et variation de l'enthalpie.¹³¹

Les atomes coordonneurs auxquels nous nous intéressons sont les atomes d'azote et d'oxygène qui peuvent, grâce à leur doublets libres, donner des électrons au métal. Le plus connu des complexes de vanadium contenant un ligand chélatant est l'acétylacétonate de vanadyle $VO(acac)_2$, représenté ci-dessous. Pour chaque ligand, les deux liaisons V-O sont égales, et les liaisons C-O sont de la même longueur ainsi que les deux liaisons C-C. Cela engendre une résonance et une symétrie qui stabilisent la molécule. De plus, la liaison π métal-ligand accroît la délocalisation des électrons, augmentant encore la stabilisation par résonance.

Schéma 9 : Constitution du $VO(acac)_2$



Dans la littérature, on trouve de nombreux complexes de vanadium(IV), le plus fréquemment penta-coordonnés, de couleur bleue ou verte, anionique, cationique ou neutre, et de structure pyramidale à base carrée ou éventuellement octaédrique déformée.¹³² De nombreux complexes de vanadium(IV) et de vanadium(V) sont répertoriés dans les livres et encyclopédies.^{133,134}

Dans le cas de l'amavadine, cité dans le chapitre 1, le ligand est l'acide 2,2'-(hydroxyimino)dipropionique ($hidpaH_2$).²¹ Alors que le vanadium apparaît dans la nature à l'état d'oxydation +4 (visible en RPE), la molécule anionique isolée et

-
- ¹⁰¹ R.J.H. Clark, « *Vanadium Chemistry* », *Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, **20** (1975) 510.
- ¹⁰² W. Rostocker, *The Metallurgy of Vanadium*, Wiley, New York, 1958.
- ¹⁰³ J. Stringer, *J. Less-Common Metals*, **8** (1965) 1.
- ¹⁰³ D.L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Academic Press, Londres et New York, (1972) 181.
- ¹⁰³ D.C. Crans, *Comments Inorg. Chem.*, **16** (1994) 1.
- ¹⁰³ D. Reder, *Coord. Chem. Rev.*, **182** (1999) 297.
- ¹⁰³ M.T. Pope, B.W. Dale, *Quart. Rev.*, **22** (1965) 527.
- ¹⁰³ F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (1956) 201 ; *Acta Chem. Scand.*, **10** (1956) 957.
- ¹⁰³ N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, **13** (1959) 1971.
- ¹⁰³ O.W. Howarth, R.E. Richards, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 864.
- ¹⁰³ F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, **21** (1967) 1968.
- ¹⁰³ N.D. Chasteen, *Vanadium in Biological Systems : Physiology and Biochemistry*, ed. N.D. Chasteen, Kluwer, Boston, (1990) 225.
- ¹⁰³ E. Heath, O.W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1105.
- ¹⁰³ L. Petterson, I. Andersson, B. Hedman, *Chem. Scrip.*, **25** (1985) 309.
- ¹⁰³ M.Y. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York, 1983.
- ¹⁰³ V.W. Day, W.G. Klemperer, A. Yagasaki, *Chem. Lett.*, (1990) 1267.
- ¹⁰³ S.M. Fuchs, S. Mahjour, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **15** (1976) 374.
- ¹⁰³ H.T. Evans Jr., *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 967.
- ¹⁰³ A.G. Swallow, F.R. Ahmed, W.H. Barnes, *Acta Cryst.*, **21** (1996) 397.
- ¹⁰³ O.W. Howarth, M. Jarrold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 503.
- ¹⁰³ V.W. Day, W.G. Klemperer, D.J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 2991.
- ¹⁰³ T.G. Chirayil, E.A. Boylan, M. Mamak, P.Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 33.
- ¹⁰³ R. Stomberg, S. Olsen, I-B. Svensson, *Acta Chem. Scand.*, **A38** (1984) 653.

-
- ¹⁰³ I.-B. Svensson, R. Stomberg, *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971) 898.
- ¹⁰³ N.J. Campbell, W.P. Griffith, A.C. Skapski, *Transition Met. Chem.*, **10** (1985) 353.
- ¹⁰³ N.J. Campbell, A.C. Dengel, W.P. Griffith, *Polyhedron*, **8** (1989) 1379.
- ¹⁰³ E.M. Page, S.A. Wass, *Coord. Chem. Revs.*, **164** (1997) 203.
- ¹⁰³ C. Djordjevic, P.L. Wilkins, E. Sinn, R.J. Butcher, *Inorg. Chim. Acta*, **230** (1995) 241.
- ¹⁰³ C. Djordjevic, M. Lee-Renslo, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta*, **233** (1995) 97.
- ¹⁰³ A. Shaver, D.A. Hall, J.B. Ng, A.-M. Lehuis, R.C. Hynes, B.I. Posner, *Inorg. Chim. Acta*, **229** (1995) 253.
- ¹⁰³ C.-S. Chung, *J. Chem. Educ.*, **61** (1984) 1062 ; R.T. Meyer, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 952.
- ¹⁰³ J. Selbin, « *Oxovanadium(IV) Complexes* », *Coord. Chem. Revs.*, **1** (1966) 293.
- ¹⁰³ *Comprehensive Organometallic Chemistry*, « *The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds* », eds G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press, New York, 1982.
- ¹⁰³ *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. Bruce King, Wiley, Chichester, 1994.
- ¹⁰³ J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry : « Principles of Structure and Reactivity »*, Harper Collins College, 1993. Traduction française : A. Pousse, J. Fischer, *Chimie Inorganique*, 1996, p 522.
- ¹⁰⁴ D.L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Academic Press, Londres et New York, (1972) 181.

3.2 Synthèse d'oxocomplexes de vanadium(IV) et (V) contenant des ligands dérivés d'acides organiques

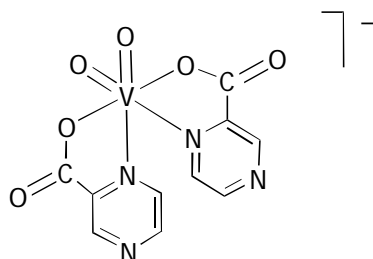
3.2.1 Réaction avec l'acide pyrazine-2-carboxylique

Dans l'acétonitrile chauffé à reflux, le tétrabutylammoniumvanadate (NBu_4VO_3) réagit avec l'acide pyrazine-2-carboxylique (pcaH) pour former un produit jaune et stable à l'air, selon l'équation chimique :



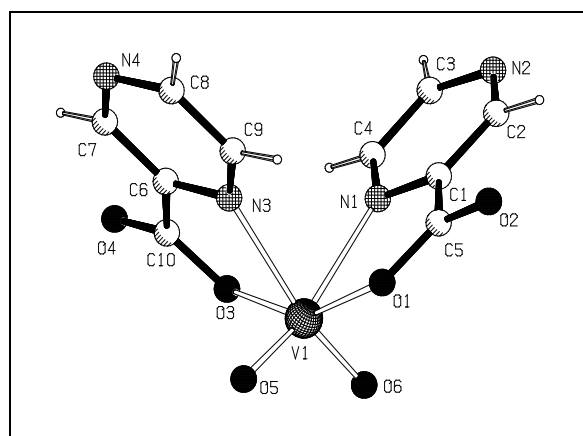
L'anion isolé présente plusieurs bandes d'absorption infrarouge intéressantes, dont celles à 862 et 873 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu(\text{VO}_2)$, élongations symétrique et anti-symétrique du groupe *cis*- VO_2 ,¹³⁶ et celle à 1668 cm^{-1} attribuée à $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, vibration anti-symétrique de la fonction carboxylate du ligand. L'analyse RMN du ^1H révèle une série de motifs dans la région aliphatique (protons du cation) et une autre dans la région aromatique (protons du ligand). La région aliphatique est constituée de 4 groupes de signaux caractéristiques du groupement n-butyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Puisque le cation contient quatre n-butyl et que chaque n-butyl contient 9 protons, cela correspond à 36 protons par cation. Le ligand pca quant à lui, contient 3 protons aromatiques. Le rapport des intégrales trouvé entre les deux régions conduit à 1 H aromatique pour 6 H aliphatiques. Cela correspond à 1 NBu_4^+ pour 2 pca, c'est-à-dire que le complexe est monoanionique, et qu'il contient 2 ligands pca comme indiqué dans le schéma 11. Le spectre RMN du ^{51}V montre une résonance unique à $\delta = -525$ ppm dans l'acétone- d_6 , par rapport à VOCl_3 pris comme référence externe, ce qui concorde avec les valeurs trouvées dans la littérature pour divers autres complexes du type *cis*- VO_2 .¹³⁷⁻¹⁴¹

Schéma 11 : Constitution du complexe $[\text{VO}_2(\eta^2\text{-}N,O\text{-pca})_2]^-$



Le sel de tétrabutylammonium formé donne des cristaux jaunes après cristallisation dans un mélange de dichlorométhane et de cyclohexane. Le vanadium a une géométrie octaédrique dans laquelle les ligands oxo terminaux sont en position *cis*. L'angle $\text{O}=\text{V}=\text{O}$ est de $106.5(6)^\circ$ et les distances $\text{V}=\text{O}$ sont de $1.620(1)$ et $1.634(1)$ Å, ce qui est en accord avec les complexes trouvés dans la littérature.¹⁴⁰⁻¹⁴⁶ Les deux ligands pca sont coordonnés par un atome d'oxygène du carboxylate et un atome d'azote du cycle aromatique situé en position α de la fonction carboxylique. Par conséquent, chaque ligand forme avec le vanadium un métallocycle plan à cinq membres qui engendre la déformation de l'octaèdre au centre duquel se trouve le métal. Seuls les deux angles comprenant les ligands oxo terminaux restent proches de 90° : angle $\text{O}(6)\text{-V}(1)\text{-N}(1) = 90.26(6)^\circ$ et angle $\text{O}(5)\text{-V}(1)\text{-N}(3) = 88.48(6)^\circ$.

Figure 2 : Structure moléculaire de l'anion $[\text{VO}_2(\eta^2\text{-}N,O\text{-pca})_2]^-$



Les longueurs de liaisons trouvées pour V-O [1.996(1) et 1.990(1) Å] et pour V-N [2.316(1) et 2.343(2) Å] sont similaires à celles mesurées pour des complexes contenant des ligands *N,O* du même type : [NH₄][VO₂(edda)] (eddaH₂ = acide éthylènediaminediacétique),¹⁴⁰ [NH₄][VO₂(pic)₂] · 2 H₂O (picH = acide picolinique),¹⁴² Na₃[VO₂(edta)]¹⁴³ et [NH₄][VO₂(edtaH₂)] · H₂O (edtaH₂ = acide éthylènediaminetétraacétique),¹⁴⁴ [NBu₄][VO₂(qnl)₂] (qnlH = 8-quinoline).¹⁴⁵ Seul le complexe [VO₂(*p*mideH)] · 4 H₂O (*p*mideH₂ = *N*-2-pyridylméthyliminodiéthanol) a des liaisons plus courtes : 1.876(1) Å pour V-O et 2.141(1) Å pour V-N.¹⁴¹

Tableau 21 : Longueurs et angles des liaisons les plus importantes du complexe [VO₂(η²-*N,O*-pca)₂]⁻

Longueurs des liaisons (en Å)

V(1)-O(5)	1.6203 (13)
V(1)-O(6)	1.6340 (12)
V(1)-O(1)	1.9895 (13)

V(1)-O(3)	1.9961 (13)
V(1)-N(1)	2.3158 (14)
V(1)-N(3)	2.3434 (15)

Angles des liaisons (en °)

O(5)-V(1)-O(6)	106.50 (6)
O(5)-V(1)-O(1)	97.36 (6)
O(6)-V(1)-O(1)	99.71 (6)
O(5)-V(1)-O(3)	100.49 (6)
O(6)-V(1)-O(3)	97.12 (6)
O(1)-V(1)-O(3)	150.81 (5)
O(5)-V(1)-N(3)	88.48 (6)
O(6)-V(1)-N(3)	164.07 (6)

O(1)-V(1)-N(3)	83.32 (5)
O(3)-V(1)-N(3)	74.31 (5)
O(5)-V(1)-N(1)	162.36 (6)
O(6)-V(1)-N(1)	90.29 (6)
O(1)-V(1)-N(1)	73.98 (5)
O(3)-V(1)-N(1)	82.29 (5)
N(3)-V(1)-N(1)	75.42 (5)

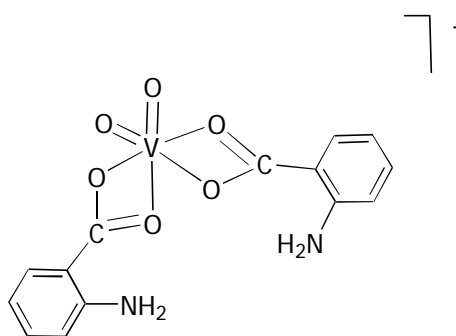
3.2.2 Réaction avec l'acide anthranilique

Dans l'acétonitrile chauffé à reflux, le métavanadate de tétrabutylammonium (NBu_4VO_3) réagit avec l'acide anthranilique (anaH) pour former un produit violet stable à l'air, selon l'équation chimique :



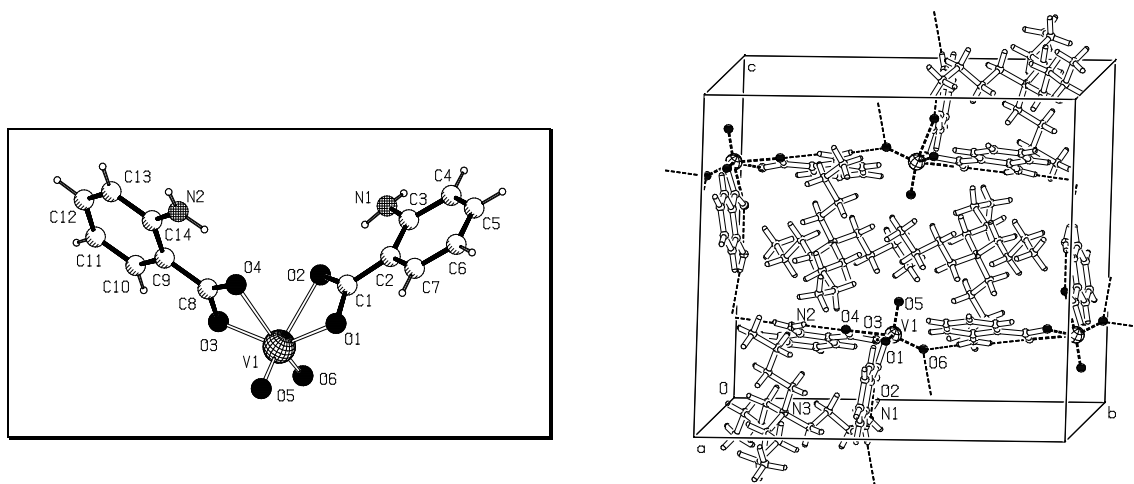
L'anion isolé présente plusieurs bandes d'absorption infrarouge intéressantes, dont celles à 825 et 875 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu(\text{VO}_2)$, élongations symétrique et anti-symétrique du groupe *cis*- VO_2 ,¹³⁶ et celle à 1623 cm^{-1} attribuée à $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, vibration anti-symétrique de la fonction carboxylate du ligand. L'analyse RMN du ^1H révèle une série de motifs dans la région aliphatique (protons du cation) et une autre dans la région aromatique (protons du ligand). La région aliphatique est constituée de quatre groupes de signaux caractéristiques du groupement n-butyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Puisque le cation contient quatre n-butyl et que chaque n-butyl contient 9 protons, cela correspond à 36 protons par cation. Le ligand ana quant à lui, contient 4 protons aromatiques. Le rapport des intégrales trouvé entre les deux régions conduit à 2 H aromatiques pour 9 H aliphatiques. Cela correspond à 1 NBu_4^+ pour 2 ana, c'est-à-dire que le complexe est monoanionique, et qu'il contient 2 ligands ana comme dans le cas de l'acide pyrazine-2-carboxylique (schéma 12). Le spectre RMN du ^{51}V montre une résonance unique à $\delta = -503$ ppm dans l'acétone- d_6 , par rapport à VOCl_3 pris comme référence externe, ce qui concorde avec les valeurs trouvées dans la littérature pour divers autres complexes du type *cis*- VO_2 .¹³⁷⁻¹⁴¹

Schéma 12 : Constitution du complexe $[\text{VO}_2(\eta^2\text{-}O,O\text{-ana})_2]^-$



Le sel de tétrabutylammonium formé donne des cristaux violets après cristallisation dans un mélange de dichlorométhane et de cyclohexane. Comme dans le complexe $[\text{VO}_2(\eta^2\text{-}N,O\text{-pca})_2]^-$, le vanadium a une géométrie octaédrique dans laquelle les ligands oxo terminaux sont en position *cis*. L'angle O=V=O est ici de $105.99(7)^\circ$ et les distances V=O sont de 1.613(1) et 1.631(1) Å, ce qui est en accord avec les complexes trouvés dans la littérature.¹⁴⁰⁻¹⁴⁶ Contrairement au complexe $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$, pour lequel le ligand est coordonné par un atome d'azote et un atome d'oxygène, le complexe $[\text{VO}_2(\text{ana})_2]^-$ contient deux ligands coordonnés par les oxygènes du groupement carboxylate. Les liaisons V-O concernant les deux ligands ont des longueurs différentes, mais les liaisons les plus grandes sont celles situées en position *trans* d'un ligand oxo : V-O(1) = 1.987(1) et V-O(2) = 2.348(2) Å pour le premier ligand, et V-O(3) = 1.999(1) et V-O(4) = 2.308(1) Å pour l'autre ligand. Le même type de coordination est observé pour le complexe bisoxalato $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{ox})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (oxH₂ = acide oxalique) pour lequel les liaisons V-O en position *trans* par rapport aux ligands oxo mesurent 2.235(2) et 2.185(2) Å, alors que les autres liaisons V-O sont plus courtes [1.972(2) et 1.988(2) Å].¹⁴⁶ Les angles des deux quadrilatères formés par la coordination des acides anthraniliques sont très petits [O(1)-V-O(2) = $59.75(5)^\circ$ et O(3)-V-O(4) = $60.12(5)^\circ$] ce qui déforme considérablement la géométrie octaédrique du complexe.

Figure 3 : Structure moléculaire du $[\text{VO}_2(\eta^2\text{-}O,O\text{-ana})_2]^-$ et maille cristalline du sel de tétrabutylammonium



Par la présence de groupements NH_2 non liés au métal, nous observons la formation de liaisons hydrogènes. Des interactions intramoléculaires se forment entre $\text{N}(1)\text{-H}\dots\text{O}(2)$ (2.72 Å) et $\text{N}(2)\text{-H}\dots\text{O}(4)$ (2.70 Å), ainsi que des interactions intermoléculaire entre l'oxygène $\text{O}(6)$ d'une molécule de $[\text{VO}_2(\text{ana})_2]^-$ et le groupe NH_2 d'un $[\text{VO}_2(\text{ana})_2]^-$ voisin [$\text{N}(1)\text{-H}\dots\text{O}(6)^a = 3.06$ Å, $\text{N}(2)\text{-H}\dots\text{O}(6)^b = 3.01$ Å, opérations de symétrie: $^a (-x+1, -y+1, -z+2)$, $^b (-x+1, y+1/2, -z+3/2)$]. Aucune liaison hydrogène mettant en jeu le cation n'a été observée.

Tableau 22 : Longueurs et angles des liaisons les plus importantes du complexe $[\text{VO}_2(\eta^2\text{-}O,O\text{-ana})_2]^-$

Longueurs des liaisons (en Å)

V(1)-O(5)	1.6132 (14)
V(1)-O(6)	1.6312 (13)
V(1)-O(1)	1.9868 (14)

V(1)-O(3)	1.9987 (14)
V(1)-O(4)	2.3079 (13)
V(1)-O(2)	2.3476 (15)

Angles des liaisons (en °)

O(5)-V(1)-O(6)	105.99 (7)
O(5)-V(1)-O(1)	97.93 (7)
O(6)-V(1)-O(1)	103.80 (6)
O(5)-V(1)-O(3)	104.04 (7)
O(6)-V(1)-O(3)	100.46 (6)
O(1)-V(1)-O(3)	141.11 (6)
O(5)-V(1)-O(4)	93.96 (6)
O(6)-V(1)-O(4)	155.49 (6)

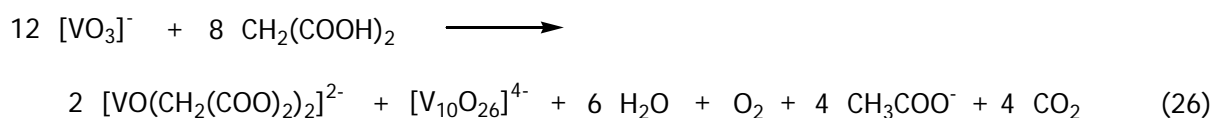
O(1)-V(1)-O(4)	86.99 (5)
O(3)-V(1)-O(4)	60.12 (5)
O(5)-V(1)-O(2)	155.85 (7)
O(6)-V(1)-O(2)	89.51 (6)
O(1)-V(1)-O(2)	59.75 (5)
O(3)-V(1)-O(2)	90.82 (5)
O(4)-V(1)-O(2)	76.87 (5)

Finalement, les complexes formés avec les ligands pcaH et anaH présentent deux différences majeures : le mode de coordination (*N,O* pour le premier, et *O,O* pour le second), et l'apparition de liaisons hydrogènes pour le ligand anaH. Etant données les différences ainsi observées au niveau de la formation des complexes, il est possible que la coordination des ligands soit responsable des différences de réactivité de ces molécules vis-à-vis de la catalyse de l'oxydation du cyclohexane.

-
- ¹³⁶ W.P. Griffith, T.D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, **A** (1968) 400.
- ¹³⁶ *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, P.S. Pregosin, Elsevier, Amsterdam, 1991, p20.
- ¹³⁶ V. Vergopoulos, W. Priesch, M. Fritzsche, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 1844.
- ¹³⁶ R.T. Yamaki, E.B. Paniago, S. Carvalho, O.W. Howarth, W. Kam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 4817.
- ¹³⁶ D.C. Crans, A.D. Keramidas, M. Mahroof-Tahir, O.P. Anderson, M.M. Miller, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 3599.
- ¹³⁶ D.C. Crans, A.D. Keramidas, S.S. Amin, O.P. Anderson, S.M. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 2799.
- ¹³⁶ V.S. Sergienko, V.K. Borzunov, A.B. Ilyukhin, *Russ. J. Coord. Chem.*, **21** (1995) 101.
- ¹³⁶ W.R. Scheidt, R. Countryman, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971) 3878.
- ¹³⁶ W.R. Scheidt, D.M. Collins, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971) 3873.
- ¹³⁶ A. Giacomelli, C. Floriani, A.O. de Souza Duarte, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 3310.
- ¹³⁶ W.R. Scheidt, Chun-Che Tsai, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971) 3867.
- ¹³⁷ *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, P.S. Pregosin, Elsevier, Amsterdam, 1991, p20.

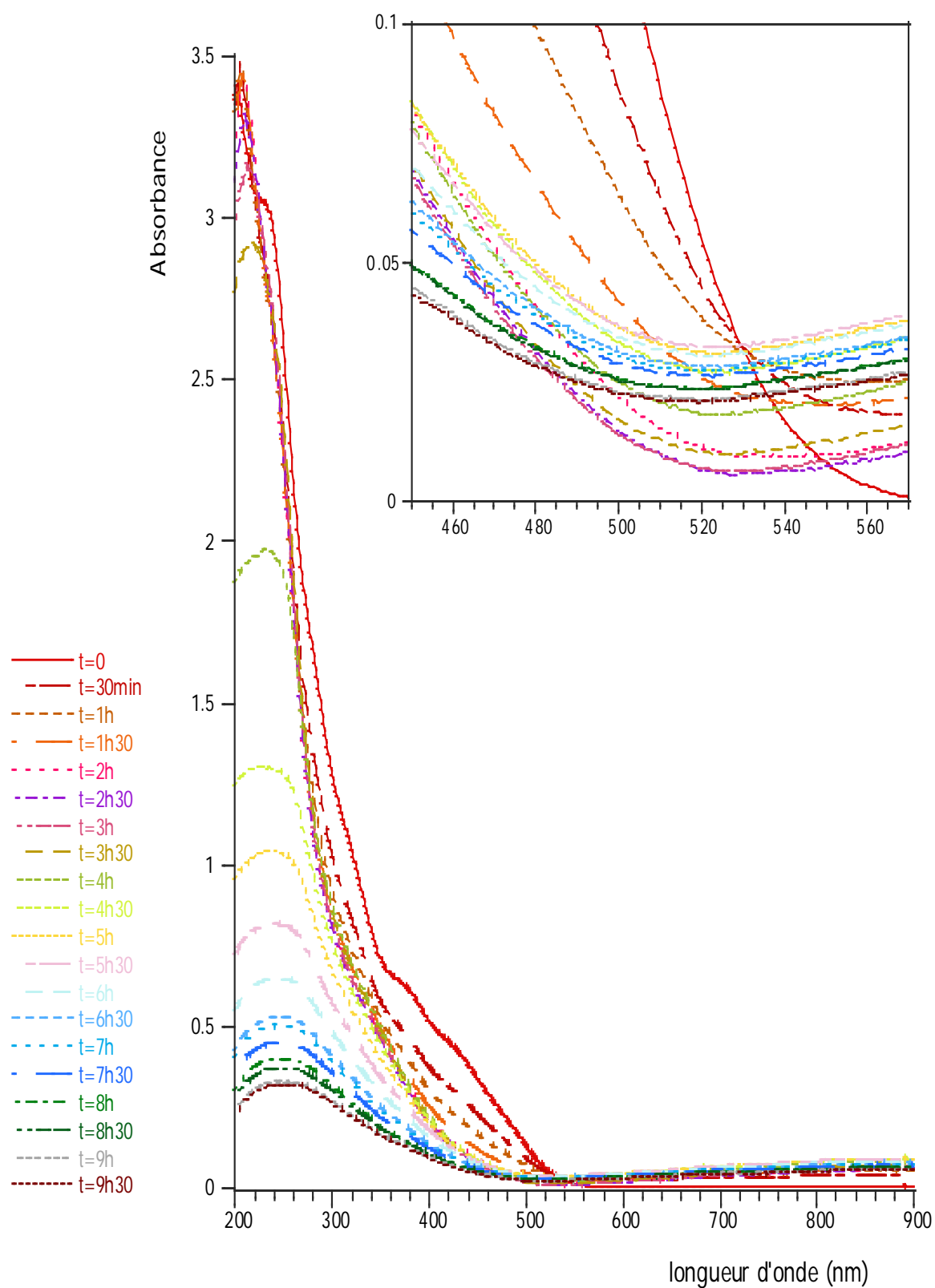
3.2.3 Réaction avec l'acide malonique

En faisant réagir le métavanadate de tétrabutylammonium avec l'acide malonique (malH_2), nous obtenons instantanément une solution rouge qui devient verte après deux heures de chauffage à reflux. Mis à part l'acide acétique, repéré lors de la synthèse par son odeur caractéristique et caractérisé par chromatographie, la solution verte obtenue en fin de réaction contient les anions $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ et $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ que nous avons isolés par cristallisation sous la forme de sels de tétrabutylammonium.



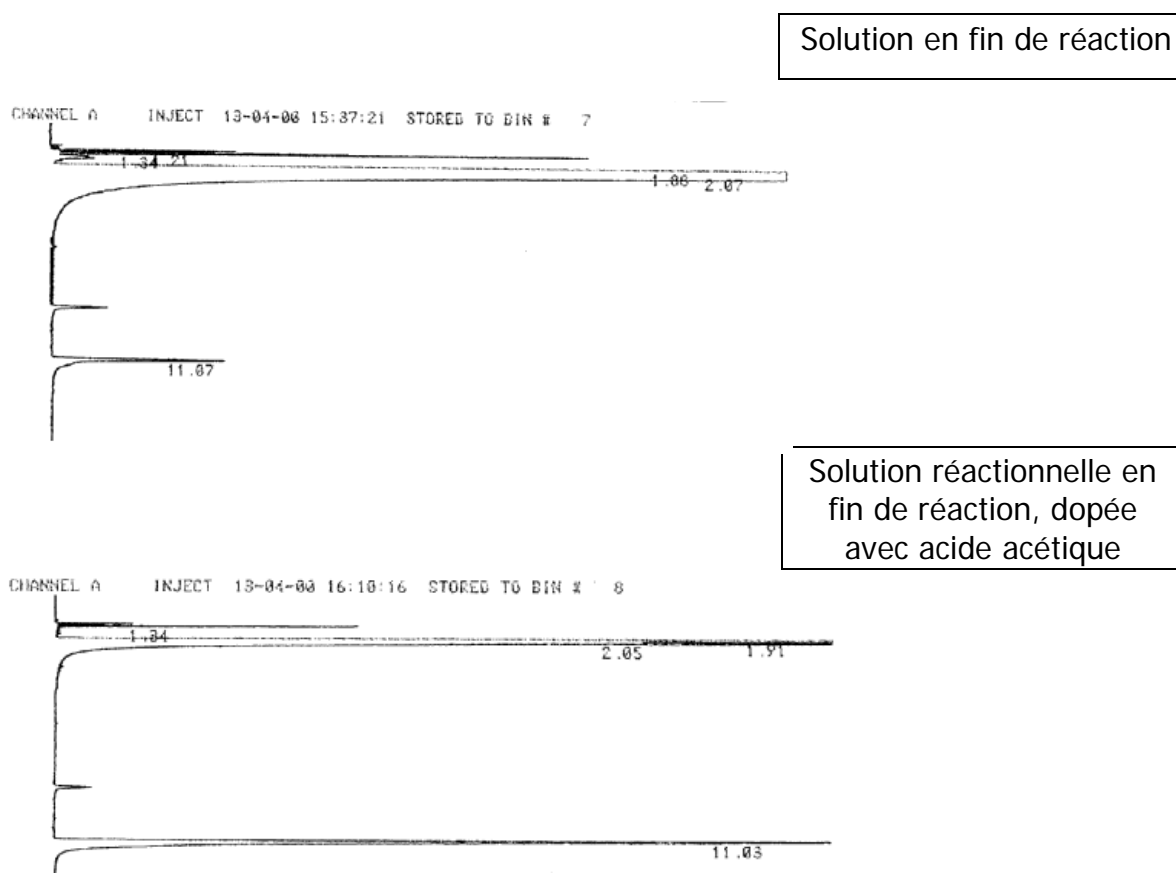
Puisque la solution initiale est rouge, que le $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ cristallise sous la forme de cristaux bleus, et que le $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ donne sa couleur verte à la solution. L'évolution de la solution est suivie par spectrophotométrie UV-visible (cf. graphe 7). Nous pouvons y voir la décroissance de la bande située vers 240 nm et attribuée au produit rouge inconnu, et l'augmentation de la bande située après 500 nm qui contient les bandes des complexes $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ et $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ que nous n'avons pas pu séparer dans l'acétonitrile. On peut y voir également une zone dans laquelle plusieurs points isobestiques sont visibles, laissant présager de l'existence de plusieurs intermédiaires.

Graphe 7 : Spectres UV-visible de la réaction (26) au cours du temps à T = 50°C

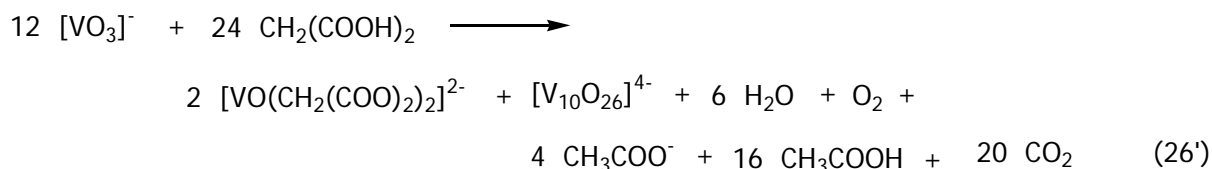


3.2.3.1 Caractérisation de l'acide acétique

Lorsque la réaction a été effectuée dans les mêmes conditions que lors des réactions avec pcaH et anaH , c'est-à-dire avec deux équivalents de malH_2 par vanadate, nous avons reconnu l'odeur caractéristique du vinaigre, dans lequel on trouve de l'acide acétique. Afin d'être vraiment sûr, nous avons analysé les solvants évaporés, ainsi que la solution réactionnelle elle-même, par chromatographie gazeuse. Le chromatogramme obtenu a effectivement révélé la présence d'un pic au même temps de rétention que le pic obtenu lors de l'injection d'une solution d'acétonitrile contenant une goutte d'acide acétique (cf. chromatogrammes ci-dessous).



Etant donné la présence évidente d'acide acétique libre dans la solution analysée à la fin de la réaction, et le fait que la stœchiométrie dans les conditions réelles de réaction de l'acide malonique avec le vanadate étaient de 2 pour 1, il est préférable de noter l'équation 26 sous la forme 26'. L'excès d'acide malonique qui n'a pas réagi avec le vanadate donne alors autant d'acide acétique que de dioxyde de carbone.

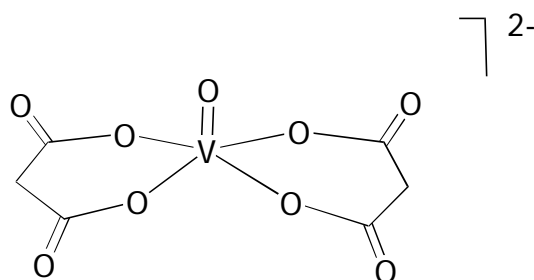


La formation d'acide acétique proviendrait alors de la décarboxylation de l'acide malonique due à la présence du vanadate dans la solution.

3.2.3.2 Caractérisation de $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$

Après évaporation du solvant, redissolution dans l'acétone, purification par précipitation lors de l'addition de diéthyléther, et filtration, nous avons obtenu de beaux cristaux bleus à partir du filtrat. L'analyse infrarouge comporte une bande d'absorption à 1637 cm^{-1} que l'on attribue à la vibration anti-symétrique $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ et une bande à 972 cm^{-1} attribuable à $\nu(\text{VO})$, similaire à celle du sel d'ammonium $[\text{NH}_4]_2[\text{VO}(\text{mal})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.¹⁴⁷

Schéma 13 : Constitution du complexe $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$

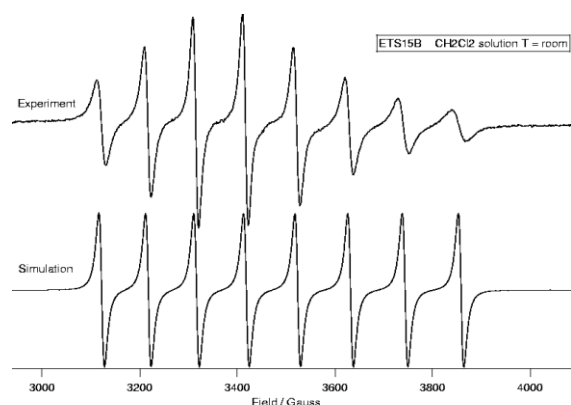


L'analyse RMN du ^1H ne présente pas de signaux nets, mais plutôt de larges bandes, la résonance des protons étant influencée par le paramagnétisme du vanadium(IV). Le vanadium n'étant pas diamagnétique, le spectre RMN du ^{51}V ne montre aucun signal. L'analyse RPE faite en solution dans le dichlorométhane à température ambiante montre les 8 lignes attendues pour un complexe

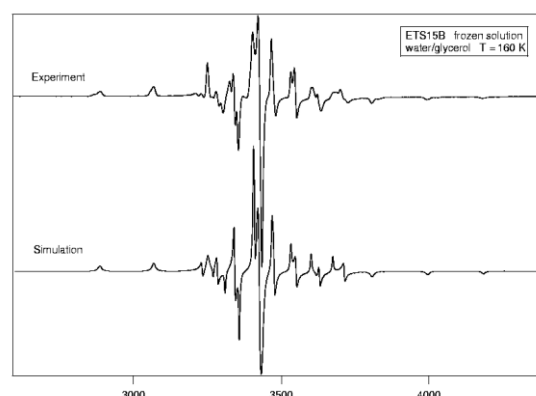
mononucléaire de ce type, puisque le moment magnétique de spin S est de $7/2$, et que le nombre de raies doit être de $2S+1$ selon les lois de la chimie quantique (voir spectre 5 : simulation). Les paramètres utilisés pour la simulation de mesures à température ambiante sont : $g_x = g_y = g_z = 1.965$ et $A_x = A_y = A_z = 0.00965 \text{ cm}^{-1}$. La légère différence observée entre certaines raies du spectre expérimental et les raies correspondantes sur le spectre simulé est due à la viscosité du solvant qui peut empêcher les mouvements rapides de rotation et de culbute de la molécule en solution. En solution gelée à $T = 160\text{K}$, nous avons obtenu un spectre caractéristique de la présence de vanadium(IV), avec une symétrie axiale puisque $g_x = g_y = 1.973$, et que A_x et A_y sont peu différents (0.0063 cm^{-1} et 0.0053 cm^{-1} respectivement).

Spectre 5 : Mesures RPE du sel $[\text{NBu}_4]_2[\text{VO}(\text{mal})_2]$ en solution

a) dans CH_2Cl_2 à $T = 298\text{K}$

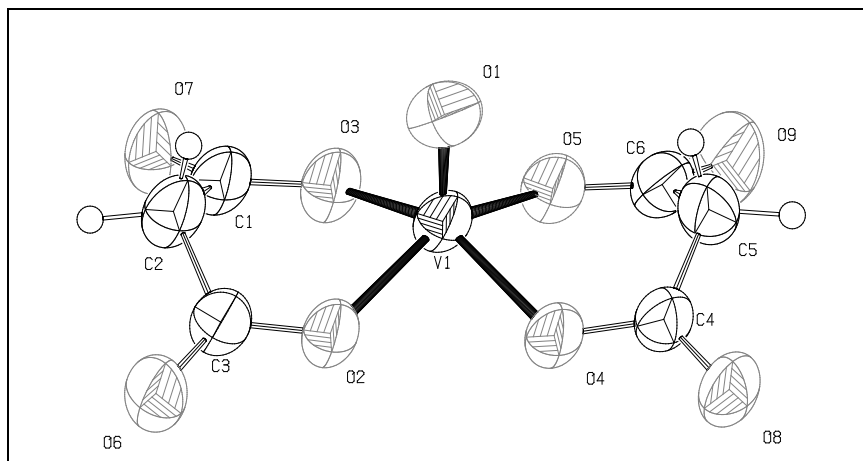


b) dans eau/glycérol à $T = 160\text{K}$



Le sel de tétrabutylammonium formé après cristallisation dans le mélange acétone / éther donne des cristaux bleus de $[\text{NBu}_4]_2[\text{VO}(\text{mal})_2]$ que nous avons analysé par radiocristallographie. Contrairement aux sels hydratés $[\text{NH}_4]_2[\text{VO}(\text{mal})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,¹⁴⁷ et $[\text{tmeda}]_2[\text{VO}(\text{mal})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (tmeda = cation N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediammonium)¹⁴⁸ qui contiennent l'anion octaédrique $[\text{VO}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, le sel de tétrabutylammonium contient un anion tétragonal pyramidal.

Figure 4 : Structure moléculaire de $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$



Le vanadium a une géométrie pyramidale à base carrée et le ligand oxo constitue le sommet de la pyramide dont la base est composée des quatre atomes d'oxygène des groupements carboxylates. La longueur de la liaison $\text{V}=\text{O}$ est de $1.556(3)$ Å et celle des liaisons $\text{V}-\text{O}$ sont de l'ordre de 1.96 Å, conformément aux longueurs des liaisons trouvées pour les molécules analogues hydratées.^{147,148} Le vanadium est situé à $0.575(2)$ Å au-dessus du plan formé par ces oxygènes appartenant aux ligands malonato, et les angles $\text{O}(1)-\text{V}-\text{O}(x)$ sont de l'ordre de 107° . Les deux ligands sont coordonnés par l'un des atomes d'oxygène de chaque carboxylate. Chaque ligand forme ainsi un métallocycle à six membres en forme de bateau contrairement aux complexes hydratés $[\text{NH}_4]_2[\text{VO}(\text{mal})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,¹⁴⁷ et $[\text{tmeda}]_2[\text{VO}(\text{mal})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,¹⁴⁸ pour lesquels l'un des ligands est en conformation chaise, et l'autre en conformation bateau. Les bateaux formés dans notre cas sont constitués d'un plan à quatre atomes, contenant les deux oxygènes liés au métal ainsi que les deux carbones des carboxylates, puis du vanadium ainsi que l'atome de carbone du CH_2 du malonate qui sont situés au-dessus de ce plan. Les angles $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ à l'intérieur du cycle à six sont de l'ordre de 87° , au lieu de 120° pour un cycle régulier, ce qui entraîne une déformation des autres angles du cycle : $\text{V}-\text{O}(2)-\text{C}(3) = 126.7(2)^\circ$, $\text{V}-\text{O}(3)-\text{C}(1) = 126.3(3)^\circ$, $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{O}(3) = 116.7(4)^\circ$, et $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{O}(2) = 116.8(4)^\circ$.

Tableau 23 : Longueurs et angles des liaisons les plus importantes du complexe $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$

Longueurs des liaisons (en Å)

V(1) – O(1)	1.556(3)
V(1) – O(2)	1.964(3)
V(1) – O(3)	1.968(3)

V(1) – O(4)	1.964(3)
V(1) – O(5)	1.960(3)

Angles des liaisons (en °)

O(1)-V(1)-O(2)	106.86(16)
O(2)-V(1)-O(3)	87.22(12)
O(1)-V(1)-O(3)	107.11(15)
O(4)-V(1)-O(2)	83.42(11)
O(4)-V(1)-O(3)	146.04(14)
O(5)-V(1)-O(2)	145.85(14)
O(5)-V(1)-O(3)	82.72(13)

C(3)-O(2)-V(1)	126.7(2)
C(1)-O(3)-V(1)	126.3(3)
O(3)-C(1)-C(2)	116.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)	115.7(4)
O(6)-C(3)-O(2)	123.1(4)
O(6)-C(3)-C(2)	120.1(4)
O(2)-C(3)-C(2)	116.8(4)

3.2.3.3 Caractérisation de $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$

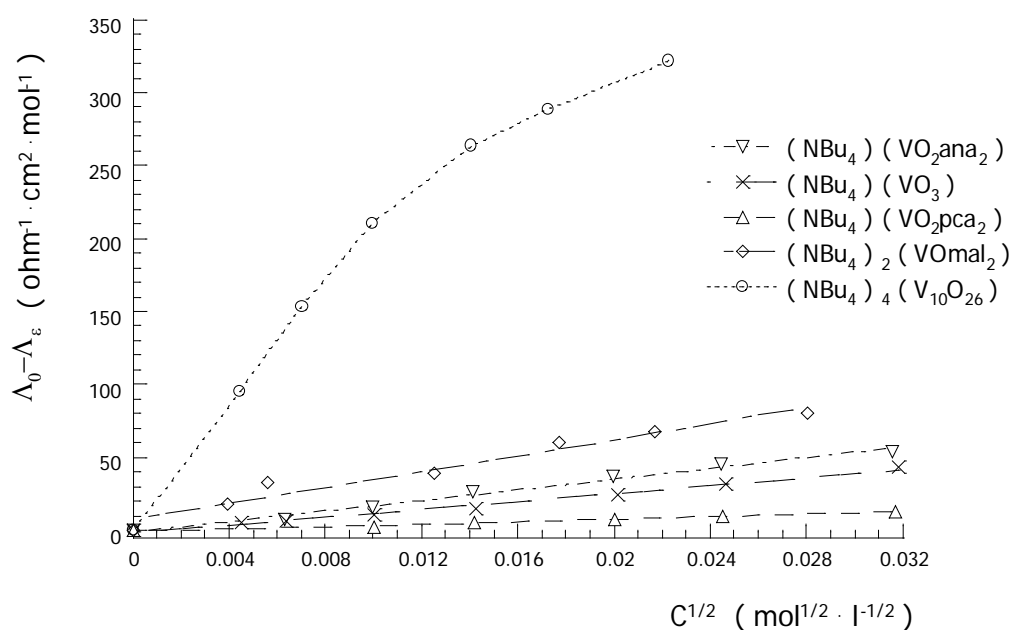
Après évaporation du solvant, redissolution dans l'acétone et addition de diéthyléther, nous avons obtenu des cristaux verts très foncés qui deviennent rapidement huileux.

La proportion cation / anion a été déterminée par analyse conductimétrique.¹⁴⁹
 D'après la loi de Debye-Hückel nous pouvons écrire :

$$\Lambda = \Lambda^\infty - k\sqrt{c}$$

Λ est la conductivité molaire, Λ^∞ est la conductivité molaire à dilution infinie (noté Λ° sur le graphe) et k la pente de la droite $\Lambda^\infty - \Lambda = f(\sqrt{c})$.

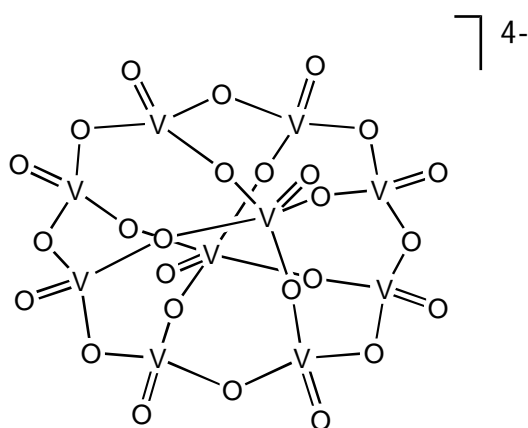
Graphe 8 : Conductimétrie dans l'acétonitrile des complexes de vanadium synthétisés



Nous avons utilisé les complexes synthétisés en tant que sels de tétrabutylammonium afin d'établir des droites correspondant aux électrolytes de type monoanionique et dianionique dans l'acétonitrile (graphe 8). Les anions utilisés sont donc $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$, $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$, $[\text{VO}_2(\text{ana})_2]^-$ et $[\text{VO}_3]^-$. Finalement la pente de la droite obtenue pour le décavanadate étant 4 fois celle des complexes $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$, $[\text{VO}_2(\text{ana})_2]^-$ et $[\text{VO}_3]^-$, et 2 fois celle du $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$, nous pouvons confirmer que le complexe est un tétraanion.

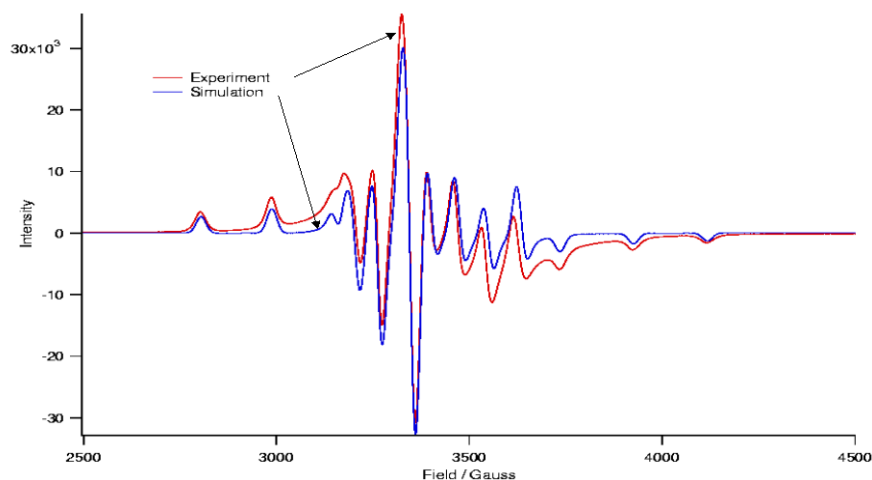
L'analyse infrarouge du sel de tétrabutylammonium comporte deux bandes d'absorption caractéristiques à 868 et 998 cm^{-1} attribuables aux élongations $\nu(\text{VO})$, similaires à celles du sel de tétraéthylammonium.¹⁵⁰

Schéma 14 : Constitution du $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$



L'analyse RMN du ^1H ne présente pas de signaux nets, mais plutôt de larges bandes, la résonance des protons étant influencée par le paramagnétisme du vanadium(IV) comme dans le cas du $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$. Le spectre RMN du ^{51}V montre un signal très faible et très large, confondu avec le bruit de fond, qui témoigne de la présence de vanadium(V). L'analyse RPE faite à l'état solide montre 8 lignes (voir spectre 6 : simulation) au lieu des 15 lignes trouvées pour le même sel dont la maille cristalline est légèrement différente.¹⁵¹ Apparemment les atomes de vanadium(IV) présents dans la molécule ont un environnement équivalent et aucun couplage n'est observé. Les paramètres utilisés pour la simulation de mesures à température ambiante sont : $g_x = g_y = 1.975$, $g_z = 1.942$; $A_x = A_y = 0.00615$, $A_z = 0.017 \text{ cm}^{-1}$.

Spectre 6 : Mesures RPE du sel $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]$ à l'état de poudre



Le sel $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]$, analysé par radiocristallographie, est constitué d'une chaîne circulaire de 8 motifs de métavanadate VO_3^- et de 2 atomes de vanadium(IV) placés au centre du cercle donnant la forme d'une roue de bicyclette à la molécule. Les vanadium(IV), qui forment le moyeu de la roue, ont une géométrie pyramidale tétragonale et les vanadium(V), qui constituent la gente, ont une géométrie tétraédrique. Les liaisons V(V)-O-V(IV) forment les rayons de la roue. Les distances entre les atomes sont similaires à celles trouvées dans le sel de tétraéthylammonium $[\text{NEt}_4]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{26}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁵² Néanmoins, alors que la distance V(IV)-V(IV) dans le sel de tétraéthylammonium est de 4.44 Å, cette distance est plus grande dans le sel de tétrabutylammonium, soit 4.53 Å. De plus, la symétrie S_8 qui existe dans le sel de tétraéthylammonium semble avoir disparu dans le sel de tétrabutylammonium. Ces différences au niveau structural pourraient expliquer les différences observées au niveau de l'analyse RPE.

Figure 5 : Structure moléculaire du sel de $[\text{NBu}_4]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]$

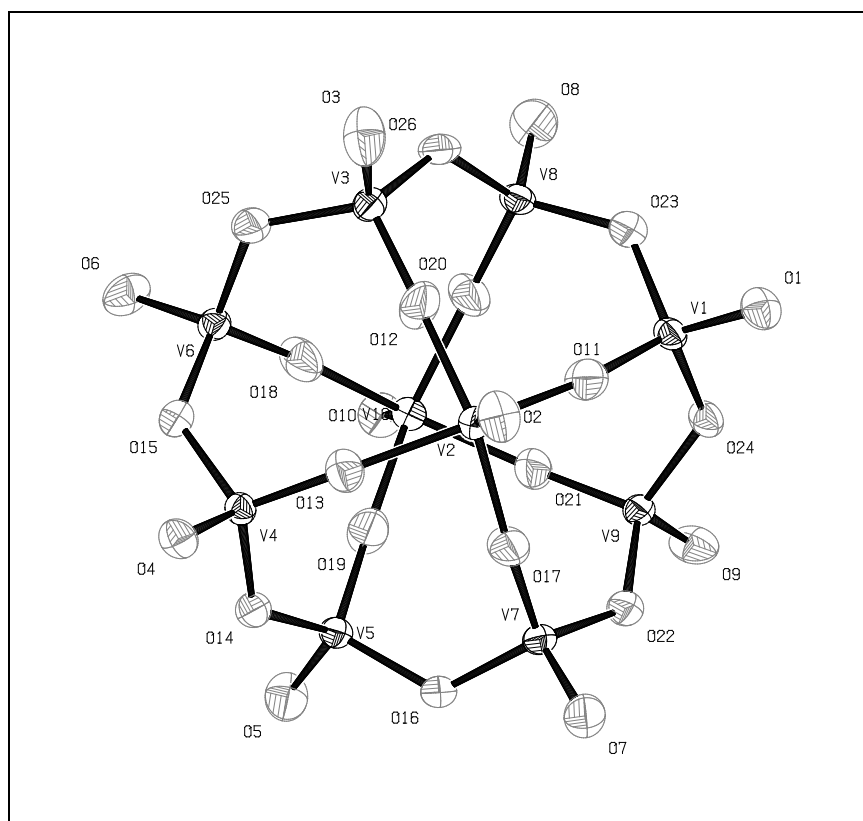


Tableau 24 : Longueurs et angles des liaisons les plus importantes du complexe $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$

Longueurs des liaisons (en Å)

V(1)-O(1)	1.598(3)
V(1)-O(11)	1.682(3)
V(1)-O(23)	1.794(3)
V(1)-O(24)	1.808(3)
V(2)-O(2)	1.563(3)

V(2)-O(12)	1.921(3)
V(2)-O(17)	1.945(3)
V(2)-O(11)	1.946(3)
V(2)-O(13)	1.966(3)
V(2)-V(10)	4.5319(9)

Angles des liaisons (en °)

O(1)-V(1)-O(11)	109.85(15)
O(1)-V(1)-O(23)	108.83(14)
O(11)-V(1)-O(23)	110.21(14)
O(1)-V(1)-O(24)	107.35(14)
O(11)-V(1)-O(24)	109.88(13)
O(23)-V(1)-O(24)	110.67(13)
O(2)-V(2)-O(12)	106.99(18)
O(2)-V(2)-O(17)	109.00(15)
O(12)-V(2)-O(17)	144.00(17)

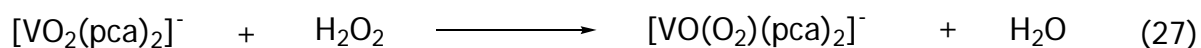
O(2)-V(2)-O(11)	104.99(15)
O(12)-V(2)-O(11)	86.01(13)
O(17)-V(2)-O(11)	85.62(13)
O(2)-V(2)-O(13)	105.05(14)
O(12)-V(2)-O(13)	85.26(13)
O(17)-V(2)-O(13)	84.74(13)
O(11)-V(2)-O(13)	149.96(13)
V(1)-O(11)-V(2)	170.0(2)

-
- 147 O.E. Piro, E.J. Baran, *J. Chem. Cryst.*, **27** (1997) 475.
- 148 A. Pajunen, S. Pajunen, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 2425.
- 149 R.D. Feltham, R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4587.
- 150 C. Heitner-Wirguin, J. Selbin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30** (1968) 3181.
- 151 S.M. Baxter, P.T. Wolczanski, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 3263.
- 152 A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirguin, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 429.

3.3 Synthèse de peroxocomplexes de vanadium

3.3.1 Réaction du $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ avec l'eau oxygénée

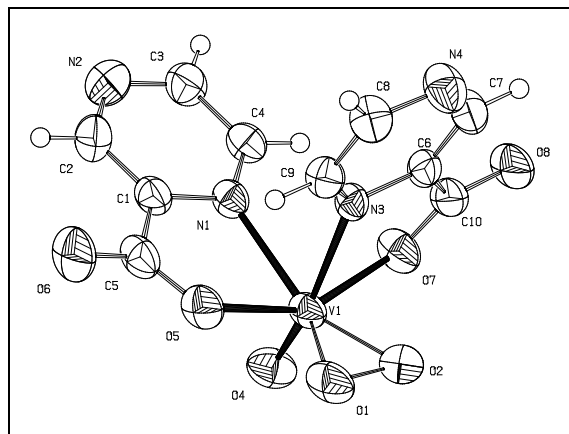
Dans la mesure où le complexe $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ est supposé actif en tant que catalyseur de l'oxydation des alcanes en présence de peroxyde d'hydrogène, il était indispensable d'étudier la réactivité du complexe vis-à-vis de l'eau oxygénée. Alors que l'oxygène de l'air n'a aucun effet sur l'anion $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$, le complexe réagit immédiatement au contact de H_2O_2 , quel que soit le solvant utilisé, pour donner une solution rouge contenant $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$.



3.3.1.1 Synthèse de l'isomère *cis*- $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ dans l'acétonitrile

En solution dans l'acétonitrile à 40°C, le sel de tétrabutylammonium $[\text{NBu}_4][\text{VO}_2(\text{pca})_2]$ de couleur jaune se transforme de façon instantanée en peroxovanadate. Néanmoins l'analyse radiocristallographique des cristaux rouges obtenus après recristallisation dans un mélange de solvants acétone / éther éthylique, a montré la présence simultanée du complexe *cis*- $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ initial et de sa forme oxydée.

Figure 6 : Structure moléculaire de l'anion cis -[VO(O₂)(pca)₂]⁻ dans le sel double [NBu₄]₂[VO₂(pca)₂][VO(O₂)(pca)₂]



La structure du complexe [VO(O₂)(pca)₂]⁻ est bipyramidale à base pentagonale, et dérive de la structure octaédrique du complexe dioxo dont un ligand oxo est remplacé par un ligand peroxy. Par conséquent, les ligands pca sont coordonnés par un atome d'oxygène du carboxylate, et l'atome d'azote situé sur le cycle en position α de la fonction carboxylique. Les ligands sont coordonnés en position cis par rapport aux atomes d'azote. Pour cette structure, le facteur résiduel R est de l'ordre de 10% à cause du désordre provoqué par les chaînes alkyl du cation, rendant la structure non-publiable. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles sont tout de même donnés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Longueurs et angles des liaisons les plus importantes du complexe *cis*-[VO(O₂)(pca)₂]⁻

Longueurs des liaisons (en Å)

V(1)-O(4)	1.627(4)
V(1)-O(2)	1.790(11)
V(1)-O(1)	1.789(17)
V(1)-O(7)	2.013(4)

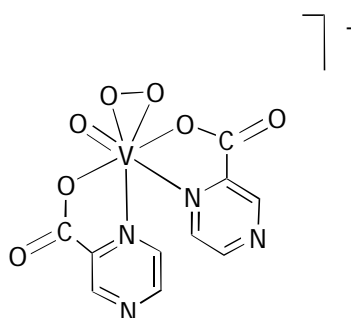
V(1)-O(5)	2.023(4)
V(1)-N(1)	2.278(5)
V(1)-N(3)	2.289(5)
O(1)-O(2)	1.414(13)

Angles des liaisons (en °)

O(4)-V(1)-O(2)	104.1(4)
O(4)-V(1)-O(1)	105.9(6)
O(2)-V(1)-O(1)	46.5(5)
O(4)-V(1)-O(7)	97.1(2)
O(2)-V(1)-O(7)	77.3(4)
O(1)-V(1)-O(7)	122.6(5)
O(4)-V(1)-O(5)	99.0(2)
O(2)-V(1)-O(5)	121.8(4)
O(1)-V(1)-O(5)	76.0(5)
O(7)-V(1)-O(5)	150.55(18)
O(4)-V(1)-N(1)	89.7(2)
O(2)-V(1)-N(1)	155.7(4)

O(1)-V(1)-N(1)	148.2(5)
O(7)-V(1)-N(1)	81.28(17)
O(5)-V(1)-N(1)	74.35(16)
O(4)-V(1)-N(3)	165.3(2)
O(2)-V(1)-N(3)	86.1(4)
O(1)-V(1)-N(3)	88.8(6)
O(7)-V(1)-N(3)	74.48(15)
O(5)-V(1)-N(3)	84.06(16)
N(1)-V(1)-N(3)	77.16(17)
O(2)-O(1)-V(1)	66.7(9)
O(1)-O(2)-V(1)	66.7(10)

Schéma 15 : Constitution de l'anion dans le sel $[\text{NBu}_4][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]$



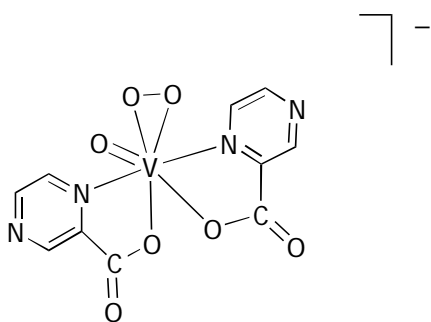
L'analyse infrarouge du sel double $[\text{NBu}_4]_2[\text{VO}_2(\text{pca})_2][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]$ ainsi obtenu montre les bandes caractéristiques du *cis*- $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ (cf. partie 3.2.1) ainsi que celles du complexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$. La bande à 847 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison $\text{V}=\text{O}$. Les bandes à 546 et 578 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et anti-symétrique de la fonction peroxy $\nu(\text{VO}_2)$, en concordance avec le complexe pionnier de H. Mimoun $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic})]^-$.³⁷ Les vibrations asymétriques des liaisons CO du carboxylate dans les deux complexes sont 1651 et 1674 cm^{-1} . Le spectre RMN du ^1H dans le chloroforme deutéré, mal résolu, rassemble les pics en trois groupes de protons : ceux du cation tétrabutylammonium (entre 0.9 et 3 ppm), ceux des ligands *pca* du complexe dioxo (8.67 (dd), 8.76 (d) et 9.24 (d)), et ceux des deux ligands *pca* inéquivalents du peroxocomplexe (9.00 (d), 9.16 (d), 9.31 (d), 9.38 (s), 9.49 (s) et 9.89 (d)). Le spectre RMN du ^{51}V dans l'acétone- d_6 présente deux pics : $\delta = -520\text{ ppm}$ pour $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$, et $\delta = -540\text{ ppm}$ pour $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$. Dans l'eau, le complexe résonne à $\delta = -600\text{ ppm}$, valeur proche de celle trouvée pour le complexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\delta = -585.5\text{ ppm}$).¹⁵³

3.3.1.2 Synthèse de l'isomère *trans*-[VO(O₂)(pca)₂]⁻ dans l'eau

Pour enlever toute ambiguïté dans la caractérisation du complexe [VO(O₂)(pca)₂]⁻, nous avons effectué la réaction dans l'eau avec le sel d'ammonium. NH₄VO₃ réagit dans l'eau avec pcaH et H₂O₂ pour former le peroxocomplexe [VO(O₂)(pca)₂]⁻ qui cristallise sous la forme de sel d'ammonium dans un mélange eau / éthanol.

L'analyse infrarouge du sel montre une absorption à 939 cm⁻¹ attribuée à la vibration ν(V=O) et une autre bande à 1668 cm⁻¹ attribuée à ν_{as}(CO₂), en accord avec le complexe [VO(O₂)(pic)₂]⁻.¹⁵⁴ Les vibrations symétrique et anti-symétrique de l'unité peroxy VO₂ sont trouvées à 533 et 553 cm⁻¹. L'analyse RMN du ¹H dans le méthanol deutéré montre les signaux correspondant au pca coordonné : 9.2275 (d), 9.3815 (d), 9.410 (d), 9.4925 (d), 9.922 (m). Le spectre RMN du ⁵¹V montre un seul pic dans D₂O situé à -600 ppm, comme lors de l'analyse du sel double.

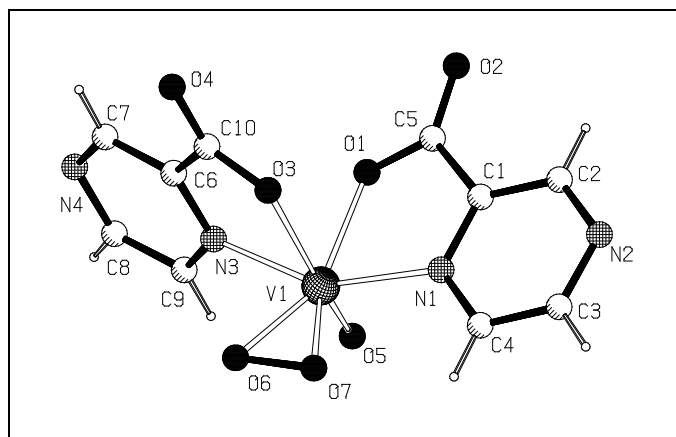
Schéma 16 : Constitution de l'anion dans le sel [NH₄][VO(O₂)(pca)₂]



Les cristaux rouges de sel d'ammonium analysés par radiocristallographie ont montré la présence de deux molécules d'eau par molécule de complexe. Le vanadium est situé au centre d'un octaèdre irrégulier, et chaque ligand est coordonné par un atome d'oxygène du carboxylate et l'atome d'azote situé sur le cycle aromatique, en position α de la fonction carboxylique. Contrairement au complexe synthétisé dans l'acétonitrile à partir du sel de tétrabutylammonium, les ligands pca sont coordonnés en position *trans* par rapport aux atomes d'azote. Ce type de configuration est

retrouvé dans la littérature pour le complexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic})_2]^-$.¹⁵⁵ La coordination engendre la formation d'un plan équatorial sur lequel sont situés les atomes d'oxygène, les ligands oxo et peroxy étant en position *cis* l'un par rapport à l'autre. L'angle O-V-O du groupe peroxy est de $44.18(6)^\circ$, comme pour les complexes $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,³⁷ $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{dipic})]^-$ (dipicH₂ = acide pyridine-2,6-dicarboxylique),¹⁵⁶ et $[\{\text{VO}(\text{O}_2)(\text{tartH}_2)\}(\mu\text{-H}_2\text{O})]^{2-}$ (tartH₄ = acide L-tartrique),¹⁵⁷ pour lesquels les angles sont de $45.06(8)^\circ$, $45.3(1)^\circ$ et $44.5(2)^\circ$, respectivement. Dans l'analogue $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic})_2]^-$, l'angle est légèrement plus faible : $40.8(5)^\circ$.¹⁵⁵ Les distances V-O du ligand peroxy sont du même ordre de grandeur que celles des complexes précédemment cités : $1.863(1) \text{ \AA}$ et $1.891(1) \text{ \AA}$.^{37,155-157} La distance V=O [$1.598(1) \text{ \AA}$] et les angles O(5)-V-O(6) [$102.03(6)^\circ$] et O(5)-V-O(7) [$104.20(6)^\circ$] sont similaires à ceux trouvés dans le complexe dioxo $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$, alors que les distances V-N sont plus courtes : 2.1 \AA en moyenne dans le complexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$, et 2.3 \AA dans le complexe $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$.

Figure 7 : Structure du complexe *trans*- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$



La présence du cation ammonium et de deux molécules d'eau par unité moléculaire de $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$ engendre la formation de liaisons hydrogènes. Les interactions entre le complexe anionique et le cation ammonium provoquent des liaisons hydrogènes entre N(5)-H...O(2) (2.92 \AA), N(5)-H...N(2)^d (2.98 \AA), N(5)-H...O(4)^e (2.95 \AA), N(5)-H...O(6)^f (3.04 \AA) et N(5)-H...N(4)^g (3.04 \AA) (opérations de

symétrie : ^d [-x+1, -y, -z+1], ^e [-x+2, y-1/2, -z+3/2], ^f [x, y-1, z], ^g [-x+2, -y, -z+2]). Les molécules d'eau contenant les atomes d'oxygène O(8) et O(9) interagissent également avec le complexe anionique pour former des liaisons hydrogènes entre O(8)-H...O(4) (2.87 Å), O(8)-H...O(3) (3.27 Å) et O(9)-H...O(1) (2.85 Å). Des interactions intermoléculaires entre les molécules d'eau existent également : O(8)-H...O(9)^h (2.81 Å), O(9)-H...O(8)^j (2.81 Å) (opérations de symétrie: ^h [-x+2, y+1/2, -z+3/2], ^j [x, -y+1/2, z+1/2]), formant ainsi un réseau tridimensionnel.

Figure 8 : Maille cristalline du sel $[\text{NH}_4][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

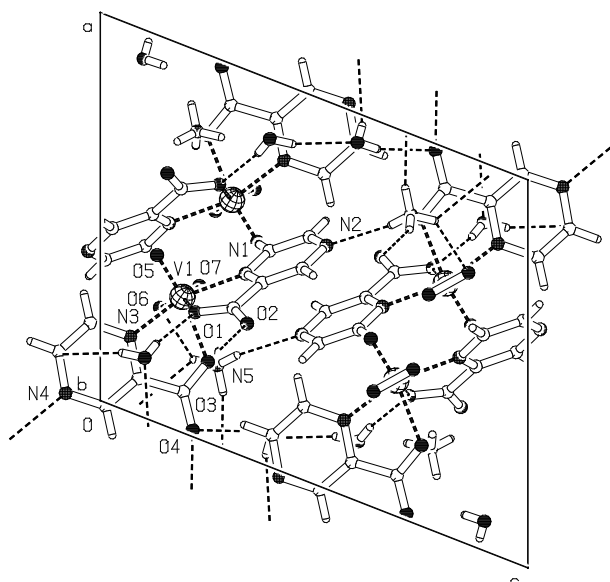


Tableau 26 : Longueurs et angles des liaisons les plus importantes du complexe $\text{trans-}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$

Longueurs des liaisons (en Å)

V(1)-O(5)	1.5977 (12)
V(1)-O(6)	1.8908 (13)
V(1)-O(7)	1.8634 (13)

V(1)-O(1)	2.0865 (12)
V(1)-O(3)	2.1892 (12)
V(1)-N(3)	2.1148 (14)

V(1)-N(1)	2.1405 (14)
-----------	-------------

O(6)-O(7)	1.4119 (19)
-----------	-------------

Angles des liaisons (en °)

O(5)-V(1)-O(6)	102.03 (6)
O(5)-V(1)-O(7)	104.20 (6)
O(6)-V(1)-O(7)	44.18 (6)
O(5)-V(1)-O(1)	91.51 (6)
O(6)-V(1)-O(1)	154.12 (5)
O(7)-V(1)-O(1)	152.19 (5)
O(5)-V(1)-O(3)	163.65 (6)
O(6)-V(1)-O(3)	85.78 (5)
O(7)-V(1)-O(3)	91.45 (5)
O(1)-V(1)-O(3)	76.15 (5)
O(5)-V(1)-N(3)	92.20 (6)

O(6)-V(1)-N(3)	78.82 (5)
O(7)-V(1)-N(3)	122.55 (6)
O(1)-V(1)-N(3)	78.72 (5)
O(3)-V(1)-N(3)	75.08 (5)
O(5)-V(1)-N(1)	97.95 (6)
O(6)-V(1)-N(1)	123.47 (6)
O(7)-V(1)-N(1)	79.81 (5)
O(1)-V(1)-N(1)	75.32 (5)
O(3)-V(1)-N(1)	89.36 (5)
N(3)-V(1)-N(1)	152.30 (5)

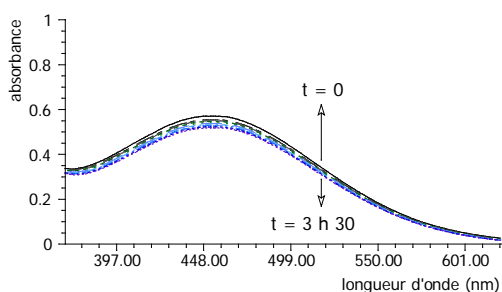
3.3.1.3 Etude de la décomposition du peroxocomplexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$

$[\text{NH}_4][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau, mais très peu soluble dans l'acétonitrile. Nous avons donc dissout le sel d'ammonium dans un mélange acétonitrile / eau en proportion 2 : 1, puis étudié sa stabilité dans le temps à 40°C par spectrophotométrie. Le complexe se dégrade à 50°C, et le complexe ainsi formé est stable (cf. graphe 9a). La présence de pcaH excédentaire stabilise le complexe de départ, puisqu'il reste inchangé pendant 17 heures de chauffage à 40°C (cf. graphe 9b). En présence de H_2O_2 , le complexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$ subit une transformation, mais nous retrouvons le spectre du complexe de départ (cf. graphe 9c). Il est possible que le peroxocomplexe forme un diperoxocomplexe par addition d'eau oxygénée, puis il se dégrade dans le temps en redonnant le monoperoxocomplexe de

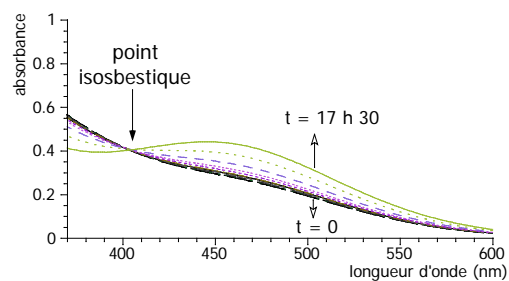
départ. Lorsque le complexe est en présence à la fois de pcaH et de H₂O₂, il est très stable (cf. graphe 9d), et le spectre ressemble à celui du complexe de départ.

Graphe 9 : Spectres UV-visible de la décomposition du complexe

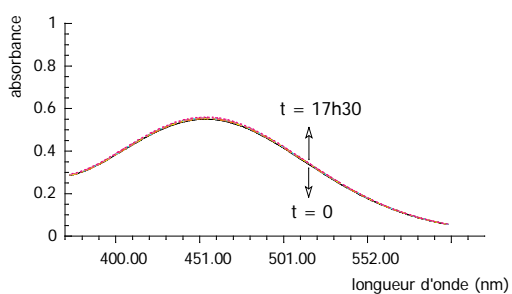
a) [VO(O₂)(pca)₂]⁻ seul



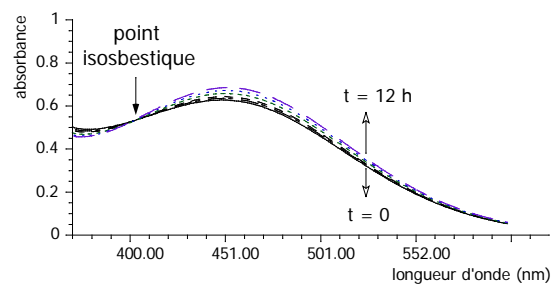
c) [VO(O₂)(pca)₂]⁻ + H₂O₂ en proportion 1 : 10



b) [VO(O₂)(pca)₂]⁻ + pcaH en proportion 1 : 1



d) [VO(O₂)(pca)₂]⁻ + H₂O₂ + pcaH en proportion 1 : 10 : 1



3.3.2 Réaction des complexes contenant du vanadium(IV) avec l'eau oxygénée

3.3.2.1 Réaction du $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$

Lors de l'addition d'eau oxygénée à une solution du sel $[\text{NBu}_4]_2[\text{VO}(\text{mal})_2]$ dans l'acétonitrile, la solution bleue devient rouge après quelques minutes. L'analyse RMN du ^{51}V du précipité brut révèle la présence de vanadium(V). Le pic majoritaire dans l'acétonitrile deutéré est à -597 ppm et est attribuable à une espèce monoperoxo-vanadium(V). D'autres pics plus petits sont visibles à -589 et -604 ppm, et peuvent provenir de la condensation éventuelle de ces espèces puisque cette région correspond aux peroxocomplexes de vanadium(V). Ce vanadium(V) formé viendrait alors de l'oxydation du vanadium(IV) par le peroxyde d'hydrogène. Il ne nous a pas été possible de cristalliser le produit obtenu afin de déterminer sa structure par radiocristallographie. Des études plus vastes sont donc à envisager.

3.3.2.2 Réaction du $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$

La solution de sel de tétrabutylammonium de couleur verte dans l'acétonitrile, devient rouge-brun après une heure de réaction avec l'eau oxygénée. Les analyses infrarouges montrent que le produit formé diffère du décavanadate classique $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ de couleur orange, proche de notre produit. De plus, le spectre RMN du ^{51}V ne montrant aucun pic, le complexe formé contient encore du vanadium(IV) non oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Une hypothèse raisonnable est de dire que des ligands oxo des vanadium(V) ont été remplacés par des ligands peroxy ou oxydés par l'eau oxygénée, mais rien ne peut être dit concernant les vanadium(IV). Le peu d'analyses faites ne permet pas de dire non plus si le complexe a conservé sa structure en forme de roue de bicyclette ou si des ruptures de liaisons ont eu lieu lors de l'oxydation. Le produit étant instable en solution dans l'acétonitrile, il ne nous a pas été possible d'obtenir de beaux cristaux afin de déterminer sa structure par radiocristallographie. Là aussi des analyses plus poussées sont donc à envisager.

-
- 153 V. Conte, F. di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **104** (1995) 159.
- 154 V.K. Borzunov, V.S. Sergienko, M.A. Porai-Koshits, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 782.
- 155 V.S. Sergienko, M.A. Porai-Koshits, V.K. Borzunov, et A.B. Ilyukhin, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 767 ; *Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)*, **19** (1993) 714.
- 156 R.E. Drew, F.W.B. Einstein, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 829.
- 157 P. Schwendt, P. Svancarek, L. Kuchta, J. Marek, *Polyhedron*, **17** (1998) 2161.

Quatrième chapitre

CONCLUSIONS

4.1 Aspects catalytiques

Les expériences effectuées dans le chapitre 2 ont montré que le système $\text{VO}_3^- / 4 \text{pcaH}$ en présence de H_2O_2 catalyse l'oxydation du méthane, d'alcane aliphatiques tels que pentane, heptane, 2- et 3-méthylpentane, méthylbutane, 3-méthylhexane, et d'alcane cycliques tels que le cyclohexane et les *cis*- et *trans*-décane. Le méthane étant l'alcane le plus difficile à attaquer (voir paragraphe 2.2), nous pouvons dire que le système est capable d'oxyder l'ensemble des alcanes. De plus son utilisation nous a permis de montrer que la vitesse de formation de l'hydroperoxyde de méthyl est une fonction linéaire de la concentration initiale en H_2O_2 , puisque $v(\text{CH}_3\text{OOH}) = k_v \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^0$. Par conséquent, la réaction d'oxydation du méthane est donc une réaction du 1^{er} ordre par rapport à H_2O_2 . L'eau oxygénée entre donc directement dans le cycle catalytique, et chacune de ses interventions permet la production d'une molécule de peroxyde de méthyl.

L'oxydation des alcanes aliphatiques (cf. chapitre 2.4) nous a indiqué que le système étudié est peu sélectif vis-à-vis de la position du carbone attaqué, mais que les carbones tertiaires semblent être plus sensible à l'oxydation que les carbones secondaires puis les carbones primaires. Ceci nous permet d'éliminer l'hypothèse d'un mécanisme de type « Gif », puisque ce dernier favorise l'oxydation des carbones secondaires.

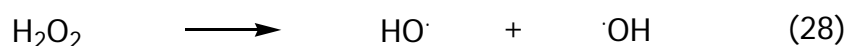
L'utilisation de pièges à radicaux (cf. chapitre 2.3.4) lors de l'oxydation du cyclohexane inhibe la formation de l'alcool et de la cétone lorsque les pièges sont utilisés en concentration excessive par rapport au catalyseur. Le mécanisme fait donc intervenir des radicaux. Puisque des concentrations du même ordre de grandeur que le catalyseur n'ont que peu d'effet sur l'activité catalytique du système, il est probable que, si des complexes radicalaires rentrent dans le cycle catalytique de l'oxydation de l'alcane, les pièges à radicaux réagissent plus facilement avec les radicaux non métalliques. Nous pouvons donc supposer que l'oxydation radicalaire

mette en jeu des radicaux non métalliques dont le rôle est déterminant dans le mécanisme d'oxydation de l'alcane. Ces radicaux peuvent être HO·, R·, ROO· et HOO·, et peuvent intervenir simultanément lors de l'oxydation des alcanes.

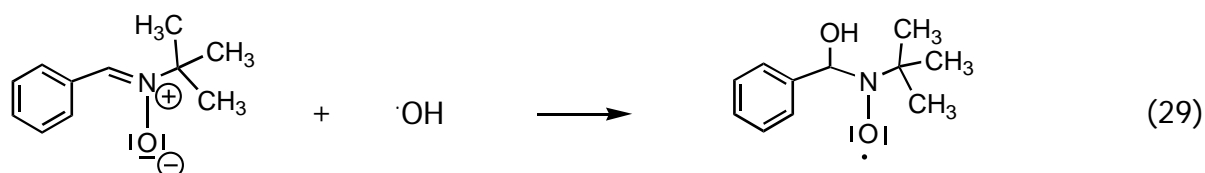
4.1.1 Implication des radicaux HO·

Dans la littérature, de nombreux systèmes métalliques décrivent l'oxydation des alcanes par un mécanisme radicalaire (voir Chapitre 2.1). Un rapprochement a été fait dans le travail précurseur de G.V. Nizova et G.B. Shul'pin⁸⁷ entre notre système et les systèmes basés sur des oxocomplexes de fer,¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ de cuivre,^{161,162} et de chrome,¹⁶³ qui permettent la production de radicaux hydroxyl. De plus, les systèmes contenant du vanadium sont connus pour prendre part à la formation des radicaux HO· à partir de H₂O₂ ou de O₂ dans les systèmes biologiques.^{164,165}

Au niveau expérimental, Nizova et Shul'pin ont montré que la sélectivité obtenue lors de l'oxydation d'alcanes avec ce système est comparable à celle obtenue lorsque la réaction est effectuée sans catalyseur mais en présence de radicaux HO· formés par la rupture homolytique de H₂O₂ engendrée par l'action des rayonnements UV.⁸⁷



Par la suite, en utilisant le N-(benzylidène)-tertbutylamine N-oxyde comme piège à radicaux, ils ont obtenu, par une analyse RPE de la solution réactionnelle d'oxydation du cyclohexane, deux types de signaux dont les paramètres sont similaires, pour l'un d'entre eux, à ceux obtenus lors de l'irradiation UV de l'eau oxygénée dans l'eau, donc correspondant aux radicaux HO·, et pour l'autre aux paramètres obtenus lors de la formation du radical engendré par la réaction entre le piège et le radical HO·.¹⁶⁶



Selon ces résultats, il est donc fort probable que les radicaux HO^\cdot soient présents dans la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le système $\text{VO}_3^- / 4 \text{ pcaH}$. Il faut noter que ces radicaux se forment également lorsque le cocatalyseur pcaH est absent, mais en quantité beaucoup plus faible et insuffisante pour que les produits de l'oxydation du cyclohexane soient détectés.

4.1.2 Formation de radicaux R^\cdot

Lors de l'étude de l'oxydation de la décaline (cf. chapitre 2.4.3), nous avons trouvé que le rapport *cis* / *trans* est indifférent de l'isomérisie initiale de la molécule. Il se pourrait donc que la production de radicaux hydroxyl engendre la formation d'un radical R^\cdot (équation 30) qui réagira par la suite avec les HO^\cdot ou l'oxygène moléculaire, selon si l'oxydant est l'eau oxygénée ou l'oxygène de l'air, pour former à la fin l'alcool ROH . Le radical R^\cdot pourrait aussi provenir de la réaction entre l'alcane RH et un complexe radicalaire $[\text{V-O}]^\cdot$ ou $[\text{V-O-O}]^\cdot$, si un tel complexe existe.



L'entité R^\cdot pourrait faciliter l'un des isomères par inversion de la conformation, ce qui expliquerait l'indifférence trouvée entre l'oxydation de la *cis*-décaline et celle de la *trans*-décaline.

4.1.3 Formation de radicaux ROO[·]

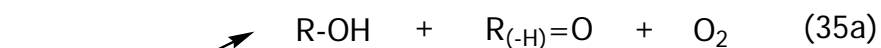
Lors d'un travail ultérieur, Nizova et Shul'pin ont pu montrer l'intervention de l'oxygène de l'air dans la réaction d'oxydation des alcanes en utilisant de l'oxygène marqué ¹⁸O. Les analyses chromatographiques ont révélé la présence de ¹⁸O dans 75% du cyclohexanol formé. Après la réduction de C₆H₁₁OOH par addition de PPh₃, l'oxyde de triphénylphosphine formé contient également l'oxygène marqué, ce qui laisse supposer que le peroxyde d'alkyl formé provient de la combinaison de l'alcane et de l'oxygène moléculaire.⁹⁰ Puisque le mécanisme est radicalaire, et que le radical R[·] semble exister, l'hydroperoxyde de cyclohexyl pourrait provenir de la formation d'un radical ROO[·] selon l'équation 31.



La formation de ROOH peut provenir soit d'une réaction avec l'alcane (équation 32), ou le peroxyde d'hydrogène (équation 33), ou encore de l'interaction avec un autre radical tel que HOO[·] (équation 34).



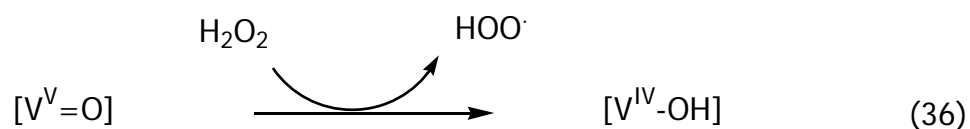
Lors des études sur l'oxydation du cyclohexane (cf. chapitre 2.3), nous avons obtenu l'alcool et la cétone pour chaque expérience. D'après G.A.J. Russel, la combinaison de deux radicaux ROO[·] pourrait conduire à la formation de cétone et d'alcool en quantité équivalente par dismutation (équation 35a).¹⁶⁷ La réaction pourrait alors passer par un intermédiaire R-O-O-O-R qui pourrait également se transformer en radicaux RO[·] (équation 35b).



La cétone étant obtenue en faible quantité lors de la catalyse du cyclohexane, environ 10% de la quantité d'alcool obtenue, la réaction de type Russel ne serait qu'une réaction parasite.

4.1.4 Intervention possible de radicaux HOO[·]

L'existence du radical HOO[·] dans notre système n'a pas été démontrée, mais reste une éventualité intéressante.



Ce type de radical peut provenir de la réaction d'oxydoréduction qui peut avoir lieu entre le vanadium(V) et l'eau oxygénée (équation 36), ou lors de l'interaction de l'eau oxygénée avec les radicaux ROO[·] (équation 33).^{99,168}

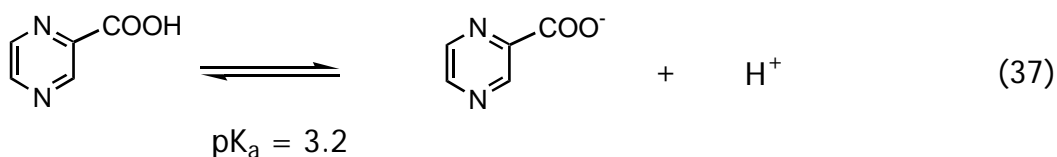
¹⁵⁸ J.M.C. Cuttidge, I. Zs.- Nagy, L. Maitt, R.A. Floyd, *Arch. Biochem. Biophys.*,
277 (1990) 422.

4.2 Aspects synthétiques

Le chapitre 3 a permis de mieux comprendre les rôles du cocatalyseur et de l'eau oxygénée. Nous avons montré que l'acide pyrazine-2-carboxylique peut réagir avec le vanadate, puis avec l'eau oxygénée pour former des complexes stables. Il n'en reste pas moins que l'acide présent dans la solution conserve sa qualité de donneur de protons.

4.2.1 Le cocatalyseur en tant que donneur de H⁺

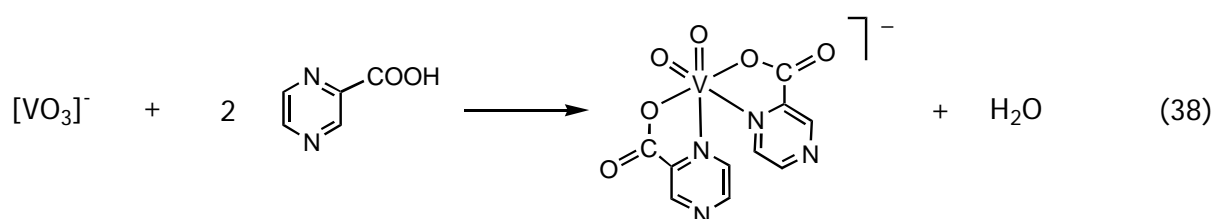
Nous avons montré que, bien que moins efficace que le pcaH, la présence d'un acide aux côtés du vanadate permet la catalyse de l'oxydation du cyclohexane (cf. paragraphe 2.3.1). Lorsque le pcaH est utilisé en proportion 2 : 1 par rapport au vanadate, la présence de 2 équivalents d'acide fort tel que l'acide perchlorique permet d'obtenir les mêmes résultats qu'avec 4 équivalents total de pcaH pour 1 équivalent de vanadate (cf. paragraphes 2.3.2).



Pouvant donc être remplacé par un acide fort, il va de soi que le rôle de 2 des 4 équivalents du pcaH utilisé dans le système standard est de donner des H⁺ dans le cycle catalytique.

4.2.2 Le cocatalyseur en tant que source de ligand chélatant

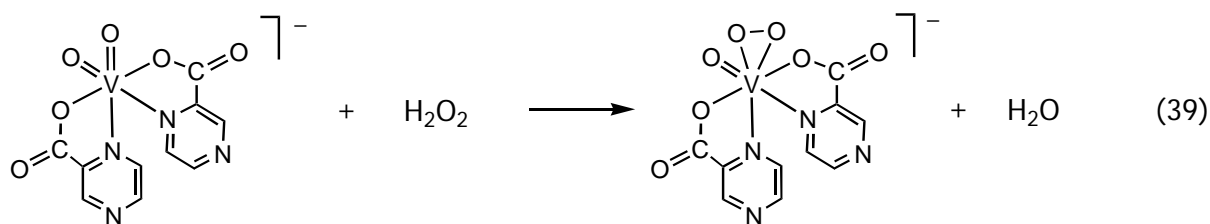
Dans le chapitre 2.3, les cocatalyseurs utilisés ont permis de conclure que le cocatalyseur le plus efficace est aromatique, a un cycle de six membres dont au moins un atome d'azote, ainsi qu'une fonction acide carboxylique en position α de cet azote. En faisant réagir l'acide pyrazine-2-carboxylique, l'un des cocatalyseurs les plus efficaces, avec le métavanadate, nous avons pu isoler le complexe dioxo de vanadium(V) $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ en tant que sel de tétrabutylammonium (cf. chapitre 3.2).



Lorsque le cocatalyseur est l'acide malonique, on observe une décarboxylation de l'acide carboxylique (cf. paragraphe 3.2.3). Cette réaction aboutissant à des complexes contenant du vanadium(IV), il semble qu'une réaction d'oxydoréduction ait lieu, et il est possible que la décarboxylation mette en jeu un mécanisme de type radicalaire.

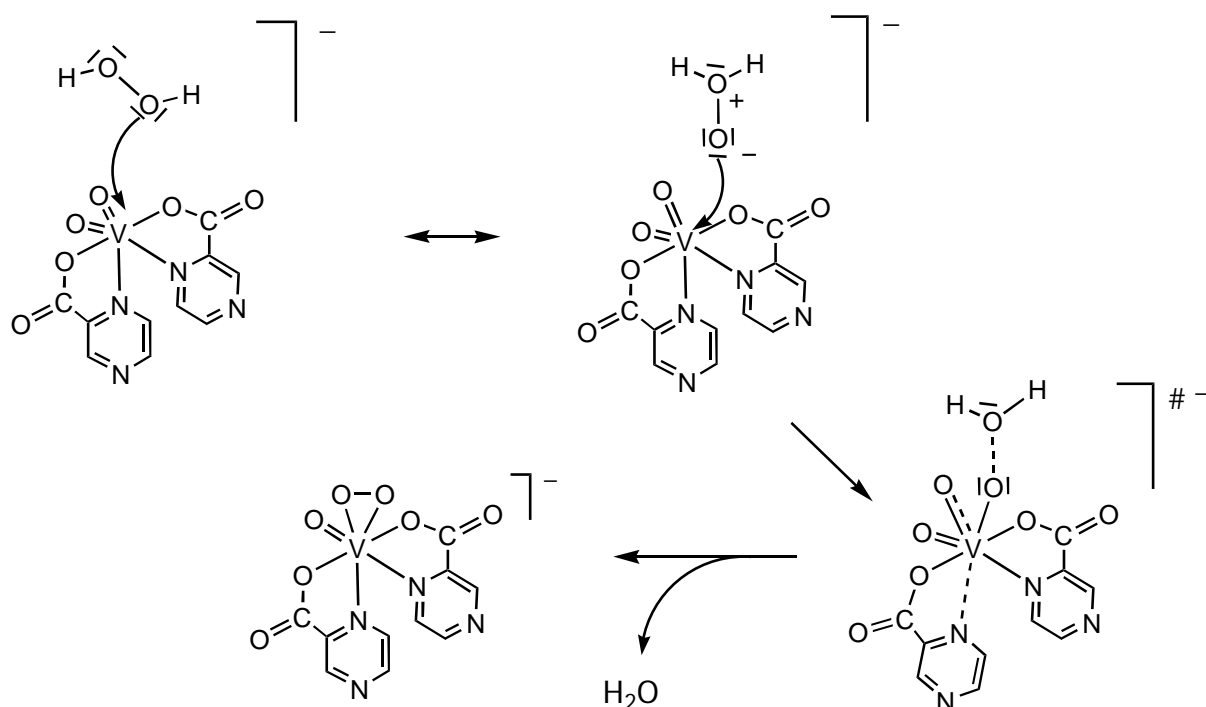
4.2.3 L'eau oxygénée en tant que source de ligand peroxy

Mis à part le fait que l'eau oxygénée semble fournir des radicaux HO^\cdot , puisqu'il est très probable que ces radicaux existent dans la solution réactionnelle de l'oxydation du cyclohexane (voir chapitre 4.1), la réaction avec les complexes de vanadium est immédiate (voir chapitre 3.3). Nous avons pu isoler le peroxocomplexe formé lors de l'addition d'eau oxygénée sur le complexe $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$:



Il serait aussi possible que l'eau oxygénée agisse directement sur le vanadate sans ligand pcaH, mais les complexes $[\text{VO}_2(\text{O}_2)]^-$ ou $[\text{VO}(\text{O}_2)_2]^-$ qui se formeraient sont instables, et ne peuvent se former qu'à basse température.^{20,123-125} La présence de ligands pca stabilise la molécule qui est très stable à température ambiante (cf. paragraphe 3.3.1).

Il a été montré par I.I. Moiseev que l'eau oxygénée peut se trouver sous deux formes soit H-O-O-H, soit $\text{O}^-\text{-O}^+\text{H}_2$.¹⁶⁹ Le mécanisme d'addition de H_2O_2 dépend donc de la tautomérisation de la molécule d'eau oxygénée.



Le mécanisme ainsi présenté peut donc constituer une partie de la phase initiale qui aboutit à la formation du catalyseur.

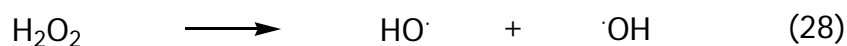
¹⁶⁹ I.I. Moiseev, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **127** (1997) 1.

4.3 Mécanisme d'oxydation et catalyse

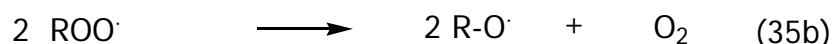
4.3.1 Mécanisme d'oxydation radicalaire

Vues les conclusions obtenues dans le chapitre 4.2, nous pouvons proposer un mécanisme de type radicalaire. La première étape de ce type de mécanisme est l'étape d'initiation par laquelle les radicaux sont créés (équation 28), la seconde étape est la propagation des radicaux (équations 30-33 et 35b), et la troisième la terminaison, ou rupture, par rassemblement des radicaux en molécules non radicalaires (équations 34, 35a).

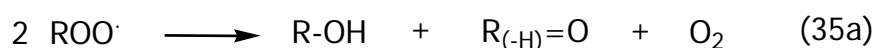
Initiation

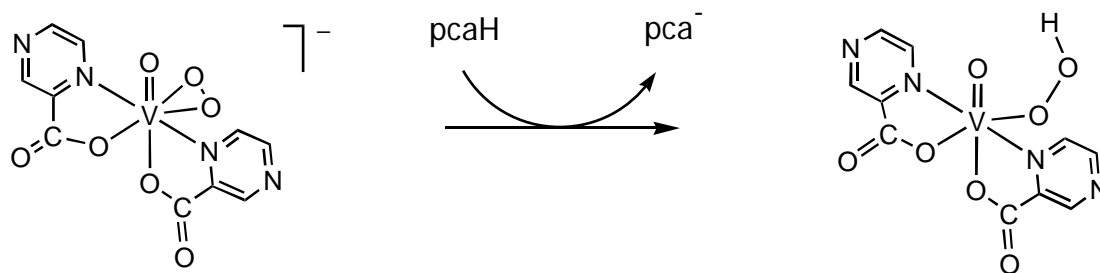


Propagation



Terminaison

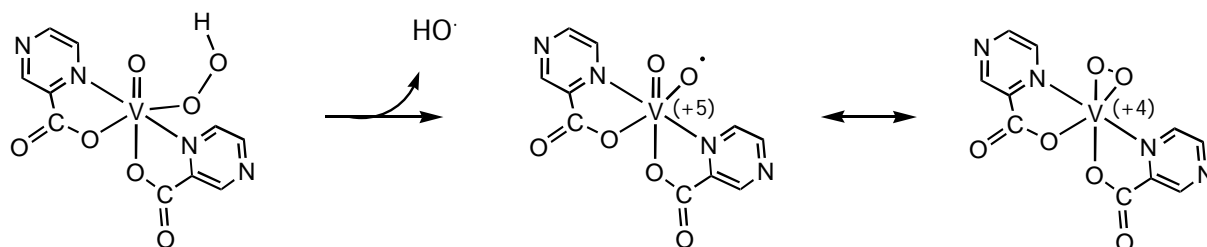




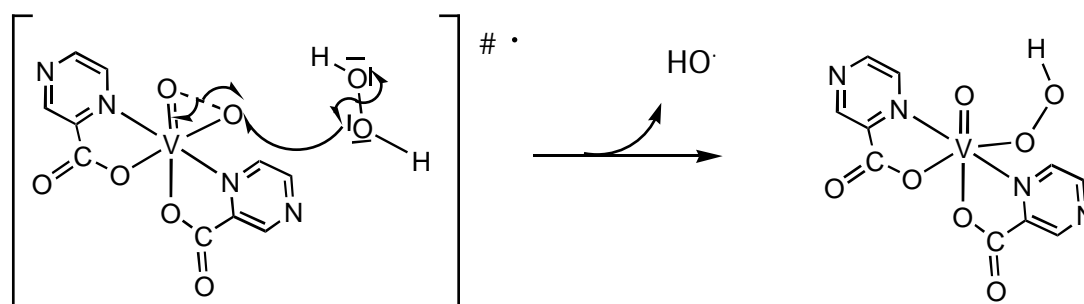
L'espèce ainsi formée est considérée comme étant l'espèce catalytique dans le cycle qui suit.

4.3.2.2 Phase cyclique : pompe catalytique à radicaux HO[•]

Le complexe hydroperoxo précédemment formé peut expulser un radical HO[•] pour former le complexe radicalaire [VO(O)(pca)₂][•], qui peut être considéré comme un peroxocomplexe de vanadium(IV) [V(O₂)(pca)₂].

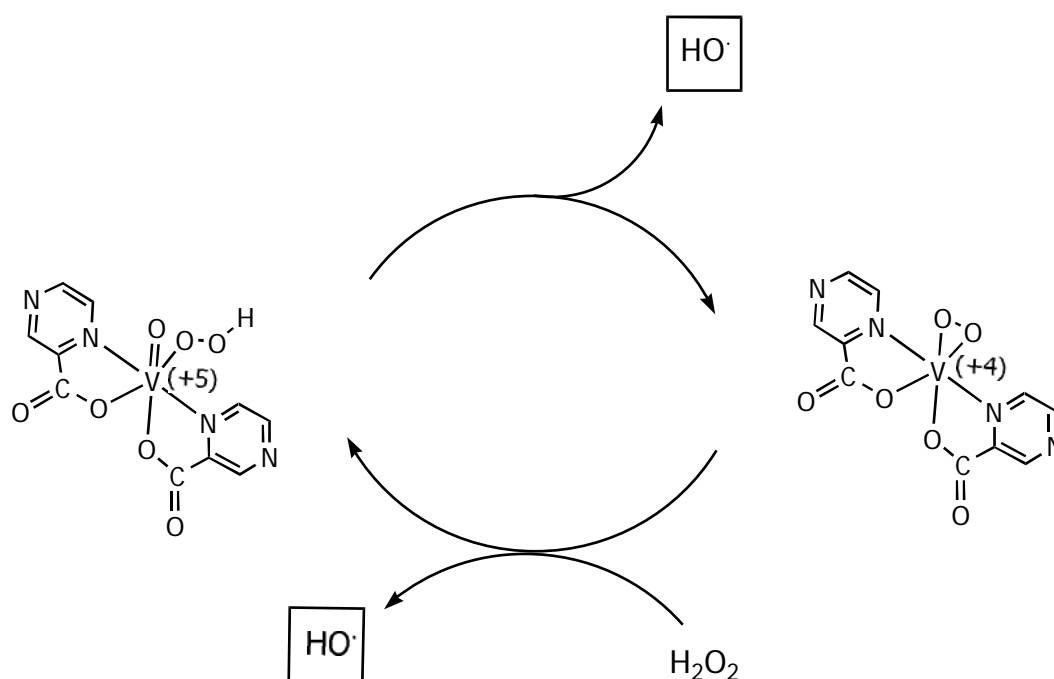


Ce complexe radicalaire peut réagir de nouveau avec le peroxyde d'hydrogène pour libérer un second radical HO[•] et régénérer l'hydroperoxocomplexe de départ.



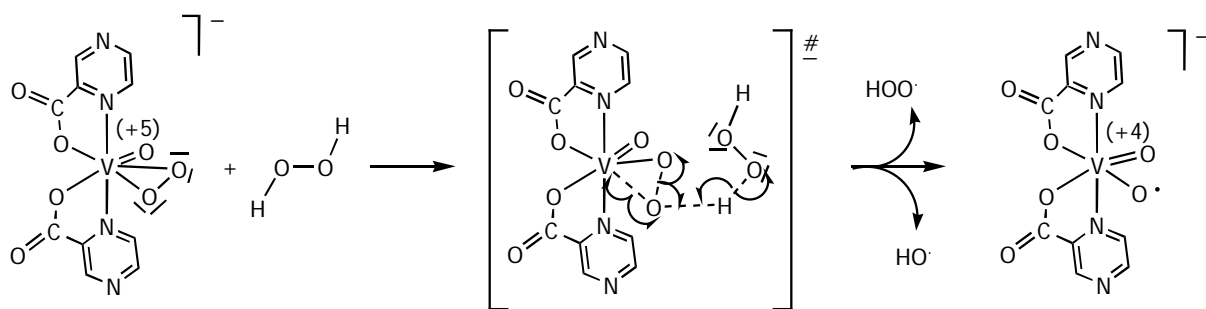
Globalement, le mécanisme de l'oxydation catalytique des alcanes par le vanadium assisté de l'acide pyrazine-2-carboxylique est donné dans le schéma 17.

Schéma 17 : Pompe à radicaux hydroxyl



4.3.3 Proposition alternative

Le peroxocomplexe de vanadium(V) caractérisé par voie de synthèse, pourrait réagir avec l'eau oxygénée d'une façon différente de celle exposée dans le mécanisme précédent, en générant non seulement des radicaux hydroxyl, mais aussi des radicaux hydroperoxyl. Le complexe résultant de cette réaction est un diradical anionique dont l'existence a été postulée par Mimoun,³⁷ puis envisagée par d'autres auteurs.^{40,172,173}



Ce complexe biradicalaire pourrait par la suite soit s'insérer dans la liaison R-H pour permettre la formation du radical R·,¹⁷⁴ soit, par transferts d'électrons intramoléculaires, redonner le dioxocomplexe de vanadium(V) de départ. Dans ce cas, l'espèce catalytique serait le dioxocomplexe [VO₂(pca)₂]⁻.

-
- 170 J. Simaan, F. Banse, P. Mialane, A. Boussac, Sun Un, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J.J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.*, () in press.
- 171 R.Y.N. Ho, G. Roelfes, R. Hermant, R. Hage, B.L. Feringa, L. Que Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1999) 2161.
- 172 G.B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *J. Catal.*, **142** (1993) 147.
- 173 V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **117** (1997) 139.
- 174 A. Butler, M.J. Clague, G.E. Meister, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 625.

Cinquième chapitre

PARTIE EXPERIMENTALE

5.1 Solvants et produits de départ

Mis à part les expériences concernant l'oxydation du méthane qui se produisent dans un autoclave, toutes les réactions se font au contact de l'air. L'acétonitrile (Fluka) que nous avons utilisé comme solvant est soit de qualité « puriss » distillé sur CaH_2 par nos soins, soit de qualité « pour H.P.L.C. ». L'eau utilisée pour la synthèse et la catalyse est désionisée sur résines cationique et anionique. Les autres solvants sont distillés par les méthodes appropriées,¹⁷⁵ avant d'être utilisés.

Les gaz de laboratoire proviennent de Carbagas ou Messer Griesheim et sont utilisés sans aucune purification, par prélèvements directs des cylindres.

Le vanadate de tétrabutylammonium est préparé selon la méthode proposée dans la littérature,¹¹⁶ alors que le vanadate de sodium et l'oxyde de vanadium(V) proviennent du commerce. Tous les composés organiques commercialisés sont utilisés sans purification, ainsi que ceux provenant de collaborations. L'eau oxygénée, en solution à 30% dans l'eau (Fluka), est replacée au réfrigérateur (maximum 4°C) après chaque utilisation, et la concentration en peroxyde d'hydrogène est déterminée par spectroscopie UV-visible.

Toutes les expériences de catalyse ont été réalisées au moins deux fois dans les mêmes conditions afin de s'assurer de leur reproductibilité.

5.2 Instruments d'analyses physico-chimiques

5.2.1 Chromatographie gazeuse

Les analyses chromatographiques sont réalisées à l'aide des instruments Doppler Dani 86.10 (avec CH_3NO_2 comme référence interne) en utilisant une colonne capillaire Cp-wax 52-CB (25 m x 0.32 mm) commandé chez Chrompack, et un intégrateur Chrom Jet (Spectra-Physics).

5.2.2 Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres sont mesurés en mode absorbance à l'aide du spectrophotomètre Cary13E thermostatisé de Varian. Les mesures sont effectuées en solution, avec des cuves en quartz et la ligne de base est effectuée avec les mêmes cuves contenant le solvant.

5.2.3 Spectroscopie RMN

Les spectres sont mesurés à l'aide du spectromètre Varian Gemini 200 BB ou du Bruker AMX 400. Les références utilisées sont le TMS pour les spectres du ^1H et du ^{13}C , et le VOCl_3 pour les spectres du ^{51}V . Elles sont utilisées en références externes. Les solvants deutérés utilisés proviennent de Eurisotop ou ICN Chemicals. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et la multiplicité des signaux selon les abréviations : s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, ddd = doublet de doublets de doublets, t = triplet, m = multiplet.

5.2.4 Spectroscopie RPE

Les spectres sont mesurés par Thomas Binderup Jensen à l'Université de Bern, Suisse. Les simulations sont faites à l'aide du programme développé par Hogni Weihe, département de Chimie de l'Université de Copenhague, en utilisant l'Hamiltonien de spin ($S = 1/2$, $I = 7/2$).

5.2.5 Spectroscopie IR

Les spectres sont mesurés à l'aide du spectromètre FT-IR 1720x de Perkin-Elmer. Les mesures étant faites à partir de pastilles de KBr (Fluka) et en mode transmission, les fréquences sont données en cm^{-1} .

5.2.6 Spectroscopie de masse

Les spectres de masse (méthode Electrospray) sont mesurés à l'aide du spectromètre LCQ Finnigan par le service de masse de l'Institut de Chimie de Neuchâtel, Suisse.

5.2.7 Analyses élémentaires

Les microanalyses sont effectuées par le Mikroelementaranalytisches Laboratorium de l'ETH à Zürich, Suisse.

5.2.8 Analyses radiocristallographiques

Les monocristaux des sels de tétrabutylammonium de $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ (jaune), $[\text{VO}_2(\text{ana})_2]^-$ (violet), et du *cis*- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$ (rouge) sont obtenus par diffusion lente de cyclohexane dans le dichlorométhane, alors que ceux des complexes $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ (bleu) et $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ (vert foncé) sont obtenus par diffusion lente de l'éther diéthylique dans l'acétone. Le sel d'ammonium du complexe *trans*- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$ (rouge) est obtenu par diffusion lente de l'éthanol dans une solution aqueuse de $[\text{NH}_4][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]$ saturée, et placée à -18°C .

Collecte des données et affinage de la structure. Les monocristaux des complexes étudiés ont été analysés par le système Stoe Image Plate Diffraction (Stoe & Cie, 1995). Mis à part le cristal de $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ mesuré à -120°C , les cristaux ont été étudiés à -50°C . Les détails cristallographiques sont donnés dans les tableaux 26 à 28.

Les structures sont résolues par des méthodes directes utilisant le programme SHELXS-97 ¹⁷⁶ et affinées par le programme SHELXL-97 ¹⁷⁷. Dans les groupes amino de l'anion $[\text{VO}_2(\text{ana})_2]^-$ et ceux du cation ammonium et des deux molécules d'eau dans l'anion *trans*- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$, les positions des atomes d'hydrogène dérivent de l'utilisation des tables de différence de Fourier et sont affinées de façon isotopique. Les positions des atomes d'hydrogène restants (y compris ceux du solvant) pour tous les complexes, sont incluses dans les positions calculées, puis traitées par le

programme SHELXL-97 comme paramètres de défaut. Les figures sont dessinées avec le programme PLATON / PLUTON.¹⁷⁸ Toutes les mesures et les calculs effectués ont été réalisés par le service de radiocristallographie dirigé par Madame le professeur H. Stoeckli-Evans.

5.2.9 Voltamétrie cyclique

Les mesures sont effectuées par le VA-Scanner E612 (Metrohm) avec le Polarecord E506 (Metrohm). Les cycles sont imprimés sur le 7040A X-Y de Hewlett Packard. Pour ces mesures, nous utilisons un système à trois électrodes dont une électrode de platine à disque tournant comme électrode de travail, une électrode de référence Ag / AgCl et une électrode à feuille de platine pour électrode auxiliaire. Le solvant est l'acétonitrile et l'électrolyte support le NBu_4PF_6 (0.1 M). Dans les conditions de mesure, l'oxydation du ferrocène (un électron) apparaît à +0.52 V.

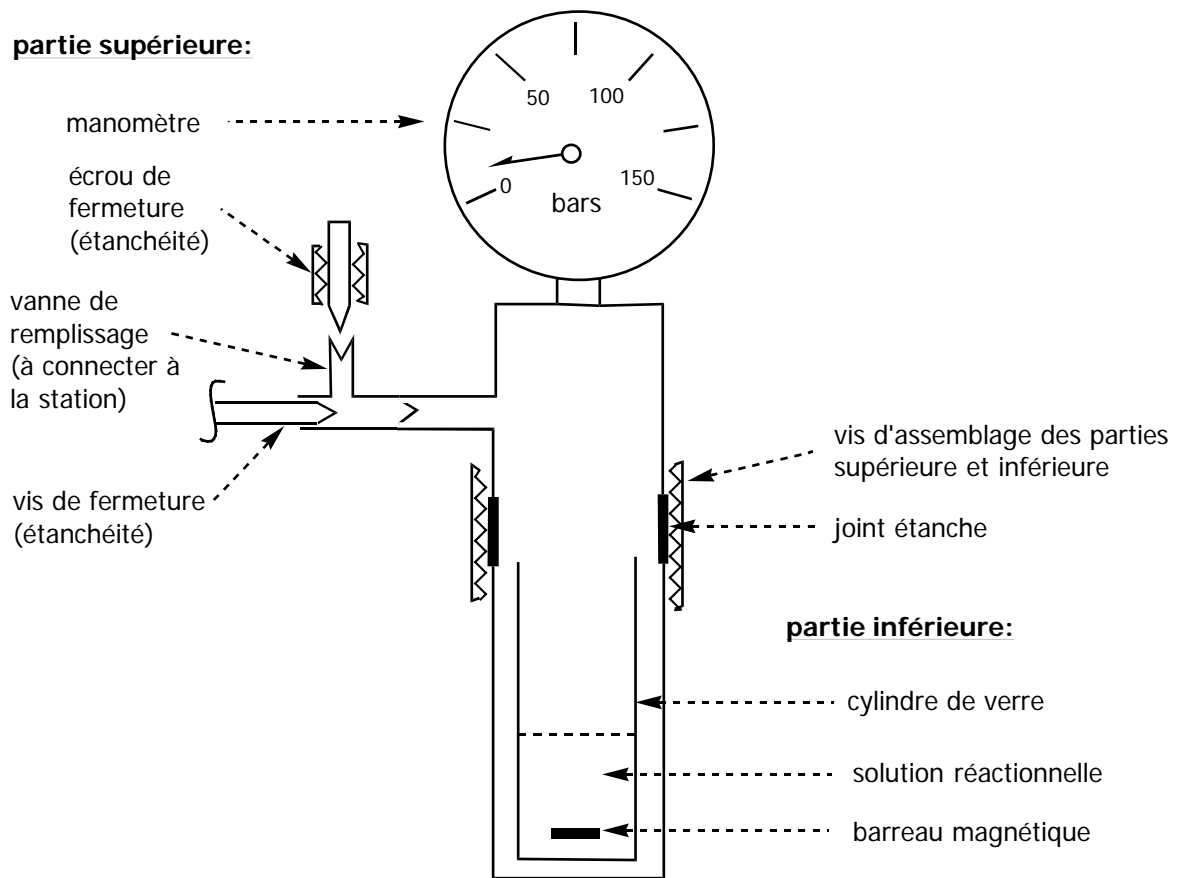
5.3 Expériences de catalyse

5.3.1 Appareillage

Les expériences concernant l'oxydation du méthane sont effectuées dans un autoclave en acier représenté sur le schéma 18. Il est muni d'un cylindre en verre ($V_{\text{total}} = 100$ ml) dans lequel se trouve le solvant, le catalyseur, le cocatalyseur, le peroxyde d'hydrogène (30% dans l'eau) et les produits de la réaction d'oxydation ($V_{\text{solution}} = 30$ ml). Les pressions sont de 10 bars pour l'air et 75 bars pour le méthane, et une agitation constante est nécessaire afin d'augmenter l'homogénéité.

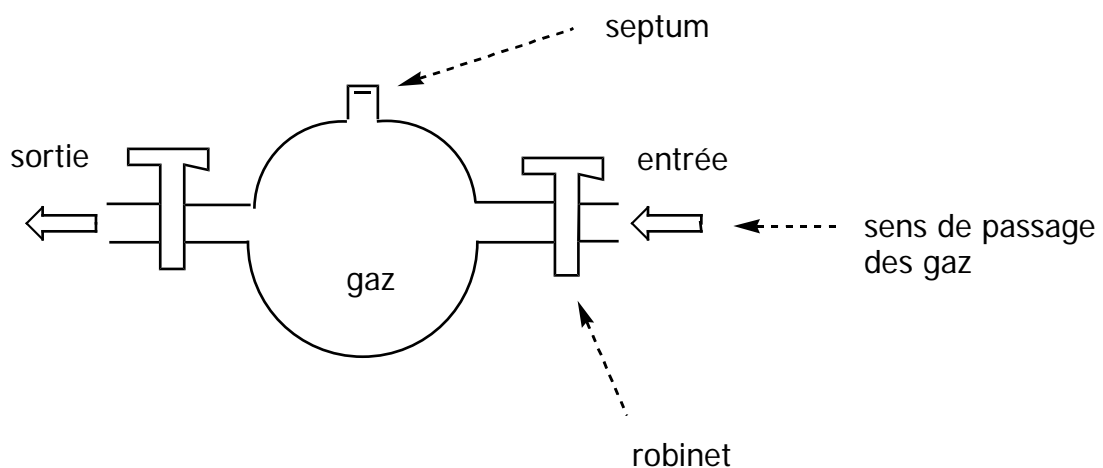
Attention : le mélange de l'air ou de l'oxygène moléculaire et de l'eau oxygénée avec des composés organiques peut être explosif à des températures et des pressions élevées !

Schéma 18 : Schéma simplifié d'un autoclave



Les gaz à analyser sont stockés dans une « souris » avant injection dans le chromatographe (Schéma 19).

Schéma 19 : Schéma d'une « souris » pour le stockage des gaz

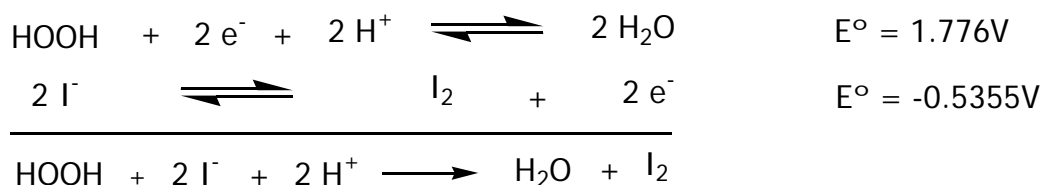


L'oxydation du cyclohexane est réalisée dans un réacteur en verre de volume 20 ml, thermostaté et surmonté d'un réfrigérant. Les différents intervenants de cette réaction sont mis en solution dans l'acétonitrile, et la réaction est placée sous vive agitation. Des prélèvements de solution sont faits ($V < 0.5$ ml) dans des piluliers dans lesquels on ajoute PPh_3 à saturation.

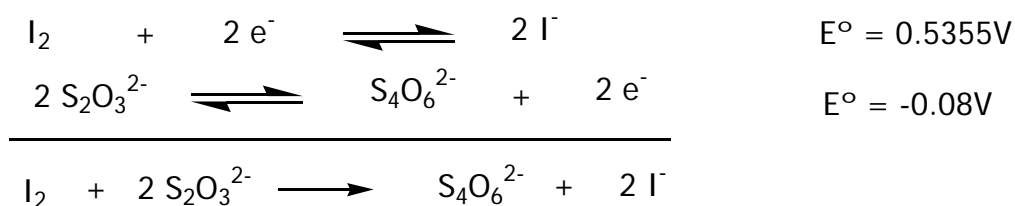
5.3.2 Détermination quantitative des produits de réaction

5.3.2.1 Hydroperoxyde de méthyl

La quantité d'hydroperoxyde de méthyl est déterminée par analyse GC, par l'intermédiaire du méthanol obtenu après réduction du peroxyde par NaBH_4 . Nous avons aussi pu déterminer la quantité totale de peroxydes en solution par titration iodométrique. Cette titration réside en la réduction quantitative du peroxyde par le KI qui se transforme en I_2 :



La couleur jaune observée en solution aqueuse est due à la formation du I_3^- formé à partir de I^- et I_2 . Ce dernier est ensuite titré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ selon la réaction d'oxydoréduction suivante :

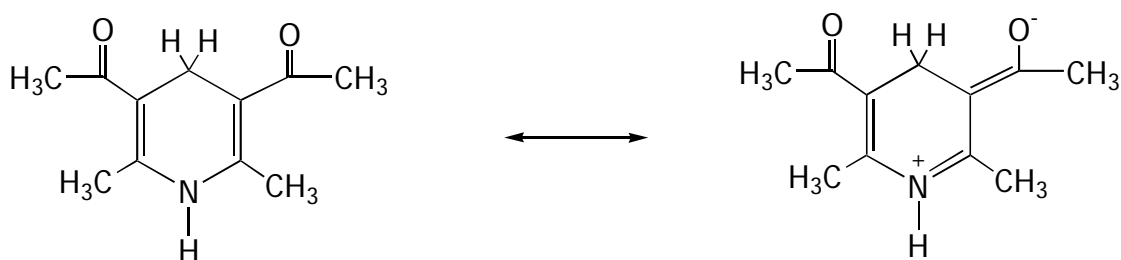


5.3.2.2 Méthanol

La détermination de la concentration est basée sur la courbe de calibration établie au préalable grâce à plusieurs solutions de concentrations différentes de méthanol dans l'acétonitrile.

5.3.2.3 Formaldéhyde

Le formaldéhyde est analysé par spectrophotométrie d'après la réaction de Hantzsch. Le réactif de Nash¹⁷⁹ est ajouté à la solution réactionnelle, et gardé à $T = 37^{\circ}\text{C}$ pendant 40 min (ou $T = 52^{\circ}\text{C}$ pendant 5 min). La solution de Nash contient pour 100 ml, 30.85 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 0.62 ml d'acide acétique glacial, 0.42 ml d'acétyl acétone et le reste d'eau. On ajoute à 1 ml de solution réactionnelle, 1 ml de réactif de Nash puis 1 ml d'eau désionisée afin de faciliter la dissolution. Le 3,5-diacétyl-2,6-diméthyl-1,4-dihydropyridine formé, dont les formes mésomères sont données ci-dessous, est un chromophore et peut donc être analysé par spectrophotométrie.



La loi de Beer-Lambert qui régie l'analyse spectrophotométrique est donnée par l'équation suivante :

$$A = \varepsilon l c,$$

A étant l'absorbance, ε le coefficient d'absorbance molaire caractéristique de la molécule, l l'épaisseur de la cuve en cm, c la concentration en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Sachant que le 3,5-diacétyl-2,6-diméthyl-1,4-dihydropyridine donne une bande à 412 nm avec $\varepsilon =$

8000, et en tenant compte de la dilution effectuée lors de l'ajout du réactif, on peut calculer la concentration de formaldéhyde par :

$$c = 3 \times A / 8000, \text{ en mol}\cdot\text{l}^{-1}.$$

5.3.2.4 Acide formique

L'acide formique est déterminé par titration alcalimétrique avec NaOH pour titrant.

5.3.2.5 Monoxyde et dioxyde de carbone

Les quantités de gaz dégagées sont déterminées par analyse GC en utilisant une « souris » pour stocker les gaz à pression atmosphérique (voir schéma 18).

5.3.3 Calculs effectués

5.3.3.1 Concentration des gaz

Chaque pic sur le chromatogramme étant normalisé d'après la loi :

$$\% I = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum A_n \cdot f_n}$$

nous pouvons écrire la formule

$$c_i = f_i \cdot A_i,$$

où c est la concentration du produit i , A l'aire du pic correspondant et f le facteur de réponse (ou de correction) du détecteur. En considérant qu'une mole de gaz représente 22.4 l, lorsqu'on injecte 50 μl de CO_2 pur, on peut obtenir le coefficient de réponse du détecteur : $f = \text{molarité à pression atmosphérique} / \text{aire de référence} = (1 / 22.4) / 2.38 \cdot 10^4 = 1.9 \cdot 10^{-6}$ par exemple.

L'estimation de la concentration selon le volume de gaz injecté sera donc :

$$c_i = (V_{\text{injecté}} / 50 \cdot 10^{-6}) \times 1.9 \cdot 10^{-6} \times A_i$$

$$\text{D'où } c_i = 0.038 \times V_{\text{injecté}} \times A_i$$

Etant donné que la correction du détecteur peut varier d'un jour à l'autre et après chaque enclenchement de l'instrument, la constante f est recalculée chaque jour par la formule donnée plus haut.

5.3.3.2 Produits dérivés de l'oxydation du cyclohexane

Le nitrométhane est utilisé comme référence interne. Une solution de CH_3NO_2 de concentration environ 0.25 M est donc préparée, et un volume de 1 ml de cette solution est introduit dans la solution de référence ainsi que dans chaque solution expérimentale. Le volume total étant de 10 ml, la concentration de CH_3NO_2 est toujours de $2.52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ lors de toute injection dans la GC, y compris pour la solution de calibration. Cette solution contient également cyclohexanone et cyclohexanol pesés (environ 6 gouttes) afin de connaître exactement leur concentration ($[\text{cyclohexanone}] = 3.62 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[\text{cyclohexanol}] = 3.56 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Chaque pic du chromatogramme obtenu après injection étant normalisé selon la loi explicitée lors de l'étude de l'oxydation du méthane, on peut écrire :

$$\frac{A_r \cdot f_r}{C_r} = \frac{A_i \cdot f_i}{C_i}$$

$$\text{soit } \frac{f_r}{f_i} \times \frac{1}{C_r} = \frac{A_i}{A_r} \times \frac{1}{C_i}$$

On pose donc :

$$K = \frac{f_r}{f_i} \times \frac{1}{C_r}$$

Etant donné que la correction du détecteur peut varier d'un jour à l'autre, la solution de calibration est injectée après chaque allumage de l'instrument. Les

constantes concernant chaque produit sont donc recalculées chaque jour par les formules :

$$K_{\text{cyclohexanone}} = \frac{A_{\text{cyclohexanone}}}{A_{\text{nitrométhane}}} \times \frac{1}{C_{\text{cyclohexanone}}}$$

$$K_{\text{cyclohexanol}} = \frac{A_{\text{cyclohexanol}}}{A_{\text{nitrométhane}}} \times \frac{1}{C_{\text{cyclohexanol}}}$$

Dans l'exemple du chromatogramme donné dans le paragraphe 2.3, les valeurs du tableau 7 nous donnent :

$$K_{\text{cyclohexanone}} = \frac{9572}{1221} \times \frac{1}{0.036} = 231$$

$$K_{\text{cyclohexanol}} = \frac{9477}{1221} \times \frac{1}{0.032} = 252$$

La concentration de chaque produit dans l'échantillon est ensuite donnée par les formules :

$$C_{\text{cyclohexanone}} = \frac{A_{\text{cyclohexanone}}}{A_{\text{nitrométhane}}} \times \frac{1}{231}$$

$$C_{\text{cyclohexanol}} = \frac{A_{\text{cyclohexanol}}}{A_{\text{nitrométhane}}} \times \frac{1}{252}$$

Le TON, abréviation de l'anglais Turn Over Number, représente le nombre de cycles que le catalyseur peut effectuer. Il se calcule en faisant la somme des produits de réaction et en le comparant à la quantité de catalyseur utilisée, soit ici :

$$\text{TON} = \Sigma (n \text{ produits}) / (n \text{ VO}_3^-),$$

n étant le nombre de moles de chaque produit.

5.4 Synthèse des complexes

5.4.1 Modes opératoires

5.4.1.1 [NBu₄][VO₂(pca)₂]

NBu₄VO₃ (681 mg, 2 mmol) est dissout dans 20 ml de CH₃CN. Après dissolution complète, l'acide pyrazine-2-carboxylique (492 mg, 4 mmol) est ajouté, et la solution est laissée à reflux sous agitation pendant 5 heures. Après filtration de la solution verte, l'évaporation du solvant donne une poudre vert-jaune. Cette poudre est dissoute dans une quantité minimale de CH₂Cl₂, et l'adjonction du même volume de cyclohexane conduit après plusieurs jours à la formation de cristaux jaunes pâles de C₂₆H₄₂N₅O₆V. Rendement 61%.

Analyse élémentaire : Valeurs trouvées : C 54.64, H 7.32, N 12.33% ; Valeurs calculées : C 54.63, H 7.41, N 12.25 %.

IR(cm⁻¹): 862s, 873s, 1668vs.

RMN ¹H (δ, ppm, acétone-d₆): 0.9406 (12 H, t, J = 7.5, CH₃), 1.4227 (8 H, m, J = 7.3, CH₂), 1.8298 (8 H, m, J = 7.5, CH₂), 3.4976 (8H, m, J = 8.1, CH₂) NBu₄⁺; 8.521 (2 H, dd, J(H5-H3) = 1.46 et J(H5-H6) = 2.64, H5), 8.8547 (2 H, d, J(H6-H5) = 2.68, H6), 9.1828 (2 H, d, J(H3-H5) = 1.48, H3) ligand pca.

RMN ⁵¹V (δ, ppm, acétone-d₆): -525.

Masse (Electrospray, négative): m/z 329.

Cyclovoltamétrie (CH₃CN, c = 2.6·10⁻² mol·l⁻¹) : E_{1/2} = -1.11 V, E_{pc} = -1.22 V / I_{pc} = 1.80 μA et E_{pa} = -0.99 V / I_{pa} = 0.30 μA; E_{1/2} = -1.30 V, E_{pc} = -1.36 V, I_{pc} = 0.28 μA et E_{pa} = -1.24 V / I_{pa} = 0.20 μA; E_{1/2} = -1.43 V, E_{pc} = -1.48 V / I_{pc} = 0.48 μA et E_{pa} = -1.38 V / I_{pa} = 0.20 μA.

5.4.1.2 [NBu₄][VO₂(ana)₂]

NBu₄VO₃ (681 mg, 2 mmol) est dissout dans 20 ml de CH₃CN. Après dissolution complète, l'acide anthranilique (547 mg, 4 mmol) est ajouté, et la solution est laissée à reflux sous agitation pendant 5 heures. Après filtration, l'évaporation du solvant donne une poudre violette. Cette poudre est dissoute dans une quantité minimale de CH₂Cl₂, et l'adjonction du même volume de cyclohexane conduit après plusieurs jours à la formation de cristaux violets clairs de C₃₀H₄₈N₃O₆V. Rendement 78%.

Analyse élémentaire : Valeurs trouvées : C 60.17, H 8.06, N 7.08% ; Valeurs calculées : C 60.29, H 8.09, N 7.03%.

IR(cm⁻¹): 825s, 875s, 1623vs.

RMN ¹H (δ, ppm, acétone-d₆): 0.9410 (12 H, t, *J* = 7, CH₃), 1.4045 (8 H, m, *J* = 6.6, CH₂), 1.774 (8 H, m, CH₂), 3.421 (8H, m, CH₂) NBu₄⁺; 6.507 (2 H, ddd, *J*(H4-H3) = 8, *J*(H4-H5) = 6.8 et *J*(H4-H6) = 1, H4), 6.7065 (2 H, dd, *J*(H3-H4) = 8 et *J*(H3-H5) = 0.6, H3), 7.154 (2 H, ddd, *J*(H5-H6) = 8.4, *J*(H5-H4) = 7 et *J*(H5-H3) = 1.8, H5), 7.867 (2 H, dd, *J*(H6-H5) = 7.2 et *J*(H6-H4) = 1, H6) ligand ana.

RMN ⁵¹V (δ, ppm, acétone-d₆): -503.

Masse (Electrospray, négative): m/z 354.7.

5.4.1.3 [NBu₄]₂[VO(mal)₂]

NBu₄VO₃ (868 mg, 2.54 mmol) est dissout dans 20 ml de CH₃CN. Après dissolution complète, l'acide malonique (534.8 mg, 5.14 mmol) est ajouté, et la solution est laissée à reflux sous agitation pendant 5 heures. Après filtration, l'évaporation du solvant donne une poudre verte. Cette poudre est dissoute dans une quantité minimale d'acétone, et purifiée par adjonction de diéthyléther afin de précipiter le [NBu₄]₄[V₁₀O₂₆]. Après filtration, la solution est laissée pendant plusieurs jours à 4°C, conduisant à la formation de cristaux bleus clairs de C₃₈H₇₆N₂O₉V. Rendement 21%.

Analyse élémentaire : Valeurs trouvées : C 60.41, H 9.95, N 3.64% ; Valeurs calculées : C 60.38, H 10.13, N 3.71%.

RPE (solution dans CH_2Cl_2 , $T = 25^\circ\text{C}$, cm^{-1}) : $g = 1.965$ et $A = 0.00965$.

IR (cm^{-1}) : 1637vs, 972vs

5.4.1.4 **[NBu₄]₄[V₁₀O₂₆]**

NBu₄VO₃ (868 mg, 2.54 mmol) est dissout dans 20 ml de CH₃CN. Après dissolution complète, l'acide malonique (534.8 mg, 5.14 mmol) est ajouté, et la solution est laissée à reflux sous agitation pendant 5 heures. Après filtration, l'évaporation du solvant donne une poudre verte. Cette poudre est dissoute dans une quantité minimale d'acétone, et le produit est précipité par adjonction de diéther. Après filtration, la poudre verte obtenue est lavée à l'eau, puis séchée sous vide. La poudre est par la suite redissoute dans l'acétone à saturation, puis l'addition de diéther permet d'obtenir des cristaux verts très foncés de C₆₄H₁₄₄N₄O₂₆V₁₀ · (CH₃)₂CO. Rendement 71% par rapport au vanadium.

Analyse élémentaire : Valeurs trouvées : C 41.18, H 7.72, N 3.11% ; Valeurs calculées : C 41.20, H 7.74, N 2.87%.

RPE (poudre, à $T = 25^\circ\text{C}$, cm^{-1}) : $g_x = g_y = 1.975$, $g_z = 1.942$; $A_x = A_y = 0.00615$, $A_z = 0.017$.

IR (cm^{-1}) : 868vs, 998vs

5.4.1.5 **[NBu₄]₂[VO₂(pca)₂][VO(O₂)(pca)₂] (sel double).**

Le sel [NBu₄][VO₂(pca)₂] (500 mg, 0.875 mmol) est dissout dans 5 ml de CH₃CN et, après dissolution complète, H₂O₂ 30% (90 µl, 0.88 mmol) est ajouté. La solution est agitée à 0°C pendant quatre heures. Après filtration de la solution rouge obtenue, l'évaporation du solvant donne une poudre rouge dissoute par la suite dans une quantité minimale d'acétone. L'addition du même volume de diéther

conduit, après plusieurs jours passés à température ambiante, à la cristallisation de cristaux rouges clairs. Rendement 56%.

Cyclovoltamétrie (CH_3CN , $c = 1.74 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) : $E_{1/2} = -0.61 \text{ V}$, $E_{pc} = -0.67 \text{ V}$, $I_{pc} = 0.05 \mu\text{A}$ et $E_{pa} = -0.55 \text{ V}$, $I_{pa} = 0.044 \mu\text{A}$, quasi-réversible [$\text{V}^{+5} / \text{V}^{+4}$]; $E_{1/2} = 1.15 \text{ V}$ ($I_{pa} = 0.33 \mu\text{A}$), oxydation non réversible [ligand peroxy / O_2 moléculaire].

5.4.1.6 $[\text{NH}_4][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]$

NH_4VO_3 (100 mg, 0.855 mmol) sont dissouts dans 20 ml de H_2O et l'acide pyrazine-2-carboxylique (212 mg, 1.7 mmol) également dans 20 ml de H_2O . Les deux solutions sont mélangées, et H_2O_2 30% (87 μl , 0.9 mmol) est ajouté. La solution résultante est agitée à température ambiante pendant une heure. Le solvant est évaporé dans des conditions douces à température ambiante jusqu'à environ 2/3 de son volume. Le même volume d'éthanol est alors ajouté, conduisant après plusieurs jours à -18°C à la formation de cristaux rouges clairs de $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{O}_7\text{V}$. Rendement 64%.

Analyse élémentaire : Valeurs trouvées : C 33.14, H 2.71, N 19.03, O 30.96%. Valeurs calculées : C 33.07, H 2.78, N 19.28, O 30.84%.

IR(cm^{-1}): 533s, 553s, 939s, 1668vs.

RMN ^1H (δ , ppm, CD_3OD): 9.2275 (1 H, d, $J = 3$), 9.3815 (2 H, d, $J = 3$), 9.410 (1 H, d, $J = 1.2$), 9.4925 (1 H, d, $J = 1$), 9.922 (1 H, m) ligand pca.

RMN ^{51}V (δ , ppm, D_2O): -600.

Masse (Electrospray, négative): m/z 344.9.

5.4.2 Données structurales supplémentaires

Tableau 26 : Données cristallographiques des complexes [VO₂(pca)₂]⁻ et [VO₂(ana)₂]⁻

Sel analysé	[NBu ₄][VO ₂ (pca) ₂]	[NBu ₄][VO ₂ (ana) ₂]
Formule	C ₂₆ H ₄₂ N ₅ O ₆ V	C ₃₀ H ₄₈ N ₃ O ₆ V
Poids moléculaire / g·mol ⁻¹	571.59	597.65
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique
Groupe spacial	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	13.6607 (8)	11.1906 (8)
<i>b</i> / Å	17.9727 (16)	18.1294 (16)
<i>c</i> / Å	23.6191 (16)	16.5682 (10)
<i>β</i> / ° (<i>α</i> = <i>γ</i> = 90°)	90	105.831 (7)
<i>V</i> / Å ³	5799.0 (7)	3233.8 (4)
<i>Z</i>	8	4
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.389	0.350
Réflexions mesurées	32314	24916
Réflexions indépendantes	5613	6031
Réflexions observées	3493	4359
<i>R</i> _{int}	0.0590	0.0435
<i>R</i> 1 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] / <i>R</i> 1 (all data) ^a	0.0333 / 0.0641	0.0383 / 0.0577
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] / <i>wR</i> 2 (all data) ^b	0.0682 / 0.0736	0.0972 / 0.1028

^a $R1 = \sum [|F_0| - |F_c|] / \sum |F_0|$; ^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$; ^c $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = nombre de réflexions, p = nombre de paramètres).

Tableau 27 : Données cristallographiques du complexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$

Sel analysé	$[\text{NBu}_4][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]$	$[\text{NH}_4][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]$
Formule	$\text{C}_{26} \text{H}_{42} \text{N}_5 \text{O}_{6.5} \text{V}$	$\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{N}_5 \text{O}_7 \text{V} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Poids moléculaire / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	579.59	399.20
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique
Groupe spacial	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	13.7670 (13)	12.1752 (7)
<i>b</i> / Å	18.1824 (13)	9.2884 (5)
<i>c</i> / Å	23.541 (2)	14.3963 (9)
β / ° ($\alpha = \gamma = 90^\circ$)	90	111.386 (6)
<i>V</i> / Å ³	5892.8 (9)	1515.95 (15)
<i>Z</i>	8	4
μ / mm^{-1}	0.385	0.716
Réflexions mesurées	35160	11496
Réflexions indépendantes	5377	2918
Réflexions observées	3765	2410
<i>R</i> _{int}	0.1475	0.0318
<i>R</i> 1 [$I > 2\sigma(I)$] / <i>R</i> 1 (all data) ^a	0.0959 / 0.1207	0.0260 / 0.0339
<i>wR</i> 2 [$I > 2\sigma(I)$] / <i>wR</i> 2 (all data) ^b	0.2630 / 0.2783	0.0706 / 0.0731

^a $R1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum |F_o|$; ^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$; ^c $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = nombre de réflexions, p = nombre de paramètres).

Tableau 28 : Données cristallographiques des complexes [VO(mal)₂]²⁻ et [V₁₀O₂₆]⁴⁻

Sel analysé	[NBu ₄] ₂ [VO(mal) ₂]	[NBu ₄] ₄ [V ₁₀ O ₂₆] · 1.5 (CH ₃) ₂ CO
Formule	C ₃₈ H ₇₆ N ₂ O ₉ V	C _{68.5} H ₁₅₃ N ₄ O _{27.5} V ₁₀
Poids moléculaire / g·mol ⁻¹	755.95	1982.35
Système cristallin	triclinique	orthorhombique
Groupe spacial	<i>P</i> - 1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> / Å	9.6847 (9)	17.0833 (8)
<i>b</i> / Å	13.3123 (13)	17.0624 (8)
<i>c</i> / Å	17.1221 (15)	33.549 (2)
<i>α</i> / °	92.613 (11)	90
<i>β</i> / °	90.303 (11)	90
<i>γ</i> / °	95.348 (11)	90
<i>V</i> / Å ³	2195.5 (4)	9779.0 (9)
<i>Z</i>	2	4
<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.275	0.976
Réflexions mesurées	17277	66456
Réflexions indépendantes	7920	18845
Réflexions observées	3112	11869
<i>R</i> _{int}	0.1266	0.0714
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>R</i> 1 (all data) ^a	0.0675 / 0.1452	0.0373 / 0.0773
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>wR</i> 2 (all data) ^b	0.1591 / 0.1832	0.0680 / 0.0751

^a $R1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum |F_o|$; ^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$; ^c $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ (n = nombre de réflexions, p = nombre de paramètres).

Sixième chapitre

REFERENCES

1. L.L. Kuznetsov, A.A. Kontorovitch, V.G. Sibgatulin, *Catal. Today*, **42** (1998) 177.
2. V. Gornitz, I. Fung, *Potential Distribution of Methane Hydrates in the world's Oceans : « Global Biogeochemical Cycles »*, **8** (1994) 335.
3. A.A. Trofimuk, N.V. Cherskii, V.P. Tsaryov, *The Role of Continental Glaciation and Hydrate Formation on Petroleum Occurrence*, « *The Future Supply of Nature-made Petroleum and Gas* », ed. R.F. Meyer, Pergamon press, New York, 1977, p919-926 ; R.D. MacIver, *Long-term Energy Resources*, « *Gas Hydrates* », eds. R.F. Meyer et J.C. Olson, Pitman, Boston, 1981, p713-716 ; R.F. Meyer, *Long-term Energy Resources*, « *Speculations on Oil and Gas Resources in Small Fields and Unconventional Deposits* », eds. R.F. Meyer et J.C. Olson, Pitman, Boston, 1981, p49-72.
4. C.J. Bibler, J.S. Marshall, R.C. Pilcher, *Int. J. Coal Geol.*, **35** (1998) 283.
5. *Comprehensive Organic Synthesis*, « *Oxidations* », ed. B.M. Trost, I. Fleming, vol. ed. Steven V. Ley, FRS, Pergamon Press, Exeter, **7**, 1991, p1-83.
6. W.A. Bonner, A.J. Castro, *Essentials of Modern Organic Chemistry*, Reinhold Publication Corporation, USA, 1965.
7. R. Didier, *Chimie Descriptive*, Lavoisier, Paris, 1985.
8. A. Streitwieser, C.H. Heathcock et E.M. Kosover, *Introduction to Organic Chemistry*, Macmillan, New York, 1992.
9. *Catalysis by Metal Complexes*, « *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis* », ed. A. Mortreux et F. Petit, D. Reidel, Dordrecht, Hollande, 1988, p257-272.
10. L.I. Simandi, *Catalysis by Metal Complexes*, « *Activation of Dioxygen by Metal Complexes* », ed. R. Ugo et B.R. James, Kluwer, Dordrecht, Hollande, **13**, 1992, p 74-108.
11. G.B. Shul'pin, *Organic Reaction Catalyzed by Metal Complexes*, Nauka, Moscow, 1988.
12. *Activation and Functionalization of Alkanes*, ed. C.L. Hill, Wiley-Interscience, New York, 1989.
13. *Catalytic Selective Oxidation*, ed. S.T. Oyama et J.W. Hightower, American Chemical Society, Washington, 1993.

-
- ¹⁷⁵ D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, « Purification of Laboratory Chemicals », Pergamon Press, Oxford, 1988.
- ¹⁷⁶ G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 467.
- ¹⁷⁷ G.M. Sheldrick, SHELXL-97, a Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- ¹⁷⁸ A.L. Spek, *Acta Crystallogr.*, **A46** (1990) C34.
- ¹⁷⁹ T. Nash, *Biochem. J.*, **55** (1953) 416.

14. R.S. Drago, *Coord. Chem. Rev.*, **117** (1992) 185.
15. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Russ. Chem. Rev.*, **56** (1987) 442 et **59** (1990) 853.
16. C.A. Tolman, J.D. Druliner, M.J. Nappa et H.Herrow, cf dans référence 6, p303.
17. E.F. Dougherty, C.C. Hobbs, *US Pat.* 3 933 930, 1976 (*Chem. Abstr.*, **84**, 1976, 104978a ; **85**, 1976, 159 415n).
18. S.C. Arnold, *Hydrocarbon Process.*, **64**, 1985, 123.
19. *Handbook of Chemistry and Physics, special student edition*, ed. D.R. Lide, The Chemical Rubber Co, 1991-1992, p4-32.
20. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
21. (a) E.M. Armstrong, R.L. Beddoes, L.J. Calviou, J.M. Charnock, D. Collison, N. Ertok, J.H. Naismith et C.D. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 807.
(b) E. Bayer, E. Koch et G. Anderegg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 545.
22. D.E. Fenton, *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1995.
23. V. Conte, F. Di Furia et G. Modena, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 1665.
24. M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia et G. Modena, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 4368.
25. M. Bianchi, M. Bonchio, V. Conte, F. Coppa, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro et S. Standen, *J. Mol. Catal.*, **83** (1993) 107.
26. I.I. Moiseev, A.E. Gekhman et D.I. Shishkin, *New J. Chem.*, **13** (1989) 683.
27. P.R.H.P. Rao et A.V. Ramaswamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1245.
28. M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro, T. Carofiglio, F. Magno et P. Pastore, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 5797.
29. M. S. Rigutto et H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, **81** (1993) 77.
30. R. Neumann, M. Chava et M. Levin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1685.

31. M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena et S. Moro, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 6262.
32. N.A. Milas, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937) 2342.
33. *Catalytic Oxidation with H₂O₂ as oxydant*, ed. G. Strukul, Kluwer, Dordrecht, 1992.
34. A. Sobkowiale, M.-C. Tump and D.T. Sawyer, *Prog. Inorg. Chem.*, **40** (1992) 291.
35. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, ed. D.H.R. Barton, A.E. Martell and D.T. Sawyer, Plenum, New York, 1993, et références internes.
36. E. P. Talsi, V. D. Chinakov, V. P. Babeuko et K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.*, **81** (1993) 235.
37. H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer and R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 3101.
38. D. Attanasio, L. Suber and G. B. Shul'pin, *Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci.*, **41** (1992) 1502.
39. M. Bhattacharjee, S.K. Chettri, M. K. Chaudhuri, N. S. Islam and S. R. Barman, *J. Mol. Catal.*, **78** (1993) 143.
40. E.P. Talsi, K. V. Shalyaev, *J. Mol. Catal.*, **92** (1994) 245.
41. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 2879.
42. N.F. Gol'dshleger, M.B. Tyabin, A.E. Shilov, A.A. Shteinman, *Zh. Fiz. Khimi.*, **43** (1969) 2174.
43. L.A. Kushch, V.V. Lavrushko, Yu.S. Misharin, A.P. Moravskiy, A.E. Shilov, *Nouv. J. Chim.*, **7** (1983) 729.
44. A.S. Goldstein, R.S. Drago, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 21.
45. L.-C. Kao, A.C. Hutson, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 700.
46. M. Lin, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 7307.
47. M. Lin, A. Sen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 892.
48. A. Sen, M. Lin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 508.
49. A. Sen, M. Lin, L.-C. Kao, A.C. Hutson, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 6385.
50. R.A. Periana, D.J. taube, E.R. Evitt, D.G. Löffler, P.R. Wentrcek, G. Voss, T. Masuda, *Science*, **256** (1993) 340.

51. A. Sen, M.A. Benvenuto, M. Lin, A.C. Hutson, N. Basicckes, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 998.
52. K. Nakata, Y. Yamaoka, T. Miyata, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.*, **473** (1994) 329.
53. M. Lin, A. Sen, *Nature*, **368** (1994) 613.
54. M. Kurioka, K. Nakata, T. Jintoku, Y. Tanigushi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.* (1995) 244.
55. I. Yamanaka, K. Nakagaki, K. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1185.
56. I. Yamanaka, M. Soma, K. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 2235.
57. Y. Fujiwara, K. Takaki, Y. Taniguchi, *Synlett.*, (1996) 591.
58. M. Lin, T.E. Hogan, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 4574.
59. I. Yamanaka, K. Nakagaki, T. Akimoto, K. Otsuka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1996) 2511.
60. I. Yamanaka, T. Akimoto, K. Nakagaki, K. Otsuka, *J. Mol. Catal. A*, **110** (1996) 119.
61. Par exemple : G.B. Shul'pin, *Organic Reactions Catalyzed by Metal Complexes*, Nauka, Moscow, 1988.
62. *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes*, eds. S. Patai et Z. Rappoport, Wiley, New York, 1992.
63. G.A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1995.
64. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Hydrocarbons*, Nauka, Moscow, 1995.
65. R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 987.
66. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
67. H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, **65** (1894) 899.
68. F. Haber, J.J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **147** (1934) 332.
69. J.H. Merz, W.A. Waters, *Discuss. Faraday Soc.*, **2** (1947) 179 ; *J. Chem. Soc.*, **S15** (1949) 2427.
70. C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 125.

71. J.L. Garnett, R.J. Hodges, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4546 ; R.J. Hodges, J.L. Garnett, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 1673.
72. N.F. Gol'dshleger, V.V. Es'kova, A.E. Shilov, A.A. Shteinman, *Zh. Fiz. Khim.*, **46** (1972) 1353.
73. E.S. Rudakov, V.V. Zamashchikov, N.P. Belyayeva, R.I. Rudakova, *Zh. Fiz. Khim.*, **47** (1973) 2732
74. V.P. Tret'akov, L.N. Arzamaskova, Yu.I. Ermakov, *Kinet. Katal.*, **15** (1974) 538.
75. T.A. Cooper, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **B** (1967) 687 ; J. Hanotier, P. Camerman, M. Hanotier-Bridoux, P. De Radzitsky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1972) 2247.
76. A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 352.
77. J.K. Hoyano, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3723.
78. T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 758.
79. P.J. Desrosiers, R.S. Shinomoto, T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 1346 ; P.J. Desrosiers, R.S. Shinomoto, T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 7964 ; M. Hackett, J.A. Ibers, P. Jernakoff, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 8094 ; S. Nemeš, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W.C. Kaska, *Organometallics*, **2** (1983) 1442.
80. P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 6491.
81. D.H.R. Barton, M.J. Gastiger, W.B. Motherwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 321.
82. D.H.R. Barton, J. Boivin, N. Ozbalik, K.M. Schwartzentruber, *Tetrahedron Lett.*, **26** (1985) 447.
83. J.T. Groves, T.E. Nemo, R.C. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 1032.
84. a) Ed. R. Sato, T. Omura, *Cytochrome P-450*, Academic Press, New York, 1978. b) A.L. Feig, S.J. Lippard, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 759 ; C. Anthony, *The Biochemistry of Methylotrophs*, Academic Press, London, 1992 ; H. Dalton, *Adv. Appl. Microbiol.*, **26** (1980) 71 ; J.D. Lipscomb, *Annu. Rev. Microbiol.*, **48** (1994) 371. c) B. Wallar, J.D. Lipscomb, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 2626.

85. J. Chatt, J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 843 ; G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **3** (1970) 139 ; G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 113 ; G.W. Parshall, *Catalysis*, **1** (1977) 334 ; D. Baudry, M. Ephritikine, H. Felkin, R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 788.
86. *Introduction to Organic Chemistry*, A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower, ed. Paul F. Corey, Mac Millan, New York, 1992.
87. G.B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *Russ. Chem. Bull.*, **42** (1993) 55.
88. G.V. Nizova, G. Süss-Fink, G.B. Shul'pin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 397.
89. G. Süss-Fink, G.V. Nizova, S. Stanislas, G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **130** (1998) 163.
90. G.V. Nizova, G. Süss-Fink, G.B. Shul'pin, *Tetrahedron*, **53** (1997) 3603.
91. G. Süss-Fink, Hong Yan', G.V. Nizova, S. Stanislas, G.B. Shul'pin, *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*, (1997) 1897 ; *Russ. Chem. Bull.*, **46** (1997) 1801.
92. A. Bayer, V. Villiger, *Ber.*, **62** (1929) 2458.
93. L.G. Galimova, S.J. Maslennikov, A.J. Nikolaev, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, **29** (1980) 1432.
94. G.B. Shul'pin, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1995) 1459.
95. G. Süss-Fink, S. Stanislas, G.B. Shul'pin, G.V. Nizova, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, C. Bobillier, S. Claude, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 3169 ; G. Süss-Fink, S. Stanislas, G.B. Shul'pin, G.V. Nizova, *Appl. Organomet. Chem.*, in press.
96. K. Bernauer, F. Gretillat, *Helv. Chim. Acta.*, **72** (1989) 477.
97. G. Süss-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, H. Henry, G. Laurency, R. Roulet, *Polyhedron*, **17** (1998) 2817.
98. Le complexe a été fourni lors d'une collaboration avec R. Guillard, la publication se rapportant à VO(tpp) est en cours d'impression. Pour les porphyrines de vanadyle, on peut se référer à : A. Zrineh, K. Bahja, M. Ferhat, J.M. Barbe, R. Guillard, *Analysis*, **23** (1995) 213 ; pour les complexes du type tétraphénylporphyrine de cobalt(II), se référer à : G. Ozer, N. Saracoglu, M. Balci, *Heterocycles*, **53** (2000) 761.

99. G.B. Shul'pin, M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, *Tetrahedron*, **52** (1996) 13051.
100. G.B. Shul'pin, G. Süss-Fink, J.R. Lindsay Smith, *Tetrahedron*, **55** (1999) 5345.
101. R.J.H. Clark, « *Vanadium Chemistry* », *Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, **20** (1975) 510.
102. W. Rostocker, *The Metallurgy of Vanadium*, Wiley, New York, 1958.
103. J. Stringer, *J. Less-Common Metals*, **8** (1965) 1.
104. D.L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Academic Press, Londres et New York, (1972) 181.
105. D.C. Crans, *Comments Inorg. Chem.*, **16** (1994) 1.
106. D. Reder, *Coord. Chem. Rev.*, **182** (1999) 297.
107. M.T. Pope, B.W. Dale, *Quart. Rev.*, **22** (1965) 527.
108. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (1956) 201 ; *Acta Chem. Scand.*, **10** (1956) 957.
109. N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, **13** (1959) 1971.
110. O.W. Howarth, R.E. Richards, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 864.
111. F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, **21** (1967) 1968.
112. N.D. Chasteen, *Vanadium in Biological Systems: Physiology and Biochemistry*, ed. N.D. Chasteen, Kluwer, Boston, (1990) 225.
113. E. Heath, O.W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1105.
114. L. Petterson, I. Andersson, B. Hedman, *Chem. Scrip.*, **25** (1985) 309.
115. M.Y. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York, 1983.
116. V.W. Day, W.G. Klemperer, A. Yagasaki, *Chem. Lett.*, (1990) 1267.
117. S.M. Fuchs, S. Mahjour, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **15** (1976) 374.
118. H.T. Evans Jr., *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 967.
119. A.G. Swallow, F.R. Ahmed, W.H. Barnes, *Acta Cryst.*, **21** (1996) 397.
120. O.W. Howarth, M. Jarrold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 503.
121. V.W. Day, W.G. Klemperer, D.J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 2991.

122. T.G. Chirayil, E.A. Boylan, M. Mamak, P.Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 33.
123. R. Stomberg, S. Olsen, I-B. Svensson, *Acta Chem. Scand.*, **A38** (1984) 653.
124. I-B. Svensson, R. Stomberg, *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971) 898.
125. N.J. Campbell, W.P. Griffith, A.C. Skapski, *Transition Met. Chem.*, **10** (1985) 353.
126. N.J. Campbell, A.C. Dengel, W.P. Griffith, *Polyhedron*, **8** (1989) 1379.
127. E.M. Page, S.A. Wass, *Coord. Chem. Revs.*, **164** (1997) 203.
128. C. Djordjevic, P.L. Wilkins, E. Sinn, R.J. Butcher, *Inorg. Chim. Acta*, **230** (1995) 241.
129. C. Djordjevic, M. Lee-Renslo, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta*, **233** (1995) 97.
130. A. Shaver, D.A. Hall, J.B. Ng, A.-M. Lebuis, R.C. Hynes, B.I. Posner, *Inorg. Chim. Acta*, **229** (1995) 253.
131. C.-S. Chung, *J. Chem. Educ.*, **61** (1984) 1062 ; R.T. Meyer, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 952.
132. J. Selbin, « Oxovanadium(IV) Complexes », *Coord. Chem. Revs.*, **1** (1966) 293.
133. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, « The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds », eds G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press, New York, 1982.
134. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. Bruce King, Wiley, Chichester, 1994.
135. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry : « Principles of Structure and Reactivity »*, Harper Collins College, 1993. Traduction française : A. Pousse, J. Fischer, *Chimie Inorganique*, 1996, p 522.
136. W.P. Griffith, T.D. Wickins, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 400.
137. *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, P.S. Pregosin, Elsevier, Amsterdam, 1991, p20.
138. V. Vergopoulos, W. Priesch, M. Fritzsche, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 1844.
139. R.T. Yamaki, E.B. Paniago, S. Carvalho, O.W. Howarth, W. Kam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 4817.

140. D.C. Crans, A.D. Keramidas, M. Mahroof-Tahir, O.P. Anderson, M.M. Miller, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 3599.
141. D.C. Crans, A.D. Keramidas, S.S. Amin, O.P. Anderson, S.M. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 2799.
142. V.S. Sergienko, V.K. Borzunov, A.B. Ilyukhin, *Russ. J. Coord. Chem.*, **21** (1995) 101.
143. W.R. Scheidt, R. Countryman, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971) 3878.
144. W.R. Scheidt, D.M. Collins, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971) 3873.
145. A. Giacomelli, C. Floriani, A.O. de Souza Duarte, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 3310.
146. W.R. Scheidt, Chun-Che Tsai, J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1971) 3867.
147. O.E. Piro, E.J. Baran, *J. Chem. Cryst.*, **27** (1997) 475.
148. A. Pajunen, S. Pajunen, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 2425.
149. R.D. Feltham, R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4587.
150. C. Heitner-Wirguin, J. Selbin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30** (1968) 3181.
151. S.M. Baxter, P.T. Wolczanski, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 3263.
152. A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirguin, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 429.
153. V. Conte, F. di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **104** (1995) 159.
154. V.K. Borzunov, V.S. Sergienko, M.A. Porai-Koshits, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 782.
155. V.S. Sergienko, M.A. Porai-Koshits, V.K. Borzunov, et A.B. Ilyukhin, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 767 ; *Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)*, **19** (1993) 714.
156. R.E. Drew, F.W.B. Einstein, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 829.
157. P. Schwendt, P. Svancarek, L. Kuchta, J. Marek, *Polyhedron*, **17** (1998) 2161.
158. J.M.C. Cutteridge, I. Zs.- Nagy, L. Mardt, R.A. Floyd, *Arch. Biochem. Biophys.*, **277** (1990) 422.
159. I. Yamazaki, L.H. Piette, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7588.
160. M. Kohno, M. Yamada, K. Mitsusa, Y. Mitsusa, T. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **64** (1991) 1447.
161. M.K. Eberhardt, G. Ramirez, E. Ayata, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 5922.

162. T. Ozawa, A. Hanaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 330.
163. X. Shi, N.S. Dalal, *Arch. Biochem. Biophys.*, **281** (1990) 90.
164. A. Butler, C.J. Carrano, *Coord. Chem. Rev.*, **109** (1991) 61.
165. X. Shi, N.S. Dalal, *Arch. Biochem. Biophys.*, **289** (1991) 355.
166. G.V. Nizova, G.B. Shul'pin, *Russ. Chem. Bull.*, **43** (1994) 1146.
167. G.A.J. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 3871.
168. U. Schuchardt, M.C. Guerreiro, G.B. Shul'pin, *Russ. Chem. Bull.*, **47** (1998) 247.
169. I.I. Moiseev, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **127** (1997) 1.
170. A.J. Simaan, F. Banse, P. Mialane, A. Boussac, Sun Un, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J.J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 993 ; A.J. Simaan, S. Döpner, F. Banse, S. Bourcier, G. Bouchoux, A. Boussac, P. Hildebrandt, J.J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 1627.
171. R.Y.N. Ho, G. Roelfes, R. Hermant, R. Hage, B.L. Feringa, L. Que Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1999) 2161.
172. G.B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *J. Catal.*, **142** (1993) 147.
173. V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **117** (1997) 139.
174. A. Butler, M.J. Clague, G.E. Meister, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 625.
175. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1988.
176. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 467.
177. G.M. Sheldrick, SHELXL-97, a Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
178. A.L. Spek, *Acta Crystallogr.*, **A46** (1990) C34.
179. T. Nash, *Biochem. J.*, **55** (1953) 416.

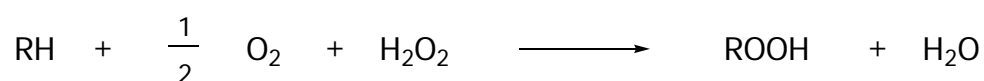
Septième chapitre

RESUME

Afin d'approfondir les nombreuses études déjà faites au niveau de la catalyse de l'oxydation des alcanes en présence du système $\text{VO}_3^- / \text{pcaH}$, entre autres par G.B. Shul'pin et G.V. Nizova, nous avons étudié le comportement de ce système aux niveaux catalytique et synthétique.

Dans le cadre de l'exploitation dudit système, nous avons étudié l'oxydation du méthane, du cyclohexane et de divers autres alcanes linéaires ou ramifiés, avec la combinaison $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$ utilisée comme oxydant.

Le méthane est oxydé dans l'acétonitrile pour former l'hydroperoxyde de méthyl, du monoxyde de carbone, du formaldéhyde, de l'acide formique et du dioxyde de carbone. Les deux premiers proviennent exclusivement de l'oxydation du substrat, alors que les trois derniers sont formés par l'oxydation du solvant. Aucune trace de méthanol n'est détectée avant addition de triphénylphosphine qui réduit CH_3OOH en CH_3OH . La température limite d'efficacité de la réaction est de 50°C dans la mesure où, au-dessus de cette température, l'acétonitrile est oxydé de façon prépondérante. Lorsque l'eau est utilisée comme solvant, l'oxydation parasite du solvant n'existe pas et, aux températures inférieures à 70°C , seul l'hydroperoxyde de méthyl est formé. Au-dessus de ce seuil, on trouve aussi le formaldéhyde et l'acide formique. Dans l'eau, l'oxydation du méthane est du 1^{er} ordre par rapport à l'eau oxygénée, et le rendement maximum est trouvé à $T = 50^\circ\text{C}$.



Par l'oxydation du cyclohexane, plus facile à manipuler, nous avons étudié l'influence du cocatalyseur. Cette étude révèle que pour être efficace, le cocatalyseur doit être aromatique, et le cycle doit avoir six membres dont au moins un atome d'azote, ainsi qu'une fonction acide carboxylique en position α de ce dernier. Son efficacité maximale apparaît lorsque le rapport catalyseur / cocatalyseur est de 1 pour 4. L'utilisation de pièges à radicaux montre que des radicaux tels que HO^\cdot , R^\cdot ,

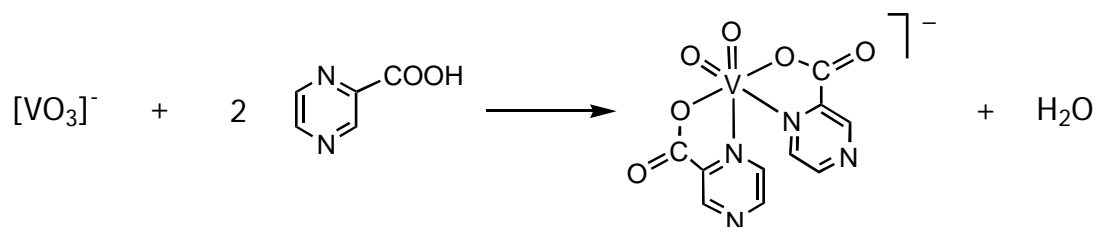
ROO· et HOO· sont formés, mais il n'est pas exclu que des complexes radicalaires se forment au cours du cycle catalytique.

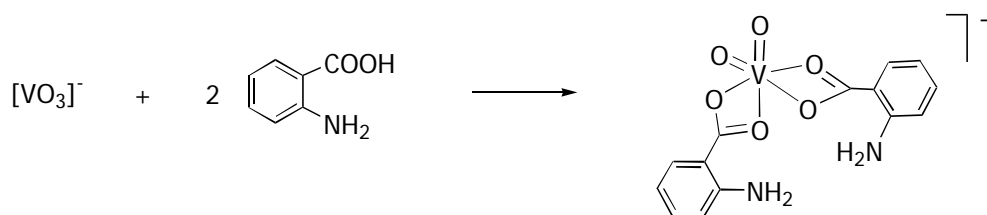
L'étude de la régiosélectivité se fait par l'oxydation d'alcane linéaires et ramifiés : l'oxydation du *n*-pentane et du *n*-heptane ne révèle pas de sélectivité particulière vis-à-vis de la position du carbone oxydé, si ce n'est que la position C1 (-CH₃) est moins favorable à l'oxydation que les autres positions (>CH₂) ; alors que l'oxydation des méthylbutane, 2-méthylpentane, 3-méthylpentane, et 3-méthylhexane révèle une préférence du système pour l'oxydation des carbones tertiaires.

La stéréosélectivité étudiée par l'oxydation de la décaline dans ces conformations *cis* et *trans*, suggère la formation d'un intermédiaire radicalaire R· favorisant l'oxydation en position *trans* par inversion de conformation.

Dans le cadre de l'investigation de la chimie de coordination du catalyseur, nous avons étudié la réaction du métavanadate avec plusieurs cocatalyseurs et, par la suite, avec l'eau oxygénée.

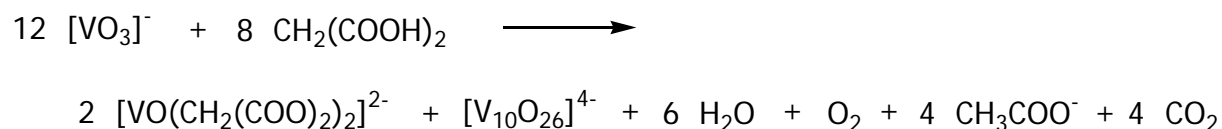
La réaction entre le métavanadate et l'acide pyrazine-2-carboxylique (pcaH) donne naissance au complexe dioxo(η²-*N,O*)dipyrazinato vanadate(V), alors que la coordination de l'acide anthranilique (anaH) se fait par les deux oxygènes du groupement carboxylique, formant le complexe dioxo(η²-*O,O*)dianthranilato vanadate(V) :



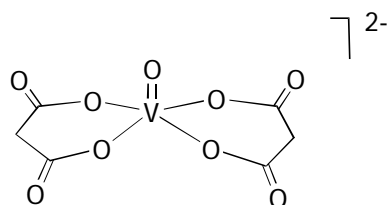


Ces deux complexes, dont les sels de tétrabutylammonium ont été isolés et caractérisés par radiocristallographie, présentent deux différences majeures: le mode de coordination (*N,O* pour le ligand *pca*, et *O,O* pour le ligand *ana*) et l'apparition de liaisons hydrogènes dans le complexe $[\text{VO}_2(\eta^2\text{-}O,O\text{-ana})_2]^-$. Etant données les différences ainsi observées au niveau de la formation des complexes, il est probable que la coordination des ligands soit responsable des différences de réactivité de ces molécules vis-à-vis de la catalyse de l'oxydation du cyclohexane.

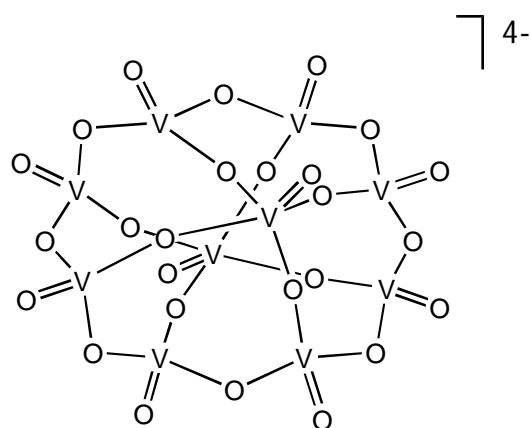
La réaction du métavanadate avec l'acide malonique (malH_2) est plus compliquée et donne les anions $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ et $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$.



L'acide acétique formé par l'excès d'acide malonique est analysé par GC, et les sels de tétrabutylammonium des complexes $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ et $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ ainsi obtenus sont analysés par radiocristallographie. Dans le complexe $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$, le vanadium est au degré d'oxydation +4, et les ligands malonato sont coordonnés par un oxygène de chaque groupement carboxylique. Le décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ quant à lui, a la forme d'une roue de bicyclette dont la jante est constituée de huit atomes de vanadium(V) et d'atomes d'oxygène, le moyeu de deux atomes de vanadium(IV), et les liaisons V(V)-O-V(IV) en constituant les rayons. La décarboxylation de l'acide malonique en acide acétique, du fait de la réduction du vanadium(V) en vanadium(IV), serait de type radicalaire.

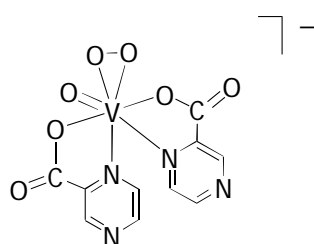


$[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$

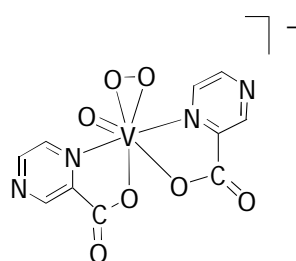


$[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$

L'interaction avec l'eau oxygénée a été étudiée pour les complexes $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$, $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ et $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$. Pour le premier, deux isomères *cis* et *trans*, selon la position des atomes d'azote l'un par rapport à l'autre, ont été caractérisés par radiocristallographie : l'isomère *cis* par le sel de tétrabutylammonium dans l'acétonitrile, et l'isomère *trans* par le sel d'ammonium dans l'eau.



cis- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$

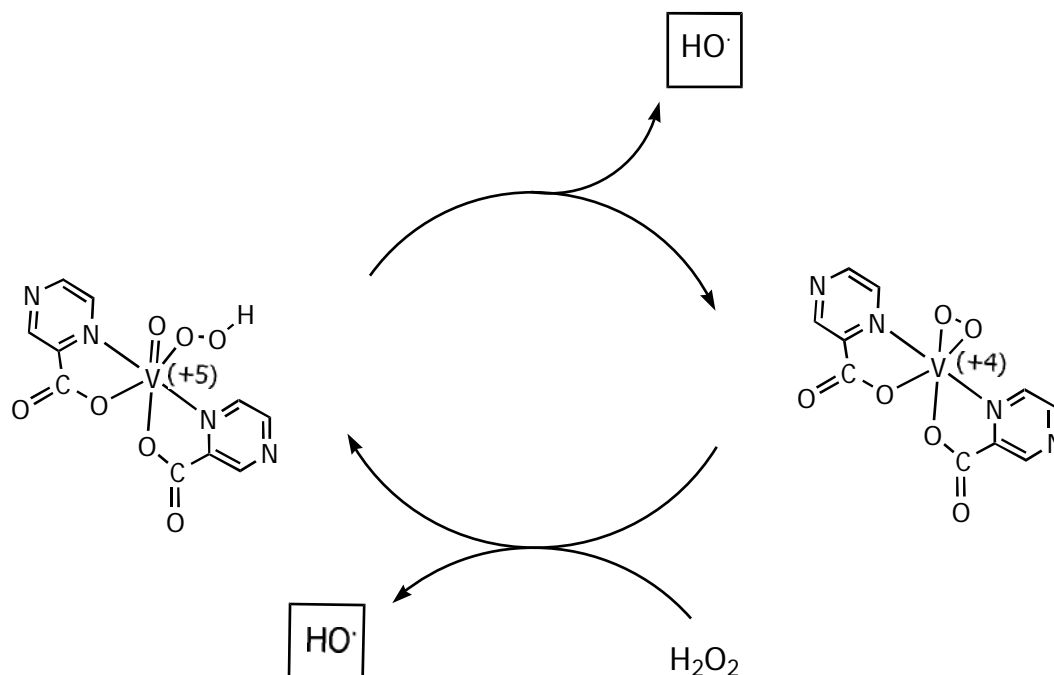
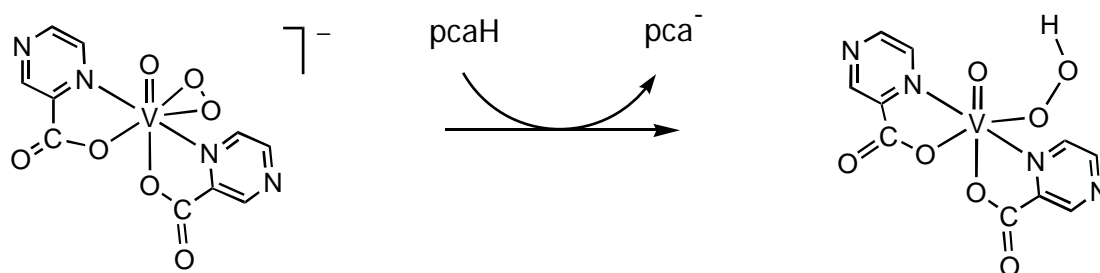
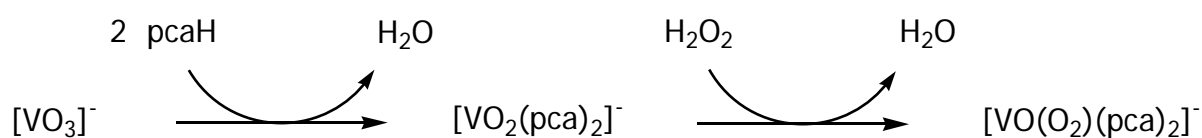


trans- $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$

Les complexes $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$ et $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ réagissent avec l'eau oxygénée de façon immédiate en donnant des composés rouges sensibles à l'air à température ambiante, mais du fait de leur sensibilité, ils n'ont pas pu être caractérisés.

Les conclusions tirées des aspects catalytiques et synthétiques nous ont permis d'émettre des hypothèses afin d'élaborer un mécanisme pour l'oxydation des alcanes.

La phase initiale génère l'espèce catalytique en passant par les complexes isolés, $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ et $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$. Le peroxocomplexe subit une protonation par l'acide présent en solution, formant l'espèce catalytique, élément initial de la pompe à radicaux permettant de générer les radicaux HO^\cdot .

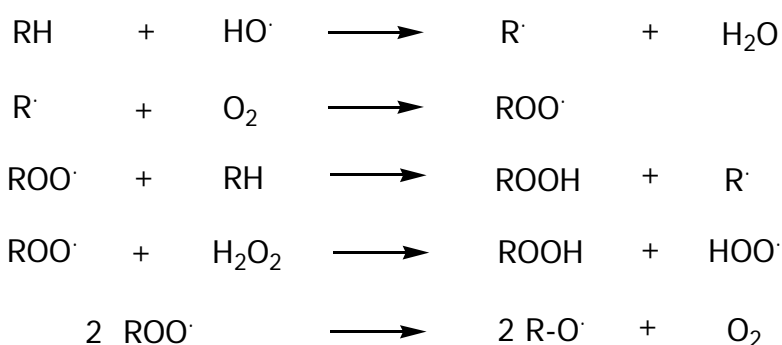


Le mécanisme étant radicalaire, l'initiation se fait par formation de radicaux HO[·] grâce à une pompe à radicaux constituée des complexes radicalaires, et la terminaison permet de former l'hydroperoxyde d'alkyl, l'alcool et la cétone.

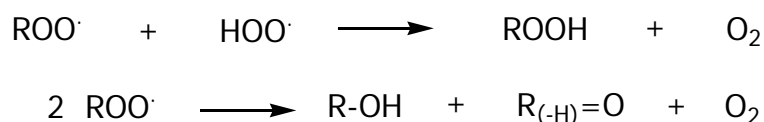
Initiation



Propagation



Terminaison



Nous avons donc montré par ce travail que le méthane et les hydrocarbures saturés sont aisément oxydés par l'oxygène moléculaire et l'eau oxygénée, en présence de vanadate(V) et d'acide pyrazine-2-carboxylique, qui forment des espèces catalytiques, composants de la pompe à radicaux HO[·], initiateurs du mécanisme de type radicalaire.

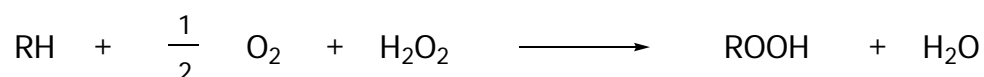
Huitième chapitre

SUMMARY

In order to complete the studies on the catalytic oxidation of alkanes in the presence of the $\text{VO}_3^- / \text{pcaH}$ system, previously done by G.B. Shul'pin and G.V. Nizova, we have investigated the catalytic and synthetic behavior of this system.

Aiming to explore the catalytic potential of this system, we tested the oxidation of various alkanes such as methane, cyclohexane, linear or branched other alkanes, with the $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$ combination as oxydant.

Methane, in acetonitrile, is oxydized to form methyl hydroperoxyde, carbon monoxyde, formaldehyde, formic acid and carbon dioxyde. CH_4 and CO exclusively come from substrate oxidation, while the other products are formed by solvent oxidation. No methanol is detected before addition of PPh_3 , which is used to reduce methyl hydroperoxyde into methanol. The best yield of the methane functionalisation reaction is obtained at 50°C , at higher temperature, acetonitrile oxidation predominates. In aqueous solution, no solvent oxidation is possible, and only methyl hydroperoxyde is detected up to 70°C . At higher temperatures, formaldehyde and formic acid are found. In water, the methane oxidation is of first order with respect to H_2O_2 , and the maximum yield is found at $T = 50^\circ\text{C}$.



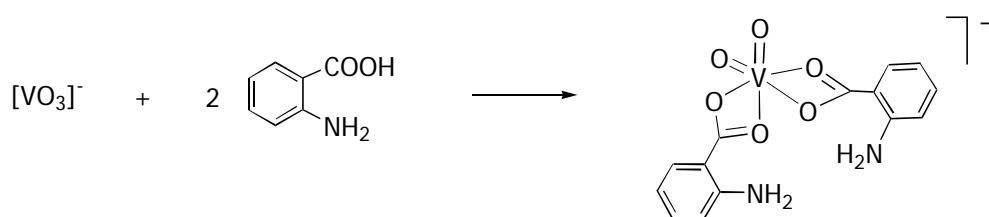
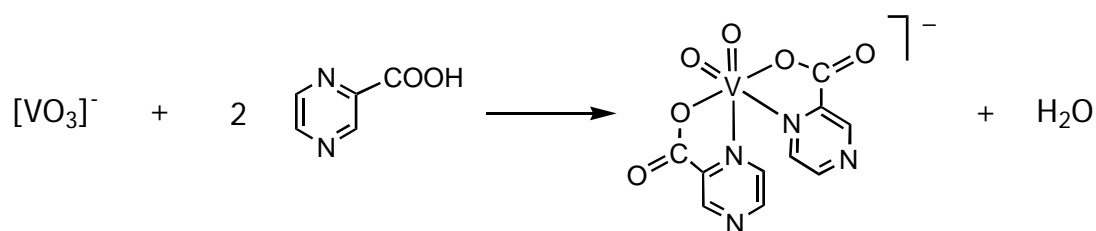
The oxidation of cyclohexane, easier to manipulate than methane, allowed us to study the influence of the co-catalyst in the catalytic reaction, revealing that the co-catalyst must be aromatic, the cycle must be six membered with at least one nitrogen atom, and must contain one carboxylic function in α -position with respect to the nitrogen atom, in order to be efficient. The maximum efficiency is obtained when the catalyst / co-catalyst ratio is 1 to 4. By using radical traps, we showed that radicals are formed during the oxidation of cyclohexane, probably HO^\cdot , R^\cdot , ROO^\cdot and HOO^\cdot ; nevertheless, the formation of radical complexes during the catalytic cycle cannot be ruled out.

The regioselectivity of this reaction is studied by the oxidation of linear and branched alkanes : The oxidation of *n*-pentane and *n*-heptane reveals that there is no particular selectivity concerning the position of the oxidized carbon, even if the carbon atom in position C1 (-CH₃) is less favored towards oxidation than the others (>CH₂) ; methylbutane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, and 3-methylhexane oxidations reveal a preferential functionalisation of the tertiary carbons.

The stereoselectivity of the reaction, studied by the oxidation of decaline in *cis* and *trans* conformations, suggests the formation of an intermediate such as R[•], favoring the oxidation in *trans* position.

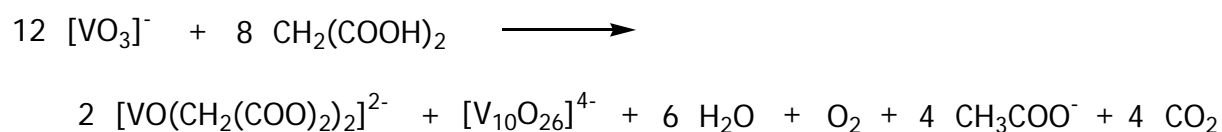
In order to investigate the coordination chemistry of the catalyst, we studied the reaction of metavanadate with various co-catalysts, and, consecutively, with hydrogen peroxyde.

Metavanadate reacts with pyrazine-2-carboxylic acid (pcaH) to give the dioxo(η²-*N,O*)dipyrazinato vanadate(V) complex, while anthranilic acid (anaH) coordinates through the two oxygen atoms of the carboxylic group, giving the dioxo(η²-*O,O*)dianthranilato vanadate(V) complex :

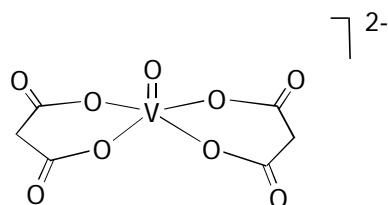


Both complexes have been isolated and characterized by radiocrystallography in the form of the tetrabutylammonium salts. The different coordination modes of the ligands (*N,O*-coordination for pca and *O,O*-coordination for ana) and the appearing of hydrogen bonds in the complex containing ana ligands, may explain the different activity of the acids pcaH and anaH as co-catalysts in the oxidative functionalisation of cyclohexane catalysed by the vanadate anion.

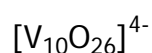
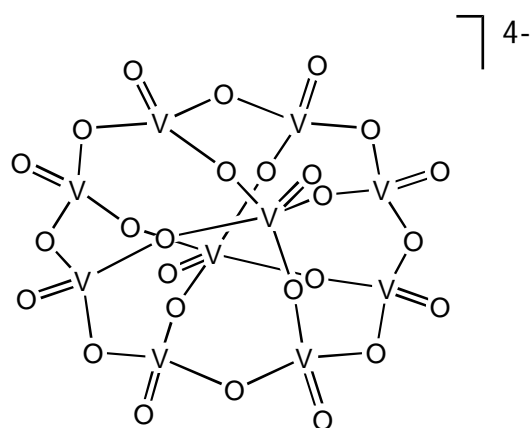
The reaction between metavanadate and malonic acid (malH₂) is more complicated, giving two different anions [VO(mal)₂]²⁻ and [V₁₀O₂₆]⁴⁻.



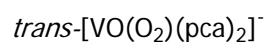
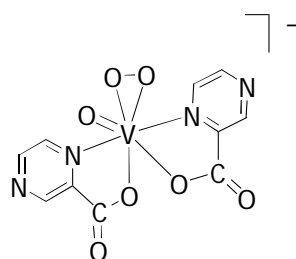
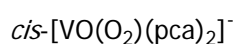
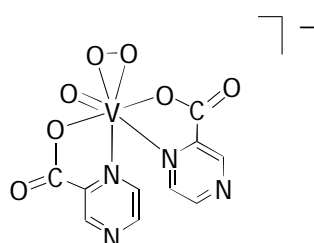
Acetic acid, analyzed by GC, comes from the decarboxylation of malonic acid used in excess. The tetrabutylammonium salts of [VO(mal)₂]²⁻ and [V₁₀O₂₆]⁴⁻ have been analyzed by radiocrystallography. In the case of [VO(mal)₂]²⁻, the metal center is a vanadium(IV) atom, and the malonato ligands are bound by the oxygen atoms from each carboxylato substituent. The decavanadate [V₁₀O₂₆]⁴⁻, a bicycle-wheel-like molecule, contains eight vanadium(V) atoms forming the rim, and two vanadium(IV) atoms on the nave of the wheel, the V(V)-O-V(IV) bonds being the rays. Since vanadium(V) has been partially reduced to vanadium(IV), malonic acid decarboxylation may be a radical reaction.



[VO(mal)₂]²⁻



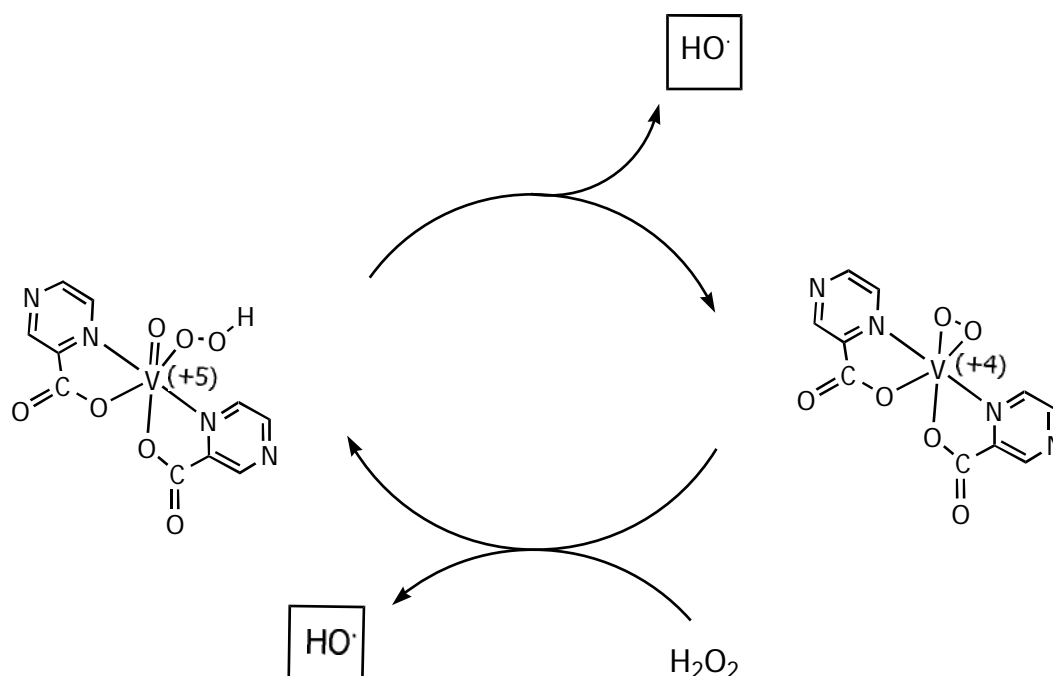
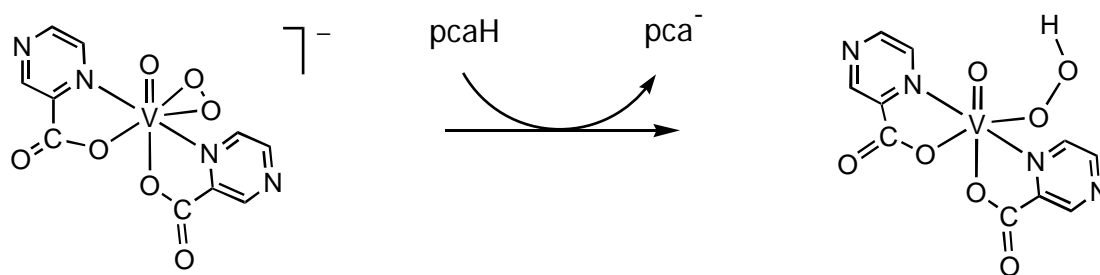
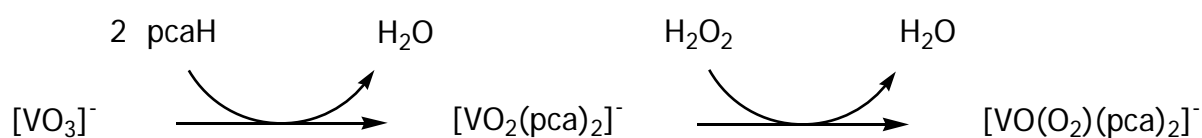
The interaction between hydrogen peroxide and $[VO_2(pca)_2]^-$, $[VO(mal)_2]^{2-}$ and $[V_{10}O_{26}]^{4-}$ complexes has also been studied. The first one reacts with H_2O_2 to give two isomers characterized by radiocrystallography : the *cis* isomer in the form of tetrabutylammonium salt (from acetonitrile solution), and the *trans* isomer in the form of the ammonium salt (from aqueous solution).



$[VO(mal)_2]^{2-}$ and $[V_{10}O_{26}]^{4-}$ react with hydrogen peroxide to give red solutions of complexes which seem to be sensitive to air at room temperature ; they could not be isolated and characterized.

The results obtained by the catalytic and synthetic studies allowed us to formulate a mechanism for the oxidation of alkanes.

The initial phase of this mechanism generates the neutral catalytic species after formation of the isolated intermediates $[\text{VO}_2(\text{pca})_2]^-$ and $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pca})_2]^-$. The peroxocomplex formed is protonated by the acid present in the solution, giving the catalytic species, initial complex of the radical pump which products HO^\cdot .

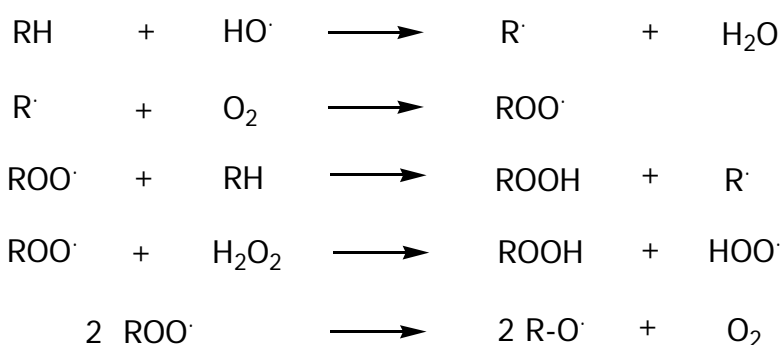


The radical mechanism is initiated by hydroxyl radical formation in the presence of vanadium complexes, propagation and termination giving alkyl hydroperoxydes, alcohols and ketones.

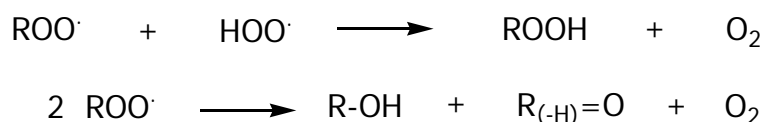
Initiation



Propagation



Termination



Summing up, we have shown that methane and other saturated hydrocarbons are readily oxidized by molecular oxygen and hydrogen peroxide, in the presence of vanadate(V) and pyrazine-2-carboxylic acid, which form the catalytic species, being components of a HO· radical pump, the initiator of the radical mechanism.