

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Aboubekr BELKAID – TLEMCEM

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

MAGISTERE

Par

M^{elle} HAMMOUMRAOUI Ilhem

Thème

*Oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertio-butyle en
présence de l'oxyde de ruthénium (IV)*

Soutenue le **Octobre 1998** devant la commission d'examen

Président

A. BABA AHMED

Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid Tlemcen

Examineurs

A. BENGUEDDACH

Professeur à l'Université d'Oran Es-Sénia

Z. RASSOUL

Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B.

L. CHERIF

Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid Tlemcen

Directeur de Thèse

A. CHOUKCHOU-BRAHAM

Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid Tlemcen

Codirecteur de Thèse

R. BACHIR

Maître Assistant à l'Université Aboubekr Belkaid Tlemcen

Je dédie ce travail

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,

A la mémoire de mon frère Lotfi,

A ma soeur Touria et mon frère Chewki,

A toute ma famille

A tous mes amis (es).

et en particulier : F. Z. El Berrichi, E. Choukchou-Braham,

L. Kara-Zaitri, I. Charif. et L. Benhamed .

A tous ceux qui me sont très chers .

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie-Physique de l'Institut de Chimie de l'Université AbouBaker Belkaid, sous la direction conjointe de Messieurs **A. Choukchou-Braham** et **R. Bachir**. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements et l'expression de toute ma gratitude ainsi que ma profonde reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche et plus spécialement dans le domaine de catalyse.

Je remercie très sincèrement Monsieur **A. Baba-Ahmed**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid, pour tous les conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé d'accorder à mes recherches. Je lui suis également reconnaissante d'avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **A. Bengueddache**, Professeur à l'Université Oran Es-Sénia ; Madame **Z. Rassoul**, Maître de Conférences à l'Université Houari Boumédiène et Madame **L. Cherif**, Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse et de juger ce travail.

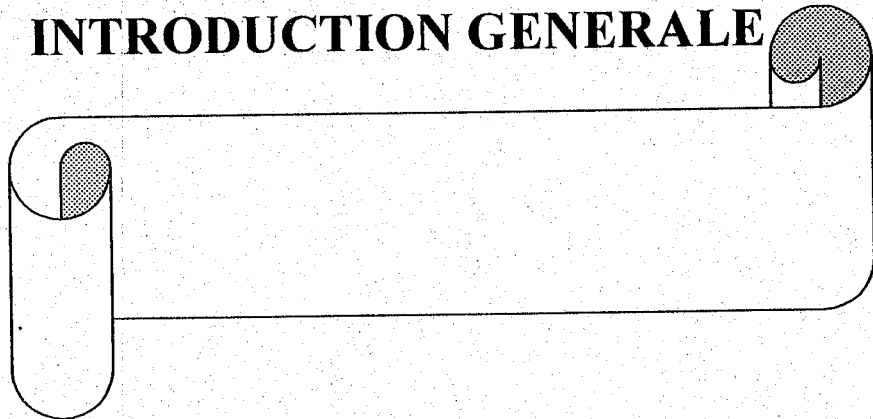
Enfin, qu'il me soit donné ici l'occasion d'exprimer mes remerciements, au Professeur Y. Badjah-Hadj Ahmed de l'U.S.T.H.B pour son précieux aide, à Madame CHERGUI (Née Zaoui) Wafaâ de l'université d'Oran pour, aux techniciens de notre institut (M. Boufatah, A. Houcini et M. Safi Benslimane), aux membres du laboratoire de la sûreté d'Oran (M. Benabdesalem et Ben Adba) et aux membres du laboratoire de toxicité du centre vétérinaire de Tlemcen.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. Intérêt de l'étude	6
1. Place de la catalyse d'oxydation	6
2. Evolution des procédés de synthèse	7
3. Oxydation des alcanes : Cas du cyclohexane	8
4. Aspects thermodynamiques	9
5. Différents voies de synthèse des alcools	10
II. Systèmes catalytiques cités dans la littérature	13
1. Cobalt – O ₂	13
2. Acide chromique	13
3. CrO ₃ – H ₂ O ₂	13
4. Esters de chrome – ROOH	14
5. Métalloporphirine de fer – ROOH	14
6. Complexe de fer – ^{ter} BuOOH	15
7. RuO ₄ – NaIO ₄ – NaOCl	15
8. Silicate de vanadium – H ₂ O ₂	16
9. Silicate de titane – H ₂ O ₂ ou ROOH	17
III. Mécanismes	19
IV. Catalyse par transfert de phase	23
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	26
I. Sécurité et toxicité	27
1. Hydrocarbures	27
2. Hydroxydes	28
3. Oxydes métalliques	28
II. Réactifs utilisés	29

	30
	30
	31
IV. Techniques utilisés	31
1. Spectrométrie d'absorption UV – Visible	31
2. Chromatographie en phase gazeuse	39
CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX	41
I. Détermination de l'activité initiale	43
II. Influence de la quantité d'oxyde de ruthénium (IV)	45
III. Influence de la température	48
IV. Influence de l'ajout du cyclohexanol	51
V. Influence de la quantité et de la nature de l'hydroperoxyde	53
	55

INTRODUCTION GENERALE



Depuis une dizaine d'années, de très grands efforts de recherches [1 - 3] aussi bien appliquées que fondamentales, ont été consacrés au niveau mondial à l'activation et à la fonctionalisation des alcanes particulièrement en catalyse [3].

Le domaine de l'oxydation en phase homogène catalysée par les métaux de transition a reçu le déploiement d'importants efforts [4 - 6], dans le but de réaliser de nouvelles réactions pouvant être effectuées à des températures proches de l'ambiante.

Jusqu'à présent, les procédés d'oxydation employés en industrie et qui utilisent en général les métaux de transition, suivent deux types de réactions :

1. réactions d'oxydations en phase hétérogène, ayant lieu à des températures élevées (300 – 500 °C) où les catalyseurs sont souvent des oxydes métalliques (V, Mo, ...) [7 - 9] ;
2. réactions d'oxydations en phase homogène, ayant lieu à des températures basses (80 – 100°C) et faisant intervenir des complexes de métaux [10].

Notre étude se résume à l'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (^{ter}BuOOH), catalysée par l'oxyde de ruthénium RuO₂. Le résultat de cette oxydation est le mélange cyclohexanol – cyclohexanone, appelé mélange «olone». Le mélange «olone» est actuellement [11] obtenu par la déperoxydation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle comme le montre la figure 1. Cette réaction possède l'inconvénient de ne pas mettre en valeur le pouvoir oxydant de l'hydroperoxyde.

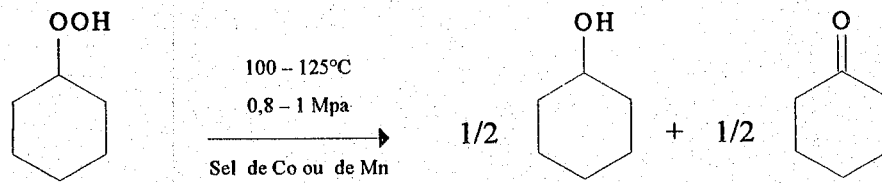


Figure 1. : Schéma d'obtention du mélange «olone» par déperoxydation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle.

Il est connu [12] que le mélange «olone» est oxydé pour donner l'acide adipique, un intermédiaire essentiel dans la synthèse du Nylon 6-6 (Figure 2.).

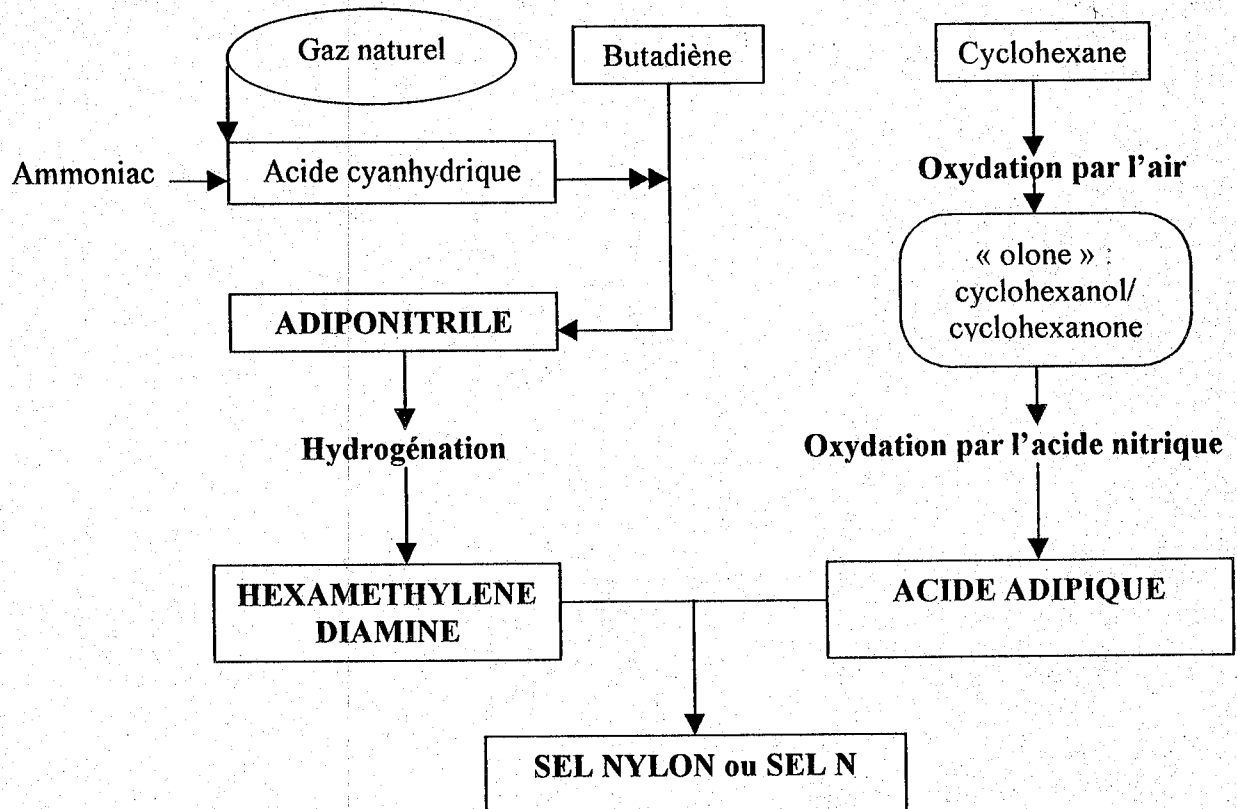


Figure 2. : Schéma d'obtention du Nylon 6,6

Nous avons souhaité utiliser l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH) comme oxydant, mais malheureusement ce dernier n'est pas un produit commercial et sa préparation nécessite des conditions très particulières. Nous avons utilisé le seul hydroperoxyde commercial, à savoir l'hydroperoxyde de tertibutyle.

L'idée de base est d'utiliser le pouvoir oxydant de l'HPOCH pour oxyder une autre molécule de cyclohexane afin d'avoir un rendement «double». La réaction, bien sûr se fait en présence d'un catalyseur (Figure 3.).

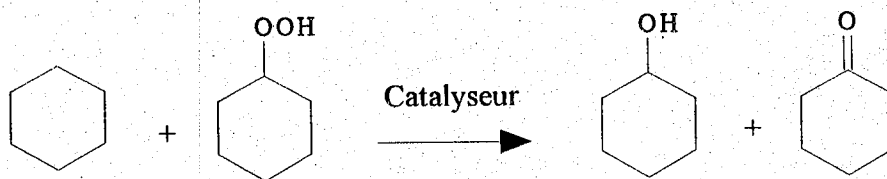


Figure 3. : Proposition d'un nouveau schéma d'obtention du mélange «olone».

Le sujet s'inscrit dans la recherche d'une nouvelle voie de synthèse du mélange «olone». Le travail possède l'intérêt d'être une étude fondamentale, qui consiste à suivre la réaction d'oxydation en cinétique initiale.

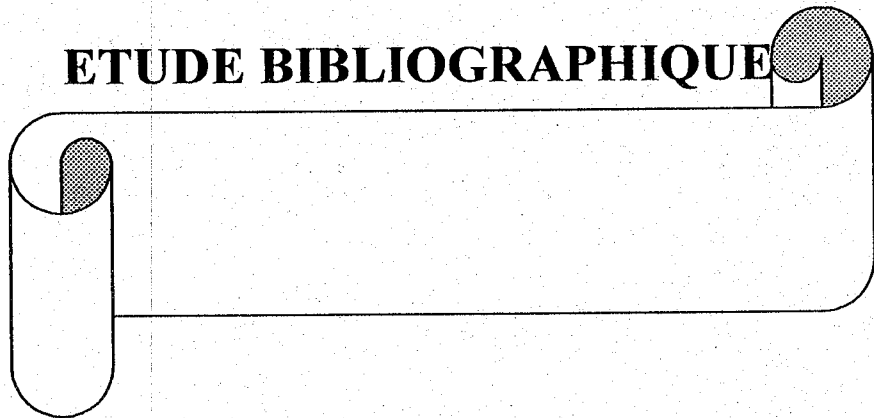
Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons une synthèse bibliographique. Les résultats actuels des recherches sur l'oxydation des paraffines, ainsi que les perspectives envisagées sont résumées.

Les techniques et la définition des conditions expérimentales font l'objet du deuxième chapitre. Nous avons utilisé deux techniques principales, à savoir la spectroscopie UV et la chromatographie en phase gazeuse.

Nous aborderons dans le troisième chapitre, les principaux résultats expérimentaux obtenus pour l'oxyde de ruthénium (IV). Différents paramètres ont été étudiés : la température, la masse du catalyseur, la quantité de l'hydroperoxyde ou l'eau oxygénée, la quantité d'alcool ajoutée initialement, et enfin une série d'oxydes ont été testés comparativement à l'oxyde de ruthénium (IV).

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



I. INTERET DE L'ETUDE

1. Place de la catalyse d'oxydation

Les ventes de catalyseurs d'oxydation [13] viennent en deuxième position après celles de la polymérisation, ceci dénote tout l'intérêt par rapport aux autres catalyseurs de réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, de gaz de synthèse et de synthèse organique [14 - 17].

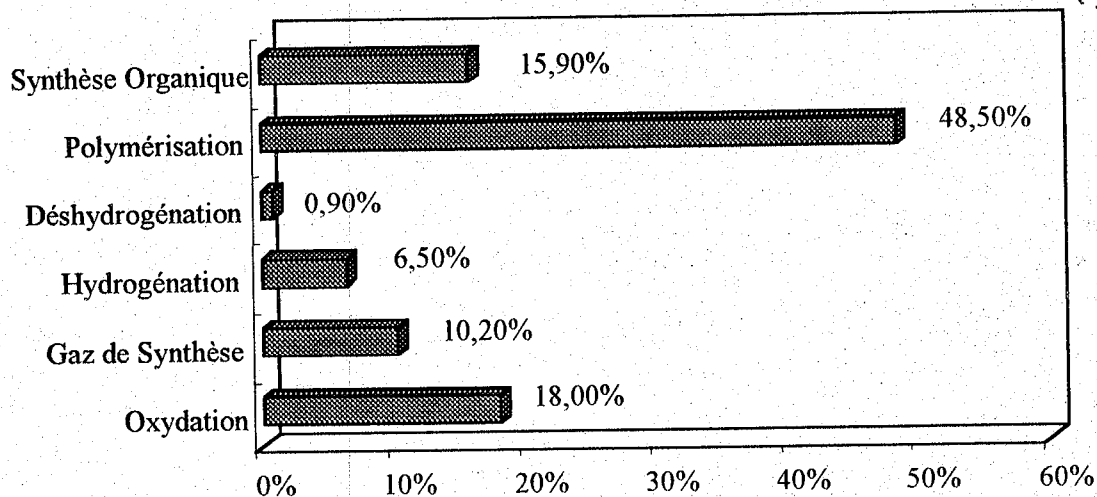


Figure I.1. : Ventes de catalyseurs pour la synthèse de produits chimiques.

A. rémi

En effet, 25 % des produits chimiques sont préparés par des procédés d'oxydation.
 Nous citons à titre d'exemples :

- l'époxydation [18] ;
- l'oxydation du phénol en présence du CuCl_2 [19] ;
- l'hydroformylation des oléfines [20 - 22] ;
- l'oxydation du naphthalène en naphthaloquinone [23] ;
- l'oxydation des hydroquinones en quinones [24].

2. Evolution des procédés de synthèses [v&]

L'historique de la synthèse industrielle des composés oxygénés, montre qu'au début du siècle, les composés acétyléniques et aromatiques étaient abondamment utilisés à cause de leur oxydation facile. Le développement des systèmes catalytiques a orienté les réactions d'oxydations dans un premier temps vers l'utilisation des diènes et des oléfines comme matière première, et plus tard vers les paraffines et le gaz de synthèse. Notons que cette évolution est due aux faibles coûts de revient de ces derniers.

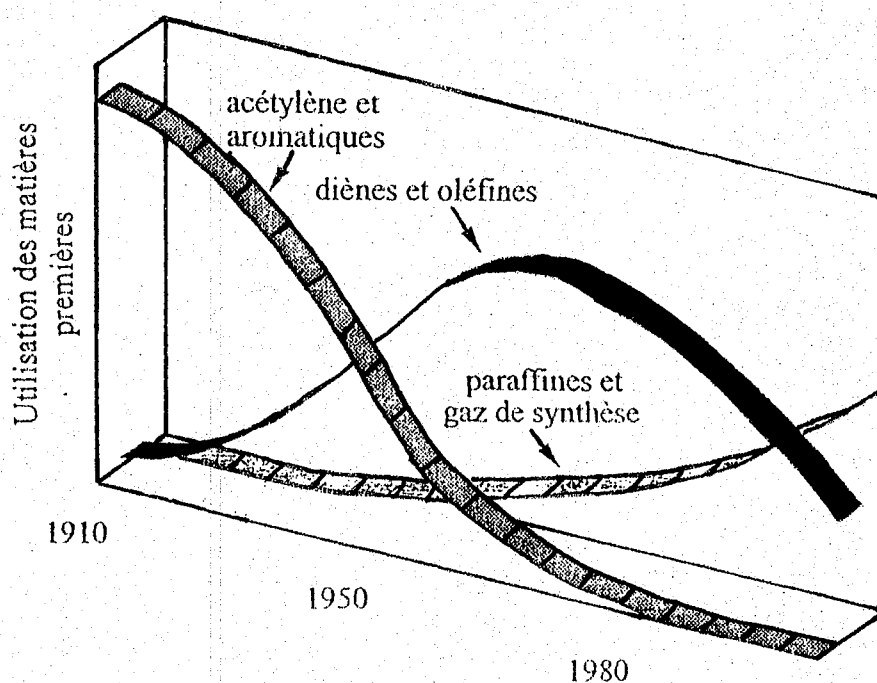


Figure 1.2. : Evolution des procédés industriels pour la synthèse de composés oxygénés

La chronologie des procédés ci-dessous, illustre bien ce qu'on vient d'énoncer plus haut :

- 1960, l'anhydride maléique est produit par oxydation du benzène [25];
- 1960, la synthèse de l'acide acrylique par le procédé de Reppe, basé sur la carbonylation de l'acétylène [26 a] ;
- 1966, l'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse qui contiennent des diènes pour obtenir des carburants à haut indice d'octane [26 b];
- 1971, l'hydrocyanation du butadiène [16, 27 et 28] ;
- 1974, l'oxydation du méthanol en formol est développée par CDF chimie [29] ;
- 1978, la synthèse de l'acide téréphtalique [16] ;
- 1984, la dimérisation de l'éthylène [30 - 34].

3. Oxydation des alcanes: cas du cyclohexane

Il est généralement admis que les alcanes s'oxydent par rupture de la liaison C-H. Cette coupure est considérée comme une étape lente de l'oxydation des paraffines.

Plus la rupture de la liaison C-H demande de l'énergie, plus l'oxydation sera difficile. L'énergie de dissociation de la liaison C-H étant plus faible pour un carbone secondaire que pour un carbone primaire, il est plus facile de couper une liaison C-H d'un carbone secondaire. L'introduction de carbone tertiaire facilitera, en revanche, la rupture de la liaison C-H pour les mêmes raisons.

La synthèse du Nylon 6-6 (voir Figure 1.2.) est actuellement réalisée par condensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide adipique ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$) [35 - 39]. L'acide adipique est obtenu par oxydation par l'acide nitrique du mélange cyclohexanol - cyclohexanone, lui même issu de la déperoxydation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH) qui est préparé par oxydation à l'air du cyclohexane en présence de sel de cobalt ou de Manganèse.

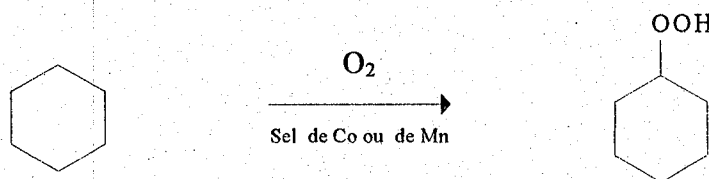


Figure 1.3. : Schéma de l'oxydation du cyclohexane en Hydroperoxyde correspondant

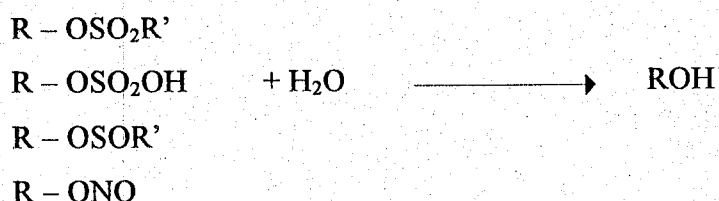
Nous remarquons qu'il est plus facile de couper les liaisons peroxydiques O-O de H_2O_2 et de ter-BuOOH par rapport aux liaisons O-H ou C-OOH.

5. Différentes voies de synthèse des alcools

Les alcools sont obtenus par plusieurs voies de synthèse, nous citons :

1. Substitution nucléophile - Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse en milieu basique des halogénures d'alkyles des esters d'acides inorganiques [41, 42] et des esters organiques [43] donne des alcools.



2. Réactions de réarrangement

2.1. Conversion des boranes

Les trialkylboranes réagissent avec le monoxyde de carbone [44 - 46] en présence d'éthylène glycol pour donner des alcools tertiaires [41, 47 - 50]. Si la réaction est effectuée en milieu aqueux, suivie d'une addition de NaOH, le produit est un alcool secondaire. L'ajout de H_2O_2 en même temps que la soude, donnera des alcools primaires qui s'oxyderont en aldéhydes correspondants [48, 51, 52].

2.2 Clivage des hydroperoxydes

Les hydroperoxydes (R alkyle, aryle, H) peuvent être clivés par un proton ou un acide de Lewis [53 - 55].



2.3. Réarrangement de Wittig

Le réarrangement des éthers avec les alkylolithiens est dit réarrangement de Wittig [56], où l'hydrogène est remplacé par un groupe alkyle. Le produit obtenu est un sel d'alcool.

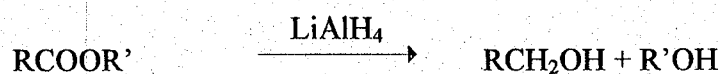


3. Réactions de réduction

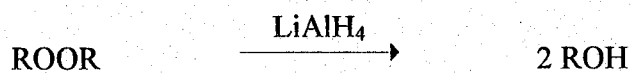
Les acides carboxyliques sont facilement réduits, à température ambiante, en alcool primaire par LiAlH_4 [57].



Les esters, quant à eux, donnent deux moles d'alcools [57].



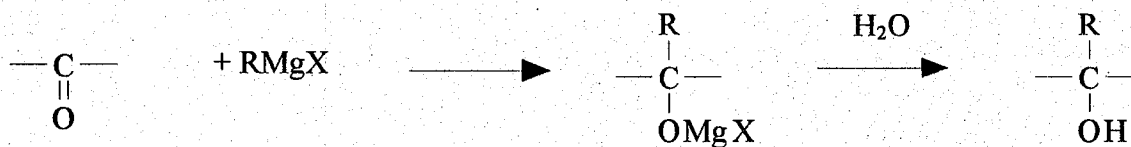
Les hydroperoxydes réduits par LiAlH_4 ou Ph_3P [58], donnent des alcools. Les peroxydes eux donnent deux moles d'alcool.



Aussi les aldéhydes peuvent être réduits en alcools primaires et les cétones en alcools secondaires [59].

4. Réactions d'additions

L'addition des réactifs de Grignard [60] aux aldéhydes et aux cétones donnent des alcools.

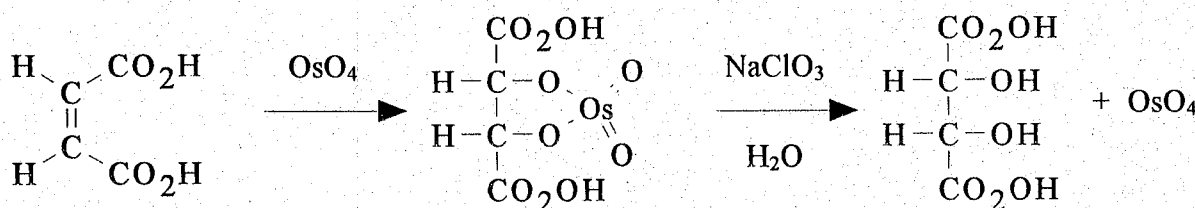


Les esters traités avec RMgX donnent en général des alcools tertiaires.



5. Oxydation

L'oxyde d'osmium (OsO₄) donne avec les alcènes des cis diols [61, 62]. Le principal inconvénient de cette réaction, est que cet oxyde est d'une part très toxique, et d'autre part très cher. Des résultats voisins peuvent être obtenus en utilisant le système OsO₄ - NaClO₃ en solution aqueuse, ce dernier entraîne la formation d'un intermédiaire réactionnel qui, suivi d'un clivage oxydant par le chlorate donne les diols et régénère OsO₄.



Un rendement équivalent a été obtenu en utilisant H₂O₂ avec OsO₄ pris en quantité catalytique [63, 64]. L'oléfine réagit avec OsO₄ pour former l'ester osmate qui est converti par H₂O₂ en cis glycol avec régénération de l'oxyde d'osmium [65 -69].

D'autre part le système ROOH - OsO₄ a été utilisé pour oxyder les alcènes [63, 64, 70, 71].

II. SYSTEMES CATALYTIQUES CITES DANS LA LITTERATURE

1. Cobalt - O₂

La réaction d'oxydation du cyclohexane par O₂ en présence de Co(OAc)₃ a été étudiée par Shulz et Onopchenko [72, 73]. Les analyses montrent qu'il y a formation de 66 % d'acide adipique, de 12 % d'acide glutarique, de 5% d'acide succinique.

L'étude cinétique [73] suppose la formation d'un radical au cours de l'interaction entre le centre métallique du cobalt (III) et le substrat.

2. Acide chromique

En 1960, Marês [74] a réalisé une étude cinétique de l'oxydation des cycloalcanes par l'acide chromique dans une solution d'acide acétique.

Cette étude a montré que moins le cycle est tendu, plus la réaction d'oxydation est importante.

Par ailleurs, Marês a évalué théoriquement la concentration des hydrocarbures et la concentration des cétones formées pour une concentration initiale d'acide chromique.

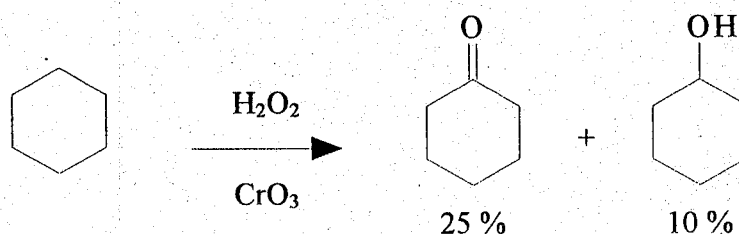
3. CrO₃ - H₂O₂

L'oxydation du cyclohexane par H₂O₂ en présence de CrO₃ donne en général un faible rendement en cyclohexanol (10 %), et en cyclohexanone (20 %). [75, 76].

Les auteurs attribuent ceci à la décomposition de H₂O₂ par CrO₃ [64, 77] où à la réduction irréversible du chrome sous les conditions de la réaction qui sont:

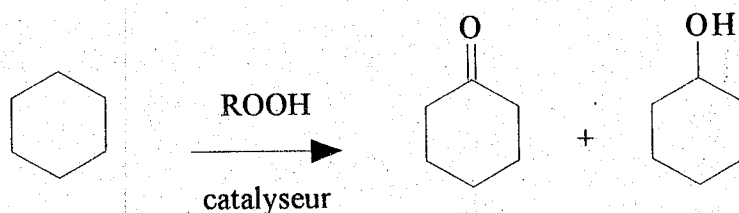
$$\text{Substrat} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1 / 0,2 \text{ (mole / mole)}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{CrO}_3 = 0,2 / 0,001$$



4. Esters de chrome - ROOH

Les esters de chrome(III), $\text{Cr}(\text{OCOR})_3$, en association avec les hydroperoxydes d'alkyles tels que l'hydroperoxyde de tertiobutyle et l'hydroperoxyde du méthylcyclohexyle, ont été utilisés comme agents d'oxydation du C_6H_{12} et des alcools secondaires, à 80 - 125°C [78].



Cette réaction a été réalisée sous les conditions suivantes :

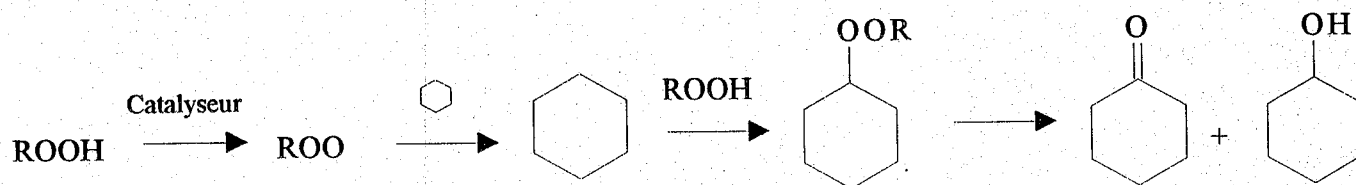
C_6H_{12} = solvant

$\text{HPMC}/(\text{Cr}(\text{stéarate})_3) = \infty / 300$, $\text{Cr}(\text{stéarate})_3/\text{HPMC} = 1/300$

$T = 125^\circ\text{C}$

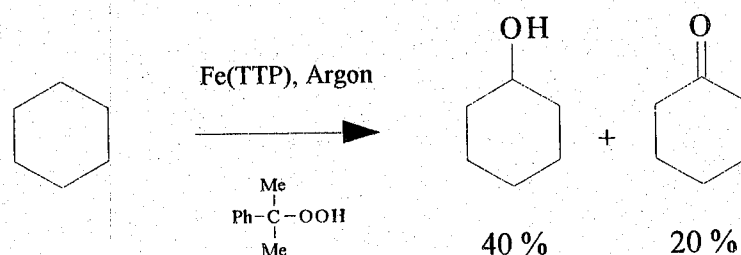
$t = 20\text{h}$

Le schéma réactionnel proposé est le suivant



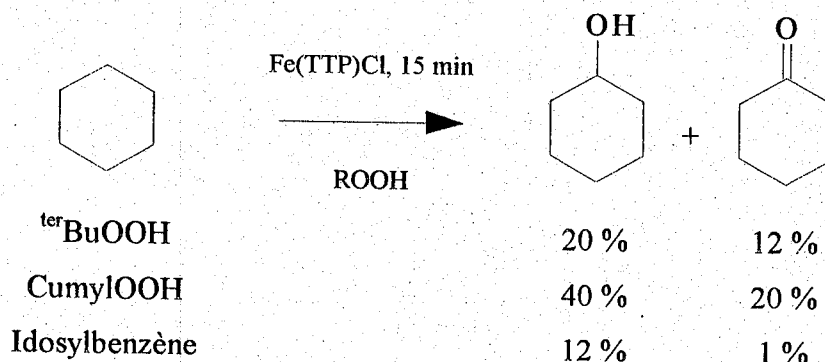
5. Métalloprphyrine de fer - ROOH

L'activation catalytique des solutions d'hydroxyde de cumyle (30%) par des métalloprphyrine de fer permet l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone [79].



Les rendements indiqués sont calculés par rapport à ROOH de départ (le rapport cyclohexane/ROOH/ complexe étant de 120/1/0,05).

Il a été également montré que cette hydrogénation du cyclohexane est plus efficace avec l'hydroperoxyde de cumyle qu'avec l'hydroperoxyde de tertiobutyle [80].



6. Complexe de Fer(phthalocyanine) - ^{ter}BuOOH

Parton et Coll. [81] ont suivi l'évolution de la réaction d'oxydation des alcanes par l'hydroperoxyde de tertiobutyle.

Ce système a été catalysé par le phthalocyanine de fer, supporté par le charbon (FePc-CB), ou par la zéolithe Y (FePC-Y).

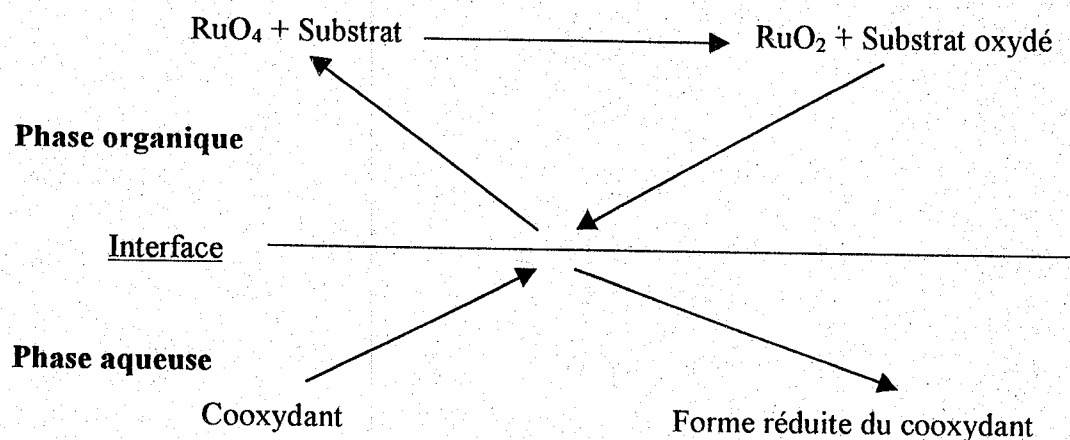
Cette étude comparative a montré que FePc-CB est plus actif que FePC-Y. Les auteurs expliquent cette différence d'activation entre les deux supports par le phénomène de sorption.

La grande hydrophilie de la zéolithe Y favorise l'adsorption de ^{ter}BuOOH et du solvant et défavorise celle du cyclohexane. Par conséquent, l'oxydation et la décomposition des produits s'accumulent sur la zéolithe et la réaction se limitera à la décomposition de ^{ter}BuOOH en ^{ter}BuOH et O₂.

Par contre, la grande hydrophobicité du charbon favorise l'adsorption de l'alcane au dépend de ^{ter}BuOOH, ce qui conduit à une grande vitesse d'oxydation du cyclohexane.

7. RuO₄ - NaIO₄ ou NaOCl

Spitzer et Lee [82] se sont intéressés à l'oxydation des cycloalcanes par l'oxyde de Ruthénium en présence d'un cooxydant comme NaOCl ou NaIO₄. Ils ont remarqué l'existence de deux phases, et ont proposé le schéma suivant pour expliquer l'interaction entre réactifs.



Les résultats montrent qu'il y a formation de cétone et d'acide dicarboxylique. Il a été remarqué aussi, que pour les cycles à 5 et 6 carbones, le produit prédominant est un acide dicarboxylique. Par contre, pour les cycles à 7 et 8 carbones, c'est la cétone correspondante qui est le produit majoritaire.

Ceci est expliqué par la solubilité des cycloalcanes (5 à 6 carbones) dans la phase aqueuse, qui subissent une seconde oxydation en acide carboxylique.

8. Silicate de Vanadium - H_2O_2

L'oxofonctionnalisation des alcanes par H_2O_2 en présence de silicate de Vanadium (VS-2) une zéolithe de structure MEL [83] a connu un grand intérêt ces dernières années.

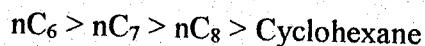
Ranaswamy et Coll. [83] ont étudié l'oxydation sélective des n-alcanes et du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par VS-2 pour des proportions $\text{Si/V} = 79, 122$ et 161 .

Ils ont montré que VS-2 activait les liaisons C-H primaires des alcanes pour donner des alcools primaires et des aldéhydes, et que l'oxydation du cyclohexane conduisait aux cyclohexanol et cyclohexanone.

L'influence du solvant (CH_3CN , MeOH , Acétone) sur la réaction d'oxydation du n-hexane par H_2O_2 catalysée par VS-2 ($\text{Si/V} = 79$) a également été étudiée. Les résultats montrent que l'acétonitrile est le solvant le plus efficace avec une sélectivité élevée de 79,5% en produits monosubstitués.

L'activité et la sélectivité de VS-2 par rapport à H_2O_2 dépendent de la polarité du solvant et diminuent dans l'ordre suivant Acétonitrile, Méthanol, Acétone. Ceci montre que les solvants aprotiques favorisent la réaction d'oxydation.

Ranaswamy et coll. ont ensuite effectué une étude comparative de l'oxydation des alcanes par H_2O_2 en présence de VS-2 (Si/V = 79) et TS - 2 [Si/Ti = 77]. Ils ont remarqué que pour les deux catalyseurs, les conversions de l'oxydation et la sélectivité de H_2O_2 pour former les produits monosubstitués décroissent dans l'ordre suivant :



Ceci a été confirmé par l'effet de diffusion de ces alcanes sur la zéolithe [84]. La formation d'alcools primaires et d'aldéhydes n'a été vérifiée que dans le cas de VS-2.

Une autre équipe, Shul'pin et coll. [85] ont suivi l'oxofonctionnalisation des alcanes par H_2O_2 catalysée par un système Vanadate - Pyrazine₂ - Acide carboxylique (Bu_4NVO_3 - Pyrazine (O - N=pyridine)).

Les résultats de l'oxydation montrent qu'il y a formation d'un mélange d'alcool et de cétone.

9. Silicates de Titane - H_2O_2 ou ROOH

Plusieurs équipes se sont orientées ces dernières années vers l'oxydation des alcanes par H_2O_2 en présence de silicates de Titanes $[(TiO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot n \cdot H_2O$

En 1991, Ranaswamy et coll. [86] ont étudié les différents paramètres de la réaction d'oxofonctionnalisation des alcanes tels que, la concentration de TS - 2 (Ti /Ti+Si = 0,033; 0,014 ; 0,08 de structure MEL), la température, le rapport alcane/ H_2O_2 , la nature du solvant et la taille du substrat. Ils ont remarqué que la conversion et la sélectivité des produits oxygénés augmentent avec la quantité du catalyseur.

La conversion augmente avec la quantité de H_2O_2 , mais la sélectivité diminue lentement à cause de la formation des produits secondaires tels que les lactones le methylcyclopentane, le Benzène et l'alkylbenzène.

L'étude de l'influence de la température a montré qu'il existe une valeur optimum pour laquelle il y a un maximum de rendement en produits désirés (monosubstitués), en H_2O_2 utilisée et en conversion de C_6H_{14} .

En effet, à haute température ($T = 398$ K), la conversion de n- C_6 et H_2O_2 est faible à cause de la décomposition de H_2O_2 . A basse température ($T = 323$ K), la formation de sous produits abaisse la sélectivité des produits, et le rapport ol/ one décroît avec la température.

Une étude comparative sur l'activité catalytique de la zéolithe Ti-Beta (une zéolithe qui contient Al_2O_3 dans sa charpente et avec différents rapports $\text{Ti}/\text{Si}+\text{Ti}$ et $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ; à celle de TS-1 [85] a été effectuée par Corma et Cambor [87].

Cette étude traite de l'oxydation d'une série d'alcane en un mélange d'alcool et de cétone correspondant.

S'agissant d'alcane substitués ou cycliques, la Ti-Beta est plus active que TS-1, car leur oxydation est plus facile. Par contre pour les alcane linéaires, la TS-1 donne un meilleur rendement en alcool et cétone.

D'autre part, Khoo et coll. [88] ont effectué une étude sur l'oxydation de l'octane et du cis/trans diméthylpentane par H_2O_2 et par $^{\text{ter}}\text{BuOOH}$ catalysé par TS-1 ($\text{Si}/\text{Ti} = 70$) ou $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Les résultats de cette recherche ont montré que les atomes de titane dans TS-1 s'isolent dans la charpente de la zéolithe. Cette isolation minimise la décomposition de H_2O_2 et rend tous les atomes de titane incapables d'être exposés à l'environnement de la réaction. Ceci a été également vérifié pour $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ lorsque la concentration de Titane est faible. T.P.

Spinacé et Coll. [89], quant à eux, ont comparé la réaction d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par TS en présence du cyclohexanol ou de la cyclohexanone. Ces derniers remarquent qu'en présence du cyclohexanol, la quantité d'alcool ajoutée se transforme en cétone et une certaine quantité d'alcane s'oxyde en cyclohexanol. L'oxydation du cyclohexane n'est pas influencée par celle du cyclohexanol.

Par ailleurs, en présence de cyclohexanone, une quantité d'alcane est transformée en alcool, dont une partie est oxydée de nouveau en cétone.

L'analyse des vitesses initiales montre que l'oxydation du cyclohexanol est plus rapide que l'oxydation du cyclohexane et que «l'overoxydation» de la cyclohexanone est plutôt lente.

Fu et Kalliaguine [90], ainsi que Gallot et Coll. [91] ont effectué deux études sur l'oxydation du n-hexane par H_2O_2 catalysée par TS-2.

La première concerne, l'effet de la température, pour laquelle ils montrent que la conversion de l'hexane en 2- ou 3-hexanol et en 2- ou 3-hexanone augmente avec la température, par contre le rapport ol/one diminue. La seconde étude consiste à l'ajout d'un cosolvant dans le milieu réactionnel.

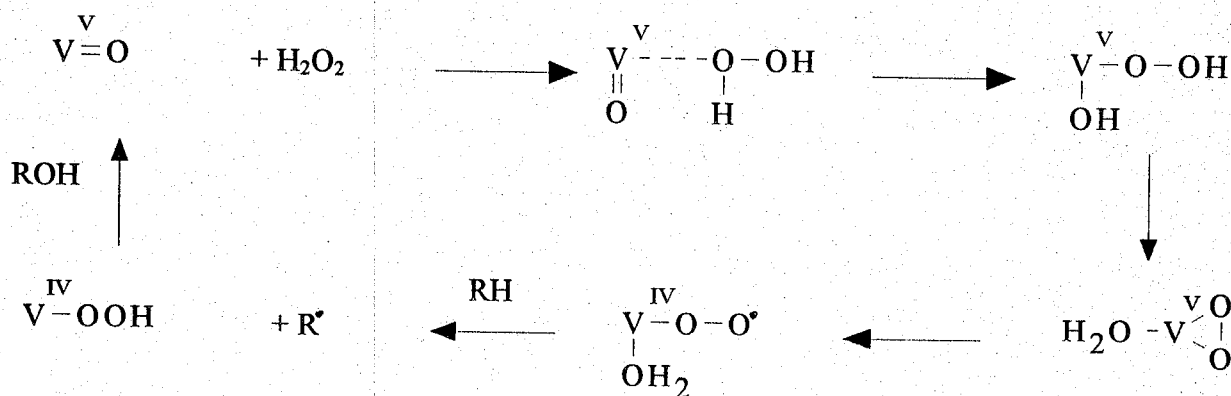
Proposition: 2.7 (50)

Ces derniers montrent que l'ajout du méthanol favorise l'oxydation en position 2 du n-hexane, par contre l'acétonitrile et l'acétone favorisent l'oxydation vers la positions 3. La présence d'eau, quant à elle, donne autant de produit en 2 qu'en 3.

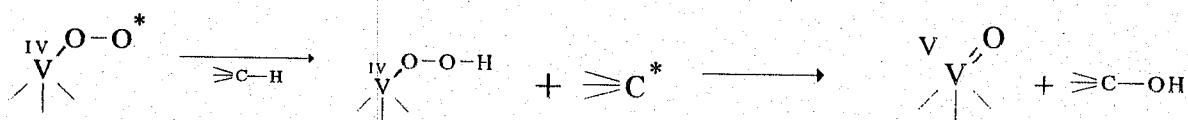
Ils expliquent ceci par les phénomènes de solvation dus à la polarité des différents cosolvants.

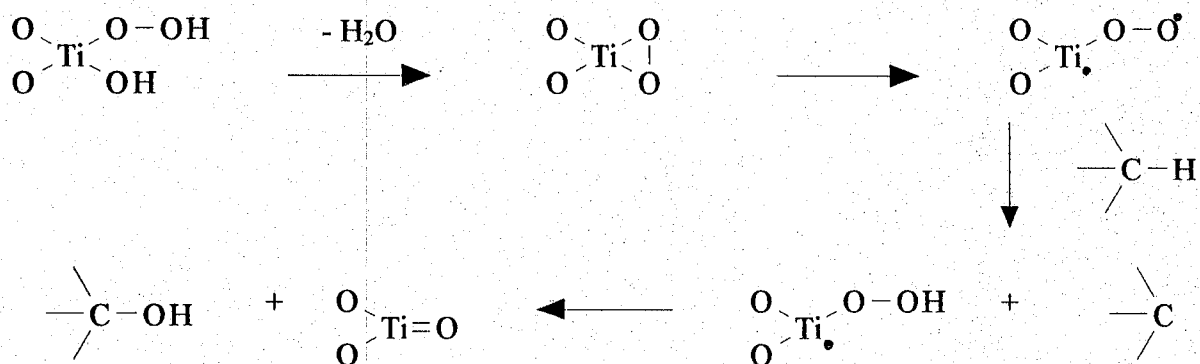
III. MECANISMES

Le mécanisme proposé par Shul'pin et Coll. [85] de l'oxofonctionalisation des alcanes par H₂O₂ catalysée par «Vanadate-pyrazine 2-carboxylique» est le suivant :



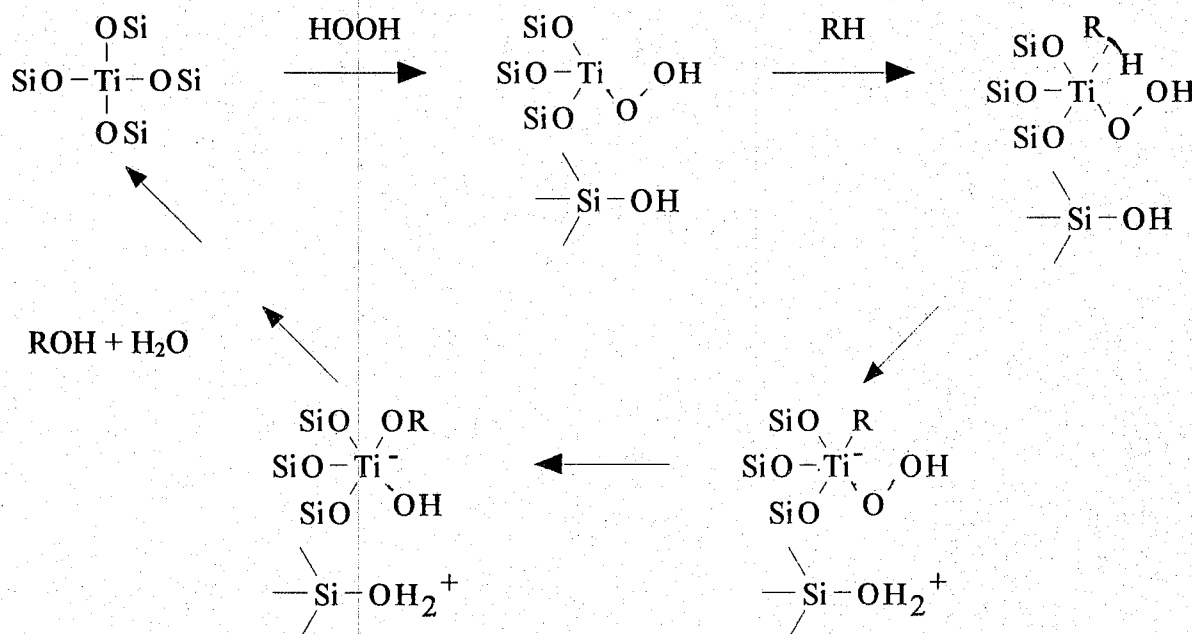
Ratnasamy et Coll. [84, 92], ont proposé pour l'oxydation des n-alcanes et du cyclohexane catalysée par VS-2 et TS-2. Les mécanismes suivants :



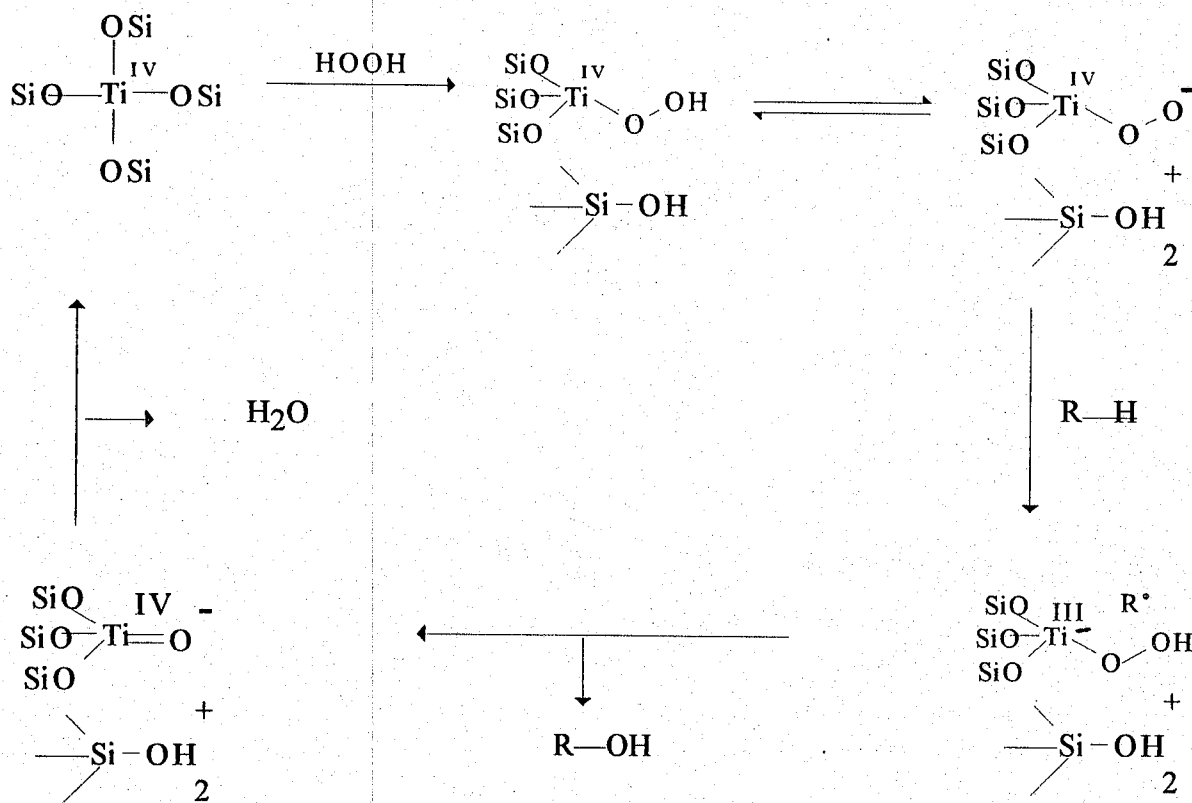


Khaw et Coll. [88], ont proposé pour l'oxydation du n-octane et du cis/trans diméthylpentane par H₂O₂ et par ^{ter}BuOOH catalysé par TS-1 deux mécanismes possibles, tout en supposant la formation d'un complexe hydropéroxo de Titane.

Le premier impliquant un intermédiaire alkylhydropéroxo de Ti(IV), qui par réarrangement donne des espèces alcoxo et hydroxo de Ti (IV).

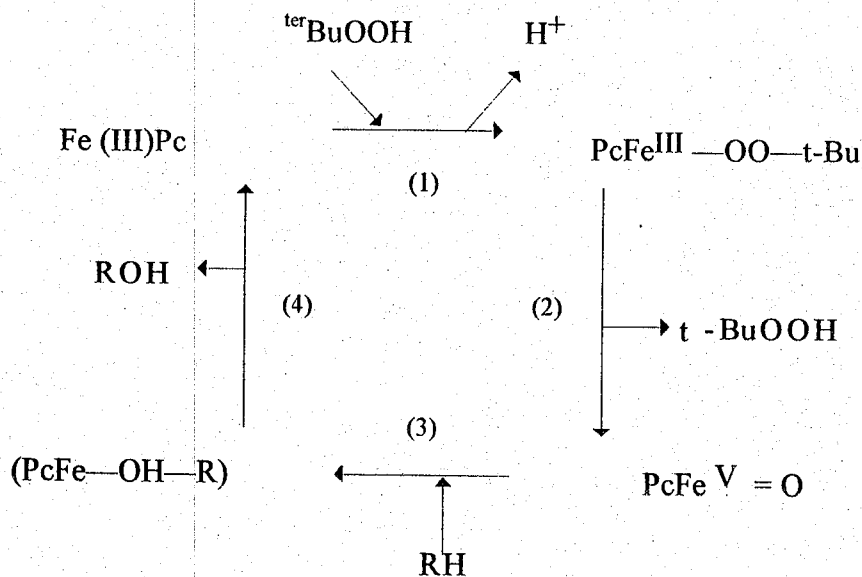


Le second mécanisme se fait par abstraction homolytique de H par le groupe peroxy. Cette étape génère un radical alkyle, accompagné de la réduction de Ti(IV) en Ti(III).



Les centres Ti(III) sont générés par réduction avec C-O [93]. Le clivage de la liaison O-O pour former la liaison C-O est facilité par la formation de liaison Ti = O.

Parton et Coll. [81], qui ont suivi la réaction d'oxydation des alcanes par le ^{ter}BuOOH catalysée par le phtalocyanine de fer supporté par le charbon FePc-Cb ou par la zéolithe Y découvert par Grovers [94].

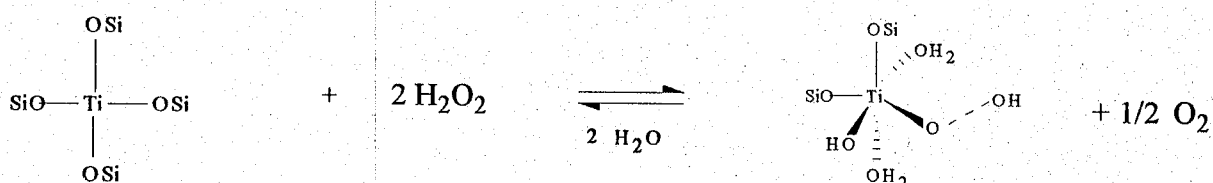


La première étape de la réaction est l'abstraction de l'hydrogène de l'alcane par le triplet de l'oxygène du complexe $[\text{FeO}]^{3+}$. Ce complexe se forme par un transfert d'oxygène entre $\text{ter}^{\text{BuOOH}}$ et Fe(III) .

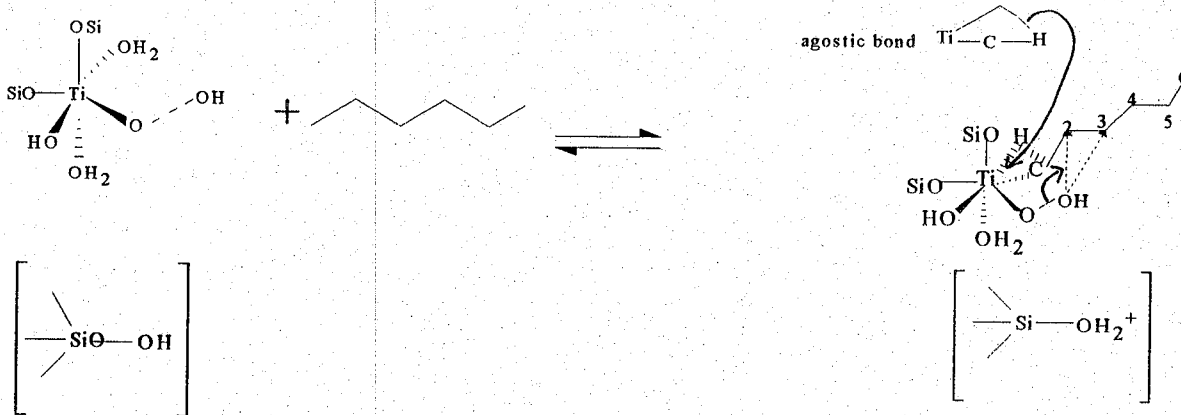
L'abstraction de l'hydrogène conduit à la formation d'un radical alkyle et de $[\text{Fe(OH)}]^{3+}$, un radical hydroxyde stable. La recombinaison de ces deux radicaux donne naissance au produit.

Gallot et Coll. [91], qui ont suivi la réaction d'oxydation de n-hexane par H_2O_2 catalysé par TS-2 ont proposé le mécanisme suivant:

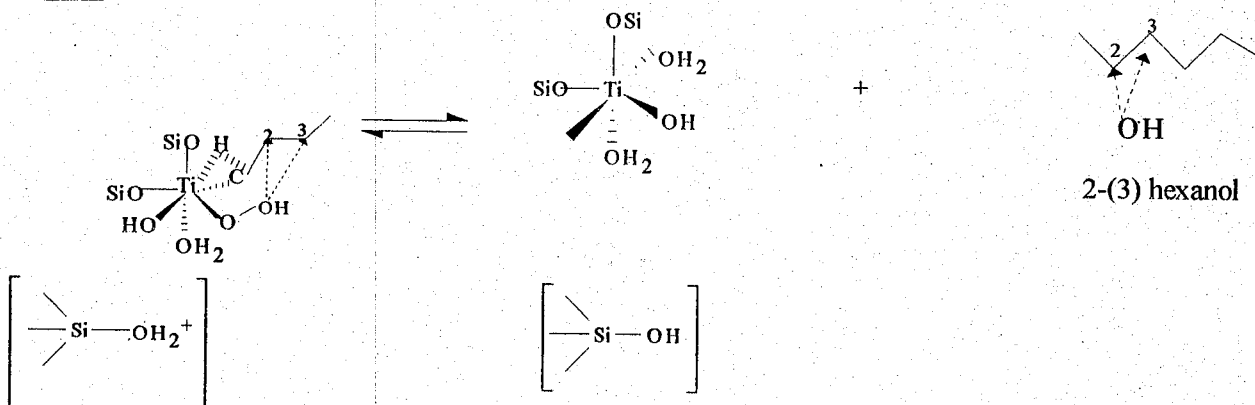
Etape 1



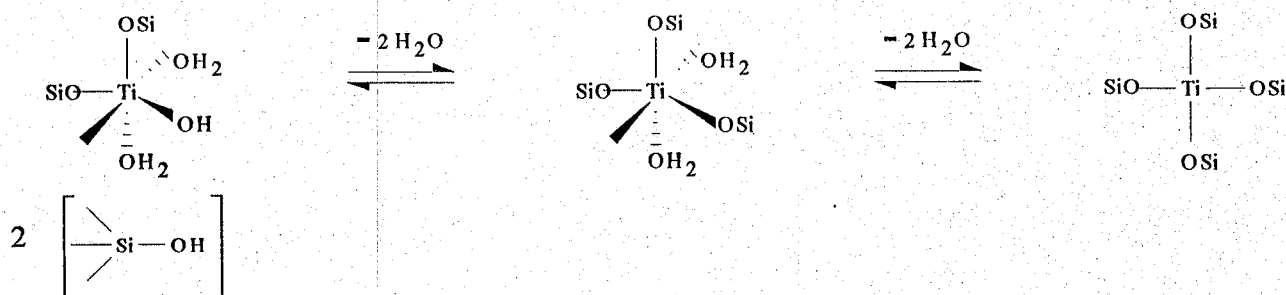
Etape 2



Etape 3



Etape 4



Pour développer le mécanisme, ces chercheurs ont tenu en considération les aspects suivants:

1. la nature des sites actifs et de sites de décompositions de H_2O_2 ,
2. le processus par lequel H_2O_2 s'adsorbe sur la surface du catalyseur,
3. le mécanisme d'activation des sites de Ti pendant la réaction catalytique,
4. l'initiation de la réaction d'oxydation et le chemin par lequel le cyclohexane et le 2 - 3 cyclohexanol sont activés dans les sites vicinaux,
5. le mécanisme de décomposition de H_2O_2 .

IV. CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

La catalyse par transfert de phase [95 - 97], concerne les réactions prenant part entre un réactif dissout dans une phase aqueuse où se trouvant à l'état solide et une substance dissoute dans un solvant organique (non miscible à l'eau) en présence d'un catalyseur qui autorise et accélère la réaction entre les espèces.

Le rôle du catalyseur est de transférer l'espèce que l'on veut faire réagir dans la phase organique, où se trouve le substrat que l'on veut transformer. Bien que ces réactions soient connues depuis 1913, le phénomène n'a été reconnu, étudié et utilisé qu'en 1965, date des dernières publications de Makoska et coll. [98].

La catalyse par transfert de phase fait intervenir plusieurs étapes :

1. transfert d'un réactif par le catalyseur d'une phase à une autre,
2. réaction entre le réactif transféré et le substrat. Il faut que le réactif transféré possède une réactivité suffisante,
3. transfert du produit de la phase organique vers la phase aqueuse, s'il est miscible dans cette dernière.

Dans ce système biphasé, que nous venons de décrire, nous pouvons rencontrer des difficultés lors de l'isolement des produits de réaction et/ou dans la régénération du catalyseur. Pour pallier à ces inconvénients, il a été développé une technique de catalyse par transfert de phase utilisant des catalyseurs capables d'accélérer les réactions entre phases organique et aqueuse mais fixées sur supports insolubles. Cette méthode dite de catalyse triphasée pourrait se révéler intéressante dans la réalisation à grande échelle.

Qualitativement, le concept de catalyse triphasée peut être représenté par le schéma ci-dessous :

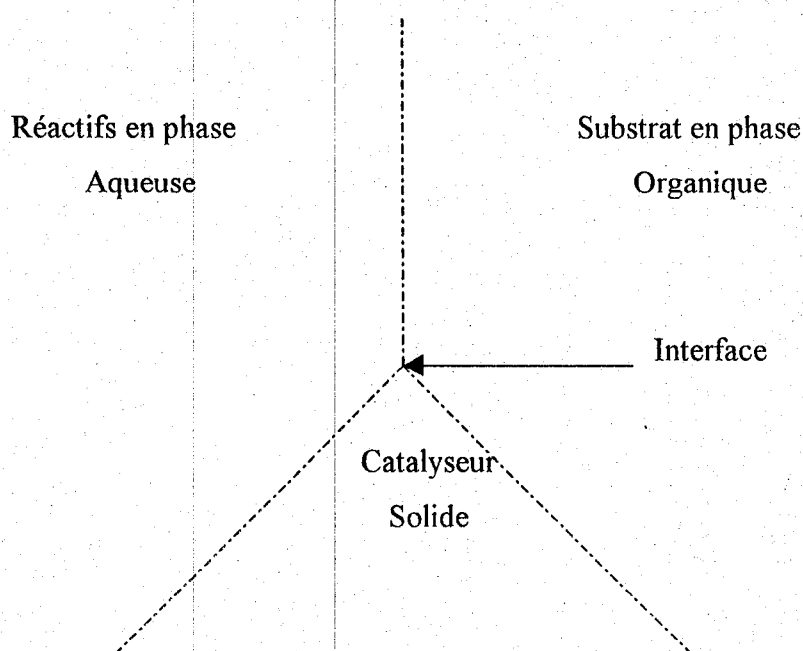


Figure I.4. : Aspect mécanistique et cinétique de la catalyse triphasée

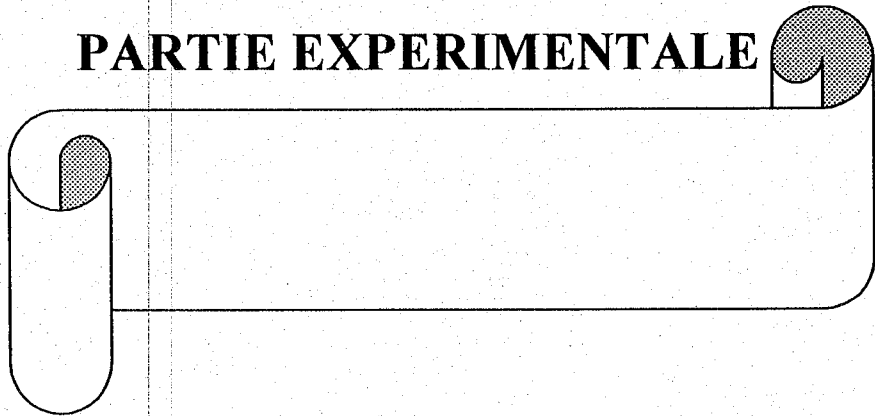
Le catalyseur solide doit se trouver à l'interface des deux phases liquides. Dans le cas contraire et en l'absence d'agitation, les réactions ne se produisent pas. L'étape limitante d'une telle réaction, peut être :

1. diffusion des réactifs à travers la mince couche liquide enveloppant le solide,
2. réaction chimique à la surface de la particule solide.

Le concept qui préside au transfert de phase pour les systèmes biphasés (liquide – liquide ou solide - liquide), aussi bien triphasés est qualitativement simple. Par contre la connaissance et la quantification de chacun des paramètres qui influent sur les réactions triphasées posent encore problèmes. Ces problèmes sont bien plus difficiles à résoudre en système triphasé qui, plus récents, sont encore moins connus.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE



I. SECURITE ET TOXICITE [99]

Plusieurs produits organiques présentent des dangers pour la santé (action feototoxique, effets tératogènes, troubles cutanées, neurotoxicité et hepatotoxicité).

L'exposition continue nous ramène à prendre beaucoup de précaution et à se protéger efficacement contre les produits toxiques. La toxicité d'un composé dépend :

1. de la quantité introduite dans l'organisme,
2. de la voie de pénétration,
3. du caractère cumulatif des doses,
4. de la résistance de l'individu,
5. de l'état de santé du sujet.

1. Hydrocarbures

Le cyclohexane est moins dangereux que l'hexane qui entraîne, par exposition prolongée, une atteinte des nerfs périphériques conduisant à une polynévrite (paralysie des membres inférieurs). La quantité limite pour le cyclohexane est de 300 ppm, alors qu'elle est de 50 ppm pour l'hexane.

Le cyclohexanol est nocif par inhalation et ingestion, c'est un irritant pour les voies respiratoires et la peau.

Tableau II.1 : Toxicité des différents composés utilisés

Oxydes	Toxicité	Hydrocarbures	Toxicité
RuO ₂	Nocif par inhalation irritant par les voies respiratoires	C ₆ H ₁₂	peu toxique
CrO ₃	Dermites eczémateuses, arthrose doué d'activité cancérogène	C ₆ H ₁₂ O	nocif par inhalation et ingestion irritant pour voies respiratoires et la peau
Fe ₂ O ₃	irritant	C ₆ H ₁₀ O	Nocif par inhalation
TiO ₂		^{ter} BuOOH	irritant de la peau
MnO ₂		H ₂ O ₂	Provoque des brûlures
Ni ₂ O ₃	Toxique par inhalation et ingestion. Peu causer le cancer.		
ZnO			

II. REACTIFS UTILISES

Les produits sont généralement utilisés sans traitement préalable. Leur pureté ainsi que leurs origines sont données dans le tableau ci-dessous.

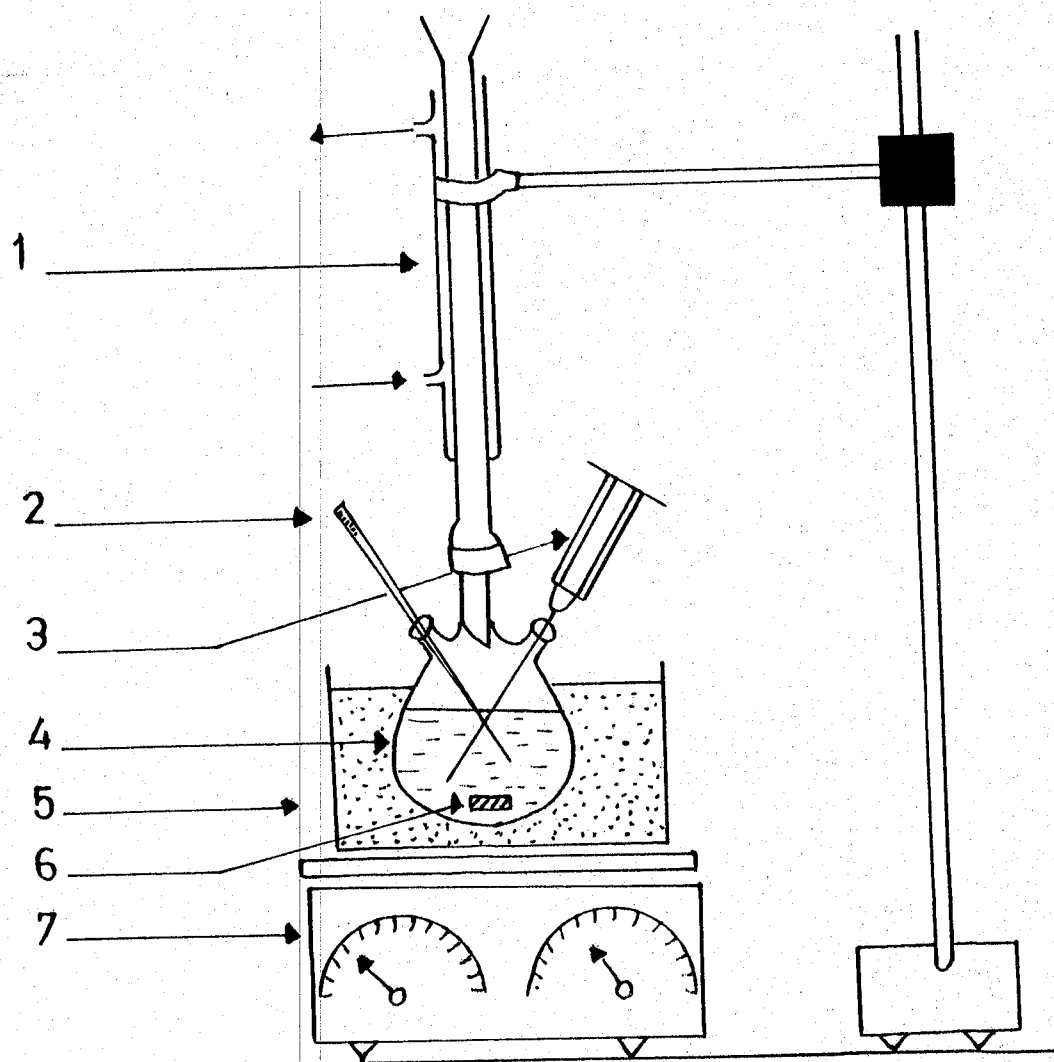
Tableau II.2. : Origine et pureté des composés utilisés

Famille de composés	Composés	Origine	Pureté
Hydrocarbures	C ₆ H ₁₂	PROLABO	99 %
	C ₆ H ₁₂ O	PROLABO	97 %
Oxydants	^{ter} BuOOH	ALDRICH	70 % dans H ₂ O
	H ₂ O ₂	ALFRICH	30 % dans H ₂ O
Oxydes métalliques	RuO ₂	FLUKA	75 % de Ru
	Fe ₂ O ₃	FLUKA	98 %
	CrO ₃	LABROCHIMIE A POLDA	98 %
	MnO ₂	LABROCHIMIE A POLDA	
	ZnO	PROLABO	98 %
	Ni ₂ O ₃	FLUKA	76 % Ni

III. MONTAGE ET MODES OPERATOIRES

1. Réaction d'oxydation

Au cours de l'étude de la réaction d'oxydation du cyclohexane par le $\text{ter}^{\text{BuOOH}}$ ou H_2O_2 , catalysée par les oxydes métalliques, nous avons suivi le mode opératoire suivant : Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant on introduit 50 g de cyclohexane, des quantités connues d'hydroperoxyde et le cyclohexanol. Le système est maintenu sous agitation magnétique et thermorégulé par un bain d'huile. A la température étudiée, on ajoute le catalyseur. On considère cet instant comme le début de la réaction ($t = 0$).



- | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------------------------|
| 1. Réfrigérant | 2. Thermomètre | 3. Seringue |
| 4. Ballon tricol | 5. Bain d'huile | 6. Agitateur magnétique |
| 7. Plaque chauffante agitatrice | | |

Figure II.1.: Montage réactionnel

La cinétique de la réaction est suivie par spectroscopie U.V.. En effet, des échantillons prélevés à différents temps de la réaction sont analysés par cette technique. De même une analyse qualitative est systématiquement réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

2. Préparation des échantillons

2.1. Pour l'étalonnage

Les mélanges étalons pour analyse chromatographique (cyclohexane + cyclohexanol + cyclohexanone) ont été préparés de telle manière que le volume total soit égale à 1 ml. On prélève de chaque échantillon 5 μ l qu'on analyse par C. P. G.

Par contre, les échantillons préparés pour l'analyse U.V., ils sont obtenus par dilution d'une solution mère de 15 g de cyclohexanol dans un litre de cyclohexane. Le solvant de référence est le cyclohexane lui-même.

2.2. Pour le suivi de la réaction

Les échantillons prélevés au cours de la réaction, et qui ne contiennent aucune trace de catalyseur, sont dilués 10 fois dans le cyclohexane afin de pouvoir les analyser par U.V.. L'analyse nécessite des concentrations faibles.

IV. TECHNIQUES UTILISEES

1. Spectrométrie d'absorption U.V. - Visible

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge nommé l'UV - Visible, soit entre 180 nm et 1100 nm).

Cette partie du spectre qui englobe les radiations visibles pour l'œil humain, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en information concernant les structures des composés. Par contre l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par application de la loi de Beer et Lambert.

1.1. Loi de Beer et Lambert

La lumière arrivant sur un échantillon peut-être transmise réfractée, réfléchi, diffusée ou absorbée.

Beer, physicien Allemand du 19^{ème} siècle, a laissé son nom à une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise à travers une épaisseur donnée de substance absorbante. On associe souvent à ses travaux, ceux du mathématicien français Lambert, qui avait, dès le 18^{ème} siècle, posé les bases de la photométrie.

La loi de Beer et Lambert s'écrit sous sa forme actuelle :

$$A = \epsilon l c$$

Où :

A: désigne l'absorbance, paramètre optique accessible au moyen du spectrophotomètre,

l: est l'épaisseur (en cm) de la solution traversée,

c: la concentration molaire,

ϵ : Le coefficient d'absorption molaire ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

A l'origine de ces formules très classiques on trouve l'hypothèse de Lambert selon laquelle une lumière monochromatique d'intensité I diminue de dI après avoir traversé une épaisseur dx d'un matériau dont le coefficient d'absorption est K.

$$dI / dx = - KI$$

En appelant I_0 l'intensité lumineuse de la radiation incidente en amont du milieu traversé d'épaisseur l, dont le coefficient d'absorption spécifique est K, l'intensité I transmise sera représentée par la forme intégrée de l'expression précédente

$$I = I_0 \exp (- k.l)$$

Beer a généralisé l'expression aux solutions absorbantes faiblement concentrées.

$$A = \log (I/I_0)$$

1.2. Spectres électroniques

Le spectre, document de base fourni par le spectromètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm).

Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, il apparaît des orbitales moléculaires (O.M.). A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption de photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les O.M. et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités.

Les transitions possibles sont :

- **Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$**

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition des électrons demande beaucoup d'énergie.

- **Transition $n \rightarrow \pi^*$**

Cette transition résulte du passage d'un e^- d'une O.M. non liante n à une O.M. antiliante π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublet électronique appartenant à un composé insaturé.

- **Transition $n \rightarrow \sigma^*$**

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes tels que O, N, S, X, à un niveau σ^* est observé pour les alcools vers 180 nm. Cette transition est d'intensité moyenne.

- **Transition $\pi \rightarrow \pi^*$**

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.

On voit couramment réunies les quatre types de transition ci-dessus sur un unique diagramme énergétique pour situer les unes par rapport aux autres dans le cas général.

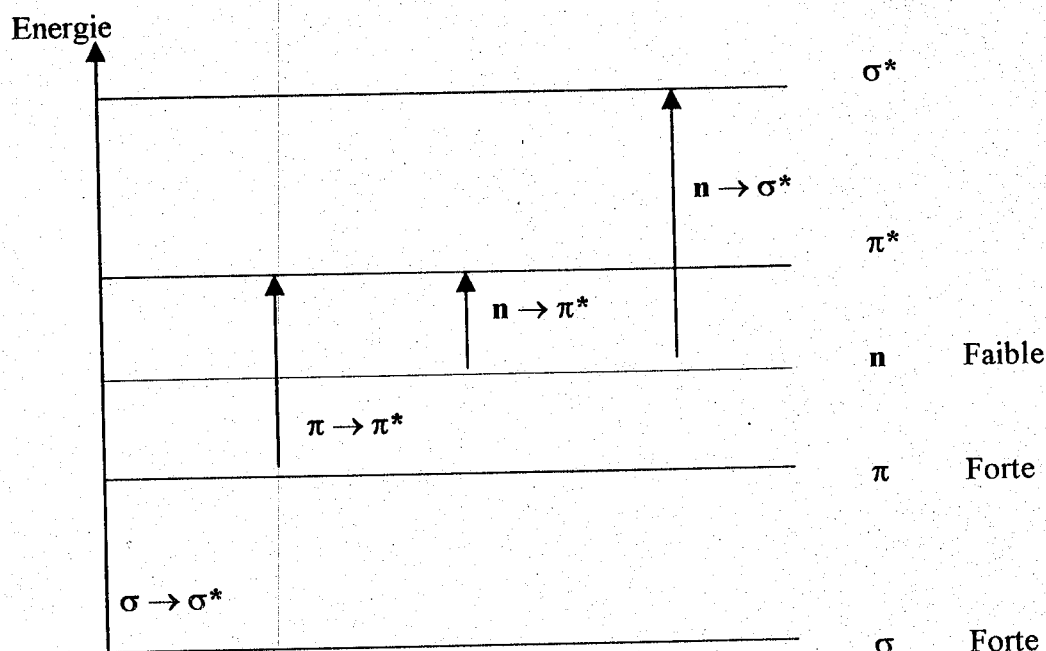


Figure II.2. : Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés

1.3. Effets dus aux solvants : Solvatochromie

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution diffèrent lorsqu'on change le solvant.

C'est une des raisons qui rendent les bibliothèques de spectres UV difficilement exploitables. Les changements traduisent les interactions physiques soluté/solvant qui modifient la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. L'étude de ces modifications permet de tirer quelques règles générales.

a. Effet hypsochrome

Il existe des transitions pour lesquelles la polarité du chromophore diminue quand on passe de l'état fondamental à l'état excité. Il en est ainsi pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle des cétones en solution. Avant absorption, la polarisation $c^+ \rightarrow o^-$ sera d'autant plus stabilisée que le composé sera en présence d'un solvant polaire dont les molécules seront attirées par l'effet électrostatique autour du soluté.

Ceci aura pour effet de nécessiter plus d'énergie pour provoquer la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$, d'où un déplacement du maximum d'absorption correspondant vers les courtes longueurs d'onde (effet hypsochrome) comparativement à la position de la bande d'absorption de ce chromophore dans un solvant non polaire.

b. Effet bathochrome

Pour les solutés peu polaires, il n'y a pas d'effet d'orientation des molécules de solvant autour des molécules de soluté.

Si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvato. On rencontre cette situation pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des hydrocarbures éthyléniques dont la double liaison de départ est moins polaire avant qu'après absorption de photons. Un solvant polaire a donc pour effet de stabiliser la forme excitée ce qui favorise la transition; on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Cet effet bathochrome est défini par rapport au spectre obtenu dans un solvant non polaire.

1.4. Application :

Le dosage de deux constituants peut-être réalisé sur la base des mesures d'absorbance pour deux longueurs d'ondes différentes, puis en résolvant le système de deux équations type :

$$A = \epsilon_A C_A l + \epsilon_B C_B l$$

Le choix des longueurs d'onde est important, l'absorption de A sera forte et celle de B faible pour une longueur d'onde et inversement pour l'autre. ϵ_A et ϵ_B seront obtenues par absorption des composés purs.

La loi de Beer Lambert est additive, ce qui implique que pour un mélange de deux composés 1 et 2 en solution dans un solvant, l'absorbance A mesurée dans une cuve d'épaisseur l, sera identique à l'absorbance mesurée après le passage à travers les deux cuves de même épaisseur, placées l'une après l'autre contenant l'une le composé 1 et l'autre le composé 2.

$$A = A_1 + A_2 = l [\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2]$$

En généralisant cette formule

$$A = l \sum_i \epsilon_i C_i$$

Pour notre étude, le milieu réactionnel, au cours du temps contient plusieurs composés [$C_6H_{12}O$, $^{ter}BuOOH$, $^{ter}BuOH$, ...]. L'absorbance mesurée est donc la somme algébrique des absorbances de ces différents composés, d'où il est possible de calculer A_j : l'absorbance du composé J :

$$A_j = A - \sum_{i \neq j} A_i$$

la concentration du composé j est :

$$[j] = \left[A - \sum_{i \neq j} A_i \right] / \epsilon_j$$

En ce qui nous concerne, l'étude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol s'est basée sur la variation de la concentration du cyclohexanol au cours du temps.

$$[C_6H_{12}O] = [A - (A_{^{ter}BuOOH} + A_{^{ter}BuOH} + A_{C_6H_{11}O} + \dots)] / \epsilon_{C_6H_{12}O}$$

1.5. Etalonnage du spectromètre

L'appareil utilisé est un spectromètre Beckman série 35 muni d'une lampe UV au deutérium et d'une table traçante.

Les échantillons étalons préparés sont passés au spectrophotomètre. Le balayage de la longueur d'onde se fait entre 200 nm et 340 nm.

L'exploitation quantitative est faite pour $\lambda = 284$ nm, longueur d'onde pour laquelle nous avons une absorption maximale du cyclohexanol. Néanmoins, autres composés en solution absorbent eux aussi à cette même longueur d'onde. Cependant, cette absorption est faible et varie peu avec les différentes concentrations du cyclohexanol. Nous avons quantifié cette absorption moyenne A' , ainsi il nous est possible de calculer la concentration du cyclohexanol en utilisant l'expression de Lambert-Beer (I).

$$[] = \frac{A - A'}{\epsilon_{OH}}$$

L'étalonnage de l'appareillage, nous permet de calculer ϵ_{OH} .

La figure II.3. représente un exemple de spectre UV, alors que la figure II.4. quant elle représente la courbe d'étalonnage $A = f([c])$.

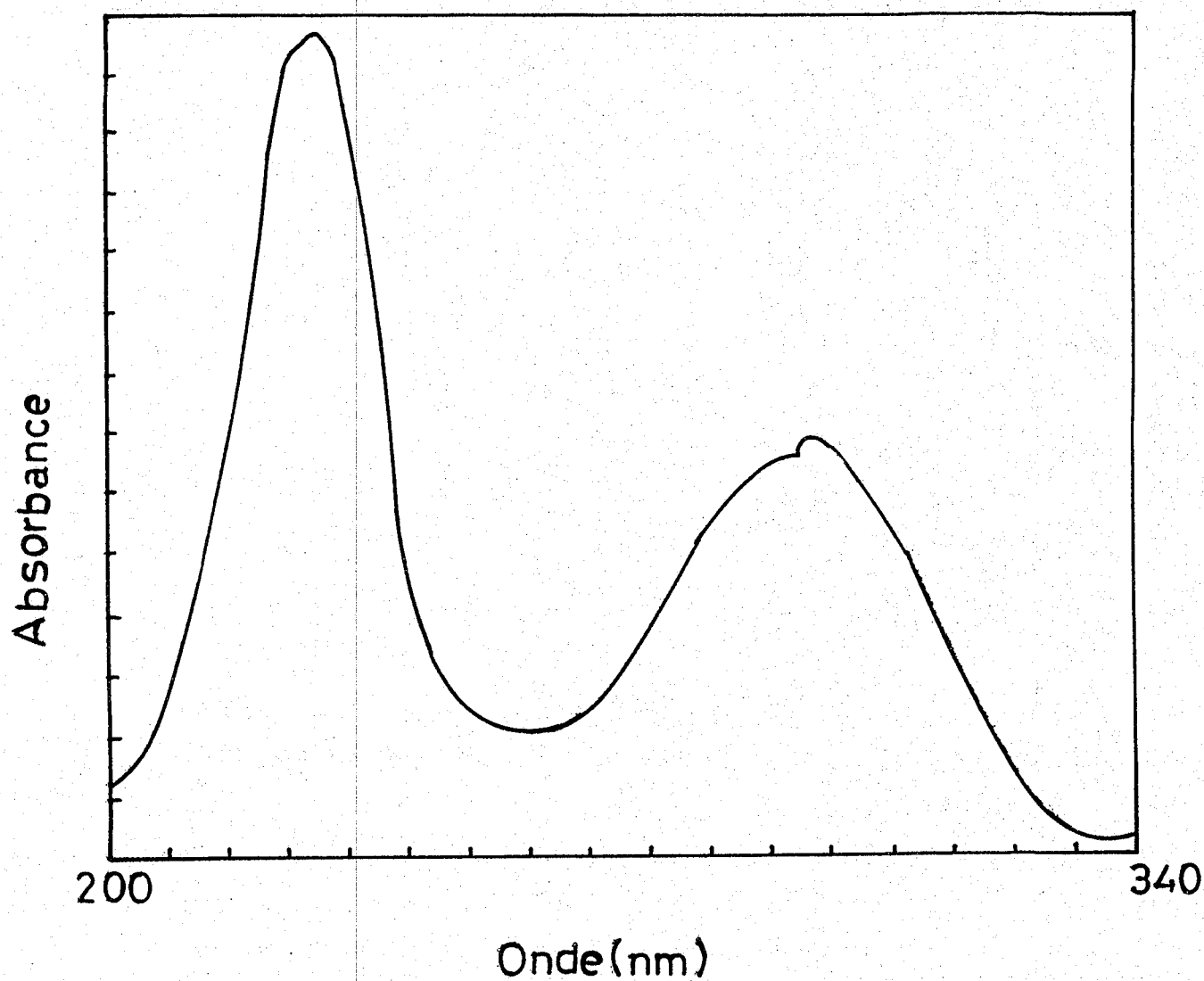
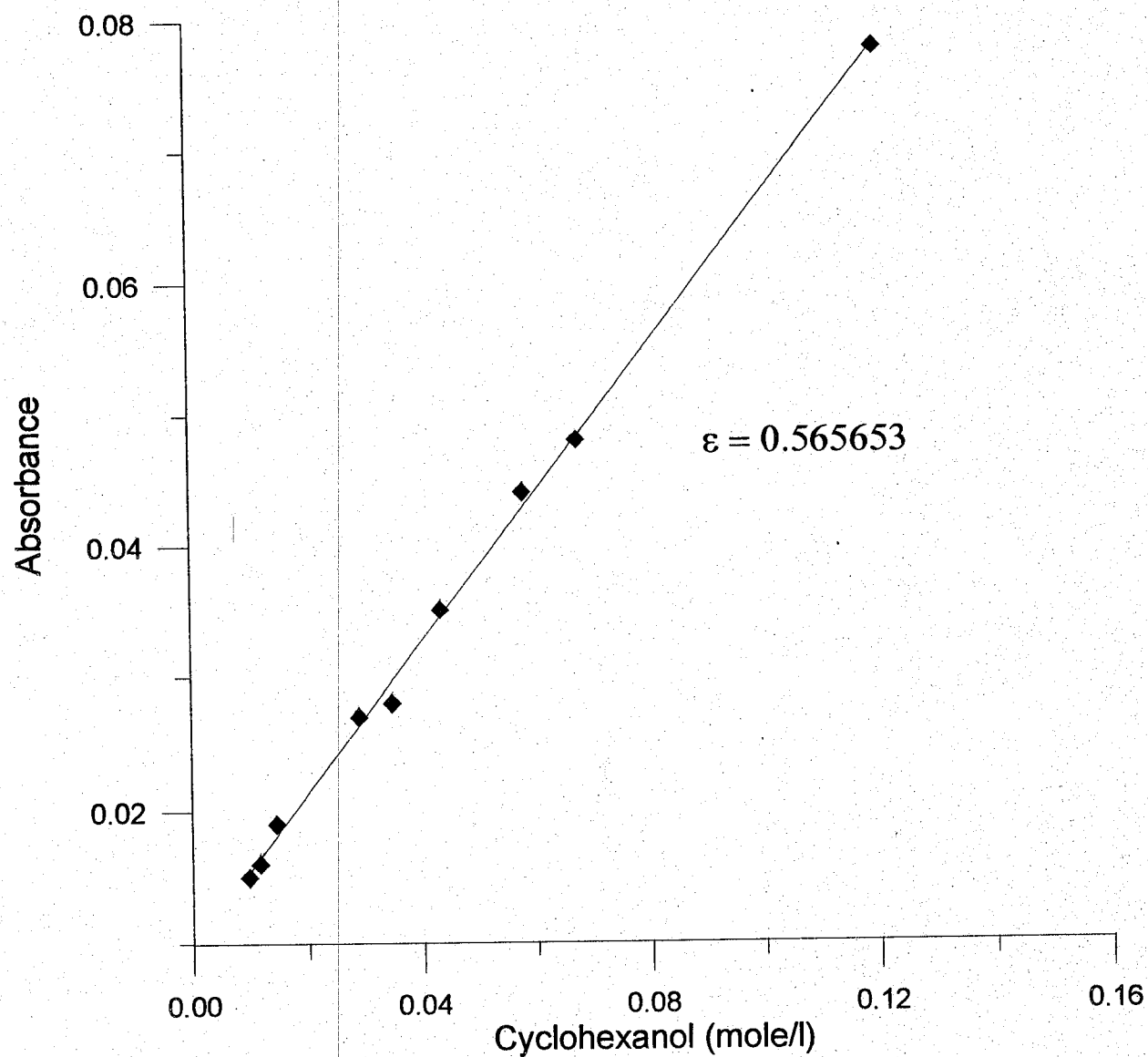


Figure II.3. : Spectre UV du cyclohexanol dans le cyclohexane



*Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du cyclohexanol dans le cyclohexane
(pour $\lambda = 284$ nm).*

2. Chromatographie en phase gazeuse

2.1. Présentation de la C.P.G.

La chromatographie en phase gaz est une méthode qui permet de séparer des mélanges gazeux complexes, par une suite continue d'équilibre s'établissant entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire liquide ou solide placée à l'intérieur d'une colonne. Cette technique s'adresse non seulement aux gaz mais à tout composé susceptible d'être volatilisé.

L'appareillage permettant ce type d'analyse comprend :

- un mélange de gaz de nature variable,
- un injecteur qui provoque la volatilisation immédiate de l'échantillon,
- une colonne placée à l'intérieur d'un four,
- un détecteur positionné à l'extrémité de la colonne qui décèle la présence des substances dans le gaz vecteur au fur et à mesure de leur élution,
- un enregistreur qui amplifie le signal électrique fourni par le détecteur.

2.2. Application de la C.P.G. : Analyse qualitative

Le temps de rétention, qui représente le temps écoulé entre le moment de l'injection et celui de l'apparition du maximum du pic d'élution est utilisé pour caractériser un composé. Cette valeur dépend du volume de la phase stationnaire, de la vitesse du gaz vecteur, de la longueur de la colonne, ainsi que de la température.

2.3. Conditions d'utilisation de la C.P.G.

La phase organique est analysée à l'aide d'un appareil de chromatographie Girdel série 300, équipé d'une colonne Apiezon de longueur 180 cm et d'un détecteur à catharomètre et couplé à un enregistreur intégrateur PU 4811.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

- Températures : Four: $T_{\text{initiale}} = 52^{\circ}\text{C}$ suivi d'une montée de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 200°C .
Injecteur: 150°C
Détecteur: 265°C
- Pression: N_2 : 0,5 bar.

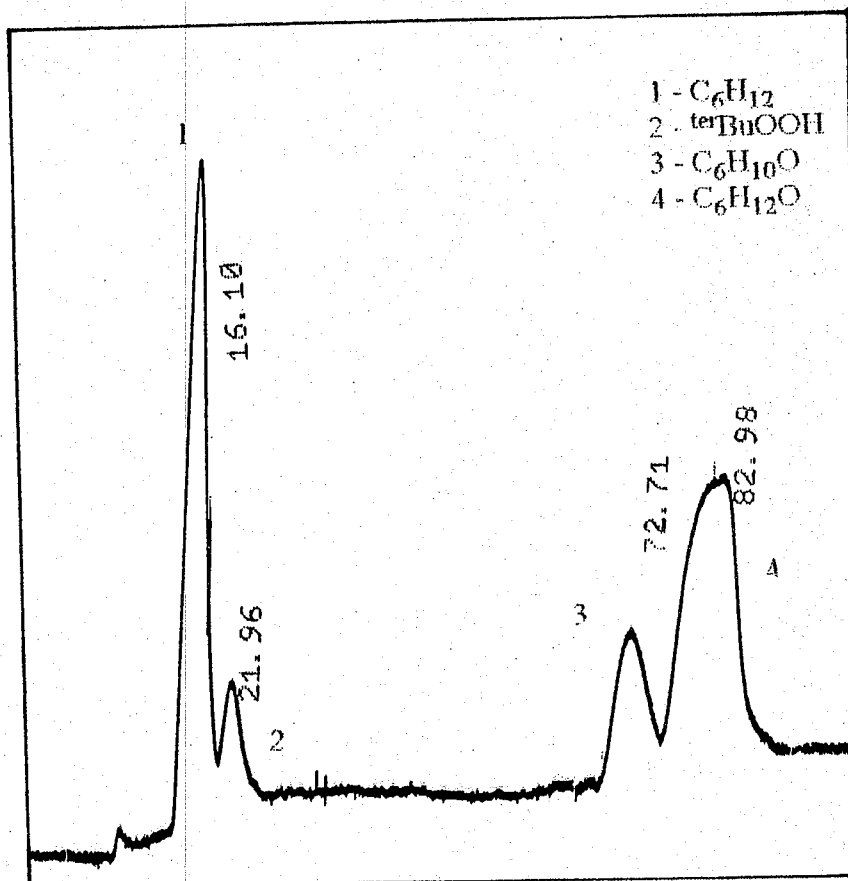


Figure III.5. : Chromatogramme du mélange réactionnel

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A decorative graphic of a scroll is positioned below the title. The scroll is horizontal and has a rounded right end. It features two circular elements at the top corners, one on the left and one on the right, which are shaded with a halftone pattern. The scroll itself is outlined in black and has a white interior.

Le présent travail consiste à étudier la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol par l'hydroperoxyde de tertiobutyle $^{\text{ter}}\text{BuOOH}$ sur l'oxyde de ruthénium(IV) RuO_2 comme précurseur.

Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur la vitesse initiale de la réaction :

- la variation de la masse du précurseur,
- la température,
- la quantité d'alcool ajoutée initialement,
- la quantité et la nature de l'hydroperoxyde,
- la nature de l'oxyde métallique.

D'une manière générale, nous avons adopté les conditions opératoires suivantes pour toutes les études :

- masse de C_6H_{12} : 50 g
- masse de $^{\text{ter}}\text{BuOOH}$: 2,5 g
- masse initiale de cyclohexanol: 3,64 g
- masse du précurseur: 0,04 g
- Température: 75°C (Température de reflux)

Néanmoins, ces conditions ont été modifiées selon le paramètre étudié.

Par ailleurs, nous notons l'introduction d'une quantité initiale de cyclohexanol. En effet, nous avons remarqué lors des tests préliminaires que le cyclohexane ne se transforme pas en cyclohexanol en absence d'une quantité initiale d'alcool.

I.DETERMINATION DE L'ACTIVITE INITIALE

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Et pour ne pas reporter pour chaque paramètre étudié les différents spectres UV, ainsi que la méthode par laquelle nous avons déterminé l'activité initiale.

La figure III.1., représente l'évolution des spectres UV en fonction du temps de la réaction d'oxydation dans les conditions citées plus haut.

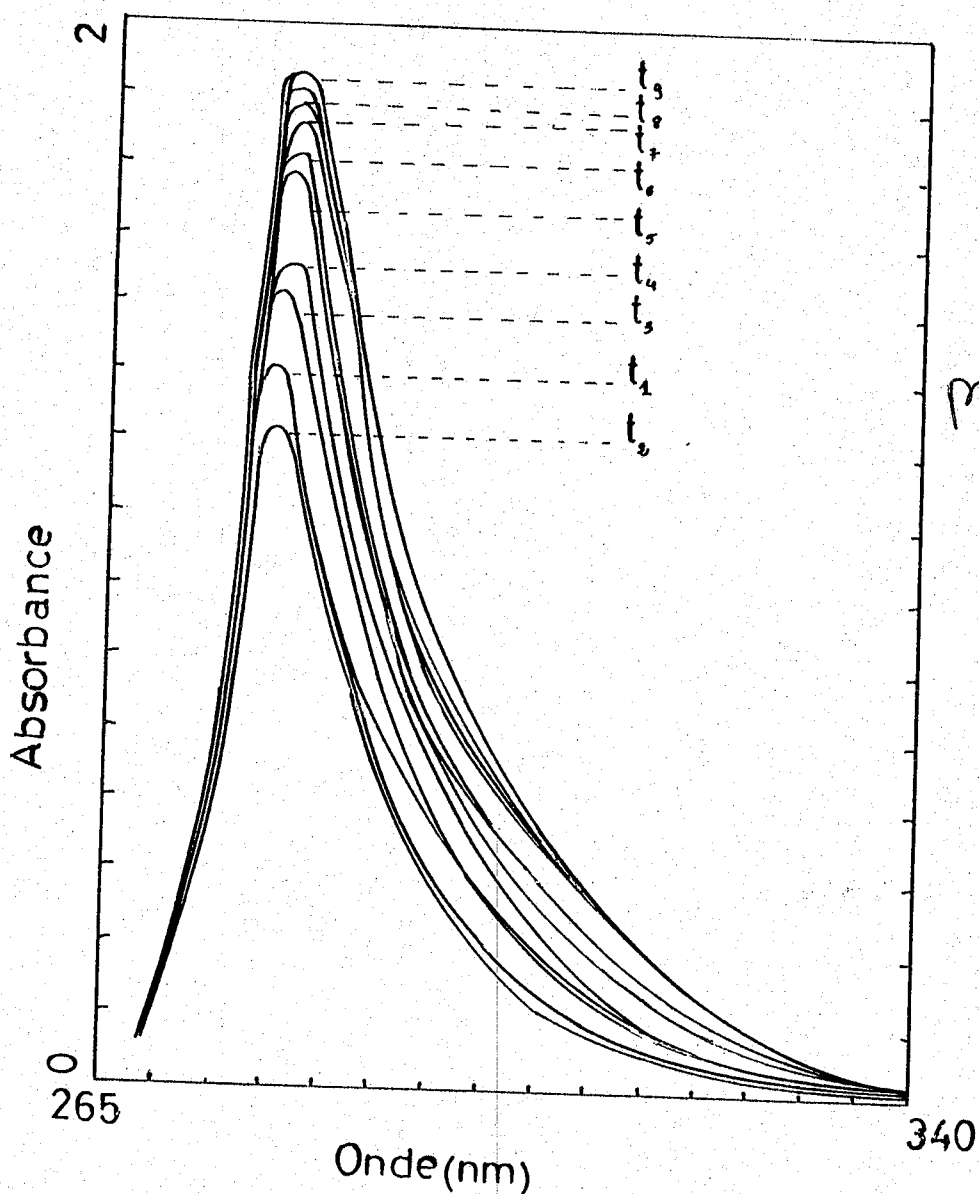


Figure III.1. : Spectres UV ($\lambda = 284 \text{ nm}$) en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du Cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle.
 $\text{C}_6\text{H}_{12} = 50\text{g}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} = 3,64\text{g}$, $^{\text{ter}}\text{BuOOH} = 2,50\text{g}$, $T = 75^\circ\text{C}$.

Pour estimer les vitesses initiales de la réaction d'oxydation, nous avons considéré les tangentes initiales des courbes et qui représentent la variation de la concentration de l'alcool en fonction du temps, comme il est montré sur la figure III.2.

Ces tangentes prennent comme point de départ, celui de la consommation initiale de l'alcool, car à partir de ce point, la production de l'alcool est réalisée.

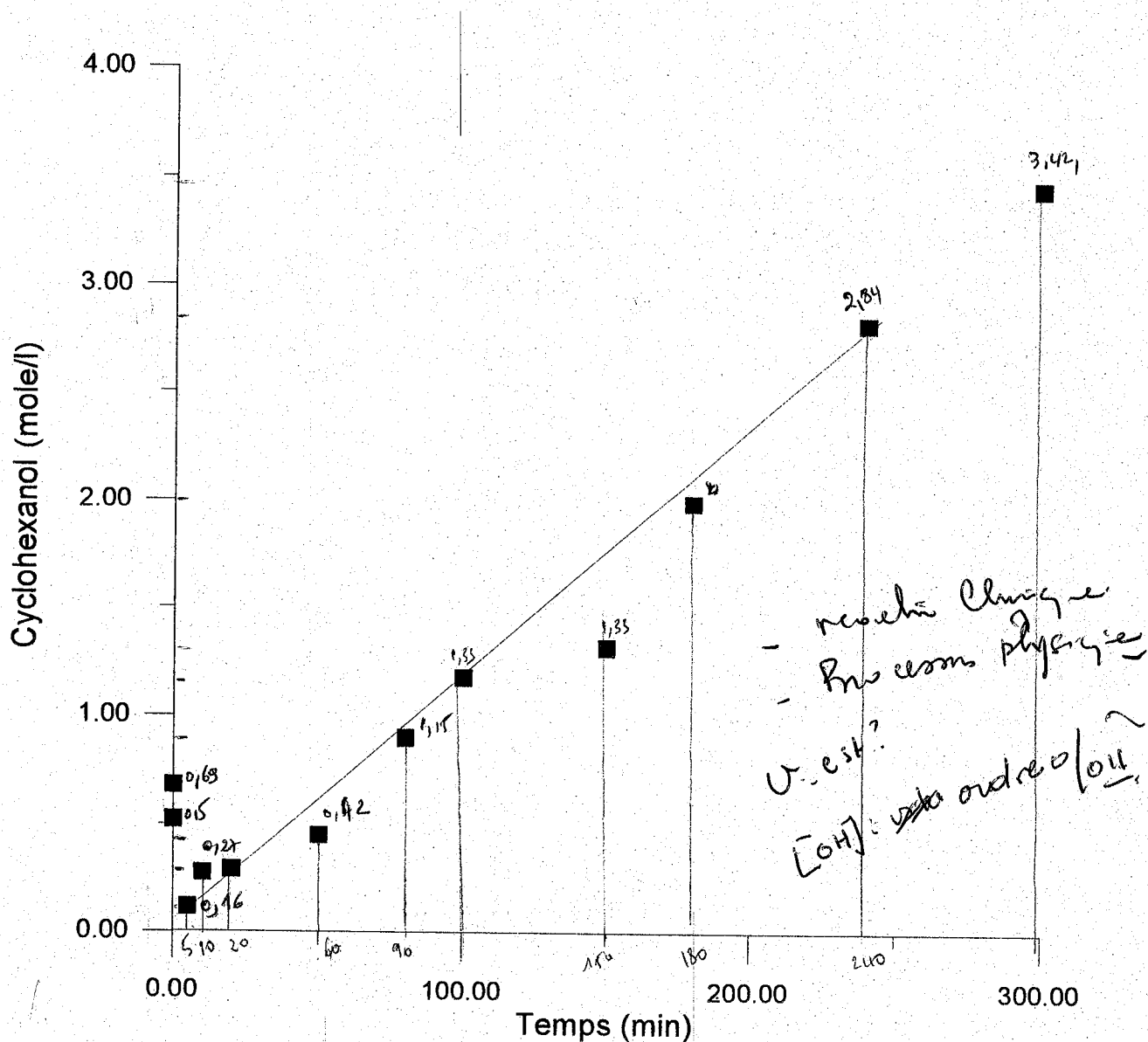


Figure III.2. : Détermination de l'activité initiale pour la réaction d'oxydation du Cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle.
 $C_6H_{12} = 50g$, $C_6H_{11}OH = 3,64g$, $^{ter}BuOOH = 2,50g$, $T = 75^{\circ}C$.

II. INFLUENCE DE LA QUANTITE D'OXYDE DE RUTHENIUM (IV)

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'évolution de la vitesse initiale de la réaction avec la quantité du précurseur. Cette étude a été réalisée en présence de l'oxyde de ruthénium (RuO_2) comme précurseur dans les conditions suivantes :

- $\text{C}_6\text{H}_{12} = 50 \text{ g}$,
- $\text{terBuOOH} = 2,50 \text{ g}$
- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} = 3,64 \text{ g}$
- Température = 75°C

La figure III.3. représente l'évolution de la quantité de cyclohexanol dans la phase organique au cours du temps. Nous remarquons sur cette figure une consommation initiale du cyclohexanol suivie de sa production pour la réaction réalisée avec la masse de 0,04 g en RuO_2 . Néanmoins cette consommation n'a pas été remarquée pour des masses plus grandes (0,06 et 0,08 g). Ceci est probablement dû à la grande production initiale d'alcool. La rapidité de la réaction ne nous a pas permis de remarquer la consommation d'alcool.

*Cinétique rapide
Extrapolation non valable ?*

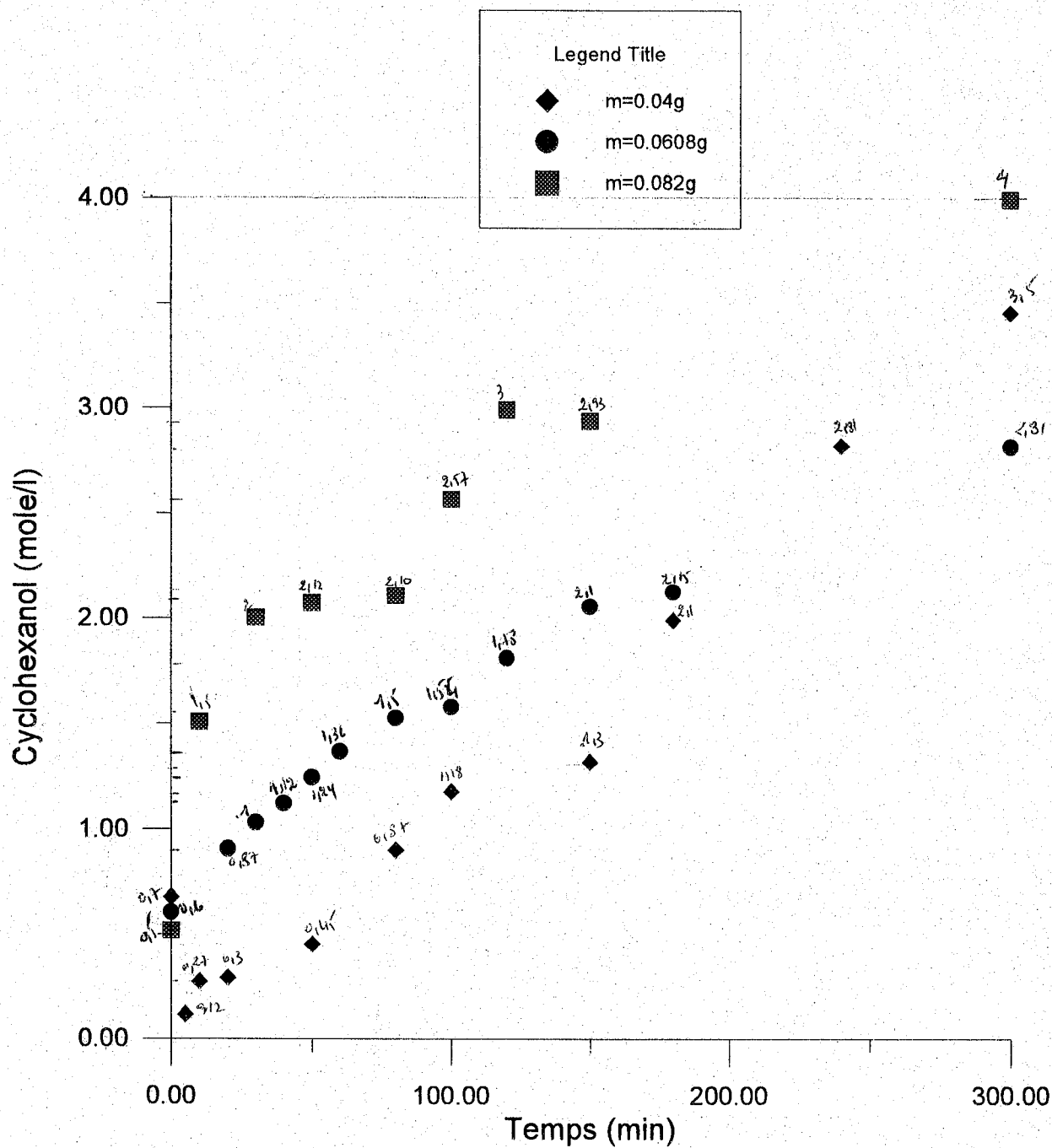


Figure III.3. : Etude de l'effet de la masse de RuO₂ sur la réaction d'oxydation du Cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle.
 $C_6H_{12} = 50g$, $C_6H_{11}OH = 3,64g$, $^{ter}BuOOH = 2,50g$, $T = 75^{\circ}C$.

Par ailleurs, les résultats regroupés dans le tableau III.1. montrent que la vitesse initiale de la réaction augmente avec la quantité du précurseur. D'autre part, cette vitesse est proportionnelle à la quantité du précurseur pour les faibles masses.

Tableau III.1. : Influence de la quantité de RuO₂ sur l'évolution de la réaction.

$C_6H_{12} = 50g$; $^{ter}BuOOH = 2,5g$; $C_6H_{11}OH = 3,64 g$; $T = 75^{\circ}C$,

Quantité de RuO ₂ (g)	Quantité de RuO ₂ (10 ³ .mole)	Activité initiale (10 ³ .mole.min ⁻¹)
0,0401	3,0	0,8908
0,0608	4,5	1,4354
0,0802	6,0	7,2140

Ceci montre qu'avec les faibles masses de catalyseur le régime cinétique est établi et que nous mesurons bien des vitesses initiales de la réaction. Cependant, pour des masses plus importantes (cas de $m = 0,0802 g$), la vitesse mesurée n'est pas effectivement une vitesse initiale.

Pour la suite de notre travail, nous avons fixé la masse de RuO₂ à 0,04 g.

Pour des plus grandes masses régime de fluide.

III. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Nous avons étudié l'influence de la température sur l'oxydation du cyclohexane par ^{ter}BuOOH en présence de 0,04 g de RuO₂ et sous les mêmes conditions énumérées précédemment.

Les résultats obtenus confirment d'une part la consommation initiale du cyclohexanol, et d'autre part que cette consommation augmente avec la température.

Tableau III.2. : Influence de la température sur l'évolution de la réaction.

C₆H₁₂ = 50g; ^{ter}BuOOH = 2,5g; C₆H₁₁OH = 3,64 g; RuO₂ = 0,04 g.

T (°C)	C ₆ H ₁₂ O consommé (10 ³ .mole)
22	16,26
45	21,33
60	36,38
70	22,48
75	29,30

Par ailleurs, la figure III.4. montre que pour une température inférieure à 70°C, le catalyseur reste inactif initialement. Néanmoins, nous remarquons une réapparition de l'alcool dans la phase organique après 100 min de réaction. Cependant, pour une température supérieure à 70°C, la production d'alcool commence dès le début de la réaction.

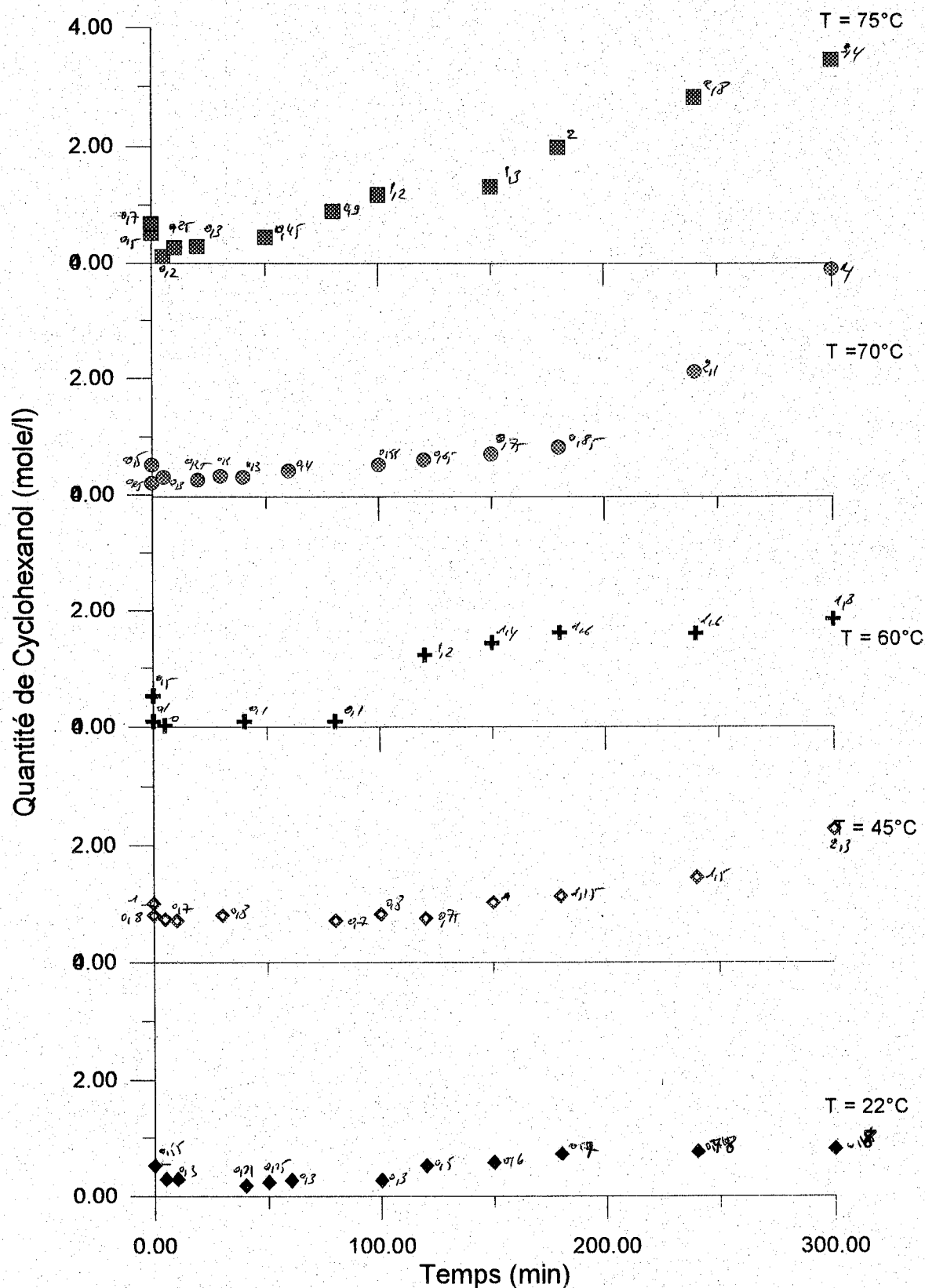


Figure III.4. : Etude de l'effet de la température sur la réaction d'oxydation du Cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle catalysée par RuO₂.

C₆H₁₂ = 50g, C₆H₁₁OH = 3,64g, ^{ter}BuOOH = 2,50g, RuO₂ = 0,04g

Nous remarquons aussi que la vitesse initiale de la réaction augmente avec la température (Tableau III.3.). Cette augmentation est très importante pour un faible écart de température (la vitesse initiale augmente de 3 fois pour un écart de 5°C).

Tableau III.3. : Evolution de la vitesse initiale avec la température.

$C_6H_{12} = 50g$; $^{ter}BuOOH = 2,5g$; $C_6H_{11}OH = 3,64 g$; $RuO_2 = 0,04 g$.

T(°C)	Activité initiale à t = 0 ($10^3 \cdot \text{mole} \cdot \text{min}^{-1}$)	Activité initiale à t \neq 0 ($10^3 \cdot \text{mole} \cdot \text{min}^{-1}$)
22	0	0,558
45	0	0,309
60	0	0,644
70	0,251	/
75	0,891	/

Nous notons par ailleurs, que la température de 75°C représente la température de reflux. Il nous est donc impossible de travailler à des températures supérieures, tout en restant en phase liquide.

Energie d'activation
Arrhenius

IV. INFLUENCE DE L'AJOUT DU CYCLOHEXANOL

Des tests préliminaires ont révélé que la réaction n'est pas possible en absence de cyclohexanol initialement ajouté. Afin de voir l'effet de cet alcool, nous avons étudié la réaction en introduisant initialement différentes quantités du cyclohexanol.

Les résultats reportés sur la figure IV.5. confirment d'une part la consommation initiale d'alcool, d'autre part, ils indiquent une augmentation de cette consommation en fonction de celle initialement introduite.

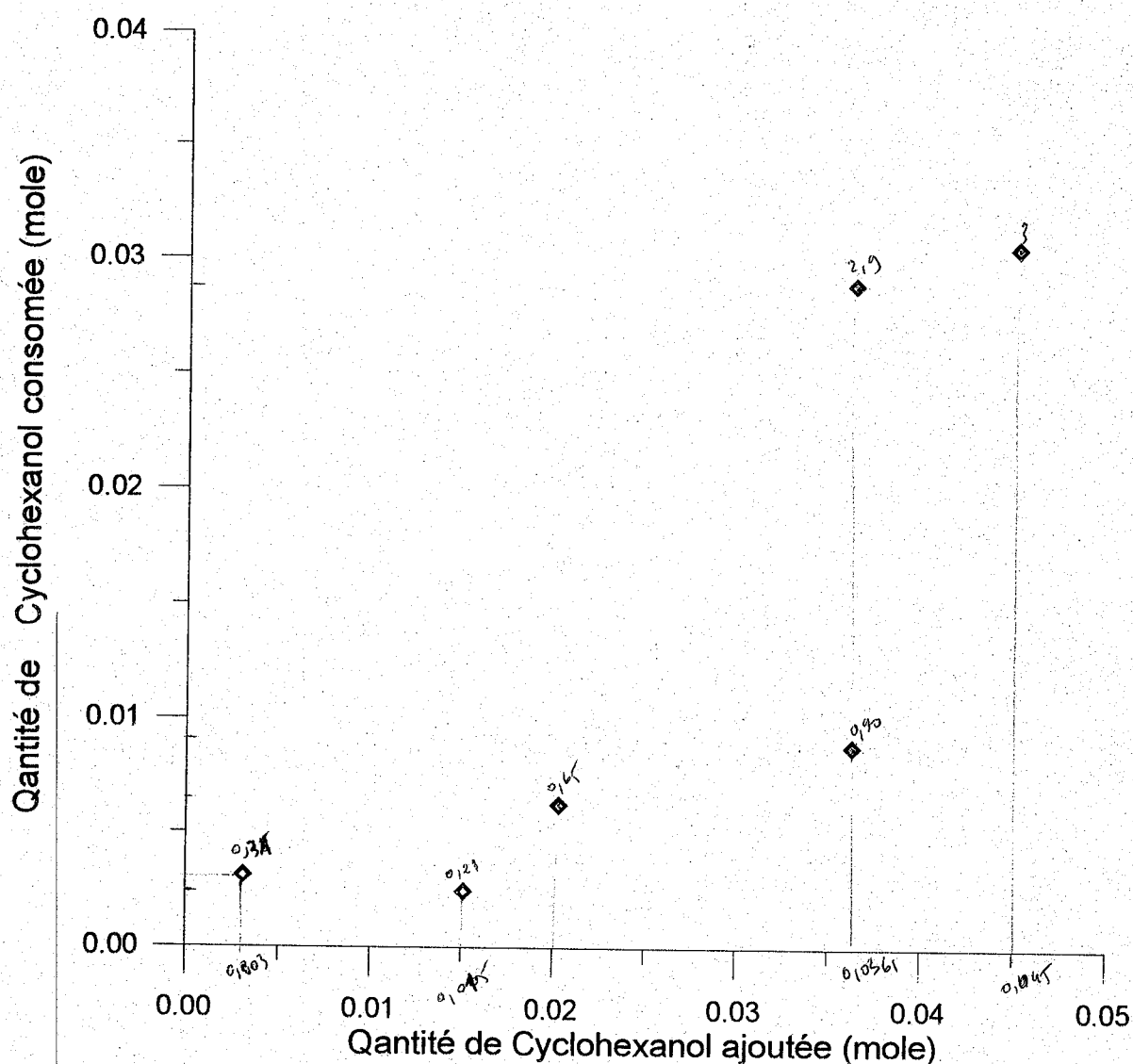


Figure IV.5. : Variation de la quantité de Cyclohexanol consommée en fonction de celle ajoutée.

$C_6H_{12} = 50g, {}^{ter}BuOOH = 2,50g, RuO_2 = 0,04g, T = 75^\circ C.$

Il apparaît que l'alcool passe de la phase organique à la phase aqueuse, ou participe à la formation d'un nouveau composé avec le précurseur RuO_2 . C'est pour cette raison que nous avons préféré étudier l'effet de l'alcool sur l'activité, non pas par rapport à la quantité introduite, mais par rapport à celle consommée.

La figure III.6. représentant l'évolution de la vitesse initiale en fonction de la quantité d'alcool consommée, présente un maximum d'activité pour une consommation avoisinant $6,173 \cdot 10^{-3}$ mole.

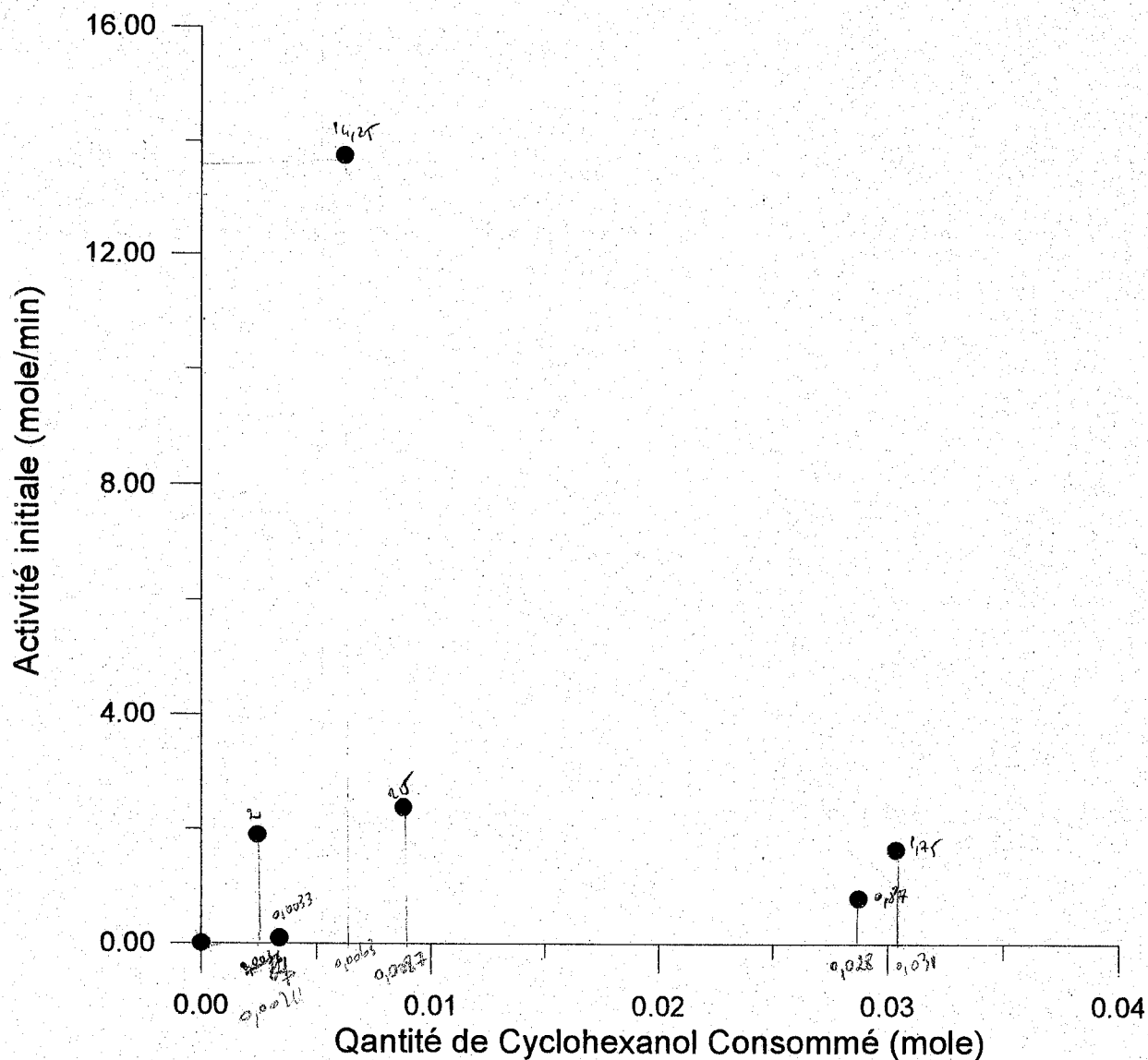


Figure III.6. : Evolution de l'activité initiale de l'oxydation du Cyclohexane en fonction de la quantité d'alcool consommée.
 $\text{C}_6\text{H}_{12} = 50\text{g}$, $\text{ter}^{\text{BuOOH}} = 2,50\text{g}$, $\text{RuO}_2 = 0,04\text{g}$, $T = 75^\circ\text{C}$.

V. INFLUENCE DE LA QUANTITE ET DE LA NATURE DE L'HYDROPEROXYDE

Afin d'étudier l'influence de la quantité de l'hydroperoxyde sur l'activité du catalyseur, nous avons fait varier la masse de l'hydroperoxyde de tertiobutyle initialement introduite.

Les résultats obtenus (figure III.7.) montrent que l'activité initiale de RuO₂ augmente avec la quantité de ^{ter}BuOOH introduite. Ce constat indique que la cinétique de la réaction est dépendante de l'hydroperoxyde. Par ailleurs, nous n'avons pas constaté une consommation initiale de cyclohexanol pour les faibles quantités de ^{ter}BuOOH introduites.

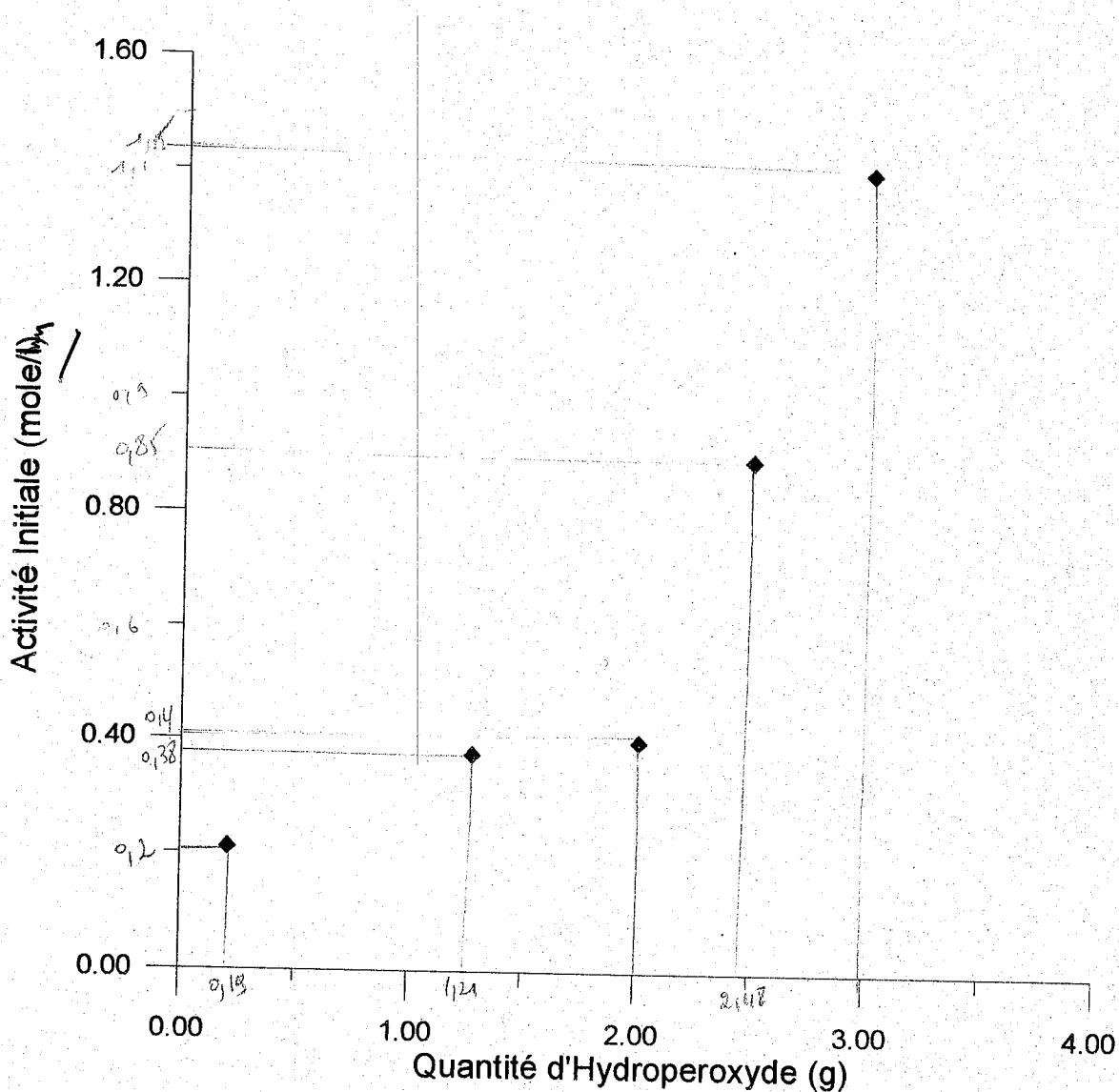


Figure III.7.: Evolution de l'activité initiale de la réaction d'oxydation du Cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle catalysée par RuO₂ en fonction de l'hydroperoxyde. C₆H₁₂ = 50g, C₆H₁₁OH = 3,64g, RuO₂ = 0,04g, T = 75°C.

De même, nous avons étudié l'effet de la nature de l'hydroperoxyde. L'essai fait avec H_2O_2 dans les mêmes conditions que celles qui utilisaient l'hydroperoxyde, indique une augmentation très importante de la vitesse. En effet la vitesse initiale passe de $0,8 \cdot 10^{-3}$ mole.min⁻¹ (^{ter}BuOOH) à $2,51 \cdot 10^{-3}$ mole.min⁻¹ (H_2O_2).

En fin, nous avons étudié l'effet de l'eau sur l'activité du catalyseur. En effet, l'hydroperoxyde contient une quantité d'eau qui peut avoir des effets importants sur la réaction.

Pour ce faire nous avons testé le catalyseur avec une masse de ^{ter}BuOOH égale à 1,25g en amenant la quantité de l'eau à celle de la masse de ROOH = 2,50g (masse standard utilisée). Le tableau III.4. montre que la consommation initiale d'alcool augmente avec l'eau ainsi que la vitesse.

Tableau III.4. : Evolution de l'activité initiale en absence et en présence d'eau.

	Quantité de ^{ter} BuOOH (g)	Activité Initiale (10 ³ .mole.min ⁻¹)
Sans ajout d'eau	1,275	0,3741
Sans ajout d'eau	2,500	0,8908
Avec ajout d'eau (0,4446 g)	1,259	1,0570

VI. EFFET DE LA NATURE DE L'OXYDE METALLIQUE

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle ^{ter}BuOOH en présence de différents oxydes métalliques. Ceci afin de voir l'effet du métal ainsi que celui de la liaison métal oxygène sur l'activité initiale de cette réaction. Pour ce faire, nous avons choisi différents oxydes avec des rapports molaires oxygène/métal = 3 ; 2 ; 1,5 ; 1.

D'autre part, nous avons testés des oxydes avec un même rapport oxygène/métal = 2 mais en variant le métal, de tel sorte que le nombre d'orbitales d libres de la couche périphérique varie.

L'examen des résultats obtenus représentés sur la figure III.8., montre que la vitesse initiale de la réaction augmente avec le nombre d'oxygène par métal. Par ailleurs, nous notons que cette vitesse décroît légèrement avec le nombre d'orbitales d libres pour des oxydes avec un nombre d'oxygène par métal identique.

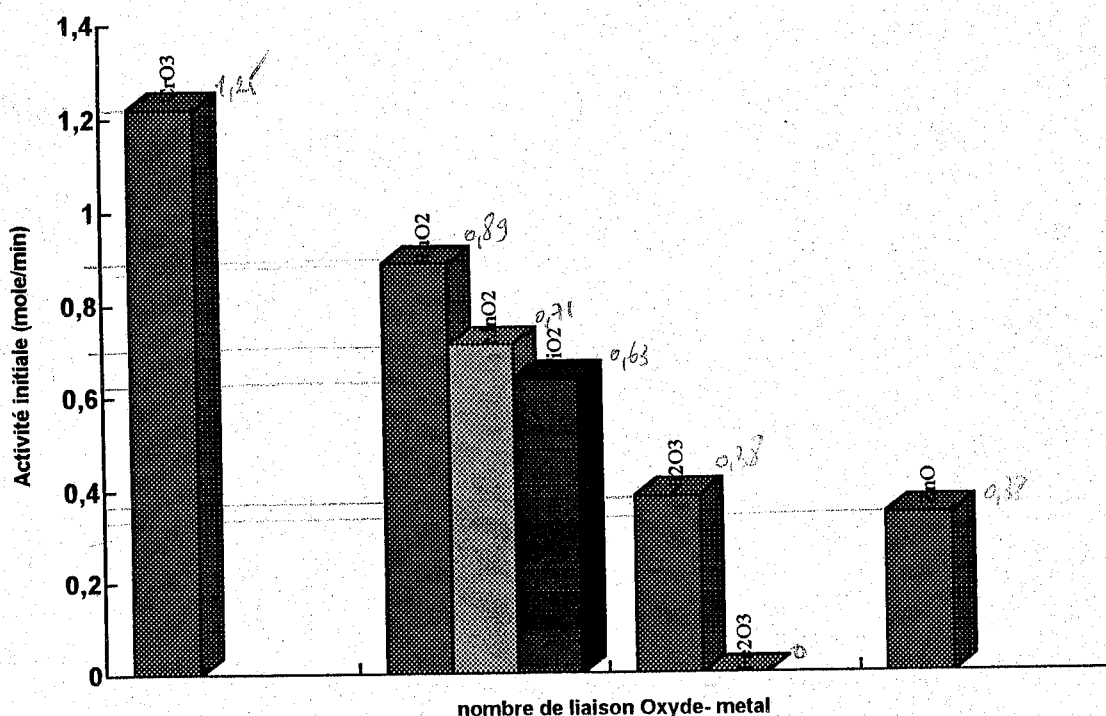
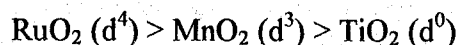
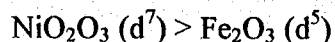


Figure III.8. : Evolution de l'activité initiale en fonction du nombre d'oxygène par oxyde.

Nous remarquons aussi l'évolution suivante :
pour des oxydes avec deux oxygènes / métal

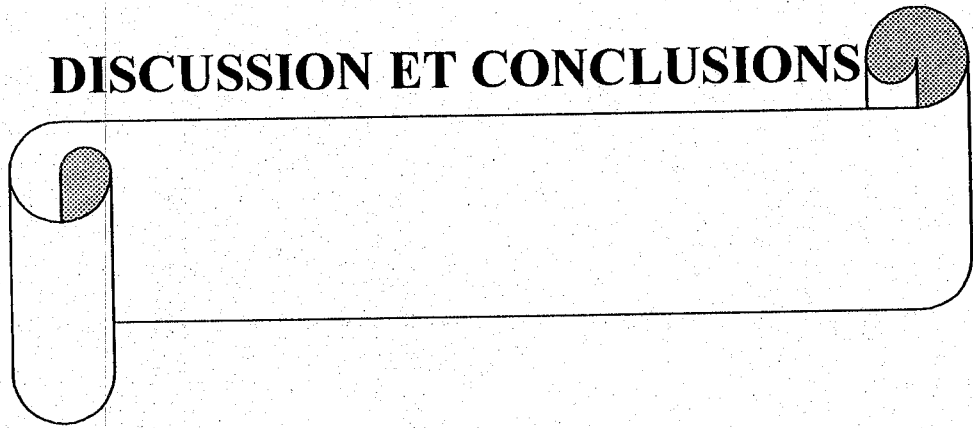


cette évolution est confirmée pour des oxydes présentant 1,5 atomes d'oxygène / métal



Néanmoins, l'évolution de l'activité en fonction du nombre d'oxygène par métal reste plus importante. En effet, $\text{CrO}_3 (d^0)$ est plus actif que $\text{TiO}_2 (d^0)$, $\text{MnO}_2 (d^3)$ et $\text{RuO}_2 (d^4)$ qui sont eux-mêmes plus actifs que $\text{Fe}_2\text{O}_3 (d^5)$ et $\text{Ni}_2\text{O}_3 (d^7)$. De même, Ni_2O_3 possède une activité plus importante que $\text{ZnO} (d^{10})$, par contre présente une exception du faite qu'il est totalement inactif. Nous pouvons dire que l'activité est presque proportionnelle au nombre d'oxygène par métal.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS



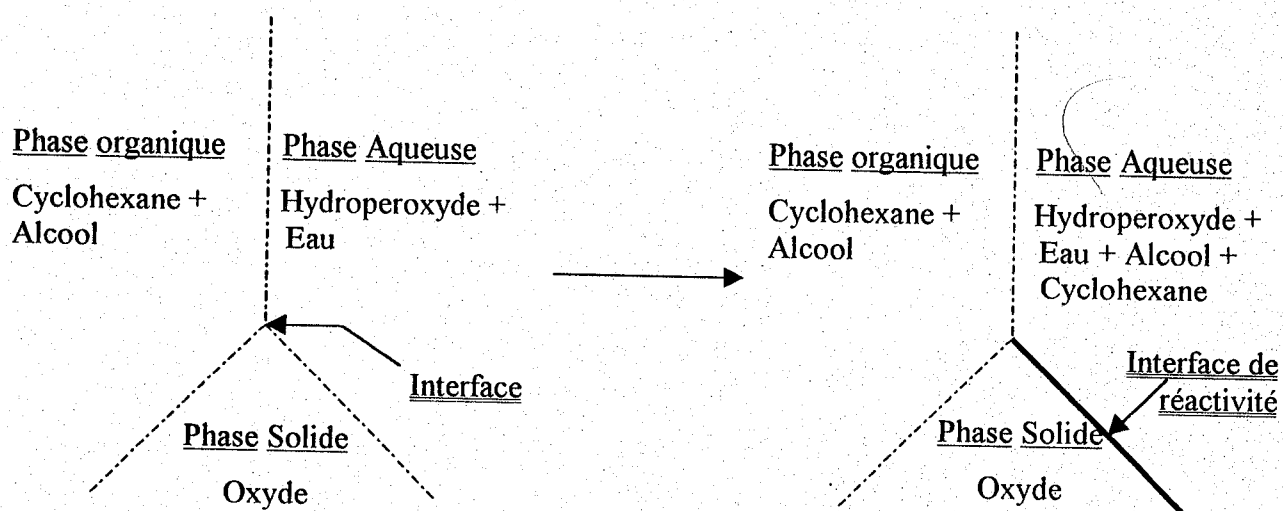
L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence des différents paramètres sur l'activité initiale de RuO_2 en oxydation du cyclohexane par le $^{\text{ter}}\text{BuOOH}$.

En effet l'étude de l'influence de la masse de catalyseur montre qu'avec une quantité de 0,04 g de catalyseur nous mesurons l'activité initiale.

Par ailleurs, pour toutes les réactions nous avons remarqué que la présence du cyclohexanol initialement est nécessaire pour la réactivité du catalyseur. Ceci aurait pu être expliquée par la réduction du catalyseur en présence d'alcool, ou à la formation de nouvelles espèces plus réactives entre l'oxyde et l'alcool. Pour cela, nous avons consacré une partie importante à une étude comparative de l'activité des différents oxydes.

Néanmoins, si l'existence de ces phénomènes paraissent confirmés par des résultats que nous avons détaillé ci-dessus, ils ne peuvent être retenus à eux seuls. En effet, les quantités d'alcool initialement consommées restent 10 fois (de l'ordre de $284,5 \cdot 10^{-4}$ mole) supérieures à celles nécessaires pour une telle réduction.

Nous pensons qu'une partie de cet alcool passe dans la phase aqueuse entraînant avec elle le cyclohexane. En effet, nous travaillons dans un système triphasé (eau + hydroperoxyde, cyclohexane, oxyde). L'eau et le cyclohexane étant complètement non miscible, il est nécessaire d'avoir un agent de transfert permettant de créer une interface de réactivité. Ceci explique le fait qu'en absence d'alcool l'oxyde est complètement inactif à cause de l'inexistence d'une interface (catalyseur, eau + hydroperoxyde) de réactivité, dont nous pouvons représenté par le schéma ci-dessous.



Proposition d'un schéma d'interface de réactivité

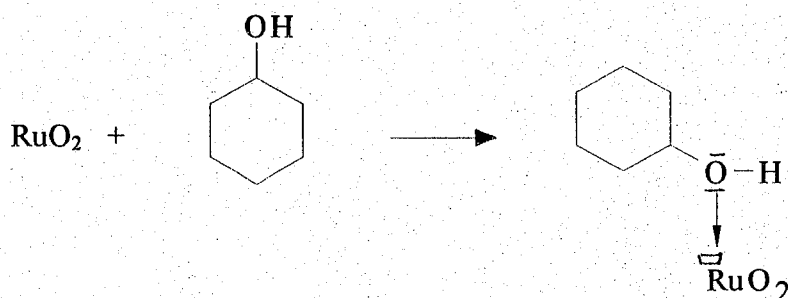
Cet effet de l'alcool sur la miscibilité des alcanes dans l'eau a été aussi mis en évidence par Fu et Kaliaguine [90] qui ont étudié l'influence d'un « cosolvant » sur l'activité d'un catalyseur à base de titane en oxydation du n-hexane.

De même, les travaux de Galot et coll. [91] confirment le transfert de l'alcane dans l'eau et son influence sur l'activité initiale du catalyseur. D'autres travaux réalisés par Clerici et coll. [100], ont confirmé cet effet bénéfique de l'alcool sur l'activité des catalyseurs.

Ce raisonnement peut être également adopté pour expliquer l'accroissement de la vitesse initiale en augmentant la quantité d'hydroperoxyde (voir figure III.7.), c'est la concentration en phase aqueuse dans le système qui augmente et par conséquent l'interface réactive devient plus importante. Nous avons pu confirmer cette hypothèse en étudiant l'effet de l'eau, où nous avons constaté que la quantité d'alcool initialement consommée et la vitesse initiale augmentent si nous ajoutons de l'eau au mélange réactionnel.

De même, nous notons l'effet de la température sur cette miscibilité de l'alcool et du cyclohexane (figure III.4.). En effet, la consommation d'alcool augmente avec la température, ceci entraîne pour des faibles températures un ralentissement du transfert du cyclohexane. Par ailleurs, nous avons remarqué un effet bénéfique de H_2O_2 sur l'activité de RuO_2 , qui semble être lié à l'importante quantité d'eau présente dans cette phase, même si nous pensons que H_2O_2 réagit plus facilement que $^{ter}BuOOH$ à cause des effets stériques.

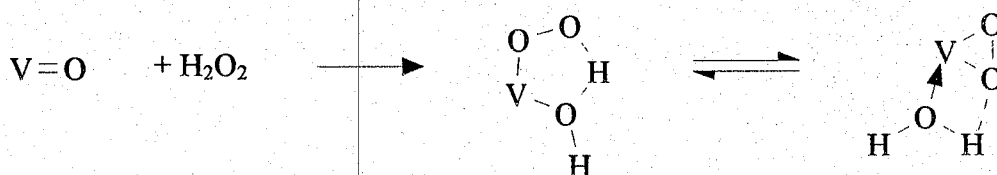
Cependant, nos résultats montrent que la présence d'alcool en petite quantité, a un effet bénéfique sur l'activité de RuO_2 , par contre une quantité importante de cet alcool a un effet poison (figure III.6.). Cet effet poison peut être expliqué par la formation d'espèces (alcool - RuO_2) plus stables et donc moins réactives selon le schéma :



Cette explication, a été aussi avancé par Mimoun et coll. [101], qui ont remarqué que des complexes de vanadium étaient moins réactifs dans des solvants protiques parce qu'ils sont plus stables.

Enfin, notons qu'un résultat identique de l'effet du méthanol sur la réactivité du catalyseur à base de titanosilicate en oxydation de l'hexane a été rapporté par Tatsumi et coll. [102], qui ont constaté aussi la variation de la fréquence de rotation « Turnover » du catalyseur en fonction de la quantité du méthanol ajouté passe par un maximum pour une faible concentration de cet alcool.

La dernière partie de ce travail, a été consacré à l'étude comparative des différents oxydes. Les résultats obtenus montrent que l'activité du catalyseur croît avec le nombre d'oxygène par métal. Ce constat nous laisse penser que les sites actifs de l'espèce catalytique se trouvent sur l'oxygène. Dans un mécanisme présenté par Mimoun et coll. [101], ces derniers proposent une étape de rupture de la liaison oxygène - métal.



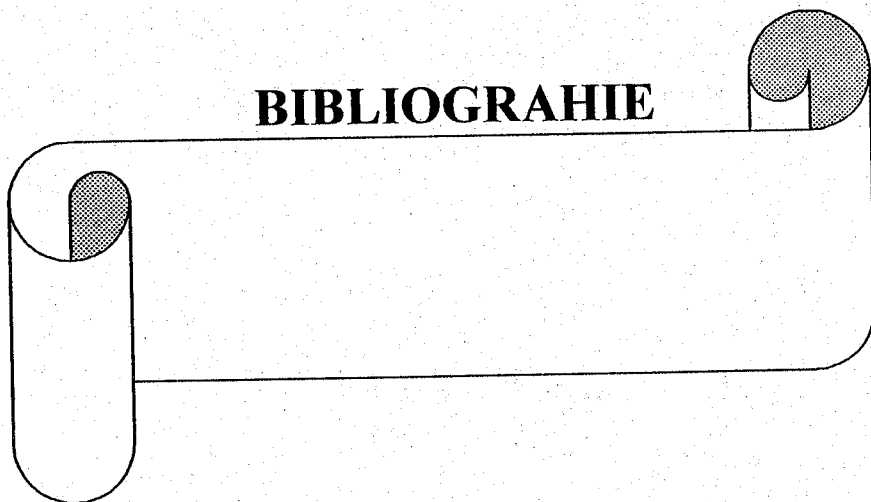
Par ailleurs, nous avons aussi remarqué que pour des oxydes présentant le même nombre d'oxygène par métal, l'activité diminue en augmentant le nombre d'orbitales d libres. Ceci confirme l'hypothèse de la formation des espèces oxyde – cyclohexanol qui seraient plus stables et donc moins réactives.

Ce phénomène peut aussi expliquer la proportionnalité non parfaite de l'activité en fonction du nombre d'oxygène par métal. Cet effet poison de l'alcool diminue l'activité de l'oxyde.

En conclusion, nous pouvons dire que la réaction d'oxydation du cyclohexane par un hydroperoxyde sur un oxyde métallique se fait dans un milieu triphasé (organique, aqueux, solide). La réactivité se fait dans une interface. Le cyclohexane étant complètement non miscible dans l'eau, il est donc nécessaire de faire intervenir un agent de transfert permettant de créer cette interface. Nous avons utilisé un alcool, en l'occurrence le cyclohexanol pour réaliser ce phénomène. Cependant, cet effet bénéfique de l'alcool est accompagné d'un effet poison, s'il est utilisé en grande quantité par la formation des espèces (oxyde – cyclohexanol) stables et peu réactives.

L'étude comparative des différents oxydes a montré que l'oxygène de l'oxyde participe à sa réactivité d'une manière très importante.

BIBLIOGRAHIE



- [1] Cainelli, et Cardilo, Chromium Oxidation in Organic Chemistry , Springer , N.Y. , 8 -23 (1984).
- [2] W.J. Mijs, et C.R. De Jonge, Organic Syntheses by Oxydation with Metal Compounds, Plenum Press, N. Y. and London , (1986).
- [3] Hill, Activation and Functionalization of Alkanes , Wiley, N. Y. , (1989).
- [4] B. J. Luberoff Edit., Homogeneous Catalysis, Adv. in Chem. Series, 70, (1968).
- [5] J. F. Roth, et P. Forester Edit., Homogeneous Catalysis, Adv. in Chem. Series, 132, (1974).
- [6] D. Danly, et C. Campbell, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3^{ème} Edit., J. Wiley, N. Y., 1, 510 (1978).
- [7] K. Bruckman, J. Haber, et T. Wiltowski, J. Catal., 106 , 188 - 201 (1987).
- [8] R. Chang, et I. Wang, J. Catal., 107 , 195 - 200 (1987).
- [9] D. Honicke, J. Catal., 105 , 19 - 25 (1987).
- [10] L. Reich, et S. Stivala, Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, M. Dekker, N. Y. , (1969).
- [11] J. M. Bregeault, Catalyse Homogène par les Complexes des Métaux de Transitions, Edit. Masson, Paris (1992).
- [12] G. Andrieux, l'Actualité Chimique, Mars, 89 (1988).
- [13] L.T. Weng, et B. Delmon, Appl. Catal. A General, 81, 141 (1992).
- [14] B. R. James, Homogeneous Hydrogenation, Wiley-Interscience, N.Y., (1973).

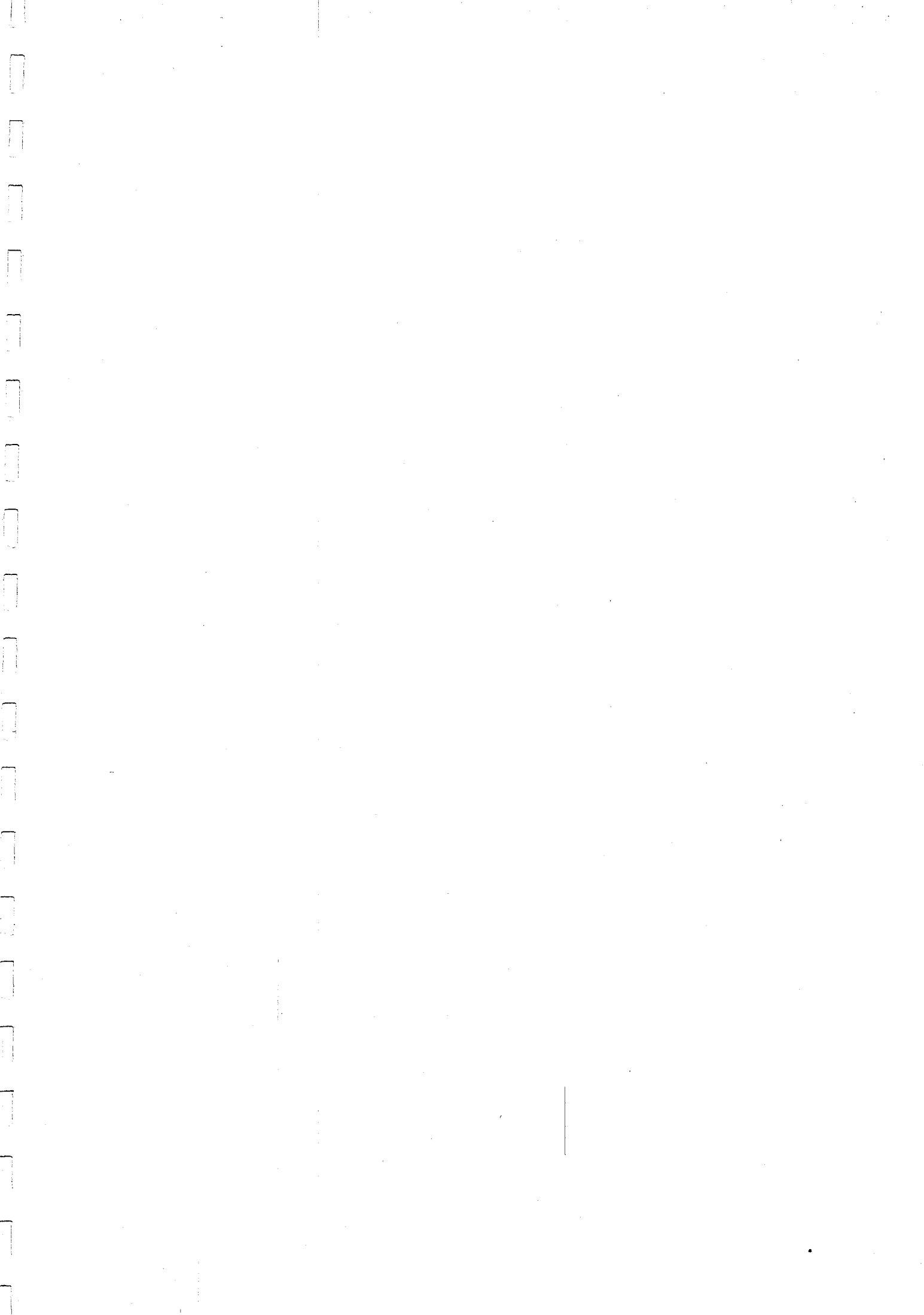
- [15] F. E. Paulik, A. Hershman, W. R. Knox, et J. F. Roth, U.S. Patent 3, 769, 329 (1973).
- [16] G. W. Parshall, *J. Mol. Catal.*, **4**, 243 (1978).
- [18] P. A. Kilty, et W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.*, **10**, 1 (1974).
- [19] P. Capdevielle, et M. Maumy, *Tetrahedron Lett.*, 1581 (1982).
- [20] A. G. Ruhrchemie, Composés oxygenés du Carbone. B.F. 860 289-18 Sept. (1939).
- [21] F. Heck, et D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4023 (1961).
- [22] R. J. Whyman, *J. Organometal. Chem.*, **81**, 97 (1974).
- [23] D. M. Jerina, et J. W. Daly, *Science*, **185**, 573 (1974).
- [24] F. Ishii, et K. I. Kishi, *Synthesis*, 706 (1980).
- [25] L. T. Weng, et B. Delmon, *Appl. Catal. A General*, **81**, 141 (1992).
- [26a] K. Weissermel, et H. O. Arpe, *Chimie Organique Industrielle*, Ed. Masson, Paris (1982).
- [26b] J. Cosyns, M. Derrin, et J. F. Lepage, *Hydrokatalytische in der Erdölver und Petrochimie*, Oct. (1966) Lupzig.
- [27] C. A. Tolman, R.J. Mc Kinney, W. C. Seidel, J. D. Druliner, et W. R. Stevens, *Adv. Catal.*, **33**, 1 (1985).
- [28] G. W. Parshall, W. A. Nugent, D. M. T. Chan, et W. Tam, *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 1809 (1985).
- [29] A. Chauvel, Ph. Courty, M. Petitpas, et R. Meaux, *Hydrocarbon Processing*, **Sep.**, 184 (1973).
- [30] D. Forester, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 846 (1976).
- [31] D. Brodsky, Ch. Leclere, B. Denise, et G. Pannrtier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, N°1-2, 61 (1976).
- [32] D. Forester, et T. C. Singleton, *J. Mol. Catal.*, **17**, 299 (1982).
- [33] Th. W. Deklava, et D. Forester, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3565-3568 (1985).
- [34] A.G. Kent, B. E. Mann, et P. Manuel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 728 (1985).
- [35] W. C. Siedel, et C. A. Tolman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **415**, 201 (1983).
- [36] J. D. Druliner, *Organometallics*, **3**, 205 (1984).

- [37] C. A. Tolman, W. C. Siedel, J. D. Druliner, et P. J. Domaille, *Organometallics*, **3**, 33 (1984).
- [38] R. J. Mc Kinney, et D. Ch. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5167 (1986).
- [39] J. E. Backvall, et O. S. Andell, *Organometallics*, **5**, 2350 (1986).
- [40] *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed.: R.C. Weast CRC Press INC, 70th, F206 (1989-1990).
- [41] Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 982 (1963).
- [42] Batts, *J. Chem. Soc., B*, 551 (1966).
- [43] J. Muzart, *Chem. Rev.*, **92**, 113-140 (1992).
- [44] Brown, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 65-72 (1969).
- [45] Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, N. Y., 343 - 371 (1972).
- [46] Negishi, *Intra - Sci. Chem. Rep.*, **7(1)**, 81 - 94 (1973).
- [47] Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4715 (1962).
- [48] Brown, et Rathke, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2740 (1967).
- [49a] Puzittskii, Pirozhkov, Ryabova, Pastukhova, et Eidus, *Bul. Acac. Sci. Div. Chem. Sci.*, **21**, 1939 (1972).
- [49b] Puzitskii, Pirozhkov, Ryabova, Pastukhova, et Eidus, *Bul. Acac. Sci. Div. Chem. Sci.*, **22**, 1760 (1973).
- [50] Brown, Cole, Srebnik, et Kim, *J. Org. Chem.*, **51**, 4925 (1986).
- [51] Brown, Coleman, et Rathke, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 499 (1968).
- [52a] Brown, et Hubbard, *J. Org. Chem.*, **44**, 467 (1979).
- [52b] Brown, et Hubbard, et Smith, *Synthesis*, 701 (1979).
- [53] Palmer, et Fry, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2580 (1970).
- [54] Winnik, Stouke, et Fitzgerald, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1977 (1974).
- [55] R.K. Grasselli, et J.D. Burrington, *Adv. Catal.*, **30**, 133 (1981).
- [56a] Scholkof, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 763 - 773 (1970).
- [56b] Scholkof, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **82**, 795 - 805 (1970).

- [57] Gaylord, Reduction with Complex Metal Hydrides ; Wiley , N . Y., 322 - 373 (1956).
- [58] Rowley, in Cadogan Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, N.Y. , 295 - 350 (1979).
- [59] Hudlicky, Reduction in Organic Chemistry , Ellis Horwood: Chichester , 96 -129 (1984).
- [60] Kharach, et Reinmuth, Grignard Reactions of Nometallic Substances, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 134 - 528 (1954).
- [61] N.A. Milas, et S. Sussman, Am. Soc., **59**, 2345 (1937).
- [62] Schroder, Chem. Rev. , **80** , 187 - 213 (1980).
- [63] N. A. Milas, S. Sussman, J. Am. Chem. Soc., **58** , 1302 (1936).
- [64] N. A. Milas, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2342 (1937).
- [65] L. Tschugajeff, et I. Bikerman, Z. Anorg. Chem., **172** , 229 - 236 (1928).
- [66] A. Milas, S. Sussman, et H. S. Mason, J. Am. Chem. Soc., **61** , 1844 - 1847 (1939).
- [67] J. Csanyi, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **21**, 35 - 40 (1959).
- [68] N. A. Milas, J. H. Trepagnier, J. T. Nolan, et M. I. Illiopulos, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4730 - 4733 (1959).
- [69] A. Banaszek et A. Zamoski, Carbohydr. Res. , **25** , 453 - 455 (1972).
- [70] Lee in Augustine Oxidation , vol. 1, Marcel Dekker, N.Y. , 2 - 6 (1969).
- [71] Venturello, et Gambaro, Synthesis, 259 (1989).
- [72] A. Onopchenko, et D. Shulz, J. Org. Chem., **38**, 909 (1973).
- [73] J. G. D. Schulz, A. Onopchenko, J. Org. Chem. , **45** , 3717 (1980).
- [74] F. Mares, J. Rocek, et J. Sicher, Collect. Czech. Chem. Commun., **26**, 2355 - 2369 (1961).
- [75] J. Muzart, A. N'ait Ajjou, J. Mol. Catal., **66**, 151 (1991).
- [76] J. Muzart, A. N'ait Ajjou, G.V. Nizova, et G.B. Shul'pin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1454 (1991).
- [77] M. Inoue, T. Uragaki, et S. Enomoto, Chem. Lett., 2075 (1986).
- [78] K. Blau, O. Kovacs, G. Lauterbach, et M. Makhoul, J. Prakt. Chem., **331**, 731 (1989).

- [79] H. J. Ledon, P. Durbut, et F. Varescon, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3601 (1981).
- [80] J. Mansuy, J.F. Bartoli, J.C. Chottard, et M. Arzoumanian, *J. Mol. Catal.*, **7**, 245 (1980).
- [81] F. Parton, P.E. Neys, P.A. Jacobs, R.C. Sosa, et P.G. Rouxhet, *J. Catal.*, **164**, 341 - 346 (1996).
- [82] U. A. Spitzer, et D. G. Lee, *J. Org. Chem.*, **40**, 2539 (1975).
- [83] A. V. Ramaswamy, et S. Sivasanker, *Catalysis Letters*, **22**, 239-249 (1993).
- [84] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, et P. A. Jacobs, *Nature*, **345**, 240-242 (1990).
- [85] G. B. Shul'pin, D. Attanasio, et L. Suber, *J. Catal.*, **142**, 147 -152 (1993).
- [86] J. Sudhakar Reddy, S. Sivasanker, et P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.*, **70**, 335 - 342 (1991).
- [87] A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martinez, et J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **145**, 151 - 158 (1994).
- [88] C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger, et M.E. Davis, *J. Catal.*, **149**, 195-205 (1994).
- [89] E.V. Spinacé, H.O. Pastore, et U. Schuchardt, *J. Catal.*, **157**, 631-635 (1995).
- [90] H. Fu, et S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **148**, 540-549 (1994).
- [91] J.E. Gallot, H. Fu, M.P. Kapoor, et S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **161**, 798-809 (1996).
- [92] P. R. Hari Prasad Rao, A.V. Ramaswamy, et P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **141**, 604 - 611 (1993).
- [93] A. Tuel, J. Diab, P. Gelin, M. Dufaux, J-F. Ducloux, et Y. Bentaarit, *J. Mol. Catal.*, **63**, 95 (1990).
- [94a] J. T. Groves, et T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6243 (1983).
- [94b] J. T. Groves, et R. J. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5790 (1985).
- [95] E. V. Dehmlow, et S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis, Monographs in Modern Chemistry*, **11**, Verlay Chimie (1980).
- [96] W. P. Weber, G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag (1977).
- [97] C. M. Starks, et C. Liotta, *Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques*, Academic Press (1978).
- [98] M. Markosza, et E. Bialecka, *Synth. Communication*, **6**, 313 (1976).

- [99] A. Picot, et P. Grenouillet, *La Sécurité en Laboratoire de Chimie et de Biochimie*, 2^{ème} Edit., Londes, Paris, N. Y., (1992).
- [100] M. Clerici, *Appl. Catal.*, **68**, 249-261 (1990).
- [101] H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, et R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3101-3110 (1983).
- [102] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, et H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 476-477 (1990).



Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence des différents paramètres sur l'activité initiale de RuO_2 oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertio-butyle ($^{\text{ter}}\text{BuOOH}$).

Les résultats obtenus montrent que pour une masse de 0,04 g de RuO_2 la réaction est en régime cinétique.

L'ajout d'une quantité initiale d'alcool (cyclohexanol) a été nécessaire pour la réactivité du catalyseur et pour transférer l'alcane vers la phase aqueuse, créent ainsi une interface de réactivité.

Aussi, nous notons une augmentation de la vitesse initiale avec la quantité d'hydroperoxyde, qui contient de l'eau enduisant ainsi à une interface de réactivité plus importante.

D'autre part, la consommation de l'alcool ajouté initialement varie avec la température. A basse température (20 à 60°C) la réaction est ralentie car le transfert de l'alcane vers la phase aqueuse est faible, impliquant une inactivité du catalyseur.

L'ajout de l'alcool en petite quantité a un effet bénéfique sur l'activité initiale, par contre, en grande quantité il provoque l'empoisonnement du catalyseur. Nous pensons qu'il se forme des espèces complexes entre ROH et RuO_2 stables.

L'étude comparative des différents oxydes montre que l'activité initiale est presque proportionnelle au nombre d'oxygène par métal. Par ailleurs pour les oxydes ayant le même nombre d'oxygène, l'activité initial diminue avec le nombre d'orbitales d libres, ce qui confirme l'hypothèse de formation des espèces complexes entre ROH et RuO_2 .

Mots Clés

Oxydation

Alcane

Hydroperoxyde

Oxydes métalliques

Transfert de phase

Alcool