

République Algérienne Démocratique et Populaire

Mémoire présenté à

L'UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID - TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Pour l'Obtention du diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Option : *Catalyse et chimie fine*

Thème :

OXYDATION DU
CYCLOHEXANE PAR COMPLEXE
DE RUTHÉNIUM

Présenté par : ***Badreddine HAMOUDI.***

Soutenu le / /2008 devant le jury composé de :

Président : **A. MANSRI.** Professeur - U.A.B Tlemcen

Promoteur : **A. CHOUKCHOU BRAHAM.** Professeur - U.A.B Tlemcen

Examineur : **Y. HAREK.** Maître de conférences - U.A.B Tlemcen

Examineur : **R. BACHIR.** Professeur - U.A.B Tlemcen

Examineur : **S. MERAD BEDRANE.** Maître de conférences - U.A.B Tlemcen

REMERCIEMENTS

Ce travail a été élaboré au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen ; sous la direction de Monsieur R. BACHIR, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Le présent mémoire a été effectué sous la direction de Monsieur A. CHOUKCHOU BRAHAM, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à

Monsieur le Professeur A. CHOUKCHOU BRAHAM

mon directeur de mémoire, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche comme étudiant pendant ma thèse, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a témoigné ainsi que pour ses nombreux encouragements dans les moments difficiles durant ces dernières années.

Je remercie chaleureusement Monsieur A. MANSRI, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance et mes remerciements à l'égard de Monsieur R. BACHIR, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour l'aide qu'il m'a apporté et d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Y. HAREK, maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame S. MERAD BEDRANE, maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier aussi Monsieur le professeur C. Kappenstein directeur du Laboratoire de Catalyse en Chimie organique de l'université de Poitiers, et Monsieur A. Bellifa Chargé de cours au centre universitaire de Mascara, pour les analyses d'Infra rouge qu'ils m'ont fait.

Je témoigne aussi ma gratitude à tout les membres du Laboratoire LCSCO, qui mon toujours témoignés sympathie et gentillesse.

Je remercie mes parents ainsi que toute ma famille, pour l'amour et le soutien qu'ils m'ont témoigné dans les « hauts » comme dans les « bas ».

Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues de travail au sud, qui ne cessent de m'encourager.

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	2
A) Activité du ruthénium :	5
I/ Historique :	5
II/ Propriété du ruthénium :	5
III/ Potentiel catalytique des complexes de ruthénium :	7
III 1/ Oxydation des alcools :	8
III 2/ Oxydation des cyanhydrides :	9
III 3/ Oxydation des phénols :	9
III 4/ Oxydation des amines :	10
III 5/ Oxydation des alcènes :	10
III 6/ Oxydation des alcanes :	11
VI/ Conclusion :	15
B) Oxydation du cyclohexane :	16
I/ Introduction :	16
II/ Systèmes catalytique cités dans la littérature :	20
II1/ l'oxygène moléculaire comme oxydant :	21
II 2/ Le peroxyde d'hydrogène comme oxydant :	25
II3/ L'hydro peroxyde de tertio butyle comme oxydant :	27
II4/ Oxydation du cyclohexane par d'autres oxydants :	29
II4.1 L'ozone :	30
II4.2 L'iodosylbenzène :	30
III/ Conclusion :	31
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTAL	33
I/ Réactifs utilisés:	34
II/ Préparation du catalyseur :	36
III/ Caractérisation du catalyseur :	37
III1/ Spectroscopie UV/visible :	37
III2/ Infra rouge :	37
III3/ Tests catalytiques :	37
III3.1/ Mode opératoire 1:	37
III3.2/ Mode opératoire 2:	37
III4/ Analyses des mélanges réactionnels :	38
III4.1/ Analyse par CPG :	38

a) Principe de la technique :	39
b) Condition d'utilisation de la CPG :	40
c) Etalonnage de la CPG :	40
d) calcul des concentrations :	42
e) Calcul de la conversion :	43
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	44
I/ Caractérisation par UV visible :	45
II/ Caractérisation par infra rouge :	47
III/ Tests catalytiques :	48
III1/ Test à blanc :	48
III2/ Oxydation du cyclohexane en présence de catalyseur :	49
III2.1/ Oxydation du cyclohexane dans différents solvants :	50
➤ a) Acétonitrile :	50
➤ b) Dichlorométhane :	51
➤ c) Chloroforme :	52
➤ d) Acétone :	52
➤ e) Acide acétique :	53
➤ f) Méthanol :	54
➤ g) Eau distillée :	55
✓ h) Etude comparative :	56
III 2.2/ Oxydation du cyclohexane par différents oxydants :	58
III2.3/ Effet de la température sur la réaction d'oxydation :	59
➤ a) Réaction à 318 K :	60
➤ b) Réaction à 328 K :	60
➤ c) Réaction à 363 K :	61
○ d) Etude comparative avec différentes températures :	62
III2.4/ Effet de la quantité de catalyseur :	63
➤ a) Réaction effectuée avec 0,01g :	64
➤ b) Réaction effectuée avec 0,03g :	64
✓ c) Etude comparative avec différentes masses de catalyseur :	65
CONCLUSION GENERALE	67
BIBLIGRAPHIE	70



INTRODUCTION

GENERALE

L'oxydation du cyclohexane, aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène, a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années [1-6], en utilisant une variété d'oxydants, principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydro peroxyde de tertio butyle, et l'eau oxygénée. Les produits issues de cette réaction sont principalement, le cyclohexanol et la cyclohexanone, appelés communément : mélange « olone », qui après une deuxième oxydation donne l'acide adipique qui est considéré comme matière première pour la production du nylon 6,6.

Les alcanes sont des produits faiblement réactifs, mais des matières premières facilement disponibles dans les charges pétrolières, avec une faible toxicité comparée aux aromatiques. Avec l'avènement des nouvelles lois environnementales, l'industrie se voit obliger d'utiliser directement ces hydrocarbures saturés. Il est, alors, nécessaire de développer des catalyseurs qui permettent de fonctionnaliser ce type de composés dans des conditions douces.

Beaucoup d'efforts ont été effectués pour développer de nouveaux catalyseurs pour oxyder le cyclohexane dans les conditions douces. Nous pouvons citer :

- Les catalyseurs mésoporeux comme TS-1 et Ti-MCM-41 [7-9] sont stables, mais l'utilisation d'autre métaux tel que : Cr, V, Fe, et Mo mènent au frittage du métal.
- Na GeX [10] est un catalyseur stable et actif.
- Les systèmes homogènes basés sur des complexes dinucléaire [11-16] sont avérés très intéressants.
- Les aluminophosphates de métaux (M : Mn, Fe, Co, Cu, et Cr) [17-24] sont actifs et relativement stables.
- Les oxydes mixtes ont également montré une activité remarquable pour la production du mélange « olone » [25].
- De même les polyoxométallates de métaux de transition qui apportent une grande activité pour l'oxydation du cyclohexane [26-30].
- La zéolithe Y échangée montre une bonne sélectivité et une bonne activité [31-33].

Pour notre part, nous présenterons les résultats de l'oxydation du cyclohexane catalysée par un complexe de ruthénium. Cette étude rentre dans l'objectif de recherche de notre laboratoire, qui s'intéresse à l'étude de cette réaction.

Dans ce travail, nous présentons une synthèse bibliographique mentionnant les généralités sur les catalyseur à base de ruthénium, ainsi que, les principaux travaux effectués sur l'oxydation du cyclohexane.

Les conditions expérimentales ainsi que les techniques utilisées sont décrites dans la deuxième partie. L'analyse par chromatographie en phase gaz, la caractérisation par UV visible et par infra rouge sont présentées.

Nous abordons dans la troisième partie les principaux résultats de caractérisations et de l'oxydation du cyclohexane en présence du complexe de ruthénium. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'évolution de la réaction à savoir :

- L'effet de solvant ;
- L'effet de l'oxydant ;
- La variation de la température ;
- La variation de la masse du catalyseur.

Enfin dans la dernière partie du travail, nous présenterons une discussion générale avec une conclusion sur les résultats auxquelles nous sommes parvenus.



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A) **Activité du ruthénium :**

I/ Historique :

Le ruthénium, élément métallique gris blanc, chimiquement non réactif, de symbole Ru et de numéro atomique 44, il appartient au groupe VIIIA (colonne 8) des métaux de transition et est situé dans la cinquième période du tableau périodique.

Le ruthénium est découvert en 1828 par le chimiste et physicien allemand Gottfried W. Osann. Il est isolé en 1844 par le chimiste russe Karl K. Klaus son nom vient du russe ruthénia. L'élément se trouve à l'état métallique dans les minerais de platine, il est le 80^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, il fond à une température de 2523 K et bout vers 4423 K, sa densité est de 12,2 ; sa masse atomique est égale à 101,07 g/mol.

II/ Propriété du ruthénium :

Ces dernières années, une grande variété de méthodes de synthèses organique a été décrite en employant principalement des complexes de métaux de transition du groupe 8 comme catalyseurs [34].

Etant donné que le ruthénium possède une configuration électronique $4d^7 5s^1$, qui fait de lui le seul élément du tableau périodique qui présente le plus large éventail d'états d'oxydation (de -2 dans le $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{-2}$, à l'octavalent +8 dans RuO_4) [35].

Il possède aussi une variété de coordinations géométriques pour chaque configuration électronique, par exemple, pour les états d'oxydation 0, II, et III, le ruthénium préfère les structures trigonal, pyramidal et octahedral respectivement [36].

Les réactions catalysées par les métaux ont apporté une grande contribution à la récente croissance de la synthèse organique et de la chimie fine. Une grande variété de ces réactions a été élaborée par l'utilisation surtout des complexes de métaux de transition du groupe 8 en quantités stochiométriques ou catalytiques [37].

Plusieurs complexes de ruthénium ont montré qu'ils ont un potentiel pour être exploités comme nouveaux catalyseurs pour les méthodes synthétiques. Cependant, comme conséquence de la difficulté d'assortir le catalyseur et les substrats, la chimie du ruthénium

a été décalée derrière celle du palladium pendant plusieurs années [38]. En effet, jusqu'aux années 80 du siècle précédent, l'utilisation du ruthénium comme catalyseur ou comme réactif dans les méthodes synthétiques est limitée à quelques réactions comme l'oxydation avec RuO_4 [39], les réactions d'hydrogénation [34], et les réactions de transfert d'hydrogène [40]. Depuis, la chimie de coordination du ruthénium s'est développée, et la chimie du ruthénium a connu un nouvel essor surtout dans le domaine de la catalyse.

Une grande variété de complexes de ruthénium a été préparée par diverses méthodes. Nous présentons quelques uns sur le schéma II. Ces méthodes peuvent être divisées en cinq groupes selon le ligand utilisé (oxo, carbonyle, phosphine, cyclopentadiényle, arène, et diène) [41,42].

Ces ligands ont montré leur efficacité comme facteur d'activation dans les réactions d'arrachement de l'hydrogène générant, ainsi, des espèces coordinatrices insaturées qui stabilisent, par la même occasion, le complexe organométallique.

Il est à noter que, le contrôle précis des sites de coordination des intermédiaires est très important dans le cas du ruthénium pour élaborer les transformations organiques. De plus, les complexes de ruthénium ont quelques caractéristiques utiles, incluant la grande capacité de transfert d'électron, la grande acidité Lewis, et le faible potentiel redox. Il faut, aussi, signaler la stabilité des espèces métalliques comme les oxométales, les métallocycles, et les complexes métal carbène.

Ainsi, un grand nombre de réactions utiles ont commencé à être développées utilisant des quantités stochiométriques ou catalytiques de complexes de ruthénium.

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, est fréquemment utilisé comme matière première pour la préparation de la plupart des complexes de ruthénium schéma II [38].

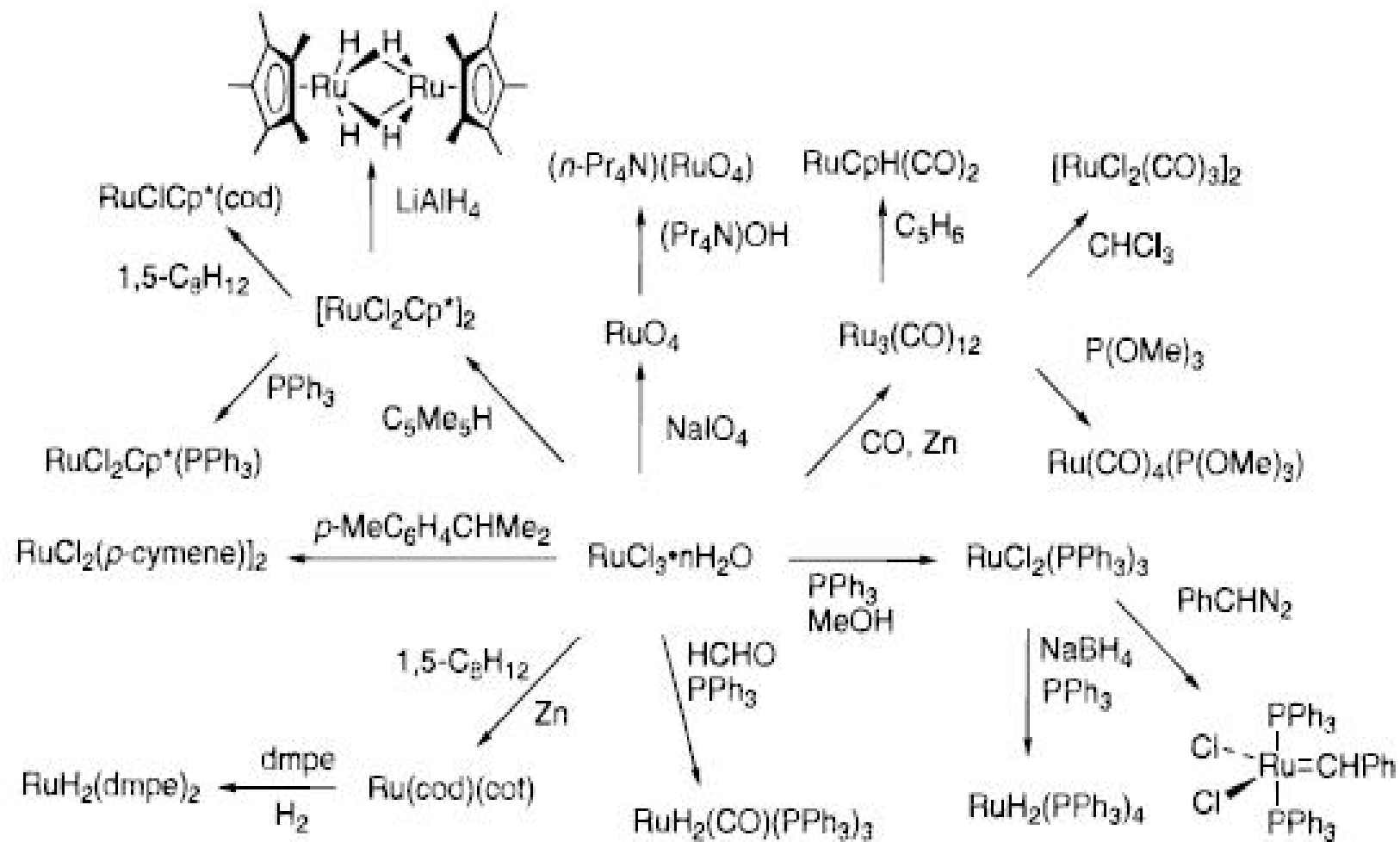


Schéma II : Méthodes pour la préparation de quelques complexes de ruthénium.

III/ Potentiel catalytique des complexes de ruthénium :

Parmi les métaux médiateurs de l'oxydation, les catalyseurs de ruthénium ont montré plusieurs performances en terme d'activation du dioxygène, de sélectivité, et de grands turnovers obtenus [43,44]. Des résultats remarquables ont été obtenus dans divers transformations, comprenant, l'oxydation des alcools [45], l'oxydation de l'éther [45], l'époxydation des oléfines [46], et l'hydroxylation des alcanes [44].

Plusieurs travaux sur les transformations impliquant les catalyseurs de ruthénium ont fait l'objet de recherches approfondis. Ces catalyseurs peuvent exister soit sous forme homogène (complexes) [47] ou sels de ruthénium $\text{RuCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [48], soit sous forme hétérogène comme le tétraoxyde de ruthénium RuO_4 [49], le dioxyde de ruthénium [50]. Le ruthénium peut être aussi supporté sur des matériaux comme la zéolithe [51], et alumine [52]. Récemment, d'autres systèmes commencent à intéresser les chercheurs comme l'encapsulation des catalyseurs homogènes sur des matrices polymères [53].

III 1/ Oxydation des alcools :

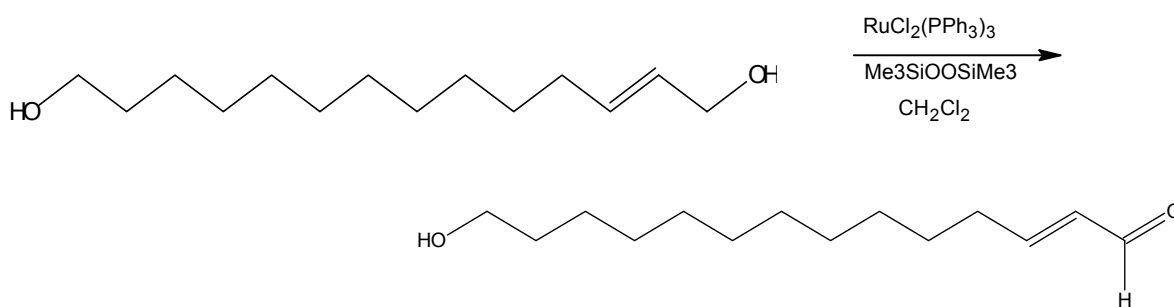
L'oxydation aérobie des alcools en présence de catalyseurs métalliques est une méthode attractive pour des raisons économiques et environnementales [54]. Des recherches ardues sont effectuées pour trouver les catalyseurs et les conditions adéquates surtout pour les complexes des métaux du groupe 8. Dans ce contexte, en utilisant des catalyseurs comme RuCl_3 , $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, et RuO_2 , les alcools primaire ou secondaires peuvent être oxydés par l'oxygène moléculaire sous des conditions douces [55].

Récemment, Tandon et col. [56] ont oxydé divers composés organiques par le peroxyde d'hydrogène en présence de RuCl_3 , et en utilisant l'acide acétique comme solvant. D'après ces auteurs cette méthode est simple, économique, moins polluante, et nécessitant moins de temps. L'oxydation est probablement catalysée par le complexe de ruthénium (III) avec comme ligand l'ion carboxylate formé in situ.

Il a été rapporté que, lors du chauffage à une température proche du reflux dans l'acide acétique, RuCl_3 peut donner les espèces carboxylates oxo centré $[\text{Ru}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{O})(\text{OOC-CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ [57]. Ces complexes, sont considérés comme catalyseurs efficaces pour l'oxydation aérobie des alcools aliphatiques [58]. Leur activité catalytique est approximativement dix fois supérieure à celle de RuCl_3 [59].

Dijksman et col. [45,60], quant à eux ont étudié le système $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ avec le 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). Il s'est avéré que, la combinaison de ces deux produits est très efficace pour l'oxydation des alcools. Bien que la réaction marche sans le TEMPO, sa présence augmente énormément l'activité et la sélectivité des réactions. Les auteurs ont suggéré que l'espèce active est le complexe de ruthénium dihydruure, qui peut être formé par dissociation des ligands chlorure en présence de TEMPO et la coordination de l'alkoxyde formé, suivi d'une β -élimination d'hydrogène [61]. Enfin, le TEMPO assiste aussi le transfert d'hydrogène du complexe active à l'oxygène moléculaire qui permet l'utilisation d'un nouvel cycle catalytique [62].

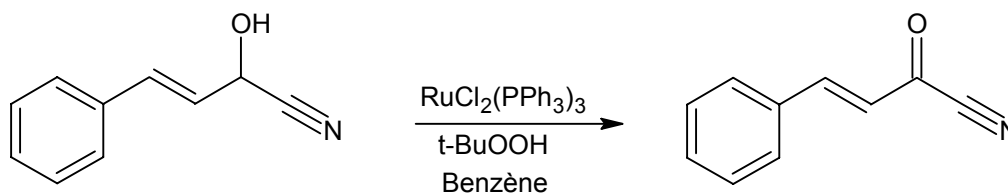
D'autre part, par l'utilisation de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$, les diols allyliques primaires sont oxydés sélectivement en enals correspondants [63] (réaction I1).



Réaction I1

III 2/ Oxydation des cyanhydrides :

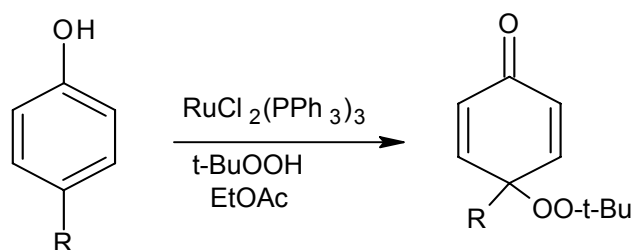
Murahashi et col. [64,65] ont essayé d'oxyder divers composés organiques par le catalyseur $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. En présence d'hydro peroxyde de tertio butyle, les cyanhydrides peuvent être convertis à leur acyl cyanures correspondants, qui sont utilisés comme réactifs pour l'acylation des composés aminés, réaction I2



Réaction I2

III 3/ Oxydation des phénols :

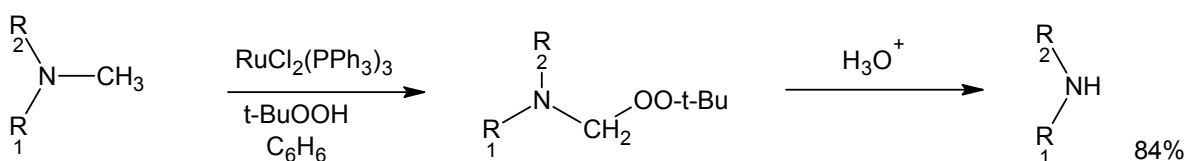
La transformation oxydative des phénols est très importante du point de vue biologique. Malheureusement, l'oxydation des phénols manque généralement de sélectivité, car la réaction forme un radical phénoxy, un intermédiaire qui provoque de variables réactions non désirables. Ainsi l'oxydation catalytique des phénols par les métaux procède habituellement de manière non sélective apportant, ainsi, une variété de sous produits [66,67]. Grâce à la bonne capacité de transfert d'électrons du ruthénium, plusieurs modèles de réactions impliquant le radical phénoxy ont été évités lors de l'utilisation de catalyseurs à base de ruthénium. Le phénol para substitué subit une oxydation sélective par l'hydro peroxyde de tertio butyle (TBHP) en présence du catalyseur $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ pour fournir le 4-(tertio butyldioxy) cyclohexadiénone correspondant (réaction I3), qui est un intermédiaire pour plusieurs réactions synthétiques [68].



Réaction I3

III 4/ Oxydation des amines :

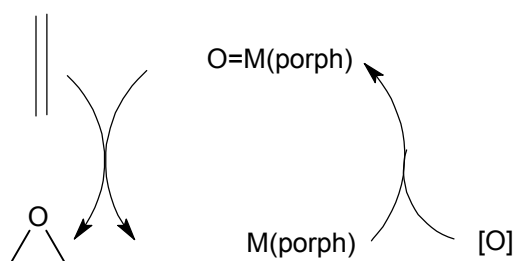
Les systèmes catalytiques qui font intervenir des complexes de ruthénium à faible état d'oxydation et les peroxydes, exhibent une réactivité spécifique envers l'oxydation des composés azotés [69-72], différente à celle des systèmes avec RuO_4 qui oxydent simplement les amines en imides correspondant [73]. L'oxydation des amines tertiaires par les catalyseurs type cytochrome P450 peut être effectuée avec une combinaison de complexes non porphyriniques de ruthénium et des peroxydes [69]. A cet effet, le complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ catalyse l'oxydation des amines tertiaires par l'hydro peroxyde de tertio butyle, pour donner les α -(t-butyldioxy)alkyl amines correspondants [74] réaction I4.



Réaction I4

III 5/ Oxydation des alcènes :

L'époxydation des alcènes est l'une des réactions typiques de l'enzyme cytochrome P450. Les transformations étudiées ont été effectuées en utilisant une variété complexes métalloporphyrine de fer, de manganèse, ou de chrome [75]. Ainsi les complexes oxo métalloporphyrine subissent le transfert d'oxygène au oléfines pour fournir les époxydes correspondantes et le complexe. La réaction est effectuée avec des oxydants tel que l'iodosylbenzène (PhIO), et les peroxydes organiques (réaction I5) [44,76,77]. En plus des complexes porphyrines de fer et de manganèse, la réactivité des porphyrines de ruthénium a été aussi examinée pour l'oxydation catalytique du styrène avec PhIO [76]. De même, le tetrakis (tétra-chlorophenyl) porphyrine de ruthénium encapsulé dans les tamis moléculaire, a montré une grande activité catalytique pour l'époxydation des oléfines par le TBHP [78].



Réaction I5

III 6/ Oxydation des alcanes :

L'oxydation des hydrocarbures représente aussi une fonction typique de l'enzyme cytochrome P450. L'association des métalloporphyrine avec les oxydants, génère les oxo métal porphyrines, qui sont d'une grande efficacité vis-à-vis de l'oxydation des alcanes [79]. Les hydrocarbures aliphatiques ou cycliques saturés peuvent être convertis en alcools et cétones correspondants en présence d'oxydants tel que l'iodosyl benzène, le peroxyde d'hydrogène, ou les hydro peroxydes d'alkyl en présence d'une variété de catalyseurs porphyrine de fer ou de manganèse [80].

Les complexes porphyrine de ruthénium $\text{Ru}(\text{porph})\text{PPh}_3$ ont révélé aussi une bonne activité dans l'oxydation des alcanes en combinaison avec l'iodosyl benzène [81].

Plusieurs méthodes de l'oxydation catalytique des alcanes on faits l'objet de recherches approfondies en faisant intervenir des complexes ne possédant pas des ligands porphyrines à cause de l'importance particulière de ces réactions pour la synthèse et l'industrie [82]. En plus de la famille des catalyseurs de fer pour l'oxydation des alcanes appelée système GIF [83], un nombre considérable de catalyseurs, surtout les complexes de ruthénium a été étudié pour optimiser ces réactions. Les systèmes catalytiques des complexes de ruthénium à faible état d'oxydation avec les oxydants tel que H₂O₂ [84,85], TBHP [69,86,87], PhIO [88,89], AcOOH [90], sont efficace pour l'oxydation de différents alcanes linéaires et cycliques fournissant les alcools et cétones correspondants. Le tableau I1 montre quelques résultats représentatifs de l'oxydation des alcanes avec les complexes de ruthénium.

Tableau I1 : Oxydation des alcanes avec quelques complexes de ruthénium.

Catalyseurs	Oxydants	Substrats	T (K)	Produits	Résultats	Réf
[Ru(Me ₃ tacn)(O) ₂ (CF ₃ CO ₂)]ClO ₄	PhIO	CyH	298	CyO	21 ^a	[88]
BaRuO ₃ (OH) ₂ CF ₃ CO ₂ H-bpy	PhIO	CyH	293	CyOH CyO	37 ^a 9 ^a	[89]
<i>Cis</i> -[Ru(dmp) ₂ (H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂	H ₂ O ₂	AdH	348	1-AdOH 2-AdOH 2-AdO	15% ^b 4% ^b 2% ^b	[84]
<i>Cis</i> -[Ru(dmp) ₂ (H ₂ O) ₂](PF ₆) ₂	H ₂ O ₂	CH ₄	348	CH ₃ OH HCHO(4:1)	125 ^a	[85]
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	TBHP	CyH	293	CyOH CyO	3 ^b 19 ^b	[86]
[Ru(Me ₃ tacn)(O) ₂ (CF ₃ CO ₂)]ClO ₄	TBHP	CyH	278	CyOH CyO	18 ^a 55 ^a	[88]
5% Ru/C	AcOOH	CyH	293	CyOH CyO	1 ^b 42 ^b	[90]

(Me₃tacn) 1,4,7-trimethyl 1,4,7-triazacyclononane, (bpy) 2,2' bipyridine

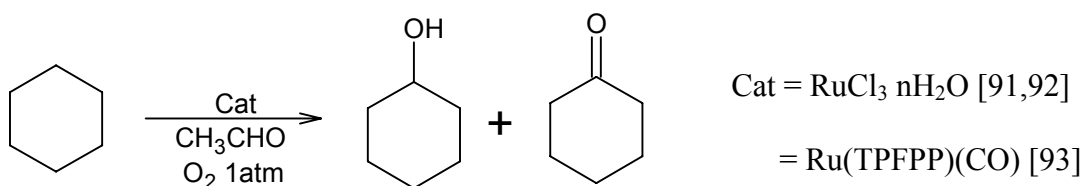
(dmp) 2,9-dimethyl 1,10-phenantroline,

CyH=cyclohexane, AdH=adamantane, CyO= cyclohexanone , CyOH= cyclohexanol,

2-AdO = 2-adamantanone, n-AdOH = n-adamantanol

^a turnover , ^b conversion basée sur l'alcaene.

L'oxydation aérobie des alcanes est un sujet d'une importance particulière pour le processus industriel, tel que l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone. RuCl_3 [91,92], et $\text{Ru}(\text{TPFPP})(\text{CO})$ ((TPFPP) = (5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl) porphyrinato)) [93], catalysent la réaction avec l'oxygène moléculaire (1atm) sous des conditions douces et en présence de l'acétaldéhyde pour donner l'alcool et la cétone. Réaction I6.



Réaction I6

Un grand turnover peut être obtenu en utilisant $\text{Ru}(\text{TPFPP})(\text{CO})$. La réaction apporte une nouvelle stratégie industrielle pour la synthèse du cyclohexanone en la combinant avec la réaction de l'oxydation de l'éthylène (procédé Wacker) Schéma I2.

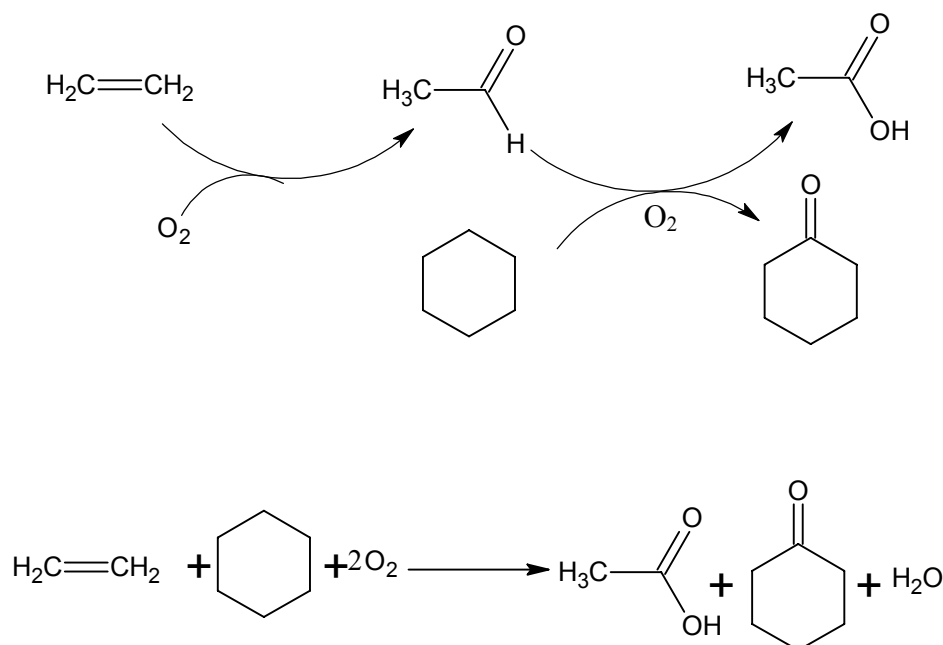


Schéma I2

Bien que, les informations précises sur le mécanisme de ces réactions catalytiques restent à explorer, la plupart des réactions sont expliquées par la formation des intermédiaires oxo ruthénium $\text{Ru}^{(n+2)}=\text{O}$, par action des oxydants sur les complexes à faible états d'oxydations Ru^{n+}L_n . L'arrachement de l'hydrogène des alcanes donne

l'intermédiaire $[R^1R^2R^3C \cdot Ru^{n+}(OH)L_n]$, qui subit un transfert d'électron suivie du transfert du ligand hydroxyle afin de fournir l'alcool et le complexes $Ru^{n+}L_n$ pour compléter le cycle [94].

Pour générer les complexes oxo métal, qui peuvent correspondre aux espèces oxofer(V) du cytochrome P450. Murahashi et col [95] ont cherché à se procurer de Ru-oxo, qui exhibe une réactivité assez différente du RuO_4 qui est à un état d'oxydation plus grand. $Ru=O$ est obtenu par oxydation des complexes de ruthénium Ru^{2+} et Ru^{3+} . Ils montrent que les complexes à faible valence tel que $RuCl_2(PPh_3)_3$ [86] et Ru/C [90] sont des excellents systèmes catalytiques pour l'oxydation des alcanes.

Dans d'autres travaux [91,96], les mêmes chercheurs ont examiné l'efficacité de ces systèmes sur l'oxydation du cyclohexane. Le premier système utilise le complexe $RuCl_2(PPh_3)_3$ comme catalyseur, et l'hydro peroxyde de tertio butyle comme oxydant, la réaction est effectuée dans le benzène. Le second système est un catalyseur à base de ruthénium sur charbon avec l'acide peracétique comme oxydant et l'acétate d'éthyle comme solvant. Les auteurs suggèrent que, l'oxydant doit être versé lentement (goutte à goutte) sur une période de 30 minutes, car la réaction est exothermique et très rapide. Cette réaction est complète après addition totale du peroxyde. Le $RuCl_2(PPh_3)_3$ catalyse la réaction d'oxydation du cyclohexane avec 1 équivalent de TBHP pour donner le cyclohexanol et la cyclohexanone (68 :32) avec 9,3% de conversion et 82% de sélectivité. D'autre part, Ru/C est plus réactif et sélectif avec 0,7 équivalent de CH_3CO_3H , donne 9,1% de conversion avec 94% de sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone.

Très peu de travaux sont trouvés dans la littérature sur l'oxydation des alcanes par les agrégats de ruthénium [97], et les polyoxométallates [30]. Cependant, ils sont actifs pour l'hydrogénation des dérivés benzéniques et des oléfines [98,99].

Les complexes arène-ruthénium forment une famille de composés organométalliques très intéressante. Depuis une vingtaine d'années, l'étude de leurs structures, de leurs propriétés et surtout de leur potentiel catalytique connaît un essor considérable. La stabilité du fragment arène-ruthénium vis-à-vis de l'hydrolyse est l'une des caractéristiques la plus remarquable de ces complexes. Cette particularité favorise le développement de leur chimie de coordination ainsi que leurs propriétés catalytiques en milieu aqueux, tout en gardant l'unité arène sur le métal [100].

D'autre part, les polyoxométallates sont des composés inorganiques formés à partir de solutions de métaux de transition des colonnes 5 et 6 (V, Nb, Ta, Mo, et W) dans leurs plus hauts états d'oxydation (d^0 , d^1). La solubilité de ces molécules est souvent déterminée par la nature du contre-ion car les polyoxométallates sont des composés anioniques. Le choix d'un contre-ion approprié permet d'isoler ce type de molécules en milieu aqueux [101].

Le principal inconvénient d'un processus catalytique homogène réside dans la séparation finale des espèces catalytiques des produits formés et du solvant. Certaines méthodes de séparation telles que les séparations thermiques ou les distillations, peuvent modifier sinon détruire le catalyseur. La mise au point d'un système biphasique pourrait résoudre ce problème. Ainsi le catalyseur serait dans une phase et le substrat dans une autre. Pendant le processus de catalyse, les deux phases seraient agitées constamment et une simple décantation à la fin de la réaction, permettrait de séparer les produits du catalyseur.

D'un coût relativement faible, non nuisible à l'environnement et non miscible à de nombreux solvants organiques, l'eau représente un solvant de choix pour la catalyse homogène biphasique [102].

VI/ Conclusion :

Les complexes de ruthénium sont considérés parmi les cinq catalyseurs les plus utilisés dans la synthèse organique. Le développement des catalyseurs de ruthénium vient de son large intervalle d'états d'oxydations, et les différentes coordinations géométriques qui peuvent être formés.

L'utilisation des catalyseurs de ruthénium ne cesse d'évoluer ces dernières années en offrant de nouvelles opportunités pour effectuer des réactions sélectives qui n'étaient pas réalisables par les méthodes traditionnelles. Plusieurs composés qui étaient impossibles de synthétiser ces deux dernières décennies, sont maintenant préparés efficacement par l'utilisation de catalyseur de ruthénium.

B) Oxydation du cyclohexane :

I/ Introduction :

Les processus d'oxydation des alcanes en phase liquide ont un rôle important dans l'industrie pétrochimique moderne. L'oxydation du cyclohexane est un exemple typique de ce genre de réactions.

Le cyclohexane C_6H_{12} , est une cycloparaffine liquide insoluble dans l'eau miscible avec beaucoup de solvants organiques et qui cristallise à $6,55^{\circ}C$.

Le cyclohexane est beaucoup moins toxique que le benzène car il ne modifie pas la composition du sang même après une longue exposition. Grand intermédiaire organique, essentiellement produit pour fabriquer les nylons 6 et 6.6, sa consommation a passé de 3Mt en 1985 à 5Mt en 2005. La demande en cyclohexane est prévue à 6 Mt en 2010 grâce à la forte croissance économique de la Chine. Exxon Mobil et Chevron Phillips, sont les plus grands producteurs de cette matière [103].

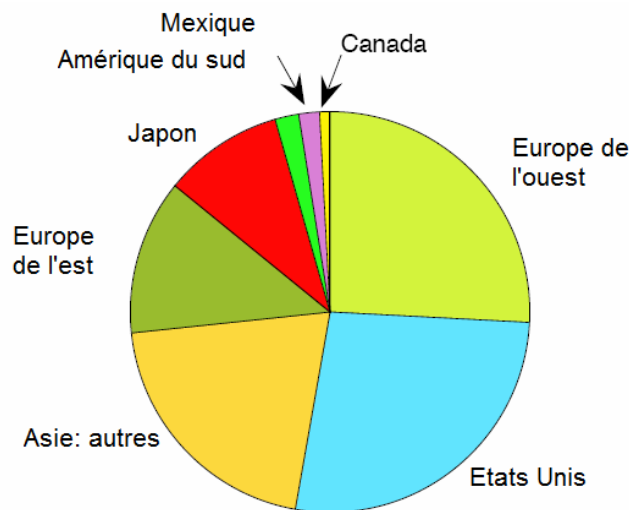


Figure I1 : Consommation mondiale en cyclohexane (2005)

Pour la fabrication du nylon la pureté du cyclohexane doit être supérieure à 99,8 %. [104]. L'hydrogénation du benzène représente la voie la plus importante de la production du cyclohexane. Il peut être, aussi, obtenu par fractionnement de la coupe naphta du pétrole. On peut s'étonner qu'il ne soit pas principalement extrait du pétrole qui en contient entre 0,1 et 1 %. Cela provient du fait que cette opération est difficile à réaliser, où le

cyclohexane se sépare difficilement des corps voisins et il est obtenu seulement à 58 % de pureté. Seule une opération de distillation extractive permet d'aller jusqu'à 99 %.

La principale débouchée du cyclohexane est la production de l'acide adipique, lui-même, intermédiaire pour la fabrication du nylon 6,6 [105,106].

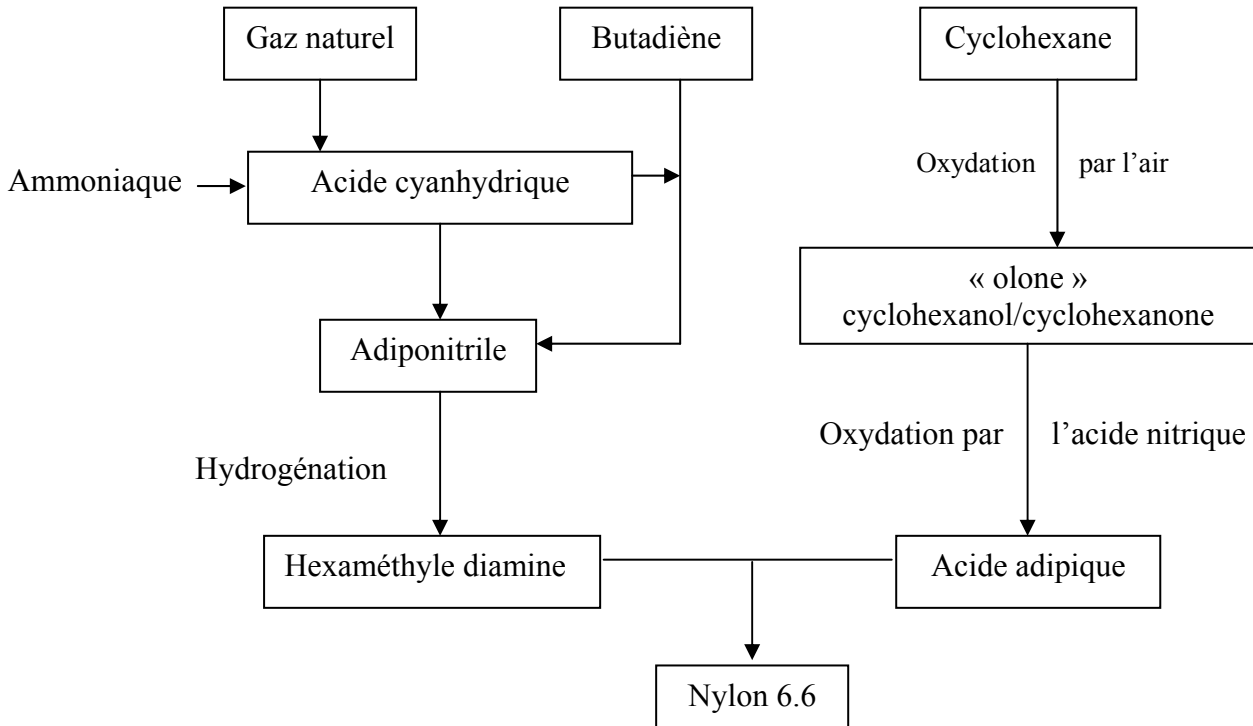


Figure I2 : schéma de l'obtention du nylon

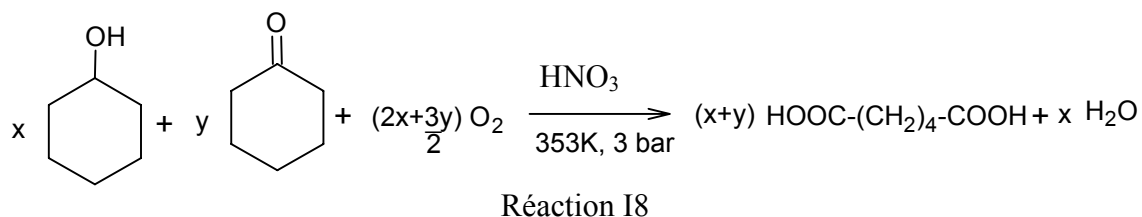
Le procédé industriel de l'acide adipique repose sur deux réactions d'oxydations. La première consiste à transformer le cyclohexane en mélange cyclohexanol/cyclohexanone appelé couramment « olone », la réaction d'oxydation est catalysée par l'acétate de cobalt à une température de 423 K et à une pression de l'ordre de 9 bars [107]. Nous avons :



Réaction I7

Dans cette réaction x/y peut varier de 1 à 10 le taux de conversion est voisin de 5 % et la sélectivité en cyclohexanol/cyclohexanone est de 80 %.

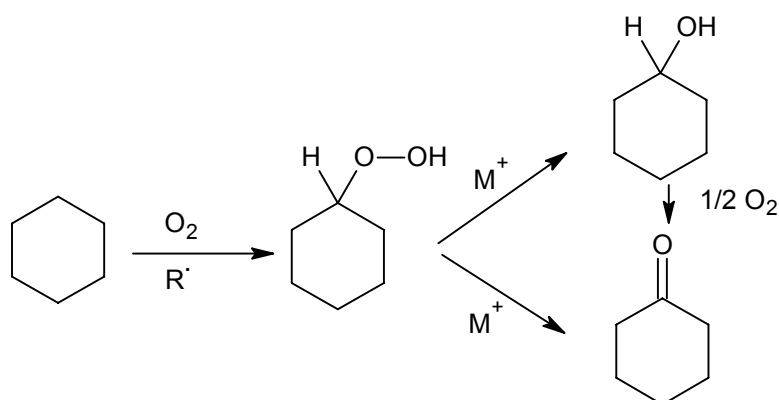
Le mélange « olone » subit, ensuite, une deuxième oxydation par l'acide nitrique à 50 %, la température est de l'ordre de 353 K et la pression de 3bars. La réaction est la suivante :



Le rendement de la réaction peut atteindre 95 %, les impuretés principales sont l'acide glutarique $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ et l'acide succinique $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$ [108].

L'oxydation du cyclohexane a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années [1-5,109]. Différents systèmes ont été développés afin de convertir le cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone, et cela en utilisant la catalyse hétérogène ou homogène et différents oxydants tel que l'oxygène moléculaire, l'eau oxygénée, l'hydro peroxyde de tertio butyle, l'iodosyl benzène ou l'acide peracétique.

D'après la littérature [110], la réaction d'oxydation est radicalement initiée pour donner l'hydro peroxyde de cyclohexyle CHHP qui est ensuite décomposé, en présence de complexes de métaux de transition en cyclohexanol (ol) et cyclohexanone (one).



La décomposition suit le mécanisme de Habert-Weiss [111,112]. A grandes concentrations, le cyclohexanol est réoxydé en cyclohexanone, qui est facilement suroxydé par attaque sur le carbone α , schéma I4

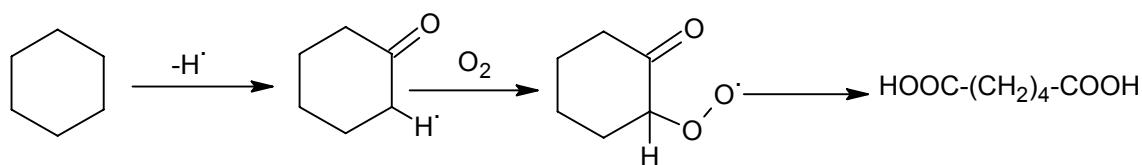


Schéma I4

D'autres mécanismes d'oxydation sont proposés, Rosa et col. [113] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par complexe de fer avec ligands porphyriniques encapsulés dans une zéolithe. L'iodosyl benzène génère avec le complexe l'ion radicalaire ($Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$) (schéma I5) qui est capable d'arracher l'hydrogène du cyclohexane suivi par un rapide transfert du groupe hydroxyl de $[Fe^{IV}(OH)PR^{\bullet}]$ au radical cyclohexyl R^{\bullet} équation (a).

Cependant, pour expliquer la formation de la cyclohexanone et du cyclohexanol à des proportions égales (1 :1) en utilisant d'autres complexes. Rosa et col. ont suggéré le mécanisme de type Russell (Schéma I5) impliquant l'oxygène emprisonné dans les pores de la zéolithe qui réagit avec le radical R^{\bullet} pour donner le radical peroxy ROO^{\bullet} , la terminaison des deux radicaux donne $ROOOOR$ lequel génère le cyclohexanol et la cyclohexanone [113-115].

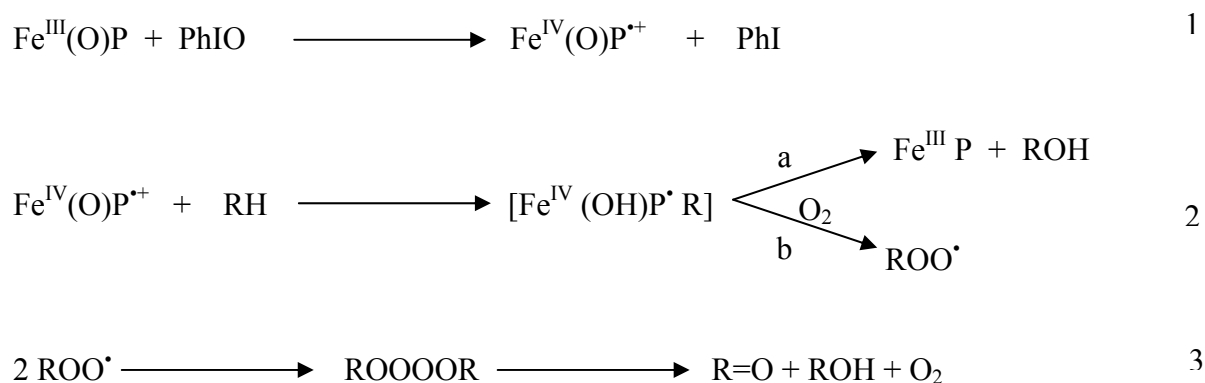


Schéma I5

De même, O'Connor et Schmidt [107] en effectuant la réaction en présence d'un catalyseur à base de platine et de rhodium, montrent que l'oxydation du cyclohexane est radicalement initiée pour donner le radical cyclohexyl, qui, par la suite génère des produits oxygénés. Cependant, le déficit en oxygène oriente la réaction vers des produits oléfiniques tel le cyclohexène.

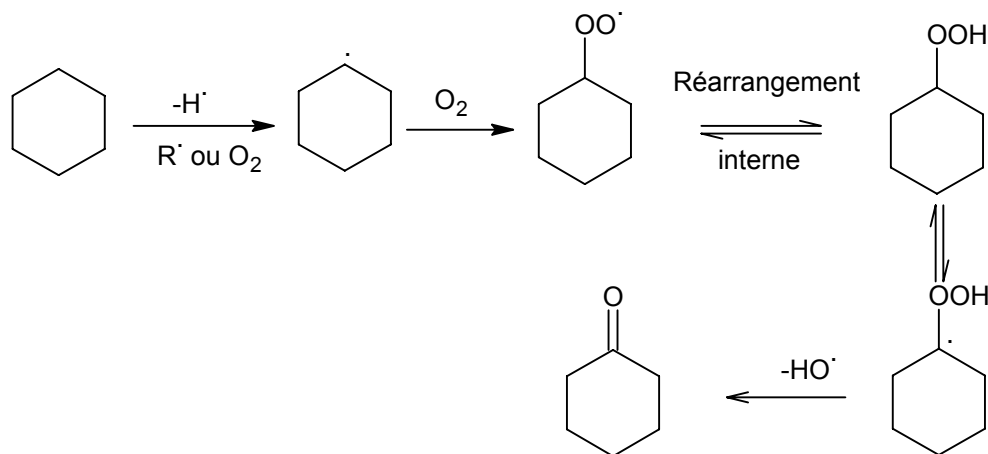


Schéma I6

Pires et col. [32, 33] s'appuient aussi sur le fait que la production du cyclohexanol et du cyclohexanone en proportion (1 :1) est due à la terminaison de Russel (deux radicaux cyclohexyl peroxy), bien qu'un radical cyclohexyl peroxy mis en contact avec le cyclohexane régénère son précurseur cyclohexyl, qui lui même peut former le cyclohexène.

Murahashi et Col. [96] ont oxydé quelques alcanes par le TBHP en utilisant les complexes de ruthénium, ils constatent que le mécanisme est similaire à celui impliquant les cytochromes P450 en catalyse enzymatique, où le ruthénium réagit avec le TBHP pour donner alkyl peroxoruthénium, qui génère par la suite lors d'une rupture de la liaison O-O l'espèce ruthénium oxo (IV). L'arrachement de l'hydrogène produit le complexe [Ru^{III}-OHR^{*}]. Le transfert du ligand hydroxy forme l'alcool qui peut être converti en cétone sous les mêmes conditions.

II/ Systèmes catalytique cités dans la littérature :

La législation environnementale s'est vue durcir, en particulier l'industrie chimique qui utilisait dans le cas de l'oxydation des substrats organiques des méthodes traditionnelles impliquant des réactifs toxiques en quantité stochiometrique et générant des

effluents indésirables qui accompagne le produit ciblé. Ainsi s'est imposé le développement des systèmes catalytiques [116].

Au début des années 90 Barton et col. [117-118] ont développé de nouveaux systèmes, appelés « système de GIF », qui permettent l'oxydation et la fonctionnalisation des hydrocarbures saturés sous les conditions de réaction douces (température ambiante, pression atmosphérique, et pH neutre).

D'autres travaux de Schuchardt [119] et ceux de Barton [120,121] ont prouvé que le comportement singulier des systèmes GIF est perdu quand la pyridine est substituée par d'autres solvants. Schuchardt et col. [122], pensent que le processus d'oxydation de GIF possède une étape importante : l'insertion de l'oxygène singulet dans la liaison métal-carbone pour former un intermédiaire métal-alkyl-peroxo, étape de réaction probablement possible en pyridine mais l'utilisation de ce solvant est prohibé.

Par la suite nous passons en revue les résultats importants pour l'oxydation du cyclohexane avec différents oxydants.

III/ l'oxygène moléculaire comme oxydant :

Les oxydations en phase gazeuse se produisent habituellement sous des conditions extrêmes où il est difficile de commander la sélectivité des produits pour les réactions catalytiques ou non catalytiques. Ainsi, les transformations d'hydrocarbures en phases liquides sont préférées en raison de la facilité d'emploi sous des conditions douces [123].

Comme il a été déjà cité, le système catalytique industriel de l'oxydation du cyclohexane utilise l'oxygène moléculaire comme oxydant avec une pression de 9 bars [107]. Dans ces conditions le taux de coupure de la liaison C-H est élevé, ce qui favorise la formation des quantités significatives de CHHP, qui se décompose en cyclohexanol et cyclohexanone à la fin du processus et produit également des acides carboxyliques comme sous-produits [124]. Cependant, il a été observé dans d'autres processus radicalaires que la sélectivité diminue avec des conversions plus élevées. Par conséquent, le processus industriel exige une commande rigide de la conversion afin de maintenir des valeurs raisonnables. Il n'y a pas de doute que l'oxygène est un oxydant bon marché et propre,

cependant, la technologie avec laquelle le cyclohexane est oxydé par l'oxygène pour produire le cyclohexanol et la cyclohexanone reste à développer [125].

Récemment, beaucoup de systèmes ont été développés pour l'oxydation du cyclohexane avec O₂ comme oxydant. Plusieurs catalyseurs hétérogènes ont été élaborés [23,126-132] qui sont active dans des conditions modérées, impliquant une facilité de séparer le catalyseur après réaction. De plus, ces systèmes présentent des coûts énergétiques faibles, et une stabilité plus élevée de l'espèce catalytique. D'autre part, on continue a s'intéressé à des catalyseurs homogènes [30, 133,134] qui sont plus actifs et plus sélectifs.

L'utilisation d'un fluide supercritique CO₂ comme solvant a été étudié par Olsen et al [135]. Les conditions utilisées permettent au processus d'être plus propre et prolongent la durée de vie du catalyseur. Afin d'accélérer l'étape de déclenchement du processus d'oxydation, plusieurs nouveaux systèmes utilisent l'eau oxygénée ou l'hydroperoxyde de tertio butyle comme initiateur [22].

Kishore et col. [15] ont préparé un complexe à base de cobalt et de vanadium supporté sur alumine pour l'oxydation du cyclohexane en utilisant l'oxygène moléculaire sous pression et à un intervalle de température de 348 à 473 K. La présence du catalyseur apporte une conversion de 20 % avec une sélectivité en cyclohexanone considérable ainsi que l'apparition de produits non identifiés. Les auteurs ont suggéré que la réaction s'effectue selon un mécanisme avec ligand centré où le catalyseur forme avec le cyclohexane un intermédiaire ion radicalaire. De plus, pour montrer que la réaction ne suit pas un mécanisme de radicaux libres ils ont effectué la réaction en présence d'un radical libre comme initiateur, ce dernier n'a présenté aucun effet sur les résultats obtenus.

Tian et col. [136] ont étudié la cinétique de la réaction avec O₂ comme oxydant initié par le l'hydroperoxyde de tertio butyle. Ils ont conclu que la conversion du cyclohexane et la sélectivité en cyclohexanone augmente avec le temps de réaction qui est de 3 heures. Il montre, aussi, que le rapport ol/one diminue avec le temps, ceci peut être expliqué par le fait que le cyclohexanol est plus facile a oxydé que le cyclohexane.

La formation des radicaux libres dans le processus d'auto oxydation peut être également réalisée par induction photochimique. En présence de l'espèce photosensible qui est irradiée avec une longueur d'onde appropriée, les composés peuvent transférer des électrons à l'oxygène produisant des espèces réduites qui peuvent soustraire l'hydrogène à l'hydrocarbure.

Teramura et col. [137] ont utilisé ce système avec un catalyseur V_2O_5/Al_2O_3 en présence d'oxygène moléculaire, la réaction est effectuée sous les conditions douces, et sans solvant, la caractéristique de ce système est la grande sélectivité au mélange olone avec 87%. La longueur d'onde est maintenue à 300 nm afin d'inhibé la formation des sous produits tel que CO_2 .

Li et col. [138] ont montré que la photo oxydation du cyclohexane sur un catalyseur à base de baryum sur zéolithe Y utilisant O_2 est plus sélective en cyclohexanone. Celle-ci est moins sélective pour l'oxydation du cyclohexène sous des conditions comparable. Cette diminution de sélectivité est attribuée à la présence de deux centres actifs (α -H, et la liaison C=C).

L'utilisation sous les conditions douces d'un photo catalyseur semi conducteur comme TiO_2 a été testé par Shimizu et col. [139]. Mais, TiO_2 nécessite une grande énergie de photo activation d'où possibilité d'oxydation complètes des produits organiques.

Récemment Yuang et col. [128] ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur des métaux de transition supportés sur ZSM-5 sous 1 bar d'oxygène et sans solvant et à une température de l'ordre de 393K. Le système donne une conversion de 10 % avec une sélectivité de 97 % pour le mélange olone. L'étude de ce système a montré que la température et la pression exercent un effet considérable sur l'oxydation.

Sun et col. [129] ont proposé un système similaire à celui employé en industrie avec l'oxygène moléculaire à 0,8 bar et une température de 303K. Le catalyseur utilisé est à base de cobalt mais sous forme d'oxydes mixtes préparé par voie sol gel.

L'activation du dioxygène est aussi effectuée par les agents externes en utilisant des systèmes oxydants enzymatiques comme le cytochrome P450 ou le mentanomonooxygénase, qui sont trouvés dans les bactéries mentanotropics [140].

L'utilisation des catalyseurs biomimétiques de métallo-porphyrine pour mimer les réactions biochimiques, a donné des résultats prometteurs pour l'oxydation sélective [141-143].

Les catalyseurs hétérogènes peuvent être des oxydes, des cations, ou des complexes métalliques incorporés dans les matrices inorganiques tel que la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, le charbon, les zéolithes, ou les aluminophosphates. L'activation de ces catalyseurs est principalement basée sur le bon choix du solvant qui détermine la polarité du milieu et la taille du substrat qui doit être adsorbé sur la surface catalytique. Le caractère hydrophobe de quelques supports fait adsorber d'avantage le cyclohexane impliquant l'expulsion des produits du site actif dès qu'ils sont formés. Ainsi, la suroxydation des produits est réduite et des sélectivités élevées sont obtenues [144].

Tableau I2 : L'effet du TBHP comme initiateur sur l'activité des catalyseurs M/ZSM-5 (calcinés) [128]

catalyseurs	Conversion mol%	Rendement mol %				Rapport one/ol
		one	ol	CHHP	diacides	
Co/ZSM-5	9,30	4,17	4,78	0,00	0,35	0,87
Fe/ZSM-5	5,67	2,18	2,65	0,51	0,33	0,82
Mn/ZSM-5	8,98	3,75	3,79	0,36	1,09	0,99
Cu/ZSM-5	4,79	2,02	1,90	0,68	0,18	1,06
Ni/ZSM-5	7,67	2,84	3,38	0,80	0,65	0,84
Cr/ZSM-5	6,41	2,44	2,50	0,78	0,70	0,98

Conditions de réaction : température, 373 K; pression, 1,0 MPa O₂; temps, 4 h; quantité de catalyseur, 0,2mg; TBHP, 0,2 g; -one, cyclohexanone; -ol, cyclohexanol; CHHP, cyclohexyl hydroperoxyde; diacides, acide succinique, acide glutarique acide adipique.

Maldolti et col. [145] ont déposé un catalyseur homogène à base de tungstène sur la MCM41 qui lui offre une bonne dispersion. Les auteurs ont remarqué que l'activité catalytique du catalyseur ne diminue pas en présence du catalyseur sous la forme hétérogène.

En catalyse homogène le complexe cluster $\text{CoMn}_2(\text{O})$ exhibe une grande activité catalytique d'oxydation du cyclohexane en acide adipique sans utiliser l'acide nitrique. Chavan et col. [146] obtiennent, sous des conditions opératoires poussées à 363 K et sous pression d'air, une conversion de 51,6 % avec une sélectivité de 36 % en acide adipique, 3,7 % en cyclohexanol, et 1,3% en cyclohexanone.

II 2/ Le peroxyde d'hydrogène comme oxydant :

L'oxydation en phase liquide par le peroxyde d'hydrogène comme oxydant sur des catalyseurs hétérogènes est un domaine très développé, particulièrement après la découverte de silicate de titane TS-1 par les chercheurs d'Enchim en 1983 [147,148]. Le silicate de titane TS-1 qui a la structure de type MFI avec une petite fraction d'atomes de titane. TS-1 catalyse une grande variété de réactions d'oxydation en utilisant le peroxyde d'hydrogène ou des peroxydes organiques comme oxydant [149]. Depuis lors beaucoup d'efforts ont été effectués pour incorporer d'autres métaux de transition dans les cavités des tamis moléculaires pour former ce qu'on appelle les tamis moléculaire redox [17].

L'oxydation des alcanes catalysée par TS-1 a été étudiée particulièrement par Clerici [150], qui a montré que TS-1 est un catalyseur actif et peut distinguer entre les alcanes linéaires, ramifiés, ou cycliques.

Zahedi et col. [19] ont synthétisé des aluminophosphates de titane qui sont avérés actifs pour l'oxofonctionnalisation du cyclohexane et d'autres substrats. Cette activité catalytique, selon Zahedi, est due au titane incorporé. Cependant ces aluminophosphates de titane sont moins actifs que les silicates de titane TS-1 qui présentent une grande surface BET.

Ti-MMM-1 (matériaux mésoporeux microporeux) est un matériau à phase mixte qui contient à la fois des méso et des micropores a été synthétisé par l'équipe de Poladi [7] afin de le tester sur l'oxydation de quelques alcanes notamment le cyclohexane. Les résultats se sont avérés intéressants puisque le Ti-MMM-1 est plus sélectif que leur Ti-MCM-41 ou Ti-MFI. Ce catalyseur a une activité comparable à celle de TS-1 qui peut avoir un grand nombre de sites accessibles due à sa large surface.

Spinacé et col. [151] quant à eux, ont incorporé du chrome (III) dans l'oxyde mixte silicate alumine SAPO37, qui l'on testé par la suite sur l'oxydation du cyclohexane en utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'hydropéroxyde de tertio butyle comme oxydants. D'après ces auteurs, le chrome (III) est le seul site actif pour l'oxydation. En revanche, le SAPO37 offre une stabilité au catalyseur dans les conditions opératoires utilisées.

D'autres parts, beaucoup de travaux ont été effectués sur l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence de catalyseurs homogènes [152,153]. Cependant, malgré que le peroxyde d'hydrogène soit parmi les oxydants les plus attractifs de point de vue environnemental et économique, il présente l'inconvénient de se décomposer en présence de catalyseurs sous les conditions des réactions en oxygène moléculaire et en eau. Ce processus peut être accéléré par la présence de complexes de métaux [154].

Les anions de type Keggin et leurs dérivés ont été utilisés comme catalyseurs pour plusieurs réactions d'oxydations. Cela est dû surtout à leurs stabilités thermique et chimique, et aux larges possibilités de modifications sans affecter leur structure [155]. Dans ce contexte, Mizuno et col. [28] ont utilisé des complexes Keggin de fer substitués par le polyoxométallate pour l'oxygénation du cyclohexane ainsi que d'autres alcanes en phase homogène avec l'eau oxygénée comme source d'oxygène. L'efficacité de l'activité du peroxyde d'hydrogène dépend particulièrement des centres de fer [29]. Ces auteurs ont suggéré que la performance catalytique remarquable peut être comparée au catalyseur méthane monooxygénase [156]. Il est à noter que le complexe polyoxométallate est stable sous les conditions utilisées et H_2O_2 n'est pas décomposé.

Les complexes de manganèse sont, aussi, connus pour la catalyse des réactions d'oxydations. Shul'pin et al [157] ont étudié le système « peroxyde d'hydrogène- complexe de manganèse (IV)-acide carboxylique » pour plusieurs substrats. Ils ont montré que l'activité du catalyseur augmente si l'acide carboxylique est ajouté au mélange réactionnel. Shul'pin et al expliquent que sans l'acide carboxylique le complexe catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans l'acétonitrile à température ambiante.

D'autres complexes de vanadium ont été testés pour l'oxydation du cyclohexane et d'autres alcanes légers [158]. Cependant, les auteurs ont constaté que la réaction ne marche pas en milieu inerte, elle commence immédiatement après que le réacteur soit ouvert à l'air.

D'après Nizava et col. l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène nécessite la participation de l'oxygène moléculaire, l'étude a permis de conclure que la vitesse de la réaction dépend de la pression d'oxygène.

En présence du peroxyde d'hydrogène, le complexe mononucléaire de cuivre (II) exhibe une grande activité pour l'oxygénation du cyclohexane. Selon Okuno et col. [159] les déterminations de la structure cristalline et les informations spectroscopiques indiquent que la fonction amide du ligand réagit avec l'ion hydroperoxyde lié au cuivre (II) qui joue un rôle important dans l'activation du H₂O₂. Ce-ci engendre une oxydation facile du cyclohexane.

II3/ L'hydro peroxyde de tertio butyle comme oxydant :

Klein et col. [160] ont rapporté que les oxydes mixtes amorphes microporeux homogènes (AMM) à base de Ti ou de V incorporés dans la silice peuvent être préparés par un procédé catalytique acide sol-gel catalysent l'oxydation du cyclohexane avec de l'hydro peroxyde de tertio butyle. Les résultats de l'oxydation sélective à 353K employant le TBHP comme oxydant peuvent être récapitulés dans le tableau I3.

Tableau I3 : Oxydation de cyclohexane par l'hydro peroxyde de tertio butyle catalysée par les métallosilicates [161]

C₆H₁₂ = 95 mmol TBHP= 9,5 mmol catalyseur = 100 mg 348 K 24h

Catalyseur	C ₆ H ₁₀ O (mmol)	C ₆ H ₁₀ H (mmol)	C ₆ H ₁₁ OOH (mmol)	Conversion (%)
V ₂ O ₅ -SiO ₂	0,19	0,80	0,07	1,1
Fe ₂ O ₃ - SiO ₂	0,97	0,26	0,26	1,6
TiO ₂ - SiO ₂	0,99	0,47	0,47	2,2
ZrO ₂ -SiO ₂	0,17	0,02	0,02	2,9
CuO- SiO ₂	2,70	0,20	0,20	3,9
Mo ₂ O ₅ - SiO ₂	2,30	0,32	0,32	4,4
Co ₂ O ₃ - SiO ₂	2,37	0,52	0,52	5,1
Cr ₂ O ₃ - SiO ₂	4,60	0,42	0,20	5,5

AMM-Ti-Si est un catalyseur actif remarquable et ne souffre pas de désactivation. Comparé à d'autres matériaux contenant Ti tels que Ti-MCM-41, Ti-bêta ou TS-1, des conversions plus (18,5%) et l'acide adipique (32,1%) [162]. Les résultats récapitulés dans le tableau I3. sont obtenus de l'oxydation du cyclohexane catalysée par les métallo-silicates de divers métaux de transition microporeux qui ont été préparés par procédé sol-gel [161].

Barton et col. [163] et Vankelom et col. [164] ont étudié l'oxydation du cyclohexane à la température ambiante en utilisant le TBHP et les polycyanines du fer introduit dans la zéolithe Y (FePc-Y) comme catalyseurs. Une conversion du cyclohexane supérieur à 25% avec une sélectivité en cyclohexanone de 95% ont été trouvées. Le FePc-Y suit le même mécanisme observé pour le cytochrome P-450 ; c'est-à-dire, la coupure de la liaison C-H par un métal-oxo à nombre de valence élevé est l'étape déterminante, suivie d'une recombinaison rapides des radicaux hydroxyles et alkyles sur le métal, évitant la formation des radicaux libres. Les activités observées sont de manière significative plus élevées que celles obtenues avec les complexes homogènes de FePc. Langhendries et al [165] ont montré que l'activité catalytique de la phtalocynine du fer dépend fortement de la polarité du support. La concentration des réactifs près des sites actifs du catalyseur, et par conséquent les taux de réaction sont essentiellement commandés par l'équilibre d'adsorption sur le support solide.

De nouveaux catalyseurs d'oxydation ont été récemment étudiés, comme les polyoxométalates de métaux de transition, et ayant des structures de type « sandwich ». Par exemple le polyoxométalate de ruthénium $[(WZn-Ru^{III})_2 (ZnW_9O_{34})_2]^{11-}$ et le polyoxométalate de palladium $[(WZnPd^{II})_2 (ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$. Ces complexes montrent une activité élevée dans l'oxydation des alcanes avec de l'hydro peroxyde de tertio butyle [165].

Le mécanisme catalytique en utilisant l'hydro peroxyde de tertio butyle a été étudié par Liesing et col. [166] et Lie et col. [167] qui ont étudié l'effet de ligands sur le catalyseur (μ -oxo) (μ -carboxylato) di-fer et la variation du ligand en pont du catalyseur de $Fe_2O (TPA)_2$ (TPA : Tris(2-pyridylméthyl)amine). La réactivité augmente avec le caractère nucléophile du ligand. Ils expliquent que le TBHP réagit avec le catalyseur par deux mécanismes distincts : (1) un processus hétérolytique, où une espèce fer-oxo à nombre de valence élevée est responsable de la formation de la cyclohexanone et du cyclohexanol ;

(2) une voie homolytique qui produit des radicaux $t\text{-BuO}^\bullet$ et $t\text{-BuOO}^\bullet$ qui sont responsables de la formation de $t\text{-BuOOCy}$.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Pires et col. [168] où un rapport constant one/ol égal à un est trouvé lorsque la réaction est catalysée par la zéolithe Y échangée au cérium et en présence d'une quantité variable de TBHP (4-24 mmol) sou air. Ces résultats prouvent que des radicaux alkyliques sont formés dans la réaction et peuvent être attaqués par O_2 . Un comportement semblable est observé quand un des complexes phosphotungstiques de Ru (II) ou ses sels de tétrafluoroborate sont employés comme catalyseurs et le diméthylsulfoxyde comme solvant [169].

Récemment, Schuchardt et col. [170,172] ont synthétisé et examiné des silicates contenant des métaux M-SiO_2 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Cr}, \text{Cu}$). Ces métaux ont été préparés par la méthode sol gel et sont testés dans l'oxydation du cyclohexane en utilisant le TBHP comme oxydant.

Cu-SiO_2 [170] et Cr-SiO_2 [172], ont été étudiés sous les mêmes conditions de réaction à 343 K, ont montré leur activité dans l'oxydation du cyclohexane par le TBHP. Pour le Cu-SiO_2 , la conversion est de l'ordre de 4,4 % après 24 h, avec une sélectivité de 84 % en cyclohexanone (one) et cyclohexanol (ol). Pour Cr-SiO_2 , une conversion de 5,6 % a été obtenue après 24 h, avec une sélectivité de 87 % en ol et one. Il a été observé que la réaction favorise au départ la formation du cyclohexanol qui, plus tard, est converti en cyclohexanone. Le CHHP et les autres produits, en particulier l'acide adipique, montrent de faibles concentrations.

Les matériaux Ce-SiO_2 sont également actifs pour l'oxydation du cyclohexane par TBHP [171]. Ces catalyseurs ont été préparés par différentes procédures : sol gel, synthèse hydrothermique, ainsi que d'autres techniques de préparation. Les meilleurs résultats de la réaction d'oxydation ont été obtenus à 343 K, dans l'acétone, avec les matériaux issus de la synthèse hydrothermique, où la conversion est supérieure à 12 %.

II4/ Oxydation du cyclohexane par d'autres oxydants :

D'autres oxydants ont fait l'objet d'études sur l'oxydation du cyclohexane, et qui ont montré des résultats encourageants.

II4.1 L'ozone :

L'ozone réagit directement avec les alcènes pour donner des alcools, des cétones, et des acides carboxyliques [173,174]. Cependant, dans le cas des alcanes l'activité est très faible. Alors, l'oxydation catalytique par l'ozone (ozonation catalytique) a été appliquée pour la décomposition des composés organiques volatiles en phase gaz [175]. Dans le processus de l'ozonation catalytique, l'ozone se décompose pour former des espèces oxygénées actives de grande réactivité qui peuvent oxyder les composés organiques [176]. Plusieurs métaux ont été employés comme catalyseurs par Einaga et col. [177] sur l'oxydation du cyclohexane tel que Fe, Co, Ni, Mn, et Cu supportés sur alumine. Mais, seul le Mn a présenté une activité.

II4.2 L'iodosylbenzène :

L'iodosylbenzène (PhIO) est utilisé généralement comme oxydant sur les réactions d'oxydation des alcanes en présence de catalyseurs homogènes ou homo-supportés comme les complexes porphyriniques de métaux de transition, Ru [178], Mn[179], Fe[180]. Il est préparé à partir de l'iodobenzène diacétate et la soude [181].

Les composés inorganiques comme le gel de silice, les argiles et les zéolithes ont été très sollicités afin d'être utilisés comme matrice pour l'immobilisation des métalloporphyrines [182]. Ces matériaux présentent une grande stabilité pour certaines réactions d'oxydation. En effet, leur utilisation pour le processus d'oxydation est inspirée pour imiter le cycle catalytique du cytochrome P450, de plus, la structure de la matrice peut apporter une meilleure sélectivité pour l'approche des substrats aux sites actifs des métallocomplexes immobilisés [183].

Il s'est avéré que les complexes Fe(III) porphyrines sont des catalyseurs variés et robustes pour l'oxydation du cyclohexane utilisant PhIO, ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène par Nakagaki et col. [184], qui donne une faible conversion comparée à PhIO et dans les mêmes conditions. D'après l'auteur, cela est dû probablement à la dismutation de H₂O₂.

D'autre part Nakagaki et col. [185], ont immobilisé des complexes fer porphyrine sur la surface du glycinatate intercalé avec l'hydroxyde d'aluminium et de magnésium, pour être testés sur l'oxydation du cyclohexane en utilisant l'iodosylbenzène comme oxydant. Ils

ont observé que la production du mélange olone augmente avec le temps jusqu'à 6 heures pour tous les catalyseurs utilisés. D'un autre côté, l'activité diminue avec l'augmentation de la quantité de l'oxydant. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une grande quantité de PhIO peut bloquer l'accès des réactifs au fer et/ou provoque la destruction du catalyseur.

Plusieurs systèmes en catalyse hétérogène sont basés sur l'immobilisation des métalloporphyrine à l'intérieur des pores du support ou dans les espaces intercalaires des argiles, dans le cas des réactions d'oxydation, les donneurs de l'atome d'oxygène comme PhIO ou les peroxydes organiques ont une diffusion faible dans ces supports, gênant l'accès de ces réactifs aux sites métal-porphyrine. Pour cette raison, les catalyseurs immobilisés sur la surface des matrices inorganique peuvent être la solution de ce problème imposé par le support [186].

Différent catalyseurs fer-porphyrines ont été étudiés par Moreira et col. [180] supportés sur la silice ou encapsulés dans une matrice de silice pour l'oxydation du cyclohexane et l'époxydation du cyclohexène. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les catalyseurs supportés sur la surface de silice, il est à noter aussi qu'une grande sélectivité est obtenue pour le cyclohexanol.

Le complexe Fer^{III} porphyrine (5,10,15,20 Tetra phenyl porphyrine fer^{III} chlorure) greffé sur une membrane polymérique présente une efficacité excellente pour l'oxydation du cyclohexane d'après Gotardo et col. [187], à condition que le substrat soit dilué. Ce complexe n'est pas actif pour l'oxydation du cyclohexane en système homogène, et sous les mêmes conditions. Cela est dû à la faible concentration du cyclohexane et le faible rapport substrat/oxydant qui favorise d'autres réactions compétitives comme l'oxydation du solvant et la disproportion de l'iodosylbenzène.

III/ Conclusion :

L'oxydation du cyclohexane avec l'iodosylbenzène donne de bonnes conversions en présence de catalyseurs homogènes ou homosupportés, mais, il génère PhI comme sous produit. En revanche, il y a peu de données dans littératures sur son application avec des catalyseurs hétérogènes.

L'hydroxyde de tertio butyle donne des rendements plus élevés en présences de divers catalyseurs, puisque c'est un oxydant très actifs. Le tertio butanol issu du TBHP peut être recyclé ou converti en méthyle tertio butyle éther [188] utilisé pour améliorer l'indice d'octane d'essence au lieu des sels de plomb. Cependant son prix élevé rend son application à l'échelle industrielle moins rentable.

L'oxygène moléculaire qui est bon marché et tout a fait sélectif pour des températures ne dépassant pas les 343K. Le défi est de trouver des catalyseurs actifs pour ces conditions.

Le peroxyde d'hydrogène possède l'avantage d'être un oxydant propre parce qu'il ne produit que de l'eau comme sous produit, malgré qu'il soit moins actif que le TBHP. L'inconvénient majeur de l'utilisation de H_2O_2 est sa décomposition au contact avec certains catalyseurs. Il est donc très intéressant de trouver un catalyseur qui favorise l'oxydation du cyclohexane et inhibe la décomposition de l'eau oxygénée.



CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTAL

I/ Réactifs utilisés:

Nous sommes tous conscients des dangers, plus ou moins élevés que présentent plusieurs produits chimiques pour la santé humaine ; ce qui nous rend très curieux de connaître le degré de toxicité de chaque produit ou réactif utilisé dans notre travail. Ainsi l'exposition prolongée ou répétée nous amène à prendre beaucoup de précautions et à se protéger contre les produits toxiques.

Les produits sont généralement utilisés sans traitement préalable. Leurs puretés, leurs origines ainsi que leur toxicités sont données dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III: *Toxicité, origine et pureté des composés utilisés dans la préparation du complexe.*

Composé	Toxicité	Origine	Pureté
Chlorure de ruthénium hydraté : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Acros Organics	45%
Méthanol : CH_3OH	Facilement inflammable Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion Provoque des effets irréversibles	Prolabo	99%
Triphenylphosphine : $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Nocif Irritant	Aldrich	99%
Ether : CH_3OCH_3	Facilement inflammable Nocif, peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion	Prolabo	

Tableau II2: Toxicité, origine et pureté des composés utilisés dans le test catalytique.

Composé	Toxicité	Origine	Pureté
Cyclohexane : C_6H_{12}	Facilement inflammable Irritant pour la peau Peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.	Fluka	98%
Cyclohexanol : $C_6H_{12}O$	Nocif par inhalation, irritant pour les voies respiratoires et la peau	Prolabo	99%
Cyclohexanone : $C_6H_{10}O$	Inflammable, nocif par inhalation, possibilité d'effets irréversibles.	Fluka	99%
Eau oxygénée : H_2O_2	Corrosif, provoque des brûlures.	Prolabo	30%
L'hydro peroxyde de tertio butyle : $(CH_3)_3COOH$	Corrosif et oxydant En contact avec matériaux combustible peut causer du feu Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion Cancérigène	Aldrich	70%
Pentanol : $C_5H_{11}OH$	Inflammable Nocif par inhalation	Prolabo	98%
Acetonitrile : CH_3CN	Facilement inflammable Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion	Prolabo	99.9%
Dichlorométhane : CH_2Cl_2	Nocif Possibilité d'effets irréversible	Prolabo	99%
Chloroforme : $CHCl_3$	Nocif Irritant pour la peau Effet cancérigène suspecté	Riedel de Haën	99%
Acétone : CH_3COCH_3	Facilement inflammable Irritant	Fluka	99%
Acide acétique : CH_3COOH	Inflammable, et corrosif Provoque de grave brûlure	Prolabo	100%

II/ Préparation du catalyseur :

Le catalyseur utilisé est le *tris triphenylphosphine dichlororuthénium (II)* $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$, il a été préparé selon la méthode de Hallman et all [189].

Le chlorure de ruthénium hydraté est dissous dans une solution de méthanol puis mis sous reflux et sous azote pendant 5 minutes. Après refroidissement la triphenylphosphine est ajoutée avec un rapport de 6 moles pour une mole de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ensuite la solution est remise sous reflux et sous azote pendant 3 heures. Le complexe précipite sous forme de cristaux noirs, il est ensuite filtré, lavé avec l'éther, puis séché sous vide.

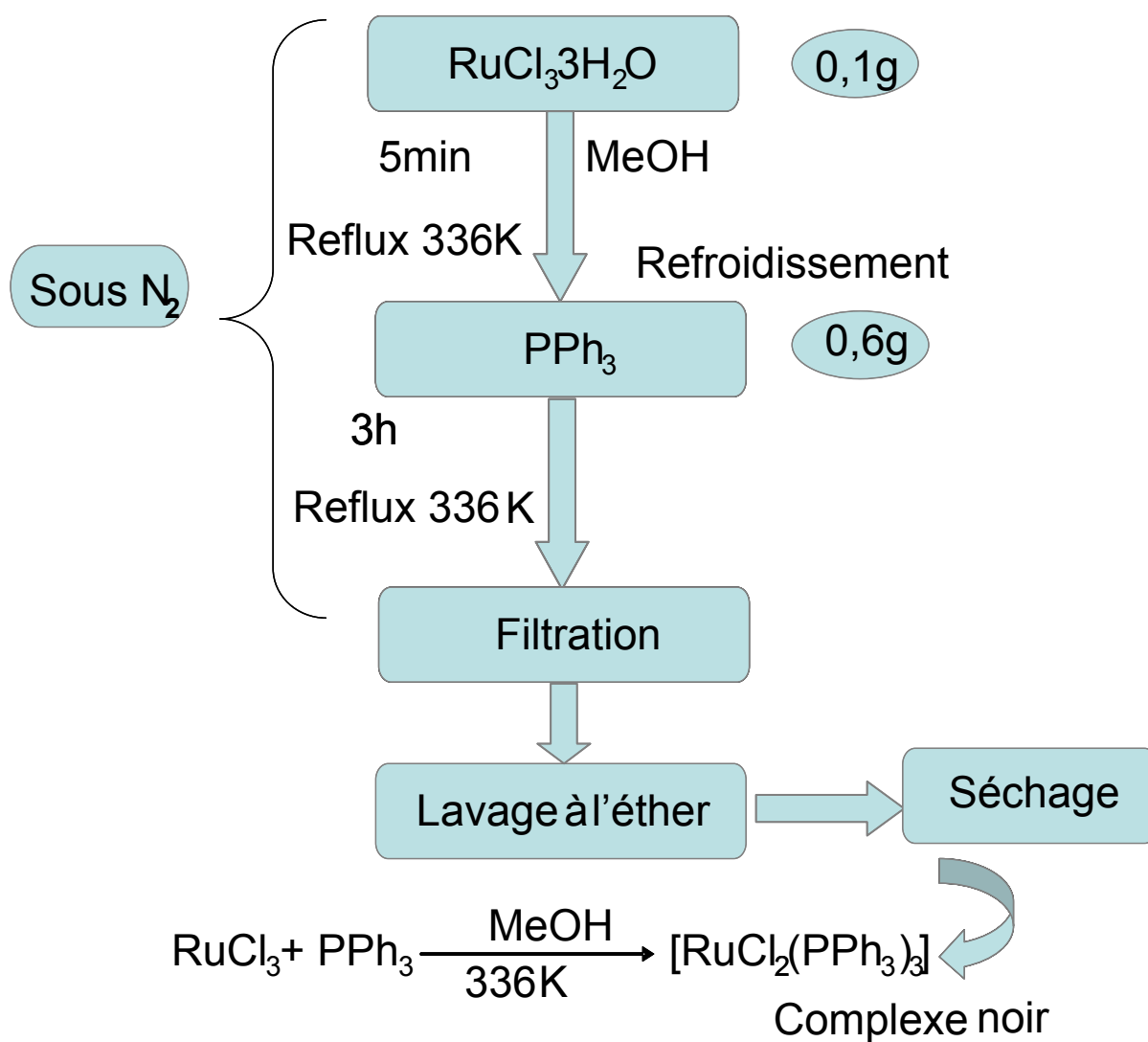


Figure III: Etapes de préparation du catalyseur

III/ Caractérisation du catalyseur :

III1/ Spectroscopie UV/visible :

La préparation du complexe a été suivie par spectroscopie UV/visible. Les spectres d'absorption UV/visible ont été enregistrés en solution dans le méthanol à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 800 du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique. Les cellules utilisées sont en Quartz (10 mm).

III2/ Infra rouge

Les spectres d'absorption dans l'infra rouge (IR) du complexe *tris triphenylphosphine dichlororuthénium (II)* ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Raman Perkin Elmer NIR FT-Raman Spectrum GX du laboratoire de catalyse en chimie organique de l'université de Poitiers.

III3/ Tests catalytiques :

L'activité catalytique du catalyseur préparé a été testée sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydro peroxyde de tertio butyle.

A titre comparatif, nous avons même testé la réaction a blanc (sans catalyseur) et dans les mêmes conditions pour constater l'effet du catalyseur.

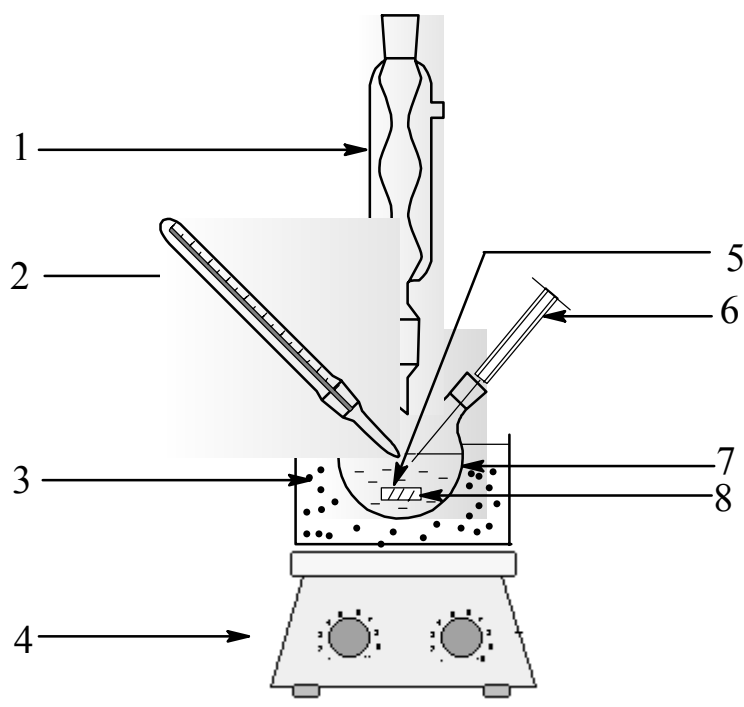
III3.1/ Mode opératoire 1:

Dans un ballon tri col équipé d'un réfrigérant (figure II2) on introduit 0,02g (0,02 mmol) de catalyseur $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$, 10 ml de solvant, et 5,75 ml de substrat C_6H_{12} (55,1 mmol).

Le mélange est mis sous agitation magnétique et thermorégulée par un bain d'huile. Ensuite 7 ml (55,1 mmol) de l'hydro peroxyde de tertio butyle sont versés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome afin d'éviter l'emballement de la réaction. Cet instant correspond au temps zéro de la réaction.

III3.2/ Mode opératoire 2:

Dans un ballon tri col muni d'un réfrigérant, on introduit 10 ml de solvant, 5,75 ml de cyclohexane, et 0,02 g de catalyseur (0,02 mmol). Le système est maintenu sous agitation magnétique et est thermorégulée par un bain d'huile, ensuite fait passer l'oxygène a l'aide d'une aiguille avec un débit de 1cc/s. Cet instant correspond au temps zéro.



- | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| 1 : Réfrigérant. | 2 : Thermomètre. | 3 : Bain d'huile. |
| 4 : Plaque chauffante agitatrice. | 5 : Entrée de gaz. | 6 : Seringue. |
| 7 : Ballon tri col. | 8 : Barreau magnétique. | |

Figure II2: *Montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane*

III4/ Analyses des mélanges réactionnels :

Dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par le l'hydro peroxyde de tertio butyle, nous pouvons selon le solvant obtenir une ou deux phases. Dans le deuxième cas il s'agit d'une phase aqueuse et une autre organique, dans les deux cas la phase organique sera analysée par chromatographie en phase gaz (CPG).

III4.1/ Analyse par CPG

On prélève 1 ml de la phase organique, à l'instant t, et on ajoute 0,08 ml de pentanol (étalon interne), puis on injecte à l'aide d'une micro seringue, 0,3 μ l de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme (figure II3).

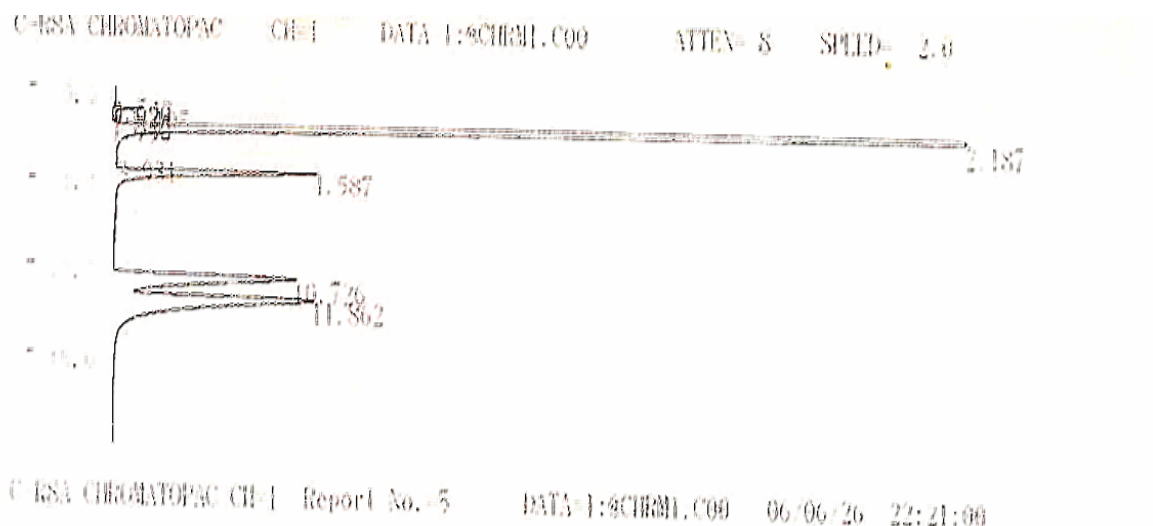


Figure II3 : Exemple de chromatogramme.

a) Principe de la technique :

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigeant des quantités de l'ordre de milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes (analyse qualitative) et l'analyse quantitative est très aisée.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons une alimentation d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium, ou l'argon.

Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses inégales par le gaz vecteur.

A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange le traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur. La figure II4 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.

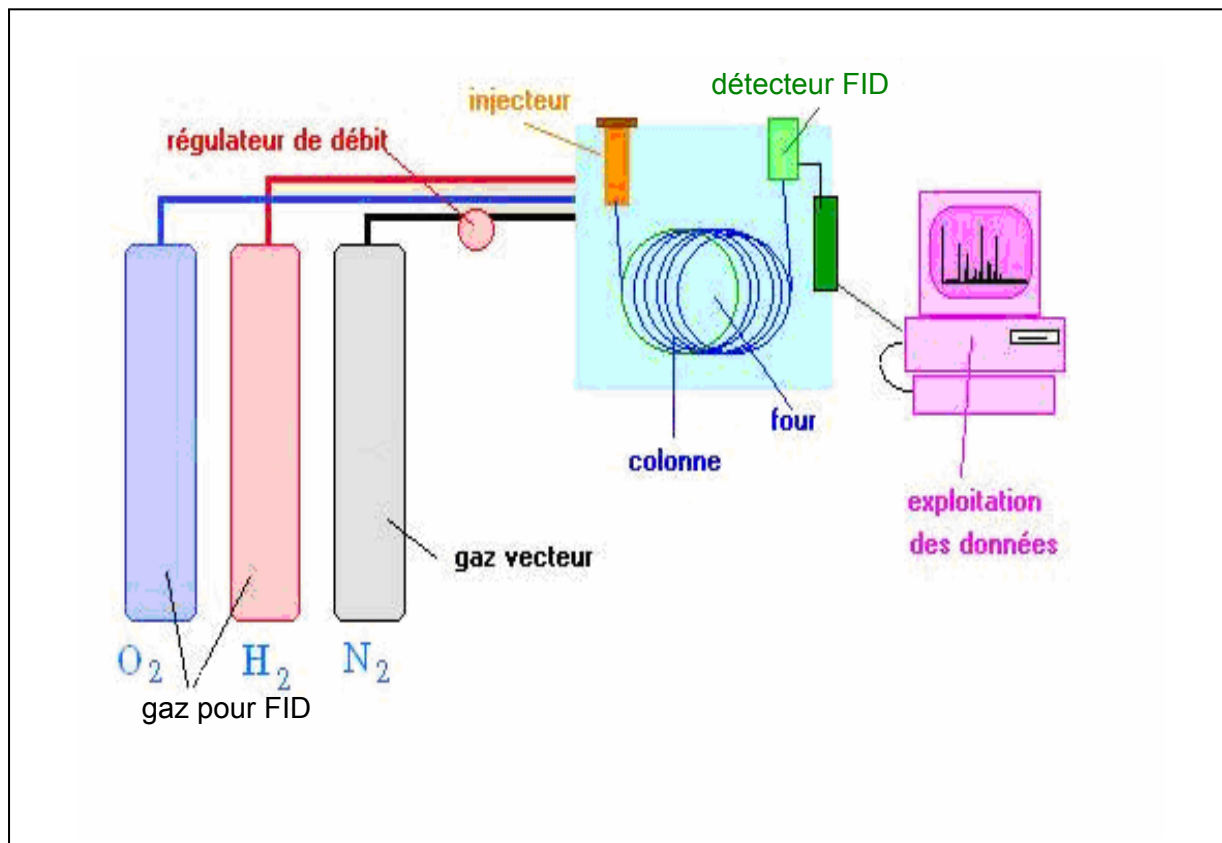


Figure II4: Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

b) Condition d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un appareil chromatographie SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne Apeizon L (10% chromosorb P UNDMCS) d'une longueur de 180 cm et d'un détecteur FID couplé a un enregistreur SCHIMADZU C-8A.

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

- Pressions
- P (N₂) = 120 KPa
 - P (O₂) = 20 KPa
 - P (H₂) = 40 KPa

Température du four 100°C

c) Etalonnage de la CPG :

Des mélanges de compositions différentes et connues des substances dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Dans notre cas il

s'agit d'un mélange cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone, et l'étalon interne (le pentanol).

Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que nous soyons sûrs de la détermination des surfaces de chaque pic.

$$A_x/A_{et} = \lambda_x/\lambda_{et} \cdot C_x/C_{et}$$

C_x et C_{et} sont respectivement, les concentrations de la substance X et de l'étalon interne.

A_x et A_{et} sont respectivement, les aires de pics chromatographique de la substance X et de l'étalon interne.

En traçant $A_x/A_{et} = f(C_x/C_{et})$ (figures II5, II6) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse λ_x/λ_{et} pour chaque substance X

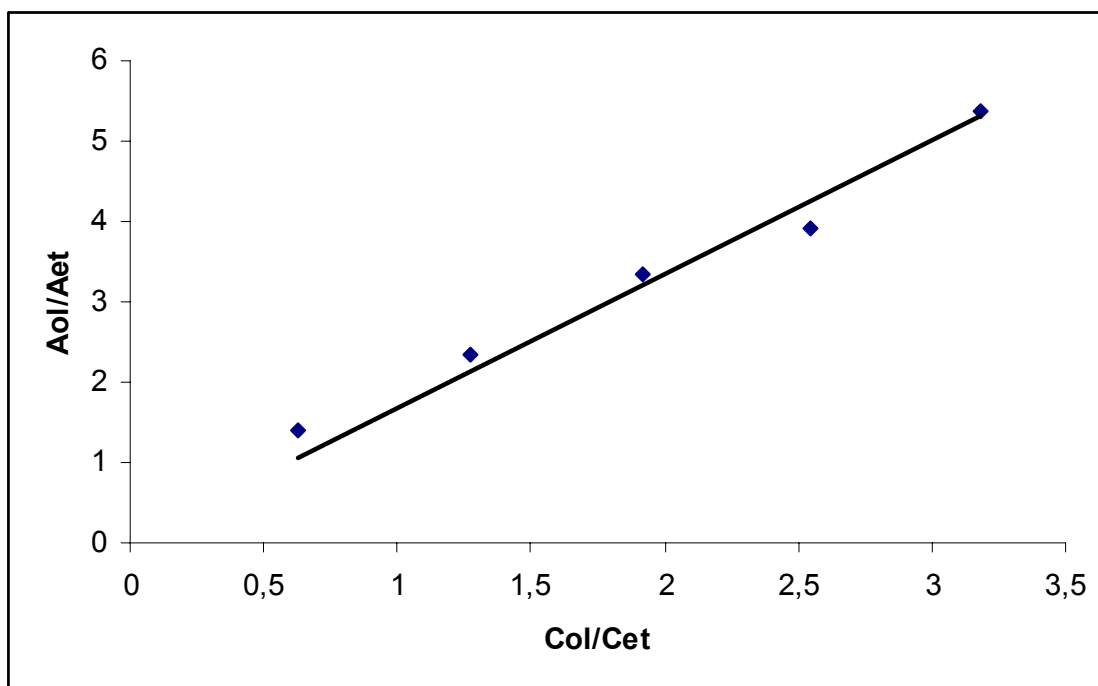


Figure II5 : *Courbe d'étalonnage du cyclohexanol*

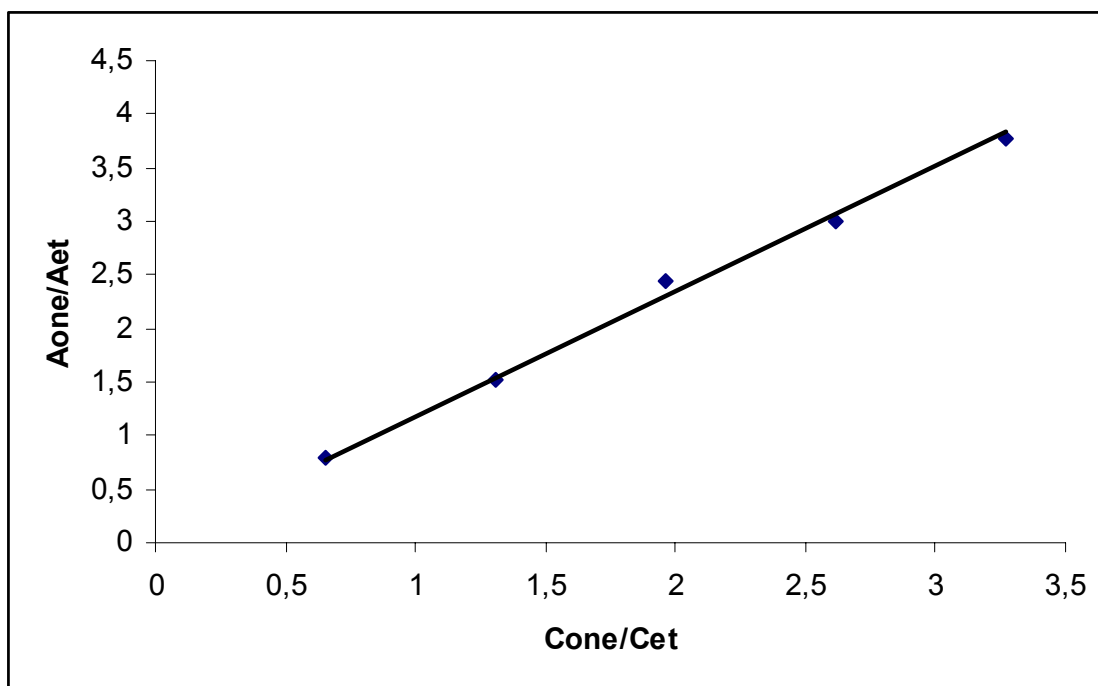


Figure II6 : Courbe d'étalonnage de la cyclohexanone

d) calcul des concentrations

Le principe de calcul des résultats de la CPG est basé sur l'équation suivante :

$$A = C \lambda$$

Où A : surface du pic

C : concentration du produit

λ : coefficient de réponse

Pour déterminer les quantités des produits présents dans le mélange réactionnel, on établit d'abord des courbes d'étalonnages de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondant. Pour cela, on ajoute l'étalon interne dans chaque prélèvement. Ainsi on peut déterminer λ_x/λ_{et} , et par suite on calcule la quantité d'un produit X à l'instant t dans la réaction en utilisant l'équation suivante

$$C_x = A_x/A_{et} \cdot \lambda_{et}/\lambda_x \cdot C_{et}$$

e) Calcul de la conversion

La conversion de la réaction est calculé selon la littérature, en considérant qu'une mole de cyclohexanone nécessite deux moles de TBHP [167].

$$\text{Conversion} = (\text{mol de cyclohexanol} + 2 \times \text{mol de cyclohexanone}) / \text{mol de cyclohexane initial}$$



CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I/ Caractérisation par UV visible :

Nous avons essayé de suivre la formation du complexe par spectroscopie ultra violette le long de la réaction de synthèse du complexe, et cela en prélevant un échantillon du mélange réactionnel avant et pendant la réaction.

La figure III.1 représente les spectres des cinq échantillons représentant le suivi de la préparation du complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en fonction du temps.

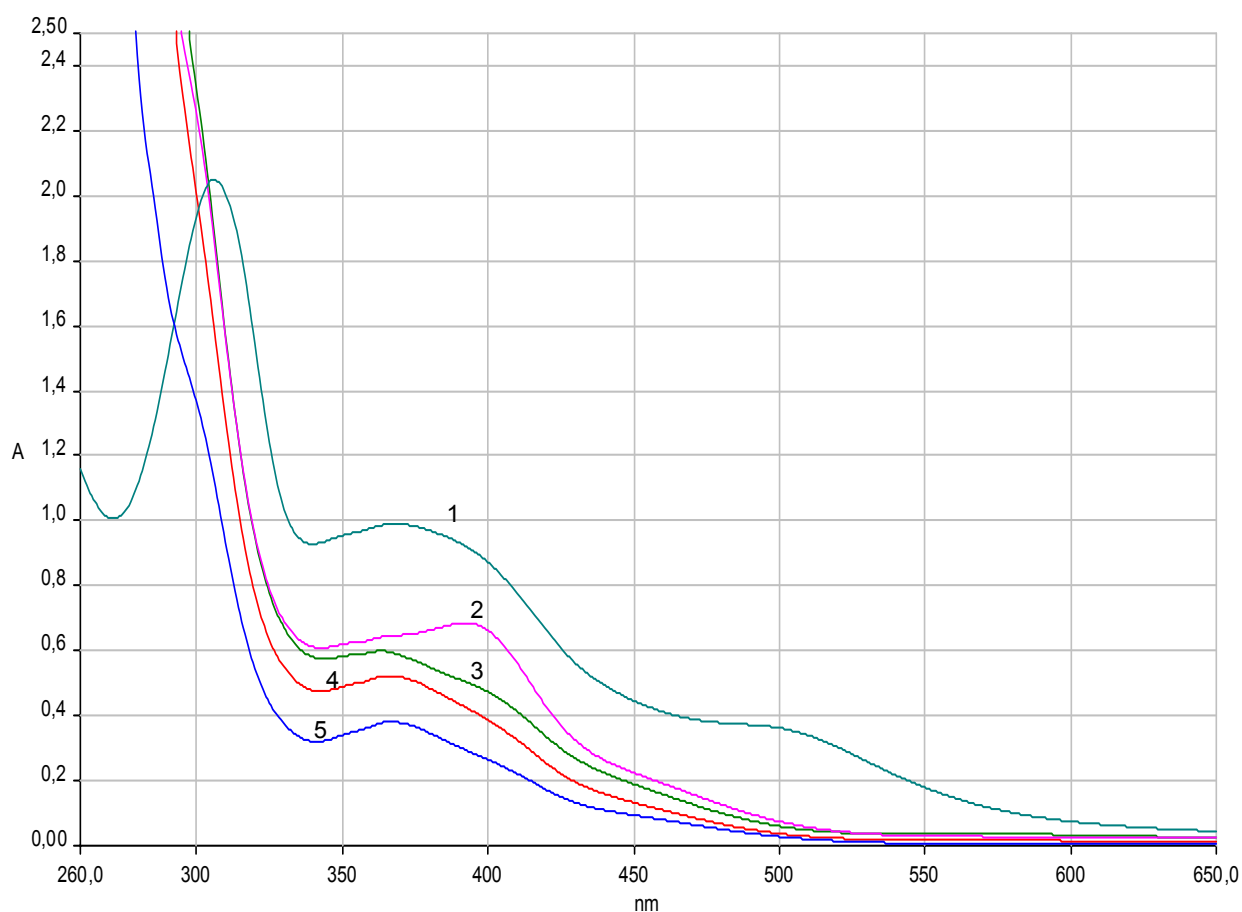


Figure III1 : Changement du spectre UV visible pendant la formation du complexe

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, (1) $t = 0$ min, (2) $t = 30$ min, (3) $t = 1$ h, (4) $t = 2$ h, (5) $t = 3$ h.

Nous pouvons remarquer que la bande à 500 nm disparaît après 30 min de réaction. L'intensité de la bande à 350 nm, quant à elle, diminue en fonction du temps, alors que celle de la bande à 310 nm augmente rapidement.

Le complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ donne une solution marron rougeâtre dans la majorité des solvants organiques.

Le spectre UV-visible du complexe dans le dichlorométhane (figure III2) est caractérisé par les bandes de transfert de charge. Les bandes qui apparaissent dans la région UV (avant 300 nm) sont caractéristiques de la transition de charge intra ligand. En revanche, la bande qui apparaît dans la région du visible ($\lambda = 450$ nm) est attribuée aux transitions de charges métal -ligands [47].

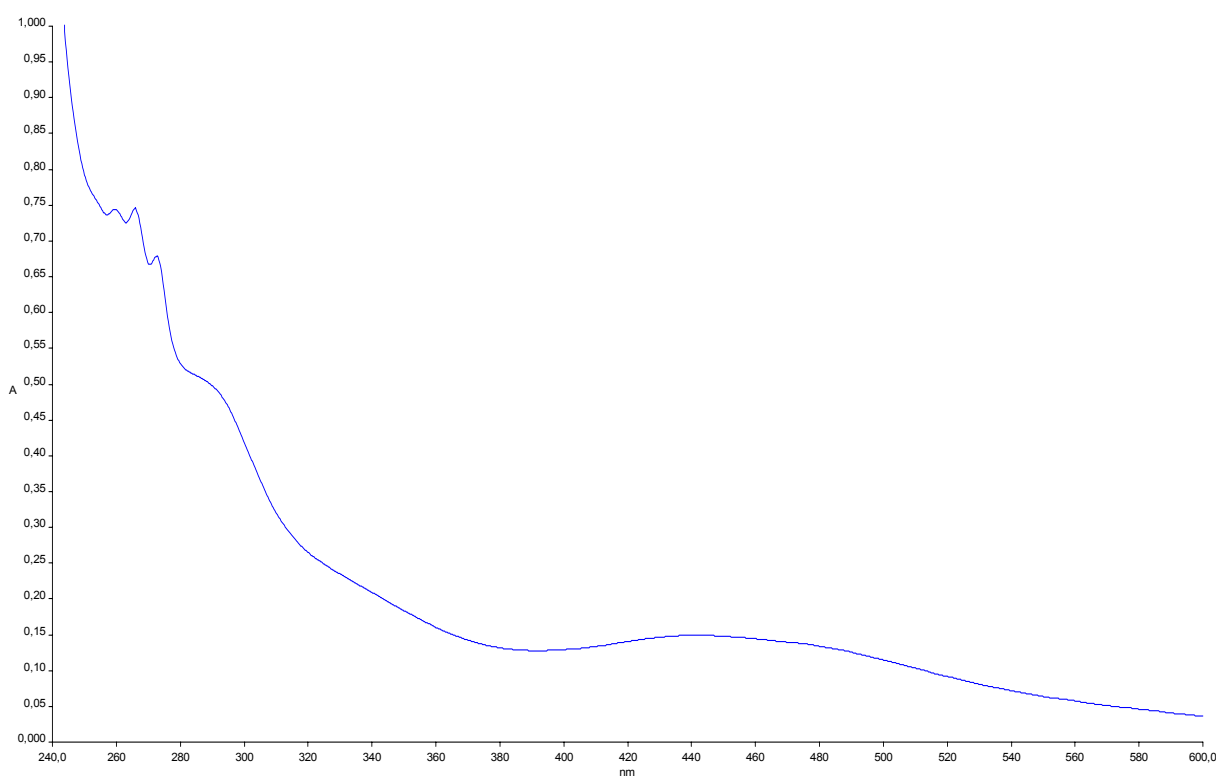


Figure III2 : Spectre UV visible du complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dans le dichlorométhane

Le changement du spectre UV visible (figure III3) après l'addition du TBHP à une solution du complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dans le dichlorométhane est attribué à la formation des espèces oxo à valence élevée Ru(V) comme mentionné dans la littérature sur des complexes analogues [190,191].

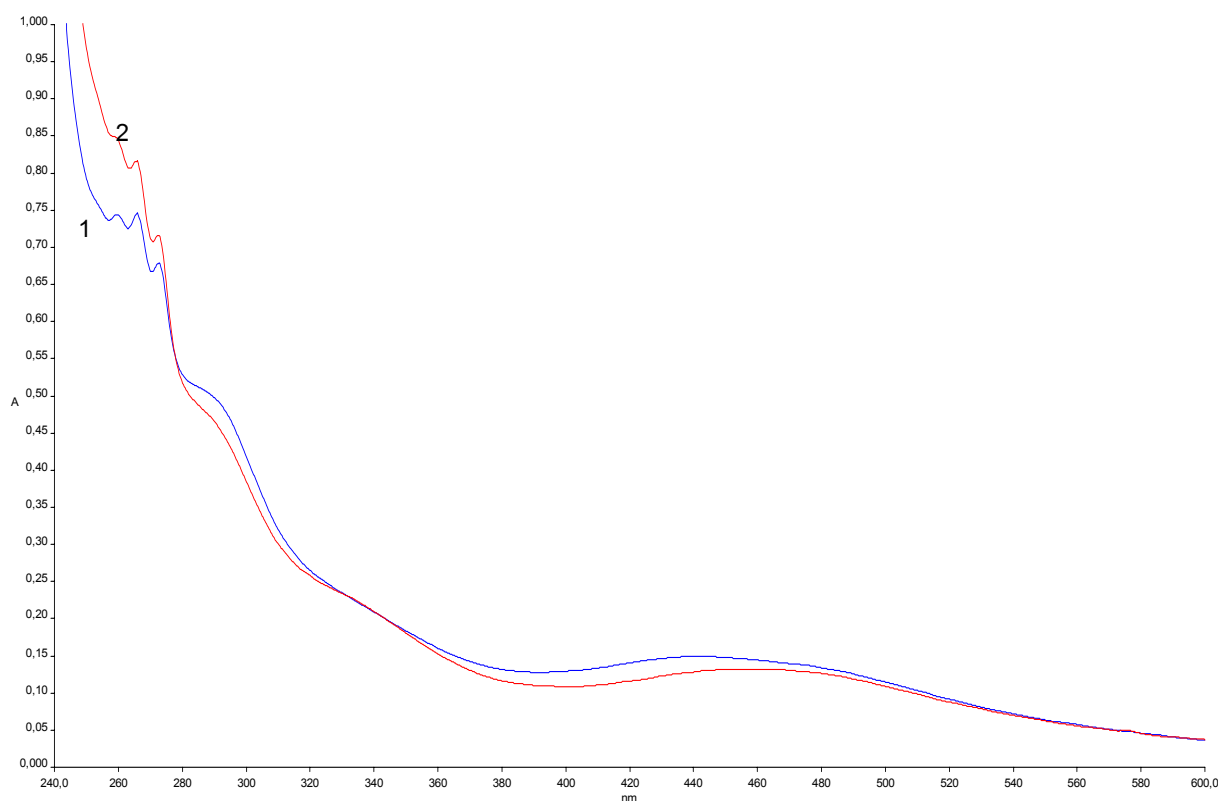


Figure III3 : Spectres UV visible du complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dans le dichlorométhane en absence du TBHP (1), et en présence du TBHP (2)

II/ Caractérisation par infra rouge

L'évidence de la formation des espèces oxo du Ru(V) provient du spectre IR (annexe) du complexe solide effectué sur le résidu obtenue après évaporation du mélange réactionnel. Ce spectre présente une bande à 861cm^{-1} caractéristique du ruthénium(V) oxo, qui n'apparaît pas sur le spectre du complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [47]. Excepté la différence déjà citée, les spectres du complexe et celui du mélange réactionnel sont presque similaires, ce qui suggère que les ligands coordonnés restent intacts lors de la réaction d'oxydation.

III/ Tests catalytiques

Nous rappelons que l'activité catalytique du complexe *tris triphenylphosphine dichlororuthénium (II)* a été testée sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et en cyclohexanone ; en utilisant soit l'eau oxygénée, soit l'oxygène moléculaire, ou l'hydro peroxyde de tertio butyle.

Nous notons, après des tests préliminaires, la nécessité d'ajouter l'oxydant (H_2O_2 , TBHP) goutte à goutte afin d'éviter tout problème d'emballement qui a pour cause l'exothermicité de l'interaction entre le catalyseur et l'oxydant.

III1/ Test à blanc :

La réaction a été effectuée à blanc, c'est-à-dire en absence de catalyseur, et dans les mêmes conditions que les tests habituels avec différents oxydants ($TBHP$, H_2O_2 , O_2). Nous avons constaté l'absence de cyclohexanol et cyclohexanone sur chromatographie en phase gaz pour les test effectués avec H_2O_2 et O_2 . Cependant, la réaction effectuée avec le TBHP nous a permis d'identifier des traces du mélange « olone ». Sur la figure III4 nous représentons la production de cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps pour la réaction utilisant le TBHP.

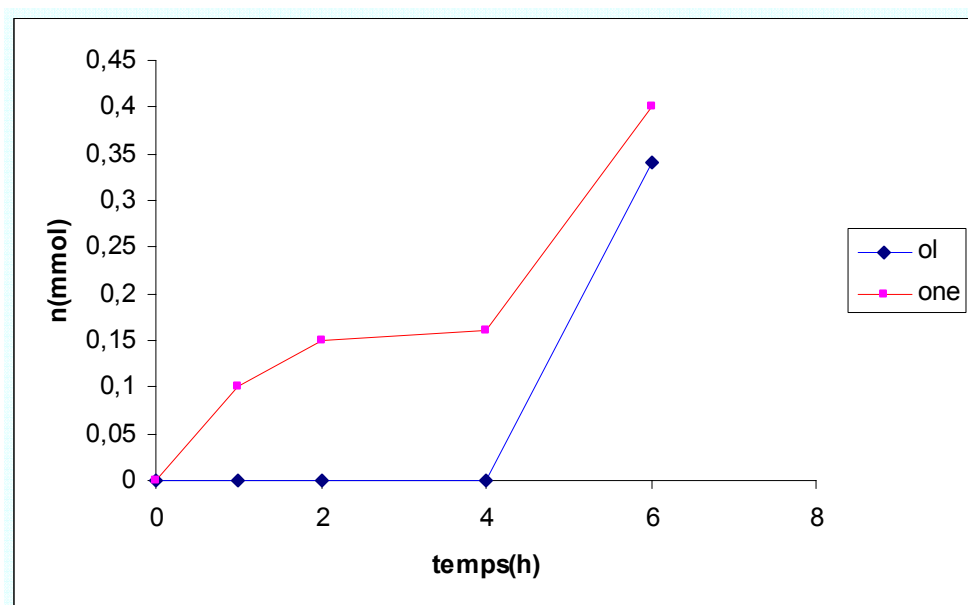


Figure III4: Production du mélange « olone » en fonction du temps.

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml)

CH_2Cl_2 = 10 ml

TBHP = 55,1 mmol, (7 ml)

Température = 313 K.

Dans la figure III5 nous représentons la conversion du cyclohexane

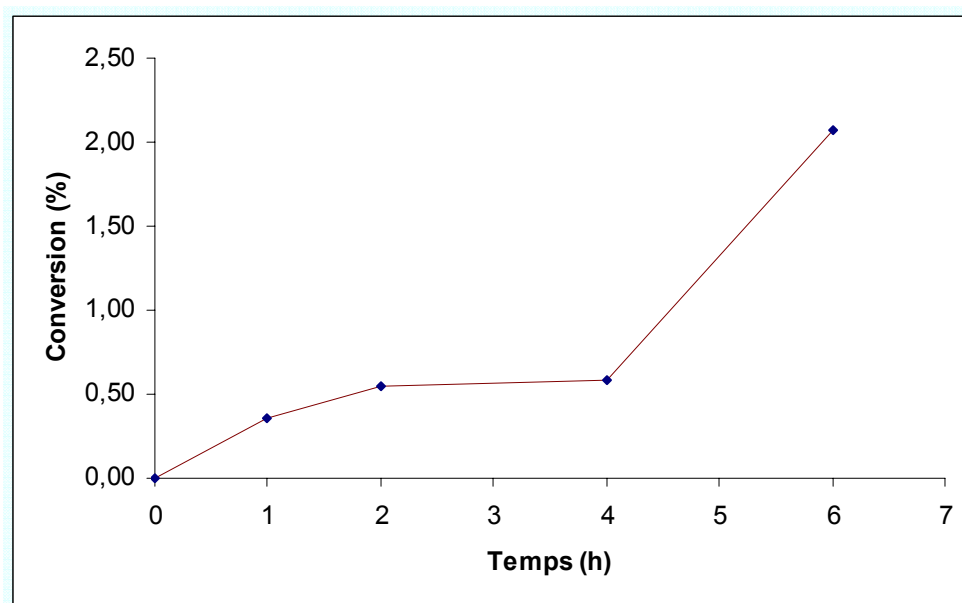


Figure III5 : *Conversion du cyclohexane en fonction du temps*

Nous pouvons constater que le l'hydro peroxyde de tertio butyle est un oxydant plus actif que l'eau oxygénée et l'oxygène moléculaire. D'autre part, nous signalons que la conversion reste faible, de l'ordre de 2%, après 6 heures de réaction.

III2/ Oxydation du cyclohexane en présence de catalyseur :

Il est a noté que notre mélange réactionnel est hétérogène, composé de deux phases liquides aqueuse et organique. Notre mélange peut présenté une troisième phase solide en présence de solvants particuliers.

Pour notre étude, nous avons effectué les analyses suivantes :

- La phase organique est analysée par chromatographie en phase gaz pour suivre l'évolution de la formation des produits « olone ».
- La phase solide, quant elle est présente, est analysée par infra rouge afin de voir l'évolution du complexe avant et après réaction.

III.2.1/ Oxydation du cyclohexane dans différents solvants :

Nous rappelons que les solvants étudiés pour l'oxydation du cyclohexane sont les suivants : acétone, acétonitrile, méthanol, dichlorométhane, chloroforme, acide acétique, eau distillée. Nous signalons, aussi, que la réaction était effectuée sans apport de chaleur, et que les quantités initiales substrat/oxydant étaient mole à mole.

➤ a) Acétonitrile :

Les résultats obtenus en utilisant l'acétonitrile comme solvant dans l'oxydation du cyclohexane sont rapportés sur la figure III6

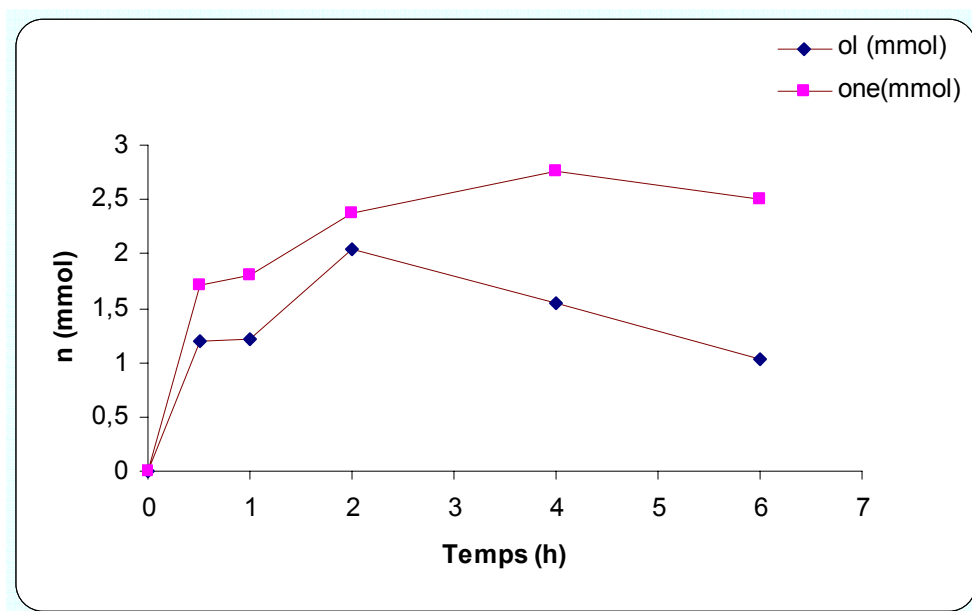


Figure III6: Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps dans l'acétonitrile

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) CH_3CN = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7 ml)
Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 298 K

L'activité catalytique du complexe *tris triphenylphosphine dichlororuthénium (II)* a été évaluée dans l'acétonitrile. On remarque la production du cyclohexanol et de la

cyclohexanone, avec un rapport ol/one égale à 1:2. Ceci peut être expliquer par le fait que l'alcool soit facilement oxydé en cétone que l'alcane en alcool correspondant.

D'autre part, l'analyse chromatographique indique une augmentation du mélange olone formé jusqu'à un maximum obtenu à 2 heures de réaction, puis une diminution par la suite. Ceci peut être expliqué par une réoxydation des produits directs de la réaction en acides carboxyliques, comme le signale plusieurs travaux [33, 192].

➤ **b) Dichlorométhane :**

Les résultats obtenus en utilisant le dichlorométhane comme solvant sont représentés sur la figure III7.

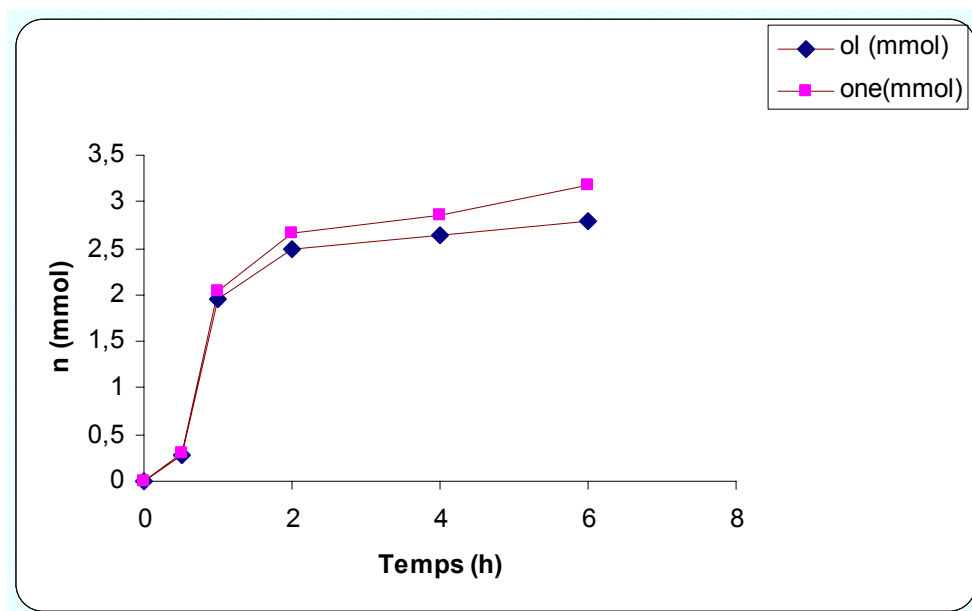


Figure III7: *Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps dans le dichlorométhane*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) CH_2Cl_2 = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 298 K

D'après les résultats obtenus, nous constatons la production du cyclohexanol et cyclohexanone en quantités égales c'est-à-dire un rapport ol/one 1:1, mais avec une légère augmentation de la cétone par rapport à l'alcool après 4 heures de réaction. Enfin, nous formons 2,79 mmol d'alcool et 3,17 mmol de cétone après 6 heures de réaction.

➤ **c) Chloroforme :**

L'analyse chromatographique a révélé les résultats obtenus après 6 heures de réaction, et qui sont représentés sur la figure III8.

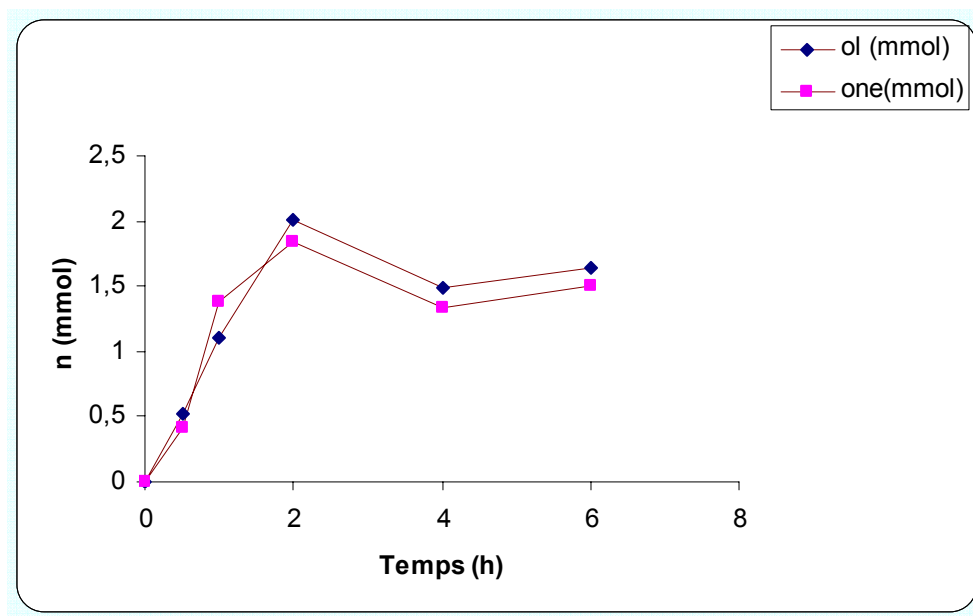


Figure III8: *Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps dans le chloroforme*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) $CHCl_3$ = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 298 K

Nous remarquons que la production de l'alcool et de la cétone après 2 heures de réaction, est de 2,01mmol, et 1,84 mmol respectivement. Cependant, ces quantités commencent à diminuer, indiquant la transformation de ces produits en d'autres substances indétectables. Il est à noter que le rapport de la production de l'alcool et de la cétone est égal à 1:1.

➤ **d) Acétone :**

Nous représentons sur la figure III9 les quantités d'alcool et de cétone formées en fonction du temps

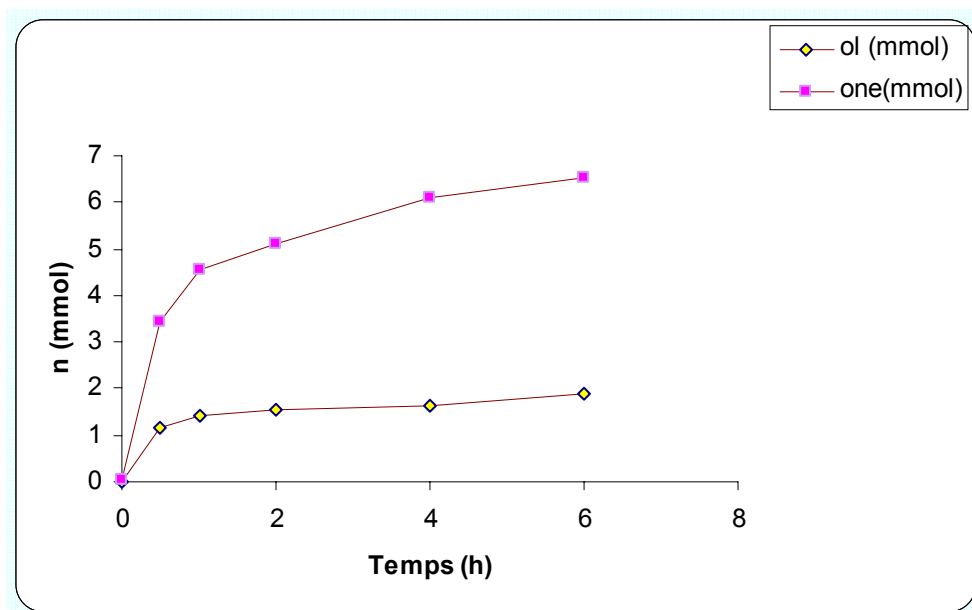


Figure III9: *Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps dans l'acétone.*

$C_6H_{12} = 55,1 \text{ mmol}, (5,75\text{ml})$ $CH_3COCH_3 = 10 \text{ ml}$ $TBHP = 55,1 \text{ mmol}, (7\text{ml})$
 Catalyseur = $0,02 \text{ mmol} (0,02\text{g})$ Température = 298 K

L'analyse par chromatographique en phase gaz du mélange réactionnel a montré que le système utilisant l'acétone comme solvant présente une bonne activité, toute en favorisant la formation de la cétone, avec un rapport ol/one de 1:3. Pour ce test nous obtenons une quantité de 6,50 mmol de cétone.

➤ **e) Acide acétique :**

Nous signalons que lors de l'utilisation de l'acide acétique comme solvant, la température du système a atteint 323 K pendant l'ajout du TBHP, puis elle s'est stabilisée à 300 K. Les résultats obtenus par la chromatographie en phase gaz sont reportés sur la figure III10.

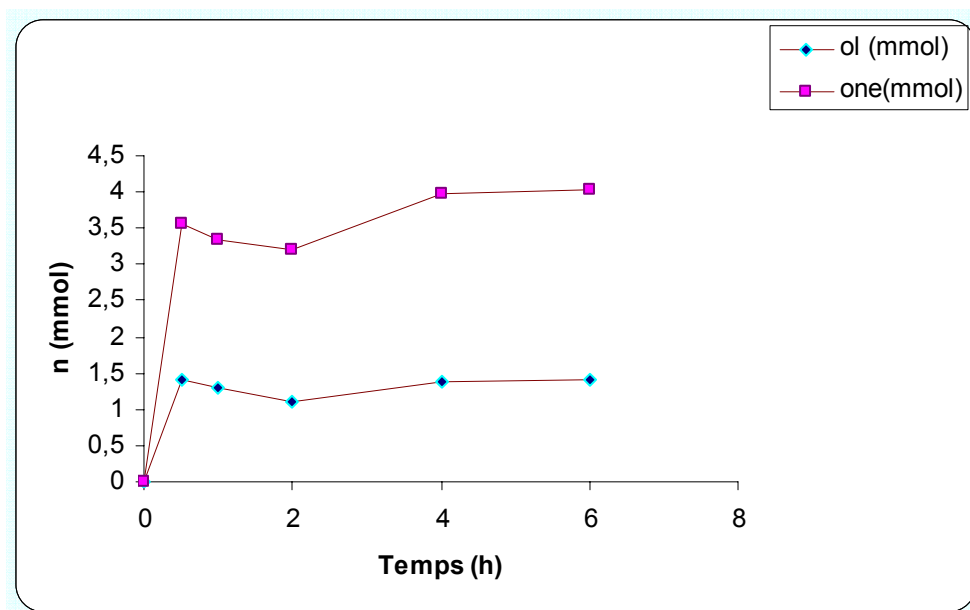


Figure III10: *Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps dans l'acide acétique.*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) CH_3COOH = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 300 K

Nous constatons que ce système favorise aussi la production de la cétone avec un rapport ol/one de 1:3. On peut observer une légère diminution dans la quantité du mélange « olone » après 30 minutes de réaction, puis elle continue à augmenter après 2 heures de réaction. Nous formons ainsi à la fin de réaction 1,42 mmol d'alcool et 4,04 mmol de cétone.

➤ **f) Méthanol :**

Nous avons aussi testé le méthanol comme solvant sur l'oxydation du cyclohexane à une température ambiante, et les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III11

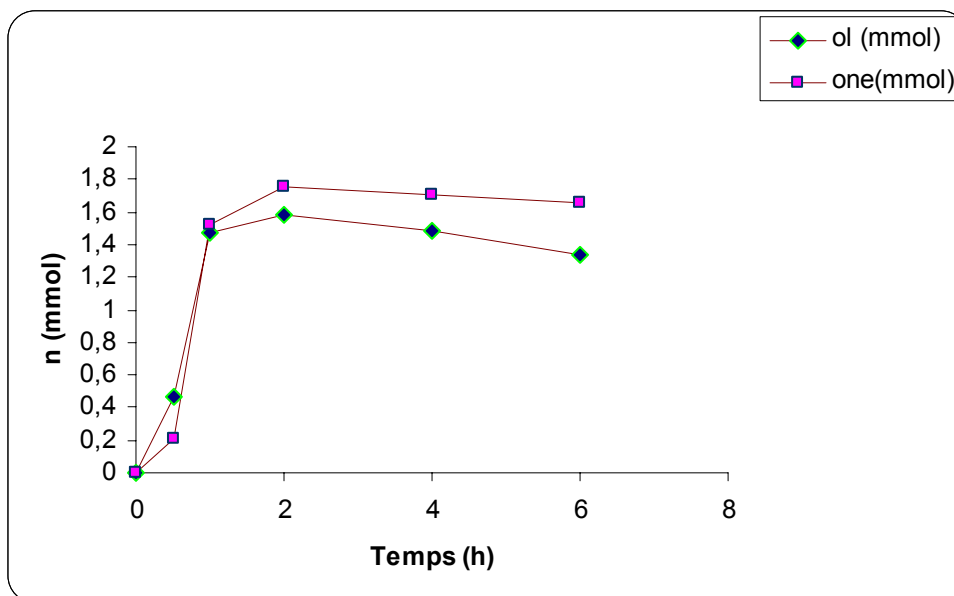


Figure III11 : *Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps dans le méthanol*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) CH_3OH = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 298 K

Les résultats obtenus montrent que la production du cyclohexanol et du cyclohexanone arrive à un maximum à 2 heures de réaction puis diminue légèrement après ce temps. L'analyse chromatographique montre que le rapport alcool/cétone est de 1:1 avec une légère diminution de l'alcool.

➤ **g) Eau distillée :**

Pour mieux étudier la réaction d'oxydation du cyclohexane dans une variété de solvants, nous avons proposé d'effectuer cette réaction dans l'eau distillée, sachant que le catalyseur n'est soluble ni dans l'eau ni dans le cyclohexane, c'est que lorsque le TBHP est ajouté que le catalyseur réagit, puis prendre sa forme de solide après un certain temps. Notant aussi que la température de la réaction a atteint 327 K lors de l'ajout du TBHP puis se stabilise à 306 K.

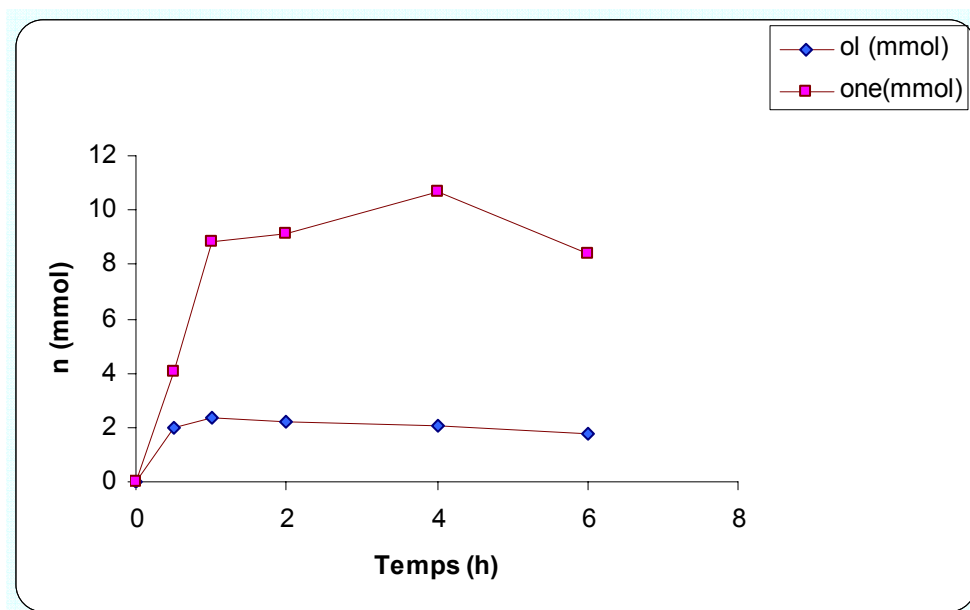


Figure III12: *Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps dans l'eau distillée*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 306 K

L'analyse chromatographique de la phase organique montre que le système utilisant l'eau comme solvant donne une bonne activité, notamment pour la production du cyclohexanone, qui représente la majeure quantité des produits, avec un rapport ol/one variant de 1:4 à 1:5. Nous pouvons aussi remarquer que le cyclohexanol diminue légèrement en fonction du temps. Tandis que, la quantité de cétone touche un maximum à 4 heures de réaction, où nous formons 10,65 mmol, qui se transforme probablement par la suite en acide adipique.

✓ **h) Etude comparative :**

Pour établir une étude comparative entre les solvants utilisés nous avons représenté les courbes correspondantes des conversions en fonction du temps de réaction. Ainsi, les résultats obtenus pour l'acétonitrile acétone, le dichlorométhane et le chloroforme sont représentés sur la figure III13, ceux de l'eau distillée, l'acide acétique, et le méthanol sont représentés sur la figure III14. Cette séparation n'est faite que dans le but d'aérer les courbes.

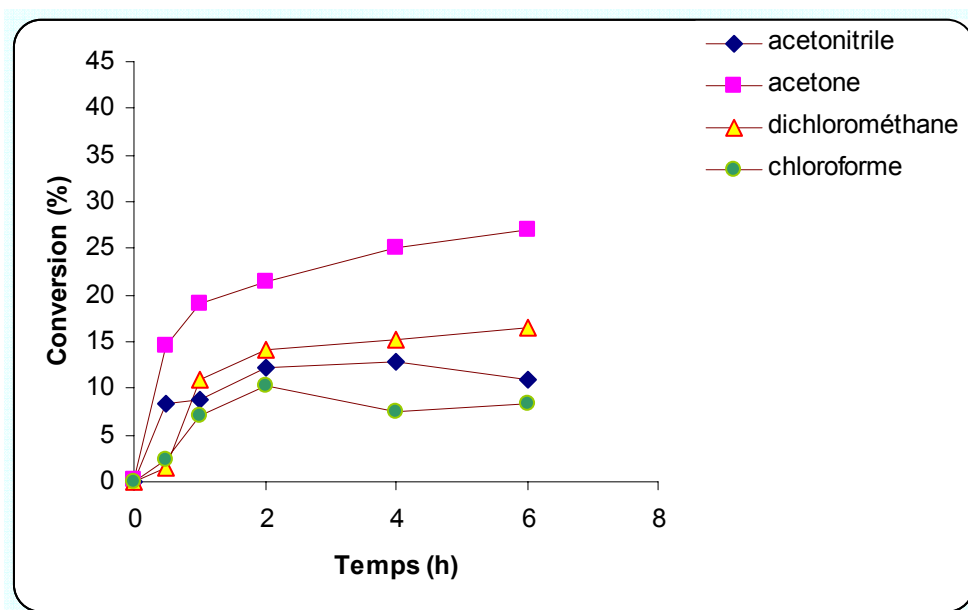


Figure III13: Conversion de l'oxydation en fonction du temps pour acétonitrile, acétone, dichlorométhane, et chloroforme.

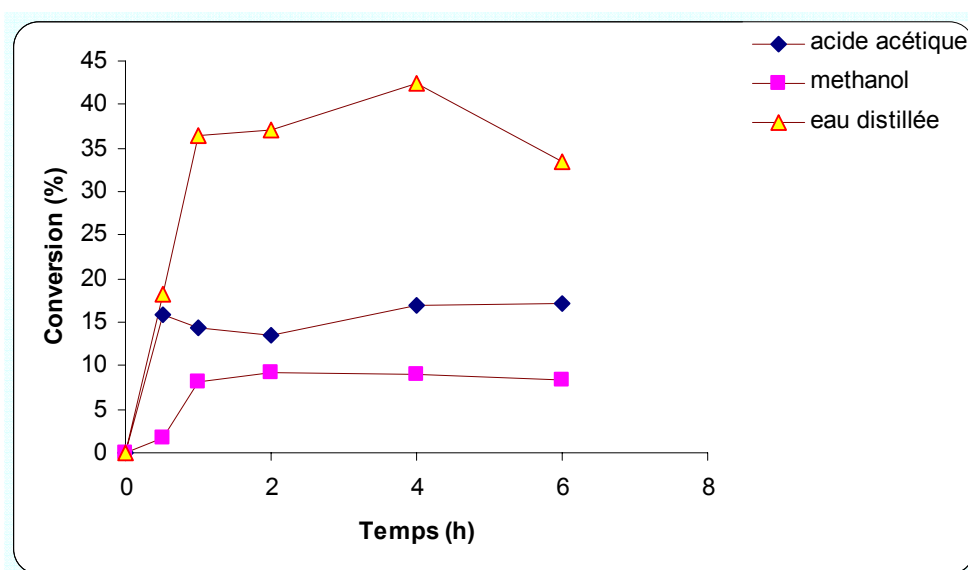


Figure III14: Conversion de l'oxydation en fonction du temps pour l'acide acétique, méthanol, et l'eau distillée.

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) Solvant = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 298 K.

D'après les résultats obtenus par la chromatographie en phase gaz nous constatons qu'en présence de l'eau distillée, la réaction donne la meilleure conversion avec un rendement de 42,34 % et une sélectivité vers le cyclohexanone. Cependant, la diminution du mélange ol/one après 4 heures de réaction suggère que les produits directs de la réaction d'oxydation du cyclohexane subissent eux aussi l'oxydation en acide carboxylique correspondant, d'une part. D'autre part, les produits de la réaction ont le pouvoir de passer dans la phase aqueuse puisqu'ils sont solubles dans l'eau.

Le système employant l'acétone comme solvant offre lui aussi une bonne activité avec 27,07 % de rendement. De plus, en présence de l'acétone la production du mélange « olone » est toujours croissante. Cette remarque s'applique aussi sur le dichlorométhane, où nous obtenons une conversion de 16,57 %.

D'un autre côté, le méthanol et le chloroforme donnent la plus faible activité avec respectivement 8,41 et 8,45 % de conversion après 6 heures de réaction. Tandis que, l'acide acétique et l'acétonitrile offrent une activité moyenne entre les différents solvants, dans les deux cas nous formons préférentiellement la cétone

III 2.2/ Oxydation du cyclohexane par différents oxydants :

Pour comparer l'activité de notre catalyseur avec d'autres oxydants, nous avons effectué la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de H_2O_2 ou de O_2 . L'eau oxygénée a été ajoutée goutte à goutte, la réaction s'emballe comme avec le TBHP lorsqu'il est ajouté d'un seul coup. L'eau oxygénée est décomposée en eau et oxygène dès le début de la réaction. La réaction est ensuite réalisée sous un débit d'oxygène de 1 cc/s, ce dernier n'a présenté aucune activité vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexane. En revanche, le TBHP a donné des résultats satisfaisants surtout lorsqu'il s'agit de l'eau comme solvant. Ainsi les résultats obtenus sont représentés dans la figure III15.

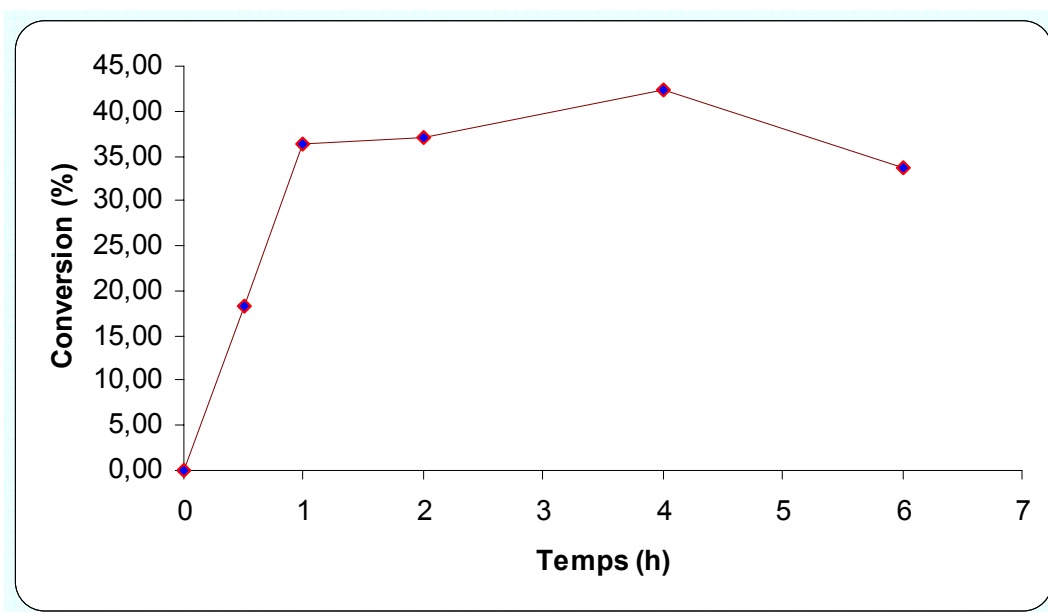


Figure III15: *Conversion du cyclohexane en fonction du temps en présence du TBHP dans l'eau distillée.*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75 ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7 ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02 g) Température = 306 K

Comme le montre la figure, le TBHP montre une conversion supérieure à 40% en utilisant de l'eau comme solvant.

Nous avons signalé plus haut l'absence d'activité de notre catalyseur vis-à-vis de l'eau oxygénée et de l'oxygène moléculaire. Ceci est dû au fait que le catalyseur est resté insoluble et sous sa forme de complexe Ru (II). Ces informations suggèrent que le ruthénium ne participe pas à la réaction d'oxydation sous sa forme Ru (II), mais plutôt sous la forme Ru (V)-oxo [47].

III2.3/ Effet de la température sur la réaction d'oxydation :

Suivant les résultats obtenus précédemment, nous avons constaté que l'hydro peroxyde de tertio butyle est le meilleur oxydant utilisé, et l'eau distillée a donné de bons résultats comme solvant. En se basant sur ce système, nous avons étudié l'influence de la température sur cette réaction. Notons que la température indiquée, est la température appliquée après l'ajout de l'oxydant. En effet, et puisque le contact de l'oxydant avec le catalyseur est fortement exothermique, l'ajout du l'hydro peroxyde de tertio butyle provoque une augmentation de chaleur.

➤ **Réaction à 318 K :**

La production du cyclohexanol et de la cyclohexanone obtenue par analyse chromatographique est répertoriée sur la figure III16. Nous pouvons constater que la production de cétone est privilégiée au détriment d'alcool, avec un rapport ol/one de 1:5. Dans ce cas nous formons 14,03 mmol de cyclohexanone.

Il est a noté que, la température avait atteint 333 K lors de l'addition de l'oxydant.

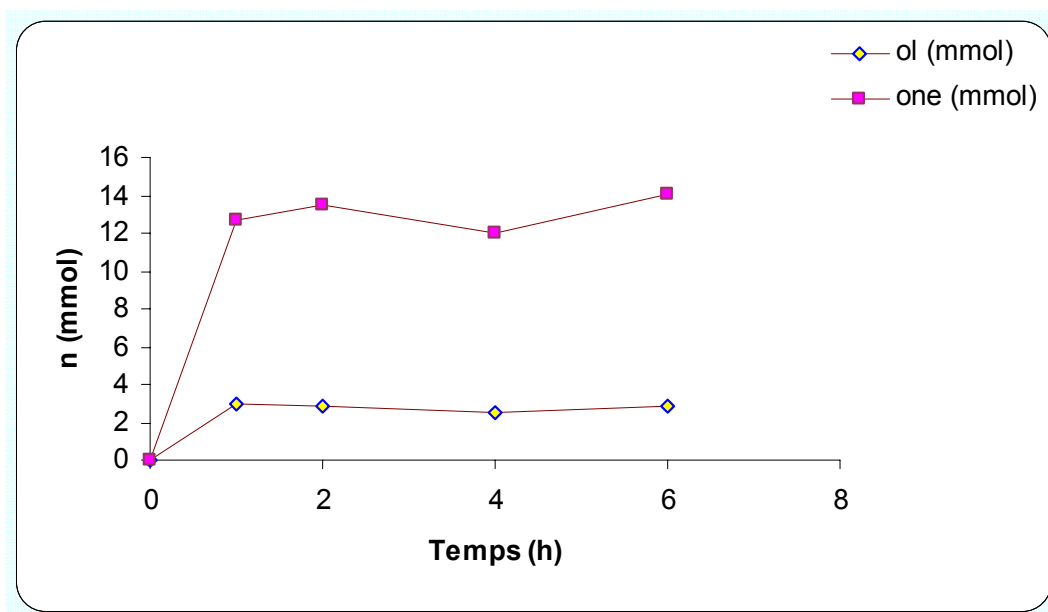


Figure III16 : *Production d'alcool et de cétone en fonction du temps dans une la température 318 K.*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 318 K

➤ **b) Réaction à 328 K :**

Les résultats obtenus en effectuant la réaction dans une température de 328 K, sont regroupés sur la figure III17.

Le graphe obtenu est similaire à celui de 318 K, avec une quantité de cyclohexanol stagnante, et un rapport ol/one de l'ordre de 1:5. Dans ce cas nous formons 14,67 mmol de cyclohexanone qui est la quantité la plus importante obtenue. Pour ce test aussi, la température arrive jusqu'à 333 K pendant l'addition de l'oxydant, puis se stabilise à 328 K.

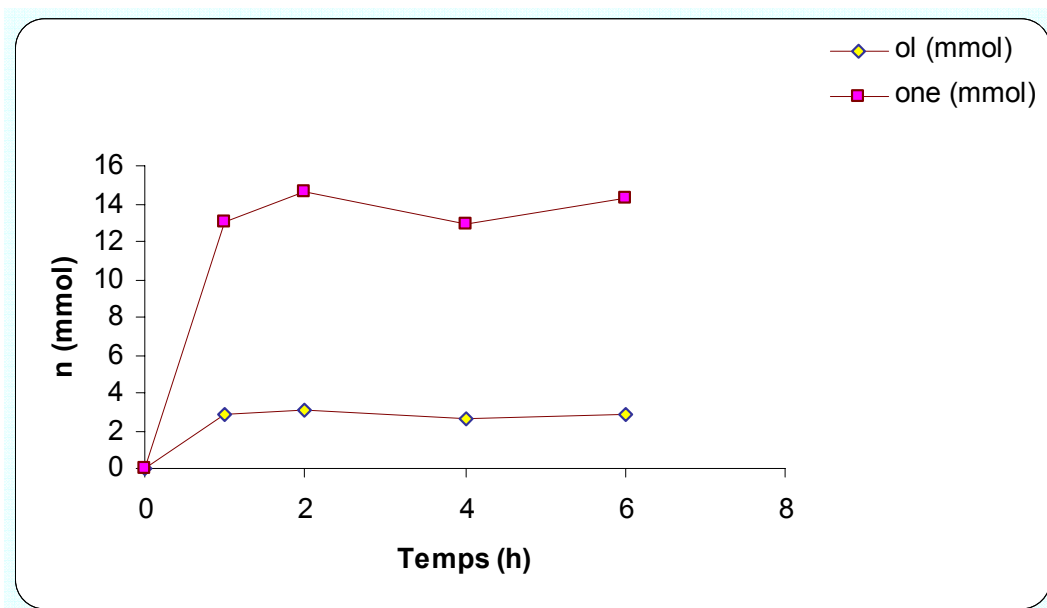


Figure III17: *Production d'alcool et de cétone en fonction du temps dans une la température 328 K.*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 328 K

➤ **c) Réaction à 363 K :**

Dans la figure nous représentons l'évolution de la production du cyclohexanol et du cyclohexanone en tout le long de la réaction. La constatation qu'on peut tirer sur cette figure, est que le cyclohexanone reste le produit majoritaire de la réaction. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une quantité de cyclohexanol s'est transformée en cyclohexanone. Ce qui implique que l'oxydation du cyclohexanol est plus rapide que celle du cyclohexane [170,172].

Pour ce test le rapport ol/one devient 1:4, où nous formons 11,71 mmol de cyclohexanol et 2,96 mmol de cyclohexanol.

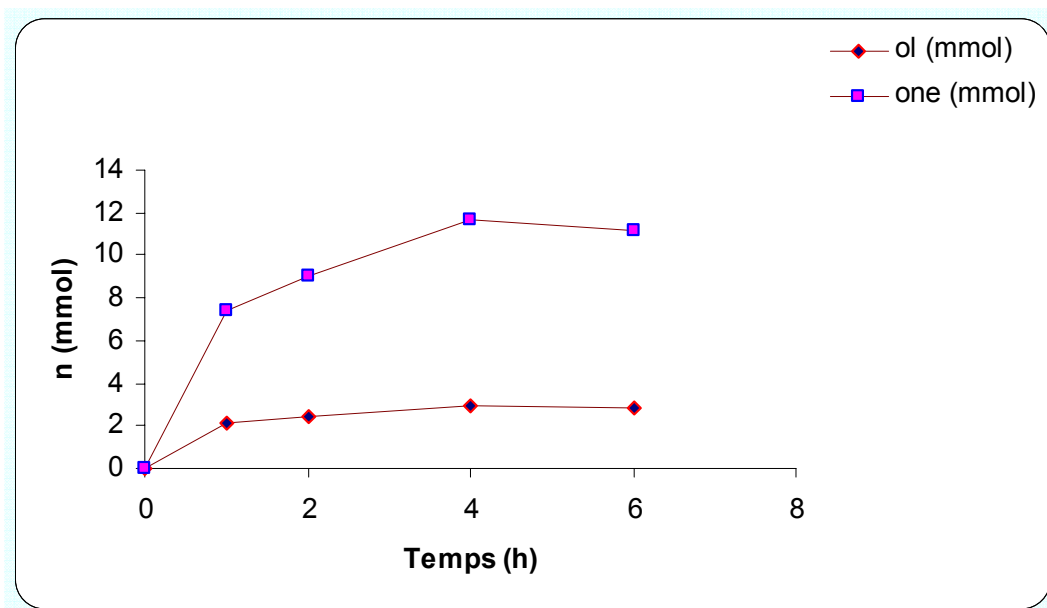


Figure III18: *Production d'alcool et de cétone en fonction du temps dans une la température 363 K.*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g) Température = 363 K

✓ **d) Etude comparative avec différentes températures :**

La température est un facteur très important dans l'oxydation du cyclohexane, dans ce contexte nous avons voulu étudier son effet sur la conversion de la réaction. Ainsi quatre valeurs de température ont été appliquées.

Les résultats obtenus pour les différentes températures sont regroupés dans la figure III19.

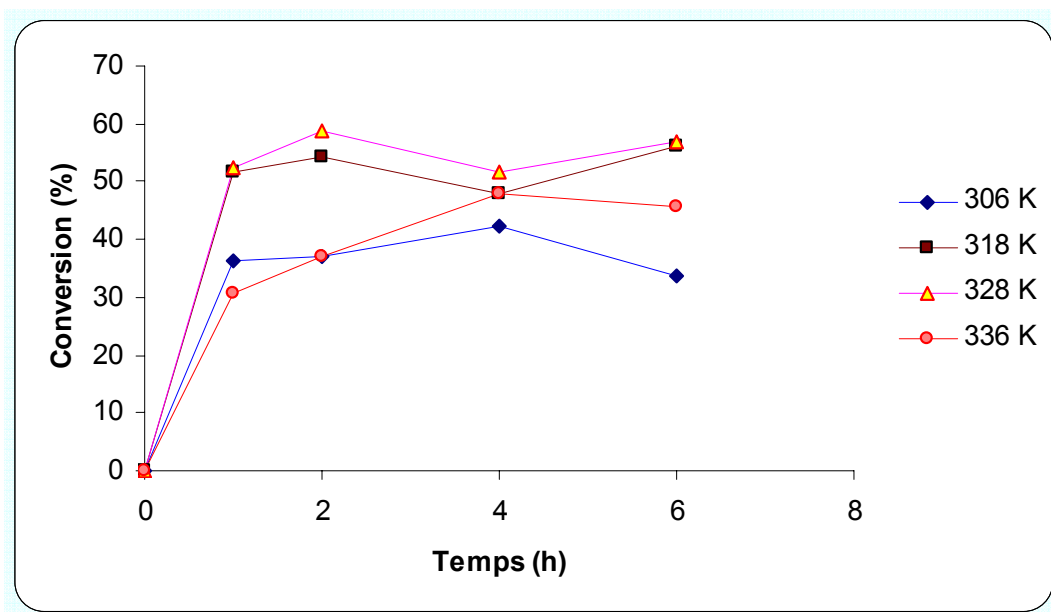


Figure III19: Conversion de la réaction en fonction du temps pour les quatre températures

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
 Catalyseur = 0,02 mmol (0,02g)

Selon les résultats obtenus, nous pouvons constater que la réaction donne un bon rendement à 328 K, qui est le meilleur résultat obtenu, où la conversion atteint 58,85 %. D'après la figure, nous remarquons que la conversion du cyclohexane est proportionnelle à la température, mais après 328 K, l'activité diminue considérablement comme le montre les résultats de la réaction effectuée à 363 K.

D'un autre côté, il faut rappeler que la conversion réelle est plus importante que celle représentés sur la figure III19. En effet, cette dernière est calculée en supposant comme seuls produits le cyclohexanol et la cyclohexanone présents dans la phase organique. La formation d'autres produits comme l'acide adipique, et la quantité de cyclohexanol dissoute dans la phase aqueuse ne sont pas pris en considération.

III2.4/ Effet de la quantité de catalyseur :

Pour étudier l'influence de la quantité de catalyseur, nous avons effectué une série de test sur le système qui a donné le meilleur résultat (eau, cyclohexane, catalyseur, et l'hydro peroxyde de tertio butyle). Les quantités utilisées sont 0,01, 0,03, et 0,04g.

➤ **a) Réaction effectuée avec 0,01g :**

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III20.

Nous remarquons que la production du mélange « olone » diminue après une heure de réaction, puis la quantité reste stable tout le long de la réaction. Dans ce cas aussi nous formons privilégiement la cétone avec un rapport ol/one 1:2.

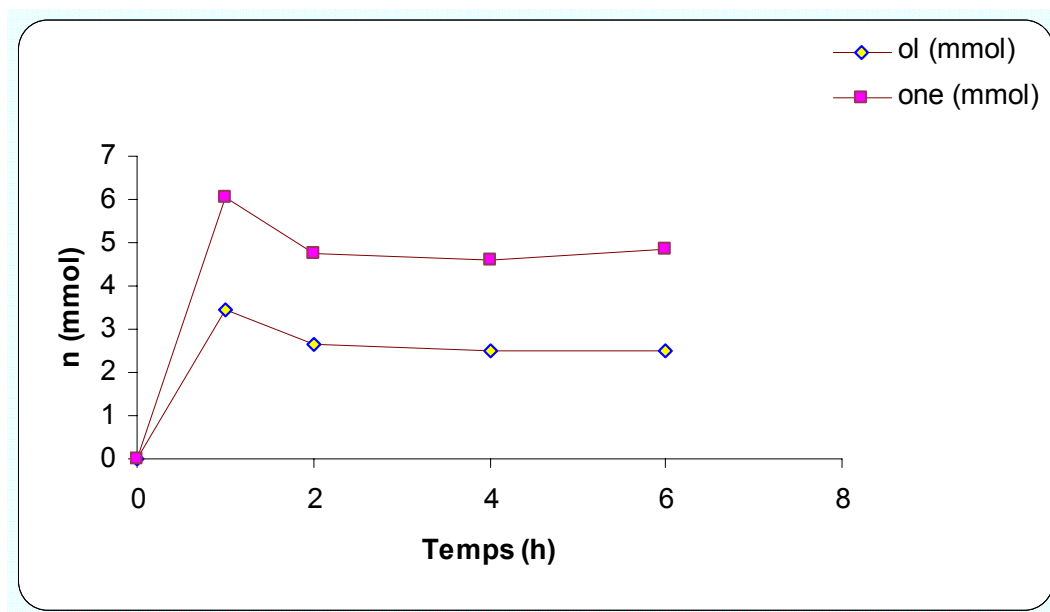


Figure III20: Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps avec 0,01g de catalyseur

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)
Catalyseur = 0,01g Température = 306 K

➤ **b) Réaction effectuée avec 0,03g :**

Les quantités de cyclohexanol et de cyclohexanone produites dans cette réaction sont représentées sur la figure III21.

On peut constater que la quantité de cyclohexanone produite après une heure de réaction décroît remarquablement, tandis que, celle du cyclohexanol reste légèrement stable.

La production de la cétone est plus importante dans ce cas avec un rapport ol/one de l'ordre de 1:4.

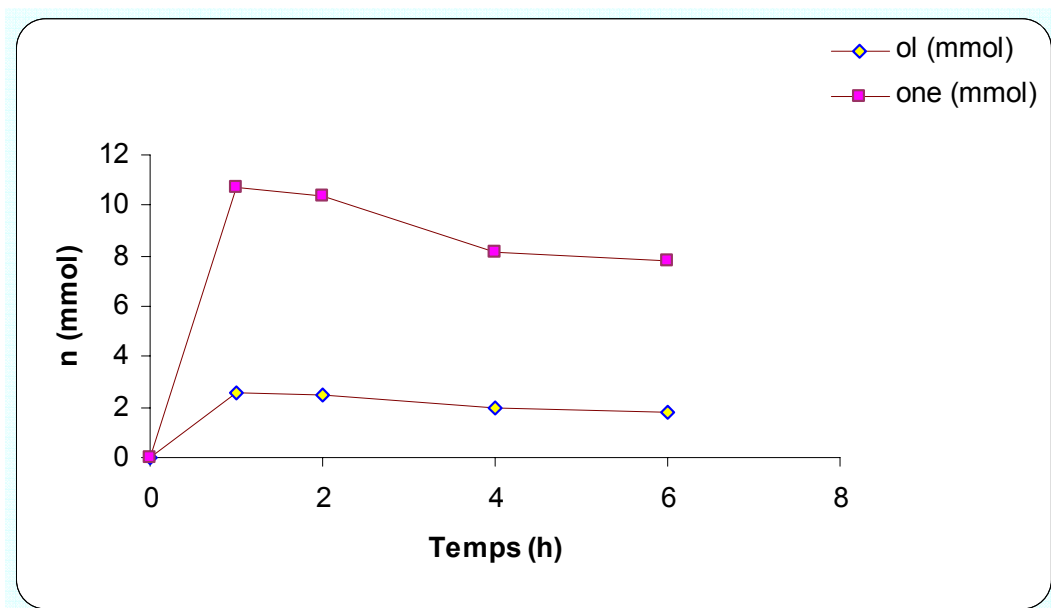


Figure III21: *Production du cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du temps avec 0,03g de catalyseur*

C_6H_{12} = 55,1 mmol, (5,75ml) H_2O = 10 ml TBHP = 55,1 mmol, (7ml)

Catalyseur = 0,03g Température = 305 K

c) Etude comparative avec différentes masses de catalyseur :

Nous avons déjà vu qu'en absence du catalyseur la réaction n'a pas eu lieu. Nous avons étudié l'influence de la quantité du catalyseur sur la conversion du cyclohexane.

Dans la figure III22 nous représentons le rendement de la réaction en fonction de la masse du catalyseur après une heure de réaction.

D'après le graphique, on peut percevoir que la conversion du cyclohexane augmente proportionnellement avec la masse du catalyseur utilisée.

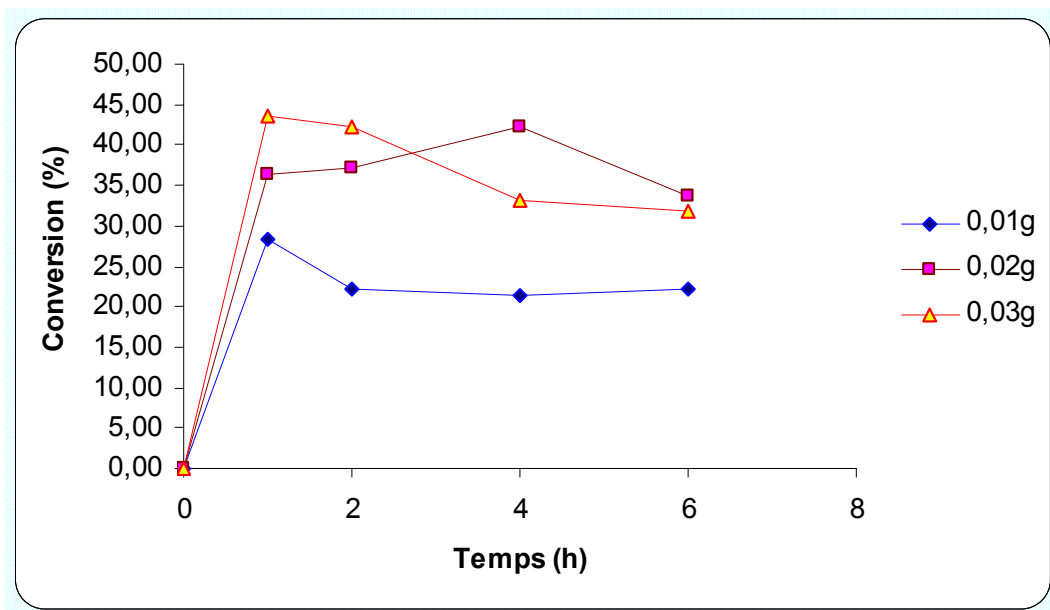
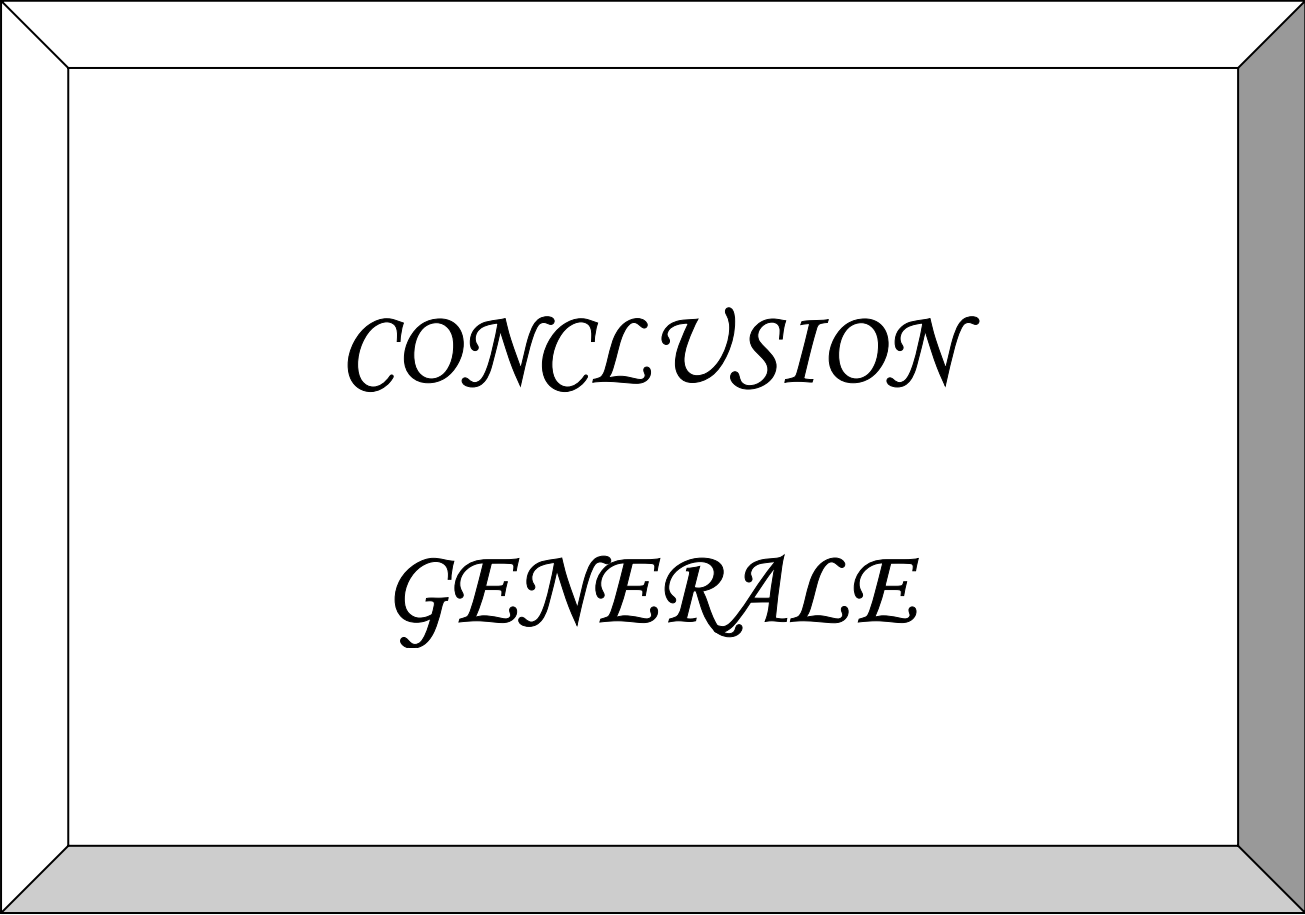


Figure III22: *Conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexane en fonction de la masse du catalyseur.*

$C_6H_{12} = 55,1 \text{ mmol (5,75ml)}$ $H_2O = 10 \text{ ml}$ $TBHP = 55,1 \text{ mmol (7ml)}$
 Température = 306 K.



CONCLUSION

GENERALE

L'objectif de ce travail est de voir l'influence de différents paramètres sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de complexe de ruthénium.

Nous rappelons que ce travail est la suite de ceux effectués dans notre laboratoire [1-6, 25] sur l'oxydation du cyclohexane et pour lequel nous avons utilisé un complexe comme catalyseur au lieu des oxydes de métaux simples et mixtes. Nous rappelons aussi que le système étudié est bi-phasique dans le cas des solvants organiques. En revanche, dans le cas de l'eau comme solvant nous signalons la formation d'une phase solide en plus des phases organiques et aqueuses. Nous avons, aussi, la présence d'une phase gazeuse lors de l'utilisation de l'oxygène moléculaire et l'eau oxygénée.

Nous signalons que, vu le problème d'emballement du mélange réactionnel lors de utilisation du TBHP, nous avons opté pour l'addition de cet oxydant en petites quantités réparties sur un intervalle de temps. Cependant, il est difficile de contrôler la température pendant l'addition du TBHP à cause de l'exothermicité de la réaction.

L'utilisation de l'eau comme solvant apporte une meilleure conversion par rapport aux autres solvants. Ce système présente la particularité de récupérer le catalyseur sous la forme solide à la fin de la réaction se qui conduit à une séparation facile des différentes phases du mélange. La diminution de la quantité du mélange olone détectée par CPG peut être expliquée par deux possibilités :

- ✓ L'oxydation de l'alcool et de la cétone à d'autres produits non détectables par notre CPG comme probablement l'acide adipique et l'acide glutarique.
- ✓ Le passage du mélange olone à la phase aqueuse dû à sa solubilité partielle.

D'après les résultats obtenus, l'acide acétique présente aussi une bonne activité, contrairement au chloroforme qui est moins actif. Nous pensons que polarité des solvants augmente la conversion du cyclohexane.

Nous avons montré tout le long de l'étude que, le catalyseur utilisé conduit à la formation du cyclohexanol et la cyclohexanone en quantités égales dans les solvants polaires tel que le chloroforme et le dichlorométhane. Toutefois, la polarité du solvant favorise la formation de la cétone jusqu'à un rapport ol/one de 1 :4 dans l'eau. En effet, le cyclohexanol est facilement oxydable en cyclohexanone que le cyclohexane en cyclohexanol.

La température 328K est la meilleure température de travail, ou nous avons obtenu une bonne conversion de cyclohexane. Au dessus de cette température la production diminue, probablement à cause de la décomposition du TBHP.



BIBLIORAPHIE

- [1] I.Hammoumraoui, Mémoire de Magister, Tlemcen. (1998).
- [2] S.El.Korso, Mémoire de Magister, Tlemcen. (2002).
- [3] R.Soulimane, Mémoire de Magister, Tlemcen. (2002).
- [4] N.Y.Tchenar, Mémoire de Magister, Tlemcen. (2004).
- [5] D.Lahcen, Mémoire de Magister, Tlemcen. (2005).
- [6] F.Hamidi, Mémoire de Magister, Tlemcen. (2005).
- [7] R.H.P. Poladi, C.C. Landry, *Microporous and Mesoporous Materials*. 52 (2002) 11–18.
- [8] R. Kumar Rana, B. Viswanathan, *Catalysis Letters*. 52 (1998) 25–29.
- [9] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *Journal of Catalysis* 163, (1996) 476–488.
- [10] V.I.Pârvulescu, D.Dumitriu, G.Poncelet, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 140 (1999) 91–105
- [11] M.R. Cramarossa, L. Forti, M.A. Fedotov, L.G. Detusheva, V.A. Likholobov, L.I. Kuznetsova, G.L. Semin, F. Cavani, F. Trifirb, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 127 (1997) 85-94.
- [12] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2879-2932.
- [13] P. Knops-Gerrits, A. Verberckmoes, R. Schoonheydt, M. Ichikawa, P. A. Jacobs, *Microporous and Mesoporous Materials*. 21 (1998) 475-486.
- [14] M. Esmelindro, E. G. Oestreicher, H. Márquez-Alvarez, C. Dariva, S. M. S. Egues, C. Fernandes, A. J. Bortoluzzi, V. Drago, O.A.C. Antunes, *Journal of Inorganic Biochemistry*. 99 (2005) 2054–2061.
- [15] M.J.L. Kishore, G.S. Mishra, A. Kumar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 230 (2005) 35–42
- [16] G.B. Shul'pin, G.V. Nizova, Y.N. Kozlov, L.G. Cuervo, G. Süß-Fink, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 317-332.
- [17] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem In. Ed Engl.* 36 (1997) 1144-1163.
- [18] F.J. Luna, S.E. Ukawa, M. Wallau, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 117 (1997) 405-411.
- [19] M.H. Zahedi-Niaki, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis*. 177 (1998) 231–239.
- [20] P. Selvam, S.K. Mohapatra, *Microporous and Mesoporous Materials*. 73 (2004) 137-149.
- [21] C. Subrahmanyam, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 223 (2004) 149–153.

- [22] T.L. Stuchinskaya, M. Musawir, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Journal of Catalysis*. 231 (2005) 41–47.
- [23] R. Zhang, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, J. Wang, *Catalysis Today*. 110 (2005) 351–356.
- [24] P. Selvam, S.K. Mohapatra, *Journal of Catalysis*. 238 (2006) 88–99.
- [25] A. Bellifa, D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Applied Catalysis A: General*. 305 (2006) 1–6.
- [26] M. Bonchio, G. Scorrano, P. Toniolo, A. Proust, V. Artero, V. Contec, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 841-844.
- [27] R. Neumann, A.M. Khenkin, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5753-5760.
- [28] N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9267-9272.
- [29] N. Mizuno, I. Kiyoto, C. Nozaki, M. Misono, *Journal of Catalysis*. 181 (1999) 171–174.
- [30] M. Bonchio, M. Carraro, A. Sartorel, G. Scorrano, U. Kortz, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 251 (2006) 93–99.
- [31] R.F. Parton, G.J. Peere, P.E. Neys, P.A. Jacobs, R. Claessens, G.V. Baron, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 113 (1996) 445-454.
- [32] E.L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 136 (1998) 69–74.
- [33] E.L. Pires, J.C. Magalhães, U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General*. 203 (2000) 231–237.
- [34] S. Siegel, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Paquette, L. A., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 6 (1996) 4410.
- [35] W.P. Griffith, *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals; Os, Ru, Ir and Rh* Wiley-Interscience: New York, (1967).
- [36] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed. John Wiley & Sons: New York (1980).
- [37] J.H. Bateson, M.B. Mitchell, *Organometallic Reagents in Organic Synthesis* Academic Press: London (1994).
- [38] T. Naota, H. Takaya, S. Murahashi, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2599-2660
- [39] D.G. Lee, M. Van Den Engh, *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press: New York, (1973) part B, Chapter 4.
- [40] M.A. Bennett, T.W. Matheson, In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, 4 (1982) 931.

- [41] E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier: Amsterdam (1984).
- [42] S. Komiya, M. Hirano, In *Synthesis of Organometallic Compounds*, Ed. John Wiley & Sons: Chichester. (1997) 159.
- [43] W.P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* 21 (1992) 179-185.
- [44] J.T. Groves, M. Bonchio, T. Carofiglio, K. Shalyaev, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8961-8962.
- [45] A. Dijkstra, A. Marino-Gonzalez, A.M.I. Payeras, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6826-6833.
- [46] L. Gonsalvi, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Chem. Commun.* (2000) 202-203.
- [47] D. Chatterjee, A. Mitra, *Inorganic Chemistry Communications* 3(2000)640-644.
- [48] N. Komiya, S. Noji, S. Murahashi, *Chem. Commun.* (2001) 65-66.
- [49] M. Kaname, Y. Arakawa, S. Yoshifuji, *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 2713-2716.
- [50] X. Zhang, A.C. Schmitt, W. Jiang, *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 5335-5338.
- [51] S. Ernst, M. Selle, *Microporous and Mesoporous Materials*. 27 (1999) 355-363.
- [52] A. Onopchenko, E.T Sabourin, C.M. Selwitz, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1233.
- [53] V.B. Valodkara, G.L. Tembeb, M. Ravindranathanb, H.S. Ramaa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 223 (2004) 31-38.
- [54] M. Matsumoto, N. Watanabe, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3435.
- [55] R. Tang, S.E. Diamond, N. Neary, F. Mares, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 562.
- [56] P.K. Tandon, R. Baboo, A.K. Singh, *Appl. Organometal. Chem.* 20 (2006) 20-23
- [57] F.A. Cotton, G.C. Wilkinson, A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience: New York, (1999) 1028.
- [58] C. Bilgrien, S. Davis, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3786.
- [59] I.E. Marko, P.R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chelle'-Regnaut, C.J. Urch, S.M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12661.
- [60] A. Dijkstra, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Chem. Commun.* (1999) 1591.
- [61] A. Wolfson, S. Wuyts, D.E. De Vos, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, *Tetrahedron Letters*. 43 (2002) 8107-8110.
- [62] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 251 (2006) 200-214.
- [63] T. Higuchi, H. Ohtake, M. Hirobe, *Tetrahedron Letters* 32 (1991) 7435.

- [64] S. Murahashi, T. Naota, N. Nakajima, *Tetrahedron Letters*. 26 (1985) 925.
- [65] S. Murahashi, T. Naota, *Synthesis*, (1993) 433.
- [66] S. L. Cosgrove, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* (1951), 1726.
- [67] E.C. Horswill, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 269.
- [68] S. Murahashi, T. Naota, N. Miyaguchi, S. Noda, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2509.
- [69] S. Murahashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2443.
- [70] S. Murahashi, N. Komiya, *Catalysts Catalysis* 39 (1997) 16.
- [71] S. Murahashi, T. Naota, In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press: Oxford. 12 (1995) 1177-1192.
- [72] S. Murahashi, Y. Imada, *Transition Metals for Fine Chemicals in Organic Synthesis*. Weinheim. 2 (1998) 373–383.
- [73] J.C. Sheehan, R.W. Tulis, *J. Org. Chem.* 39(1974) 2264.
- [74] S. Murahashi, T. Naota, K. Yonemura, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8256.
- [75] B. Meunier, *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidation*. Kluwer Academic:Dordrech. (1994) 1.
- [76] T.W. Leung, B.R. James, D. Dolphin, *Inorg. Chim. Acta.* 79 (1983) 25.
- [77] T. Higuchi, H. Ohtake, M. Hirobe, *Tetrahedron Letters*. 30 (1989) 6545.
- [78] C. Liu, S. Li, W. Pang, C. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 65.
- [79] R.E. White, M.J. Coon, *Annu. Rev. Biochem.* 49 (1980) 315.
- [80] S. Murahashi, K. Ito, T. Naota, Y. Maeda, *Tetrahedron Letters*. 22 (1981) 5327.
- [81] T. Leung, B.R. James, D. Dolphin, *Inorg. Chim. Acta.* 79 (1983) 180.
- [82] C.L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*. Wiley: New York. (1989).
- [83] D.H.R. Barton, D. Doller, *Acc. Chem. Res.* 25(1992) 504.
- [84] A.S. Goldstein, R.H. Beer, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2424.
- [85] A.S. Goldstein, R.S. Drago, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 21.
- [86] S. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, T. Kuwabara, *Tetrahedron Letters*. 34 (1993) 1299.
- [87] T. Lau, C. Che, W. Lee, C. Poon, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* (1988) 1406.
- [88] W. Cheng, W. Yu, K. Cheung, C. Che, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* (1994) 1063.
- [89] T. Lau, C. Mak, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* (1995) 943.
- [90] S. Murahashi, Y. Oda, N. Komiya, T. Naota, *Tetrahedron Letters*, 35 (1994) 7953-7956.
- [91] S. Murahashi, N. Komiya, Y. Hayashi, T. Kumano, *Pure and Applied Chemistry*. 73 (2001) 311–314.
- [92] S. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7913.

- [93] S. Murahashi, T. Naota, N. Komiya, *Tetrahedron Letters*. 36 (1995) 8059.
- [94] T. Langer, G. Helmchen, *Tetrahedron Letters*. 37 (1996) 1381.
- [95] S. Murahashi, N. Komiya, *Catal. Today* 41 (1998) 339-349.
- [96] S. Murahashi, N. Komiya, Y. Oda, T. Kuwabara, T. Naota, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 9186-9193.
- [97] S. Dovidauskas, H.E. Toma, K. Araki, H.C. Sacco, Y. Iamamoto, *Inorganica Chimica Acta*. 305 (2000) 206–213.
- [98] J.F. Knifton, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1200.
- [99] R. Iwata, I. Ogata, *Tetrahedron Letters*. 29 (1973) 2753.
- [100] H. Le Bozec, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* 29 (1989) 163.
- [101] E.G. Fidalgo, Thèse de Doctorat, Neuchâtel. (2001).
- [102] D.F.Guedes, T.C.Mac Leod, M.C.A. Gotardo, M.A. Schiavon, I.V. Yoshida, K.J. Ciuffi, M.D. Assis, *Applied Catalysis A: General*. 296 (2005) 120–127.
- [103] S. Davis, SRI Consulting. *Chemical Industries Newsletter*. September (2006).
- [104] R. Pohorecki, J. Badyga, W. Moniuk, W. Podgorska, A. Zdrojkowski, P.T. Wierzchowski, *Chemical Engineering Science*. 56 (2001) 1285-1291.
- [105] J.E. Backvall, O. S. Andell, *Organometallics* 5 (1986) 2350-2355
- [106] W.C. Seidel, C.A. Tolman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 415 (1983) 201.
- [107] R.P. O'Connor, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis*. 191(2000) 245–256
- [108] A. Sakthivel, P. Selvam, *Journal of Catalysis*. 211 (2002) 134.
- [109] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. Da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pires, *Applied Catalysis A: General*. 211 (2001) 1–17
- [110] I.V. Berezin, E.T. Denisov, N.M. Emanuel, *The oxidation of cyclohexane*, Pergamon Press: New York. 1966, 264.
- [111] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, Academic Press: New York, Chap 11, 1981.
- [112] F. Haber, J. Weiss, *Naturwissenschaften*. 20 (1932) 948.
- [113] I.L.V. Rosa, C.M.C.P. Manso, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.160 (2000) 199–208.
- [114] W. Zou, R.D. Gonzalez, *Applied Catalysis A: General*. 102 (1993) 181-200.
- [115] C. Jin, W. Fan, Y. Jia, B. Fan, J. Maa, R. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 249 (2006) 23–30.
- [116] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2329-2363.
- [117] D.H.R. Barton, K.W. Lee, W. Mehl, N. Ozbalik, L.Zhang. *Tetrahedron Letters*. 46 (1990) 3753.

- [118] D.H.R. Barton, D. Doller, Y.U. Geleti, E. Csuhai, *Tetrahedron Letters*. 47 (1991) 6561.
- [119] U. Schuchardt, E.Z. Krahembuhl, W.A. Carvalho, *New. J. Chem.* 155 (1995) 955.
- [120] D.H.R. Barton, S.D. Bevier, W. Chavasiri, E. Csuhai, D. Doller, W.G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2147.
- [121] D.H.R. Barton, F. Launay, *Tetrahedron Letters*. 54 (1998) 3379.
- [122] M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, D.T. Richens, Cyclohexane oxidation by the GoAgg system under nitrogen monoxide atmosphere, in: *Proceedings of the 11th international Symposium on Homogeneous catalysis*, St. Andrews, (1998).
- [123] Y. Wen, O.E. Potter, T. Sridhar, *Chemical Engineering Science*. (1997) 4593-4605.
- [124] C.B. Almquist, P. Biswas, *Applied Catalysis A: General*. 214 (2001) 259–271.
- [125] G. Qian, D. Ji, G. Lu, R. Zhaoa, Y. Qi, J. Suo, *Journal of Catalysis*. 232 (2005) 378–385.
- [126] B. Modén, B.Z. Zhan, J. Dakka, J.G. Santiesteban, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*. 239 (2006) 390–401.
- [127] I. Hermansa, P.A. Jacobs, J. Peeters, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 251 (2006) 221–228.
- [128] H.X. Yuan, Q.H. Xia, H.J. Zhan, X.H. Lu, K.X. Su, *Applied Catalysis A: General*. 304 (2006) 178–184.
- [129] C.G. Sun, L. Tao, H.J. Liang, C.J. Huang, H.S. Zhai, Z.S. Chao, *Materials Letters* 60 (2006) 2115-2118.
- [130] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang, X. Li, *Applied Catalysis A: General*. 292 (2005) 223–228.
- [131] J. Tong, Z. Li, C. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 231 (2005) 197–203.
- [132] G.S. Mishra, A.J.L. Pombeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 239 (2005) 96–102.
- [133] L. Vieille-Petit, M.J.L. Tschan, G. Süß-Fink, G. Laurency, C.M. Hagen, R.G. Finke, F. Geneste, C. Moinet, *Polyhedron*. 24 (2005) 1961–1967.
- [134] F.S. Vinhado, M.E.F. Gandini, Y. Iamamoto, A.M.G. Silva, M.M.Q. Simoes, M.G.P.M.S. Neves, A.C. Tome, S.L.H. Rebelo, A.M.V.M. Pereira, J.A.S. Cavaleiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 239 (2005) 138–143.
- [135] M.H.N. Olsena, G.C. Salomaoa, V. Dragob, C. Fernandesc, A. Horn, L.C. Filhod, O.A.C. Antunesa, *J. of Supercritical Fluids*. 34 (2005) 119–124.

- [136] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu, Y. He, *Catalysis Today*. 93–95 (2004) 735–742.
- [137] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa, T. Funabiki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 208 (2004) 299–305.
- [138] G. Li, M. Xu, S.C. Larsen, V.H. Grassian, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 194 (2003) 169–180.
- [139] K.I. Shimizu, T. Kaneko, T. Fujishima, T. Kodama, H. Yoshida, Y. Kitayama, *Applied Catalysis A: General*. 225 (2002) 185–191.
- [140] P.A. Frey, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1343.
- [141] C.C. Guo, X.Q. Liu, Y. Liu, Q. Liu, M.F. Chu, X.B. Zhan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 192 (2003) 289–294.
- [142] C.C. Guo, G. Huang, X.B. Zhang, D.C. Guo, *Applied Catalysis A: General*. 247 (2003) 261–267.
- [143] P.E. Rouvière, M.W. Chen, *FEMS Microbiology Letters*. 227 (2003) 101–106.
- [144] B. Fan, W. Fan, R. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 201 (2003) 137–144.
- [145] A. Maldotti, A. Molinari, G. Varani, M. Lenarda, L. Storaro, F. Bigi, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, *Journal of Catalysis*. 209 (2002) 210–216.
- [146] S.A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis*. 212 (2002) 39–45.
- [147] G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 129.
- [148] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37 (1988) 413.
- [149] G. Bellussi, V. Flottore, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69 (1991) 79.
- [150] M.G. Clerici, *Applied Catalysis*. 68 (1991) 249–261.
- [151] E.V. Spinacé, U. Schuchardt, D. Cardoso, *Applied Catalysis A: General*. 185 (1999) L193–L197.
- [152] M.N. Kopylovich, A.M. Kirillov, A.K. Baev, A.J.L. Pombeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 206 (2003) 163–178.
- [153] S. Tanase, C. Foltz, R. de Gelder, R. Hage, E. Bouwman, J. Reedijk, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 225 (2005) 161–167.
- [154] M.M.Q. Simoes, C.M.M. Conceic, J.A.F. Gamelas, P.M.D.N. Domingues, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, A.J.V. Ferrer-Correia, R.A.W. Johnstone, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 144 (1999) 461–468.
- [155] M.M.Q. Simoes, I.C.M.S. Santos, M.S.S. Balula, J.A.F. Gamelas, A.M.V. Cavaleiro, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, *Catalysis Today*. 91–92 (2004) 211–214.

- [156] M. Valentine, S.J. Lippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 3925-3931.
- [157] G.B. Shul'pin, G. Süß-Fink, L.S. Shul'pina, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 170 (2001) 17–34.
- [158] G.V. Nizova, G. Süß-Fink, G.B. Shul'pin, *Tetrahedron Letters*. 53 (1997) 3603-3614.
- [159] T. Okuno, S. Ohba, Y. Nishida, *Polyhedron*. 16 (1997) 3765-3774.
- [160] S. Keilen, J.A. Martens, R. Parton, K. Vercruyse, P.A. Jacobs, W.F. Maier, *Catalysis Letters*. 38 (1996) 457.
- [161] R.S. da Cruz, M.M. Dauch, U. Schuchardt, R. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 1037.
- [162] S. Keilen, S. Thorimert, W.F. Maier, *Journal of Catalysis*. 163 (1996) 467.
- [163] R.F. Parton, G.J. Peer, P.E. Neys, R. Claessens, G.V. Baron, P.A. Jacobs, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 113 (1996) 445.
- [164] I.F.J. Vankelecom, R.F. Parton, M.J.A. Casselman, J.B. Uytterhoeven P.A. Jacobs, *Journal of Catalysis*. 163 (1996) 457.
- [165] G. Langhendries, G.V. Baron, P.E. Neys, P.A. Jacobs, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3563.
- [166] W.A. Lee, T.C. Bruice, *J. Am. Soc.* 107 (1985) 513.
- [167] P.A. Ganshpure, G.L. Tembe, S. Satish, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 113 (1996) L423-L425.
- [168] E.L. Pires, J.C. Magalhaes, U. Schuchardt, *Applied Catalysis*. 203 (2000) 231.
- [169] M. Bressan, A. Morville, G. Romanello, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 77 (1992) 283.
- [170] R.S. da Cruz, J.M. Silva, U. Arnold, M.S. Sercheli, U. Schuchardt, *J. Chem. Soc.* 13 (2002) 170-176.
- [171] E.L. Pires, U. Arnold, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 169 (2001) 157-161.
- [172] R.S. da Cruz, J.M. Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 171 (2001) 215-257.
- [173] P.S. Bailey, *Chem. Rev.* 58 (1958) 925.
- [174] R. Atkinson, W.P.L. Carter, *Chem. Rev.* 84 (1984) 437.
- [175] A. Naydenov, R. Stoyanova, D. Mehandjiev, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 98 (1995) 9.
- [176] W. Li, G.V. Gibbs, S.T. Oyama, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9041.

- [177] H. Einaga, S. Futamura, *Applied Catalysis B: Environmental*. 60 (2005) 49–55.
- [178] G.S. Nunes, I. Mayer, H.E. Toma, K. Araki, *Journal of Catalysis*. 236 (2005) 55–61.
- [179] E. do Nascimento, G. de F. Silva, F.A. Caetano, M.A.M. Fernandes, D.C. da Silva, M.E.M.D. de Carvalho, J.M. Pernaut, J.S. Rebouc, Y.M. Idemori, *Journal of Inorganic Biochemistry*. 99 (2005) 1193–1204.
- [180] M.S.M. Moreira, P.R. Martins, R.B. Curi, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 233 (2005) 73–81.
- [181] J.G. Sharefkin, H. Saltzmann, *Org. Synth.* 43 (1963) 62.
- [182] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 185 (2002) 203–210.
- [183] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* 144 (1995) 39–68.
- [184] S. Nakagaki, F.L. Benedito, F. Wypych, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 217 (2004) 121–131.
- [185] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. Guadalupe C. Arizaga, F. Wypych, *Journal of Colloid and Interface Science*. 281 (2005) 417–423.
- [186] Z. Li, C. Xia, X. Zhang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 185 (2002) 47.
- [187] M.C.A.F. Gotardo, A.A. Guedes, M.A. Schiavon, N.M. Jose, I.V.P. Yoshida, M.D. Assis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 229 (2005) 137–143.
- [188] R. A. Sheldon, *Journal of Molecular Catalysis*. 20 (1983) 1 – 26.
- [189] P.S. Hallman, T.A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* 12 (1970) 237.
- [190] D. Chatterjee, A. Mitra, R.E. Shepherd, *Inorganica Chimica Acta*. 357 (2004) 980–990.
- [191] D. Chatterjee, A. Mitra, B.C. Roy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 161 (2000) 17–21.
- [192] N. Ma, Z. Ma, Y. Yue, Z. Gao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 184 (2002) 361–370.



ANNEXE

Spectrum Name: AB001.SP

Date: 29/11/06

Resolution: 4 cm-1

Accumulations: 20

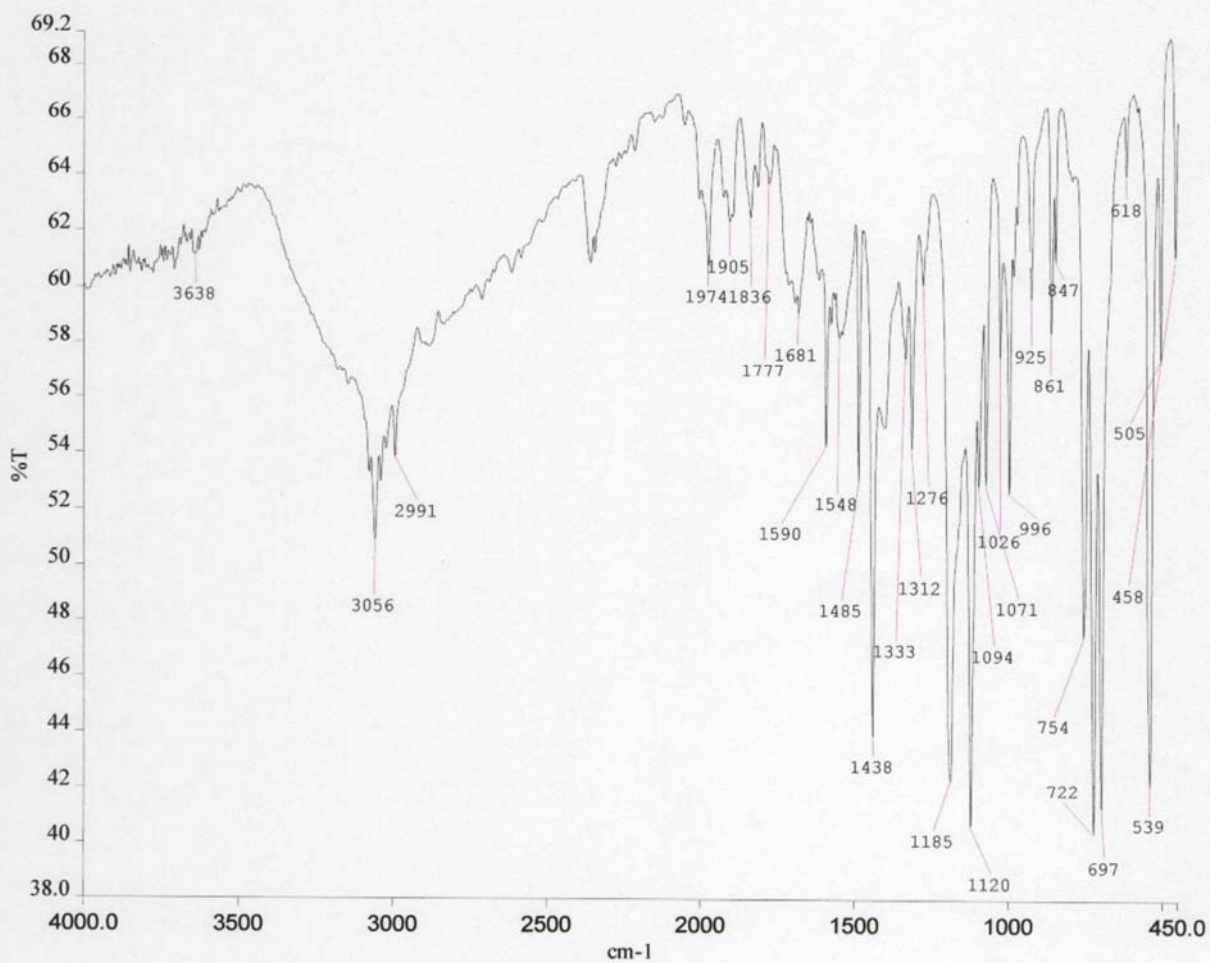
OPD Velocity: 0 cm/sec

Gain: 1

Apodization: filler

Raman Laser Power:

Time: 17:18:00



AB001.SP - 29/11/06 - complexe + TBHP

Source: mir

B-Stop Size: 21 mm

Raman Laser Wavenumber:

J-Stop Size: 8 mm

Beamsplitter: optkbr

Filterwheel Position: 1

Detector: mirtgs

Spectrum Name: AB002.SP

Date: 29/11/06

Time: 17:23:40

Resolution: 4 cm-1

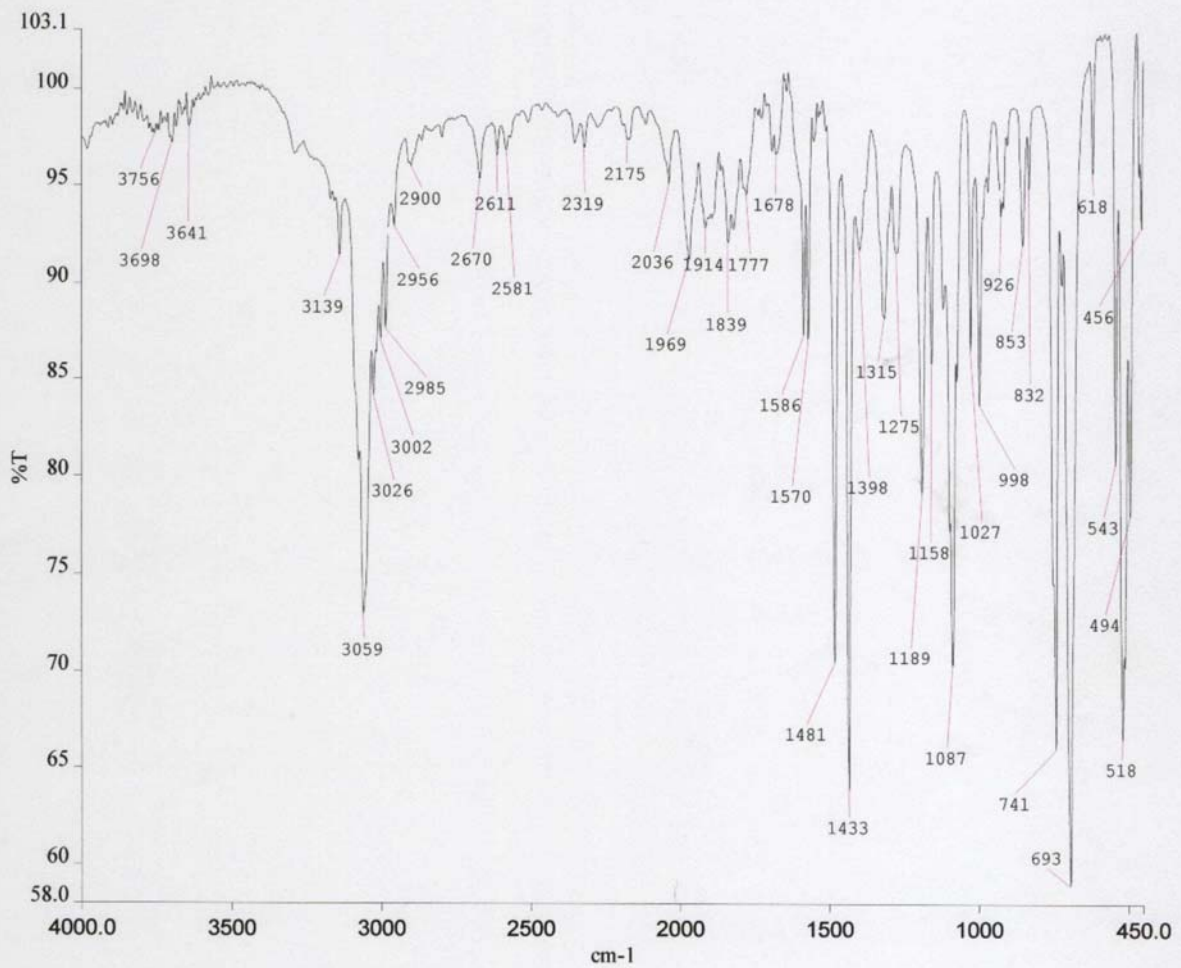
Accumulations: 20

OPD Velocity: 0 cm/sec

Gain: 1

Apodization: filler

Raman Laser Power:



AB002.SP - 29/11/06 - complexe

Source: mir

B-Stop Size: 21 mm

Raman Laser Wavenumber:

J-Stop Size: 8 mm

Beamsplitter: optkbr

Filterwheel Position: 1

Detector: mirtgs



Résumé

Le complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ a été préparé dans le but de son application sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone. Les analyses par chromatographie en phase gaz sur la phase organique montrent la production de l'alcool et la cétone dans le cas du t-BuOOH comme oxydant, ce qui n'est le cas avec l'eau oxygénée et l'oxygène moléculaire.

La réaction a été effectuée dans différents solvants, où l'eau a apportée une meilleure conversion par rapport aux autres solvants.

Nous avons montré tout le long de l'étude que la polarité du solvant favorise la formation de la cétone. En effet, le cyclohexanol est facilement oxydable en cyclohexanone que le cyclohexane en cyclohexanol.

D'autre part, les caractérisations du complexe par IR et UV visible montrent que le mécanisme s'effectue par la formation de l'espèce Ru(V)=O

Abstract

The complex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ has been prepared to be tested in the oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone.

Gas chromatographic analysis is carried out on organic phase show alcohol and ketone production with t-BuOOH. However, no production is obtained with hydrogen peroxide and molecular oxygen.

Reaction is carried out in various solvent, where water brings the best conversion in regard to other solvent.

We have explained in this study that solvent polarity promotes production of ketone. This is due to the easy cyclohexanol oxidation to cyclohexanone.

In the other hand, IR and UV characterisations show that reaction mechanism is based on formation of Ru(V)=O species.