



HAL
open science

Oxydation par l'oxygène moléculaire d'alcools en phase liquide en synthons carbonyles

Antonio Frassoldati

► **To cite this version:**

Antonio Frassoldati. Oxydation par l'oxygène moléculaire d'alcools en phase liquide en synthons carbonyles. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10228 . tel-00833386

HAL Id: tel-00833386

<https://theses.hal.science/tel-00833386>

Submitted on 12 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

présentée devant L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

pour l'obtention du **DIPLÔME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

ECOLE DOCTORALE de CHIMIE

soutenue publiquement le 22 novembre 2011

par

Antonio FRASSOLDATI

**« Oxydation par l'oxygène moléculaire d'alcools
en phase liquide en synthons carbonyles »**

Directeur de thèse : Michèle BESSON

Co-encadrante : Catherine PINEL

JURY: M. le Pr. Pascal FONGARLAND (président)
Mme le Pr. Anne PONCHEL (rapporteur)
M. le Pr. Franck LAUNAY (rapporteur)
Mme Michèle BESSON
Mme Catherine PINEL (membre invité)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur A. Bonmartin

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De Marchi

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

Remerciements

Je veux tout d'abord remercier M. M. Lacroix, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli dans l'Institut et le Cluster de Recherche de Chimie de la Région Rhône-Alpes, pour le financement accordé. Je veux remercier Mme Michèle Besson et Mme Catherine Pinel, Directrices de recherche à l'Ircelyon, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec eux dans leur laboratoire au sein de l'Institut, M. J.M. Herrmann, sous-directeur de l'Institut, pour les discussions scientifiques que nous avons eu et M. Vivien Henryon, Président de la société Activation, pour m'avoir accordé le partenariat du projet. Je veux également remercier M. le Professeur Franck Launay et Mme le Professeur Anne Ponchel pour avoir accepté de juger mon travail comme rapporteurs et M. le Professeur Pascal Fongarland pour avoir accepté de juger mon travail comme Président du Jury de Thèse.

Je veux remercier tout le personnel technique et scientifique de l'Institut (M. Guillaume Aubert pour la chromatographie en phase gaz, Chantal Lorentz et Stéphane Mangematin pour la résonance magnétique nucléaire, M. Gérard Bergeret et Mme Françoise Bosselet pour les analyses DRX, M. Pierre Delichère pour les analyses XPS, Mme Noelle Cristin et Mme Pascale Mascunan pour le service d'analyses chimiques et de la texture) pour leur disponibilité et leur politesse.

Je veux aussi remercier les autres membres de l'équipe Biovert, à partir des plus anciens (M. François Figueras, M. Pierre Gallezot, M. A. Perrard, M. Alexander Sorokin, Mme Nadine Essayem, M. Laurent Djakovitch) pour leur inspiration et leurs qualités scientifiques et humaines, pour terminer avec les autres qui ont rendu le poids de la recherche plus léger (Marie Genelot, Nelly Batail, Walid Al Maksoud, Lionel Joucla, Giuseppe Cusati, Marco Bernardi, Doan Pham Minh, Rodrigo Lopes, Franck Rataboul, Cyril Fèche). Je tiens aussi à remercier M. Claude Descorme de l'équipe Eau pour les discussions scientifiques (et non).

Cette thèse a été spéciale aussi grâce à mes copains de bureau (Virginie Bigand, Florian Auneau, Fatima-Zohra Belmokaddem), à mes copains d'étage (Nam Van Tran, Ly Bao Khanh, Thu Le Phuong, Cedric Lousteau, Thierry Gerez, Jérôme Simon, Radka Nedyalkova, Nathalie Navarro, Elena Polyanskaya, Manuel Checa Gomez, Mari Angel Martin, Mary Djoufak, Ugo Ravon, Nicolas Grosjean, Ibrahim Dodouche, Maithaa Le Du, Mohammed Jahjah) et à tous les membres de l'Atelier de mécanique (M. Gilles D'Orazio, M. Frederic Bourgain, M. Jean-Claude Tatoian, M. Thierry Decamp, M. Robert Terrasson et Michel Dupanloup) : merci pour le bonheur et pour les belles soirées passées ensemble.

Je tiens à remercier toute ma famille pour le support pendant ces trois années et je tiens enfin à renouveler les remerciements à Mme Michèle Besson et Mme Catherine Pinel pour leur attention et pour m'avoir conduit patiemment dans le monde de la recherche scientifique.

Abréviations :

Dioxane = 1,4-dioxane

EtOAc = Acétate d'éthyle

iPrOH = isopropanol

TEMPO = 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-oxy

2-KLG = Acide 2-céto-gulonique

BiONO₃ = Sous nitrate de bismuth

NaBH₄ = Borohydrure de sodium

TBHP = *Tert*-butyl-hydroperoxyde

NOVOLAC = résine à base de phénol et formaldéhyde

HMTA = Hexaméthylènetetramine

TPAP = Perruthénate de tetrapropylammonium

HAP = Hydroxyapatite

HT = Hydrotalcite

ARP = Résine polymérique amphiphile

PI CB = catalyseurs bimétalliques incarcérés dans un polymère et supportés sur charbon

STEM = Microscopie électronique à balayage par transmission

EDX = Spectroscopie de dispersion de l'énergie des rayons X

EXAFS = Spectroscopie d'absorption des rayons X pour la structure fine

DRIFT = Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la réflexion diffuse

ATR-IR = Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

XANES = Spectroscopie des rayons X d'absorption du seuil

XPS = Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X

ICP-OES = Spectroscopie d'émission optique par torche à plasma

RMN = Résonance magnétique nucléaire

CPG = Chromatographie phase gaz

BET = Brunauer, Emmet et Teller

BJH = Barret, Joyner et Halenda

Table des Matières

Introduction générale	13
I. Bibliographie – oxydation sélective aérobie d'alcools	17
I. Introduction.....	19
I.1 Alcools primaires et secondaires.....	19
I.2 Voie homogène	19
I.3 Catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles.....	21
I.3.1 Métaux du groupe du platine.....	22
I.3.2 Catalyseurs à base de ruthénium.....	31
I.3.3 Catalyseurs à base d'or.....	36
I.3.4 Influence de la nature du substrat.....	40
I.3.5 Influence du solvant	44
Conclusions de l'étude bibliographique	48
II. Matériaux et techniques expérimentales	49
II.1 Préparation des catalyseurs	51
II.1.1 Nature des supports	51
II.1.2 Préparation du support MAST	51
II.1.3 Préparation des catalyseurs.....	51
II.2 Techniques physicochimiques de caractérisation.....	53
II.2.1 Analyse élémentaire.....	53
II.2.2 Analyse de la texture.....	53
II.2.3 Analyses XPS.....	54
II.2.4 DRX des poudres	55
II.2.5 Microscopie électronique en transmission (MET).....	56
II.3 Résultats des caractérisations.....	56
II.3.1 Analyse élémentaire.....	56
II.3.2 Analyse de la texture.....	57
II.3.3 XPS	59
II.3.4 Analyses DRX	61
II.3.5 Analyse MET	63
II.4 : Synthèse d'alcools hétéroaromatiques à partir des cétones correspondantes.....	64
II.4.1 Procédure générale de synthèse.....	64
II.4.2 Caractérisation des alcools α -hétéroaromatiques synthétisés	65
II.5 Réactions d'oxydation	66
II.6 Analyse des produits	69
II.6.1 Chromatographie en phase gaz	69

II.6.2 RMN	69
III. Oxydation d'un alcool aliphatique secondaire : 2-octanol.....	71
Introduction.....	73
III.1 Effet du solvant.....	73
III.2 Catalyseurs bimétalliques Pt-Bi	77
III.3 Effet de la température	78
III.4 Effet de la nature du charbon	78
III.5 Discussion sur l'effet de l'eau	80
a) Ordre de la réaction en O ₂	80
b) Suroxydation des sites métalliques	81
c) Influence de la cétone formée	83
III.6 Conclusions	84
IV. Oxydation d'un alcool aliphatique primaire : 1-octanol	85
Introduction.....	87
IV.1 Tests préliminaires sur l'alcool benzylique	87
IV.2 Oxydation du 1-octanol en présence de catalyseurs au platine	91
IV.2.1 Effet du solvant	92
IV.2.2 Catalyseurs bimétalliques PtBi.....	96
IV.2.3 Effet de la température	98
IV.2.4 Etude de la désactivation du catalyseur.....	101
IV.2.5 Conclusions	106
IV.3 Catalyseurs au ruthénium	106
IV.3.1 Ruthénium métallique : effet du solvant.....	106
IV.3.2 Catalyseur Ru(OH) _x	108
IV.3.3 Conclusions	110
IV.4 Conclusions.....	110
V. Oxydation d'un alcool allylique primaire : géraniol.....	113
Introduction.....	115
V.1 Structure du substrat.....	115
V.2 Effet du solvant	116
V.2.1 Effet de l'eau	116
V.2.2 tert-Butanol	120
V.3 Effet de la température.....	121
V.4 Effet du solvant et de la température	121
V.5 Etude de la désactivation du catalyseur	122
V.5.1 Modification structurelle du catalyseur	122
V.5.2 Suroxydation des sites actifs	123

V.5.3 Recyclage du catalyseur.....	124
Conclusions.....	125
VI. Oxydation d'alcools hétéroaromatiques secondaires	127
Introduction.....	129
VI.1 Tests préliminaires : 1-phényléthanol.....	129
VI.1.1 Effet du solvant	130
VI.1.2 Effet de la nature du charbon.....	130
VI.1.3 Effet du bismuth	131
VI.1.4 Conclusions	132
VI.2 Alcools hétéroaromatiques.....	132
VI.2.1 Substrats α -méthyl-pyridine-méthanol	132
VI.2.2 Substrats α -phényl-pyridine-méthanol	139
VI.3 Discussion sur la position du substituant.....	142
VI.4 Discussion sur l'effet du bismuth.....	144
Conclusions.....	145
Conclusion générale & perspectives	147
Annexes.....	151
Annexe 1 : Fiche technique du charbon CECA	153
Annexe 2 : Détails sur les tests catalytiques	154
Annexe 3 : Chromatographie en phase gaz	155
Références bibliographiques.....	159

Introduction générale

L'industrie chimique est un secteur en expansion continue. Elle constitue l'un des piliers sur lequel est fondée notre vie quotidienne : les industries pharmaceutique, alimentaire et pétrolière transforment chaque jour des quantités extraordinaires de produits d'importance fondamentale dans tous les domaines.

Alors que le volume généré par ces procédés augmente régulièrement, la qualité de ces transformations n'est pas toujours suffisante pour garantir un impact limité sur l'environnement. En 1998, deux chimistes américains, Paul Anastas et John C. Warner, membres de l'EPA (Environmental Protection Agency), ont introduit le concept de Chimie Verte. Il prévoit de réduire et d'éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement [1].

L'oxydation sélective des alcools en aldéhydes, acides ou cétones est une transformation très importante en chimie. Ces composés peuvent être utilisés tels quels comme solvants, produits alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques, ou entrer dans la synthèse de molécules fonctionnalisées. De nombreux exemples mettent en évidence l'importance de cette famille de composés [2].

Les méthodes traditionnelles d'oxydation, encore tristement abondantes, consistent en l'utilisation d'oxydants inorganiques généralement mis en oeuvre en quantité stœchiométrique comme le permanganate [3], les chromates [4] ou l'utilisation d'oxydants chlorés [5] souvent en milieu organique. Ces méthodes produisent de grandes quantités de déchets et sont inacceptables du point de vue des pratiques de la chimie verte. Mettre au point et optimiser des réactions qui permettent de remplacer ces oxydants non respectueux de l'environnement est un défi qui tient occupés les chercheurs depuis 40 ans.

Parmi les oxydants alternatifs possibles, l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène sont naturellement les plus intéressants : la formation d'eau comme sous-produit de réaction permet de limiter effectivement les dépenses de mise en oeuvre de ces procédés et de minimiser l'impact de la réaction sur l'environnement. Cependant ces réactifs sont peu, voire pas actifs, seuls et il est nécessaire de les mettre en oeuvre en présence d'un catalyseur. L'oxygène moléculaire représente mieux que le peroxyde d'hydrogène l'oxydant de choix pour ce type de réaction.

Au laboratoire, l'oxydation aérobie d'alcools primaires aromatiques (alcools benzyliques plus ou moins substitués, pyridine ou thiophène-méthanol) et de quelques alcools secondaires a été explorée avec un certain succès, en présence de catalyseurs au platine supporté sur charbon [6] [7]. Cependant la validité de cette procédure restait à démontrer pour une gamme plus étendue d'alcools.

Cette thèse a été développée autour de l'oxydation catalytique d'alcools primaires (1-octanol, géraniol) et d'alcools secondaires (2-octanol, 1-phényléthanol, alcools hétéroaromatiques secondaires dérivés de la pyridine). Ces alcools ont été choisis comme représentant de certaines familles de composés peu étudiés malgré l'importance des synthons oxydés correspondants. Ce

sont les alcools aliphatiques saturés, les alcools allyliques très utiles dans l'industrie des parfums, les cétones possédant un cycle hétéroaromatique (phényle, pyridile...) en α qui sont des intermédiaires dans la synthèse de molécules à activité biologique.

Après un chapitre bibliographique qui résume l'état de l'art sur ce type d'oxydation en présence de catalyseurs au Pt, Pd, Ru et Au, une partie expérimentale présentera les catalyseurs étudiés, les procédures des réactions catalytiques et les techniques analytiques. Les chapitres suivants seront dédiés à la réactivité des différents substrats étudiés et à l'analyse des résultats obtenus. Une attention particulière sera portée à l'influence des conditions réactionnelles sur l'activité catalytique et les sélectivités des produits.

Ce projet s'inscrit dans le Cluster de Recherche n°5 « Chimie durable et chimie pour la santé » de la région Rhône-Alpes, avec un financement provenant de la Région suite à une Allocation Doctorale de Recherche de 2008, et en relation avec la Société Activation, partenaire du projet.

I. Bibliographie – oxydation sélective aérobie d'alcools

I. Introduction

L'oxydation aérobie d'alcools constitue une voie de synthèse propre vers l'obtention de nombreux synthons importants pour l'industrie chimique. L'emploi d'oxygène moléculaire comme oxydant et la formation d'eau comme sous-produit principal rendent cette transformation très attractive du point de vue économique et environnemental.

En phase liquide, l'oxydation aérobie est un procédé intéressant parce que cette méthode permet de convertir des molécules complexes avec plusieurs fonctionnalités à faible température en sauvegardant la structure des molécules, ce qui n'est pas toujours possible en phase gaz qui nécessite généralement des températures plus élevées. Cette méthode représente une voie synthétique très prometteuse et a montré des résultats intéressants.

Les réactions en présence de catalyseurs métalliques peuvent être effectuées soit par catalyse homogène, soit par catalyse hétérogène. Nous illustrerons la catalyse homogène par quelques exemples, pour ensuite décrire l'oxydation aérobie d'alcools en phase liquide en présence de catalyseurs solides métalliques : cette deuxième voie, pour la simplicité des séparations et la facilité de recyclage du métal, représente une méthode de préférence pour les procédés industriels.

I.1 Alcools primaires et secondaires

Concernant l'oxydation d'alcools, il est indispensable de différencier les alcools primaires, qui peuvent conduire en fonction des conditions expérimentales soit aux aldéhydes correspondants, soit aux acides, des alcools secondaires qui sont exclusivement oxydés en cétones.

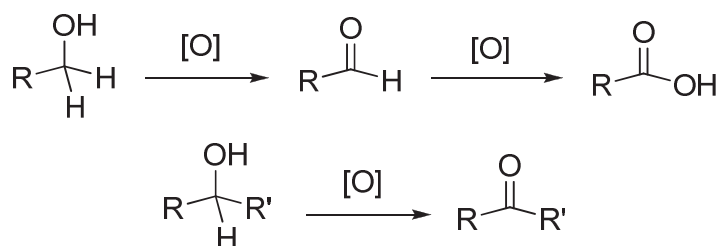


Schéma I.1 : Oxydation générale d'un alcool primaire (haut) et secondaire (bas) et produits principaux.

I.2 Voie homogène

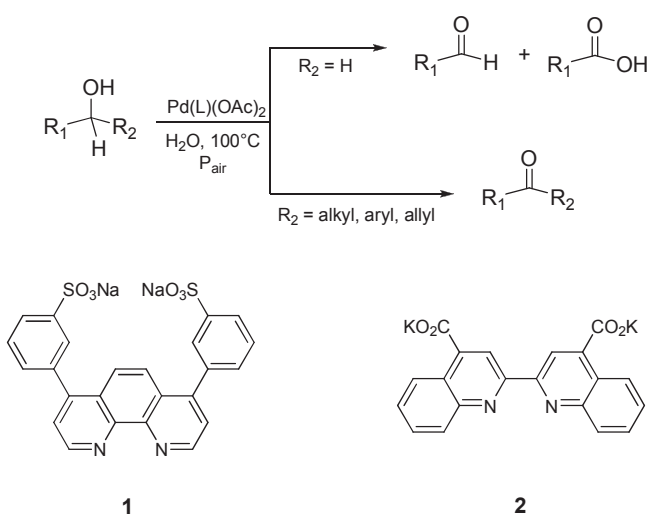
Les exemples d'oxydation aérobie en phase homogène en présence de catalyseurs métalliques mettent en œuvre des sels ou des complexes à base de nombreux métaux : les complexes au palladium ont été principalement étudiés [8-10], mais aussi ceux à base de Ru [11], Au, Co, Cu, Fe et V [12]. La plupart du temps ces réactions sont menées en milieu organique et nécessitent la

présence de co-oxydants, ce qui rend ces transformations peu attractives du point de vue environnemental. Sheldon et coll. [13] en 2002 ont étudié l'oxydation aérobie de divers alcools en présence de complexes de ruthénium et de palladium : le complexe $RuCl_2(PPh_3)_3$, est actif dans l'oxydation aérobie de différents alcools primaires et secondaires en présence de 2,2,6,6-tetraméthylpipéridine-1-oxyl (TEMPO) comme co-catalyseur dans le toluène ou le chlorobenzène. La mise en œuvre de complexes hydrosolubles a permis de réaliser dans certains cas cette transformation en phase aqueuse. Ainsi, l'utilisation d'un complexe de palladium hydrosoluble (disulfonate de bathophénanthroline, PhenS, ligand **1**, Tableau I.1) permet de conduire la réaction en milieu aqueux.

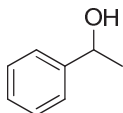

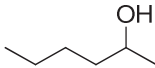
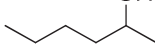
Le groupe de Buffin [14] a étudié un système pour l'oxydation toujours en milieu aqueux de différents alcools primaires et secondaires, en présence d'un complexe de palladium ligandé à une biquinoline dicarboxylique (ligand **2**, Tableau I.1). Les performances de ces systèmes sont illustrées ci-dessous dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Oxydation d'alcools en phase homogène. Ligand = bathophénanthroline (**1**) ou biquinoline (**2**).

Conditions : cat. **1** = 50 mL H₂O, NaOAc 1 mmol, pH 6.5 ~ 11.5, 10 mmol (alc. primaires), 20 mmol (alc. secondaires), Pd (0.5% mol).



Entrée	Alcools primaires	Cat.	T(°C)	P (bar)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%) (aldéhyde / acide)
1		1	100	30	10	100	100 / 0
2		2	115	32	24	50	82 / 18
3		2	125	42	24	98	26 / 74
4		1	100	30	12	95	7 / 93
5		1	125	42	24	92	0 / 100
6		2 *	100	30	15	98	97 / 3

Alcools secondaires		Sél. (%) (cétone)					
7		1	100	30	10	90	100
8		2	125	42	24	100	100
9		1	100	30	10	100	100
10		2	125	27	24	100	100

* = TEMPO (0.2 mmol) ajouté ; cat. **2** = 10 mmol alcool, 50 mL eau, pH 11, Pd (1% mol).

Ces deux complexes hydrosolubles, mis en œuvre dans des conditions similaires (T = 100-125°C, P = 30-42 bar) ont permis de réaliser l'oxydation quantitative d'alcools secondaires en cétones, que ce soit pour des alcools aliphatiques (entrées 9-10) ou α -aromatiques (entrées 7-8).

Dans le cas d'alcools primaires, les alcools α -aromatiques (type alcool benzylique) conduisent majoritairement ou exclusivement à la formation d'aldéhydes correspondants (entrées 1-2). Néanmoins en menant la réaction en conditions légèrement plus sévères, l'acide est formé (entrée 3). Dans le cas des alcools aliphatiques primaires, ces systèmes homogènes conduisent à la formation d'acide (entrées 4-5) sauf en présence de TEMPO (entrée 6).

A priori, les catalyseurs peuvent être facilement séparés en fin de réaction par décantation, et recyclés ; il n'y a pas non plus formation de noir de palladium comme parfois observé pour ce métal [14].

Afin d'éviter les séparations liquide-liquide, une alternative repose sur l'utilisation de systèmes hétérogènes pouvant être séparés du milieu par simple filtration.

1.3 Catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles

L'oxydation sélective d'alcools en phase liquide (eau ou solvant organique) en présence de catalyseurs hétérogènes a été largement étudiée ces dernières décades : plusieurs systèmes ont montré des activités catalytiques élevées et des bonnes sélectivités. Ils sont décrits dans des revues [15] [16].

Les travaux pionniers de Heyns dans les années 60 [17] sur l'oxydation de groupements alcools primaires ou secondaires ou de carbohydrates en présence de catalyseurs à base de platine ou de palladium supportés sur charbon, par l'oxygène moléculaire ont montré le potentiel de cette réaction par rapport aux autres méthodes. Ce système a été ensuite étudié et optimisé, en ajoutant par exemple un promoteur métallique (Bi par exemple) pour résoudre des problèmes de désactivation ou de contrôle de la sélectivité [16].

Les recherches ont ensuite porté sur d'autres systèmes catalytiques, comme l'utilisation de catalyseurs métalliques supportés à base d'or ou de ruthénium, d'hydroxyapatites échangées, de

nanoparticules métalliques stabilisées par des polymères ou supportées sur polymère, et enfin sur l'étude de systèmes polymétalliques, supportés ou non.

Nous développerons principalement les catalyseurs à base de Pt, Pd, Ru ou Au. Les oxydations aérobies hétérogènes décrites dans la littérature en présence d'autres métaux (Ag [18], V [19]), sont menées généralement en milieu organique ou en phase gaz et ne seront pas traitées dans ce manuscrit. De même pour la photocatalyse impliquant TiO₂ [20], qui est également une possible stratégie pour oxyder sélectivement les alcools : quelques succès ont été rapportés dans l'acétonitrile, l'eau ou dans des systèmes sans solvant [21].

I.3.1 Métaux du groupe du platine

I.3.1.1 Mécanisme

Les catalyseurs à base de platine et de palladium peuvent oxyder sélectivement des alcools en aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques avec l'oxygène de l'air dans des conditions relativement douces (40-100°C et pression d'oxygène < 20 bar).

Le mécanisme généralement accepté pour l'oxydation des alcools sur ces catalyseurs est une déshydrogénation oxydante avec la perte de 2 atomes d'hydrogène et la formation d'un groupement carbonyle [15].

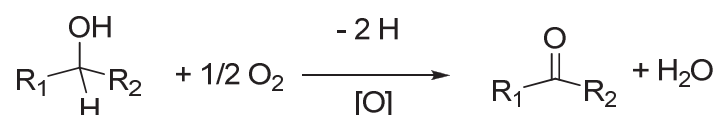


Schéma I.2 : Equation de réaction pour l'oxydation d'un alcool générique. R₁ = alkyle, aryle, vinyle ; R₂ = H (alcools primaires), alkyle, aryle, vinyle.

Ce mécanisme repose notamment sur les observations que l'oxygène peut être remplacé par un alcène comme accepteur d'hydrogène, ou le fait que la réaction a lieu plus rapidement sur une surface métallique que sur une surface oxydée. Des mesures électrochimiques [22] ou par EXAFS [23] confirment que le site métallique est sous forme réduite pendant l'oxydation.

La réaction a lieu en quatre étapes. Dans la première, le substrat subit une adsorption dissociative sur la surface métallique pour former un alkoxyde et un atome d'hydrogène adsorbés (étapes 1 et 2 – Figure I.1) ; la liaison C-H en β de l'oxygène (plus faible à cause de l'effet électron-attracteur de l'oxygène) se dissocie à son tour pour former un atome d'hydrogène adsorbé et un composé carbonyle qui désorbe du métal (étape 3). Finalement, l'oxygène libère les sites métalliques en oxydant les atomes d'hydrogène adsorbés en eau, pour renouveler les sites catalytiques (étape 4).

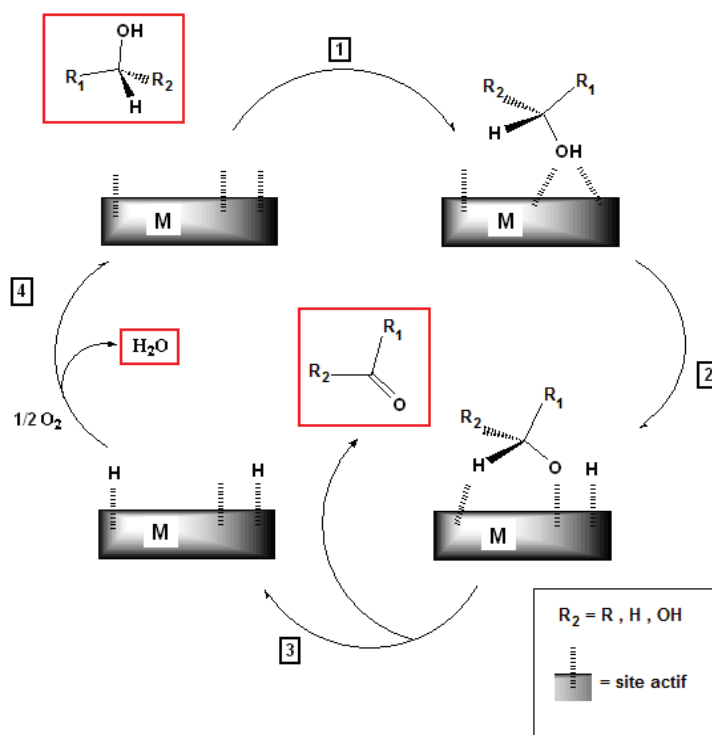


Figure I.1 : Mécanisme proposé pour la déshydrogénation oxydante d'un alcool

Dans le cas des alcools primaires, les métaux supportés à base de platine et palladium sont d'excellents catalyseurs pour conduire à la formation d'acides. Dans ce cas, il est communément admis que l'oxydation en acide passe intermédiairement par la formation du gem-diol de l'aldéhyde, comme indiqué dans le Schéma I.3. Selon un mécanisme analogue à celui présenté dans la figure I.1 ($R_2 = OH$), le gem-diol peut subir une déshydrogénation oxydante pour donner l'acide. Il a été montré que le milieu aqueux alcalin favorise soit l'hydratation des aldéhydes, soit l'oxydation successive en acides.

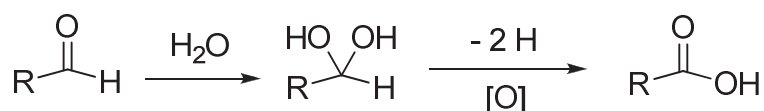


Schéma I.3 : Hydratation d'un aldéhyde en gem-diol avec oxydation successive en acide

Les sélectivités en aldéhydes sont en général faibles, en raison justement de la facilité de poursuivre la réaction sur l'aldéhyde. Ce problème est atténué lors de la synthèse d'aldéhydes aromatiques ou α,β -insaturés comme par exemple le citral ou le cinnamaldéhyde. Les alcools qui présentent en α de l'hydroxyle un groupement insaturé (par exemple les alcools allyliques ou les alcools benzyliques) sont sélectivement oxydés en aldéhyde puisque la formation du carbonyle est favorisée par la conjugaison des 2 systèmes π : cet effet modifie sensiblement leur réactivité, la formation du gem-diol conduisant à la perte de conjugaison.

I.3.1.2 Catalyseurs monométalliques

Les premiers travaux se sont concentrés sur l'oxydation sélective de carbohydrates en présence de catalyseurs à base de platine et palladium en milieu aqueux : ces composés comportent dans leur structure des groupements alcools primaires, secondaires ou aldéhydes.

Il a été montré que la réaction est limitée par la désactivation du catalyseur. Plusieurs raisons ont été évoquées comme la suroxydation des sites actifs, l'adsorption des acides, la décarbonylation des aldéhydes formés et la formation de fragments carbonés qui se déposent en surface. La suroxydation des sites actifs pendant la réaction est due à l'adsorption plus forte de l'oxygène que de l'alcool [24]. Elle peut être évitée si la vitesse de l'apport d'oxygène à la surface du catalyseur est plus faible que la vitesse de déshydrogénation de l'alcool, par exemple en opérant en limitation d'oxygène [25] [26].

En particulier, l'oxydation du glucose en acide gluconique a été beaucoup étudiée pour l'importance de ce dernier produit dans les industries pharmaceutique et alimentaire [27]. Par exemple, Dirx et Van der Baan [28] ont étudié l'oxydation du glucose (0.2 M) en présence d'un catalyseur 5% Pt/C, en milieu aqueux alcalin (pH 9) à 55°C et sous débit d'oxygène contrôlé (1 L min⁻¹). L'oxydation de l'aldéhyde en position anomérique étant plus facile que l'oxydation des alcools primaires et secondaires, dans ces conditions la réaction donne comme produit majoritaire l'acide D-gluconique. Des faibles pourcentages de sous-produits comme l'acide glucuronique et l'acide guluronique, dus à l'oxydation partielle des autres groupements hydroxylés présents sont observés (Figure I.2).

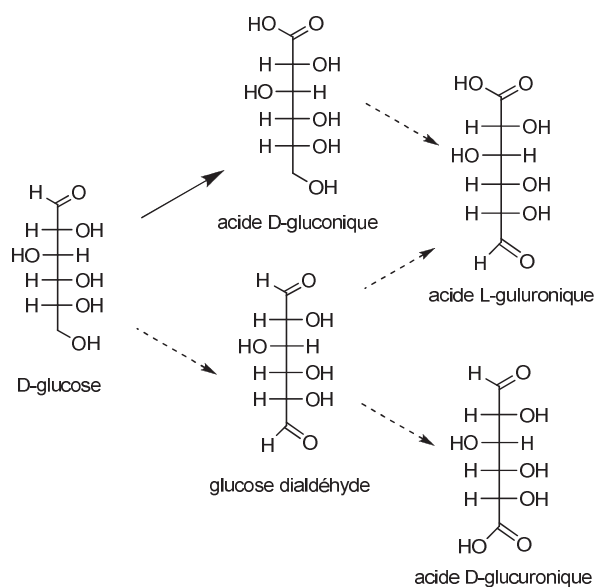


Figure I.2 : Oxydation aérobie du glucose : schéma réactionnel des produits. Conditions : glucose 0,2 M, cat. 5% Pt/C, pH 9, 55°C, oxygène 1 L min⁻¹.

La vitesse de la réaction subit un fort ralentissement au cours de l'avancement de l'oxydation, que les auteurs attribuent à l'oxygène présent dans le milieu qui peut partiellement oxyder la surface

métallique ainsi qu'aux espèces présentes en solution qui peuvent bloquer le site actif. Les acides carboxyliques sont capables de coordonner le métal et de conduire à une lixiviation du métal ou à une adsorption irréversible sur le site catalytique. Un pH basique permet de garder les acides sous forme de carboxylates et donc de sauvegarder l'activité catalytique [24]. Dans ce cas où la désactivation est réversible, l'activité peut aussi être rétablie par purge d'azote du milieu réactionnel ainsi que par lavage du catalyseur à l'eau [28].

L'utilisation de ces systèmes catalytiques a été étendue à une large gamme de substrats tels que des alcools benzyliques, substitués ou non, ou dans une moindre mesure des alcools aliphatiques. La plupart du temps un solvant organique est utilisé afin de solubiliser le substrat. Les solvants les plus communément utilisés sont le toluène ou le trifluorobenzène.

Une réaction parasite parfois observée est la décarbonylation des aldéhydes, avec pour conséquence une forte adsorption de CO et des fragments carbonés formés (Schéma I.4).

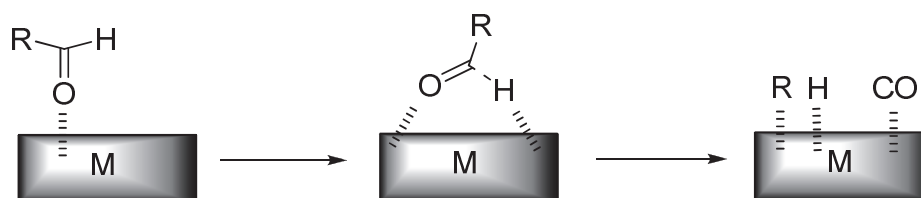


Schéma I.4 : Décarbonylation d'un aldéhyde sur un métal générique M.

L'adsorption de CO a été mise en évidence par analyse *in situ* Attenuated Total Reflection Infra Red (ATR IR) pendant l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde sur 5% Pd/Al₂O₃ dans le cyclohexane à 50°C [29].

I.3.1.3 Catalyseurs bimétalliques

Cette première génération de catalyseurs platine ou palladium supportés a ensuite évolué vers de nouveaux matériaux : au cours des études sur l'oxydation des sucres, il a été montré que l'introduction d'un deuxième métal (Bi, Pb et autres) au système monométallique pouvait baisser, voire supprimer, la désactivation tout en maintenant la sélectivité. Le métal promoteur seul est inactif pour cette réaction. Le développement de cette nouvelle catégorie de catalyseurs bimétalliques a permis d'optimiser ce type de transformations.

La méthode de préparation est importante, de façon à déposer le Bi sur les particules de métal noble. Par exemple dans notre laboratoire [30] la promotion d'un catalyseur Pd/C a été effectuée en utilisant BiONO₃ comme précurseur de Bi en milieu acide et le glucose comme agent réducteur (Schéma I.5). L'analyse STEM-EDX du catalyseur a montré que, grâce à cette méthode de préparation d'oxydo-réduction de surface, le bismuth était principalement déposé sur les particules de palladium.

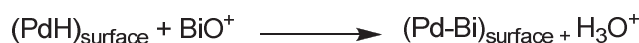
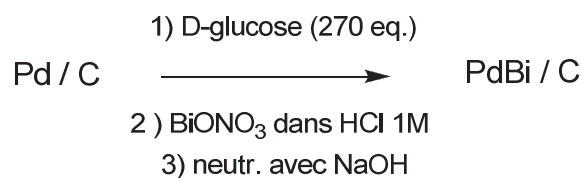


Schéma I.5 : Préparation du catalyseur Pd-Bi / C par oxydo-réduction de surface [30].

Le catalyseur a été ensuite employé dans l'oxydation du glucose en acide gluconique à 40°C en milieu aqueux à pH 9 : l'effet sur la vitesse de réaction et le mécanisme de la promotion sont présentés dans la Figure I.3.

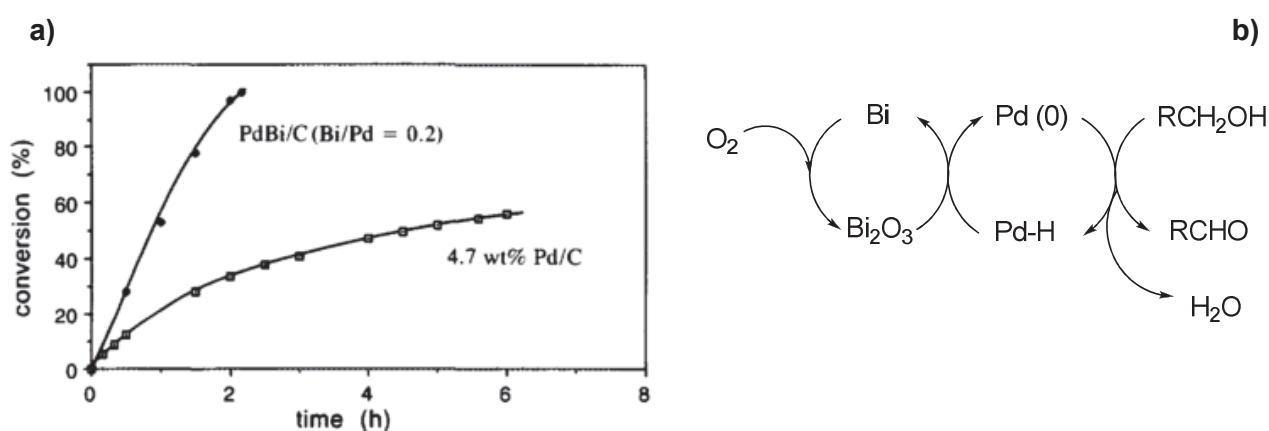


Figure I.3 : Effet de la promotion au bismuth pendant l'oxydation aérobie du glucose avec un catalyseur Pd/C (a) et mécanisme proposé pour la promotion (b). Conditions: glucose 1,7 M, S/M = 787, air (P atm), 40°C, pH 9. a = 4,7% Pd / C ; b = Pd-Bi / C (Bi/Pd = 0.2 mol/mol) [30].

La promotion du catalyseur favorise sensiblement l'activité catalytique avec conversion totale au bout de 2 heures et une sélectivité presque totale en acide gluconique. Grâce à sa plus grande affinité pour l'oxygène, le bismuth est capable de protéger le palladium de la désactivation sans subir de lixiviation à pH basique (Fig. I.3-a) ; de plus, il a été montré que le catalyseur est recyclable sur plusieurs cycles sans perte d'activité ni de sélectivité.

Les catalyseurs au platine promus au bismuth se sont aussi montrés efficaces dans l'oxydation d'alcools simples comme par exemple le déc-9-èn-1-ol (rosalva) en acide déc-9-énoïque, un synthon utilisé dans l'industrie des parfums [31].

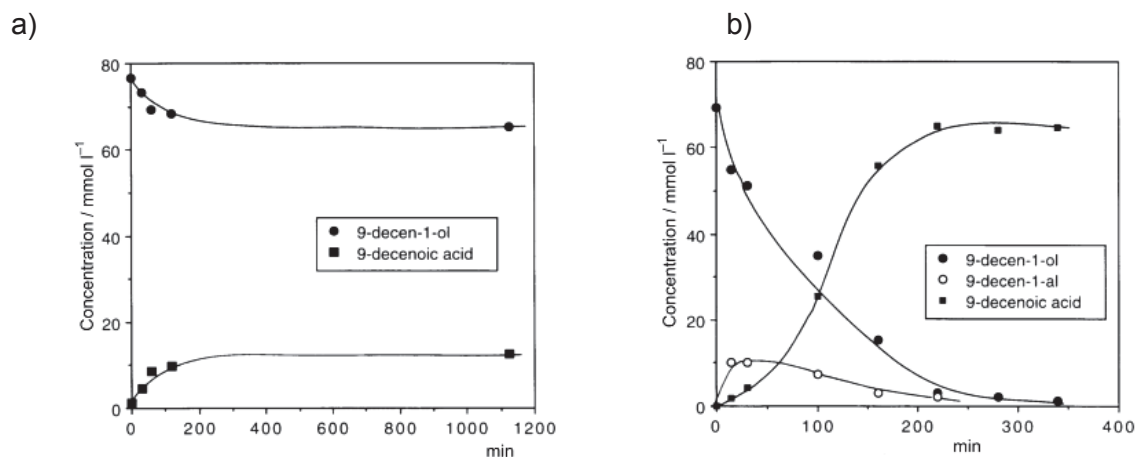


Figure I.4 : Oxydation du 9-decen-1-ol. Conditions : 6,3% Pt – 2,9% Bi / C (Bi/Pt=0,45) 50°C, 1 g catalyseur, dioxane 50 : 50 eau, 0,5 L h⁻¹ (air). a) pH non contrôlé ; b) pH = 8 [31].

Un mélange dioxane-eau a été utilisé comme solvant à cause de l'insolubilité du substrat et des produits dans l'eau. Le contrôle du pH est encore une fois important pour prévenir l'empoisonnement du métal de la part de l'acide carboxylique sous sa forme moléculaire et faciliter la désorption du carboxylate formé.

Brönnimann et coll. [32] quant à eux ont effectué la promotion d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ par imprégnation et réduction de nitrate de bismuth avec l'hydrogène en milieu aqueux acide, suivie par un lavage du filtrat avec de l'isopropanol, puis avec NaHCO₃ pour neutraliser, sous azote pour maintenir le système sous forme réduite (Schéma I.6).

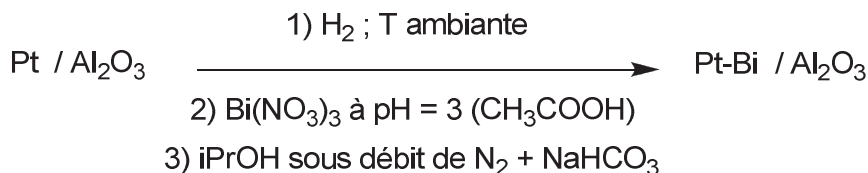


Schéma I.6 : Préparation d'un catalyseur bimétallique Pt-Bi/Al₂O₃ [32]

Le catalyseur a été ensuite testé dans l'oxydation du L-sorbose (0,28M) en acide 2-céto-gulonique (2-KLG) à 50°C en milieu aqueux neutre. Le 2-KLG est un intermédiaire important pour la synthèse de l'acide ascorbique (vitamine C) : il s'agit ici d'oxyder sélectivement un alcool primaire avec un carbonyle en α en acide. La Figure I.5 montre la structure du substrat et des produits d'oxydation détectés.

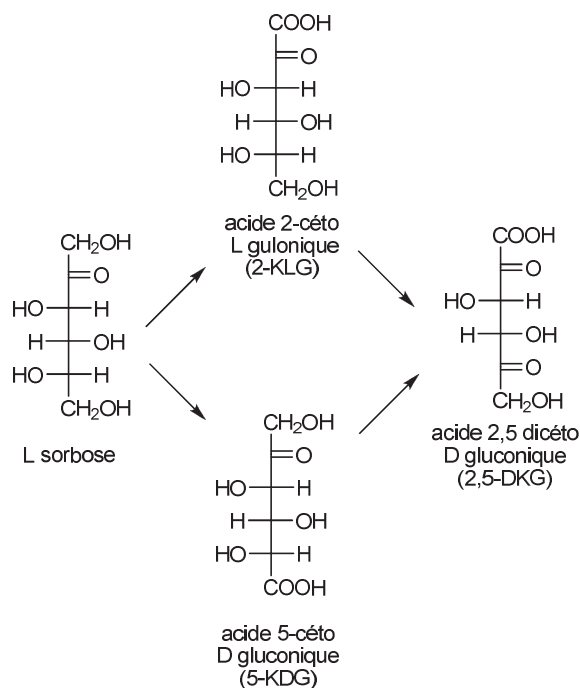


Figure I.5 : Schéma réactionnel pour l'oxydation aérobie du sorbose.

La réaction, effectuée avec un rapport faible substrat sur métal (S/M) de 5, donne pour le catalyseur 5% Pt/Al₂O₃ une conversion de 58% du sorbose avec une sélectivité de 67% en 2-KLG à pH neutre après 3 heures de réaction. La promotion avec le Bi augmente la vitesse de réaction, mais la sélectivité en 2-KLG est plus faible (38%). Les essais à pH plus élevés conduisent à des sélectivités encore moins bonnes en raison de l'instabilité du 2-KLG dans ces conditions. Finalement, l'ajout de bases azotées qui s'adsorbent à la surface résulte en une activité et une sélectivité raisonnables [33] [34] : avec l'ajout de hexaméthylènetetramine (HMTA) à un catalyseur Pt/C (HMTA / Pt_s mol/mol 0,1) la sélectivité en 2-KLG passe de 51 à 95% à 30% de conversion. L'influence de l'ajout d'un second métal sur la sélectivité est clairement observée dans le cas de l'oxydation du glycérol possédant à la fois des alcools primaires et un alcool secondaire (Figure I.6). En présence d'un catalyseur monométallique Pd/C, une solution de glycérol (1 M) a été convertie à 60°C et pH 11 en acide glycérique avec une sélectivité de 70% à conversion totale; la promotion par le Bi permet d'orienter la sélectivité vers l'oxydation du groupement hydroxyle secondaire pour obtenir la dihydroxyacétone avec une sélectivité de 50% à 70% de conversion à pH 2 [35].

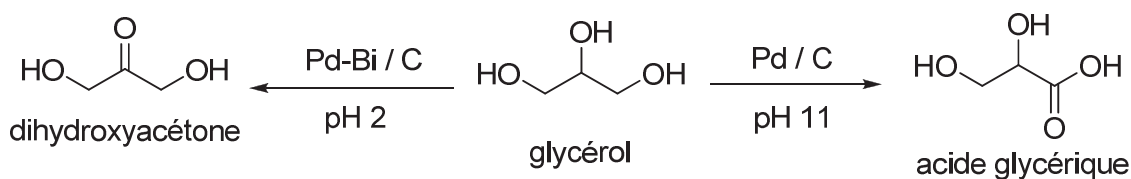


Figure I.6 : Schéma réactionnel d'oxydation aérobie du glycérol et produits principaux de réaction selon les conditions réactionnelles.

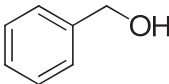
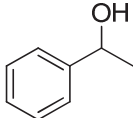
Pour progresser sur la compréhension de l'effet promoteur du Bi, Mondelli et coll. [36] ont analysé par technique ATR IR *in situ* les espèces à la surface de deux catalyseurs (un monométallique Pt/Al₂O₃ et un bimétallique Pt-Bi/Al₂O₃) sous atmosphère saturée de monoxyde de carbone à 50°C. Les signaux correspondants à l'adsorption du CO à 2064 cm⁻¹ et 1840 cm⁻¹ sont plus faibles en présence de promoteur : la modification de la surface du platine par le bismuth réduit les sites disponibles pour l'adsorption du monoxyde de carbone avec comme résultat final la protection de la surface active du métal noble soit de la suroxydation, soit de l'empoisonnement de la part du CO.

I.3.1.4 Autres formulations catalytiques

Les nanoparticules de platine et palladium sont habituellement supportées sur charbon actif ou alumine. Des travaux ont porté aussi sur d'autres types de support, tels que les hydroxyapatites (Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆), les hydrotalcites (Mg-Al-CO₃) et les montmorillonites (silicates d'aluminium et magnésium) qui sont des supports multicouches [37].

Le groupe de Mori [38] a obtenu des résultats intéressants dans l'oxydation de différents alcools benzyliques et allyliques à 90°C, sous 1 bar d'oxygène et en milieu organique (trifluorobenzène) en présence d'un catalyseur constitué de palladium immobilisé à l'intérieur d'une hydroxyapatite (PdHAP). Le catalyseur a été préparé par imprégnation de l'HAP avec une solution organique de PdCl₂(PhCN)₂. Une analyse « X- Ray Absorption Near Edge Structure » (XANES) du catalyseur avant et après réaction montre que le Pd est présent sous deux formes différentes : l'état d'oxydation 2+, correspondant à un palladium sous forme monomérique est analysé sur le catalyseur initial. Cette espèce évolue vers du palladium métallique. Le site catalytique subit donc une modification au cours de la réaction pour conduire à la formation de nanoparticules, qui restent stables et actives pour plusieurs cycles catalytiques. La comparaison avec un catalyseur classique Pd/C est montrée dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Oxydation d'alcools en présence de Pd : effet du support utilisé. Conditions : alcool (1 mmol), S/M = 500, trifluorobenzène (5mL), 90°C, 1 h , O₂ (atm.). Sélectivité = aldéhyde ou cétone [38].

Substrat	Catalyseur	Conv.(%)	Sél.(%)
	PdHAP	99	99
	Pd/C	46	90
	PdHAP	99	99
	Pd/C	11	95

Dans les conditions réactionnelles mises en œuvre (90°C, 1 bar d'oxygène), l'oxydation d'alcools primaires conduit exclusivement à la formation des aldéhydes correspondants, avec une conversion plus importante (99% et 46% respectivement). La différence d'activité est encore plus marquée pour l'oxydation d'alcools secondaires avec 99% de conversion en 1 h avec PdHAP contre 11% avec Pd/C.

Uozomi [39] a reporté l'oxydation de différents alcools benzyliques et aliphatiques à 100°C sous atmosphère d'oxygène en présence de Pt (1-10% mol) supporté sur une résine de polystyrène – polyéthylèneglycol amphiphile (Pt-ARP) en milieu aqueux. Le catalyseur est préparé par complexation avec une résine commerciale aminée (PS-PEG-NH₂) d'un sel de platine suivie d'une réduction-précipitation avec l'alcool benzylique à reflux (Schéma I.7). La nature hydrophobe du support polymérique permet d'obtenir un environnement réactionnel favorable à l'adsorption des alcools moins polaires même en milieu aqueux. Les alcools secondaires aliphatiques ou α -aromatiques sont oxydés en cétones en 15-24 h à 60°C en utilisant uniquement l'eau comme solvant. Le système a pu être recyclé 5 fois pour l'oxydation du 1-phényléthanol sans perte d'activité.

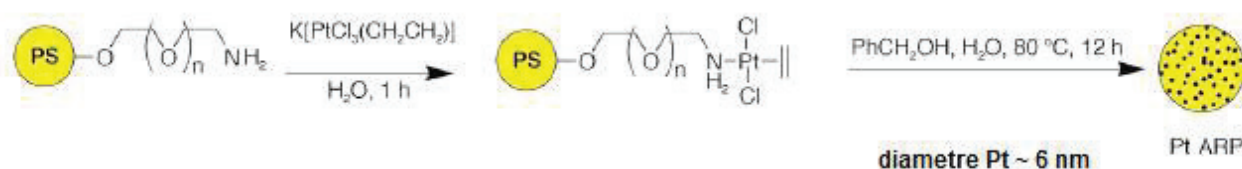
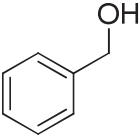
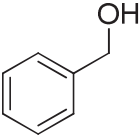
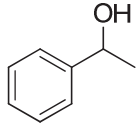
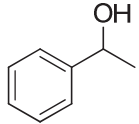
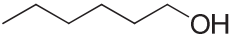
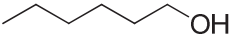
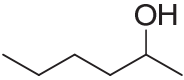
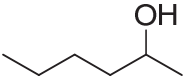


Schéma I.7 : Synthèse du catalyseur Pt-ARP à base de nanoparticules de platine actif dans l'oxydation d'alcools [39].

L'oxydation d'alcools primaires a aussi été évaluée avec ce système catalytique. Quels que soient les substrats (aliphatiques, allyliques, aromatiques) seul l'acide correspondant est obtenu à 60°C en 18-36 h. Il est à noter que dans le cas d'alcools primaires aliphatiques (1-octanol) la vitesse de la réaction est beaucoup plus faible et il est nécessaire d'ajouter 1 équivalent de K₂CO₃ pour obtenir 95% de rendement après 36 heures en présence de 10% de catalyseur.

Finalement, le groupe de Ikeda [40] [41] a préparé une série de catalyseurs où le platine a été encapsulé à l'intérieur de nanosphères de carbone « creux ». Ces catalyseurs sont obtenus à travers une réaction photocatalytique sur le phénol en présence de TiO₂ et H₂PtCl₆, suivie par une carbonisation à 700°C sous vide et une dissolution du TiO₂ incorporé avec de l'acide fluorhydrique (nPt@hC) [42]. Cette méthode de préparation permet d'obtenir un catalyseur microporeux (taille des pores = 0,6 nm) avec une surface spécifique élevée (> 1700 m² g⁻¹). Ce catalyseur a été employé dans une série de tests d'oxydation d'alcools dans le toluène et une comparaison a été effectuée avec un catalyseur Pt/C commercial également microporeux (taille des pores = 0,6 nm) et de surface spécifique inférieure (1254 m² g⁻¹). Les résultats sont montrés dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Comparaison de deux catalyseurs dans l'oxydation aérobie d'alcools. Conditions : température ambiante, air (P atm), S/M = 500, toluène (1,5 mL). Sélectivité=100% (aldéhyde ou cétone) [41].

Substrat	catalyseur	T.O.F. (h ⁻¹)
	Pt/C	17,4
	nPt@hC	29,9
	Pt/C	2,8
	nPt@hC	7,1
	Pt/C	5,2
	nPt@hC	6,1
	Pt/C	1,2
	nPt@hC	2,9

Les tests d'oxydation montrent que la structure creuse du catalyseur nPt@hC augmente l'activité catalytique pour tous les substrats, avec une augmentation plus nette pour les alcools aromatiques. Les auteurs attribuent cette hausse d'activité à la morphologie différente du site catalytique où la diffusion optimale des substrats est favorisée avec une porosité plus élevée.

I.3.2 Catalyseurs à base de ruthénium

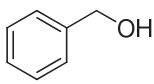
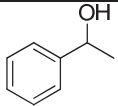
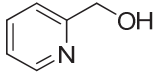
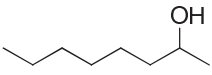
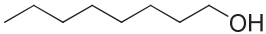
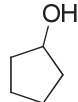
Les catalyseurs à base de ruthénium ont également été étudiés en oxydation sélective d'alcools. Si des perruthénates de tetrapropylammonium (TPAP) supportés sur SiO₂ ou polymère ont été développés [43] [44], les études se sont plutôt orientées vers des catalyseurs hétérogènes supportés tels que Ru/C, Ru(OH)_x/ Al₂O₃ ou TiO₂ ou Ru – hydroxyapatite.

Sous forme métallique, différents catalyseurs métalliques commerciaux supportés sur charbon ou alumine ont été employés pour l'oxydation d'une série d'alcools dans le toluène à 60-70°C sous 3 bar d'air [45]. Les catalyseurs Ru/C sont moins actifs que les catalyseurs Pt/C pour l'oxydation d'alcools aliphatiques, les activités sont comparables pour des alcools aromatiques. Par contre les catalyseurs au ruthénium oxydent sélectivement les alcools primaires en aldéhydes correspondants, avec très peu d'acides, comme par exemple le 1-pentanol ou l'alcool 2- ou 4-hydroxy benzylique. Un catalyseur commercial 10% Ru/C a été testé avec succès pour l'oxydation d'alcools benzyliques primaires ou secondaires dans le toluène à 70°C [46]. Des catalyseurs où le ruthénium a été supporté sur nanotubes de carbone avec des tailles des particules de l'ordre de 2 nm se sont montrés très actifs, sélectifs et stables dans l'oxydation de l'alcool benzylique en

benzaldéhyde et d'autres alcools primaires et secondaires dans une émulsion toluène/eau à 85°C sous 1 bar d'oxygène [47].

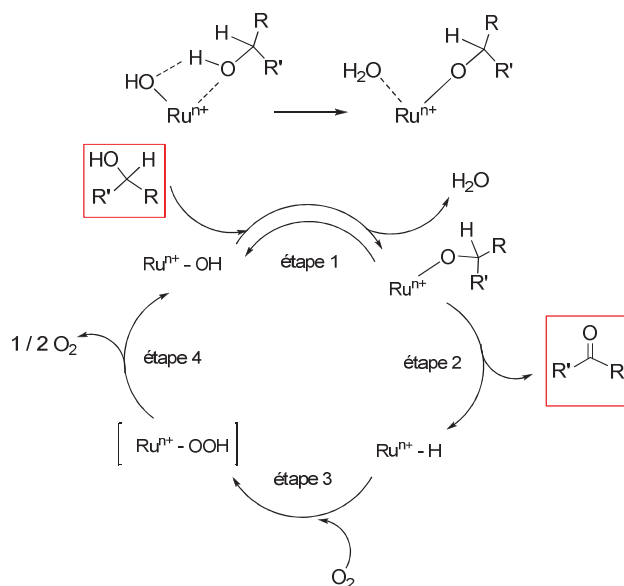
D'autres catalyseurs où le ruthénium est sous forme d'oxyde hydraté peuvent présenter des activités élevées. Par exemple un catalyseur $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par agitation d'alumine dans une solution aqueuse de RuCl_3 , basification avec de la soude jusqu'à pH 13,2 et maturation pendant 24 heures, a été largement étudié [48-52]. Ce type de catalyseur a montré une activité supérieure à la forme métallique : les tests effectués à 83°C sous 1 bar d'oxygène moléculaire en milieu organique (trifluorobenzène) montrent des sélectivités élevées en aldéhydes sans formation d'acide ou en cétones. Le système est efficace aussi dans la conversion d'un alcool hétéroaromatique comme le 2-pyridine-méthanol où l'atome d'azote n'interfère pas dans l'oxydation. Les alcools aliphatiques montrent une faible réactivité. En particulier le 1-octanal n'est obtenu qu'en présence d'hydroquinone comme piègeur de radicaux [52]. Les résultats sont montrés dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Oxydation aérobie en présence de $\text{Ru}(\text{OH})_x$ supporté sur Al_2O_3 . Conditions : Ru (2,5% mol), trifluorobenzène (1,5 mL), 83°C, 1 bar (O_2).

Alcools primaires	Temps (h)	Conv. (%)	Alcools secondaires	Temps (h)	Conv. (%)
	1	100		1	100
	2	93		8	91
	5	90 *		8	92

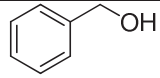
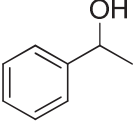
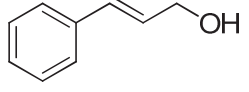
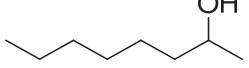
* Ru (5% mol), 1 eq. Hydroquinone. Sélectivité = aldéhyde ou cétone (> 98%)

Le mécanisme proposé pour la réaction [52] repose sur plusieurs faits expérimentaux comme le fait qu'elle n'est pas radicalaire, que l'oxydation des alcools primaires est plus rapide que celle des alcools secondaires et que l'influence des substituants suggère la formation d'un état transitoire carbocationique pour l'élimination de l'hydrure en β et la formation d'une espèce mono hydrure métallique après l'élimination du produit carbonylé. Les auteurs donnent un rôle précis à la structure du site actif : les hydroxydes adsorbés en surface et le métal dans sa forme oxydée contribuent à activer l'alcool selon une interaction acide-base de Lewis (activation concertée – Schéma I.8). En plus, dans l'étape oxydante de régénération du site actif par l'oxygène moléculaire, ils proposent la formation de peroxyde d'hydrogène qui, à cause des conditions réactionnelles, se décompose facilement en O_2 et H_2O et n'est donc pas détectable.

Schéma I.8 : Mécanisme proposé pour le $\text{Ru}(\text{OH})_x$ et détail de l'activation concertée [52]

Le ruthénium sous cette forme a été préparé également sur des supports comme TiO_2 [53] ou $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ synthétisé par co-précipitation ($\text{Ca}/\text{Zr} = 0,125$) [54]. Dans cette dernière préparation, l'introduction de CaO augmente la basicité du support et permet d'obtenir une meilleure activité comme résumé dans le Tableau I.5 qui compare différents catalyseurs $\text{Ru}(\text{OH})_x$ supportés.

Tableau I.5 : Comparaison de l'activité du $\text{Ru}(\text{OH})_x$ pour 3 différents supports. Conditions : a) Al_2O_3 : Ru (2,5% mol), 83°C , trifluorobenzène; b) TiO_2 : Ru (1 mol%), 80°C , toluène; c) $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$: Ru (0,06-0,2% mol), 90°C , o-xylène.

Substrat	T.O.F. (h^{-1}) Ru		
	Al_2O_3 [52]	TiO_2 [53]	$\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ [54]
	40	100	224
	40	50	80
	26	14	42
	4	/	20

Les hydroxyapatites ($\text{HAP} - \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ont une structure hexagonale construite à partir de colonnes d'ions calcium et d'atomes d'oxygène localisés parallèlement à l'axe hexagonal (Figure I.7).

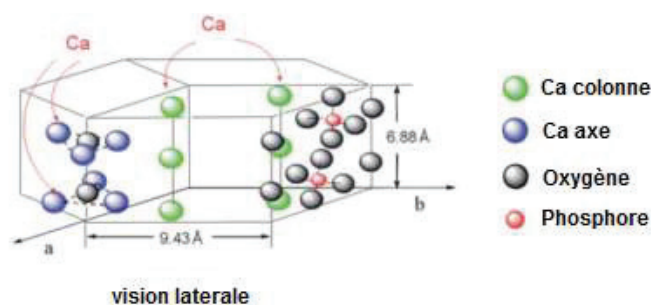


Figure I.7 : Structure d'une hydroxyapatite (HAP) [55]

Dans les HAP, les ions Ca^{2+} dans le réseau peuvent facilement être substitués par des ions métalliques. Cette propriété a été utilisée par Yamaguchi [56] pour préparer des catalyseurs RuHAP à 17% en poids de ruthénium par simple immersion de HAP dans des solutions aqueuses de RuCl_3 à l'ambiante. A partir des caractérisations physicochimiques de ce catalyseur, montrant la présence de chlore dans un rapport atomique $\text{Ru} : \text{Cl} = 1 : 1$, il a été proposé la structure suivante où les espèces actives de ruthénium sont sous la forme de cations monomères métalliques avec le métal entouré d'un atome de chlore et de quatre atomes d'oxygène (provenant de deux tétraèdres de PO_4^{3-}) (Figure I.8).

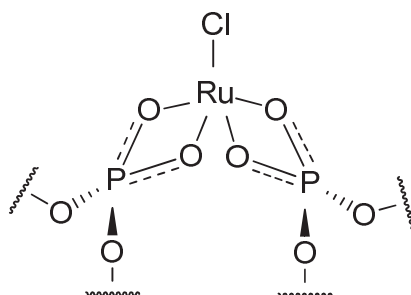


Figure I.8 : Proposition de structure du site actif de RuHAP [56].

L'oxydation de divers alcools primaires et secondaires (benzyliques, allyliques, 1-octanol, 2-pyridine ou 2-thiophène-méthanol) en composés carbonyles correspondants à 60-80°C et sous atmosphère d'oxygène, dans le toluène, a conduit à des conversions importantes avec des très bonnes sélectivités en carbonyle (en particulier 94% d'octanal à condition de travailler à 60°C). Le catalyseur est recyclable et aucune lixiviation du ruthénium n'est détectée. Par contre la méthode utilisée incorpore 17% en poids de Ru, ce qui conduit à des TOF très faibles (2 h^{-1}). L'oxydation serait initiée par un échange de ligand entre un chlore et l'alcool pour donner un Ru – alcoolate, qui subit une élimination d'H en β pour produire le composé carbonylé et un hydrure de ruthénium, ce dernier réagissant avec O_2 .

La teneur en Ru a été baissée (3,5 – 4% Ru) et l'accessibilité des espèces Ru isolées a été améliorée en ajoutant des métaux promoteurs (0,5% Co^{2+} ou 10% Pb^{2+}). Leur rôle est d'occuper la majorité des sites Ca^{2+} situés à l'intérieur des canaux étroits de la structure apatite [57] [58]. Ces catalyseurs promus sont plus actifs dans l'oxydation de différents alcools primaires ou

secondaires, activés ou non, avec des TOF de 78h^{-1} au lieu de 2h^{-1} pour l'alcool benzylique (Tableau I.6).

Tableau I.6 : Effet promoteur du Co pour RuHAP. Conditions : [56] = 2 mmol alcool, Ru (17% mol), 80°C (60°C 1-octanol), 5 mL toluène, 1 atm (O_2) ; [57] = 1 mmol alcool, Ru (1,7% mol), Co / Ru = 0,26 (mol) , 90°C , 5 mL toluène, 1 bar (O_2) ; 1-octanol = Ru (3.4% mol).

Substrat	T.O.F. (h^{-1})	
	RuHAP [56]	RuCoHAP [57]
Alcool benzylique	2	78
Alcool cinnamique	6	12
2-pyridine-méthanol	0,6	3,5
2-thiophène-méthanol	3	39
1-octanol	0,4	20

Des caractérisations EXAFS [58] indiquent que la première sphère du ruthénium contient deux ligands hydroxy et quatre atomes d'oxygène liés à 2 atomes de phosphore comme montré en Figure I.9.

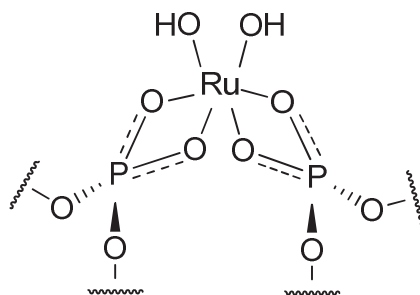


Figure I.9 : Structure proposé pour le RuCoHAP [58].

Le mécanisme proposé est alors le suivant :

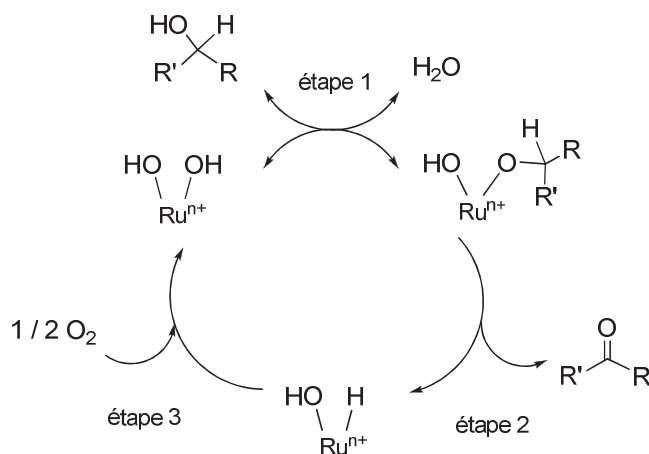


Schéma I.9 – Mécanisme proposé pour RuCoHAP [58].

Des études spectroscopiques DRIFT (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform) d'adsorption de CO [59] et d'ATR IR *in situ* [60] ont ensuite mis en évidence la présence, en plus des espèces monomères Ru^{3+} , de particules d'oxyde de ruthénium hydraté ($\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Ces études montrent que ce serait ces nanoparticules (1-2 nm) à la surface de l'HAP qui sont les vrais sites actifs, comme dans les études précédentes sur $\text{Ru}(\text{OH})_x$ supporté sur Al_2O_3 ou TiO_2 [52].

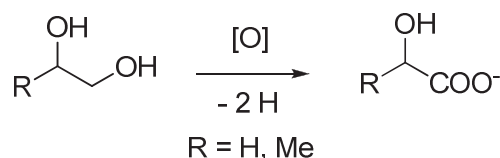
Des préparations de catalyseurs au ruthénium dans des hydroxyapatites contenant du F, Cl ou Br en substitution des OH, multiplient les activités par un facteur 3 [61]. Ces meilleures performances sont attribuées à la présence d'un plus grand nombre de nanoparticules d'oxyde de Ru^{3+} hydraté en surface et à un environnement différent de ces espèces dû à la présence des composés halogénés.

I.3.3 Catalyseurs à base d'or

L'emploi de l'or pour l'oxydation aérobie d'alcools en phase liquide est plus récent [62]. Les catalyseurs supportés sont actifs et très sélectifs pour l'oxydation de diols ou de triols en acides monocarboxyliques, en milieu aqueux et en présence d'un équivalent de base par rapport à l'alcool. Des sélectivités de 80 à 100% ont été obtenues dans l'oxydation de 1,2 diols en acides α -hydroxycarboxyliques [63], d'aminoalcools en acides aminés [64], et de glycérol en acide glycérique [65-67].

Ainsi, Prati et coll. [63] ont étudié l'oxydation de diols en présence de catalyseurs à l'or supportés sur charbon ou alumine. En particulier, un catalyseur 1% Au/C dans l'oxydation du 1,2-propanediol à 70°C, 3 bar d'oxygène et en milieu basique a donné des conversions comparables à celles des catalyseurs au platine ou au palladium (73-80%) mais la sélectivité en lactate est totale (Tableau I.7). Dans ce cas, l'oxydation du groupement alcoolique secondaire et la formation d'acide pyruvique sont défavorisées.

Tableau I.7 : Oxydation aérobie de 1,2-propanediol (R = Me) en milieu aqueux. Conditions : 3 bar (O_2), S/M = 1000, t = 1 h, 1 eq. NaOH par rapport au 1,2-propanediol.



catalyseur	T(°C)	Conversion (%)	Sel. Lactate (%)
1% Au/C	90	78	100
5% Pt/C	70	73	89
5% Pd/C	70	80	90

Dans cet exemple, l'or est présent sous forme de nanoparticules inférieures à 10 nm, formées par la méthode de dépôt/précipitation à partir de HAuCl_4 et Na_2CO_3 et réduction avec le formaldéhyde. Le catalyseur Au/C a montré une activité plus élevée que les catalyseurs commerciaux Pd/C et Pt/C dans une série de tests de 4 recyclages dans l'oxydation de l'éthylèneglycol en glycolate (Tableau I.7, R = H) à 50-70°C toujours en milieu basique et avec le même rapport substrat sur métal.

Parmi les différents catalyseurs à l'or supportés, un catalyseur Au/ TiO_2 préparé par la méthode colloïdale a été capable d'oxyder sélectivement des aminoalcools (éthanolamine, 2-méthylaminéthanol et 2-diméthylaminoéthanol) en aminoacides correspondants, entre 40 et 70°C, sous 3 bar d'oxygène et toujours en milieu basique [64]. L'or subit un empoisonnement par l'azote qui dépend des substituants sur l'azote.

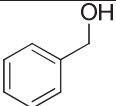
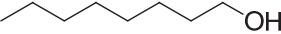
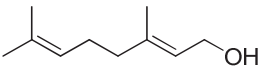
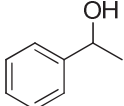
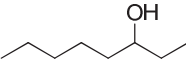
Dans l'oxydation du D-glucose en acide D-gluconique [68], un catalyseur 1% Au / C a montré une activité supérieure à d'autres catalyseurs commerciaux mono, bi ou tri métalliques (5% Pt/C, 5% Pd-5% Bi/C, 1% Pt – 4% Pd – 5% Bi/C) dans l'oxydation d'une solution aqueuse de glucose à 4%, à 50°C et dans une gamme de pH contrôlé de 7 à 9,5 : l'or donne une conversion totale en acide D-gluconique même à pH 7 ou non contrôlé. Le catalyseur est aussi plus stable. L'or est cette fois-ci déposé sur le charbon sous forme de nanoparticules inférieures à 10 nm préparées par méthode sol, à partir d'une solution de HAuCl_4 , de polyvinylalcool comme agent stabilisant et NaBH_4 comme agent réducteur.

Les premières études sur l'oxydation de groupements alcooliques ont montré une activité des catalyseurs à l'or supporté essentiellement en milieu basique pour donner l'acide dans le cas d'alcools primaires [16, 69, 70]. Dans une série de tests effectués à 60°C et 1,5 bar d'oxygène sur l'alcool cinnamique, l'alcool benzylique et le 1-octanol dans différents solvants (H_2O , toluène) et en milieu neutre, un catalyseur Au/C s'est révélé inactif au contraire de Pt/C et Pd/C [71]. Puis, les groupes de Corma [72-74] et de Baiker [75] ont montré qu'en présence d'un support opportun, l'or ne nécessite pas de base pour être actif. En effet, l'oxydation d'alcools primaires et secondaires, benzyliques et allyliques en présence de catalyseurs à l'or supportés sur des nanoparticules d'oxyde de cerium (0,45% Au/np CeO_2) avec une surface spécifique élevée ($180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ont montré des conversions élevées. Dans ce cas, l'oxydation conduit sélectivement à la formation d'aldéhydes et de cétones en absence de base pour des tests à 90°C dans le toluène et à pression d'air atmosphérique. Ce catalyseur se présente sous forme de nanoparticules d'or (3-5 nm) sur des nanoparticules de CeO_2 de 5 nm [74].

L'analyse XPS du catalyseur Au/np CeO_2 montre que l'or est présent sous trois états d'oxydation (Au^{3+} , Au^+ , Au métallique). Les interactions fortes métal – support stabilisent les espèces Au^+ et Ce^{3+} qui jouent certainement un rôle important dans le mécanisme. Un alcoolate est formé avec un site acide de Lewis, puis un hydrure est éliminé pour former le carbonyle, pendant que le catalyseur est régénéré par oxydation de Au-H et Ce-H.

Une série de catalyseurs à l'or supporté sur des oxydes mixtes de Mg, Al et Cu préparés par « flame spray pyrolysis » a été étudiée dans l'oxydation du 1-phényléthanol à 90°C sous débit contrôlé d'oxygène et en milieu organique (mésitylène) [75]. En modifiant la composition du support avec un rapport Mg/Cu de 5/1 à 1/5, l'activité catalytique est multipliée par un facteur 5. Un catalyseur 0,6% Au/Cu₅Mg₁Al₂O_x a été utilisé dans l'oxydation de différents alcools primaires et secondaires (Tableau I.8).

Tableau I.8 : Oxydation aérobie d'alcools en présence d'un catalyseur 0,6% Au / Cu₅Mg₁Al₂O_x. Conditions : 90°C, 50 mL/min O₂, 50 mg catalyseur, 2 mL mésitylène [75].

Substrat	S / M	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
				Aldéhyde ou cétone	TOF (h ⁻¹)
	397	3	99	99	130
	95	3	34	98	11
	113	2	93	99	53
	1306	1	99	99	1294
	257	3	99	99	85

Les résultats montrent que le catalyseur est actif pour une large gamme de substrats. Dans le cas des alcools primaires, il n'est pas observé de formation d'acides. Le 1-octanol est encore l'alcool le moins réactif, mais l'oxydation est sélective en octanal.

Un catalyseur 1% Au supporté sur un oxyde mixte de Ga et Al est actif dans l'oxydation d'alcools primaires et secondaires en milieu organique (toluène) et à 80°C [76]. Les auteurs ont montré que sur un oxyde mixte Ga-Al, l'or est capable de déshydrogéner indépendamment l'alcool, contrairement à d'autres supports comme TiO₂ ou Fe₂O₃.

L'oxydation d'alcools sur palladium ou platine implique la β-H élimination d'un alcool dissocié sur la surface métallique, suivie d'une réaction de l'oxygène avec les espèces hydrures-métal (Figure I.1). L'oxydation d'alcools sur des surfaces d'or implique surtout des espèces super-oxo via l'activation de l'oxygène sur la surface de l'or [77, 78].

Finalement, une autre stratégie efficace pour augmenter l'activité catalytique de l'or a été de l'associer avec le platine ou le palladium pour préparer des catalyseurs bimétalliques. Le groupe de Prati [71] a obtenu un effet positif de l'or par promotion d'un catalyseur Au/C par Pd ou Pt préparé par la méthode sol. Les analyses DRX et TEM montrent la formation de particules

homogènes de taille centrée à 3,4 nm ou 3,2 nm constituées d'un alliage des deux métaux (0,7% Au - 0,3% Pd, 0,6% Au - 0,4% Pt). Le catalyseur Au-Pd est le plus actif dans une série de tests avec l'alcool cinnamique, l'alcool benzylique et le 1-octanol à 60°C, 1,5 bar d'oxygène dans l'eau ou le toluène.

Hutchings [79] a préparé un catalyseur Au-Pd sur TiO₂ par la méthode d'imprégnation à sec avec PdCl₂ et HAuCl₄ comme précurseurs métalliques et calcination successive effectuée sous air à 400°C. Les analyses XPS montrent qu'il y a ségrégation du palladium à la surface et que les particules bimétalliques sont formées d'un cœur riche en or entouré d'une couche riche en palladium. L'or agit comme un promoteur électronique pour le palladium. Les tests effectués sur différents alcools principalement en absence de solvant ont montré des valeurs d'activité surprenantes. En particulier dans l'oxydation d'alcool benzylique à 100°C et sous 2 bar d'oxygène, un catalyseur 2,5% Au - 2,5% Pd/TiO₂ a montré une activité de trois ordres de grandeur plus élevée qu'un catalyseur 2,5% Au/TiO₂ avec la même sélectivité en aldéhyde.

Des particules bimétalliques Au-Pt et Au-Pd ont été préparées par co-addition d'une solution de précurseurs métalliques relatifs (AuClPPPh₃, Na₂PtCl₆ ou Pd(OAc)₂) et d'éther à une solution d'un copolymère, de charbon et de NaBH₄ dans le diglyme [80]. Ceci permet d'obtenir des particules encapsulées dans un copolymère et stabilisées par du charbon actif (catalyseurs PI CB). Les analyses de microscopie STEM effectuées montrent la formation homogène de particules de 2 – 2,5 nm pour les deux cas, avec la formation de deux alliages métalliques où le platine est présent en rapport 1 : 1 avec l'or et le palladium en rapport 3,5 : 1. Les tests effectués à 25°C et à pression atmosphérique d'oxygène en milieu mixte aqueux / trifluorobenzène sur le 1-octanol mettent en évidence une synergie entre l'or et le platine qui permet d'obtenir une conversion totale avec une sélectivité de 92% en aldéhyde en milieu neutre, tandis que l'ajout de base (3 éq. de K₂CO₃) déplace l'équilibre vers la formation d'acide carboxylique à 94% de sélectivité, toujours à conversion totale (Tableau I.9). Les catalyseurs Au-Pd ont montré une activité sensiblement inférieure. Une augmentation de température permet seulement une faible amélioration de l'activité au détriment de la sélectivité. En revanche les catalyseurs monométalliques à l'or correspondants sont inactifs dans la réaction.

Tableau I.9 : Oxydation aérobie de 1-octanol en présence de catalyseurs bimétalliques PI CB.

Conditions : alcool 0,125 M, 25°C, 1 bar (O₂), 24 h, trifluorobenzène 1 : 1 H₂O.

catalyseur	base	S/M	Conversion (%)	Sél.(%) aldéhyde	Sél.(%) acide
Au-Pt	non	50	100	94	6
	3 eq. K ₂ CO ₃	100	100	2	98
	non	100	10	30	10
Au-Pd	3 eq. K ₂ CO ₃	100	21	9	80
	3 eq. K ₂ CO ₃	100	47*	64*	34*

* T = 60°C

Dans un travail précédent sur l'oxydation du 1-phényléthanol en présence d'un catalyseur Au-Pt préparé de façon similaire sous 1 bar d'oxygène et à température ambiante, les auteurs ont montré que la réaction est favorisée par la présence d'eau dans le milieu avec absence d'activité en milieu organique anhydre [81].

I.3.4 Influence de la nature du substrat

Nous avons déjà pu nous rendre compte dans la partie précédente que pour un même catalyseur et des conditions opératoires identiques, les substrats alcooliques peuvent se comporter différemment. Mise à part la différence d'activité entre les alcools primaires et secondaires, la réactivité du groupement alcoolique dépend de la nature des substituants présents en α de l'hydroxyle. Nous avons vu que le mécanisme d'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques sur Pd ou Pt passe par la formation intermédiaire du gem-diol qui va réagir (Figure I.1, paragraphe I.3.1.1). Une première distinction de réactivité peut être faite entre aldéhydes et alcools : les résultats obtenus sur l'oxydation du glucose en acide gluconique ont déjà mis en évidence que l'oxydation du groupement aldéhyde est favorisée par rapport à celle des alcools primaires et secondaires. De même, dans une série de tests effectués sur l'oxydation parallèle d'une solution de n-butanal et de propanol en rapport équimolaire dans l'eau à des températures entre 50 et 90°C en présence de différents catalyseurs (Au/C, Pt/C, Pd-Bi ou Pt-Pd-Bi/C), la sélectivité vers l'obtention du butyrate a été toujours plus élevée, indépendamment du pH utilisé [68]. Dans l'oxydation du glyoxal 0.1 M en acide glyoxylique à pH contrôlé, 38°C et en présence d'un catalyseur 4% Pt/C, Gallezot et coll. avaient attribué les résultats de conversion élevée aux propriétés réductrices du substrat qui contribuent à maintenir le site catalytique sous forme réduite [82]. L'oxydation des aldéhydes est aussi conditionnée par l'hydratation du carbonyle : dans l'oxydation de l'alcool cinnamique en cinnamaldéhyde en milieu aqueux basique à 40°C en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Bi/Al₂O₃, la sélectivité en aldéhyde a été supérieure à 90% (pour une conversion > 85%) en raison de l'hydratation négligeable du carbonyle conjugué à la double liaison carbone-carbone. Dans l'oxydation du dodécanol en dodécanal en présence du même catalyseur, à 85°C et toujours en milieu aqueux, la sélectivité en aldéhyde baisse régulièrement pour n'atteindre plus que 20% à 50% de conversion [83].

I.3.4.1 Alcools aliphatiques

Les alcools non activés primaires et secondaires ont généralement montré une activité sensiblement plus faible que les alcools primaires et secondaires activés (aromatiques ou allyliques). Les exemples suivants illustrent ce fait. En présence de nanoparticules de palladium (1%) stabilisées par des polymères microgel solubles, alors que la conversion de 1-phényléthanol

0,28 M dans l'eau à 100°C est totale en 6 h, le rendement en 2-octanone à partir de 2-octanol est seulement de 7% à 24 h [84]. De même, en présence de nanoparticules d'or (1% mol) incarcérées dans un polymère et stabilisées sur charbon actif (catalyseur PI CB), l'oxydation de plusieurs alcools aromatiques et allyliques secondaires à 30°C, sous 1 bar d'oxygène, en présence de base (K_2CO_3) dans un milieu mixte organique (trifluorobenzène)/aqueux a donné un rendement total en cétones correspondantes en 3-48 h, alors que des alcools aliphatiques linéaires (2-octanol) ou cycliques (2-cyclopentanol), ont donné en 48 h des conversions inférieures à 60% [85]. Un catalyseur $Ru/MnO_x/CeO_2$ présente une activité élevée à température ambiante et sous pression atmosphérique d'oxygène pour l'oxydation de différents alcools dans le trifluorobenzène. Le 2-octanol a été converti en 2-octanone avec un rendement de 83% en 24 h. Toutefois les temps de réaction nécessaires pour d'autres alcools, aromatiques et allyliques, sont nettement plus faibles et les rendements sont supérieurs [86]. En présence de palladium (1% mol) sous forme de nanoparticules supportées sur une résine de polystyrène-polyéthylène glycol (PS-PEG), Uozomi et coll. [39, 87] ont effectué des tests d'oxydation sur des alcools secondaires dans l'eau à reflux et sous pression atmosphérique d'oxygène. Les rendements en cétones obtenus pour les alcools α -arylés (1-phényléthanol, diphényléthanol ou 1-hydroxyindane) ont été tous supérieurs à 90%, alors que les alcools alicycliques et aliphatiques ne réagissent pas [87]. Par contre, en utilisant le platine comme métal, les 2-, 3- et 4-octanol ont été convertis efficacement en cétones avec des rendements entre 81 et 93% [39]. Toujours le platine, mais sous forme de nanoparticules obtenues par réduction avec du glycol et stabilisation par le polyvinylalcool (PVA) a permis de convertir efficacement différents alcools primaires et secondaires, activés ou non. En particulier, le 2-octanol a été converti à 80°C dans l'eau et sous 1 bar de pression d'oxygène avec un rendement de 94% en 2-octanone après 24 h [88]. Finalement, en présence de palladium, soit supporté sur charbon, soit sous forme de nanoparticules encapsulées dans un charbon creux mésoporeux, l'oxydation du 1-octanol est inefficace dans un milieu aqueux basique de K_2CO_3 à 80°C, contrairement à une excellente activité catalytique observée pour l'oxydation de différents alcools primaires benzyliques et allyliques [89].

1.3.4.2 Alcools hétéroaromatiques primaires

Un autre facteur qui joue sur la réactivité des alcools en oxydation est la présence d'hétéroatomes : les substrats contenant des éléments comme le soufre ou l'azote peuvent interagir fortement avec le site métallique et ralentir ou bloquer la réaction. Les alcools hétéroaromatiques constituent une catégorie d'alcools très intéressante, puisque les composés carbonylés correspondants sont des synthons importants pour l'industrie. En particulier, les aldéhydes et acides contenant le groupement pyridyle comme par exemple le 2- ou le 4-pyridinecarboxaldéhyde ou l'acide picolinique (*ortho* substitué) sont des objectifs synthétiques intéressants pour la synthèse de médicaments [90] (Figure I.10).

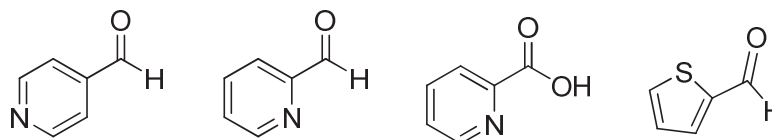


Figure I.10 : Dérivés hétéroaromatiques carbonyles d'intérêt industriel.

Un autre composé intéressant est le 2-thiophène carboxaldéhyde, utilisé pour la synthèse de médicaments ou de produits phytosanitaires pour l'agriculture [91]. L'oxydation de ces composés a été étudiée avec différents résultats.

Dans l'oxydation du 2-thiophène-méthanol en aldéhyde à 60°C sous 3 bar d'oxygène dans le toluène, un rendement plus élevé en présence d'un catalyseur Ru/C en comparaison avec un catalyseur Pt/C semble indiquer une interaction plus faible du ruthénium métallique avec l'atome de soufre [45]. Un catalyseur PdHAP (0,2% Pd), obtenu par imprégnation d'une hydroxyapatite (rapport Ca/P=1,67) avec une solution de PdCl₂ dans l'acétone, a permis d'oxyder quantitativement 1 mmol de 2-thiophène-méthanol dans 5 mL de toluène à 90°C (rapport S/M = 167) sous atmosphère d'oxygène en 24 h, tandis que dans les mêmes conditions pour l'alcool benzylique ou des alcools benzyliques substitués les temps nécessaires ont été de 1 à 3 h, avec un rapport S/M plus élevé (500) pour un rendement total [92].

Avec un catalyseur RuHAP (17% Ru), le groupe de Yamaguchi a oxydé 2 mmol de 2-pyridine-méthanol dans 5 mL de toluène à 80°C (S/M = 6) en 2-pyridinecarboxaldéhyde avec un rendement total en 10 h [56]. Dans les mêmes conditions, d'autres alcools aromatiques ou allyliques primaires ont été totalement convertis en aldéhydes en 1 – 3 h ; le 2-thiophène-méthanol a été converti en 2-thiophénecarboxaldéhyde en 2 h avec rendement supérieur à 90%. En présence d'une hydroxyapatite au ruthénium promue au cobalt (RuCoHAP), l'oxydation de différents alcools à 90°C, S/M = 60 et dans le toluène a donné des rendements totaux en aldéhydes, en 1 h pour des alcools benzyliques ; le 2-thiophène-méthanol a été totalement converti en 1 h 30, tandis que le 2-pyridine-méthanol nécessite 8 h de réaction [57].

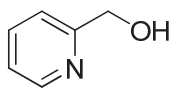
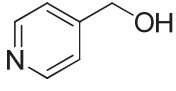
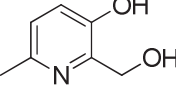
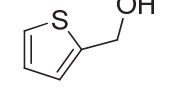
L'activité du ruthénium sous forme hydroxyde ne subit pas d'empoisonnement de la part des hétéroatomes, avec des conversions et des sélectivités en aldéhydes supérieures à 90% pour l'oxydation du 2-pyridine-méthanol et du 2-thiophène-méthanol à 83°C, en solvant trifluorobenzène et sous 1 bar d'oxygène avec des rapports S/M de 20 à 40. Le même catalyseur est capable de convertir différentes amines primaires et secondaires en imines et nitriles correspondants, à 100°C et toujours dans le même milieu organique, avec un mécanisme proposé équivalent à celui de la déshydrogenation des alcools [52].

Finalement, pour ce qui concerne les catalyseurs à l'or, l'activité d'un catalyseur Au/npCeO₂, à 90°C dans le toluène, sous pression atmosphérique d'air et avec des rapports S/M de 31 jusqu'à 62, est faible (TOF= 4 – 9 h⁻¹) pour l'oxydation du 2-thiophène-méthanol et du 2-pyridine-méthanol. L'alcool benzylique et le 1-phényléthanol ont donné dans les mêmes conditions des rendements

en aldéhyde ou cétone proche de 100%, avec des valeurs de TOF 25 fois plus élevés [74]. Une faible activité catalytique a été reportée aussi pour la conversion du 2-pyridine-méthanol en aldéhyde, en présence d'un catalyseur à l'or supporté sur un oxyde mixte d'aluminium et de gallium, à 80°C et dans le toluène [76].

Dans notre laboratoire, l'oxydation de différents alcools primaires aromatiques et hétéroaromatiques a été étudiée en présence de catalyseurs au platine supportés sur carbone synthétique à 100°C et 20 bar d'air (S/M = 30) [7]. Les résultats sont résumés dans le Tableau I.10.

Tableau I.10 : Oxydation aérobie d'alcools primaires hétéroaromatiques. Conditions : [alcool] = 0.05 M, 100 mL solvant, 1 g catalyseur 3% Pt/C, 20 bar (air), t = 16 h (21 h entrée 7).

Entrée	Substrat	Solvant	Conv.(%)	Sel. (%) aldéhyde	Sel. (%) acide
1		Dioxane (THF)	Traces (20)	100	0
2		Eau	100	0	100
3		Dioxane (THF)	30 (46)	100	0
4		Eau	100	0	100
5		Dioxane	100	100	0
6		Eau	100	0	100
7		Dioxane	100	100	0
8		Dioxane 50 / 50 eau	100	0	100

Le 2- et le 4-pyridine-méthanol ont été sélectivement convertis en leurs aldéhydes correspondants avec des conversions faibles, légèrement améliorées en utilisant le THF à la place du dioxane (entrées 1 et 3). La présence de substituants sur le noyau pyridinique a favorisé l'obtention de l'aldéhyde en milieu dioxane (entrée 5), de la même façon que pour le 2-thiophène-méthanol (entrée 7). La formation des acides a été effectuée quantitativement en utilisant un milieu aqueux (entrées 2-4-6-8). Pour comparaison, l'oxydation de l'alcool 2-méthylbenzylique a donné en milieu dioxane un rendement total en aldéhyde en 6 h tandis que dans un mélange de dioxane et eau basifiée avec un rapport 1/1 le rendement a été total en acide en à peu près 16 h, toujours à 100°C et 20 bar de pression d'air [6, 7].

I.3.4.3 Alcools hétéroaromatiques secondaires

Enfin, les alcools hétéroaromatiques secondaires sont une autre catégorie de substrats intéressants puisque les cétones correspondantes peuvent entrer dans la synthèse de molécules biologiquement actives comme les alcaloïdes. Le groupe de Ajjou [93] a effectué des tests sur l'oxydation de différents alcools, dérivés de la pyridine, du thiophène, du furane et d'autres structures aromatiques azotées. La réaction est effectuée en milieu aqueux avec le tert-butyl hydroperoxyde (TBHP) comme oxydant et est catalysée par du CuCl_2 complexé par une biquinoline dicarboxylique (BQC) à 40°C.

Dans une série de tests effectués sur l'oxydation d'alcools en milieu mixte aqueux/organique (trifluorobenzène) à température ambiante et sous 1 bar d'oxygène, un catalyseur bimétallique PI CB Au-Pt (rapport des métaux 1/1) a montré une faible activité dans l'oxydation du α -méthyl-2-pyridine-méthanol avec un rendement de 80% en 2-acétyl-pyridine après 48 h de réaction. Le 1-phényléthanol est totalement converti en acétophénone en 5 h dans les mêmes conditions [81]. Un catalyseur 8,4% Au PI CB dans les mêmes conditions mais en présence de 3 équivalents de K_2CO_3 a été également peu efficace dans la conversion de ce substrat.

I.3.5 Influence du solvant

En ce qui concerne le milieu réactionnel, les exemples précédents montrent que les tests sont effectués en milieu organique (toluène, trifluorobenzène, dioxane) ou en milieu aqueux. Les solvants choisis doivent assurer la stabilité à l'oxydation, présenter une faible inflammabilité et une faible tension de vapeur. Le trifluorobenzène et le toluène sont deux solvants immiscibles dans l'eau très utilisés pour les tests de laboratoire en raison de leur faible toxicité ; le dioxane est un solvant résistant à l'oxydation, miscible avec l'eau en toutes les proportions et très utilisé aussi à grande échelle pour les procédés industriels. La plupart des tests présentés dans la bibliographie sont mis en œuvre dans des réacteurs de petit volume (quelques mL) pour éviter de manipuler des quantités importantes de solvant pouvant poser des problèmes de stabilité (comme par exemple le toluène et la formation potentielle de peroxyde).

Comme on a vu pour les carbohydrates, l'eau est un bon solvant pour l'oxydation à cause de sa stabilité et des avantages qu'il offre en termes de sécurité et de coûts. Mais son emploi est limité par la solubilité des substrats considérés et par l'influence de l'eau sur la sélectivité de la réaction.

L'utilisation de dioxyde de carbone supercritique est une alternative intéressante : le scCO_2 offre une grande résistance à l'oxydation, une faible polarité, des risques contenus pour la toxicité et une force de solvatation modulable en fonction de la température et de la pression. Dans une série de tests effectués en présence d'un catalyseur trimétallique Pd-Pt-Bi/C en continu pour l'oxydation de différents alcools primaires et secondaires, activés ou non, à des températures de

80 à 140°C et sous des pressions totales de 95 à 120 bar, l'activité catalytique est élevée pour les alcools activés. Les alcools aliphatiques ont montré encore une fois une faible réactivité, avec le 1-octanol qui a été converti en un mélange d'octanal, d'acide octanoïque et d'octanoate d'octyle, avec des conversions inférieures à 20% [94]. Avec un catalyseur Pd/Al₂O₃, le 2-octanol a été oxydé en 2-octanone avec une sélectivité de 100% à 120°C et 95 bar de pression totale dans un réacteur continu. Toutefois, la conversion a été modérée à cause de la difficulté de dissiper la chaleur produite par la réaction exothermique [95]. Dans l'oxydation du géranol en citral en réacteur continu en présence d'un catalyseur Pd/SiO₂ à 80°C et 150 bar de pression totale, la sélectivité de la réaction a été optimisée jusqu'à 90%. Cependant, la formation d'eau sur la surface du catalyseur limite la conversion et constitue un inconvénient à cause de sa faible solubilité dans le milieu supercritique [96]. Dans l'oxydation d'alcool benzylique avec un catalyseur Au/TiO₂ effectuée dans un réacteur de 50 mL à 70°C, la sélectivité en benzaldéhyde dépend de la pression totale, avec une valeur optimale à 165 bar [97]. Les tests effectués sur d'autres alcools primaires et secondaires dans les mêmes conditions ont conduit à des valeurs élevées de rendement en aldéhyde ou en cétone, à l'exception du 1-butanol.

En milieu organique, l'influence de la nature du solvant sur les performances catalytiques a été étudiée récemment dans l'oxydation d'une solution de 2-octanol 0,25 M dans un réacteur de type batch (V = 300 mL) à 70°C et à pression atmosphérique d'oxygène en présence d'un catalyseur 5%Pt-1%Bi/C [98]. En effectuant la réaction dans l'heptane, la conversion atteint rapidement un plateau à 40% que les auteurs expliquent par un empoisonnement de la part de la cétone formée qui reste adsorbée sur la surface métallique. Les tests effectués avec d'autres solvants (DMSO, p-xylène, dioxane) n'apportent pas d'amélioration de l'activité, tandis qu'un mélange d'heptane et de dioxane (82 : 18) permet de doubler l'activité catalytique avec une conversion de 80% en 7 h, toujours avec une sélectivité totale en 2-octanone.

Sajiki et coll. [46] reportent l'oxydation du 1-phénylbutanol à 50°C avec un catalyseur 5% Ru/C (S/M = 20) sous oxygène à pression atmosphérique en présence de différents solvants organiques : dans le DMSO et le *tert*-butanol, la réaction en 24 h a donné des rendements en cétone inférieurs à 13%, tandis que dans le toluène la valeur a atteint 84%.

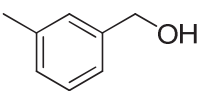
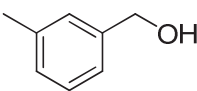
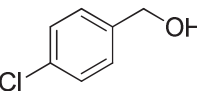
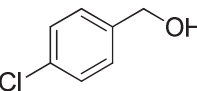
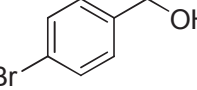
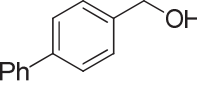
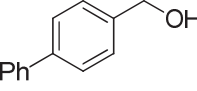
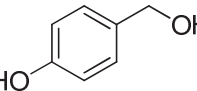
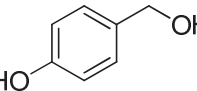
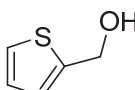
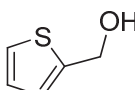
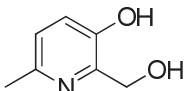
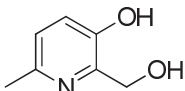
L'oxydation d'alcools insolubles dans l'eau a été effectuée en milieu aqueux par le groupe de Uozomi [39] en utilisant des catalyseurs au platine supportés sur des polymères insolubles amphiphiles. Grâce à la création d'un environnement réactionnel apolaire favorable à l'adsorption sur le site actif du substrat, on peut surmonter l'inconvénient de la faible solubilité. Toutefois dans ce milieu, sauf pour les alcools α,β -insaturés, la sélectivité pour l'oxydation des alcools primaires est totale vers les acides carboxyliques.

Dans notre laboratoire, l'activité de différents catalyseurs au platine supportés sur charbon a été étudiée pour des alcools primaires benzyliques en fonction de la présence d'eau dans le milieu [7] [6]. En milieu dioxane 100%, l'oxydation de l'alcool benzylique et d'autres alcools benzyliques substitués a donné des conversions et des sélectivités élevées vers l'aldéhyde correspondant

dans un temps allant de 3 à 16 h, à 100°C et sous 20 bar de pression d'air. En ajoutant une quantité variable d'eau (entre 10 et 50% en volume), éventuellement basifiée (pH 9), dans les mêmes conditions, la sélectivité de la réaction est déplacée vers l'acide correspondant avec des temps de réaction entre 4 et 16 h (Tableau I.11).

Tableau I.11 : Oxydation aérobie d'alcools primaires en fonction de la teneur d'eau dans le milieu.

Conditions : [alcool] = 0,05 M, 100 mL solvant, 100°C, catalyseur 3%Pt/C, S/M = 32, P(air) = 20 bar [7]

Entrée	Substrat	Solvant	Temps (h)	Conv.(%)	Sél. (%) aldéhyde	Sél. (%) acide
1		Dioxane	6	100	100	0
2		Dioxane 50 / 50 eau	16	100	0	100
3		Dioxane	3	100	92	8
4		Dioxane 50 / 50 eau	7	100	0	100
5		Dioxane	6	100	14	86
6		Dioxane	16	70	100	0
7		Dioxane 50 / 50 eau	16	100	0	100
8		Dioxane	<16	90	100	0
9		Dioxane 50 / 50 eau	16	100	100	0
10		Dioxane	21	100	100	0
11		Dioxane 50 / 50 eau	20	100	0	100
12		Dioxane	16	100	100	0
13		Dioxane 50 / 50 eau	16	100	0	100

Les résultats montrent que la présence d'eau dans le milieu permet généralement de contrôler facilement la sélectivité de la réaction vers les aldéhydes ou les acides, avec des exceptions liées au substrat (entrées 5 et 9).

Dans ce travail, les auteurs ont aussi analysé l'influence du traitement d'activation du carbone avant la préparation du catalyseur sur la réactivité. Les catalyseurs ont été préparés soit par

imprégnation en phase liquide avec H_2PtCl_6 et réduction au formaldéhyde, soit par échange ionique avec $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ dans l'ammoniaque et réduction par l'hydrogène moléculaire. Les supports ont été traités par différentes méthodes d'activation pour modifier les propriétés de surface et l'introduction des fonctions oxygénées nécessaires à l'échange ionique a été effectuée par différentes méthodes d'oxydation. La comparaison des résultats obtenus parmi tous les catalyseurs utilisés montre que la réaction est favorisée en présence des catalyseurs obtenus par imprégnation en phase liquide sur un support non oxydé : la différence est attribuée à la plus grande hydrophobicité de ces catalyseurs, qui n'adsorbent pas l'eau formée pendant la réaction à cause des interactions plus faibles qui se créent.

En présence de catalyseurs bimétalliques Au-Pt et Au-Pd de type PI CB et en milieu mixte organique / aqueux, Kobayashi et coll. [80] ont observé qu'en présence de MeOH en grand excès (50% en volume) l'oxydation peut être poussée vers la formation d'esters à travers un mécanisme similaire à celui décrit pour l'oxydation des aldéhydes en passant par un hémiacétal intermédiaire.

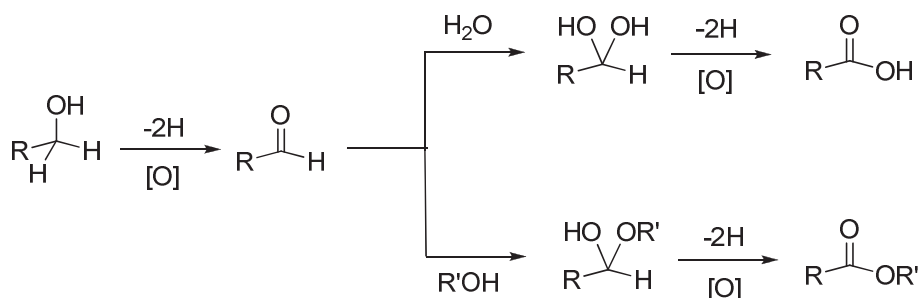


Schéma I.10 : Mécanisme de formation d'un ester à partir de l'oxydation d'un alcool primaire.

Mise à part l'influence du milieu aqueux sur la sélectivité, il a été observé que l'eau peut aussi avoir un effet promoteur sur l'activité catalytique. Dans l'oxydation d'alcool benzylique en aldéhyde dans le xylène avec un catalyseur Au/TiO₂ [99] ou dans le toluène avec un catalyseur au ruthénium supporté sur nanotubes de carbone [47], l'activité a été sensiblement augmentée avec l'ajout de teneurs variables d'eau (10 – 70%). Les auteurs ont attribué cette hausse à la formation de microgouttes d'émulsion qui favoriserait le transfert de masse des réactifs et des produits entre les différentes phases présentes dans le système. Un effet bénéfique sur l'activité avait été noté aussi par Dimitratos et coll. [71] dans l'oxydation de l'alcool cinnamique, de l'alcool benzylique et du 1-octanol en présence d'une série de catalyseurs mono ou bimétalliques à base de palladium, platine et or supportés sur charbon : pour une température, une pression et un rapport substrat sur métal donné, les réactions en milieu 100% aqueux ont donné des résultats de conversion plus élevés, avec des améliorations remarquables en particulier pour un catalyseur bimétallique Au-Pd obtenu par méthode colloïdale.

Dans une série de tests sur l'oxydation de 1-phényléthanol à température ambiante et à pression atmosphérique avec un catalyseur Au-Pt PI CB, l'importance de l'eau avait déjà été soulignée par le fait que, en milieu organique 100%, le catalyseur ne donne pas d'activité catalytique [81]. Dans

ce cas, les auteurs ont expliqué le phénomène sur la base d'une plus grande interaction acido-basique entre l'eau et les protons alcooliques qui favoriserait l'abstraction des protons, comme cela avait déjà été proposé précédemment par Griffin et coll. [45].

Conclusions de l'étude bibliographique

Les résultats présents dans la bibliographie nous montrent que l'oxydation aérobie d'alcools a été effectuée efficacement en conditions douces, avec plusieurs combinaisons possibles de métal noble, solvant, température et support.

Suite aux bons résultats obtenus sur les alcools primaires aromatiques et hétéroaromatiques dans notre laboratoire [6] [7], mon travail de thèse a concerné l'application de ce système catalytique à l'oxydation sélective de deux alcools aliphatiques (1- et 2-octanol), d'un alcool allylique (géraniol) et de six alcools α -hétéroaromatiques secondaires dérivés de la pyridine, en présence de catalyseurs principalement à base de platine. Quelques essais seront réalisés avec des catalyseurs au ruthénium.

Les alcools aliphatiques sont généralement réputés être peu réactifs en oxydation. De plus, les exemples dans la bibliographie ne comprennent pas une analyse cinétique de la réaction. Les chapitres II et III présentent notre étude sur l'oxydation du 1- et 2-octanol afin d'éclaircir et comprendre la nature de la faible réactivité qui caractérise cette famille d'alcools.

Le géraniol est un substrat de grand intérêt à cause de la valeur croissante de ses produits d'oxydation, le géraniol en particulier. La bibliographie sur le sujet n'est pas abondante et comme pour le cas des alcools aliphatiques, aucune étude sur la cinétique de la réaction a été effectuée. Le chapitre V présente les résultats obtenus avec l'aide de deux stagiaires (Jeromine Simon et Thierry Gerez).

Enfin, l'oxydation des alcools α -hétéroaromatiques secondaires possédant notamment un groupement pyridyle ne trouve pas beaucoup d'exemples dans la littérature. Nous avons effectué une étude cinétique sur ces substrats où nous avons comparé l'activité des catalyseurs monométalliques au platine avec l'activité des catalyseurs bimétalliques platine-bismuth dans les mêmes conditions.

Dans tous les cas, nous avons analysé l'influence du milieu et en particulier de l'eau sur la réaction avec une discussion sur les relations structure-activité pour les différents substrats.

II. Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Préparation des catalyseurs

II.1.1 Nature des supports

Les deux charbons utilisés comme support dans cette étude sont un charbon actif microporeux « Acticarbone L3S » de marque CECA [100] et un charbon synthétique mésoporeux provenant de MAST Technologies [101].

Le premier est obtenu à partir de charbon de bois de pin maritime activé à la vapeur et lavé à l'acide. Le charbon MAST sous forme de particules sphériques est préparé par carbonisation à 800°C d'une résine phénolique NOVOLAC réticulée avec de l'hexaméthylènetétramine dans du polyéthylèneglycol. Le solide est ensuite activé par une procédure de « burn-off » par un traitement sous dioxyde de carbone à haute température (850°C) pour augmenter la surface active et le volume des pores.

II.1.2 Préparation du support MAST

Le charbon MAST a été fourni sous forme brut de synthèse. Le support a été tamisé à l'aide de tamis métalliques de façon à séparer les particules de diamètre compris entre 40 et 100 µm. Le solide a été ensuite mis en suspension dans l'eau de façon à enlever les particules fines encore présentes. Pour cela, 30 g de charbon tamisé sont immergés dans 2 litres d'eau distillée et agités délicatement. Après 1 heure dans un bain à ultrasons, la suspension est laissée une nuit à décanter. Le surnageant (90% de l'eau) est versé et la procédure est répétée jusqu'à ce que le surnageant soit transparent. Le charbon est filtré et séché une nuit à l'étuve à 120°C. La quantité de solide récupérée est environ 90% de la masse initiale.

Le charbon CECA a été utilisé tel quel : les données techniques du fabricant indiquent que 65% du solide correspond à des tailles de grains inférieures à 40 µm (Annexe 1).

II.1.3 Préparation des catalyseurs

II.1.3.1 Catalyseurs monométalliques par imprégnation en phase liquide

Les catalyseurs monométalliques au platine ont été préparés par imprégnation en phase liquide et réduction au formaldéhyde en milieu basique selon une méthode précédemment utilisée dans notre laboratoire [7].

Le support en poudre (15 g de carbone MAST ou CECA) est mis en suspension dans 150 mL d'eau permutée. A température ambiante et sous atmosphère inerte (azote), on ajoute goutte à

goutte une solution aqueuse de sel de platine (6% en poids ; précurseur : H_2PtCl_6 ; Pt : 50 g L^{-1} préalablement dosée par analyse élémentaire) en 30 min sous agitation mécanique. Le mélange est maintenu 5 h sous agitation ; ensuite, il est refroidi à 5°C dans un bain de glace et un excès de formaldéhyde à 37% (75 mL) est ajouté en 20 min en contrôlant que la température reste constante. Après 5 min, on ajoute 30 mL de KOH à 30% en poids (20 min), toujours sous azote et à température contrôlée. L'ensemble est laissé pour la nuit sous agitation. Le solide est filtré, lavé jusqu'à neutralité et séché dans une étuve à 120°C pour une nuit puis caractérisé.

II.1.3.2 Préparation des catalyseurs PtBi/C

Les catalyseurs bimétalliques sont préparés à partir d'une méthode précédemment utilisée dans notre laboratoire [30, 31] : la réaction est une oxydo-réduction de surface en phase liquide effectuée sur les catalyseurs monométalliques précédemment préparés où le glucose est utilisé comme agent réducteur.

5 g de catalyseur 2,9%Pt/C sont suspendus dans 300 mL d'eau ultra pure à 60°C sous atmosphère inerte d'azote ; après 20 min, 90 g de D-glucose monohydrate sont ajoutés à la suspension et on laisse sous agitation pendant 10 min. Le bismuth (2,9 mL de solution de BiONO_3 22,3 mg/mL dissous dans HCl 1 M) est ajouté, toujours sous azote et à 60°C , de façon à obtenir un rapport molaire Bi/Pt de $0,3\div 0,4$. Après 1 h, la solution est refroidie à température ambiante et le pH est augmenté jusqu'à 9 par ajout de NaOH 1 M. Le solide est filtré, lavé à l'eau jusqu'à la neutralité et séché dans l'étuve à 120°C pour une nuit.

II.1.3.3 Préparation du catalyseur Ru(OH)_x/C

Le catalyseur au ruthénium a été préparé selon la procédure de Mizuno et coll.[52]. 5 g de charbon MAST sont imprégnés avec une solution de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (504,7 mg dans 150 mL) pour 15 min sous agitation. Le pH est successivement augmenté à 13 avec NaOH 1 M et la solution est agitée pendant une nuit. Le solide est filtré et lavé jusqu'à la neutralité. Le séchage est effectué dans l'étuve à 120°C pour une nuit.

II.1.3.4 Préparation du catalyseur Ru/C

Le catalyseur monométallique au ruthénium a été préparé par imprégnation et réduction en phase liquide à partir de RuCl_3 comme précurseur métallique ($\text{Ru} = 50 \text{ g L}^{-1}$) et en présence de formaldéhyde et KOH pour la successive réduction effectuée à froid.

II.2 Techniques physicochimiques de caractérisation

II.2.1 Analyse élémentaire

Le dosage des métaux a été réalisé par spectrométrie d'émission optique à plasma ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy). Le principe est l'ionisation de l'échantillon dans une torche à plasma. L'analyse de l'intensité de la lumière émise avec un polychromateur permet de distinguer et quantifier les différents éléments présents.

II.2.2 Analyse de la texture

La porosité du charbon MAST a été étudiée par isotherme complète d'adsorption / désorption, en effectuant différentes adsorptions d'azote à 77 K jusqu'à la pression de vapeur saturante suivies d'une désorption. On peut mesurer les propriétés de texture du support comme la surface spécifique selon le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) [102] et le volume moyen des pores. Le modèle BET le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique est basé sur trois hypothèses principales :

- l'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction Q_L ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante.

L'équation BET est utilisée en pratique sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

où P_0 constitue la pression de vapeur saturante du gaz utilisé pour l'analyse (l'azote dans notre cas). La représentation graphique de $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 conduit à une droite pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,30. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche V_m et la constante C . La surface BET est obtenue en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur σ de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat.

Dans le cas des solides mésoporeux, pour connaître la répartition des tailles de pores, la méthode la plus utilisée est celle de Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH) [103] : cette procédure est basée sur l'équation de Kelvin qui définit la relation qui existe entre la pression relative et r_k le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r_k \cdot R \cdot T}$$

où g est la tension superficielle de l'adsorbat liquide, V_L est le volume molaire du liquide et θ est l'angle de contact que fait le liquide avec la surface du pore (en général supposé faible, et donc $\cos \theta$ est pris égal à 1). La méthode BJH prend en compte le fait qu'après l'évaporation du liquide condensé, il reste sur les parois du pore un film adsorbé multicouche d'épaisseur t . Le rayon du pore r_p est donc en fait donné par la relation :

$$r_p = r_k + t$$

Le calcul considère que le décrétement de pression provient à la fois de la vidange capillaire des pores et de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois. Moyennant une hypothèse sur la forme des pores, on peut calculer l'aire ou le volume de chaque catégorie de pores.

II.2.3 Analyses XPS

Différentes méthodes spectroscopiques peuvent être utilisées pour connaître la nature des groupements de surface d'un charbon actif [104-106]. La technique de spectrométrie des photoélectrons XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) permet de connaître la composition et l'état électronique des éléments contenus à la surface du matériau sur une profondeur de 1 à 10 nm. Elle consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons α d'énergie $h\nu$ émis par une source de rayons X constituée d'aluminium ou de magnésium. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de l'énergie sert à extraire l'électron (énergie de liaison E_L), le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique (E_C). Le principe de la conservation de l'énergie lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ s'écrit :

$$E_L = h\nu - E_C$$

Le spectre global sur une large fenêtre d'énergie présente donc des pics caractéristiques de l'état chimique de l'atome. Le degré d'oxydation des éléments est obtenu à partir des déplacements de quelques eV des pics et la détermination des différentes formes chimiques est obtenue par décomposition des spectres obtenus. On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites en se basant sur l'intégrale des pics.

II.2.4 DRX des poudres

La diffraction des rayons X est très utilisée pour l'étude des corps cristallisés. Cette technique permet de mettre en évidence la forme cristalline de l'échantillon mais également de donner une indication sur la taille des cristallites éventuellement présentes dans une poudre.

La technique est basée sur le phénomène de la diffraction qui intéresse les rayons X quand ils traversent un corps cristallisé (diffraction de Bragg) : l'échantillon est irradié par le faisceau X d'un tube au cuivre. Un monochromateur placé devant le détecteur sélectionne la raie Cu K α de longueur d'onde $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. Le diffractogramme est enregistré dans le domaine d'angle 2θ compris entre 5 et 80°. Le détecteur mesure l'intensité relative à chaque angle θ où l'interférence des ondes diffractées est constructive. Cette condition est basée sur la relation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

avec

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X = 1,542 Å.

L'élargissement des raies de diffraction est lié à la taille des cristallites présentes et peut être décrit par l'équation de Scherrer

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}$$

avec :

λ = longueur d'onde de la source des rayons X (Å) ;

β = largeur à demi hauteur du signal correspondant en degrés (°) ;

2θ = angle correspondant au signal (angle de Bragg) ;

t = taille des cristallites

Cette formule montre la proportionnalité inverse qui existe entre la largeur des pics de diffraction mesurés et la taille des cristallites. Mise à part la taille des cristallites, d'autres facteurs influencent la largeur des pics détectés, notamment la non-homogénéité des cristallites formées et les erreurs expérimentales liées à l'instrument utilisé.

Chaque composé cristallin donne un diagramme de diffraction bien précis et par comparaisons avec des banques de données pré-enregistrées on peut établir la nature et la forme cristalline des éléments présents.

II.2.5 Microscopie électronique en transmission (MET)

La technique de microscopie électronique à transmission repose sur l'interaction électron-matière qui permet de nous donner des informations morphologiques et structurales de l'échantillon. Les électrons sont émis par un canon à électrons et accélérés : le faisceau d'électrons émis est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Le faisceau traverse l'échantillon et le faisceau d'électrons transmis est analysé sur un détecteur qui transforme le signal en images. Cette technique permet de mesurer la répartition et la taille des particules métalliques du catalyseur avec une résolution de quelques Å.

II.3 Résultats des caractérisations

II.3.1 Analyse élémentaire

Les analyses ont été effectuées avec un appareil Horiba JOBIN YVON (ACTIVA) couvrant le domaine spectral de 160 à 800 nm.

L'analyse élémentaire des catalyseurs a été effectuée après attaque en bécher à l'eau régale, évaporation maximale et reprise par HCl ou HNO₃. Le Tableau II.1 résume les caractéristiques des catalyseurs préparés. Tous les catalyseurs ont été préparés par imprégnation en phase liquide, sauf le catalyseur Ru(OH)_x / C M-001 qui n'a pas été réduit.

Tableau II.1 : Résultats d'analyses des catalyseurs monométalliques utilisés dans cette étude. Légende = M : charbon MAST ; C : charbon CECA ; 000 : numéro de lot.

Entrée	Catalyseurs monométalliques	Métal utilisé (% poids)	Temps de dépôt (h)	Métal mesuré (% en poids)
1	Pt/C M-001	3	5	1,1
2	Pt/C M-002	6	5	2,9
3	Pt/C M-003	6	5	2,9
4	Pt/C M-004	6	5	2,8
5	Pt/C M-005	6	5	2,7
6	Pt/C M-006	6	5	2,8
7	Pt/C M-007	6	5	3,8
8	Pt/C M-008	6	5	4,8
9	Pt/C M-009	6	5	2,7
10	Pt/C M-010	6	15	4,4
11	Ru/C M-001	3	5	2,0

12	Ru(OH)_x/C M-001	4	15	2,3
13	Pt/C C-001	3	5	1,3
14	Pt/C C-002	6	5	3,4
15	Pt/C C-003	6	5	3,1

Pour les catalyseurs au platine, la teneur en métal mesurée montre que le dépôt de métal sur le support est seulement partiel (entrées 1-9) : malgré les mêmes conditions réactionnelles, le platine déposé varie de 36 à 80% du métal utilisé avec des variations difficilement prévisibles. Les catalyseurs supportés sur charbon CECA ont montré des dépôts de métal légèrement plus élevés que le support MAST, à parité d'excès de platine ajouté (entrées 13-15). Une prolongation du temps de dépôt du métal (entrée 10) à 15 h a donné une teneur métallique plus élevée que la moyenne mais en revanche l'analyse DRX a mis en évidence une augmentation de la taille des cristallites (paragraphe II.3.4). Par contre le dépôt de ruthénium a été plus efficace (entrées 11-12).

Concernant les catalyseurs bimétalliques (Tableau II.2), le dépôt de bismuth a été quantitatif pour tous les cas : la teneur en platine a subi des petites baisses probablement dues à la présence d'acide chlorhydrique dans la solution de sel de bismuth.

Tableau II.2 : Teneurs métalliques mesurées pour les catalyseurs bimétalliques préparés. Les analyses des catalyseurs de départ sont montrées dans le Tableau II.1

Catalyseurs bimétalliques	Teneur en métal (% en poids)			Préparé à partir de :
	(Pt / Bi)_{mol}			
	Pt	Bi		
PtBi/C M-001	2,5	0,9	0,35	Pt / C M-002
PtBi/C M-002	2,7	0,9	0,30	Pt / C M-003
PtBi/C M-003	2,7	0,9	0,33	Pt / C M-006
PtBi/C M-004	3,7	1,2	0,29	Pt / C M-007

L'activité des catalyseurs au platine préparés a été systématiquement évaluée dans l'oxydation du 2-octanol dans le solvant dioxane.

II.3.2 Analyse de la texture

L'isotherme complète sur le charbon MAST a été effectuée avec un appareil automatisé ASAP2020 de Micromeritics. La forme de l'isotherme et des hystérésis donne des renseignements sur la nature de la porosité (Figure II.1). Le profil d'adsorption montre la nature mésoporeuse du support analysé.

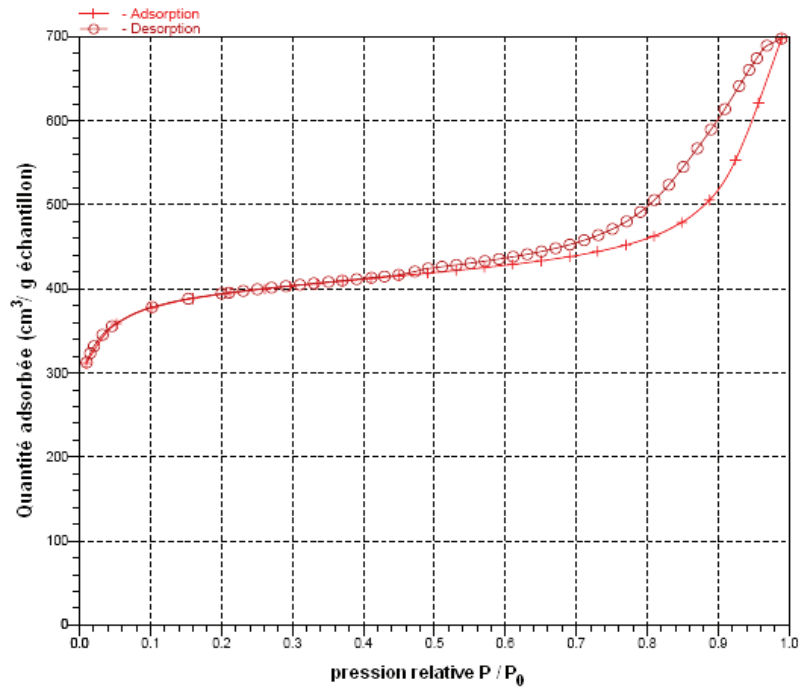


Figure II.1 : Isotherme complète d'adsorption/désorption de N_2 pour le charbon MAST.

L'échantillon a été précédemment désorbé sous vide secondaire avec le programme de température suivant : montée de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 350°C suivie par un plateau de 3 h à 350°C . La surface BET calculée est de $1265 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La répartition de la taille des pores a été ensuite mesurée avec la méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme (Figure II.2).

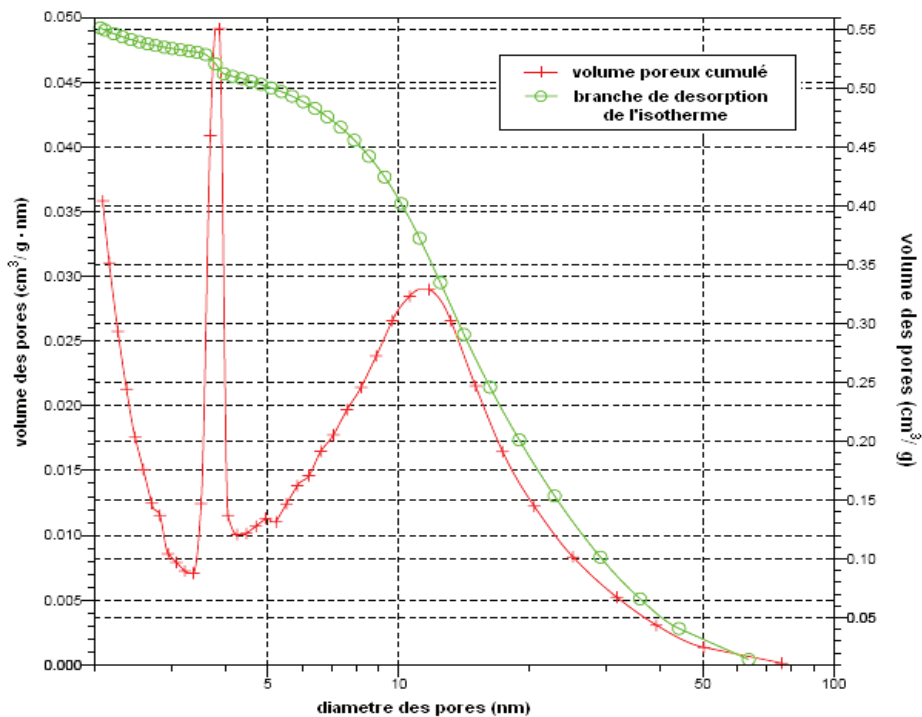


Figure II.2 : Résultats de l'application de la méthode BJH à la courbe de désorption de l'échantillon.

Les résultats montrent une double distribution de la taille des pores centrée sur 3,4 et 11 nm. Le volume poreux est constitué majoritairement par des pores de diamètre centré autour de 11 nm (Figure II.2). Cependant, le pic à 3,4 nm peut être un artefact lié à l'instabilité du ménisque.

Pour ce qui concerne le charbon CECA, le support est microporeux et la valeur de surface BET est de 1150 m² g⁻¹ (fiche technique – Annexe 1).

II.3.3 XPS

Les mesures XPS ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Kratos AXIS Ultra DLD avec une source de photons monochromatisée d'aluminium (Source Al K α = 1486,6 eV).

Tableau II.3 : Analyse semi-quantitative des deux supports analysés par XPS

Éléments détectés	C (MAST)	C (CECA)
C (%)	97,7 %	97,3 %
O (%)	2,2 %	2,7 %
N (%)	< 0.01%	/

Le Tableau II.3 montre l'analyse semi-quantitative de la surface pour les deux supports. La faible teneur en oxygène pour les deux échantillons (< 3%) est expliquée par le traitement d'activation à haute température subi dans les deux cas qui permet d'avoir une grande surface spécifique sans introduire des fonctions oxygénées en surface. L'absence d'autres éléments dans leur composition dénote un haut niveau de pureté. Bien que le charbon MAST soit obtenu en présence de hexaméthylènetétramine, le pourcentage d'azote présent est négligeable.

Ensuite, l'analyse des pics correspondant au carbone (C1s) et à l'oxygène (O1s) permet d'identifier les différentes fonctions présentes en surface. La Figure II.3 montre les pics XPS bruts obtenus ; les groupements oxygénés généralement présents en surface d'un charbon actif sont représentés dans la Figure II.4 [106].

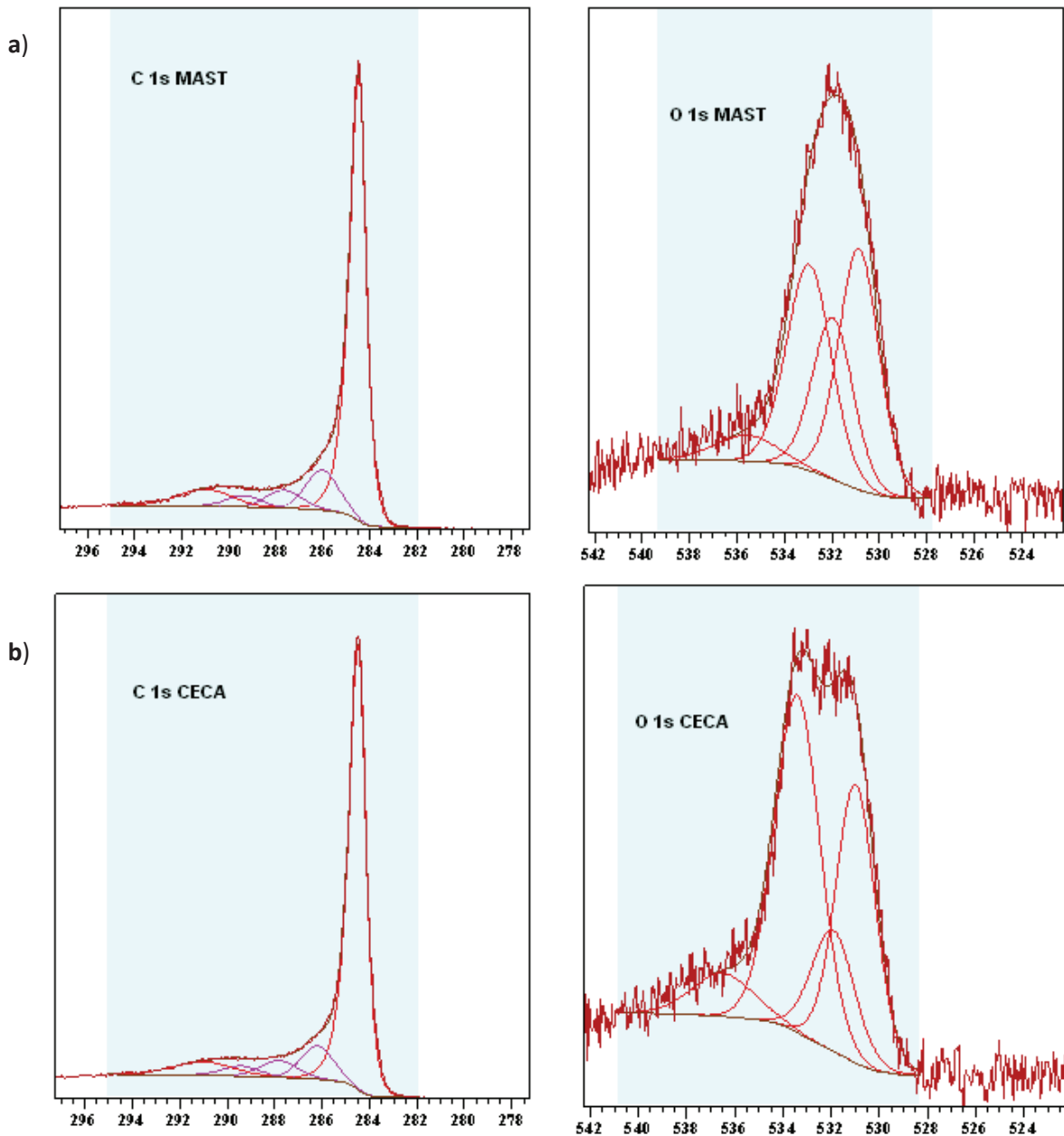


Figure II.3 : Spectres XPS relatifs aux 2 supports (a = MAST ; b = CECA)

Les spectres obtenus montrent une allure globale identique pour les deux supports que ce soit au niveau de l'oxygène que du carbone. Une décomposition des signaux (Tableau II.4) permet de distinguer les différents groupements et évaluer leur abondance.

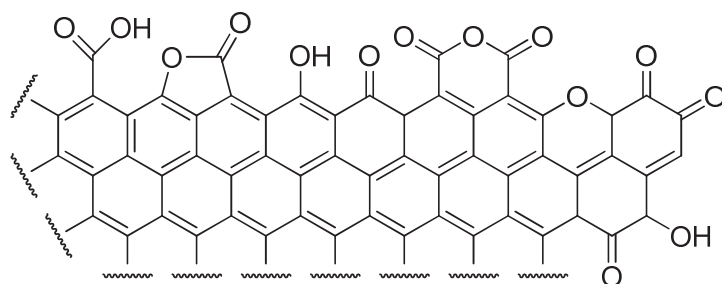


Figure II.4 : Structure des groupements oxygénés principalement présents en surface d'un charbon actif [106].

Tableau II.4 : Décomposition des spectres obtenus pour l'analyse des 2 supports.

C 1s	graphite	Phénol, éther	Carbonyle	Groupe carboxylique	$\Pi - \Pi^*$
MAST	284,5 eV	286,0 eV	287,6 eV	289,4 eV	291,0 eV
	71,4 %	11,2 %	5,8 %	3,7 %	7,9 %
CECA	284,4 eV	286,2 eV	287,8 eV	289,4 eV	291,0 eV
	75,1 %	9,3 %	5,3 %	3,5 %	6,8 %

O 1s	carbonyle	Hydroxyle, éther et carbonyle d'esters ou anhydride	C-O d'esters ou anhydrides	H₂O
MAST	530,8 eV	531,6 eV	532,9 eV	535,6 eV
	34,2 %	6,1 %	51,6 %	8,1 %
CECA	531,0 eV	531,9 eV	533,4 eV	536,5 eV
	32,4 %	15,3 %	44,7 %	7,6 %

Le signal du carbone (C1s) peut ainsi être décomposé en 5 pics correspondant à des états chimiques variables. Le pic principal (284,5 eV) est associé aux liaisons C-C du charbon sous forme graphitique : il est présent à plus de 70% pour le cas des deux charbons. Par ailleurs des groupements alcools-éthers (286,0 – 286,2 eV), carbonyles (287,6-287,8 eV) et carboxyles (291,0 eV) sont détectés à des pourcentages relatifs similaires pour les deux supports. La dernière colonne du tableau correspond au remaniement (shake up) des électrons π .

Le signal de l'oxygène (O1s) montre un bruit de fond important en raison du faible taux de cet élément dans les 2 charbons. L'analyse du signal montre clairement la présence d'eau adsorbée (535,6-536,5 eV) dans les mêmes proportions pour les deux supports (7-8%). Par ailleurs la répartition relative des oxygènes liés par liaison simple au carbone (531,6-531,9 eV) et des oxygènes des groupements carbonyles seuls (530,8-531,0 eV) ou d'esters ou anhydrides (532,9-533,4 eV) est similaire pour les deux charbons.

II.3.4 Analyses DRX

Le diffractomètre utilisé pour les analyses est un Bruker D5005 équipé d'un passeur d'échantillons à 40 positions.

Les Figures II.5 et II.6 montrent le profil de diffraction de certains des catalyseurs analysés.

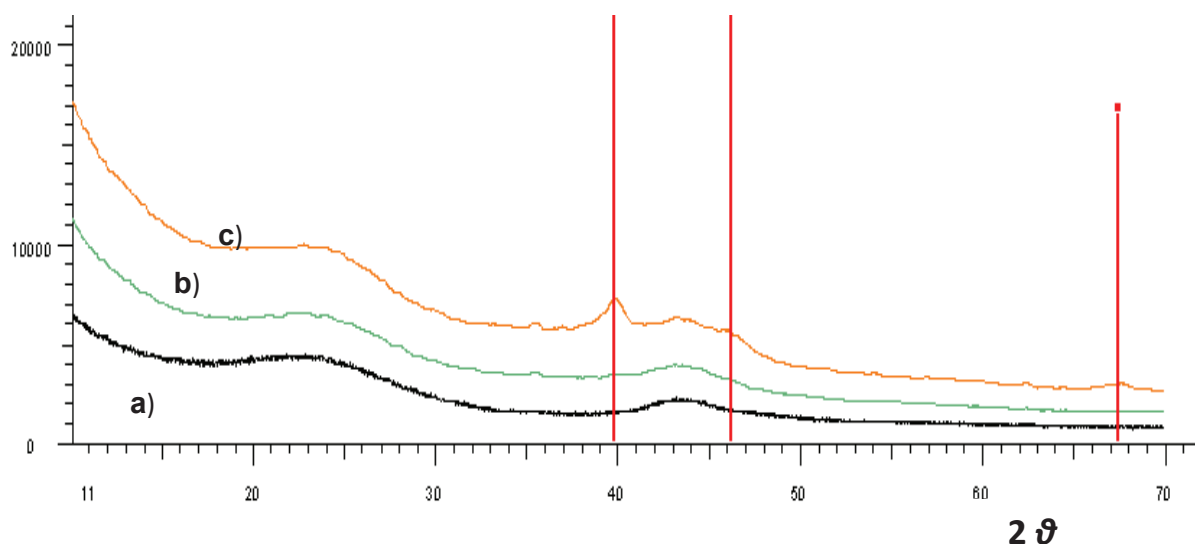


Figure II.5 : DRX de : Pt/C M-009 (4,4% Pt) – (c) ; Pt/C M-004 (2,7% Pt) – (b) ; C MAST – (a). Lignes rouges verticales : signaux du Pt métallique. Le diffractogramme entre 5 et 11° a été coupé.

Pour ce qui concerne le support MAST (ayant subi le même traitement au formaldéhyde pour exclure la présence d'autres contributions), les deux larges bosses présentes dans le diffractogramme (Figure II.5-a) sont attribuables à la nature amorphe du support utilisé. Le diffractogramme du catalyseur Pt/C M-004 (Figure II.5-b) montre un profil de diffraction tout à fait superposable à celui du support, indiquant la présence de cristallites de taille inférieure à 2 nm qui ne donnent pas de signaux de diffraction en correspondance des signaux du Pt métallique. Par contre, une prolongation du temps de dépôt du platine à 15 h a influencé sensiblement la taille des particules : pour le catalyseur Pt/C M-009 (Figure II.5-c) : le signal du métal est bien évident à 40° mais aussi à 46° et à 67° avec des signaux moins intenses.

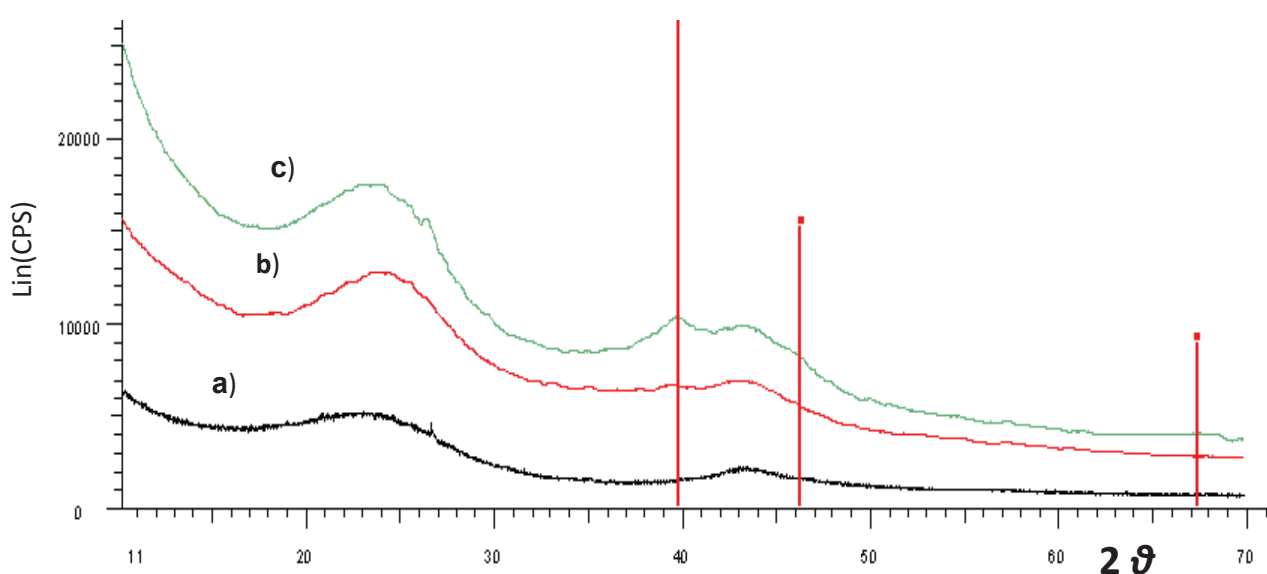


Figure II.6 : DRX de : Pt/C C-003 (3,1% Pt) – (c) ; Pt/C C-002 (3,4% Pt) – (b) ; C CECA – (a). Lignes rouges verticales : signaux du Pt métallique.

Le charbon CECA (Figure II.6-a) a été également traité avec le formaldéhyde pour permettre une comparaison optimale des diagrammes de diffraction : comme précédemment, les deux bosses présentes sont attribuables à la nature amorphe du support. Le catalyseur Pt/C C-002 (Figure II.6-b) montre un profil de diffraction tout à fait superposable à celui du support. Par contre, malgré la même méthode de préparation, le catalyseur Pt/C C-003 (Figure II.6-c) met en évidence la présence du signal du platine à 40° , correspondant à la présence de particules de taille calculée de 3 nm. Le Tableau II.5 résume les résultats obtenus sur les catalyseurs analysés par DRX.

Tableau II.5 : Liste des catalyseurs analysés par DRX et valeur de la taille des particules, calculée selon la formule de Scherrer.

entrée	catalyseurs monométalliques	taille des cristallites nm (Scherrer)
1	Pt/C M-004	< 2
2	Pt/C M-005	< 2
3	Pt/C M-006	< 2
4	Pt/C M-007	< 2
5	Pt/C M-008	< 2
6	Pt/C M-009	< 2
7	Pt/C M-010	8
8	Ru/C M-001	< 2
9	Pt/C C-002	< 2
10	Pt/C C-003	3

II.3.5 Analyse MET

Les catalyseurs Pt/C M-004 (2,7% Pt) et Pt/C C-002 (3,4% Pt) ont été observés par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil JEOL 2010 (200 kV, cathode LaB₆, pouvoir de résolution 0,19 nm).

Les deux échantillons ont été mis en suspension dans l'éthanol et dispersés aux ultrasons ; une goutte de cette suspension a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un mince film de carbone. La grille et l'échantillon ont été enfin séchés sous une lampe infrarouge pour être observés (Figure II.7).

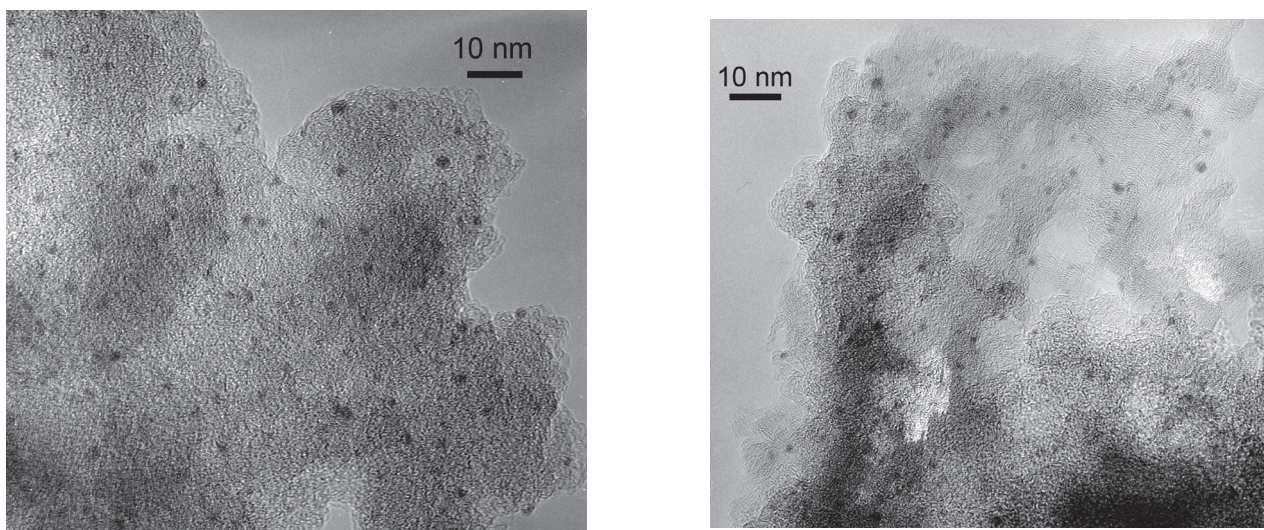


Figure II.7 : Analyse par microscopie électronique à transmission des catalyseurs Pt/C M-004 (gauche) et Pt/C C-002 (droite).

Les images obtenues montrent que le platine est dispersé de façon homogène sur les deux supports et la taille des particules est de l'ordre de 2 nm, en accord avec les résultats obtenus par DRX (Figures II.5 et II.6) ; la présence d'agrégats de métal est négligeable pour les deux supports.

II.4 : Synthèse d'alcools hétéroaromatiques à partir des cétones correspondantes

Mis à part le α -méthyl-4-pyridine-méthanol qui est un produit commercial (SIGMA), les alcools α -hétéroaromatiques utilisés dans ce travail ont été tous synthétisés à partir de leur cétone correspondante, en se basant sur une méthode décrite dans la littérature [107].

II.4.1 Procédure générale de synthèse

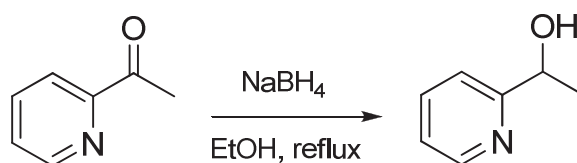


Schéma II.1 : Réduction d'une cétone en alcool en présence de NaBH₄.

20 grammes de 2-acétyl-pyridine sont dissous dans 250 mL de EtOH à 45°C ; le borohydruure de sodium (12,5 g) est ajouté pendant 1 h à température ambiante. 250 mL d'eau sont ajoutés et la solution est chauffée à reflux pendant 15-20 min. La solution est ensuite refroidie à température ambiante et diluée avec 100 mL d'eau.

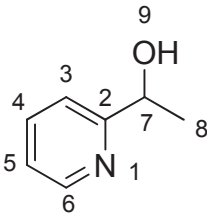
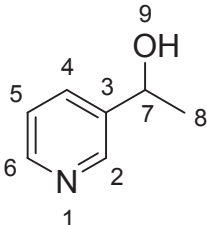
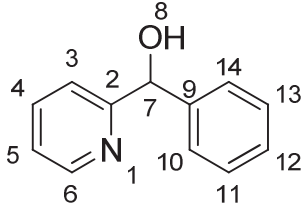
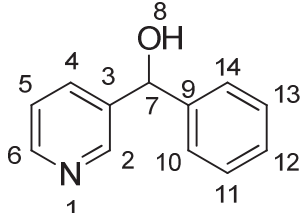
La solution finale est extraite avec 3 x 500 mL d'acétate d'éthyle, la phase organique est séparée, séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Le produit obtenu (huile vert clair) est laissé une nuit à la pompe à palette pour enlever l'eau et l'éthanol encore présents.

On obtient 13 g de α -méthyl-2-pyridine-méthanol (rendement 70%), sous forme d'une huile opaque verte claire.

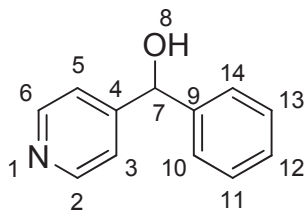
II.4.2 Caractérisation des alcools α -hétéroaromatiques synthétisés

Avec la même procédure on a synthétisé le α -méthyl-3-pyridine-méthanol, le α -phényl-2-pyridine-méthanol, le α -phényl-3-pyridine-méthanol et le α -phényl-4-pyridine-méthanol (entrées 2-5, Tableau II.6).

Tableau II.6 : Caractérisation des alcools α -hétéroaromatiques synthétisés

Entrée	Formule	Valeurs mesurées
1		<p><u>α-méthyl-2-pyridine-méthanol</u> (¹H NMR, 250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 1,49 (3H, d, J₇₋₈ = 6 Hz); 4,94 (1H, q, J₇₋₈ = 6 Hz); 7,21 (1H, m, 5); 7,28 (1H, m, 4); 7,73 (1H, m, 3); 8,48 (1H, m, 6)</p> <p>Aspect : huile visqueuse verte claire</p> <p>Rendement : 70% - Pureté : 99% (RMN)</p>
2		<p><u>α-méthyl-3-pyridine-méthanol</u> (¹H NMR, 250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 1,47 (3H, d, J₇₋₈ = 7 Hz) ; 3,78 (1H, s, 9); 4,92 (1H, q, J₇₋₈ = 7 Hz); 7,23 (1H, m, 4); 7,71 (1H, m, 5); 8,36 (1H, m, 6); 8,44 (1H, m, 2).</p> <p>Aspect : huile visqueuse claire</p> <p>Rendement : 92% - Pureté : 99% (RMN)</p>
3		<p><u>α-phényl-2-pyridine-méthanol</u> (¹H NMR, 250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 5,76 (1H, s, 7); 7,17-7,37 (7H, m); 7,62 (1H, m).</p> <p>Aspect : cristaux blancs - Point de fusion : 74°C (*)</p> <p>Rendement : 86% - Pureté : 99% (RMN)</p>
4		<p><u>α-phényl-3-pyridine-méthanol</u> (¹H NMR, 250 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 5,92 (1H, s, 7); 7,17-7,42 (6H, m); 7,7 (1H, m); 8,3 (1H, m); 8,5 (1H, m).</p> <p>Aspect : cristaux blancs - Point de fusion : 54°C (*)</p> <p>Rendement : 92% - Pureté : 99% (RMN)</p>

5



α -phényl-4-pyridine-méthanol (^1H NMR, 250 MHz,
 CDCl_3) : δ (ppm) = 5,76 (1H, s, 7) ; 7,29-7,34 (7H, m) ;
 8,46 (2H, m)

Aspect : cristaux blancs - Point de fusion : 116°C (*)

Rendement : 97% - Pureté : 98% (CPG)

* = mesuré avec un banc Kofler.

Tableau II.7 : Liste des produits étudiés et codes utilisés pour la présentation des résultats.

Nom du produit	Code utilisé
α -méthyl-2-pyridine-méthanol	2-PyMeOH
2-acétyl-pyridine	2-AcPy
α -méthyl-3-pyridine-méthanol	3-PyMeOH
3-acétyl-pyridine	3-AcPy
α -méthyl-4-pyridine-méthanol	4-PyMeOH
4-acétyl-pyridine	4-AcPy
α -phényl-2-pyridine-méthanol	2-PyPhMeOH
2-benzoyl-pyridine	2-BzPy
α -phényl-3-pyridine-méthanol	3-PyPhMeOH
3-benzoyl-pyridine	3-BzPy
α -phényl-4-pyridine-méthanol	4-PyPhMeOH
4-benzoyl-pyridine	4-BzPy

II.5 Réactions d'oxydation

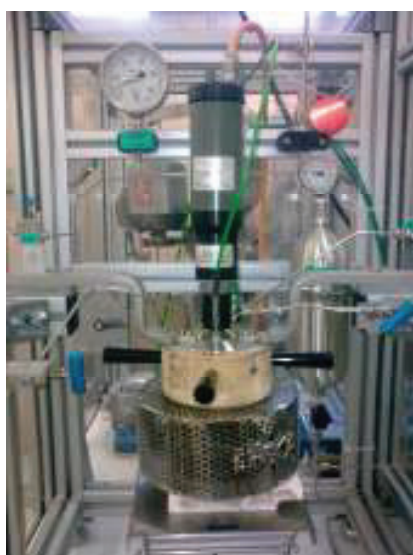


Figure II.8 : Réacteur utilisé pour les tests catalytiques.

Le réacteur utilisé pour les tests catalytiques est un autoclave de marque « TOP INDUSTRIE » de 300 mL de volume, équipé d'un disque de rupture taré à 80 bar, d'un agitateur mécanique à entraînement magnétique (vitesse maximale = 1200 tpm) refroidi par une circulation d'eau et d'un collier chauffant muni d'une température de sécurité ($T_{\max} = 500^{\circ}\text{C}$). Le réacteur est constitué d'acier de type Hastelloy.

La procédure typique d'oxydation en phase liquide est la suivante :

- ✓ 150 mL d'une solution d'alcool de concentration connue (0,1 M) sont introduits dans le réacteur avec le catalyseur (S/M \approx 100 soit 1 g de catalyseur à 3% de métal) ;
- ✓ Pour vérifier que le système est étanche et pour mettre sous atmosphère inerte, 40 bar d'argon sont introduits et mélangés dans le réacteur sous agitation (1000 tpm) 3 fois ;
- ✓ La température de réaction choisie pour la réaction est réglée et le chauffage est mis en route sous agitation (1000 tpm) ;
- ✓ Une fois la température stabilisée ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), la phase gazeuse présente à l'intérieur du réacteur est évacuée ;
- ✓ Le $t = 0$ correspond à l'introduction de l'air ;
- ✓ On effectue des prélèvements réguliers d'environ 2 mL précédés par une purge du tube de prélèvement de $\pm 1,5$ mL, qui sont successivement filtrés et analysés par CPG ;
- ✓ La pression est rétablie à la pression initiale après chaque prélèvement, avec des ajouts d'environ 1 bar ;
- ✓ A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi et dépressurisé et la solution est récupérée et filtrée sous vide à l'aide d'une fiole à vide pour être analysée ;
- ✓ Le catalyseur est séché à l'air une nuit.

De façon générale :

- ✓ Les catalyseurs ont été toujours employés sans aucun traitement préliminaire ;
- ✓ L'agitation est normalement réglée sur 1000 tpm, sauf différemment spécifié ;
- ✓ Pour ce qui concerne la quantité d'oxygène présente dans notre réacteur, les manipulations ont été normalement effectuées à une pression de 10 bar et à 100°C . Puisque l'eau et le dioxane ont une pression de vapeur saturante comparable à cette température ($p_{\text{sat}}^{\text{H}_2\text{O}} \approx p_{\text{sat}}^{\text{dioxane}}$), pour la loi de Raoult :

$$P_{\text{totale}} = \sum_i p_{\text{sat}}^i \chi_i \approx p_{\text{sat}}^{\text{H}_2\text{O}}$$

Donc on peut considérer la vapeur du solvant comme si c'était de l'eau pure.

- ✓ A 100°C , la vapeur d'eau exerce une pression de vapeur de $1 \text{ atm} \equiv 1,013 \text{ bar}$, donc :

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{solvant}} + P_{\text{air}} = 1,013 + P_{\text{air}} = 10 \text{ bar}$$

$$P_{\text{air}} = 8,987 \text{ bar}$$

Si on applique la loi des gaz parfaits à notre système ($V = 150 \text{ mL}$) à une température de 100°C on trouve :

$$PV = nRT$$

Dans le Système International (S.I.) :

$P = \text{Pa}$; $V = \text{m}^3$; $n = \text{moles}$; $T = \text{K}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$$n_{\text{air}} = \frac{8,98 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 373,15 \cdot \text{K}} = 0,0434 \text{ mol}$$

$$n_{\text{oxygène}} \approx \frac{n_{\text{air}}}{5} = 0,0087 \text{ mol} = 8,7 \text{ mmol}$$

- ✓ Après chaque prélèvement, la pression est remise à 10 bar avec un ajout de ~ 1 bar d'air. 1 bar d'air à 100°C dans 150 mL de volume contient :

$$n_{\text{air}} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 373,15 \cdot \text{K}} = 0,00483 \text{ mol} = 4,83 \text{ mmol d'air}$$

$$n_{\text{oxygène}} \approx \frac{n_{\text{air}}}{5} = 0,967 \text{ mmol}$$

Chaque prélèvement comporte donc un ajout de ~ 1 mmol d'oxygène ;

- ✓ Le catalyseur est introduit en fonction de la teneur métallique, de façon à obtenir un rapport substrat sur métal de ~ 100 , sauf différemment spécifié ;
- ✓ Les solutions d'alcool sont normalement préparées à concentration 0,1 M en introduisant 15 mmol dans 150 mL de solvant, sauf différemment spécifié ;
- ✓ La comparaison des analyses sur les prélèvements avant et après l'introduction du catalyseur permet d'évaluer l'adsorption éventuelle du substrat sur le support. La comparaison des analyses sur les prélèvements à température ambiante et à la température de réaction permet d'évaluer la stabilité du substrat à la température de réaction et de quantifier la déshydrogénation en conditions anaérobies

D'autres détails sur le mode opératoire sont donnés dans les Annexes 2.

II.6 Analyse des produits

II.6.1 Chromatographie en phase gaz

Tous les prélèvements ont été filtrés à l'aide de filtres en fluorure de polyvinylidène (PVDF) de taille 0,45 µm. Les analyses ont été effectuées par chromatographie phase gaz (CPG) sur deux types de colonnes différentes : une colonne HP-5 (non polaire) pour l'analyse principalement des oxydations des alcools secondaires et une colonne WAX (polaire) pour l'analyse des produits d'oxydation des alcools primaires. Les analyses par CPG-MS ont été effectuées sur une colonne également HP-5. Le détecteur pour tous les instruments est un F.I.D. (Détecteur à Ionisation de Flamme).

Les valeurs de concentration des produits sont obtenues par dosage en présence d'un étalon interne (acétophénone principalement). Le solvant utilisé pour les analyses est le dioxane. Les détails supplémentaires sur la procédure d'étalonnage et sur les analyses en CPG sont donnés dans la partie Annexes 3.

II.6.2 RMN

Les analyses de résonance magnétique nucléaire ont été effectuées sur un appareil Bruker AVANCE (250 MHz) en utilisant le CDCl₃ comme solvant.

Le brut final de réaction (5 mL) a été dilué avec eau (20 mL) et extrait 3 fois avec un volume équivalent de EtOAc (3 x 25 mL). La solution organique a été séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé.

III. Oxydation d'un alcool aliphatique secondaire :

2-octanol

Introduction

Les propriétés catalytiques des systèmes à base de platine ont été étudiées sur un alcool aliphatique secondaire, le 2-octanol. Comme décrit dans le Chapitre I, cette catégorie d'alcools présente habituellement une faible réactivité en oxydation, sensiblement inférieure à celle des alcools secondaires activés [108] [109]. Une publication est parue au cours de ce travail sur l'oxydation de ce substrat (0,248 M) en milieu organique (n-heptane principalement) en présence d'un catalyseur commercial 5%Pt-1%Bi/C (S/M = 100) dans un réacteur batch de 500 mL à 70°C et à pression atmosphérique [98]. La vitesse maximale a été obtenue dans un mélange 16-18% v/v de dioxane dans l'heptane. Notre travail a tenu compte de cette étude.

Nos tests ont évalué l'influence du solvant sur la réaction en présence de catalyseurs au platine supportés sur charbon avec une attention particulière portée au rôle de l'eau sur l'activité. Nous avons ensuite étudié l'influence de la nature du support, de la température de réaction et de l'emploi d'un catalyseur bimétallique Pt-Bi. Nous avons enfin étudié le possible empoisonnement du catalyseur de la part de la cétone formée pour comprendre les causes de désactivation au cours de la réaction.

III.1 Effet du solvant

Le 2-octanol est un alcool aliphatique qui présente une longue chaîne saturée de 6 atomes de carbone à côté d'un groupement alcoolique secondaire : sa solubilité dans l'eau à 25°C est de 0,9 g L⁻¹. L'oxydation conduit à la formation de la cétone correspondante comme seul produit (Schéma III.1).

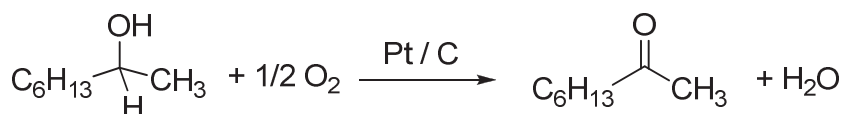


Schéma III.1 : Oxydation du 2-octanol.

Les analyses du milieu réactionnel ont été effectuées principalement par CPG sur la colonne HP-5 en présence d'acétophénone comme étalon interne.

Un test a d'abord été effectué dans le dioxane pur à 100°C avec le catalyseur 2,7%Pt/C M-002 (Figure III.1).

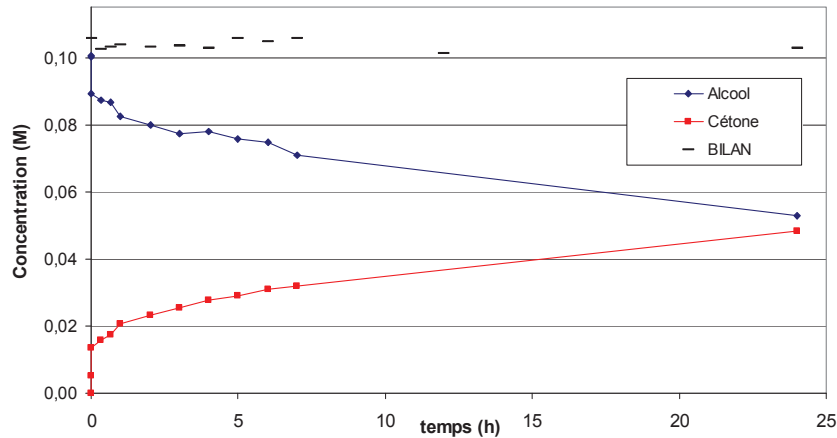


Figure III.1 : Oxydation du 2-octanol en milieu dioxane.

Conditions : 15 mmol d'alcool, 100°C, 10 bar, cat. 2,7%Pt/C M-002, S/M = 100.

Le profil de concentration donne une conversion de 18% après 1 h de réaction avec une sélectivité de 100% en 2-octanone. Le bilan carbone est complet et stable pendant les 24 h de réaction et aucun produit autre que l'alcool et la cétone n'est détecté par CPG.

Dans les conditions réactionnelles, 7,5 mmol d'oxygène sont nécessaires pour obtenir une conversion totale de l'alcool ($n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{alcool}$ - Schéma III.1). Dans l'autoclave, notre calcul dans la partie expérimentale a montré qu'il y a environ 8,7 mmol d'oxygène disponibles, donc un faible excès par rapport à la quantité nécessaire selon la stoechiométrie de la réaction.

Nous avons ensuite effectué la réaction en utilisant un mélange de dioxane et d'eau dans un rapport volumique 3 : 1 (Figure III.2).

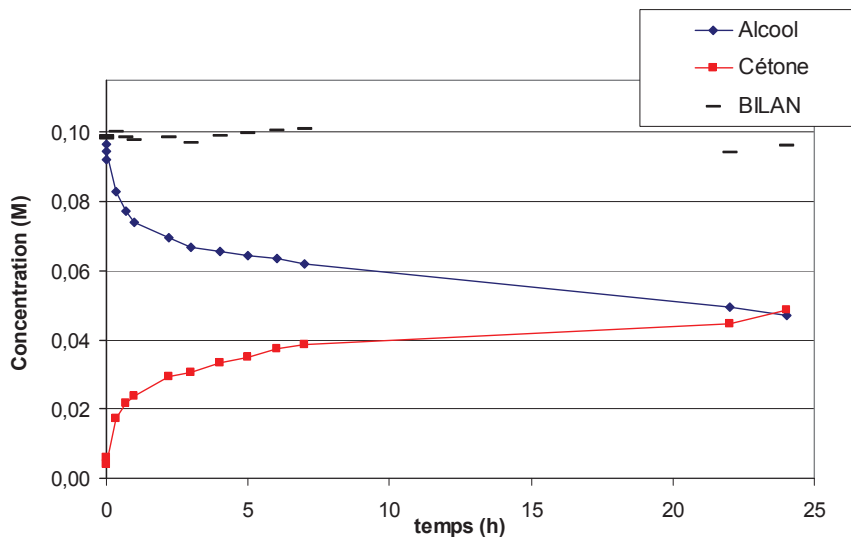


Figure III.2 : Oxydation du 2-octanol en milieu aqueux neutre (dioxane 3 :1 H₂O).

Conditions: 100°C, 10 bar, cat. 2,9%Pt/C M-002, S/M = 100.

La conversion atteint 23% en une heure, et un simple ajout d'eau dans le milieu permet d'avoir une augmentation de conversion de ~30% à 24 h par rapport au test en milieu dioxane (72% contre 45% - Figure III.1). Les résultats indiquent une forte influence de l'eau sur l'activité, pour une même sélectivité en 2-octanone. Les tests effectués avec des teneurs croissantes en eau, toujours mélangée avec du dioxane, sont comparés dans la Figure III.3.

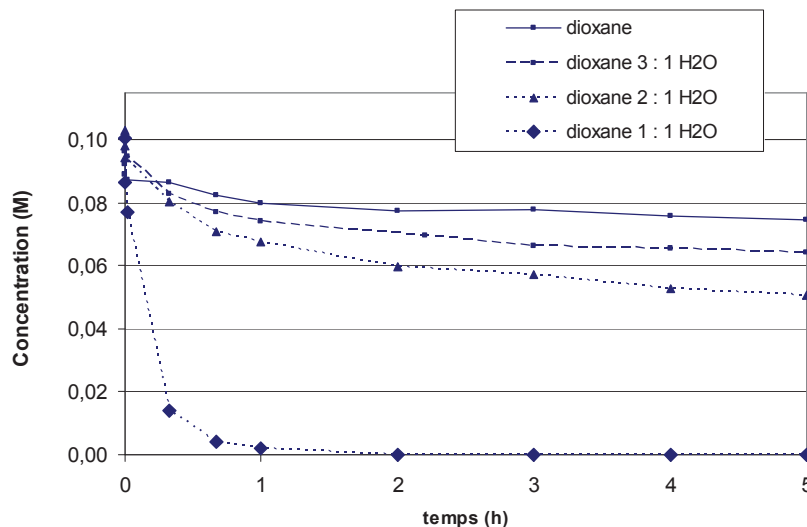


Figure III.3 : Effet de l'ajout d'eau sur l'oxydation du 2-octanol. Conditions : 100°C, cat. = 2,9%Pt/C M-002 (dioxane) ; 2,7%Pt/C M-005 (dioxane 3 : 1 H₂O) ; 2,8%Pt/C M-006 (dioxane 2 : 1 H₂O) ; 2,8%Pt/C M-004 (dioxane 1 : 1 H₂O). S/M = 100.

L'effet de l'eau sur la réaction est net : le test en milieu dioxane 1 : 1 H₂O permet d'atteindre une conversion quasi-totale au bout d'une heure avec une sélectivité totale en 2-octanone (Figure III.3). Le bilan carbone reste également très bon jusqu'à 24 h de réaction.

Pour un même rapport S/M et une même température, la présence d'eau améliore significativement les performances catalytiques. Ces résultats peuvent sembler contradictoires. Il est connu en effet dans la bibliographie que l'eau, l'un des produits principaux de la réaction, peut jouer un rôle de poison pour cette réaction à cause de l'adsorption qui peut se faire sur le site actif ou le support, et qui peut amener à une rapide désactivation du catalyseur [16]. Le groupe de Mounzer [98] a observé une désactivation très rapide après 15 min de réaction dans leurs conditions opératoires (solvant heptane). Une des raisons possibles de désactivation pourrait, selon les auteurs, être une forte adsorption de l'eau produite sur les sites actifs, car l'eau est immiscible au solvant organique apolaire employé. Cependant, l'ajout d'une faible quantité d'eau (<1%) dès le début de l'oxydation ne produit pas d'effet poison. La désactivation qu'ils observent n'est donc pas due à l'eau produite par la réaction. Nos résultats dans le dioxane montrent au contraire un effet très positif de l'eau sur l'activité catalytique.

Nous avons ensuite effectué des tests en milieux réactionnels constitués majoritairement d'eau : un test avec un mélange dioxane 1 : 2 H₂O et un test dans l'eau pure. Dans ces conditions, l'alcool de départ n'est pas totalement solubilisé dans le milieu, avec comme conséquence la formation

d'une émulsion (en présence de dioxane) ou la nette formation de deux phases pour le cas de l'eau pure. Cela a entraîné des difficultés de quantification par CPG et nous a empêché de suivre la cinétique de la réaction. Pour éviter de perturber le milieu réactionnel, les analyses ont été effectuées uniquement au début et à la fin de la réaction. Afin de rétablir l'homogénéité du mélange réactionnel, le réacteur à la fin de la réaction a été refroidi, un volume nécessaire de dioxane a été ajouté pour équilibrer le volume d'eau et laissé sous argon et sous agitation à 100°C pendant une heure avant de récupérer la solution.

Le Tableau III.1 résume les résultats obtenus en fonction de la teneur en eau dans le milieu.

Tableau III.1 : Conversions obtenues pour l'oxydation du 2-octanol en fonction de la teneur en eau dans le milieu. Conditions : 100°C, 10 bar, S/M = 100.

Entrée	Solvant	Catalyseur	Conversion 1 h
1	Dioxane	2,9% Pt/C M-002	18%
2	Dioxane 3 : 1 H ₂ O	2,9% Pt/C M-002	31%
3	Dioxane 2 : 1 H ₂ O	2,8% Pt/C M-006	40%
4	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	2,8% Pt/C M-004	98%
5	Dioxane 1 : 2 H ₂ O	2,7% Pt/C M-005	97%
6	H ₂ O	2,8% Pt/C M-006	96%

Le premier test en présence du mélange dioxane 1 : 2 H₂O a mis en évidence que la réaction a également lieu avec un résultat comparable à celui observé en milieu dioxane 1 : 1 H₂O : l'analyse au bout d'une heure montre la disparition presque totale du réactif avec rendement total en 2-octanone (entrée 5, Tableau III.1).

De même, le test effectué dans l'eau pure a montré des résultats comparables : l'analyse sur la solution finale, après solubilisation par ajout de dioxane, a donné une valeur de 96% de conversion avec une sélectivité de 100% en 2-octanone.

L'analyse élémentaire des solutions après réaction n'a montré aucune lixiviation du métal noble. Par ailleurs, les analyses DRX des catalyseurs usés n'ont mis en évidence aucun signe de modification de la taille des cristallites métalliques.

Les résultats d'activité catalytique à 100°C en milieu dioxane 1 : 1 H₂O (entrée 4 du Tableau III.1) permettent de calculer un T.O.F. de 98 h⁻¹, ce qui pose notre système catalytique à la première place parmi les systèmes vus jusqu'à maintenant. Pour comparaison, le T.O.F. a été de 83 h⁻¹ pour un catalyseur Au/npCeO₂ (S/M = 250) à 90°C dans le toluène [74], 20 h⁻¹ pour un catalyseur Ru/CaO-ZrO₂ (S/M = 56) à 90°C dans le xylène [54], 4 h⁻¹ pour un catalyseur Ru(OH)_x/Al₂O₃ (S/M = 20) à 83°C dans le trifluorobenzène [52], 60 h⁻¹ pour un catalyseur Ru/CNT (S/M = 17) à 85°C dans l'eau [47] tandis qu'un catalyseur bimétallique Au-Pd/TiO₂ employé sans solvant à 160°C est inactif [79].

III.2 Catalyseurs bimétalliques Pt-Bi

Nous avons ensuite effectué des tests catalytiques en présence des catalyseurs bimétalliques (2,5% Pt - 0,9% Bi/C M-001 et 2,7%Pt - 0,9% Bi/C M-002) afin d'évaluer un éventuel effet promoteur du bismuth sur l'activité catalytique. Ces tests ont été effectués dans le dioxane et les mélanges dioxane : eau = 1 : 1 et 3 : 1 (mélanges homogènes). Les résultats sont montrés dans la Figure III.4.

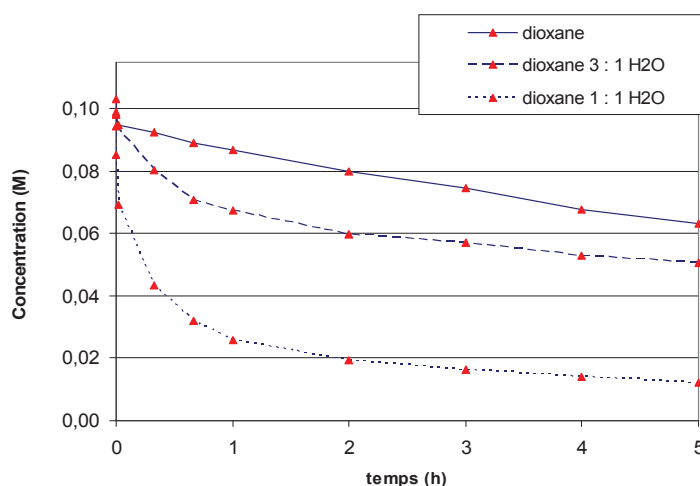


Figure III.4 : Effet de l'ajout d'eau sur l'oxydation du 2-octanol en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Bi. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,5% Pt – 0,9% Bi / C M-001 (dioxane et dioxane 3 : 1 H₂O), 2,7% Pt – 0,9% Bi / C M-002 (dioxane 1 : 1 H₂O), S/M = 100.

Les profils cinétiques montrent que les conversions à 1 h sont respectivement 12% (dioxane), 21% (dioxane 3 : 1 H₂O) et 74% (dioxane 1 : 1 H₂O). L'effet accélérateur de l'eau est également mis en évidence en présence de ces catalyseurs. Par contre la présence du bismuth ne semble pas améliorer l'activité catalytique du catalyseur au platine, que ce soit en milieu dioxane ou dans les autres milieux. Les valeurs de conversion à 1 h pour les différents catalyseurs utilisés en fonction de la teneur d'eau sont représentées dans la Figure III.5.

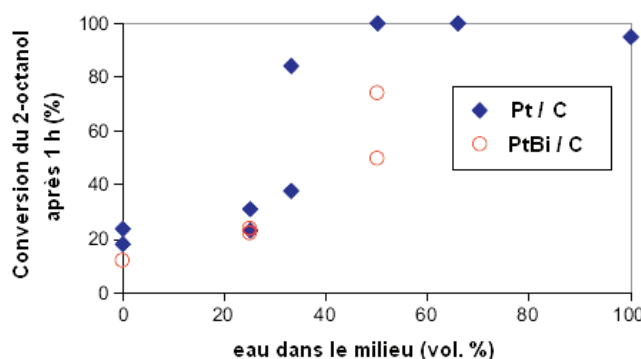


Figure III.5 : Conversions à 1 h pour l'oxydation du 2-octanol en fonction de la teneur en eau présente dans le milieu. Conditions : 100°C, 10 bar, [alcool] = 0,1 M, S/M = 100-117, (Bi / Pt)_{mol} = 0,35.

En absence d'un effet promoteur, le bismuth présent sur la surface ralentit l'oxydation, cet effet étant plus marqué en présence d'eau. Aucune lixiviation du bismuth n'a été détectée dans les solutions finales de réaction.

III.3 Effet de la température

L'effet de l'eau a été examiné à 60°C en présence du catalyseur 2,8% Pt/C M-004 en milieu dioxane et dioxane 1 : 1 H₂O (Figure III.6).

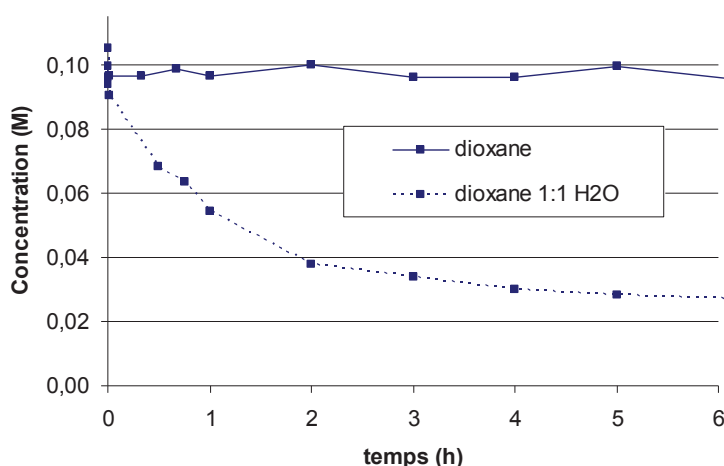


Figure III.6 : Effet du solvant et de la température sur l'oxydation du 2-octanol.

Conditions : 60°C, 10 bar, cat. 2,8% Pt/C M-004, S/M = 100.

Comme prévisible, à 60°C l'oxydation en milieu dioxane est très lente, avec une conversion de <5% en 6 h. L'ajout d'eau affecte fortement l'activité, avec une vitesse bien plus élevée (T.O.F. = 50 h⁻¹ à 1 h). La conversion à 1 h est de 48% contre 3% en milieu dioxane. A 24 h elle est de 84% contre 11% (non montré sur la figure).

III.4 Effet de la nature du charbon

La Figure III.7 montre les résultats obtenus pour l'oxydation du 2-octanol en présence de catalyseurs au platine supporté sur charbon CECA, au lieu de carbone MAST, en fonction de la teneur en eau dans le milieu.

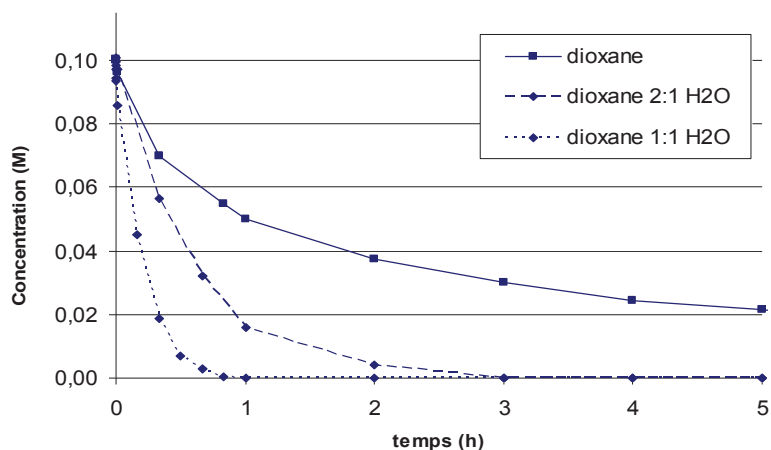


Figure III.7 : Oxydation du 2-octanol en présence de catalyseur Pt / charbon CECA en fonction du milieu.
 Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 3,4%Pt/C C-002, S/M = 103.

Pour un même solvant, les performances catalytiques sont significativement modifiées en fonction de la nature du charbon : la conversion à 1 h pour le catalyseur supporté sur CECA est plus élevée que ce soit en milieu dioxane (50% contre 18% du catalyseur MAST), ou dans un mélange dioxane 2 : 1 H₂O (85% contre 40% du MAST - Tableau III.1).

L'analyse MET des deux différents catalyseurs (Pt/C M-002 et Pt/C C-002, Partie Expérimentale) a mis en évidence une taille des cristallites de l'ordre de 2 nm, confirmée par l'analyse DRX. Les groupements fonctionnels de surface évalués d'après l'analyse XPS sont similaires pour les deux charbons. En revanche, la différence majeure repose sur la distribution de porosité des deux supports. Comme décrit dans la Partie Expérimentale, le support MAST présente une double distribution de pores dont la plupart est constituée de mésopores alors que le CECA est uniquement microporeux. Il est semble-t-il préférable de mettre en œuvre un catalyseur purement microporeux pour observer une performance catalytique supérieure. Malheureusement, lors de la préparation d'un nouveau lot de catalyseur sur une quantité plus élevée (15 g au lieu de 5 g) avec ce support (3,1%Pt/C C-003), nous avons obtenu des tailles de cristallites plus élevées (DRX, 3 nm calculé avec la formule de Scherrer). La Figure III.8 compare les résultats obtenus avec le premier lot de catalyseur (3,4%Pt/C C-002) à ceux obtenus avec le nouveau lot dans l'oxydation du 2-octanol dans le dioxane.

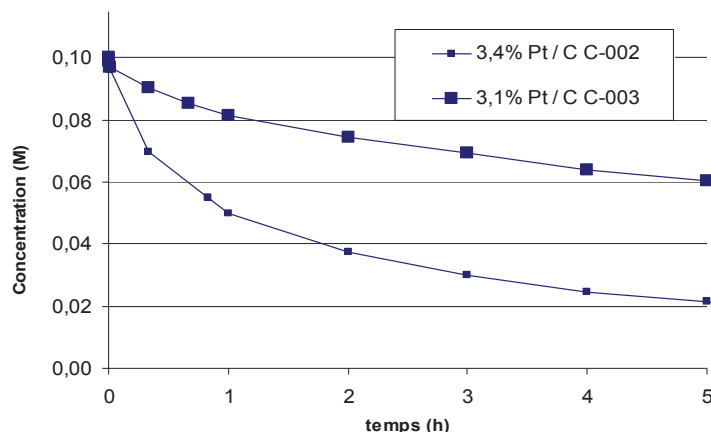


Figure III.8 : Oxydation du 2-octanol en présence de deux catalyseurs au platine supporté sur charbon CECA. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 3,4%Pt/C C-002 (taille ≤ 2 nm), 3,1%Pt/C C-003 (taille 3 nm), S/M = 100.

Il est clair que la réaction est très sensible à la taille des particules de platine : après une heure, la conversion atteint 50% avec le catalyseur pour lequel le platine est bien dispersé (≤ 2 nm) contre 18% avec le catalyseur pour lequel la taille des particules est légèrement plus élevée. Un autre lot de catalyseur a été successivement préparé sur le charbon CECA (15 g, même procédure, non montré dans la Partie Expérimentale) et les résultats des analyses DRX ont également montré une taille des particules de 3 nm. Il est donc difficile de préparer des échantillons avec une très bonne dispersion métallique avec ce support. Pour la suite de l'étude, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation du support MAST qui a permis d'obtenir de façon reproductible des catalyseurs métalliques bien dispersés (5 lots de 15 g avec une taille ≤ 2 nm).

III.5 Discussion sur l'effet de l'eau

Pour expliquer l'effet de l'eau sur l'oxydation du 2-octanol, nous avons analysé les différents paramètres qui peuvent être affectés par le milieu aqueux par rapport au milieu organique pur, comme la solubilité de l'oxygène, l'hydrophilie du milieu et l'adsorption plus ou moins forte de la cétone formée.

a) Ordre de la réaction en O₂

Nous ne pouvons pas déterminer la quantité d'O₂ solubilisée dans le milieu dans les conditions réactionnelles. Néanmoins, il est connu que la solubilité de l'oxygène dans un solvant est influencée par la nature de celui-ci: les solvants organiques sont généralement capables de solubiliser une plus grande quantité d'O₂ que le solvant eau à des pressions et des températures

identiques. Le Tableau III.2 rapporte quelques valeurs de solubilité de l'oxygène dans différents solvants.

Tableau III.2 : Fractions molaires d'oxygène solubilisé à 25°C et 1 atm pour différents solvants [110] et polarité relative des solvants [111].

Solvant	Polarité du solvant (E_T^N)	Fraction molaire solubilisée ($10^4 X_i$)
H ₂ O	1	0,23
Méthanol	0,762	4,15
Dioxane	0,164	5,38
Butanol	0,602	7,96
Acétone	0,355	8,39
Méthyle acétate	0,287	8,9
p-Xylène	0,074	9,2
n-Heptane	0,012	22

Les valeurs du tableau montrent que la fraction molaire solubilisée de O₂ est généralement inversement proportionnelle à la polarité du solvant : le dioxane, malgré sa faible polarité, montre une faible affinité pour le gaz. Toutefois, d'après ces données, en milieu dioxane, la quantité d'oxygène dissoute est ~20 fois plus élevée que dans l'eau pure. Si l'on considère que ce phénomène est transposable dans nos conditions, l'addition progressive d'eau devrait par conséquent conduire à une diminution progressive de la quantité d'O₂ en solution. Si la vitesse de la réaction était proportionnelle à la concentration en oxygène présente dans la phase liquide, on devrait observer une amélioration de l'activité catalytique en milieu organique par rapport au milieu aqueux. Les résultats montrent au contraire une tendance inverse.

Mounzer et coll. [98] ont également étudié la relation entre la polarité du solvant et la concentration d'oxygène dans le milieu : des tests effectués avec 3 milieux différents (heptane, dioxane, p-xylène) ayant des affinités pour l'oxygène largement différentes ont donné des activités tout à fait comparables, ce qui a amené les auteurs à conclure que la concentration d'oxygène dans le milieu ne joue pas un rôle clé sur l'activité catalytique.

b) Suroxydation des sites métalliques

La suroxydation des sites métalliques du platine a lieu quand un excès d'oxygène présent s'adsorbe fortement sur la surface métallique, empêchant l'adsorption de l'alcool sur les sites actifs [15].

Par ailleurs, il est connu dans la bibliographie que la promotion au bismuth des catalyseurs au platine protège le métal noble de la suroxydation (voir Figure I.4 – paragraphe I.3.1.3). En conséquence, le test effectué en milieu dioxane en présence du catalyseur bimétallique devrait montrer une activité plus élevée par rapport au catalyseur monométallique si la suroxydation était responsable de la faible activité. Au contraire, en fonction du solvant, soit l'effet sur l'activité est négligeable (Figure III.5), soit le catalyseur bimétallique est moins actif que le monométallique.

Ces deux observations nous ont amené à exclure la suroxydation du métal noble des raisons possibles de la faible activité catalytique en milieu organique.

Nous avons ensuite effectué un test avec le catalyseur 2,8% Pt / C M-006 où nous avons démarré une oxydation sur 20 mmol de 2-octanol en milieu dioxane 100% pour ensuite modifier le milieu réactionnel en cours de réaction en ajoutant de l'eau (Figure III.9).

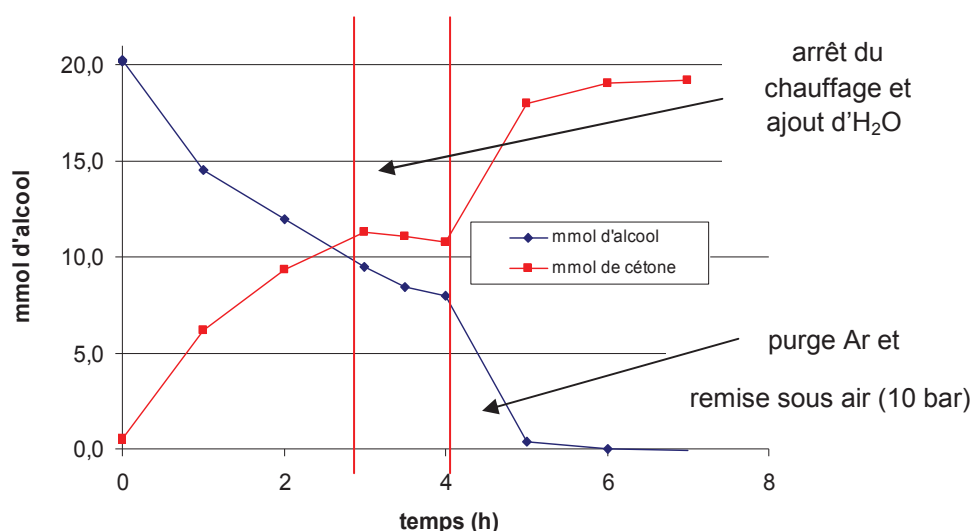


Figure III.9 : Ajout d'eau en cours d'oxydation du 2-octanol. Conditions : 20 mmol d'alcool, 100°C, 10 bar (air), cat. 2,8%Pt/C M-006, S/M = 100.

Le système à $t = 3$ h a été refroidi, dépressurisé et de l'eau a été ajoutée de façon à avoir un rapport dioxane : eau 1/1 en volume. Le réacteur est ensuite purgé avec de l'argon (3 x 30 bar) et chauffé à nouveau à 100°C. La ré-introduction d'air à 4 h est marquée par une hausse de l'activité catalytique avec une conversion de 100% après 6 h.

L'activité modérée en milieu organique est donc probablement due à un phénomène réversible comme par exemple une interaction élevée du solvant avec le métal ou une solvation différente des réactifs et des produits qui rend les étapes d'adsorption et désorption plus lentes. Si on considère la nature fortement apolaire et hydrophobe du substrat ou du support, il est possible de penser à une interaction non négligeable entre les deux : l'ajout d'eau pourrait modifier la sphère de solvation des fonctions alcools et cétones, en baissant les interactions entre le substrat et le support et donc finalement en favorisant un échange de matière plus efficace et plus rapide entre la surface du catalyseur et la phase liquide.

c) Influence de la cétone formée

Une désactivation due à l'adsorption d'un produit ou d'un sous-produit a aussi été évoquée dans la bibliographie. Les produits carbonylés sont connus pour être capables de s'adsorber sur la surface métallique avec des conséquences négatives sur l'activité [24].

Nous avons donc considéré l'hypothèse d'une inhibition du catalyseur par la cétone formée, qui serait plus ou moins importante selon le solvant utilisé. Nous avons étudié l'influence de l'ajout de 2-octanone sur la réaction en effectuant des tests en présence d'un excès de cétone dès le début de la réaction dans deux milieux différents. Les résultats sont montrés dans la Figure III.10.

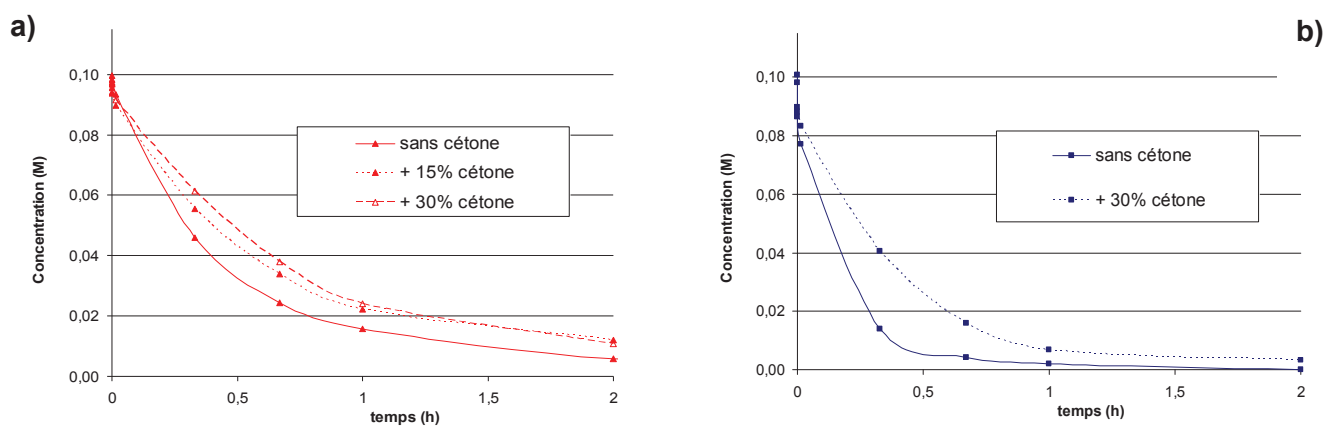


Figure III.10 : Effet de l'ajout de 2-octanone sur l'oxydation du 2-octanol en milieux aqueux.

Conditions : 100°C, 10 bar (air), (a) = dioxane 2 : 1 H₂O, cat. 2,8%Pt/C M-006 ; (b) = dioxane 1 : 1 H₂O, 2,8%Pt/C M-004, S/M = 100.

Avec l'addition de 15 ou 30% de 2-octanone, les profils cinétiques des courbes de disparition du 2-octanol en fonction du temps montrent que la présence de la cétone conduit à une vitesse de réaction légèrement plus faible. Le ralentissement est plus important lorsqu'on travaille en milieu contenant plus d'eau (Fig. III.10 b). L'eau joue un rôle important dans tous les cas, avec un effet très net sur l'activité. Une forte adsorption par la cétone n'est pas suffisante pour expliquer la faible activité en milieu dioxane. Les travaux de Mounzer et al. [98] ont également considéré cette hypothèse : en particulier, la forte baisse d'activité observée en milieu heptane après les premières heures de réaction a été attribuée à la difficile désorption de la 2-octanone due à une faible interaction de ce produit avec le solvant. A travers la mesure de la vitesse d'adsorption de la cétone sur le catalyseur en fonction du milieu utilisé, les auteurs ont trouvé un maximum de vitesse de réaction en correspondance d'un minimum d'adsorption pour un mélange réactionnel constitué de 82% d'heptane et de 18% de dioxane. Toutefois l'activité observée dans ces conditions (conversion de 80% à 7 h à 70°C, S/M = 100 sous pression atmosphérique d'air, sélectivité totale

en 2-octanone) reste largement au-dessous de l'activité obtenue dans nos conditions réactionnelles (rendement de 100% à 1 h, 100°C, P = 10 bar (air), dioxane 1 : 1 H₂O, S/M = 100).

III.6 Conclusions

Nos résultats montrent que l'oxydation du 2-octanol en 2-octanone peut être effectuée très efficacement en présence de catalyseurs au platine supportés sur charbon. La faible activité normalement rencontrée pour ce substrat dans la bibliographie a été sensiblement améliorée en ajoutant des teneurs importantes (25-100%) d'eau dans le milieu. Notre analyse de l'effet promoteur de l'eau exclut la suroxydation du métal et l'empoisonnement du site actif de la part de la cétone formée des raisons de la faible activité en milieu dioxane. A notre avis, l'eau favorise l'activité en modifiant les vitesses d'adsorption et désorption des produits sur le métal, avec un effet très positif sur la vitesse de réaction. L'activité de notre système dépasse celle de la plupart des systèmes catalytiques présents dans la littérature.

IV. Oxydation d'un alcool aliphatique primaire :
1-octanol

Introduction

Ce chapitre concerne les résultats principaux obtenus pour l'oxydation du 1-octanol avec notre système catalytique. Comme il a été expliqué dans la première partie, l'oxydation des alcools aliphatiques primaires constitue une transformation ardue à cause de la faible réactivité généralement rencontrée pour ces substrats. De plus, la plus facile oxydation des aldéhydes intermédiaires formés en acides carboxyliques, par rapport aux alcools activés, rend difficile l'obtention d'une bonne sélectivité en aldéhyde.

Ces résultats sont précédés par des tests préliminaires effectués sur l'alcool benzylique, déjà étudié au laboratoire [6] [7], qui nous a permis de repartir sur la base des études précédentes réalisées sur ce substrat et d'optimiser soit la méthode de préparation des catalyseurs, soit le protocole opératoire des tests catalytiques.

L'effet du solvant précédemment observé sur les alcools primaires aromatiques a été testé sur le 1-octanol. Nous avons ensuite effectué des tests avec un catalyseur bimétallique Pt-Bi et nous avons évalué l'influence de la promotion au bismuth par rapport au catalyseur monométallique ; l'influence de différents paramètres a été étudiée pour comprendre la nature de la désactivation du catalyseur.

Des tests effectués enfin avec deux différents catalyseurs au ruthénium supportés sur charbon nous ont permis de comparer l'activité catalytique des deux métaux et d'évaluer l'activité et la sélectivité en fonction de la méthode de préparation du catalyseur.

IV.1 Tests préliminaires sur l'alcool benzylique

Les tests catalytiques préliminaires ont concerné l'oxydation de l'alcool benzylique, qui est un alcool primaire aromatique modèle pour les tests d'oxydation aérobie en phase liquide [16] : l'abondance de résultats sur ce substrat permet d'effectuer une corrélation efficace parmi les différents systèmes catalytiques. L'alcool benzylique est un alcool activé à cause de la conjugaison qui peut se créer entre le carbonyle et le noyau aromatique : ce phénomène modifie son activité, comme il a été expliqué dans le paragraphe I.3.1.1.

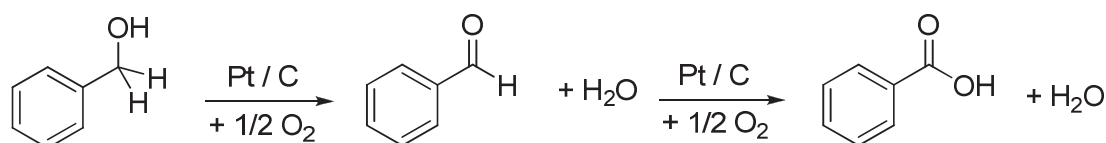


Schéma IV.1 : Oxydation de l'alcool benzylique avec les principaux produits.

Les premiers tests ont été effectués avec un catalyseur 2%Pt/C MAST (pas présent dans le Tableau II.1) précédemment préparé au laboratoire. La Figure IV.1 permet de comparer les évolutions des concentrations de l'alcool benzylique et de l'aldéhyde et de l'acide correspondants au cours de la réaction, en fonction du solvant utilisé. Les valeurs correspondant au test en milieu dioxane 100% sont représentées avec la ligne pleine tandis que celles obtenues en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,004 équivalents de NaOH) sont représentées en pointillé. Le rapport S/M est de 146.

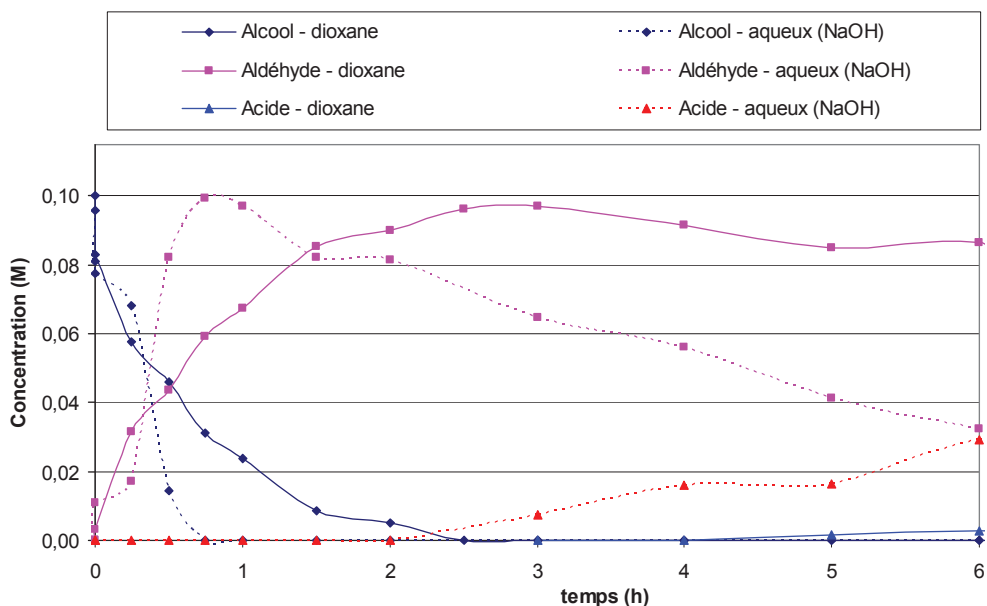


Figure IV.1 : Oxydation de l'alcool benzylique.

Conditions : 100°C, 10 bar (air), milieu : dioxane (ligne pleine) ou aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O 0,004 éq. NaOH – en pointillé), cat. 2%Pt/C MAST, S/M = 146.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment au laboratoire. En milieu organique l'alcool benzylique est converti avec une sélectivité totale en benzaldéhyde au bout de 2,5 h. L'acide benzoïque n'est détecté qu'à partir de 4 h et en quantité très faible. Par contre, en présence d'eau et de NaOH la conversion est totale au bout d'une heure. Après conversion totale de l'alcool, l'aldéhyde formé est alors très rapidement converti en acide.

A noter que pendant ces premiers tests, l'analyse des produits par CPG a été effectuée sur une colonne HP5 qui permet une analyse précise des produits moyennement polaires comme les alcools et les aldéhydes. Mais elle ne permet pas de quantifier correctement les acides carboxyliques. Ces premières valeurs de concentration d'acide sont donc affectées par une incertitude non négligeable. C'est pourquoi par la suite nous avons utilisé une colonne DBWAX qui permet une meilleure mesure des produits fortement polaires comme les acides.

Ces essais permettent de retrouver l'effet du solvant très net mis en évidence précédemment et que nous allons vérifier sur les alcools aliphatiques.

Auparavant, l'effet de la nature du support carboné a été étudié. L'alcool benzylique a été converti en présence d'un catalyseur supporté sur carbone MAST (1,1%Pt/C M-001) et un autre supporté sur carbone CECA (1,3%Pt/C C-001). Les tests ont été effectués en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,025 équivalents de NaOH) avec des rapports S/M de 266 et 225, respectivement. Les analyses CPG ont été effectuées sur une colonne DBWAX. Les échantillons avant injection ont été acidifiés avec HCl à pH 2 (25 µL dilués à 1 mL) pour quantifier la totalité de l'acide carboxylique formé. Le bilan molaire représenté sur les figures des courbes cinétiques correspond à la somme des concentrations mesurées relatives aux produits étalonnés et permet de vérifier l'importance de la formation de sous-produits éventuellement présents et difficilement détectables par CPG.

Les résultats pour les deux catalyseurs sont montrés dans la Figure IV.2.

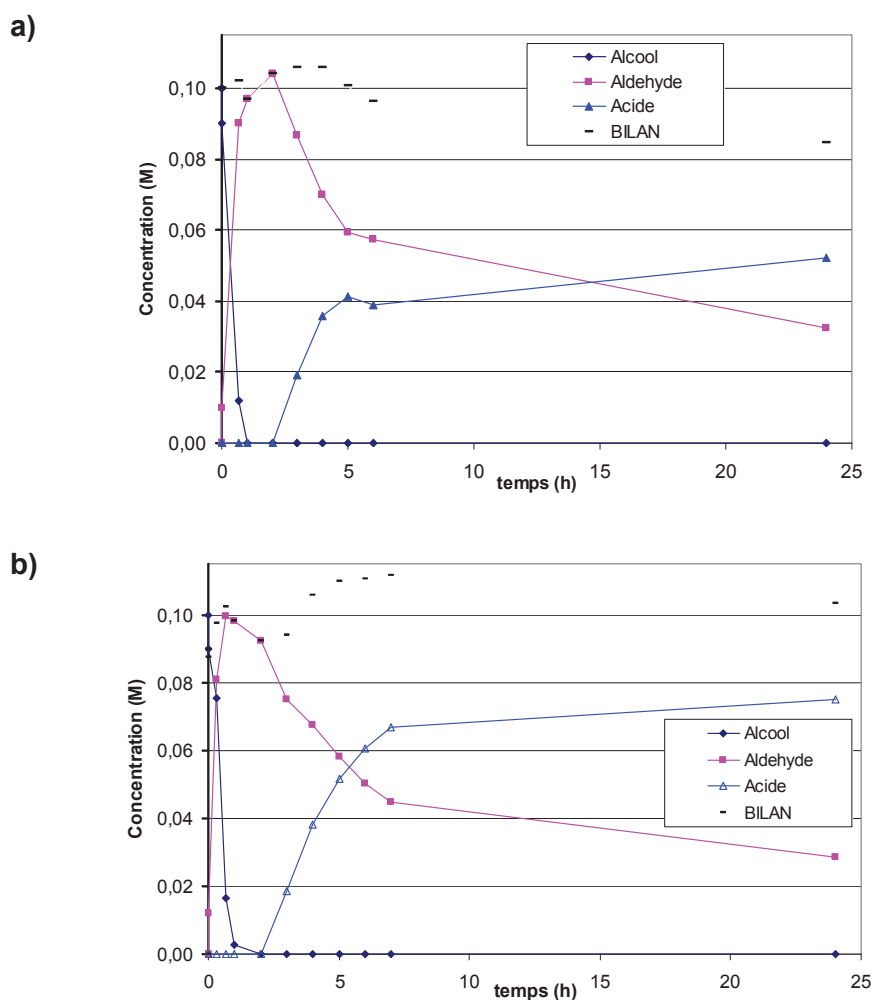


Figure IV.2 : Oxydation de l'alcool benzylique en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O 0,025 éq. NaOH). Conditions : 100°C, 10 bar, catalyseur 1,1%Pt/C M-001, S/M = 266 (a) et 1,3%Pt/C C-001, S/M = 225 (b).

Les résultats montrent pour les deux catalyseurs des activités très semblables avec une conversion totale de l'alcool benzylique en 1-2 h. L'aldéhyde formé n'est pas totalement converti après 24 h, en raison d'un rapport S/M plus élevé que précédemment. Aucun autre produit n'a été détecté par CPG.

La Figure IV.3 montre enfin un test catalytique effectué toujours en milieu aqueux basique mais en présence du catalyseur 2,9%Pt/C M-003 avec un rapport S/M de 100.

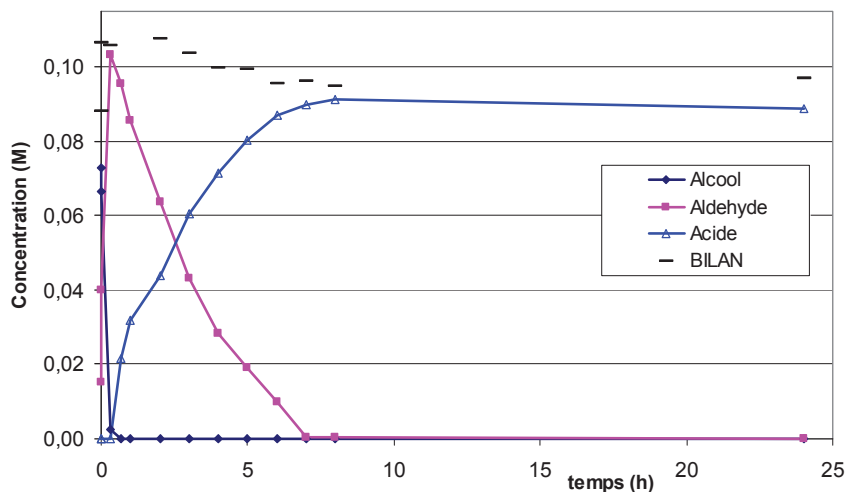


Figure IV.3 : Oxydation de l'alcool benzylique en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O 0,025 éq. NaOH). Conditions : 100°C, 10 bar (air), catalyseur 2,9%Pt/C M-003, S/M = 100.

Le profil de concentration montre que l'alcool benzylique est converti avec une sélectivité totale en acide benzoïque au bout de 7 h : l'alcool de départ est totalement converti en benzaldéhyde et encore une fois aucune trace d'acide n'est détectée dans la première heure de réaction. Une analyse RMN de la solution finale confirme la présence d'acide benzoïque comme seul produit présent.

Dans le cas des réactions en milieu basique conduisant à la formation quantitative d'acide, la stoechiométrie de la réaction montre qu'il faut un équivalent d'O₂ par mole d'alcool initialement introduit. Dans ces conditions réactionnelles, nous avons mis en œuvre 15 mmol d'alcool et initialement nous disposons de ~9 mmol d'O₂. Néanmoins à chaque prélèvement (~10 /manipulation) nous rétablissons la pression du milieu ce qui correspond à introduire à chaque fois ~1 mmol d'O₂. Ainsi, il y a assez d'oxygène disponible pour réaliser l'oxydation complète de l'alcool en acide.

Comme décrit dans le Chapitre I, il est communément accepté que l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes et en acides carboxyliques est constituée de 2 étapes d'oxydation : tout d'abord l'alcool subit la déshydrogénation pour donner l'aldéhyde et ensuite c'est le gem-diol, produit par l'hydratation de l'aldéhyde, qui subit le même cycle catalytique pour conduire à l'acide carboxylique. Dans tous les tests effectués sur l'alcool benzylique, nous n'avons jamais noté la formation d'acide benzoïque avant la conversion totale de l'alcool de départ, indépendamment du

milieu utilisé. Ces résultats peuvent être expliqués par une compétition d'adsorption de l'alcool et de l'aldéhyde sur les sites actifs. Les profils cinétiques montrent une différence de vitesse de conversion claire entre l'alcool benzylique et le benzaldéhyde. Dans la Figure IV.3 par exemple, le temps nécessaire pour convertir tout le benzaldéhyde présent en solution est à peu près 6 fois le temps de conversion de l'alcool de départ. Cependant les analyses effectuées ne permettent pas de quantifier cette différence d'adsorption à cause des autres processus qui peuvent avoir lieu en parallèle et ralentir la réaction, notamment la décarbonylation des aldéhydes formés et la formation de fragments carbonés poisons pour le métal. La conjugaison du carbonyle formé avec le noyau aromatique est un autre facteur qui peut jouer sur la sélectivité de réaction : cette extra-stabilisation ralentit la formation du gem-diol qui impose la rupture de la conjugaison et donc protège le benzaldéhyde de l'oxydation en acide.

La présence de la soude dans le milieu a deux fonctions : 1) favoriser l'hydratation de l'aldéhyde en gem-diol et donc pousser la réaction vers la formation d'acide carboxylique ; 2) garder l'acide benzoïque formé sous forme de carboxylate afin de sauvegarder le site actif de l'empoisonnement de la part des acides carboxyliques dans leur forme moléculaire. La base est utilisée en faible quantité de façon à limiter les réactions secondaires possibles en milieu basique (réaction de Cannizzaro).

Ces premiers résultats confirment la réactivité de l'alcool benzylique et sont en accord avec les résultats précédemment obtenus.

IV.2 Oxydation du 1-octanol en présence de catalyseurs au platine

Le 1-octanol est un alcool non-activé constitué par une chaîne aliphatique de 7 atomes de carbone et caractérisé par une très faible solubilité dans l'eau (0,54 g L⁻¹).

Les tests ont eu comme objectif l'étude des conditions optimales pour obtenir sélectivement soit l'aldéhyde, soit l'acide carboxylique (voir Schéma IV.2).

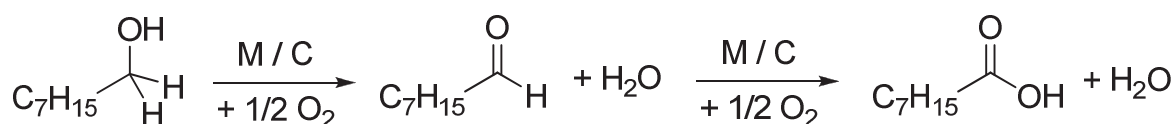


Schéma IV.2 : Oxydation de l'1-octanol avec les principaux produits.

Un étalonnage a été effectué, soit sur la colonne HP5, soit sur la colonne DBWAX pour les trois produits principaux en utilisant l'acétophénone comme étalon interne. D'autres pics ont été

observés, mais leur contribution est toujours de moins de 2% de l'aire totale des pics. Nous n'avons, en particulier, pas observé la formation de l'ester octanoate d'octyle.

IV.2.1 Effet du solvant

Le catalyseur 2,9%Pt/C M-002 a été employé pour l'oxydation du 1-octanol soit en milieu dioxane 100%, soit en milieu aqueux basique (dioxane 1 :1 H₂O avec 0,03 équivalents de NaOH par rapport au substrat). Le rapport S/M dans les deux cas a été de 100. Les courbes cinétiques sont montrées dans les Figures IV.4 et IV.5.

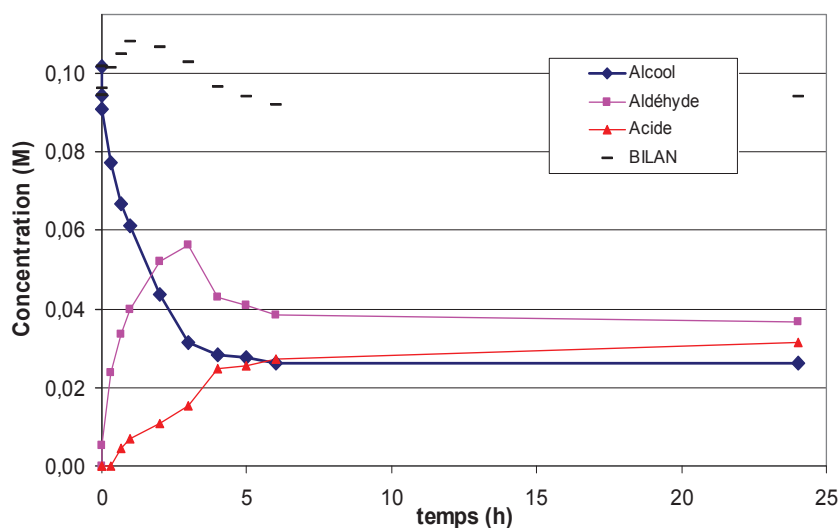


Figure IV.4 : Oxydation du 1-octanol en milieu organique (dioxane).
Conditions : 100°C, 10 bar (air), catalyseur 2,9%Pt/C M-002, S/M = 100.

Pour la réaction en milieu dioxane, les résultats montrent très rapidement après le début de la réaction la formation à la fois d'aldéhyde et d'acide carboxylique, contrairement à ce qui avait été observé pour l'alcool benzylique. Cette tendance à l'oxydation de l'aldéhyde aliphatique était prévisible : le manque de stabilisation par conjugaison rend cet intermédiaire très sensible à l'hydratation en gem-diol et donc plus réactif que l'aldéhyde benzylique vis-à-vis de l'oxydation (voir Schéma IV.3) [25].

Bien que la réaction soit effectuée en milieu organique à 100%, l'eau présente dans le système, sous forme de traces dans le dioxane ou comme produit de réaction de la déshydrogénation de l'alcool, permet la formation du gem-diol et affecte la sélectivité.

IV. Oxydation d'un alcool aliphatique primaire : 1-octanol

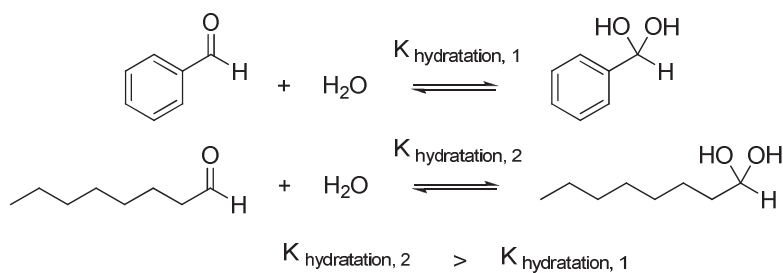


Schéma IV.3 : Comparaison de l'hydratation des aldéhydes aromatiques et aliphatiques [25].

De plus, la vitesse de réaction initialement importante subit un fort ralentissement au bout de 5 h pour atteindre une valeur nulle.

Selon le calcul effectué dans le paragraphe IV.1 sur la quantité d'oxygène présent, cet arrêt de la réaction n'est pas attribuable à un épuisement de l'oxygène dans le réacteur : la formation de ce plateau met donc en évidence une nette désactivation du catalyseur.

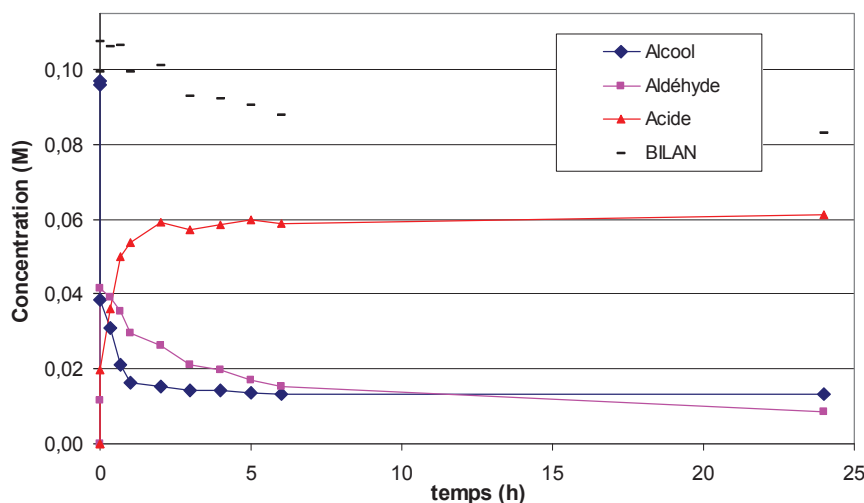


Figure IV.5 : Oxydation de 1-octanol en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,03 équivalents de NaOH). Conditions : 100°C, 10 bar (air), catalyseur 2,9%Pt/C M-002, S/M = 100.

En milieu aqueux basique (Figure IV.5) la réaction est beaucoup plus rapide : au bout de 20 minutes, la conversion est presque trois fois plus élevée que dans le cas du milieu dioxane, et au bout d'une heure la conversion est de 83%. Comme pour le cas précédent, l'aldéhyde et l'acide carboxylique sont formés dès le début, avec en revanche une sélectivité plus élevée pour l'acide octanoïque, ce qui est normal étant donné la composition du solvant et le pH basique. Le profil cinétique montre que le catalyseur se désactive également : la conversion atteint un plateau après 2 h de réaction à 83% et ne varie plus jusqu'à 24 h. L'aldéhyde formé est oxydé en acide très rapidement dans les premières heures de réaction avec une vitesse plus faible par rapport à celle de l'alcool. Après 24 h, un mélange de produits est obtenu où l'acide carboxylique est majoritaire. La présence d'eau favorise fortement l'activité catalytique pour un même rapport S/M : si on compare ces premiers résultats avec ceux obtenus dans l'oxydation du 2-octanol, on peut noter la

nette accélération de vitesse qui caractérise les réactions en milieu aqueux. Les alcools primaires étant plus réactifs que les alcools secondaires [16], l'effet sur la réaction est moins évident. La différente sélectivité de réaction et la rapide désactivation rencontrée contribuent aussi à masquer cet effet promoteur.

Les tests suivants ont été effectués en présence du catalyseur 4,8%Pt/C M-008. Le test effectué en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0.03 équivalents de NaOH) à 100°C a montré une conversion légèrement inférieure par rapport au test avec le catalyseur 2,9%Pt/C M-002 (conversion de 73% à 1 h) mais a confirmé une désactivation importante qui a bloqué l'activité catalytique à partir de 2 h de réaction.

Des tests effectués en présence d'une quantité croissante d'eau neutre (10% et 50%) ont montré que la réaction est accélérée de façon significative mais que la désactivation est observée dans tous les cas (Figure IV.6). Les analyses élémentaires sur les solutions finales ne montrent aucun signe de lixiviation du platine.

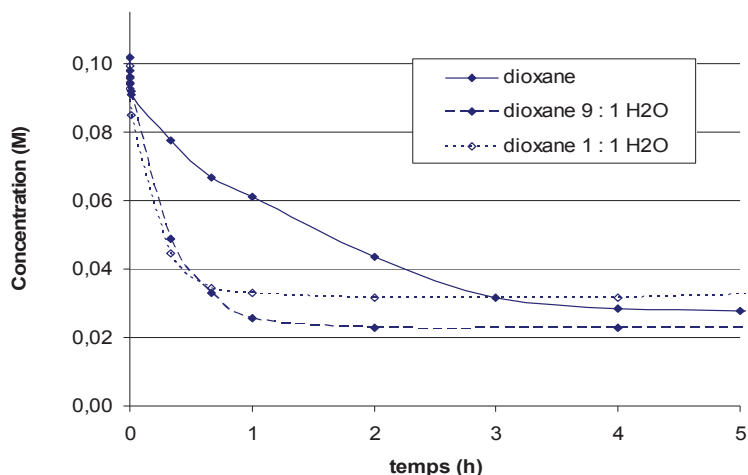


Figure IV.6 : Effet accélérateur de l'eau sur l'oxydation du 1-octanol. Conditions : 100°C, 10 bar (air), catalyseur : 2,9%Pt/C M-002 (dioxane), 4,8%Pt/C M-008 (dioxane : H₂O neutre), S/M = 100.

Le Tableau IV.1 résume les résultats obtenus dans les tests effectués avec les catalyseurs monométalliques en fonction de la teneur d'eau et de la quantité de NaOH (de zéro à 0,5 équivalents).

Tableau IV.1 : Comparaison des résultats obtenus en fonction des paramètres utilisés au cours des tests d'oxydation du 1-octanol. Conditions : 100°C ; 10 bar (air), catalyseurs : 2,9%Pt/C M-002, S/M = 100 (entrée 1), 4,8%Pt/C M-008, S/M = 107 (entrées 2 – 5), t = 1 h.

Entrée	Solvant	Eq. de NaOH	Conv. (%)	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan %	Conv. maximale (%)
1	Dioxane	0	40	85 : 15	100	74
2	Dioxane 9 : 1 H ₂ O	0	73	61 : 37	92	76
3	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	0	67	36 : 42	85	67
4	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	0,03	68	21 : 55	83	70
5	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	0,5	70	16 : 56	82	75

Quelles que soient les conditions de réaction à 100°C en milieu aqueux (entrées 2-5), la conversion dans tous les cas atteint une valeur de ~70% après une heure pour ne plus progresser ensuite, même jusqu'à 24 h. La comparaison des résultats en l'absence de soude (entrées 2-3) et en présence de quantités croissantes de soude (entrées 4-5) montre que la présence de base n'a pas amélioré la conversion finale. Par contre si on regarde les valeurs de sélectivité, on peut noter que le milieu alcalin et la présence d'eau jouent surtout sur la sélectivité avec la formation d'acide octanoïque comme produit majoritaire.

Alors que les bilans sont toujours complets dans le dioxane ou le mélange dioxane 9 : 1 H₂O (entrées 1-2), un défaut de bilan est noté en présence d'une large quantité d'eau et surtout lorsque de la soude est ajoutée (entrées 3-5). Ce manque de bilan peut être dû à différents facteurs : mis à part l'incertitude normale liée aux mesures effectuées par CPG, il est connu que d'autres réactions secondaires sont susceptibles d'affecter la sélectivité, notamment la condensation des aldéhydes en milieu basique, la décarbonylation des produits formés ou l'oxydation totale en CO₂.

L'addition aldolique peut donner lieu à la formation de faibles quantités de produits de condensation difficilement détectables par CPG à cause de leur poids moléculaire élevé : bien que les analyses CPG et CPG MS n'ont mis en évidence aucun de ces produits, ce phénomène n'est pas à exclure pour cette réaction [16].

La décarbonylation, comme décrit dans le chapitre I, est une réaction secondaire commune pour les tests d'oxydation d'alcool : les sous-produits formés, notamment le monoxyde de carbone et des fragments carbonés de différent poids moléculaire, peuvent affecter l'activité du catalyseur à travers un empoisonnement des sites actifs. Les aldéhydes en particulier sont connus pour donner lieu à ce phénomène [112]. Si on regarde le profil cinétique de la réaction en milieu aqueux basique avec 0,03 éq. de NaOH (Figure IV.5), on peut voir qu'en correspondance de la désactivation du catalyseur ayant lieu entre 1 et 2 h, la diminution de concentration de l'aldéhyde (15%) ne correspond pas à une augmentation du même ordre de l'acide formé, alors que la

concentration en alcool reste constante. Ce phénomène est également évident dans la Figure IV.7 qui montre les résultats obtenus dans l'oxydation du 1-octanol en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,5 éq. de NaOH, entrée 5 du Tableau IV.1).

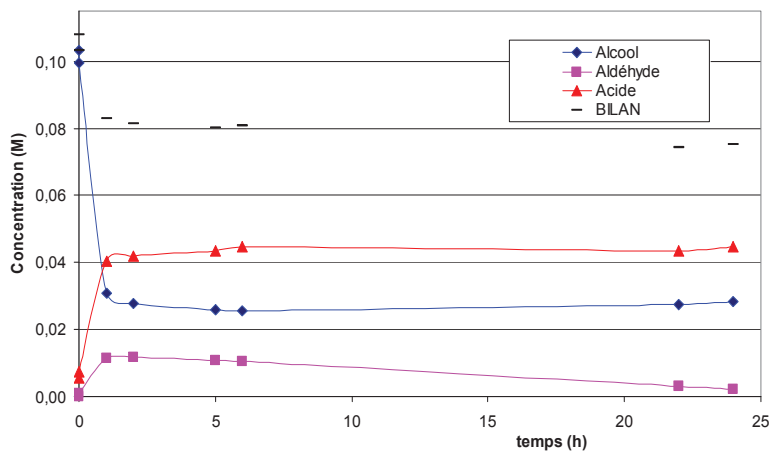


Figure IV.7 : Oxydation du 1-octanol en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,5 éq. de NaOH).
Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008, S/M = 107.

La concentration en aldéhyde atteint un maximum à t = 2 h pour ensuite diminuer au cours de la réaction, alors que les concentrations en alcool et en acide restent les mêmes. Le bilan est affecté d'une baisse du même ordre.

Finalement, malgré la température modérée (100°C), les conditions peuvent permettre aussi des faibles pourcentages d'oxydation totale en CO₂ au cours de la réaction : le catalyseur et le milieu aqueux sont communs aux procédés utilisés pour l'oxydation totale des composés organiques dans l'eau [113].

Les réactions ont ensuite été effectuées en présence de catalyseurs Pt-Bi, susceptibles d'éviter la désactivation comme on a vu dans les exemples du Chapitre I.

IV.2.2 Catalyseurs bimétalliques PtBi

L'oxydation du 1-octanol a été donc étudiée en présence d'un catalyseur bimétallique 2,5%Pt – 0,9%Bi sur charbon (PtBi/C M-001) préparé à partir du catalyseur 2,9%Pt/C M-002. Les résultats en milieu dioxane et en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,03 éq. de NaOH) sont montrés respectivement dans les Figures IV.8 et IV.9.

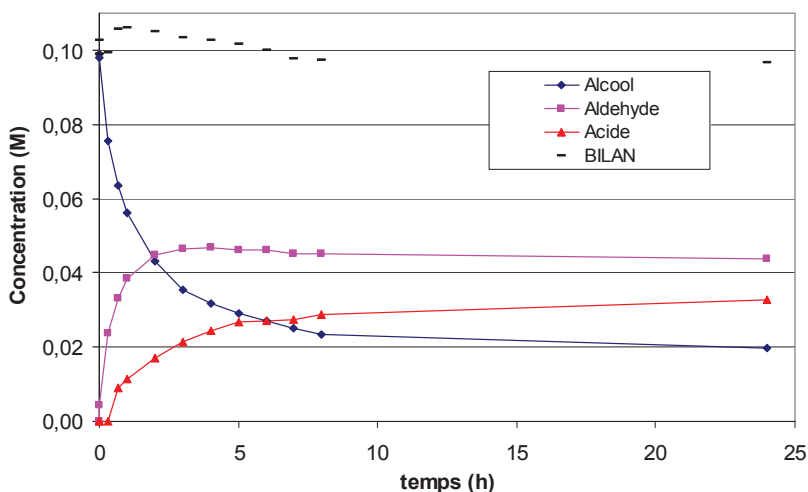


Figure IV.8 : Oxydation du 1-octanol en milieu dioxane en présence d'un catalyseur bimétallique PtBi. Conditions : 100°C, 10 bar(air), cat. 2,5%Pt – 0,9%Bi/C M-001, S/M = 100, (Bi / Pt)_{mol} = 0,35.

En milieu dioxane (Fig. IV.8) le profil de réaction est tout à fait comparable à celui vu pour le catalyseur monométallique 2,9%Pt/C M-002 (Fig. IV.4) : la tendance à la désactivation est encore évidente avec la formation d'un plateau après 7 h de réaction. La conversion finale (80%) et le profil cinétique montrent seulement une désactivation à peine un peu plus lente que pour le catalyseur monométallique, avec des sélectivités du même ordre. A 24 h, la solution est toujours constituée d'un mélange des trois produits, avec l'aldéhyde majoritaire (56 : 42) par rapport à l'acide. Les résultats semblent donc indiquer pour le bismuth un effet promoteur très faible pour ce substrat, avec une influence négligeable sur la réaction.

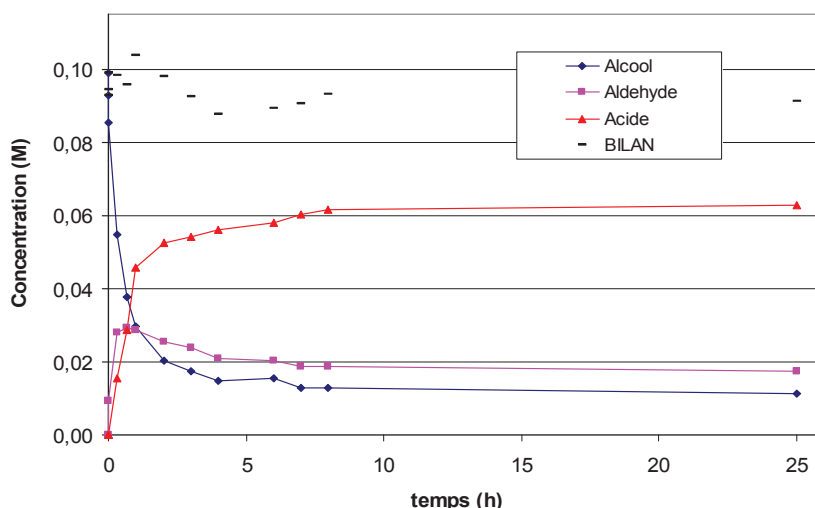


Figure IV.9 : Oxydation du 1-octanol en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) basique (0,03 éq. de NaOH) en présence d'un catalyseur PtBi. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,5%Pt – 0,9%Bi/C M-001, S/M = 117, (Bi / Pt)_{mol} = 0,35.

Le test effectué en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,03 éq. de NaOH, Figure IV.9) n'a également pas montré d'améliorations substantielles par rapport au catalyseur monométallique (Figure IV.5). Le profil cinétique, tout à fait comparable, montre une conversion maximale plus élevée (87%) mais obtenue plus lentement, avec une même désactivation importante qui bloque encore une fois la réaction. Le Tableau IV.2 compare les résultats obtenus à 100°C pendant la réaction en fonction de la promotion au bismuth et de la nature du solvant.

Tableau IV.2 : Effet de l'eau et de la promotion au bismuth pendant l'oxydation du 1-octanol à 100°C en présence de catalyseurs au platine. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. : 2,9%Pt/C M-002 (S/M = 100) ; 2,5%Pt – 0,9%Bi/C M-001 (Bi/Pt)_{mol} = 0,3 (S/M = 117), t = 1 h, bilan = 100%.

Entrée	Solvant	Catalyseur	Conv. (%)	Sélectivité aldéhyde : acide	Conversion maximale (%)
1	Dioxane	Pt/C	40	85 : 15	74
2		PtBi/C	43	77 : 23	80
3	Dioxane 1 : 1 H ₂ O (0,03 éq. NaOH)	Pt/C	83	35 : 65	86
4		PtBi/C	62	38 : 62	87

La promotion par le Bi ne produit qu'une faible amélioration de l'activité, avec des conversions maximales à peine plus élevées par rapport aux catalyseurs monométallique, et des variations négligeables aussi sur la sélectivité. L'activité plus faible en milieu aqueux dans les premières heures de réaction par rapport au catalyseur monométallique (entrées 3-4) peut être expliquée soit par la plus faible teneur en platine (S/M plus élevé), soit par le fait qu'une partie de la surface active du métal est occupé par le bismuth qui, en absence d'effet promoteur, peut limiter partiellement la conversion. Une quantité insuffisante de bismuth déposé sur le platine peut aussi expliquer ces résultats, malgré les résultats précédents obtenus dans notre laboratoire qui ont montré un effet promoteur du bismuth net avec les métaux dans un même rapport molaire de 0,3 [30]. Aucune lixiviation du bismuth n'a été détectée dans les solutions finales. La désactivation est plus lente en présence de promoteur métallique, mais les résultats globaux montrent l'absence d'effet promoteur du bismuth pour le platine dans l'oxydation du 1-octanol en milieu aqueux.

IV.2.3 Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'activité catalytique, certains tests ont été réalisés à 60°C. Les résultats en fonction du solvant sont montrés dans les Figures IV.10 (dioxane), IV.11 (dioxane 1 : 1 H₂O 0,03 éq. NaOH) et IV.12 (dioxane 1 : 1 H₂O 0,5 éq. NaOH).

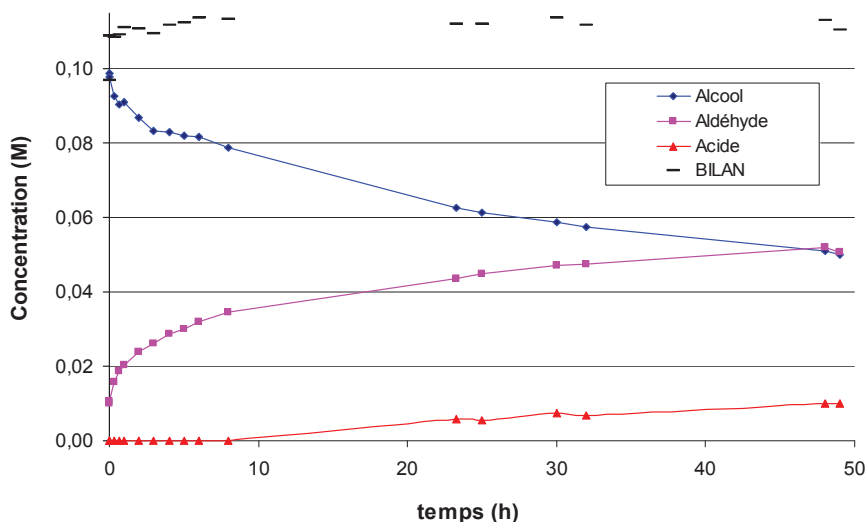


Figure IV.10 : Oxydation du 1-octanol en milieu dioxane.

Conditions : 60°C, 10 bar (air), cat. 2,8%Pt/C M-004, S/M = 103, $t_{\text{finale}} = 48$ h.

En milieu dioxane pur, comme attendu, la baisse de température conduit à une forte diminution de la vitesse de réaction (Fig. IV.10) : la conversion est de 30% à 16 h avec un rapport aldéhyde : acide égal à 90 : 10, alors que cette conversion de 30% avait été atteinte à $t = 40$ min à 100°C, avec une sélectivité totale en aldéhyde. L'aldéhyde à 60°C reste très largement majoritaire jusqu'à 50% de conversion, avec une sélectivité en acide équivalente à celle à 100°C.

Le Tableau IV.3 compare les résultats obtenus en milieu dioxane pour les deux températures.

Tableau IV.3 : Comparaison des résultats obtenus dans l'oxydation du 1-octanol en milieu dioxane.

Conditions : 10 bar (air) ; S/M = 100. Bilan = 100%

Catalyseur	T(°C)	Conversion = 30%		Conversion = 50%	
		t (h)	Sélectivité aldéhyde : acide	t (h)	Sélectivité aldéhyde : acide
2,9% Pt/C M-002	100	0,67	100 : 0	2	83 : 17
2,8% Pt/C M-004	60	16	90 : 10	49	83 : 17

Même si la réaction est lente, le profil cinétique semblerait indiquer que le catalyseur est encore actif, avec une diminution progressive de la concentration de l'alcool jusqu'à 48 h. Dans l'oxydation du 1-octanol en présence d'un catalyseur RuHAP (S/M = 6) dans le toluène, Kaneda et coll. avaient observé une sélectivité fortement dépendante de la température : à 60°C, l'aldéhyde était formé avec une sélectivité totale à une conversion de 95% en 16 h, tandis qu'une hausse à 80°C conduisait à un rendement en acide octanoïque de 82% en 6 h, avec la disparition complète de l'aldéhyde [56]. Nous n'avons pas rencontré un effet si important de la température sur la sélectivité pour notre catalyseur au platine.

IV. Oxydation d'un alcool aliphatique primaire : 1-octanol

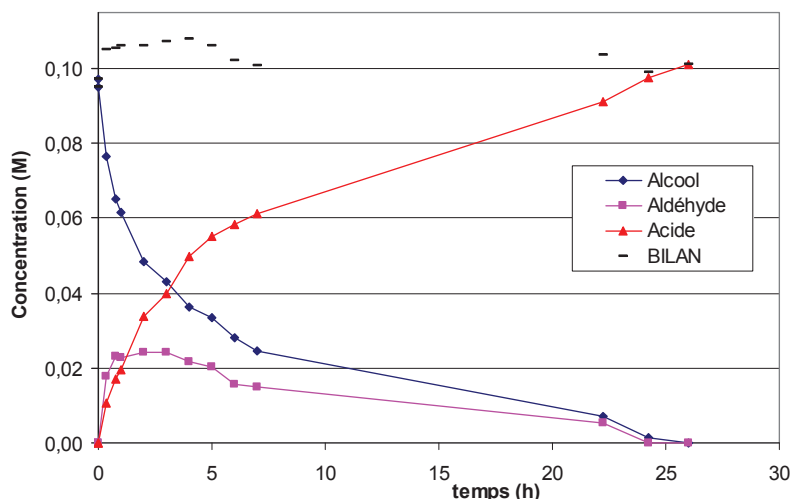


Figure IV.11 : Oxydation du 1-octanol en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,03 éq. de NaOH).
Conditions : 60°C, 10 bar (air), cat. 2,9%Pt/C M-003, S/M = 100.

En milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O, 0,03 éq. NaOH – Figure IV.11), le profil cinétique montre que la réaction est, comme attendu, plus lente à 60°C. Mais au bout de 26 h, la conversion est totale avec un rendement de 100% en acide octanoïque. Malgré la faible vitesse de réaction, le catalyseur reste actif sans aucun signe de désactivation jusqu'à la conversion totale de l'alcool et de l'aldéhyde intermédiaire. La désactivation est donc supprimée en travaillant à cette température. Un test effectué toujours à 60°C mais en milieu aqueux neutre (dioxane 1 : 1 H₂O) n'a pas conduit à une conversion totale au bout de 30 h, ce qui a montré l'effet positif de la base sur la conversion, même en quantité si faible.

Nous avons alors effectué un test en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) à 60°C avec 0,5 équivalents de NaOH (Figure IV.12).

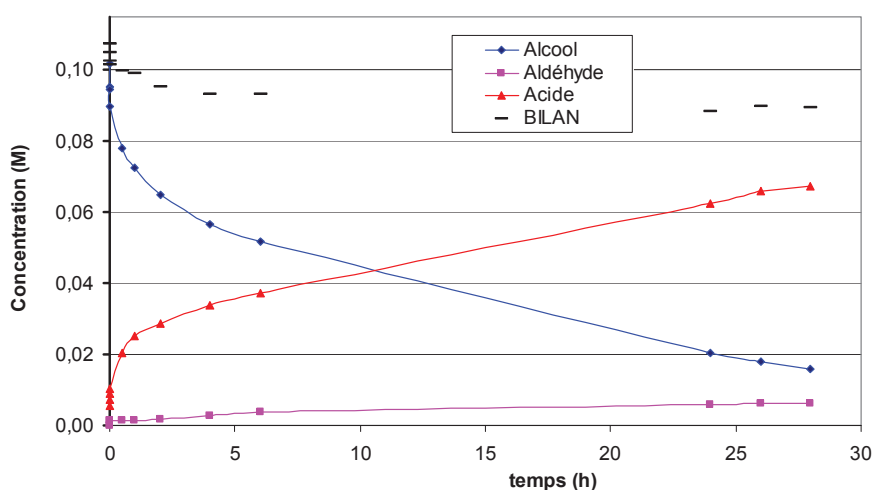


Figure IV.12 : Oxydation de 1-octanol en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) avec 0,5 éq. de NaOH.
Conditions : 60°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008, S/M = 100.

L'acide carboxylique est formé avec une sélectivité > 85% dès le début de la réaction, mais l'activité est plus faible que dans le cas de l'utilisation de 0,03 équivalents de base : la réaction au bout de 6 h donne une conversion de 49% contre 73% lors du test précédent (Figure IV.11). Après 24 h la conversion est de 80%. Le Tableau IV.4 résume les résultats des tests à 60°C en fonction du solvant et de la quantité de base ajoutée.

Tableau IV.4 : Comparaison des résultats obtenus dans l'oxydation du 1-octanol à 60°C en fonction du milieu et des équivalents de soude ajoutés. Conditions : 10 bar (air), cat. : 2,8%Pt/C M-004 (entrée 1), 2,9%Pt/C M-003 (entrée 2-3), 4,8%Pt/C M-008 (entrée 4), S/M = 100, t = 24 h.

Entrée	Solvant	Eq. NaOH	Conv. (%)	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan (%)
1	Dioxane	0	37	89 : 11	100
2		0	86	6 : 86	100
3	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	0,03	98	0 : 100	100
4		0,5	80	7 : 77	88

Malgré un fort ralentissement de la vitesse, la baisse de température produit un effet positif sur la désactivation et sur la sélectivité : le catalyseur à 60°C reste actif, ce qui permet d'obtenir des conversions plus élevées mais plus lentement. Les bilans de réaction semblent aussi indiquer une plus faible formation de produits secondaires, sauf pour le cas du milieu fortement basique. Une quantité de base supérieure ne produit pas d'effets positifs sur la réaction, qui est au contraire plus lente et moins sélective.

IV.2.4 Etude de la désactivation du catalyseur

La désactivation du catalyseur rencontrée au cours de nos tests peut avoir différentes explications. Les causes principales de ce phénomène peuvent être soit la modification structurale de la phase active (frittage du métal, lixiviation du support et/ou du métal), soit l'empoisonnement du site actif par l'oxygène (suroxydation) ou par d'autres molécules présentes dans le milieu [24]. Nous avons donc analysé ces différents aspects séparément.

IV.2.4.1 Analyse DRX des catalyseurs après réaction

Le catalyseur 4,8% Pt / C M-008 a été analysé par DRX après les tests effectués en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O), neutre ou basique. La présence de soude pendant la réaction a influencé la taille finale des cristallites comme on peut voir dans la Figure IV.13.

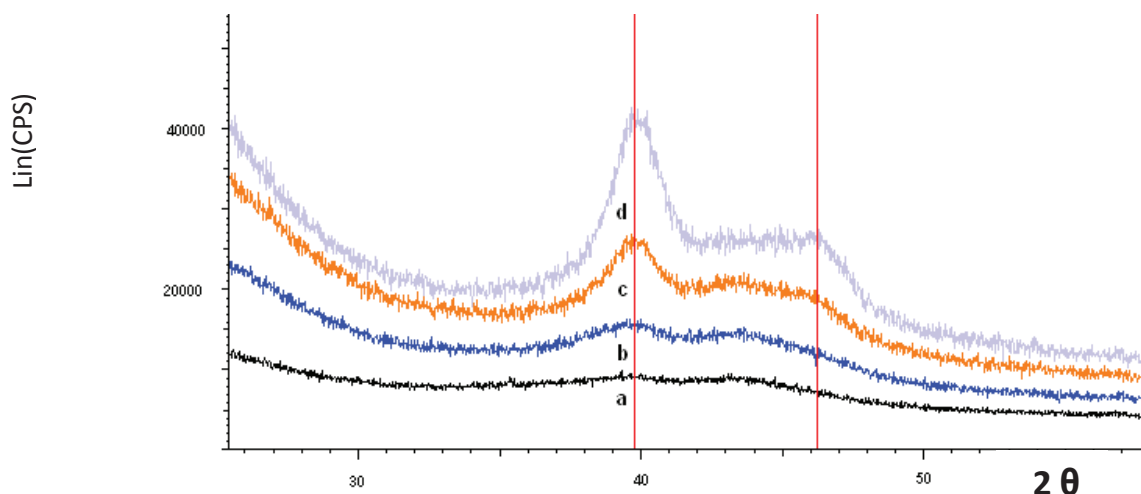


Figure IV.13 : DRX du catalyseur 4,8%Pt/C M-008 avant réaction (a) et après des tests catalytiques en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) en présence d'une quantité croissante de soude (ég. de NaOH = 0 (b), 0,03 (c), 0,5 (d)). Conditions des tests : 100°C, 10 bar (air), S/M = 107. Lignes verticales rouges : signaux du platine (111).

Le diffractogramme a (Figure IV.13) correspond à l'analyse du catalyseur avant réaction : aucune raie du platine n'est détectée en correspondance des signaux du Pt(111). Après le test en milieu aqueux neutre (b), un épaulement est détecté à $2\theta = 39,7^\circ$, tandis que pour les tests avec 0,03 (c) et 0,5 équivalent de NaOH (d) le signal devient plus important. Dans ce dernier cas, la taille des cristallites calculée d'après la formule de Scherrer est évaluée à 5 nm. Ce faible grossissement des cristallites métalliques, qui normalement conduit à une baisse de l'activité catalytique due à une diminution de surface de la phase active, ne peut cependant pas expliquer la désactivation totale rencontrée pendant nos tests.

IV.2.4.2 Empoisonnement du métal

Etant données la faible modification structurale du catalyseur et l'absence de lixiviation du métal au cours des réactions, la désactivation semblerait due à un empoisonnement de la phase active du catalyseur : ce phénomène a été largement étudié dans la littérature et constitue l'une des principales limitations pour cette réaction [24].

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I, les acides carboxyliques peuvent être des produits poisons pour cette réaction, puisqu'ils peuvent s'adsorber fortement sur le métal et bloquer l'activité catalytique. Vu l'effet négligeable de la soude sur la conversion à 100°C et le rendement total en acide octanoïque obtenu en présence d'une quantité de base très faible à 60°C, nous avons exclu que les acides carboxyliques puissent être des sources possibles d'empoisonnement de la réaction.

L'arrêt de la réaction pourrait donc être expliqué sur la base d'un empoisonnement, soit de la part de l'oxygène (suroxydation), soit de la part d'autres molécules présentes dans le milieu, soit de la part des deux. Afin de distinguer les causes de ce phénomène, nous avons effectué des manipulations où nous avons étudié l'influence :

- d'une purge avec l'argon au cours de la réaction
- d'un prétraitement du catalyseur avec l'air à la pression et la température de réaction
- de l'ajout d'alcool frais au cours de la réaction

IV.2.4.2 a) Effet d'une purge d'argon au cours de la réaction

La Figure IV.14 montre les résultats d'un test où l'oxydation a été démarrée normalement en milieu aqueux neutre (dioxane 1 : 1 H₂O). Après 3 h, la température a été baissée à 35°C, l'air a été évacué du système et une purge d'argon (3 x 40 bar) a été effectuée. Le chauffage a ensuite été rétabli et de l'air réintroduit à t = 5h.

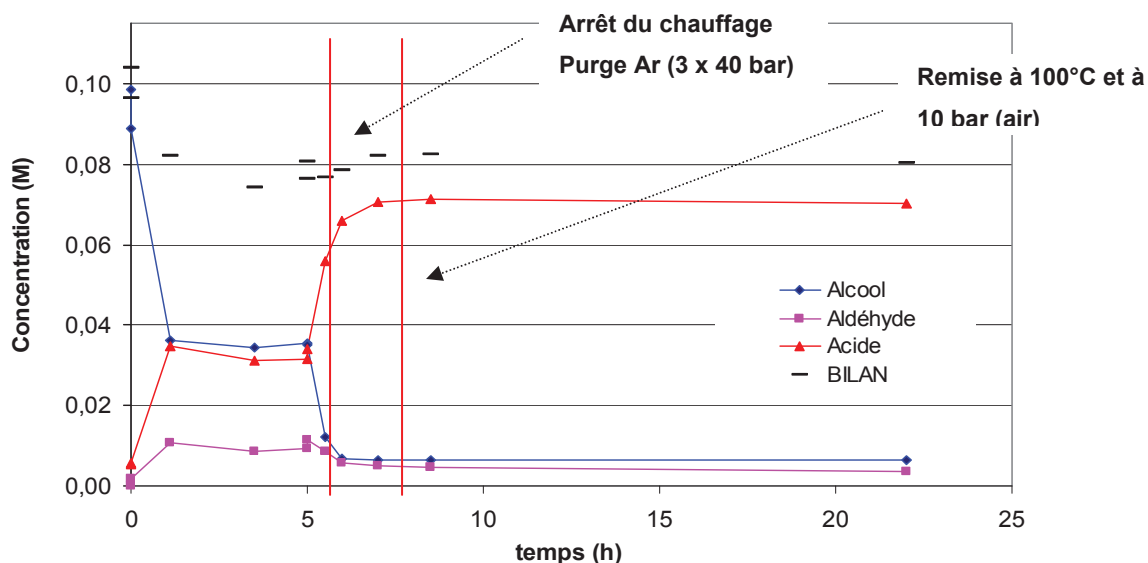


Figure IV.14 : Oxydation de 1-octanol en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) neutre. Effet d'une purge d'argon au cours de la réaction. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008, S/M = 100.

Le profil de concentration montre une reprise de l'activité catalytique avec une conversion supplémentaire de ~30% pour ensuite arriver à une conversion totale de 93% avec l'acide carboxylique comme produit majoritaire. Il est connu dans la littérature que la suroxydation du catalyseur peut être complètement surmontée à travers une purge de gaz inerte [15].

Compte tenu du résultat observé, il est probable que la suroxydation soit un des éléments de la désactivation mais l'activité semblerait affectée aussi par un empoisonnement du site actif de la part d'autres espèces chimiques présentes dans le système.

IV.2.4.2 b) Effet d'un prétraitement du catalyseur à la température de réaction et sous pression d'air

Nous avons ensuite effectué un test où le catalyseur 4,8%Pt/C M-008 a été d'abord traité à 100°C sous 10 bar d'air pendant 1 h en milieu aqueux neutre (dioxane 1 : 1 H₂O) en absence d'alcool. Après refroidissement et dépressurisation, 15 mmol de 1-octanol ont été introduites et le réacteur a été remis sous pression d'air (10 bar) directement sans aucune purge à l'argon (Figure IV.15 – t = 1 h).

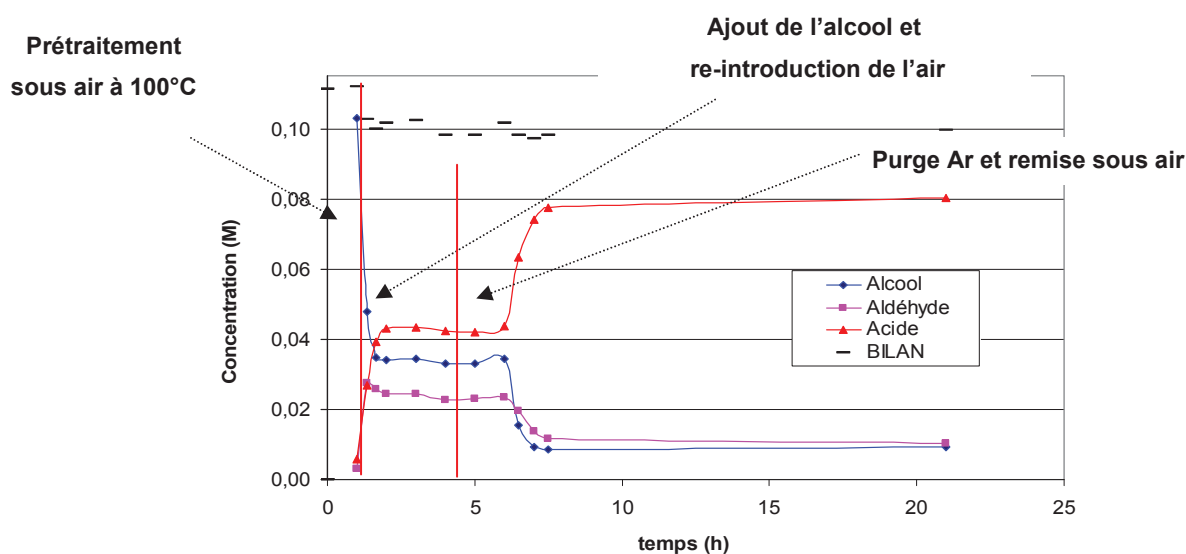


Figure IV.15 : Test effectué en milieu aqueux neutre (dioxane 1 : 1 H₂O) en présence du catalyseur 4,8% Pt/C M-008 prétraité sous air (t = 1 h) avant l'introduction d'alcool. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008, S/M = 100.

Le profil de concentration montre un comportement normal pour le déroulement de la réaction. Une conversion de ~70% est atteinte en 1 h, sans aucun signe d'empoisonnement initial du catalyseur à cause du prétraitement. Le réacteur a été refroidi après 3 h, évacué de l'air et purgé à l'argon (3 x 40 bar). La remise sous air à 10 bar et en température (t = 6 h) montre une reprise de l'activité catalytique avec une conversion finale de ~90%, comme déjà vu pour le cas précédent. Le prétraitement du catalyseur a finalement une influence négligeable sur l'activité catalytique. Ces résultats confirment le rôle secondaire de l'oxygène sur l'arrêt de la réaction.

IV.2.4.2 c) Effet de l'ajout d'alcool au cours de la réaction

Nous avons donc effectué un test à 100°C en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) en absence de base et avec un rapport initial S/M de 100 en présence du catalyseur 4,8% Pt / C M-008 (Figure IV.16 - a). Après 3 heures de réaction, la conversion de l'alcool atteint un plateau comme déjà vu

pour les cas précédents. Le réacteur a ensuite été refroidi et dépressurisé. 15 mmol de 1-octanol sont alors introduites en même temps que du dioxane (25 mL) pour rétablir un volume total de 150 mL. Après une purge avec de l'argon (3 x 40 bar), le milieu réactionnel est à nouveau chauffé à 100°C et 10 bar d'air ont été introduits pour relancer la réaction (Figure IV.16 – b).

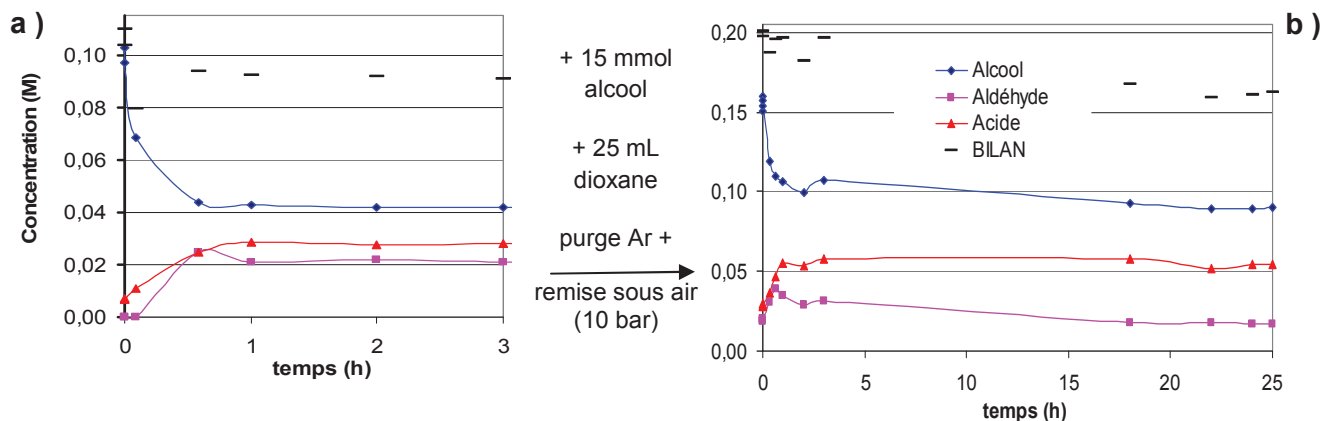


Figure IV.16 : Oxydation de 15 mmol de 1-octanol en milieu aqueux neutre (dioxane 1 : 1 H₂O) (a) suivie par un ajout d'alcool frais et une remise sous pression d'air (b). Conditions : 100°C, 10 bar (air), S/M = 100 (a), 200 (b).

Les résultats montrent qu'après la remise sous air du réacteur, l'activité catalytique est partiellement rétablie avec une conversion supplémentaire de 35% après 3 h. Toutefois l'activité subit un nouvel arrêt à une conversion de 40% après 17 heures de réaction.

Comme nous l'avons mentionné, la décarbonylation des aldéhydes est une source connue de sous-produits pour cette réaction. Le CO et les autres espèces carbonées formées peuvent s'adsorber fortement au site actif et bloquer l'activité. Cet empoisonnement peut être surmonté en ajoutant du nouveau substrat : l'activité catalytique peut être rétablie si le réactif a une affinité plus élevée que les produits poisons qui se trouvent sur le site actif [15]. Dans notre cas, l'activité catalytique ne semble pas montrer d'améliorations importantes après l'ajout d'alcool frais : quels que soient les produits qui bloquent le site actif, leur affinité rend l'adsorption irréversible.

La nature de la décarbonylation peut expliquer le manque de désactivation observé pendant l'oxydation de l'alcool benzylique dans les mêmes conditions. Dans une étude effectuée sur la décarbonylation d'alcools primaires en présence d'un catalyseur Pd/Al₂O₃ à 80°C dans le cyclohexane par technique ATR IR *in situ*, les auteurs ont comparé la formation de monoxyde de carbone pour l'oxydation de l'alcool benzylique et du 1-octanol [112]. L'activité catalytique a été plus élevée pour le cas de l'alcool aromatique primaire, malgré une formation de CO plus importante. Si le CO est normalement formé au cours de la réaction et ne contribue pas significativement à la désactivation, l'arrêt de l'activité peut être expliqué par un empoisonnement du site actif de la part des fragments carbonés formés, avec un effet poison plus important pour les fragments aliphatiques par rapport aux aromatiques.

Il faut noter enfin que même en présence de catalyseurs bimétalliques PtBi, qui sont connus pour éviter justement ce type d'inconvénient, la désactivation n'est pas surmontée.

IV.2.5 Conclusions

Les catalyseurs Pt / C étudiés ont présenté une activité catalytique limitée pour l'oxydation du 1-octanol dans notre système. Nos résultats confirment la faible réactivité rencontrée pour ce substrat dans les études présentes dans la littérature. La surprenante activité catalytique élevée dans la toute première phase d'oxydation à 100°C, en particulier en milieu aqueux, est rapidement annihilée par la désactivation du catalyseur. A notre avis il s'agit d'un empoisonnement du site actif dû notamment à la décarbonylation des aldéhydes formés qui bloque irréversiblement la réaction. Cet empoisonnement est difficilement évitable, même en présence de catalyseurs bimétalliques PtBi. Les résultats à 60°C montrent en revanche une plus faible tendance à la désactivation, au détriment de la vitesse réactionnelle.

Afin d'améliorer les sélectivités en aldéhyde, nous avons effectué des tests en présence de ruthénium qui a montré des résultats encourageants dans l'oxydation de ce substrat [109].

IV.3 Catalyseurs au ruthénium

Le ruthénium a été employé dans l'oxydation du 1-octanol sous forme métallique (cat. 2%Ru/C M-001) ou sous forme d'oxyde hydraté (2,3%Ru(OH)_x/C M-001).

Pour ce qui concerne le ruthénium métallique, le catalyseur a été préparé par imprégnation en phase liquide avec la même procédure utilisée pour préparer les catalyseurs au platine, en utilisant comme précurseur du RuCl₃. L'analyse DRX a mis en évidence une taille des cristallites inférieure à 2 nm. Comme pour les catalyseurs au platine, nous avons étudié l'influence du solvant sur l'oxydation en effectuant des tests en milieu dioxane ou en milieu dioxane/eau. Nous avons également effectué un test en milieu *tert*-butanol, qui a montré des propriétés compatibles avec notre système catalytique.

Par ailleurs, nous avons étudié l'influence du solvant et de l'eau sur l'activité du catalyseur Ru(OH)_x, qui a été comparé au catalyseur au ruthénium métallique.

IV.3.1 Ruthénium métallique : effet du solvant

La Figure IV.17 montre les résultats obtenus en milieu dioxane pour le catalyseur 2%Ru/C M-001 (S/M = 75).

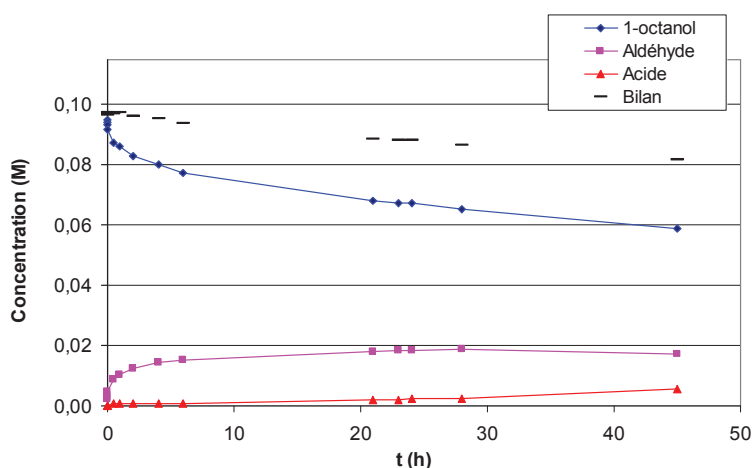


Figure IV.17 : Oxydation du 1-octanol en présence d'un catalyseur Ru / C en milieu dioxane.
Conditions : 100°C, 10 bar(air), cat. 2%Ru/C M-001, S/M = 75.

Dans le dioxane, la vitesse de réaction est sensiblement plus faible qu'avec le platine, avec une conversion de 40% après 45 h, malgré une charge catalytique plus importante. Si on compare les sélectivités à celles obtenues avec le catalyseur 2,9%Pt/C M-002 dans les mêmes conditions (Tableau IV.5), on peut voir que la formation d'acide carboxylique reste du même ordre de grandeur aux faibles conversions.

Tableau IV.5 : Comparaison des résultats obtenus dans l'oxydation du 1-octanol en dioxane.
Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,9%Pt/C M-002 (S/M = 100), 2%Ru/C M-001 (S/M = 75).

Catalyseur	Conversion = 20%			Conversion = 40%		
	t (h)	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan %	t (h)	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan %
Pt / C	0.33	100 : 0	100	1	85 : 15	100
Ru / C	6	96 : 4	95	45	47 : 16	83

Les valeurs montrent que le ruthénium est nettement moins performant que le platine, avec une sélectivité comparable jusqu'à 20% de conversion. A une conversion de 40% par contre, les valeurs montrent pour le ruthénium une sélectivité inférieure au platine avec la formation de sous-produits inconnus qui affecte sensiblement le bilan.

Nous avons alors effectué un test en présence de *tert*-butanol comme solvant (Figure IV.18). Le *tert*-butanol est un alcool tertiaire qui ne peut pas subir de déshydrogénation et son utilisation comme solvant pourrait être intéressante à cause de sa faible toxicité.

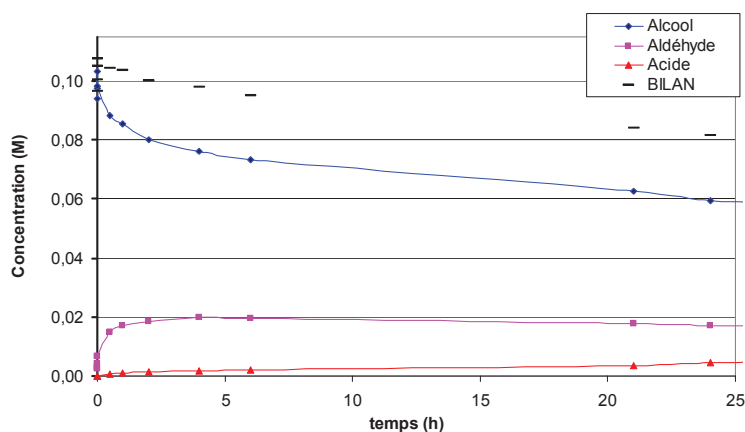


Figure IV.18 : Oxydation du 1-octanol en présence du catalyseur Ru/C en milieu *tert*-butanol.
Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2%Ru/C M-001, S/M = 75.

Le profil cinétique du test (Figure IV.18) montre des valeurs tout à fait comparables à celles observées en utilisant le dioxane comme solvant dans les mêmes conditions (Figure IV.17) : la conversion et la sélectivité en aldéhyde à 6 h sont de 22% et 74% respectivement. Le Tableau IV.6 compare les résultats obtenus en fonction du temps dans les deux milieux. Malgré l'absence d'eau ajoutée, la formation d'acide carboxylique est toujours observée.

Tableau IV.6 : Comparaison des résultats obtenus dans l'oxydation du 1-octanol en milieu organique en présence du catalyseur Ru / C.

Conditions: 100°C, 10 bar(air), cat. 2% Ru / C M-001, S/M = 75.

Solvant	t = 6 h			t = 24 h		
	Conv. %	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan %	Conv. %	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan %
Dioxane	19	87 : 6	90	29	67 : 8	90
<i>tert</i> -butanol	22	74 : 8	95	36	42 : 12	83

Les activités et les bilans de réaction comparables semblent indiquer une bonne compatibilité pour ce solvant avec notre système catalytique.

IV.3.2 Catalyseur Ru(OH)_x

Le catalyseur constitué d'oxyde de ruthénium hydraté a été préparé selon la méthode de Mizuno et coll. (2,3%Ru(OH)_x/C M-001) [52]. Les auteurs ont annoncé des excellents résultats dans l'oxydation aérobie d'alcools en milieu organique, en présence d'un catalyseur à l'oxyde de ruthénium hydraté supporté sur alumine. En particulier, le 1-octanol est converti à 87% en 4 h avec une sélectivité totale en aldéhyde, à 83°C sous 1 bar d'oxygène, en milieu trifluorobenzène et avec

un rapport S/M de 20, en présence d'un équivalent d'hydroquinone par rapport à l'alcool afin de piéger les radicaux. Comme vu précédemment dans le paragraphe I.3.2, la déshydrogénation oxydante des alcools est une réaction non-radicalaire. Mais toutefois il n'est pas connu si l'aldéhyde aliphatique formé en solution est stable dans les conditions de réaction ou non : les auteurs n'ont pas approfondi ce sujet. Nos tests n'ont pas prévu l'utilisation de piègeurs de radicaux.

La Figure IV.19 montre la superposition des résultats obtenus en milieu dioxane pour les deux catalyseurs au ruthénium et le Tableau IV.7 résume les valeurs obtenus pour les deux différents catalyseurs au ruthénium en milieu dioxane.

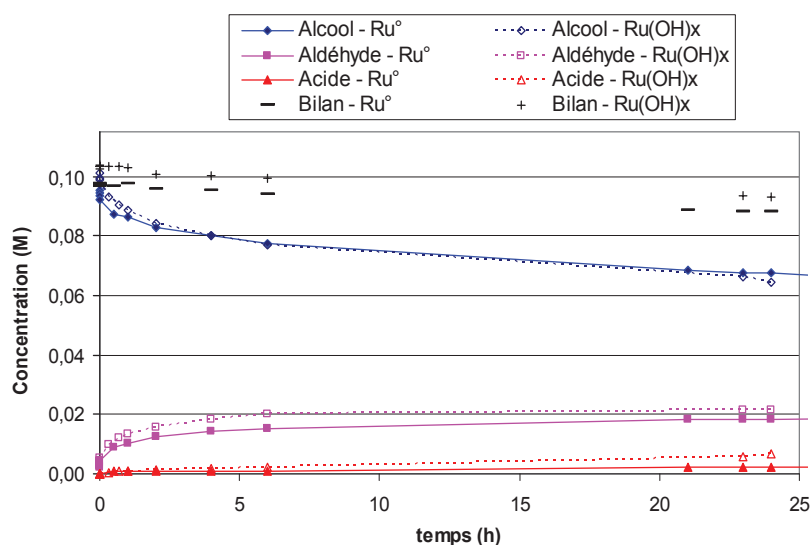


Figure IV.19 : Oxydation du 1-octanol en présence de catalyseurs au ruthénium en milieu dioxane. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. : 2%Ru/C M-001 (Ru°, S/M = 75), 2,3%Ru(OH)_x/C M-001 (S/M = 66).

Les résultats sont presque superposables pour les deux catalyseurs. Les sélectivités en aldéhyde à 6 h et à 24 h restent largement inférieures à celles obtenues en présence de platine.

Tableau IV.7 : Comparaison des résultats obtenus dans l'oxydation du 1-octanol en présence de catalyseurs au ruthénium en milieu dioxane.

Conditions: 100°C, 10 bar (air), cat. 2%Ru/C M-001, S/M = 75, 2,3%Ru(OH)_x/C M-001, S/M = 66.

Catalyseur	t = 6 h			t = 24 h		
	Conv. %	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan %	Conv. %	Sélectivité aldéhyde : acide	Bilan %
Ru/C	19	87 : 6	94	29	67 : 8	88
Ru(OH) _x /C	24	84 : 10	100	36	59 : 18	93

La différence principale de préparation entre les deux catalyseurs est la réduction en phase liquide effectuée avec le formaldéhyde pour Ru/C M-001, mais les résultats semblent indiquer une même activité. La formation d'acide reste toutefois importante, vu la faible conversion.

Un test effectué en milieu aqueux (dioxane 9 : 1 H₂O, non montré dans les résultats) a également indiqué un effet positif de l'eau sur l'activité catalytique (conversion de 40% à 6 h), au détriment de la sélectivité en aldéhyde (72% avec 19% d'acide octanoïque).

IV.3.3 Conclusions

L'emploi de ruthénium, sous forme métallique ou sous forme d'oxyde hydraté, n'a pas conduit à de meilleures sélectivités en aldéhyde, comme annoncé dans la bibliographie. Les deux types de catalyseurs ont montré une activité comparable pour ce substrat. Même en milieu dioxane pur, l'oxydation de l'octanal en acide octanoïque est toujours observée et les valeurs ne permettent pas d'attribuer au ruthénium une plus grande sélectivité en aldéhyde par rapport au platine. Le *tert*-butanol s'est montré être un solvant intéressant pour l'oxydation sélective aérobie compte tenu de son absence de toxicité et de sa stabilité. La présence d'eau, comme pour le cas du platine, a conduit à un effet positif sur la vitesse de réaction.

IV.4 Conclusions

L'oxydation sélective du 1-octanol est affectée par différents paramètres dans notre système catalytique. En présence de catalyseurs au platine métallique et à 100°C, la réaction est fortement limitée par une désactivation importante du catalyseur qui empêche la réaction de poursuivre au delà de ~70-80% de conversion, avec des sélectivités affectées par la formation de sous-produits en particulier en milieu aqueux basique. La promotion du platine par le bismuth ne permet pas de surmonter cet inconvénient. Nos tests ont montré que la cause la plus probable de cet arrêt de l'activité catalytique serait la décarbonylation de l'aldéhyde formé, qui provoquerait un empoisonnement irréversible du site actif de la part des fragments carbonés générés. Les conversions plus élevées obtenues à 60°C, les autres paramètres opératoires étant les mêmes, semblent indiquer une dépendance de la désactivation à la température de réaction. Cette baisse de température limite aussi la formation des produits secondaires qui affecte le bilan de réaction final.

La transformation sélective en octanal reste l'étape la plus délicate : les oxydations en milieu dioxane ont toujours donné des sélectivités non négligeables en acide, indépendamment de la température utilisée. L'obtention d'acide octanoïque par contre a été effectuée quantitativement à 60°C en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,03 équivalents de NaOH).

L'emploi de catalyseurs supportés au ruthénium n'a pas donné d'améliorations significatives vers l'obtention sélective d'octanal. Sous forme métallique ou sous forme d'oxyde hydraté, ce métal a montré une activité sensiblement inférieure à celle du platine sans porter d'avantages en termes de sélectivité en aldéhyde.

Dans tous les cas nous avons noté un effet important de l'eau sur l'activité catalytique, qui a permis d'accélérer nettement la vitesse de réaction, au détriment de la sélectivité en octanal.

V. Oxydation d'un alcool allylique primaire : g eraniol

Introduction

Le géraniol, ou (2 E)-3,7-diméthyl-octa-2,6-diène-1-ol, est un alcool allylique primaire, faisant partie de la famille des alcools terpéniques : cette famille de composés comprend tous les alcools d'origine naturelle constitués de la répétition de l'unité isoprénique (C₅H₈)_n, largement répandue dans la nature.

Notre étude a eu comme objectif de trouver les conditions pour obtenir sélectivement l'aldéhyde correspondant (géranial), qui est un intermédiaire important pour la production de parfums, fragrances et produits pharmaceutiques. Le géraniol étant un alcool activé, l'obtention de l'aldéhyde est favorisée thermodynamiquement (Chapitre I). Toutefois d'autres réactions peuvent influencer sensiblement la sélectivité de la réaction, notamment l'isomérisation des doubles liaisons ou leur hydrogénation partielle.

Nous avons étudié d'abord la réactivité en oxydation de ce substrat en milieu dioxane/eau. Nous avons ensuite évalué l'emploi de *tert*-butanol comme solvant organique. Nous avons ensuite étudié l'influence de la température sur la réaction et nous avons avancé des hypothèses sur la nature de la désactivation du catalyseur. Ce chapitre inclut le travail effectué par Jérôme Simon (L3) et Thierry Gerez (M2) pendant leur stage expérimental au sein de l'équipe Biovert.

V.1 Structure du substrat

Le géraniol est une molécule contenant deux doubles liaisons, dont on doit préciser la conformation pour celle qui se situe entre les atomes de carbone numéro 2 et 3. Cette double liaison est de conformation E (trans). Comme signalé dans l'introduction, la présence des doubles liaisons peut influencer sensiblement la réactivité des alcools : en effet, les doubles liaisons peuvent interagir avec le métal noble et conduire soit à l'isomérisation de la structure, soit jouer le rôle d'accepteurs d'hydrogène et donc donner des sous-produits de réduction indésirés (Schéma V.1). L'hydrogénation partielle des doubles liaisons provient de la présence d'hydrures en surface du métal, phénomène observé en particulier en conditions anaérobies [108].

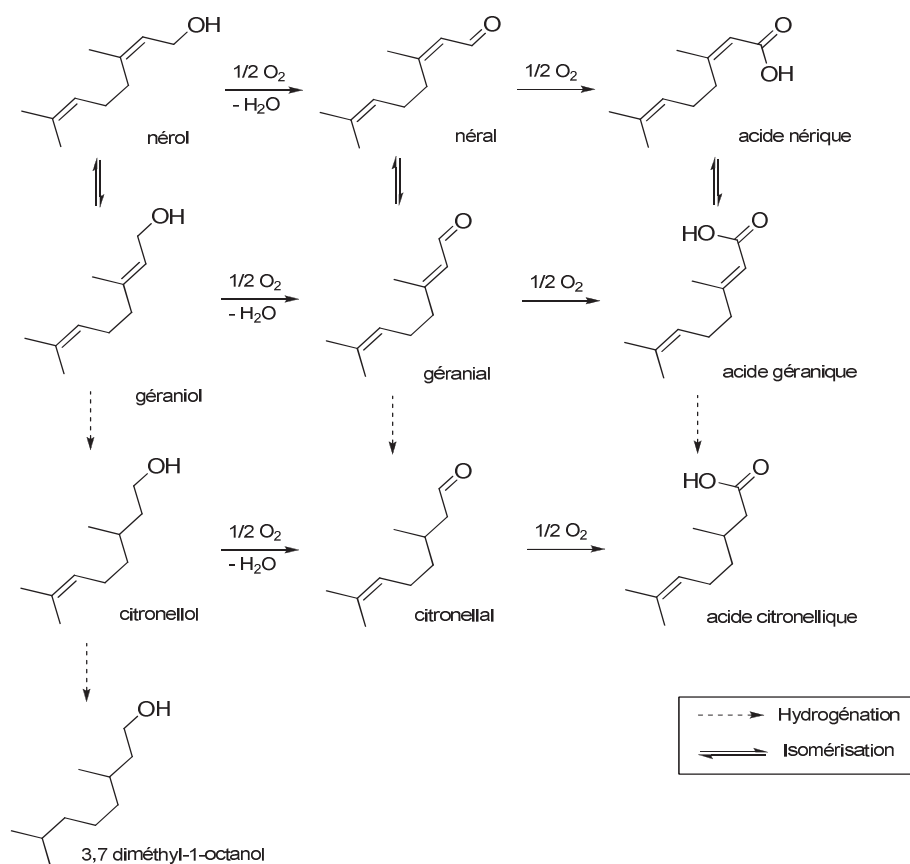


Schéma V.1 : Produits d'oxydation et produits secondaires possibles pendant l'oxydation du géraniol.

V.2 Effet du solvant

Tous les tests ont été effectués en présence de catalyseurs au platine supportés sur charbon MAST.

V.2.1 Effet de l'eau

Lorsque l'oxydation du géraniol a été réalisée en milieu dioxane pur à $100^\circ C$, une conversion négligeable a été observée après 24 h. C'est pourquoi nous avons rapidement étudié l'influence de la présence d'eau sur les performances catalytiques.

La Figure V.1 montre les résultats obtenus pour un test effectué à $100^\circ C$ en présence d'un mélange réactionnel constitué à 1% d'eau en volume dans le dioxane (dioxane 99 : 1 H_2O).

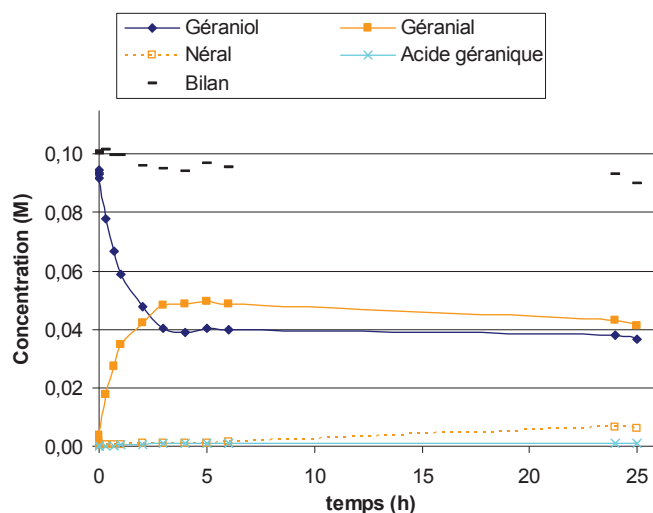


Figure V.1 : Oxydation du géraniol en présence d'un catalyseur Pt / C en milieu aqueux (dioxane 99 : 1 H₂O). Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8% Pt / C M-008, S/M = 100.

La réaction est initialement rapide avec 38% de conversion à une heure. La vitesse diminue ensuite rapidement pour devenir nulle à une conversion de ~60% après 3 h. Puisque l'arrêt de la réaction n'est pas attribuable à un épuisement de l'oxygène dans le réacteur, l'oxydation du géraniol dans ces conditions est donc également concernée par une rapide désactivation du catalyseur.

L'analyse des produits montre la formation d'acide en très faible quantité avec une sélectivité inférieure à 2% après 24 h. Mis à part le géranial, le seul sous-produit formé au cours de la réaction est le néral, isomère Z du géranial, avec une sélectivité <2% à 1 h qui augmente jusqu'à 10% à 24 h. Ces résultats semblent indiquer une isomérisation du géranial au cours de l'oxydation, plutôt que la formation directe de néral à partir du nérol qui n'est pas observée. Par contre, aucun des produits d'hydrogénation partielle des doubles liaisons n'a été détecté pendant la réaction.

Nous avons ensuite effectué un test en présence de 10% en volume d'eau dans le dioxane (dioxane 9 : 1 H₂O) (Figure V.2).

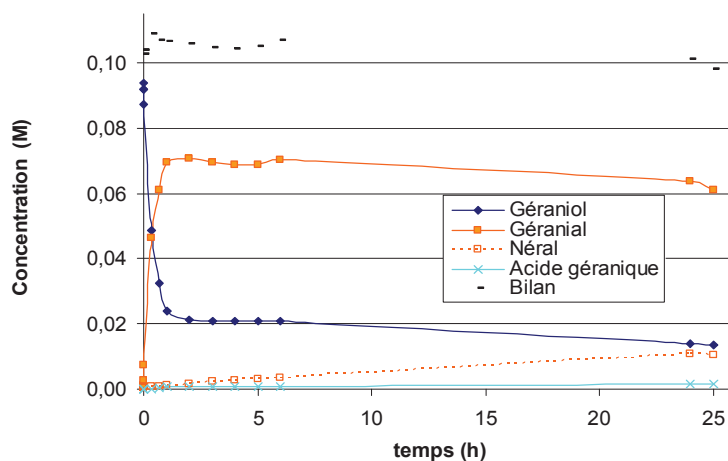


Figure V.2 : Oxydation du géraniol en milieu aqueux (dioxane 9 : 1 H₂O). Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008, S/M = 100.

Les résultats dans ces conditions montrent que la quantité d'eau présente dans le milieu influence sensiblement la vitesse de la réaction : avec 10% d'eau, à 1 h la conversion est de 74%, soit le double par rapport au test précédent avec 1% d'eau. La sélectivité en géraniol reste la même (> 95%). Malgré la teneur plus importante d'eau, la formation d'acide gérannique reste toujours négligeable (sélectivité <2% à 24 h) et la formation de néral est du même ordre de grandeur.

Une teneur en eau plus élevée augmente donc sensiblement la vitesse initiale de la réaction, ce qui malheureusement n'empêche pas le catalyseur de se désactiver après 3 h. Après 24 h, on obtient un mélange de produits où le géraniol est majoritaire avec une sélectivité de 76% pour une conversion de 85%.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pendant l'oxydation du 1-octanol dans les mêmes conditions de solvant et de température permet d'observer l'influence de la structure des deux alcools sur les sélectivités en acide et en aldéhyde (Tableau V.1).

Tableau V.1 : Oxydation d'alcools primaires en milieu aqueux (dioxane 9 : 1 H₂O) en présence de catalyseurs Pt / C. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008, S/M = 100 (entrée 1), 107 (entrée 2), t = 6 h.

Entrée	Substrat	Conv. (%)	Sélectivité	Bilan (%)
			aldéhyde : acide	
1	Géraniol	78	98 * : 2	99
2	1-octanol	76	52 : 48	95

* = géraniol + néral

Pour une conversion tout à fait comparable à 6 h (76-78%), les sélectivités en acide lors de l'oxydation du 1-octanol sont beaucoup plus importantes : l'effet de la conjugaison décrit pour l'alcool benzylique peut expliquer ces résultats. L'aldéhyde aliphatique est plus sensible à l'hydratation et à l'oxydation successive en acide que l'aldéhyde allylique : la conjugaison protège l'aldéhyde de l'oxydation et permet de travailler avec des teneurs plus importantes d'eau sans former d'acide. Par contre cet effet ne semble pas influencer la désactivation du catalyseur, qui se présente dans les deux cas à des conversions similaires (~80%).

Nous avons enfin effectué un test en milieu aqueux avec 50% en volume d'eau dans le dioxane (dioxane 1 : 1 H₂O). Cette composition correspond au pourcentage maximal utilisable pour maintenir un milieu homogène (Figure V.3).

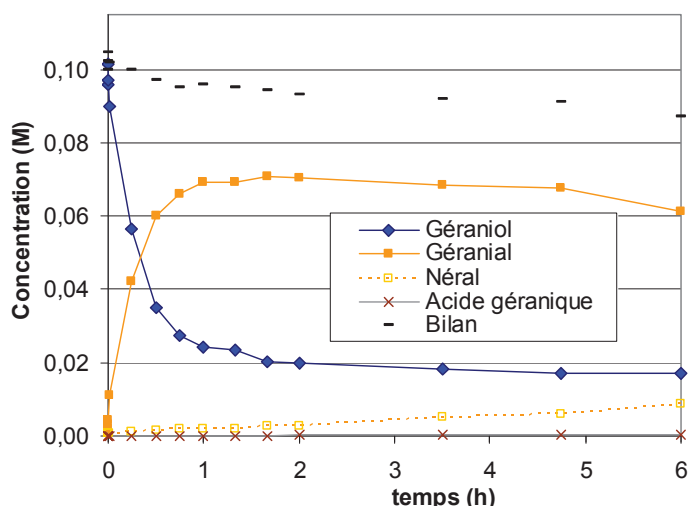


Figure V.3 : Oxydation du géranol en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O). Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,7%Pt/C M-009, S/M = 173, t = 6 h.

Les résultats montrent des évolutions identiques à ce qui a été observé dans le mélange dioxane 9 : 1 H₂O. La conversion après une heure est la même (74%) mais pour un rapport S/M plus élevé. La sélectivité est toujours majoritaire en géranol (>95%). La formation d'acide reste en-dessous de 2%, avec une isomérisation comparable du géranol en néral et une importante désactivation du catalyseur après 2 h de réaction.

Pour ce qui concerne le bilan de réaction, les valeurs sont plus faibles par rapport aux tests avec des teneurs plus faibles d'eau, ce qui peut indiquer, comme on l'a vu pour le 1-octanol, la présence de réactions secondaires avec la formation de sous-produits difficilement détectables par CPG (décarbonylation). Par contre, aucun produit d'hydrogénation partielle n'a été détecté au cours du test. L'analyse élémentaire de la solution finale a montré une faible lixiviation du platine (2%).

Le Tableau V.2 compare les résultats obtenus avec des différents pourcentages d'eau dans le milieu : il semblerait que l'eau, au-delà d'une certaine limite, ne joue plus ni sur l'activité, ni sur la désactivation.

Tableau V.2 : Oxydation du géranol en présence de catalyseurs au platine. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008 (entrée 1-3), 2,7%Pt/C M-009 (entrée 4).

Entrée	Solvant	S/M	Conv. 1 h (%)	Sélectivité (1 h)	Bilan (%)	Conv. maximale (%)
				géranol : néral : acide		
1	Dioxane	100	< 5	nd	/	/
2	Dioxane 99 : 1 H ₂ O	100	38	98 : 2 : 0	100	62
3	Dioxane 9 : 1 H ₂ O	100	74	98 : 2 : 0	100	82
4	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	173	76	90 : 3 : 0	95	82

V.2.2 *tert*-Butanol

Suite aux résultats encourageants obtenus en utilisant le *tert*-butanol comme milieu réactionnel au cours de l'étude de l'oxydation du 1-octanol en présence de catalyseurs au ruthénium (paragraphe IV.8.1), nous avons effectué un test sur le géranol à 100°C en milieu aqueux avec un mélange constitué de 50% en volume de ce solvant (Figure V.4).

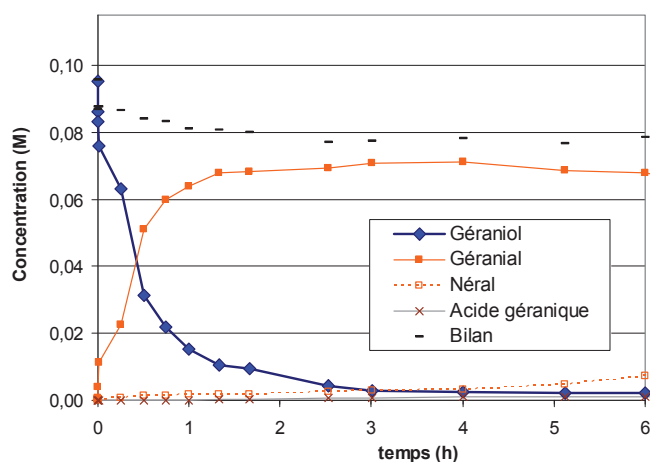


Figure V.4 : Oxydation du géranol en présence d'un catalyseur Pt / C en milieu aqueux (*tert*-butanol 1 : 1 H₂O). Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,7%Pt/C M-009, S/M = 173.

Les résultats montrent que la vitesse initiale de la réaction est tout à fait comparable à celle obtenue en présence de dioxane dans le même rapport 50/50 (Figure V.3) : la conversion est de 84% à 1 h contre 76% en présence de dioxane, pour une même sélectivité >95% en géranol et la formation d'acide géranique ou de néral, négligeable (<5%). En revanche, il faut noter l'absence de désactivation dans ce milieu réactionnel et après 3 h de réaction une conversion quasi-totale est observée. L'analyse élémentaire de la solution finale a montré une lixiviation du même ordre que dans le dioxane (4%). La comparaison des résultats de ces deux tests est effectuée dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Oxydation du géranol en présence de deux différents mélanges réactionnels. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,7%Pt/C M-009 (S/M = 173), t = 6 h.

Entrée	Solvant	Conv. (%)	Sélectivité	Bilan (%)
			géranol : néral : acide	
1	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	83	72 : 10 : 1	86
2	<i>tert</i> -Butanol 1 : 1 H ₂ O	98	73 : 8 : 1	80

Les conversions plus élevées et les sélectivités comparables obtenues montrent une très bonne compatibilité du *tert*-butanol avec notre système. Nous pensons que le solvant, par rapport au

dioxane, peut favoriser l'activité catalytique à travers une interaction plus faible avec le métal. Par contre, comme pour le cas du dioxane, le bilan molaire est encore affecté par un défaut important aux conversions élevées.

V.3 Effet de la température

Suite à l'effet positif d'une baisse de la température sur la désactivation pendant l'oxydation du 1-octanol, nous avons effectué des tests à 60°C. La Figure V.5 montre les résultats obtenus pour les expériences effectuées à 60°C avec 50% d'eau dans le dioxane (a) et dans le *tert*-butanol (b).

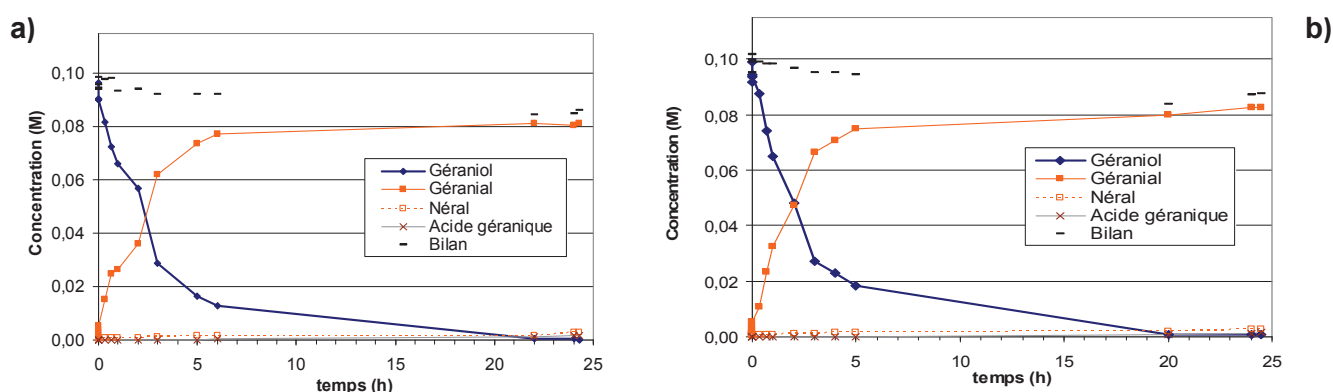


Figure V.5 : Oxydation du géraniol en milieu aqueux. Conditions : 60°C, 10 bar (air), cat. 2,7% Pt / C M-009, S/M = 173. **a** = dioxane 1 : 1 H₂O ; **b** = *tert*-butanol 1 : 1 H₂O.

Les résultats montrent une activité et une sélectivité comparables dans les deux types de solvant. De plus, de façon intéressante, la sélectivité en géranial est plus élevée que dans les tests à 100°C. La sélectivité en néral à 24 h est de ~3% dans les deux cas, contre 7% obtenu précédemment. On peut aussi noter que dans les deux cas la réaction atteint la conversion totale après 20 h de réaction : ces résultats confirment l'effet positif d'une baisse de la température sur la conversion finale, comme observé pour le 1-octanol. L'utilisation de cette plus faible température conduit aussi à une amélioration de la sélectivité, en raison d'une isomérisation plus faible du produit formé.

V.4 Effet du solvant et de la température

Vu l'effet positif de l'ajout de l'eau au milieu réactionnel ou d'une température de réaction plus faible, nous avons effectué des tests à 60°C avec des teneurs variables en eau, en présence des deux solvants organiques. Les résultats sont montrés dans la Figure V.6.

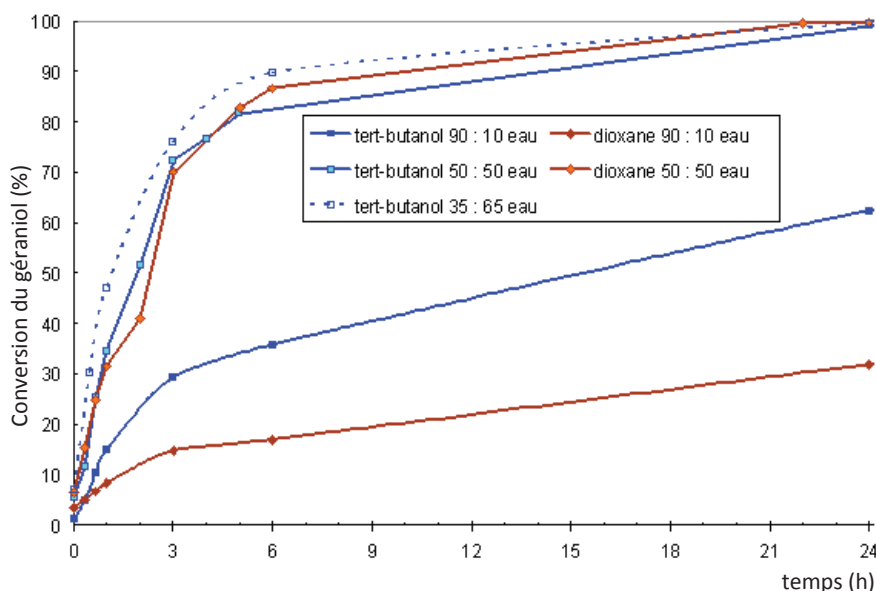


Figure V.6 : Comparaison des conversions obtenues dans l'oxydation du géranol en fonction du milieu utilisé. Conditions : 60°C, 10 bar (air), cat. 2,7%Pt/C M-009, S/M = 173, sélectivité = 95% géranol.

Comme à 100°C, l'ajout progressif d'eau accélère sensiblement la vitesse initiale de la réaction. La comparaison des deux solvants organiques dans le milieu contenant 10% d'eau confirme la tendance observée pour les tests à 100°C : la réaction en milieu *tert*-butanol conduit à une conversion double par rapport au dioxane (33% contre 16% de conversion à 6 h). En présence de 50% d'eau, les vitesses sont encore sensiblement augmentées, que ce soit en présence de dioxane ou de *tert*-butanol, et les évolutions de la conversion du géranol sont similaires dans les deux cas. Enfin dans le cas du *tert*-butanol, nous avons pu augmenter la proportion d'eau tout en restant homogène jusqu'à 65% en volume. Dans ce cas, il n'y a pas d'augmentation significative de la vitesse de la réaction.

V.5 Etude de la désactivation du catalyseur

Nous avons vu que les tests d'oxydation du géranol à 100°C sont caractérisés par une forte désactivation du catalyseur, qui limite sensiblement l'activité catalytique.

En suivant les mêmes principes de l'analyse effectuée pour le cas du 1-octanol, nous avons analysé séparément les différents aspects qui peuvent influencer cet arrêt de la réaction.

V.5.1 Modification structurelle du catalyseur

Comme décrit auparavant, les analyses sur les solutions finales pour les tests à 100°C ont mis en évidence des lixiviations faibles soit pour le cas de l'utilisation du dioxane, soit pour le cas du *tert*-

butanol (2% et 4% respectivement). Les analyses DRX des catalyseurs après réaction n'ont montré aucune modification de la taille des cristallites métalliques au cours de la réaction. Ces résultats, similairement à ce qu'on a vu pour le cas du 1-octanol, ne justifient pas l'importante désactivation observée, c'est pourquoi nous avons étudié l'empoisonnement du catalyseur.

V.5.2 Suroxydation des sites actifs

Les tests effectués avec des teneurs d'eau variables en présence de dioxane ont montré que la désactivation est liée à la quantité d'eau dans le milieu (Tableau V.3). En milieu dioxane, la conversion est négligeable. L'ajout de 1% d'eau améliore significativement la vitesse de la réaction, qui augmente ensuite jusqu'à 10% d'eau dans le milieu, pour ne plus varier à 50% d'eau. Néanmoins dans tous les cas, un plateau de conversion est atteint indiquant une désactivation majeure du catalyseur.

L'activité plus faible en présence de moins d'eau pourrait être expliquée par une suroxydation du site actif à cause de la plus grande concentration en oxygène dissoute, comme il a été écrit précédemment : nous avons donc analysé l'effet d'une purge avec du gaz inerte sur l'activité, comme il a été fait pour le 1-octanol dans le solvant dioxane 1 : 1 H₂O. Les résultats sont montrés dans la Figure V.7.

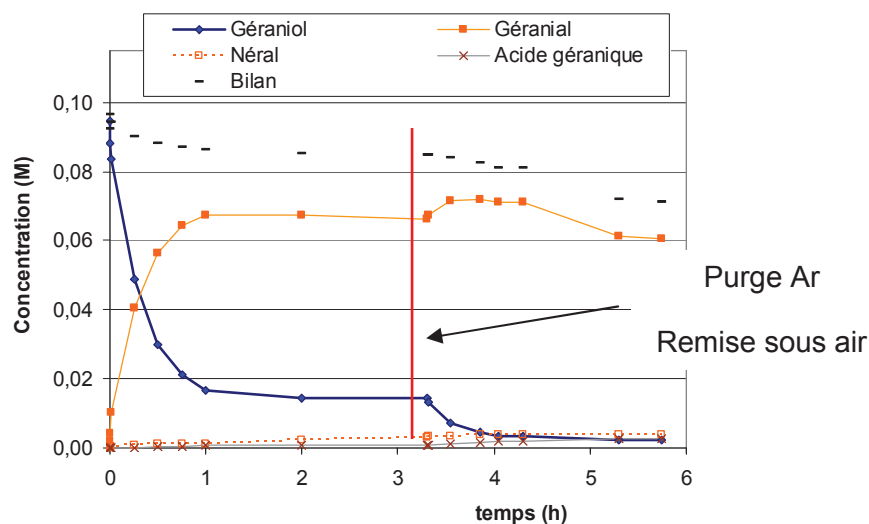


Figure V.7 : Oxydation du géraniol en présence d'un catalyseur Pt / C en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) et effet d'une purge à l'argon au cours de la réaction. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,7%Pt/C M-009, S/M = 173.

La purge effectuée après 3 h de réaction montre, comme pour le cas du 1-octanol, une réactivation partielle du catalyseur. La conversion va ensuite atteindre un nouveau plateau à une conversion de 95%. Nous avons donc exclu la suroxydation des sites actifs comme cause unique de la désactivation. Nous avons alors supposé un empoisonnement du catalyseur de la part de

quelques espèces présentes dans le réacteur, notamment dans le cas de l'utilisation du dioxane qui montre des signes d'empoisonnement et qui ne semblent pas présents en milieu *tert*-butanol. Nous n'avons pas observé lors de l'analyse du milieu réactionnel la formation de produits qui seraient issus de la décomposition partielle du dioxane mais ceci n'est pas à exclure.

V.5.3 Recyclage du catalyseur

Un test a été enfin effectué en utilisant un catalyseur usé d'un test précédent en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) : ce catalyseur a été filtré après le test, lavé au dioxane et séché une nuit à l'étuve (T=110°C). La Figure V.8 montre les résultats obtenus.

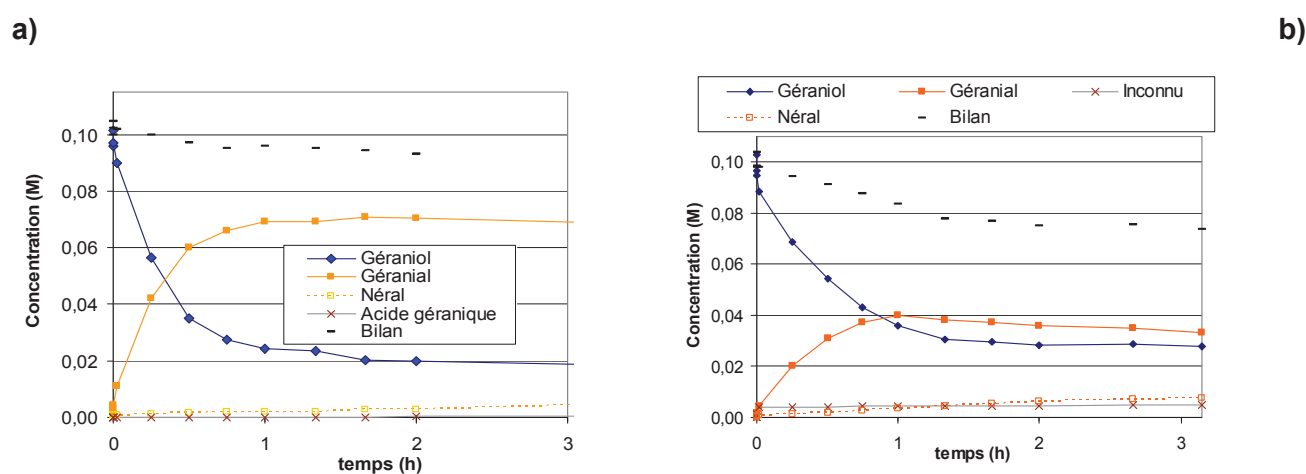


Figure V.8 : Oxydation du géraniol en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) avec le catalyseur frais (a) et avec le catalyseur usé (b). Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. : a = 2,7%Pt/C M-009 ; b = 2,7%Pt/C M-009 (après lavage et séchage), S/M = 173.

La conversion est du même ordre (80% à 2 h) par rapport au test avec le catalyseur « frais ». En revanche, la sélectivité de réaction est modifiée : si le géraniol reste le produit majoritaire de la réaction, une baisse de bilan importante à 3 h montre que d'autres produits sont formés. L'analyse CPG indique la présence de néral (7% à 3 h) et d'un second produit dont nous n'avons pas pu établir la structure (<5% à 3 h).

Ces résultats semblent indiquer une régénération seulement partielle du catalyseur après le traitement : l'activité catalytique, malgré une conversion remarquable, semble modifiée de façon irréversible. Le lavage avec le solvant frais et le séchage dans l'étuve ne sont donc pas suffisants pour rétablir l'activité initiale.

Conclusions

L'oxydation sélective du géraniol en géraniol a été effectuée avec succès en présence de catalyseurs au platine supporté sur charbon : l'emploi de mélanges réactionnels constitués de solvant organique et eau en proportions variables a mis en évidence, comme pour le cas des alcools aliphatiques, un effet promoteur de l'eau sur l'activité catalytique. Le géraniol a toujours été obtenu comme produit majoritaire : les sélectivités en néral et en acide gérannique sont toujours restées en-dessous de 10%, indépendamment de la teneur d'eau. Les tests effectués à 100°C ont montré une forte désactivation du catalyseur. L'emploi de *tert*-butanol a montré la possibilité d'améliorer la conversion, pour une sélectivité comparable à celle dans le dioxane. Nous avons observé un important effet de la température sur la réaction, qui nous a permis à 60°C de supprimer la désactivation des catalyseurs et d'obtenir la conversion totale, que ce soit en présence de dioxane ou en présence de *tert*-butanol. Le *tert*-butanol à cette température s'est révélé très intéressant dans notre système, en permettant d'obtenir des conversions plus élevées par rapport au dioxane pour une même teneur en eau. Nous avons aussi observé un effet positif de la température sur la sélectivité, avec une plus faible formation de néral à 60°C. Nous pensons que la désactivation observée à 100°C est due à un empoisonnement du catalyseur de la part de quelques espèces présentes dans le milieu (décarbonylation des aldéhydes, décomposition du solvant). Le recyclage d'un catalyseur usé, lavé avec du solvant frais et séché dans l'étuve, a conduit à une sélectivité de réaction différente, probablement à cause d'une modification irréversible du site actif.

***VI. Oxydation d'alcools
hétéroaromatiques secondaires***

Introduction

Nous avons enfin étudié l'oxydation de deux groupes d'alcools hétéroaromatiques secondaires dérivés de la pyridine comme les acétyl-pyridines ou les benzoyl-pyridines. Comme il a été expliqué dans la partie bibliographique, les dérivés carbonylés de la pyridine sont des composés intéressants qui peuvent être utilisés comme synthons, principalement pour l'industrie pharmaceutique [90, 93, 114, 115].

Notre étude a concerné six alcools différents de la pyridine, trois alcools présentant un substituant méthyle (α -méthyl-pyridine-méthanol) et trois présentant un substituant phényle (α -phényl-pyridine-méthanol). Tous les alcools sauf le α -méthyl-4-pyridine-méthanol commercial ont été synthétisés à partir de leurs cétones correspondantes par réduction avec NaBH_4 (cf Partie Expérimentale).

Des tests préliminaires ont été effectués sur un alcool aromatique secondaire (1-phényléthanol), qui nous a permis d'évaluer l'influence de l'eau mais aussi du groupement phényle sur la réaction.

Nous avons réalisé l'oxydation en présence de catalyseurs monométalliques au platine ou bimétalliques platine-bismuth, et nous avons analysé l'influence du solvant, de l'ajout d'eau, du pH et de la température. Nous avons également évalué l'influence de la nature du substituant (méthyle ou phényle) et de la position de l'atome d'azote de la pyridine par rapport au substituant.

VI.1 Tests préliminaires : 1-phényléthanol

Une série de tests préliminaires a été effectuée sur le 1-phényléthanol. Cet alcool présente dans la structure un groupement phényle en α d'un groupement alcoolique secondaire. C'est l'un des alcools les plus communs pour les études d'oxydation aérobie en présence de métaux supportés [16, 39, 88]. Sa solubilité dans l'eau est de $1,9 \text{ g L}^{-1}$.

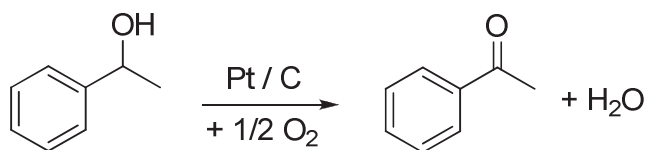


Schéma VI.1 : Oxydation aérobie du 1-phényléthanol.

Nous avons étudié sa réactivité en présence de catalyseurs monométalliques au platine ou de catalyseurs bimétalliques Pt-Bi, et comme pour les autres alcools nous avons analysé l'effet du solvant et en particulier de l'eau pendant la réaction.

VI.1.1 Effet du solvant

L'effet de l'ajout d'eau a été évalué en présence d'un catalyseur au platine. La Figure VI.1 montre les résultats obtenus à 100°C en fonction de la teneur en eau dans le milieu.

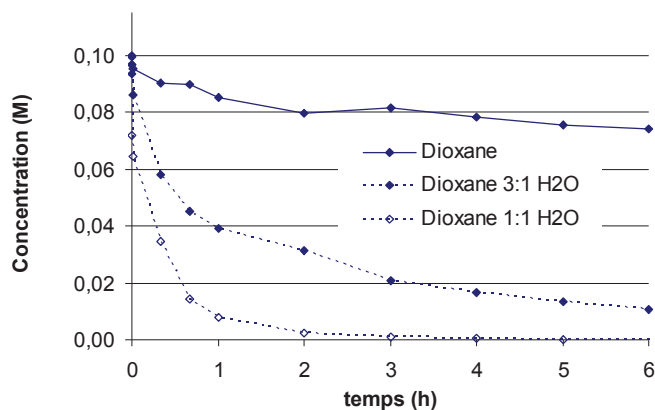


Figure VI.1 : Oxydation du 1-phényléthanol en présence de catalyseurs Pt/C en fonction de la teneur d'eau dans le milieu. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,9%Pt/C M-002 (dioxane, dioxane 3 : 1 H₂O), 2,8%Pt/C M-004 (dioxane 1 : 1 H₂O), S/M = 101.

L'effet promoteur de l'eau est également notable pour l'oxydation du 1-phényléthanol. Si le test effectué dans le dioxane seul montre une faible activité (conversion de 24% à 6 h et sélectivité totale en cétone), l'ajout progressif d'eau de 25% ou 50% en volume dans le dioxane permet une hausse d'activité nette avec une conversion à 6 h de 93% et 100% respectivement pour une même sélectivité totale en acétophénone.

Il est intéressant de noter les valeurs de vitesse comparables à celles obtenues dans l'oxydation du 2-octanol (Figure III.3) : l'activité catalytique ne semble pas être influencée par la structure des deux substrats, au contraire de la tendance générale décrite dans la partie bibliographique.

VI.1.2 Effet de la nature du charbon

Des tests effectués sur les catalyseurs au platine supportés sur charbon CECA n'ont pas montré de variations substantielles par rapport au support MAST. Les résultats sont montrés dans la Figure VI.2.

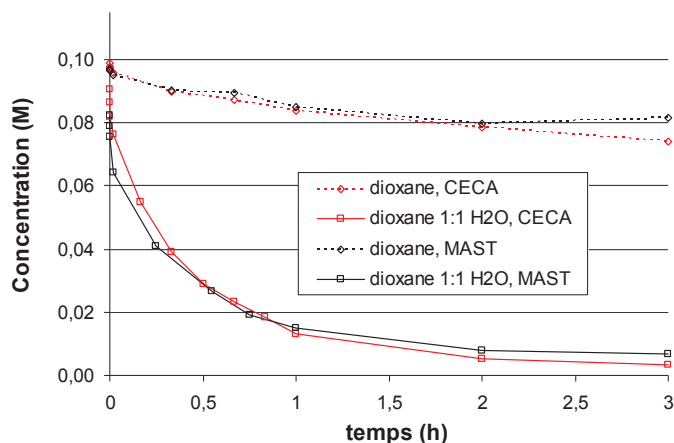


Figure VI.2 : Oxydation du 1-phényléthanol en présence de catalyseurs Pt/C en fonction de la teneur d'eau dans le milieu et de la nature du support. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,9%Pt/C M-002 (MAST), 3,4%Pt/C C-002 (CECA), S/M = 101.

L'activité mesurée en fonction de la teneur d'eau est la même pour les deux supports, au contraire de ce qu'on avait observé pour l'oxydation du 2-octanol (Figure III.7). L'oxydation du 1-phényléthanol semble être beaucoup moins influencée par la microporosité du support CECA.

VI.1.3 Effet du bismuth

La Figure VI.3 montre l'effet d'une promotion au bismuth d'un catalyseur au platine pendant l'oxydation du 1-phényléthanol en présence d'eau (dioxane 1 : 1 H₂O).

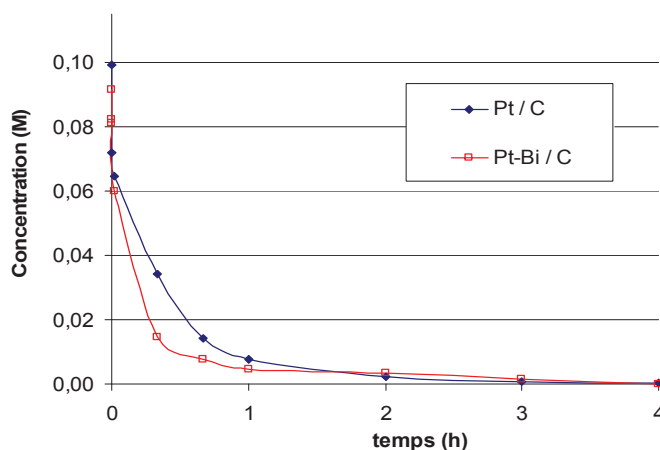


Figure VI.3 : Effet de la promotion au bismuth pendant l'oxydation du 1-phényléthanol en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O). Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,9%Pt/C M-005 et 2,7%Pt – 0,9%Bi/C M-003, (Bi/Pt)_{mol} = 0,3, S/M = 101.

Les profils montrent une petite amélioration de l'activité par rapport au test effectué avec le catalyseur monométallique : l'effet est évident en particulier dans la première phase d'oxydation, avec un gain de conversion de ~20% après 30 minutes de réaction, pour une même sélectivité totale en acétophénone. Pour rappel, l'effet de la promotion au bismuth a été nul pour l'oxydation du 2-octanol et très faible pour celle du 1-octanol.

VI.1.4 Conclusions

Le 1-phényléthanol a été efficacement oxydé avec notre système catalytique. L'ajout d'eau en teneurs variables a permis d'accélérer sensiblement la réaction, tout en maintenant une sélectivité totale en acétophénone. Par exemple, la réaction en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) a conduit à une conversion totale en 4 h sans montrer aucun signe de lixiviation ou de désactivation. La modification des catalyseurs au platine par le bismuth a donné une faible amélioration de l'activité catalytique, plus sensible que pour les alcools aliphatiques. Il est intéressant de noter une activité tout à fait comparable à celle observée pour l'oxydation du 2-octanol, contrairement à la tendance décrite dans la partie bibliographique.

VI.2 Alcools hétéroaromatiques

VI.2.1 Substrats α -méthyl-pyridine-méthanol

Dans un premier temps nous avons étudié l'oxydation de pyridines monosubstituées par un groupement éthanol en *ortho*, *meta* et *para*. L'effet du solvant et du dopage au Bi a été analysé sur les dérivés α -méthyl-pyridine-méthanol (Figure VI.4).

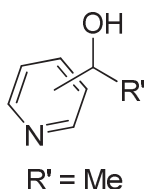


Figure VI.4 : Structure des dérivés α -méthyl-pyridine-méthanol.

VI.2.1.1 Effet du solvant

L'effet de la nature du solvant a été examiné dans l'oxydation du α -méthyl-2-pyridine-méthanol (2-PyMeOH). Un test réalisé en milieu dioxane à 100°C en présence du catalyseur 2,7% Pt / C M-005

a donné une activité très faible avec une conversion <10% à 6 h et une sélectivité totale en 2-acétyl-pyridine (2-AcPy). Nous avons alors effectué la réaction en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O - Figure VI.5).

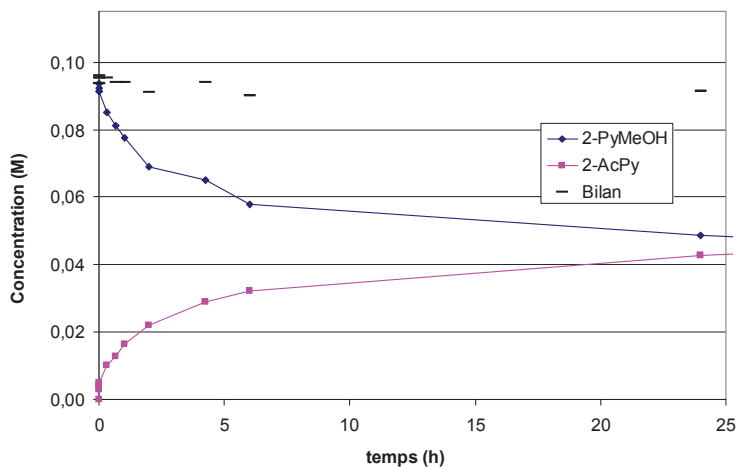


Figure VI.5 : Oxydation du α -méthyl-2-pyridine-méthanol (2-PyMeOH) en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O).
Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8%Pt/C M-008, S/M = 107.

Le profil de concentration dans ces conditions montre une conversion de 38% à 6 h pour une sélectivité totale en 2-AcPy : un simple ajout d'eau permet donc d'observer une hausse importante de la conversion sans modifier la sélectivité de la réaction, ce qui permet d'attribuer encore une fois à l'eau un effet positif sur l'activité catalytique.

Si on compare ces résultats avec ceux obtenus pendant l'oxydation du 1-phényléthanol dans les mêmes conditions (Figure VI.1), on peut noter l'activité plus faible, attribuable à la présence de l'atome d'azote du groupement pyridinique. Il est connu dans la bibliographie que la pyridine, comme d'autres composés azotés, peut interagir fortement avec les métaux nobles et donner lieu à une forte adsorption qui peut aboutir finalement à un ralentissement ou à un empoisonnement de la réaction [24]. La pyridine est aussi connue pour ses propriétés de ligand dans la chimie organométallique, donc il est facile de supposer des interactions non négligeables entre le substrat et le métal, qui peuvent expliquer cette baisse d'activité.

Vu l'effet positif de l'eau sur l'activité et la grande hydrophilicité du produit, nous avons réalisé un test à 100°C dans l'eau pure dans lequel le substrat est parfaitement soluble. Les résultats sont montrés dans la Figure VI.6.

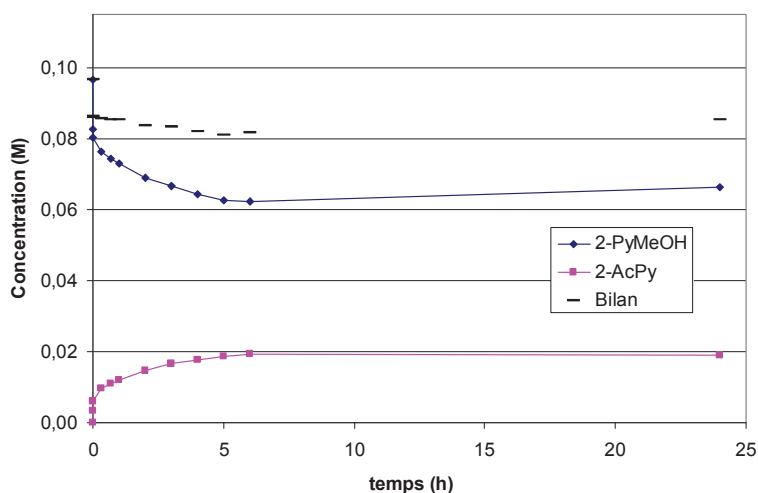


Figure VI.6 : Oxydation du 2-PyMeOH en milieu aqueux (100%). Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,8% Pt / C M-008, S/M = 107.

Si la conversion est comparable au test précédent (~30% à 6 h), on peut noter que le bilan est affecté par une baisse de l'ordre de ~15% à partir des premières phases de la réaction. En particulier, si on regarde les deux valeurs de concentration du substrat à $t = 0$, correspondants à l'analyse de la solution initiale introduite d'une part et à l'analyse après ajout de catalyseur d'autre part, on peut noter un écart équivalent. Puisque nous n'avons détecté aucun produit autre que le réactif et le produit, nous pensons que ce manque de bilan est attribuable à une adsorption partielle des produits en solution sur le support, avec un effet finalement négatif sur l'activité catalytique. De plus, les résultats montrent aussi que la conversion après 6 heures n'évolue plus, ce qui met en évidence une désactivation du catalyseur, qui semble plus importante par rapport au test en milieu dioxane/eau. L'analyse élémentaire des solutions finales montre une lixiviation du platine inférieure à 1% pour les tests dans le dioxane pur et dans l'eau pure et une valeur de 5% pour le test dans le mélange dioxane 1 : 1 H₂O. Les analyses DRX des catalyseurs après réaction n'ont pas mis en évidence une modification de la taille des particules métalliques.

VI.2.1.2 Effet du bismuth

Nous avons ensuite évalué l'effet d'une promotion au bismuth des catalyseurs au platine. La Figure VI.7 montre les résultats obtenus à 100°C en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O).

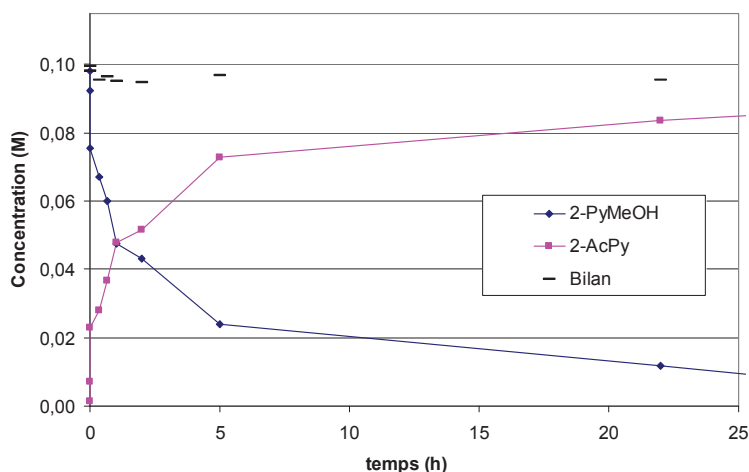


Figure VI.7 : Oxydation du 2-PyMeOH en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) en présence d'un catalyseur Pt-Bi. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,7%Pt – 0,9%Bi / C M-003 (Bi/Pt)_{mol} = 0,3, S/M = 107.

Les résultats montrent une forte augmentation de la vitesse de réaction par rapport au test avec le catalyseur monométallique : la conversion de l'alcool est de 76% à 5 h, soit le double par rapport au test sans promoteur (conversion de 40% à 5 h, Figure VI.5), pour une même sélectivité totale en cétone. La conversion après 24 h est de 90%, à comparer à 52% obtenu en présence de platine tout seul, toujours avec une sélectivité totale en cétone. Ces résultats mettent en évidence un clair effet promoteur du bismuth sur l'activité, qui permet à l'oxydation d'arriver à son terme. Le test à 100°C a aussi été effectué dans l'eau pure (Figure VI.8).

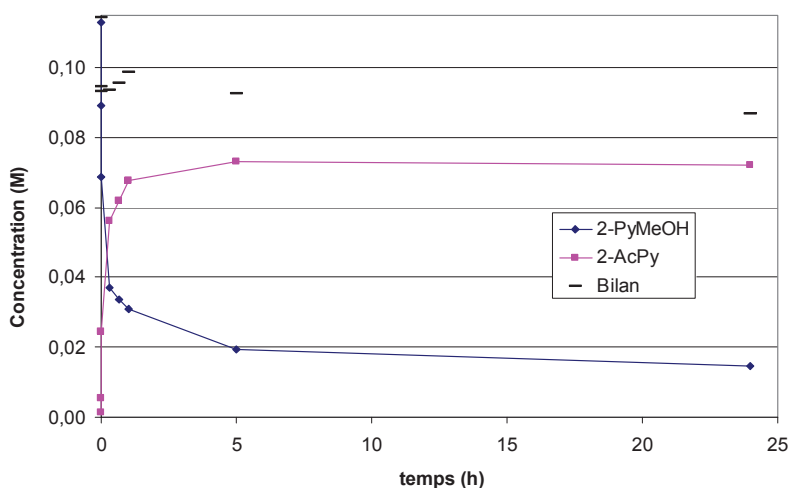


Figure VI.8 : Oxydation du 2-PyMeOH dans l'eau en présence d'un catalyseur PtBi. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 2,7%Pt – 0,9%Bi/C M-003 (Bi/Pt)_{mol} = 0,3, S/M = 107.

L'activité initiale reste importante avec une conversion de ~80% à 5 h, mais seulement une sélectivité de 78% en 2-AcPy. Dans le mélange dioxane/eau, la sélectivité était quasi-totale. Une adsorption partielle des produits sur le support pourrait expliquer ces résultats comme pour le cas du catalyseur monométallique.

Pour ce qui concerne la lixiviation au cours de la réaction, les analyses des solutions finales ont montré une lixiviation négligeable du platine (<1%) mais assez importante du bismuth avec des valeurs de 15% et 24% dans l'eau pure et dans le mélange dioxane/eau respectivement.

VI.2.1.3 Effet de la position du substituant sur le cycle pyridine

Les deux autres alcools ont été testés dans les mêmes conditions. Le Tableau VI.1 résume les résultats obtenus pour le α -méthyl-3-pyridine-méthanol (3-PyMeOH) en fonction de la teneur d'eau et du catalyseur utilisé.

Tableau VI.1 : Oxydation du α -méthyl-3-pyridine-méthanol (3-PyMeOH) : influences de la teneur d'eau et du catalyseur. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. : 3,8%Pt/C M-007 (entrée 1 - 3) ; 3,7%Pt – 1,2%Bi/C M-004, $(\text{Bi/Pt})_{\text{mol}} = 0,3$ (entrées 2-4) ; S/M = 100 ; t = 6 h.

Entrée	Solvant	Cat.	Conv. (%)	Sélectivité 3-acétyl-pyridine	Bilan (%)	Lixiviation (%)
1	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	Pt	17	82	100	21
2		PtBi	42	83	100	6 (2 Bi)
3	H ₂ O	Pt	26	30	82	7
4		PtBi	53	53	78	8 (<1 Bi)

La position du substituant en *meta* de l'atome d'azote de la pyridine conduit à une baisse générale de l'activité par rapport au 2-PyMeOH. Pour comparaison, la conversion à 6 h dans le mélange dioxane 1 : 1 H₂O était de 38% avec le catalyseur au platine et de ~80% avec le catalyseur platine-bismuth pour le 2-PyMeOH (Figure VI.5 et VI.7). Elle n'est que de 17% et 42% pour le 3-PyMeOH. Par contre, on peut encore constater l'effet promoteur important du bismuth (entrées 1 et 2) et les faibles sélectivités obtenues en travaillant dans l'eau pure (entrées 3 et 4) toujours attribuables à l'adsorption partielle des produits en solution sur le support.

Aucun des tests effectués n'a mis en évidence de fort ralentissement de la réaction au cours du temps, nous avons exclu la désactivation des causes possibles de cette faible activité. A notre avis, la réactivité plus faible du 3-PyMeOH par rapport au 2-PyMeOH peut s'expliquer par la différente densité électronique qui caractérise l'atome d'azote des deux isomères. Le plus faible encombrement stérique de l'atome d'azote de l'isomère *meta* conduit à une plus forte interaction avec le métal, qui aboutit finalement à une baisse d'activité par rapport à l'isomère *ortho*.

Les analyses de lixiviation aussi ont mis en évidence des différences par rapport aux tests précédents pour l'isomère *ortho* : 21% du platine présent dans le catalyseur a été détecté dans la solution finale dans le mélange dioxane/eau (entrée 1). Dans l'eau pure, cette valeur a été plus faible (7%). Pour les deux tests avec les catalyseurs bimétalliques (entrées 2 et 4), la lixiviation du

platine a été de 6% et 8%, mais la lixiviation pour le bismuth est négligeable. Comme pour l'isomère *ortho*, les analyses DRX des catalyseurs après réaction n'ont pas mis en évidence de modification de la taille des particules métalliques.

Nous avons enfin étudié l'oxydation du α -méthyl-4-pyridine-méthanol (4-PyMeOH). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Oxydation du α -méthyl-4-pyridine-méthanol (4-PyMeOH) en fonction de la teneur en eau et du catalyseur. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. : 2,9% Pt / C M-003 (entrées 1) ; 4,7% Pt / C M-008 (entrée 3) ; 2,7%Pt – 0,9%Bi / C M-002, (Bi/Pt)_{mol} = 0,3 (entrée 2), 2,7% Pt – 0,9% Bi / C M-003, (Bi/Pt)_{mol} = 0,3 (entrée 4), S/M = 100 - 108 ; t = 6 h.

Entrée	Solvant	Cat.	Conv. (%)	Sélectivité 4-acétyl-pyridine (%)	Bilan (%)	Lixiviation (%)
1	Dioxane 1 : 1 H ₂ O	Pt	22 (22 *)	50 (45 *)	85 (90 *)	48 (21 *)
2		PtBi	31	77	77	18 (4 Bi)
3	H ₂ O	Pt	35	57	73	5
4		PtBi	68	45	50	2 (1 Bi)

* catalyseur 3,4% Pt / C C-002 (CECA).

L'oxydation de ce substrat a présenté beaucoup de difficultés. D'abord, le test dans le mélange dioxane 1 : 1 H₂O (entrée 1) a été caractérisé par une faible conversion (22% à 6 h) et une faible sélectivité en cétone (50% à 6 h), avec une lixiviation importante du platine (48%), évidente aussi par la coloration rouge de la solution dès les premières heures de réaction. Un test effectué avec un catalyseur au platine supporté sur charbon CECA a montré des résultats équivalents, mais avec une lixiviation plus faible (entrée 1).

La modification par le bismuth (entrée 2) n'a permis qu'une faible amélioration des résultats, avec une lixiviation toujours importante (18% pour le platine) et une sélectivité toujours limitée. Ni les analyses CPG, ni les analyses RMN n'ont montré la présence de produits autres que l'alcool de départ et la cétone correspondante : la nature des sous-produits formés reste donc inconnue.

Les tests effectués dans l'eau pure (entrées 3 – 4) ont donné des lixiviations moins importantes, mais des sélectivités toujours faibles, probablement à cause de la formation des sous-produits qui se somme à l'adsorption partielle des produits au support comme supposé pour les deux cas précédents.

Afin de trouver des conditions plus favorables à l'oxydation, nous avons effectué des tests en milieu acide : il est connu que la lixiviation du platine pendant l'oxydation de produits azotés peut être limitée en présence de protons en solutions à travers la protonation de l'atome d'azote et ainsi éliminer l'interaction du doublet électronique avec le métal [116]. Malheureusement, les tests effectués à 100°C dans le mélange dioxane 1 : 1 H₂O en présence de 0,06 et 1 équivalent de H⁺ (en utilisant H₂SO₄ comme source de protons) n'ont pas apporté d'améliorations importantes : en présence de catalyseurs monométalliques au platine, les rendements en cétone sont restés faibles

et les lixiviations ont encore été importantes (>30% à la fin de la réaction). Un test effectué dans l'eau pure sur le même catalyseur et à la même température avec 1 équivalent de H⁺ a conduit à une plus faible lixiviation du platine (6%), pour une même faible conversion (<30% à 6 h) et une sélectivité < 50%.

Un test effectué en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,03 éq. de NaOH) à 100°C n'a également pas conduit à une amélioration de l'activité ou de la lixiviation.

Par contre, toujours en milieu aqueux mais neutre, à 100°C et en présence du catalyseur au ruthénium métallique 2%Ru/C M-001 (S/M = 75), la conversion à 6 h a été de 37% avec une sélectivité de 75% en cétone, sans lixiviation du métal. Ce résultat, plus élevé par rapport au platine dans les mêmes conditions (entrée 1 du Tableau VI.2) semble indiquer le ruthénium comme une bonne alternative pour l'oxydation de ce substrat.

Nous avons enfin effectué des tests à une température plus faible. A 60°C, en présence d'un catalyseur bimétallique Pt-Bi et dans un mélange dioxane 1 : 1 H₂O, la lixiviation est plus contenue (4%) mais une conversion très faible (26% à 45 h) est observée avec une sélectivité au contraire quasi-totale en cétone. Ces résultats sembleraient indiquer un effet positif d'une baisse de la température sur la sélectivité et sur la lixiviation, au détriment de l'activité catalytique.

VI.2.1.4 Influence de la pression d'oxygène et d'une purge à l'argon

En fonction de ces résultats, des tests ultérieurs sur le 3-PyMeOH ont été effectués en présence du catalyseur bimétallique Pt-Bi afin de comprendre si l'activité plus faible par rapport à l'isomère *ortho* était due à une plus faible réactivité du substrat ou à un problème d'empoisonnement ou de suroxydation du catalyseur.

La figure VI.9 montre les résultats obtenus pour un test à 100°C où nous avons évalué l'influence d'une purge à l'argon au cours de la réaction.

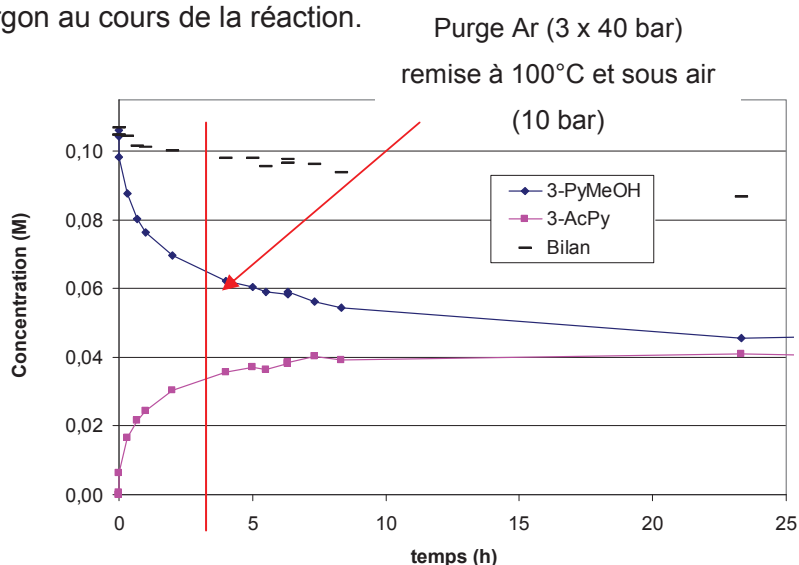


Figure VI.9 : Oxydation du 3-PyMeOH et effet d'une purge à l'Ar au cours de la réaction. Conditions : 100°C, 10 bar (air), dioxane 1 : 1 H₂O, cat. 3,7%Pt – 1,2%Bi / C M-004 (Bi/Pt)_{mol} = 0,3, S/M 100.

Après 5 h de réaction, le réacteur a été refroidi et après une purge à l'argon (3 x 40 bar), le système a été rechauffé à la température initiale et la pression d'air a été rétablie à 10 bar. La purge n'a produit aucun effet significatif sur la conversion de l'alcool, au contraire de ce qu'on avait vu pour le 1-octanol : ces résultats montrent que le catalyseur est encore actif et que la faible activité observée n'est pas attribuable à des problèmes de suroxydation.

Nous avons ensuite effectué un test à 100°C avec le même catalyseur mais avec une pression d'air de 4 bar : l'activité dans ce cas est tout à fait comparable à celle obtenue avec 10 bar d'air (conversion de ~40% à 6 h et sélectivité de 87% ; Tableau VI.1). Si une variation de la pression d'oxygène n'influence pas la vitesse de la réaction, on peut supposer que le facteur déterminant sur la cinétique concerne plutôt le substrat, en accord avec l'hypothèse d'une adsorption importante du substrat sur le métal qui ralentit finalement la vitesse globale de la réaction.

VI.2.1.5 Conclusions

Les tests sur les dérivés α -méthyl-pyridine-méthanol ont montré des fortes limitations dans notre système catalytique : les résultats ont permis d'observer une forte influence de la position du substituant du cycle pyridine, de la présence de l'eau et du métal promoteur sur l'activité catalytique. Si d'un côté nous avons pu observer l'effet promoteur de l'eau pour l'oxydation du 2-PyMeOH qui a été converti à 40% en 5 h en présence d'un catalyseur Pt / C à 100°C dans un mélange dioxane 1 : 1 H₂O avec une sélectivité quasi-totale, les isomères *meta* et *para* ont montré au contraire dans les mêmes conditions des activités et des sélectivités sensiblement plus faibles, avec des lixiviations importantes. Le 4-PyMeOH en particulier a montré la lixiviation la plus élevée (48% dans le mélange dioxane 1 : 1 H₂O) et la sélectivité plus faible (<50%). La modification par le bismuth a mis en évidence un effet positif sur l'activité, qui a permis d'obtenir, toujours à 100°C et dans le mélange dioxane 1 : 1 H₂O, une activité double par rapport aux catalyseurs monométalliques pour l'isomère *ortho* et pour l'isomère *meta*. Malgré la bonne solubilité dans l'eau des trois substrats, les tests réalisés dans l'eau pure ont montré des conversions comparables à celles obtenues dans le mélange dioxane/eau mais des sélectivités plus faibles, probablement à cause d'une adsorption partielle des produits sur le support.

VI.2.2 Substrats α -phényl-pyridine-méthanol

Les tests se sont ensuite poursuivis sur les trois alcools de la pyridine contenant un substituant phényle en α de l'hydroxyle (Schéma VI.2). Comme précédemment, nous avons examiné l'effet de l'eau, de la promotion au bismuth et de la position du substituant.

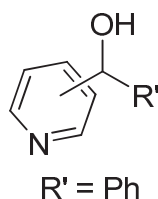


Figure VI.10 : Structure des dérivés α -phényl-pyridine-méthanol étudiés.

VI.2.2.1 Effet du solvant

La Figure VI.11 montre les résultats obtenus pendant l'oxydation à 100°C du α -phényl-2-pyridine-méthanol (2-PyPhMeOH) en présence d'un catalyseur monométallique en milieu dioxane et dioxane 1 : 1 H₂O. Nous avons à nouveau pu observer un effet très positif de l'eau sur l'activité catalytique pour ces substrats.

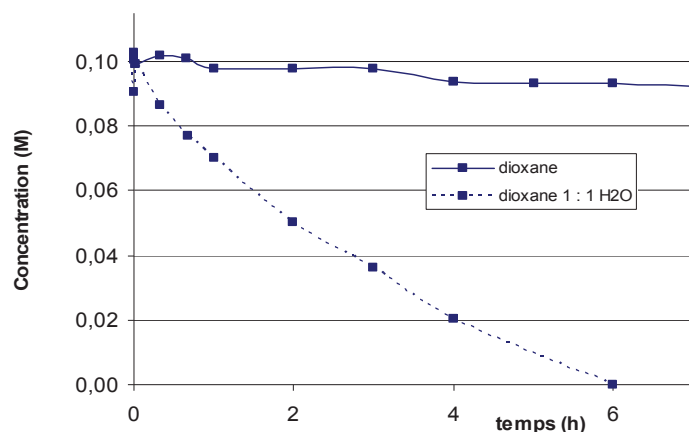


Figure VI.11 : Oxydation du α -phényl-2-pyridine-méthanol (2PyPhMeOH) et effet de l'eau sur la réaction. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. 4,7%Pt/C M-008, S/M = 108 (dioxane); 2,8%Pt/C M-004, S/M = 104 (dioxane 1 : 1 H₂O).

Alors qu'en milieu dioxane la conversion est inférieure à 10% à 6 h, dans le mélange équimolaire dioxane/eau la conversion est totale à 6 h. La sélectivité en cétone est totale dans les deux cas. Si on compare ces résultats avec ceux obtenus avec le 2-PyMeOH dans les mêmes conditions (Figure VI.5), on peut voir l'effet positif de la présence du phényle sur la vitesse de réaction. Par contre, si on compare cette vitesse à celle observée avec le 1-phényléthanol (Figure VI.1), on peut noter l'influence du groupement pyridinique qui contribue à baisser la réactivité de l'alcool.

Etant donnée la très faible solubilité des 3 alcools dans l'eau, nous n'avons pas exploré des pourcentages d'eau plus importants et tous les tests suivants ont été effectués dans le mélange réactionnel dioxane 1 : 1 H₂O.

VI.2.2.2 Effet du bismuth

La Figure VI.12 compare l'oxydation du 2-PyPhMeOH à 100°C en présence d'un catalyseur monométallique au platine et d'un catalyseur bimétallique platine-bismuth.

L'effet du bismuth est très important sur l'activité : si le catalyseur monométallique ne permet d'obtenir qu'une conversion de 23% à 1 h et une conversion totale en 6 h, la promotion au bismuth permet une conversion de 90% à 1 h qui devient totale à 4 h. La sélectivité est totale en 2-benzoyl-pyridine dans les deux cas.

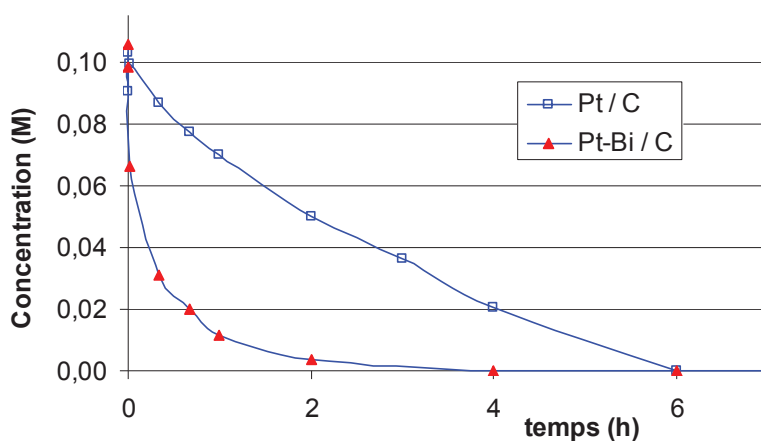


Figure VI.12 : Oxydation du 2-PyPhMeOH en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) et effet de la promotion au bismuth d'un catalyseur monométallique au platine. Conditions : 100°C, 10 bar (air), cat. : 2,8%Pt/C M-004 (S/M = 104), 2,7%Pt – 0,9%Bi/C M-003 (S/M = 108), (Bi/Pt)_{mol} = 0,3.

L'effet du bismuth s'ajoute donc à celui de l'eau avec une augmentation finale de l'activité du platine extraordinaire : si on compare les T.O.F. à 4 h et à 100°C pour la réaction dans les différentes conditions, la valeur passe de 3 h⁻¹ en milieu dioxane à 21 h⁻¹ en milieu dioxane 1 : 1 H₂O (Figure VI.11), pour terminer à 26 h⁻¹ en présence du catalyseur bimétallique.

VI.2.2.3 Effet de la position du substituant

La réactivité des substrats α -phényl-3-pyridine-méthanol et α -phényl-4-pyridine-méthanol (3-PyPhMeOH et 4-PyPhMeOH) a ensuite été étudiée avec les catalyseurs mono et bimétalliques dans le mélange dioxane 1 : 1 H₂O (Figure VI.13).

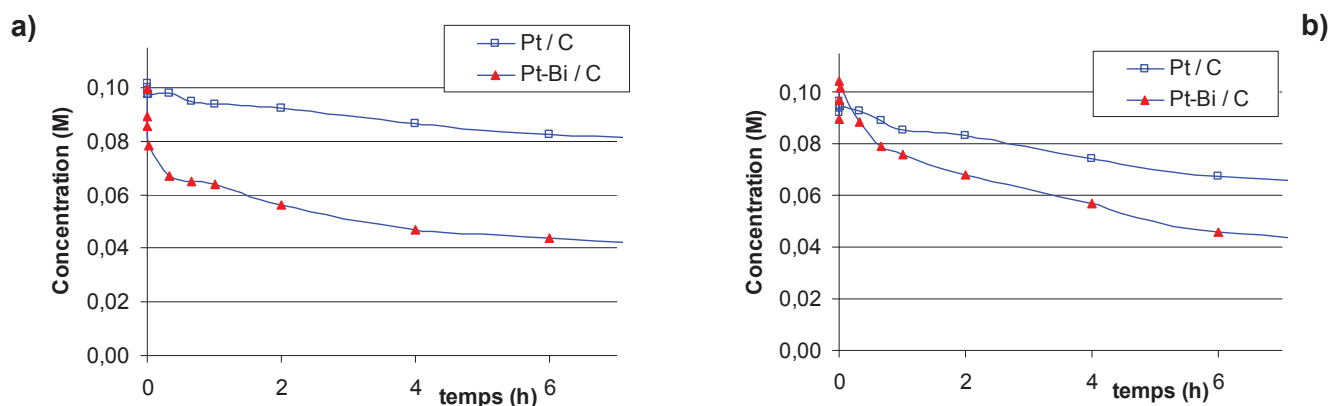


Figure VI.13 : Oxydation du 3-PyPhMeOH (a) et du 4-PyPhMeOH (b) en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) et effet de la promotion au bismuth d'un catalyseur monométallique au platine. Conditions : 100°C, 10 bar air), cat. : (a) = 3,8%Pt/C M-007 et 3,7%Pt – 1,2%Bi/C M-004, (Bi/Pt)_{mol} = 0,3 ; (b) = 4,7%Pt/C M-008, 3,7%Pt – 1,2%Bi/C M-004, (Bi/Pt)_{mol} = 0,3, S/M =100-107.

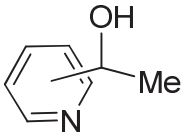
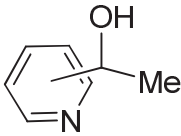
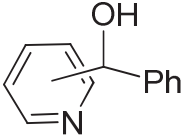
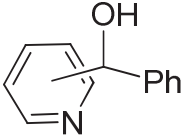
Comme nous l'avons observé avec les dérivés méthyl-pyridine-méthanol, les isomères *meta* et *para* sont caractérisés par une réactivité nettement plus faible, avec des conversions à 6 h respectivement de 19% et 30% en présence du catalyseur Pt / C. L'utilisation d'un catalyseur PtBi / C permet dans les deux cas une amélioration sensible, avec une hausse d'activité de 20% à 30% à 6 h pour une même sélectivité totale vers la cétone correspondante.

Pour la lixiviation du platine, les analyses des solutions finales ne donnent une valeur au dessus de 5% que pour le test sur l'isomère *ortho* avec le catalyseur monométallique (8%). Tous les autres tests donnent des valeurs négligeables (<1%), que ce soit pour les catalyseurs monométalliques ou pour les bimétalliques. Il faut noter que toutes les valeurs de lixiviation des pyridine-alcools ont été effectuées à froid à la fin de la réaction.

VI.3 Discussion sur la position du substituant

Le Tableau VI.3 rassemble les résultats obtenus en fonction du catalyseur et de la position du cycle pyridine pour les deux familles de substrats. L'influence de la position sur l'activité est prépondérante.

Tableau VI.3 : Récapitulatif des résultats obtenus pour l'oxydation des dérivés α -pyridine-méthanol en fonction de la nature et de la position du substituant et de la promotion au bismuth. Conditions : 100°C, 10 bar (air), dioxane 1 : 1 H₂O, catalyseurs Pt / C ou PtBi / C, S/M = 100, t = 6 h.

Entrée	Substrat	Catalyseur	Conversion (Sélectivité) %		
			<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
1		Pt / C	38 (90)	17 (82)	22 (50)
2		PtBi / C	76 (97)	42 (83)	31 (77)
3		Pt / C	100 (95)	19 (70)	30 (95)
4		PtBi / C	100 (95)	47 (95)	53 (95)

Un facteur important est l'encombrement stérique exercé par les groupements phényle ou méthyle, lorsque le substituant est situé plus ou moins près de l'atome d'azote du cycle pyridine. L'approche du réactif à la surface catalytique est alors certainement modifiée.

En effet, la pyridine possédant un doublet non liant disponible sur l'azote, le substrat a tendance à s'adsorber fortement sur le métal via cet azote. La réactivité plus élevée mesurée pour l'isomère *ortho*, soit avec le substituant méthyle, soit avec le phényle peut trouver deux explications : si d'une part l'azote dans cette situation présente le plus grand encombrement stérique, ce qui limite l'interaction avec la surface métallique (Figure VI.14 – voie A), d'autre part une interaction azote-métal permettant une plus faible distance entre l'hydroxyle et le métal pourrait être le facteur clé de cette hausse d'activité (voie B). Les résultats obtenus ne permettent pas de distinguer clairement quelle situation est plus probable.

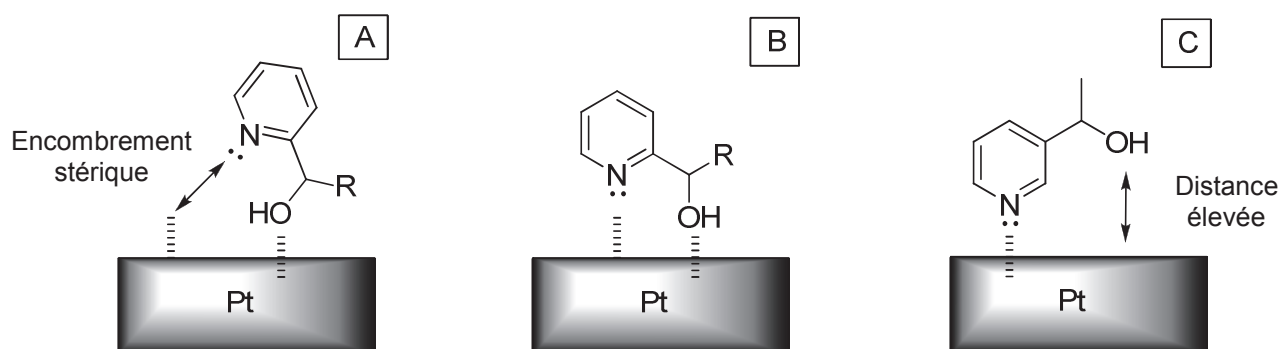


Figure VI.14 : Conformations possibles d'adsorption des substrats *ortho* pyridine-méthanol sur la surface métallique : interaction absente (A) ou favorable (B) de l'azote avec le métal.

Dans le cas des substituants en *meta* ou en *para*, l'interaction du doublet non liant de l'azote avec la surface n'est pas limitée par des contraintes stériques et dans ce cas l'alcool présente une distance élevée de la surface métallique (Figure VI.14 – voie C).

Pour ce qui concerne la nature du substituant, les résultats montrent que la présence du groupement phényle se traduit par une hausse de l'activité par rapport aux dérivés α -méthyl-pyridine-méthanol correspondants. Nous pensons que ce phénomène peut se produire à travers une interaction non négligeable de type électronique, qui peut donner lieu à une adsorption complémentaire avec le groupe pyridinile. Cette interaction pourrait favoriser l'approche du groupe hydroxyle au site actif.

VI.4 Discussion sur l'effet du bismuth

Nous avons enfin analysé l'effet du bismuth sur la réaction pour les deux groupes d'alcools. Comme il a été décrit dans la partie bibliographique, il est généralement accepté que la modification d'un catalyseur au platine par le bismuth permet de sauvegarder le métal noble soit de la suroxydation de la part de l'oxygène, soit de l'empoisonnement de la part des sous-produits de décarbonylation éventuellement formés.

La promotion au Bi a produit des effets positifs, soit sur les conversions, soit sur les lixiviations, pour tous les alcools hétéroaromatiques traités. Ceci peut être expliqué par une modification de l'adsorption du substrat sur le site actif. Si la faible activité mesurée pour ces alcools en présence des catalyseurs monométalliques au platine est due à une interaction forte via notamment l'atome d'azote des substrats et des produits avec le métal noble qui limite l'activité, la présence du bismuth sur la surface métallique pourrait affaiblir cette interaction et rendre l'étape d'adsorption/désorption plus rapide, avec un effet finalement accélérateur sur la vitesse. Les atomes de bismuth, inactifs pendant l'oxydation, permettraient au substrat une adsorption limitée mais suffisante pour que la réaction ait lieu.

Selon cette hypothèse, on peut aussi expliquer le manque d'effet promoteur du bismuth pour le cas des alcools aliphatiques : la grande vitesse de réaction pour ces substrats montre un procédé d'adsorption/désorption de l'alcool et du produit beaucoup plus rapide par rapport aux pyridine-alcools. Le bismuth ne peut alors pas produire son effet promoteur sur l'activité puisque l'adsorption du substrat est déjà optimale : l'effet serait donc finalement négatif, à cause d'une plus faible surface catalytique disponible.

Conclusions

L'oxydation des dérivés pyridine-méthanol substitués en α par un méthyle ou un phényle a été réalisée en présence de catalyseurs monométalliques au platine ou de catalyseurs bimétalliques platine-bismuth. La présence du groupement pyridinique a fortement influencé l'activité des catalyseurs par comparaison au 1-phényléthanol. L'oxydation des trois substrats α -méthyl-pyridine-méthanol a montré les plus grandes limitations : mis à part les bons résultats obtenus pour l'isomère *ortho* où nous avons pu observer un effet promoteur important de l'eau et du bismuth sur l'activité, les deux autres isomères ont montré des réactivités plus faibles avec des lixiviations importantes et des problèmes de sélectivité en particulier pour l'isomère *para*.

L'oxydation des trois substrats phényl-pyridine-méthanol a montré au contraire moins de limitations. Les conversions et les sélectivités sont généralement plus élevées que dans les tests sur les substrats méthyl-pyridine-méthanol. Nous avons pu observer un effet promoteur soit de l'eau, soit du bismuth sur l'activité.

La forte influence de la position de l'azote sur la réaction peut être expliquée par la forte interaction qui peut se créer entre le doublet électronique libre de l'atome d'azote et le métal. Le fait que les deux isomères *ortho* aient montré les rendements les plus élevés a été expliqué sur la base de deux différentes hypothèses qui peuvent justifier l'hausse d'activité par rapport aux deux autres isomères.

Enfin, la présence du groupement phényle dans les dérivés phényl-pyridine-méthanol a eu un effet positif sur les performances du catalyseur, que nous avons attribué à un effet stérique et électronique : ces deux effets pourraient modifier l'adsorption et la désorption du substrat et du produit avec un effet finalement accélérateur sur la réaction par rapport aux substrats avec le substituant méthyle.

Conclusion générale & perspectives

Les catalyseurs au platine supportés sur charbon et l'oxygène moléculaire de l'air constituent un système très efficace pour l'oxydation par l'air d'alcools en phase liquide en conditions douces (100°C, P = 10 bar (air)). Ce système a permis d'oxyder efficacement la plupart des alcools testés dans cette étude. Les études ont permis d'observer une forte influence du solvant utilisé sur la réaction, avec un effet promoteur très important de l'eau sur l'activité catalytique.

L'oxydation des alcools aliphatiques a montré les résultats les plus surprenants par rapport à la littérature. La réactivité du 2-octanol, généralement connue pour être l'une des plus faibles dans les tests d'oxydation, a été sensiblement augmentée en ajoutant au milieu réactionnel des forts pourcentages d'eau. La cétone correspondante a été obtenue à 100°C en milieu aqueux (dioxane 1 : 1 H₂O) avec une activité catalytique supérieure à la plupart des systèmes catalytiques présents dans la littérature (rendement 100% en 1 h, rapport molaire substrat/métal = 100).

Dans le cas de l'oxydation d'alcools primaires aliphatiques comme le 1-octanol, deux produits peuvent être obtenus : l'aldéhyde ou l'acide. Alors que l'oxydation d'alcools primaires aromatiques peut conduire sélectivement à l'aldéhyde (en solvant organique) ou à l'acide (en milieu aqueux basique), dans le cas du 1-octanol nous n'avons pu obtenir l'aldéhyde correspondant avec une sélectivité complète quelles que soient les conditions réactionnelles. Ceci est dû notamment à la réactivité plus importante de l'aldéhyde aliphatique pour former le gem-diol qui subit à son tour une déshydrogénation. Comme précédemment, nous avons mis en avant un effet promoteur de l'eau, mais nous avons observé une désactivation des catalyseurs dans la plupart des cas (notamment à 100°C). Elle n'a pas pu être éliminée en utilisant des catalyseurs bimétalliques (PtBi). Comme déjà proposé dans la bibliographie, il a été suggéré que cette désactivation pouvait être attribuée à une décarbonylation de l'aldéhyde formé. La désactivation a pu être surmontée en travaillant à une température plus faible (60°C), ce qui a permis d'optimiser la réaction et d'obtenir l'acide octanoïque quantitativement en milieu aqueux basique (dioxane 1 : 1 H₂O avec 0,03 éq. de NaOH).

L'oxydation sélective du géraniol en géraniol a été effectuée avec succès en présence de catalyseurs au platine supportés sur charbon. Les premiers tests à 100°C ont mis en évidence un important effet promoteur de l'eau sur l'activité catalytique, qui a permis des conversions élevées avec des sélectivités >90% en géraniol ; les sélectivités en néral et en acide gérannique ont toujours restées au dessous de 10%, indépendamment de la teneur en eau utilisée. En revanche, les tests à cette température ont été caractérisés par une nette désactivation des catalyseurs, qui a fortement limité les conversions. L'emploi de *tert*-butanol comme solvant de réaction a permis une faible amélioration par rapport au dioxane, pour une même teneur en eau, avec des résultats de sélectivité comparables pour des conversions plus élevées. La désactivation des catalyseurs a été surmontée en opérant à une température plus faible (60°C), qui a permis aussi une amélioration de la sélectivité en géraniol en raison d'une plus faible isomérisation de l'aldéhyde formé. Le *tert*-butanol, solvant non toxique et ne pouvant s'oxyder, pourrait efficacement substituer le dioxane pour cette réaction.

Enfin, l'oxydation d'alcools secondaires substitués d'une part par un noyau pyridine et d'autre part par un groupement phényle ou méthyle a été étudiée en milieu dioxane/H₂O en présence de catalyseurs Pt/C. L'influence de la position (*ortho*, *meta*, *para*) du substituant par rapport à l'azote du noyau pyridine est prépondérante, les dérivés *ortho* étant les plus réactifs notamment en présence du groupement phényle. Des conversions nettement plus faibles sont observées pour les dérivés *meta* et *para* substitués. La mise en œuvre de systèmes bimétalliques platine-bismuth a permis d'améliorer les conversions, en particulier pour les dérivés α -phényl-pyridine-méthanol. Cet effet a été moins évident pour les dérivés α -méthyl-pyridine-méthanol, où des lixiviations importantes ont fortement limité la réaction. Nous avons proposé que la réactivité plus importante des dérivés *ortho* pouvait être attribuée à une interaction plus faible de la pyridine (par le doublet de l'azote) pour des raisons stériques.

Perspectives :

Quelques solutions peuvent être envisagées afin d'améliorer la réaction. L'emploi de catalyseurs supportés sur hydrotalcites ou hydroxyapatites pourrait être une alternative efficace pour améliorer les sélectivités en aldéhyde pour les alcools aliphatiques, au vu des bons résultats obtenus avec ce type de catalyseurs en présence de ruthénium comme métal noble. Une autre alternative possible pourrait être l'emploi d'un procédé catalytique de type continu, dans lequel un temps de contact plus faible pourrait favoriser la sélectivité en aldéhyde.

Notre étude n'a pas analysé l'effet de la teneur en bismuth des catalyseurs bimétalliques sur l'activité : un dépôt plus ou moins important de métal promoteur sur le platine pourrait jouer positivement sur la réaction, soit sur la désactivation du catalyseur, soit sur la vitesse globale. Enfin, comme il a été brièvement montré, l'utilisation de ruthénium a montré des résultats encourageants pour l'oxydation du 4-PyMeOH : ce métal pourrait donc être évalué pour l'oxydation de cette famille d'alcools, qui reste caractérisée par une faible réactivité.

Annexes

Annexe 1 : Fiche technique du charbon CECA



ACTICARBONE L3S

FICHE TECHNIQUE

DATA SHEET

CHARBON ACTIF EN POUDRE

NATURE

Charbon actif fabriqué à partir de charbon de bois de pin maritime activé à la vapeur et lavé à l'acide.

APPLICATIONS

Décoloration et purification dans l'industrie pharmaceutique et la chimie fine (pureté produit en conformité avec le Codex européen). Support de catalyseur.

SPECIFICATIONS

Codes	Méthodes	Valeurs
19060	Humidité à l'ensachage	4 % max
19060	Cendres solubles dans l'acide (HNO ₃)	1 % max
19271	pH ⁽³⁾	4 min.
19290	Granulométrie : refus tamis 40 µm	35 % max

CARACTERISTIQUES MOYENNES (2)

Indice de mélasse	200	
Humidité à l'ensachage	1 %	
Cendres totales	1 %	
Cendres solubles dans l'acide (HNO ₃)	0.3 %	
Matières solubles dans l'acide	0.8 %	
Matières solubles dans l'eau	0.2 %	
Fer dosé par solubilité dans l'acide chlorhydrique	250 ppm	
Densité après vibration ⁽¹⁾	290 Kg/m ³	moyenne
Densité gâteau ⁽¹⁾	320 Kg/m ³	"
Densité tel que ⁽¹⁾	190 Kg/m ³	"
Indice de bleu de méthylène ⁽³⁾	17.5	"
Indice d'iode ⁽¹⁾	130	
Surface N ₂ BET ⁽⁴⁾	1150 m ² /g	

CONDITIONNEMENT

Sacs papier multiplis doublés polyéthylène de 15 kg net sur palettes houssées de 630 kg net.

Le charbon actif peut être stocké au moins 2 ans s'il est conservé en emballage d'origine et dans un local à l'abri de l'humidité ainsi que de toutes substances volatiles.

(1) Méthode CECA

(2) Valeurs moyennes des deux dernières années de production, données à titre indicatif

(3) Méthode CEFIC

(4) Méthode AFNOR NFXII621

Fiche de sécurité sur demande

PL3S.FPF - #. 22 - Date de mise à jour: 10 janvier 1996

DIRECTION ADSORPTION - FILTRATION - ARGILES

CECA S.A. - La Défense 2, Immeuble Iris, 92062 Paris-La Défense Cedex, France
Tél. : 33 (1) 47 96 90 90 - Télécopie : 33 (1) 47 96 93 12 - Télex : CECA 611 444Société anonyme au capital de 54 833.800 F - R.C.S. Nanterre B 775 728 025
Siège social : 4-8, cours Michelet - 92800 PUTEAUX

Annexe 2 : Détails sur les tests catalytiques

nom du prélèvement	temps de réaction (h)	Notes
XXX-000'	t = 0	Solution initiale d'alcool avant l'introduction dans le réacteur
XXX-000''	t = 0	Solution de l'alcool après l'introduction dans le réacteur, en présence du catalyseur et après avoir effectué la purge (Ar) à température ambiante
XXX-000	t = 0	Solution prélevée à la température de réaction, toujours sous Ar et après 45 minutes – 1 heure de agitation / stabilisation de la température

Annexe 3 : Chromatographie en phase gaz

A.1 Procédure d'étalonnage des produits

Tous les produits principaux des réactions d'oxydation ont été étalonnés selon une procédure d'étalonnage interne : les analyses ont été effectuées sur une solution mère de produit à étalonner de concentration 0,1 M et une solution d'étalon interne de concentration 0,02 M.

4 piluliers avec une quantité constante d'étalon interne et une quantité croissante de produit (50 – 100 – 150 - 200 μ L), dans un volume constant de 1 mL ont été préparés et analysés. On effectue une régression linéaire (avec $b \neq 0$) des résultats obtenus par Excel et on obtient un coefficient K de réponse de la colonne, qu'on va appliquer pour mesurer les concentrations relatives.

Exemple d'étalonnage pour le 2-octanol

$$\frac{S_i}{S_{ie}} = K \frac{C_i}{C_{ie}}$$

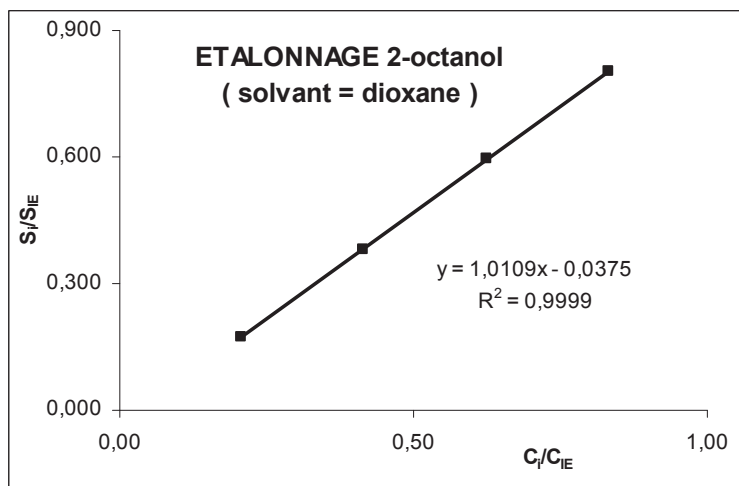
Solution de 2-octanol : 0,1 M = C_i

Solution d'acétophénone (étalon interne) : 0,02 M = C_{ie}

Solvant : dioxane

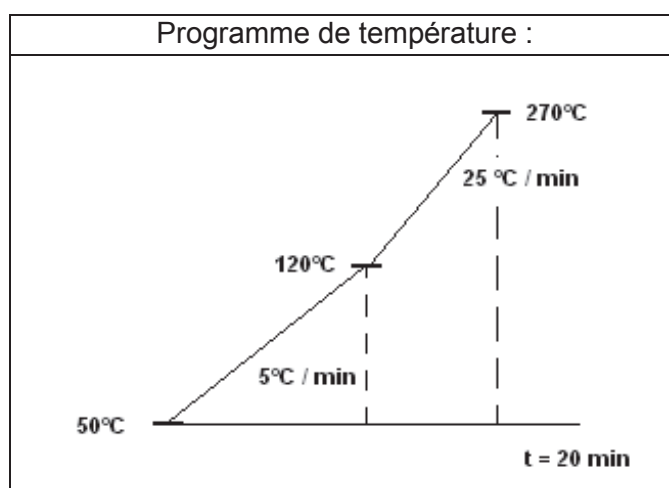
S_i = surface mesurée du produit i

S_{ie} = surface mesurée pour l'étalon interne



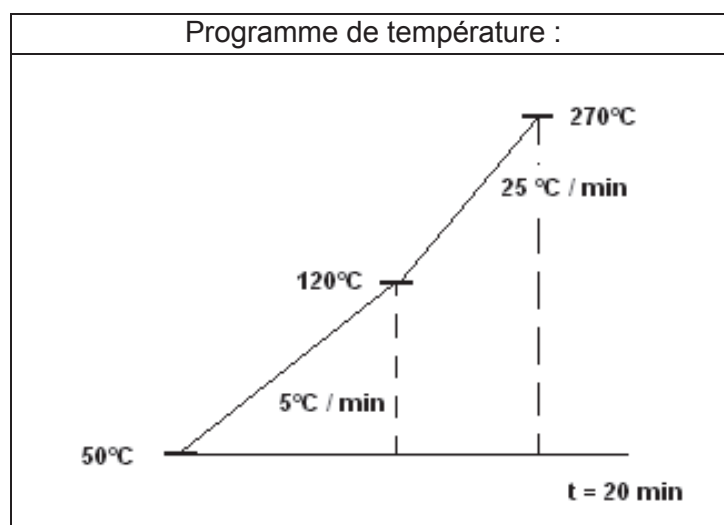
A.2 Instruments, paramètres et programmes de température utilisés

Instrument	GC Shimadzu 14 B
Colonne	HP-5 5% phenyl méthyl siloxane (T max = 325°C)
T injecteur	250°C
T détecteur	300°C
Gaz vecteur	Azote (N ₂)



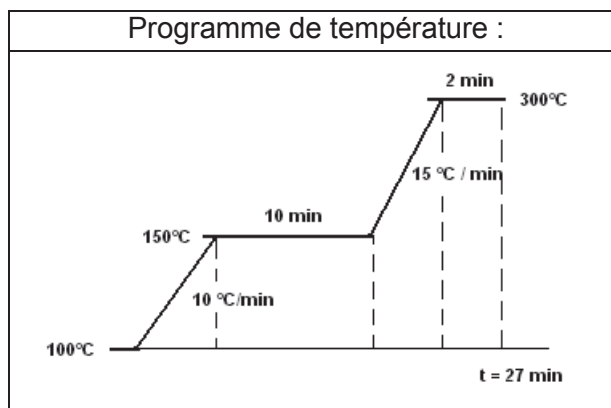
Produit	Temps de rétention
Alcool benzylique	7,2 min
Benzaldéhyde	5,4 min
Acide benzoïque	11,2 min
Acétophénone	7,9 min

Instrument	GC Agilent 6890 N
Colonne	HP-5 5% phenyl méthyl siloxane (T max = 325°C)
T injecteur	250°C
T détecteur	300°C
Gaz vecteur	Hélium (He)



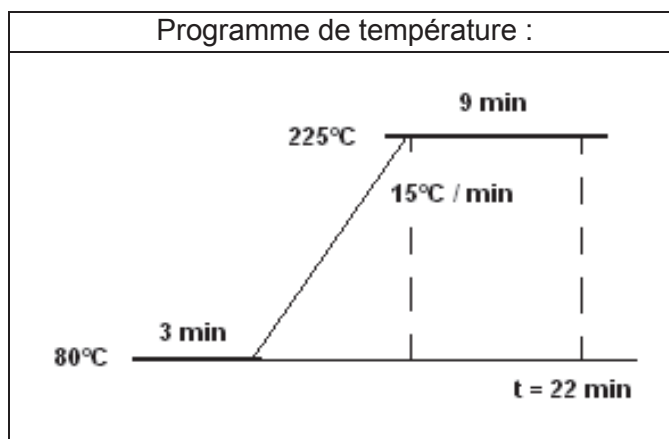
Produit	Temps de rétention
2-octanol	5,9 min
2-octanone	5,6 min
1-phényléthanol	7,3 min
Acétophénone	7,5 min
2-PyMeOH	7,3 min
2-AcPy	6,6 min
4-PyMeOH	10,2 min
4-AcPy	8,1 min

Instrument	GC Agilent 6890 N
Colonne	HP-5 5% phenyl méthyl siloxane (T max = 325°C)
T injecteur	250°C
T détecteur	300°C
Gaz vecteur	Hélium (He)



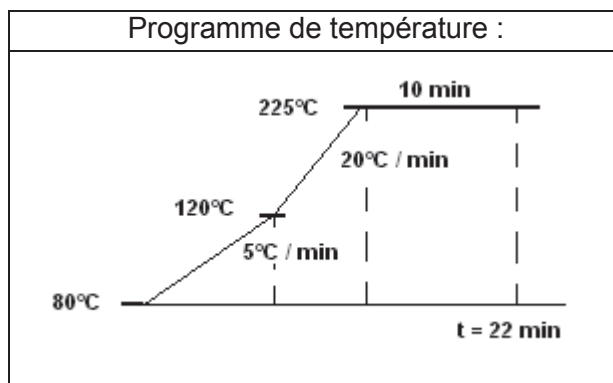
Produit	Temps de rétention
Acétophénone	2,5 min
2-PyPhMeOH	11,2 min
2-BzPy	11,6 min
3-PyPhMeOH	14,1 min
3-BzPy	11,2 min
4-PyPhMeOH	14,2 min
4-BzPy	10,6 min

Instrument	GC Shimadzu 2010
Colonne	WAXms polyéthylène glycol (T max = 250°C)
T injecteur	250°C
T détecteur	300°C
Gaz vecteur	Azote (N ₂)



Produit	Temps de rétention
Acétophénone	6,7 min
1-octanol	5,9 min
Octanal	2,8 min
Acide octanoïque	9,9 min
3-PyMeOH	10,7 min
3-AcPy	8,4 min

Instrument	GC Shimadzu 2010
Colonne	WAXms polyéthylène glycol (T max = 250°C)
T injecteur	250°C
T détecteur	300°C
Gaz vecteur	Azote (N ₂)



Produit	Temps de rétention
Acétophénone	8,1 min
Citronellal	5,1 min
Géraniol	10,3 min
nérol	9,9 min
Citral *	8,5 – 9,2 min
Géranial	9,9 min
Acide citronellique	10,7 min
Acide géranique *	13,0 – 13,2 min
3,7-diméthyl 1-octanol	8,3 min

(* = mélange des deux isomères)

Références bibliographiques

- [1] J.C. Warner, A.S. Cannon and K.M. Dye, *Imp. Assess. Rev.*, 24 775.
- [2] G. Tojo and M. Fernandez, *Basic Reactions in Organic Synthesis*, Springer Editions, 2006.
- [3] F.M. Menger and C. Lee, *Tetr. Lett.*, 22 (1981) 1655.
- [4] D.G. Lee and U.A. Spitzer, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3589.
- [5] E.J. Corey and C.U. Kim, *Tetr. Lett.*, 14 (1973) 919.
- [6] C. Donze, P. Korovchenko, P. Gallezot and M. Besson, *App. Catal. B: Environ.*, 70 (2007) 621.
- [7] P. Korovchenko, C. Donze, P. Gallezot and M. Besson, *Catal. Today*, 121 (2007) 13.
- [8] J. Muzart, *Tetrahedron*, 59 (2003) 5789.
- [9] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe and S. Uemura, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 6750.
- [10] T. Iwasawa, M. Tokunaga, Y. Obora and Y. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 6554.
- [11] I.E. Marko, P.R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chellé-Regnaut, C.J. Urch and S.M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 12661.
- [12] M.S. Sigman and M.J. Schultz, *Tetrahedron*, 62 (2006) 8227.
- [13] R. Sheldon, I.W. Arends, G.J. Ten Brink and A. Dijkman, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 774.
- [14] B. Buffin, J. Clarkson, N. Belitz and a. Kundu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 225 (2005) 111.
- [15] M. Besson and P. Gallezot, *Catal. Today*, 57 (2000) 127.
- [16] T. Mallat and A. Baiker, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3037.
- [17] K. Heyns and H. Paulsen, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 600.
- [18] M.J. Beier, T.W. Hansen and J.-D. Grunwaldt, *J. Catal.*, 266 (2009) 320.
- [19] A. Bordoloi, S. Suman, F. Lefebvre and S. Halligudi, *J. Catal.*, 259 (2008) 232.
- [20] J.M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B.T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat and C. Guillard, *J. Hazard. Mat.*, 146 (2007) 624.
- [21] S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue and Y. Sakata, *J. Catal.*, 266 (2009) 279.
- [22] T. Mallat and A. Baiker, *Catal. Today*, 24 (1995) 143.
- [23] J.-D. Grunwaldt, C. Keresszegi, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, 213 (2003) 291.
- [24] M. Besson and P. Gallezot, *Catal. Today*, 81 (2003) 547.
- [25] T. Mallat and A. Baiker, *Catal. Today*, 19 (1994) 247.
- [26] J. Kluytmans, A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, G.B. Marin and J.C. Schouten, *Catal. Today*, 57 (2000) 143.
- [27] P. Vinke, D.d. Wit, A.T.J.W. de Goede and H.v. Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Volume 72, Elsevier, 1992, p. 1.
- [28] J. Dirx and H. Van Der Baan, *J. Catal.*, 67 (1981) 1.
- [29] C. Keresszegi, D. Ferri, T. Mallat and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2004) 958.
- [30] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes and G. Flèche, *J. Catal.*, (1995) 116.
- [31] A.-B. Crozon, M. Besson and P. Gallezot, *New J. Chem.*, 22 (1998) 269.
- [32] C. Brönnimann, Z. Bodnar, P. Hug, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, 150 (1994) 199.
- [33] C. Brönnimann, Z. Bodnar, R. Aeschmann, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, 729 (1996) 720.
- [34] C. Brönnimann, T. Mallat and A. Baiker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1377.
- [35] R. Garcia, M. Besson and P. Gallezot, *Appl. Catal. A: Gen.*, 127 (1995) 165.
- [36] C. Mondelli, J.-D. Grunwaldt, D. Ferri and A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 5307.
- [37] K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki and K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 79 (2006) 981.
- [38] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 10657.
- [39] Y. Yamada, T. Arakawa, H. Hocke and Y. Uozumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 704.
- [40] Y.H. Ng, S. Ikeda, T. Harada, Y. Morita and M. Matsumura, *Chem. Commun.*, (2008) 3181.
- [41] Y.H. Ng, S. Ikeda, Y. Morita, T. Harada, K. Ikeue and M. Matsumura, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 12799.
- [42] Y.H. Ng, S. Ikeda, T. Harada, S. Higashida, T. Sakata, H. Mori and M. Matsumura, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 597.
- [43] A. Bleloch, B. F. G. Johnson, S. V. Ley, A. J. Price, D. S. Shephard and A. W. Thomas, *Chem. Commun.*, (1999) 1907.

- [44] M. Pagliaro and R. Ciriminna, *Tetr. Lett.*, 42 (2001) 4511.
- [45] S. Bennett, S. Kaliq, P. Johnston and K. Griffin, *Catalysis of Organic Reactions (Ch.15)*, CRC Press, 2002.
- [46] S. Mori, M. Takubo, K. Makida, T. Yanase, S. Aoyagi, T. Maegawa, Y. Monguchi and H. Sajiki, *Chem. Commun.* (2009) 5159.
- [47] X. Yang, X. Wang and J. Qiu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 382 (2010) 131.
- [48] K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Angew. Chem. (Int. Ed. in English)*, 41 (2002) 4538.
- [49] K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 1480.
- [50] K. Yamaguchi, T. Koike, J.W. Kim, Y. Ogasawara and N. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 11480.
- [51] M. Matsushita, K. Kamata, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 6632.
- [52] N. Mizuno and K. Yamaguchi, *Catal. Today*, 132 (2008) 18.
- [53] K. Yamaguchi, J.W. Kim, J. He and N. Mizuno, *J. Catal.*, 268 (2009) 343.
- [54] T. Yasu-eda, S. Kitamura, N.-o. Ikenaga, T. Miyake and T. Suzuki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323 (2010) 7.
- [55] K. Kaneda and T. Mizugaki, *Energy & Environ. Sci.*, 2 (2009) 655.
- [56] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7144.
- [57] Z. Opre, J.D. Grunwaldt, M. Maciejewski, D. Ferri, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, 230 (2005) 406.
- [58] Z. Opre, J.D. Grunwaldt, T. Mallat and A. Baiker, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 242 (2005) 224.
- [59] Z. Opre, D. Ferri, F. Krumeich, T. Mallat and a. Baiker, *J. Catal.*, 251 (2007) 48.
- [60] C. Mondelli, D. Ferri and A. Baiker, *J. Catal.*, 258 (2008) 170.
- [61] Y. Zhang, J. Wang, J. Yin, K. Zhao, C. Jin, Y. Huang, Z. Jiang and T. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 16443.
- [62] G.J. Hutchings, *Chem. Commun.*, (2008) 1148.
- [63] L. Prati and M. Rossi, *J. Catal.*, 176 (1998) 552.
- [64] A. Gaiassi and L. Prati, *Catal. Today*, 141 (2009) 378.
- [65] L. Prati and M. Rossi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Volume 110, Elsevier, 1997, p. 509.
- [66] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin and G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* (2002) 696.
- [67] S. Demirel-Gülen, M. Lucas and P. Claus, *Catal. Today*, 102-103 (2005) 166.
- [68] S. Biella, L. Prati and M. Rossi, *J. Catal.*, 206 (2002) 242.
- [69] S. Biella, G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati and M. Rossi, *Catal. Today*, 72 (2002) 43.
- [70] L. Prati and F. Porta, *Appl. Catal. A: Gen.*, 291 (2005) 199.
- [71] N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su and L. Prati, *J. Catal.*, 244 (2006) 113.
- [72] A. Abad, P. Concepción, A. Corma and H. García, *Angew. Chem.*, 44 (2005) 4066.
- [73] A. Abad, C. Almela, A. Corma and H. García, *Tetrahedron*, 62 (2006) 6666.
- [74] A. Abad, A. Corma and H. García, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 212.
- [75] P. Haider and A. Baiker, *J. Catal.*, 248 (2007) 175.
- [76] F.-Z. Su, Y.-M. Liu, L.-C. Wang, Y. Cao, H.-Y. He and K.-N. Fan, *Angew. Chem.* 47 (2008) 334.
- [77] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 9374.
- [78] T. Tsukuda, H. Tsunoyama and H. Sakurai, *Chem. As. J.*, 6 (2011) 736.
- [79] D.I. Enache, J.K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A.F. Carley, A.A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely, D.W. Knight and G.J. Hutchings, *Science*, 311 (2006) 362.
- [80] K. Kaizuka, H. Miyamura and S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 15096.
- [81] H. Miyamura, R. Matsubara and S. Kobayashi, *Chem. Commun.*, (2008) 2031.
- [82] P. Gallezot, R. Mésanstowne, Y. Christidis, G. Mattioda and A. Schouteeten, *J. Catal.*, 133 (1992) 479.
- [83] T. Mallat, Z. Bodnar, P. Hug and A. Baiker, *J. Catal.*, 153 (1995) 131.
- [84] A. Biffis and L. Minati, *J. Catal.*, 236 (2005) 405.
- [85] C. Lucchesi, T. Inasaki, H. Miyamura, R. Matsubara and S. Kobayashi, *Adv.Synth. Catal.*, 350 (2008) 1996.
- [86] T. Sato and T. Komanoya, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1095.

- [87] Y. Uozumi and R. Nakao, *Angew. Chem.* 42 (2003) 194.
- [88] T. Wang, C.-X. Xiao, L. Yan, L. Xu, J. Luo, H. Shou, Y. Kou and H. Liu, *Chem. Commun.*, (2007) 4375.
- [89] T. Harada, S. Ikeda, F. Hashimoto, T. Sakata, K. Ikeue, T. Torimoto and M. Matsumura, *Langmuir*, 26 (2010) 17720.
- [90] S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka, T. Shoji, N. Abe, S. Morishita and H. Ichimura, *Pyridine and Pyridine Derivatives - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [91] K. Yamashita, K. Saito and S. Seko, Process for production of 2-thiophene aldehydes (N°5412106), Sumitomo Chemical Co., Ltd. (Osaka, JP), Sumitomo Seika Chemicals Co. (Hyogo, JP), United States, 1995.
- [92] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 11572.
- [93] J. Boudreau, M. Doucette and A.N. Ajjou, *Tetr. Lett.*, 47 (2006) 1695.
- [94] G. Jenzer, D. Sueur, T. Mallat and A. Baiker, *Chem. Commun.*, (2000) 2247.
- [95] G. Jenzer, M.S. Schneider, R. Wandeler, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, 199 (2001) 141.
- [96] M. Burgener, T. Tyszewski, D. Ferri, T. Mallat and A. Baiker, *Appl. Catal. A: Gen.*, 299 (2006) 66.
- [97] X. Wang, H. Kawanami, S.E. Dapurkar, N.S. Venkataramanan, M. Chatterjee, T. Yokoyama and Y. Ikushima, *Appl. Catal. A: Gen.*, 349 (2008) 86.
- [98] H.N. Mounzer, J. Wood and E.H. Stitt, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010) 179.
- [99] X. Yang, X. Wang, C. Liang, W. Su, C. Wang, Z. Feng, C. Li and J. Qiu, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2278.
- [100] CECA Charbons Activés (F) (www.ceca.fr).
- [101] MAST Carbon (UK) (<http://www.mastcarbon.co.uk/>).
- [102] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [103] E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [104] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski and A. Swiatkowski, *Carbon*, 35 (1997) 1799.
- [105] A. Pigamo, M. Besson, B. Blanc, P. Gallezot, A. Blackburn, O. Kozynchenko, S. Tennison, E. Crezee and F. Kapteijn, *Carbon*, 40 (2002) 1267.
- [106] J.L. Figueiredo and M.F.R. Pereira, *Catal. Today*, 150 (2010) 2.
- [107] T.D. Lash, K. Pokharel, J.M. Serling, V.R. Yant and G.M. Ferrence, *Org. Lett.*, 9 (2007) 2863.
- [108] C. Keresszegi, T. Mallat, J. Grunwaldt and A. Baiker, *J. Catal.*, 225 (2004) 138.
- [109] R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston and P.L. Alsters, *Adv. Synth. Catal.*, 345 (2003) 517.
- [110] R. Battino, T.R. Rettich and T. Tominaga, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12 (1983) 163.
- [111] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [112] C. Keresszegi, D. Ferri, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, 234 (2005) 64.
- [113] A. Cybulski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 4007.
- [114] D. Kovala-Demertzi, A. Papageorgiou, L. Papathanasis, A. Alexandratos, P. Dalezis, J.R. Miller and M.A. Demertzis, *Eur. J. Med. Chem.*, 44 (2009) 1296.
- [115] D. Kovala-Demertzi, A. Boccarelli, M.A. Demertzis and M. Coluccia, *Chemotherapy*, 53 (2007) 148.
- [116] N. Grosjean, C. Descorme and M. Besson, *Appl. Catal. B: Environ.*, 97 (2010) 276.

Production scientifique & communications orales

Article :

“Promoting effect of water for aliphatic primary and secondary alcohol oxidation over platinum catalysts in dioxane/aqueous solution media”, A.Frassoldati, C. Pinel, M. Besson. *Catalysis Today*, 173 (2011) 81.

Poster :

“Promoting effect of water in the aerobic oxidation of secondary alcohols in organic solvent in the presence of carbon supported carbon catalysts”. A. Frassoldati, C. Pinel, M. Besson. CAFC9 (Catalysis Applied to Fine Chemicals, Saragosse, Espagne, 2010).

“Aerobic oxidation of secondary alcohols in the presence of carbon-supported noble metal catalysts” A. Frassoldati, C. Pinel et M. Besson (Europacat 2011, Glasgow, Ecosse)

Communications orales :

“ Effet promoteur de l'H₂O dans l'oxydation aérobie d'alcools en milieu organique en présence de catalyseurs au Pt supportés sur charbon “ A. Frassoldati, M. Besson et C. Pinel. Journée scientifique de la Société Chimique de France, Grenoble, 10 Juin 2010.

Résumé (français)

L'oxydation sélective des alcools en aldéhydes, acides ou cétones est une transformation très importante en chimie. L'emploi d'oxygène moléculaire comme oxydant permet de se placer dans une perspective de chimie verte, avec la production d'eau comme seul sous-produit principal. L'oxydation d'alcools primaires (1-octanol et géranol) et d'alcools secondaires (2-octanol, 1-phényléthanol et alcools hétéroaromatiques dérivés de la pyridine) a été étudiée en présence de catalyseurs au platine supportés sur charbon sous pression d'air, en solvant organique ou mélangé à de l'eau. Les résultats ont montré une forte influence du solvant sur l'activité catalytique, avec un effet promoteur très important de l'eau sur la réaction. Cet effet a été discuté sur la base de différentes hypothèses. La promotion des catalyseurs au platine par le bismuth a permis d'observer des modifications de l'activité avec un effet positif en particulier dans l'oxydation des alcools hétéroaromatiques secondaires. La désactivation observée lors de l'oxydation de certains substrats a été analysée et des solutions ont été proposées pour la surmonter.

Titre en anglais : Liquid phase oxidation of alcohols to carbonyl synthons with molecular oxygen

Résumé (anglais)

The selective alcohols oxidation to aldehydes, acids and ketones is an important transformation in chemistry. The use of molecular oxygen as oxidant is in adequation with a green chemistry perspective, since water is the only by-product. The oxidation of primary alcohols (1-octanol and geraniol) and secondary alcohols (2-octanol, 1-phenylethanol and pyridine substituted alcohols) has been studied in the presence of platinum supported carbon catalysts under air pressure in organic or mixed organic/aqueous media. The results have shown a strong influence of the solvent on the catalytic activity, with an important promoting effect of water on the reaction. This effect has been discussed based on several hypotheses. The promotion of platinum supported catalysts by bismuth has shown some modifications of the activity, with a positive effect in particular in the oxidation of secondary heteroaromatic alcohols. The deactivation observed during the oxidation reaction of some substrates has been analyzed and some solutions have been proposed to overcome the problem.

Discipline : Catalyse et environnement – procédés propres

Mots clés : alcohols oxidation – platinum supported catalysts – water effect – bimetallic catalysts – deactivation – green chemistry

Intitulé du laboratoire : IRCELYON - Unité Mixte de Recherche 5256 CNRS-Université de Lyon 1
