

# Catalyse homogène d'oxydation

## Quelques aspects des réactions industrielles et des nouveaux systèmes

Jean-Marie Brégeault et Franck Launay

### Summary

#### Some aspects of industrial homogeneous liquid-phase oxidations and emerging oxidation systems

This brief account considers recent developments of some catalytic systems in selective liquid-phase oxidations. Radical chain autoxidations which lead to some large-scale specialities are presented: *i*) the two-stage processes to Nylon<sup>®</sup> intermediates (cyclohexane to cyclohexanol-cyclohexanone mixtures and nitric acid oxidation to adipic acid); *ii*) Amoco oxidation based on MC catalysts to prepare terephthalic acid with *p*-xylene as the raw material. Homogeneous catalytic processes with heterolytic reactions are illustrated first by the Arco-Lyndell method, which uses a molybdenum catalyst that epoxidizes propylene by transferring an oxygen atom from *tert*-butyl hydroperoxide. All new propylene oxide technologies focus on co product-free routes. Novel results with hydrogen peroxide and titanium, rhenium, tungsten and molybdenum oxo-peroxo species are presented with catalytic oxidations of organic substrates under mild conditions. Significant results appear in the modelling enzyme active sites (biomimetic oxidations) and on non-metal catalysts for homogeneous oxidations. These new systems could compete with transition-metal-based systems for fine chemicals.

### Mots-clés

**Oxydations catalytiques, hydroperoxydes d'alkyle, peroxyde d'hydrogène, dioxygène, réactions homolytiques et hétérolytiques.**

### Key-words

**Catalytic oxidations, alkyl hydroperoxides, molecular oxygen, hydrogen peroxide, homolytic and heterolytic pathways.**

La catalyse homogène d'oxydation est utilisée pour de nombreux procédés à l'échelle industrielle. Parmi ceux-ci, il faut retenir la production d'acétaldéhyde à partir d'éthylène, d'acide adipique mettant en jeu le cyclohexane, d'acide téréphthalique à partir du *p*-xylène et aussi celle d'oxyde de propylène issu de l'époxydation du propène. Les mécanismes de ces réactions sont fondamentalement différents et permettent de définir trois grands domaines de la catalyse homogène orientée vers les oxydations ménagées et sélectives.

La conversion de l'éthylène, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en acétaldéhyde, CH<sub>3</sub>CHO (procédé Wacker) implique la chimie organométallique du palladium et les connaissances élémentaires sur les processus d'oxydoréduction. Ainsi, **l'attaque nucléophile de l'eau** sur l'éthylène coordonné au palladium reste une réaction-clé de ce procédé **purement hétérolytique**. Dans ce cas, l'intervention du **dioxygène** et d'un oxydant (sels de cuivre (II), hétéropolyacides, H<sub>3+n</sub>[PMo<sub>12-n</sub>V<sub>n</sub>O<sub>40</sub>].aq, quinone, etc.) permet le passage d'un processus stœchiométrique à un procédé catalytique. A l'heure actuelle, cette voie de synthèse n'est plus aussi importante qu'elle ne l'était dans les années 60, de par le développement des procédés Monsanto et Cativa conduisant directement à l'acide acétique. Nous avons choisi de ne pas développer ce sujet.

En revanche, l'oxydation du cyclohexane et celle du *p*-xylène par le dioxygène de l'air sont des réactions en chaîne qui impliquent des **radicaux organiques** ; nous retiendrons qu'il s'agit de procédés **homolytiques**. Dans ces systèmes, des

ions du cobalt (III et II) et/ou du manganèse (III et II) peuvent catalyser les étapes d'initiation. Les réactions de ce type, dans lesquelles les substrats organiques sont directement oxydés par l'air ou le **dioxygène** pur, sont souvent rangées dans les **processus d'autoxydation** [1a].

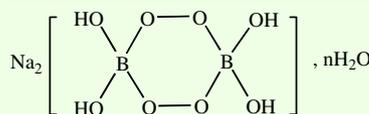
La conversion du propylène en oxyde de propylène implique un processus de transfert sélectif d'un atome d'**oxygène peroxydique** (O<sup>-1</sup>), selon un mécanisme **hétérolytique, sans modification du degré d'oxydation formel du centre métallique**. Ce type de processus a donné lieu à la naissance d'une chimie nouvelle et créatrice, pour mieux maîtriser les réactions d'oxydation catalytique ménagée. L'origine de l'atome d'oxygène y est rarement le dioxygène lui-même ; un autre agent d'oxydation donneur d'un **oxygène peroxydique** doit être utilisé : il peut s'agir d'un hydroperoxyde organique ROOH, du peroxyde d'hydrogène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en solution aqueuse ou d'un peracide tel que l'acide peracétique CH<sub>3</sub>C(O)OOH.

A côté de ces réactions d'oxydation qui ont conduit à des procédés industriels, il y a beaucoup d'autres réactions pour lesquelles les systèmes catalytiques sont retenus, de par les contraintes liées à l'environnement et la nécessité d'avoir une très bonne sélectivité. Beaucoup de médicaments et d'intermédiaires de la chimie fine possèdent des groupes fonctionnels qui peuvent dériver des époxydes. De ce fait, durant ces vingt dernières années, les applications de la catalyse homogène d'oxydation découlent de la synthèse intermédiaire d'époxydes et, dans une moindre mesure, de

Tableau I - Quelques oxydants donneurs d'oxygène.

\*« Monsieur Propre » ; <sup>a</sup>N-méthylmorpholine-N-oxyle ; <sup>b</sup>stabilisé et commercialisé comme « sel triple » : 2KHSO<sub>5</sub>, KHSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oxone<sup>®</sup>); <sup>c</sup>dans la mesure où les 4 atomes d'oxygène sont utilisés.

Oxydant	% Massique d'oxygène actif	Sous-produit		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	47,1	H <sub>2</sub> O	autre oxydant très peu coûteux	
<i>t</i> -BuO <sub>2</sub> H	17,8	<i>t</i> -BuOH		
HNO <sub>3</sub>	25,0	NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>		
NaClO	21,6	NaCl		
NaClO <sub>2</sub>	35,6	NaCl		
NaBrO	13,4	NaBr		
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	13,7	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO		
« KHSO <sub>5</sub> » <sup>b</sup>	10,5	KHSO <sub>4</sub>		perborate de sodium ≥ 1.10 <sup>6</sup> tonnes/an (utilisé pour le blanchiment lessiviel)
NaIO <sub>4</sub>	29,9 <sup>c</sup>	NaI		
PhIO	7,3	PhI		



celle d'aldéhydes ou de cétones. Nous ne pouvons pas traiter en détail toutes les innovations et présenterons quelques exemples avec certains challenges qu'il faut considérer. La recherche dans le domaine est très active ; elle s'inspire notamment des transformations enzymatiques qui sont particulièrement sélectives, mais plusieurs réalisations industrielles sont issues des données fondamentales de la chimie. Beaucoup de travaux se situent dans la mouvance de la « chimie verte » ; ils visent à **convertir des procédés stœchiométriques, très souvent polluants, en procédés catalytiques au nom du principe de « l'économie d'atomes »** [1b].

## Différents types d'oxydants donneurs d'oxygène

Nous retiendrons (tableau I) les oxydants industriels donneurs d'oxygène et d'autres, à usages plus spécifiques,

comme l'iodosylbenzène, PhIO, engagé dans des systèmes d'oxydation très sophistiqués avec des catalyseurs « fragiles », dont les ligands sont sensibles à l'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *t*-BuOOH, etc.

Les données économiques, écologiques et les contraintes industrielles conduisent à retenir préférentiellement les oxydations impliquant le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les hydroperoxydes d'alkyle tels que (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH (hydroperoxyde de *tert*-butyle, voir encadré 1). Cependant, un oxydant tel que l'acide nitrique concentré peut être choisi pour certains procédés industriels (*vide infra*), même s'ils ne correspondent pas, tant s'en faut, à une économie de matière et à une chimie respectueuse de l'environnement dans leur exploitation initiale. Ajoutons que l'ozone, O<sub>3</sub>, dès l'instant où il est préparé et utilisé sur le site, conduit à des productions industrielles dignes d'intérêt (15 000 t/an d'acide glyoxylique par DSM-Chemie Linz) [2].

### Encadré 1

#### Avantages de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle comme oxydant pour des synthèses industrielles

- bonne stabilité thermique ( $t_{1/2} \approx 520$  h à 130 °C pour une solution 0,2 mol.L<sup>-1</sup> dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>),
- moins de risques pour son utilisation, comparé à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70 % en solution aqueuse ou à CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H,
- peu corrosif,
- conduit à des oxydations sélectives après activation par un complexe d'un métal de transition approprié (voir figure 2),
- très soluble dans les solvants non polaires,
- conditions acido-basiques proches de la neutralité,
- le coproduit, après utilisation de l'oxygène peroxydique, est le *tert*-butanol. Ce dernier est facile à séparer par distillation et peut être recyclé ou utilisé pour d'autres procédés.

#### Mécanisme des autoxydations : rappels permettant d'appréhender les systèmes homogènes d'oxydation radicalaire [1a, 9a].

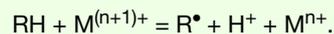
Ces processus mettent en jeu un grand nombre de réactions radicalaires simultanées et consécutives qui sont présentées dans les cours de cinétique chimique. Nous retiendrons les étapes élémentaires suivantes :

*initiation* : In<sub>2</sub> → 2 In<sup>•</sup>, suivi de In<sup>•</sup> + RH → InH + R<sup>•</sup>

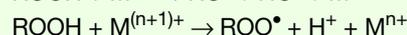
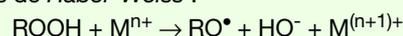
*propagation* : R<sup>•</sup> + O<sub>2</sub> → RO<sub>2</sub><sup>•</sup> suivi de RO<sub>2</sub><sup>•</sup> + RH → ROOH + R<sup>•</sup>

(cette dernière réaction impose un contrôle cinétique du processus)

*termination* : 2 RO<sub>2</sub><sup>•</sup> → RO<sub>4</sub>R → O<sub>2</sub> + produits non radicalaires  
In<sub>2</sub> est un initiateur de radicaux organiques (aucun complexe métallique n'entrant alors en jeu). Dans certains cas, un complexe d'un métal de transition peut participer aux étapes d'initiation et être absolument nécessaire. Le bilan suivant est générateur de R<sup>•</sup> :



Il faut retenir également l'intervention des réactions élémentaires de *Haber-Weiss* :



dont le bilan est : 2 ROOH = RO<sup>•</sup> + ROO<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O ; le couple M<sup>(n+1)+</sup>/M<sup>n+</sup> jouant le rôle de catalyseur.

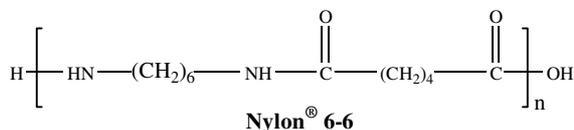
Ainsi, il peut y avoir une autre possibilité pour les processus de *propagation* :

RO<sup>•</sup> + RH → ROH + R<sup>•</sup>. Le potentiel redox du couple M<sup>(n+1)+</sup>/M<sup>n+</sup> au sein du milieu est alors l'un des facteurs déterminants.

## Autoxydation en phase liquide : réactions induites par des sels des métaux de transition

### Quelques spécificités dans le cadre de la production industrielle de l'acide adipique

(un intermédiaire de la synthèse du Nylon® 6-6)



### Obtention du mélange cyclohexanol-cyclohexanone : « l'olone »

Le schéma de la *figure 1* traduit le mécanisme admis pour la première opération de ce grand procédé industriel. Cette présentation est liée aux bases de la chimie d'oxydation radicalaire (voir *encadré 1*). Il apparaît nettement que l'hydroperoxyde de cyclohexyle,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$ , est à l'origine de réactions en chaîne auxquelles participent les radicaux  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet$  et  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$ . Le mélange cyclohexanol/cyclohexanone étant plus facilement oxydé que le cyclohexane, il faut limiter la conversion ( $\approx 15\%$ ) pour garder une bonne sélectivité en « olone » ( $\approx 80-85\%$ ). Une solution retenue, notamment par la firme DSM, consiste à optimiser la teneur en hydroperoxyde de cyclohexyle,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$ , au cours d'une première opération dans des réacteurs aux parois passivées, et bien sûr en l'absence de métaux de transition ; celle-ci est suivie d'une décomposition orientée par le choix du système catalytique permettant de maîtriser le rapport cyclohexanol/cyclohexanone [1a, 3a].

### Obtention de l'acide adipique à partir du mélange « olone »

(DuPont, BASF, Hüls, Rhodia, Solutia, etc., de l'ordre de 2 à 3 millions de tonnes).

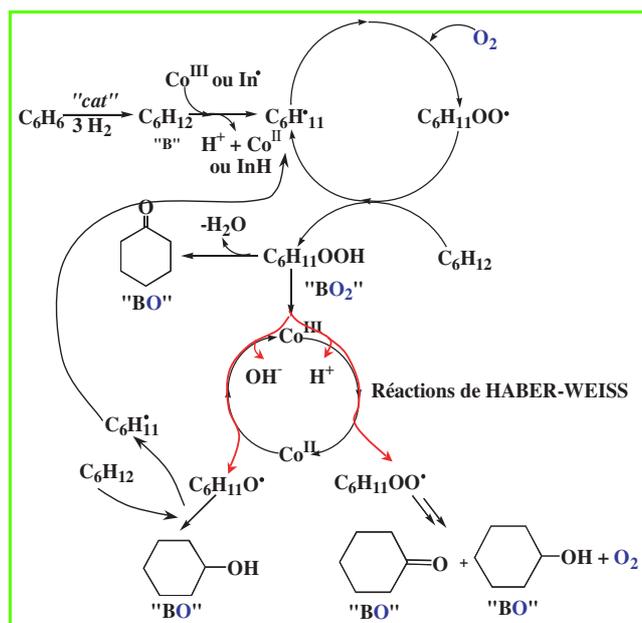


Figure 1 - Oxydation du cyclohexane par le dioxygène en présence de précurseurs tels les ions  $\text{Co(III)}$  (ce schéma illustre l'utilisation d'un seul des deux atomes du dioxygène dans les produits finals).

Les difficultés rencontrées pour bien orienter l'oxydation sélective du cyclohexane en acide adipique,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , ont conduit à retenir pour l'essentiel de la production mondiale de ce produit de base, l'oxydation par l'acide nitrique du mélange « olone ». Le vanadium (V) et le cuivre (II) catalysent certaines étapes élémentaires en présence, comme en l'absence de  $\text{HNO}_3$ , mais le détail de leur rôle catalytique n'est pas bien connu [3b]. Les précurseurs peuvent être  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{aq}$ . L'air permet de recycler une partie des oxydes d'azote, principalement  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  qui sont produits subséquentement, mais jusqu'à ces dernières années,  $\text{N}_2\text{O}$  était perdu ; quoiqu'il en soit, ce procédé reste donc « semi-stœchiométrique » pour le bilan relatif à  $\text{HNO}_3$  (voir schéma 1) !

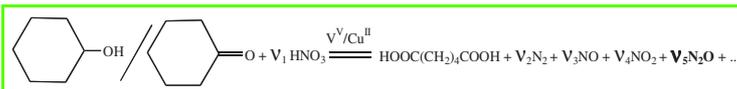


Schéma 1.

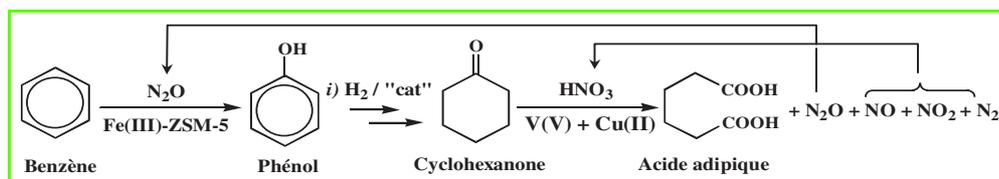
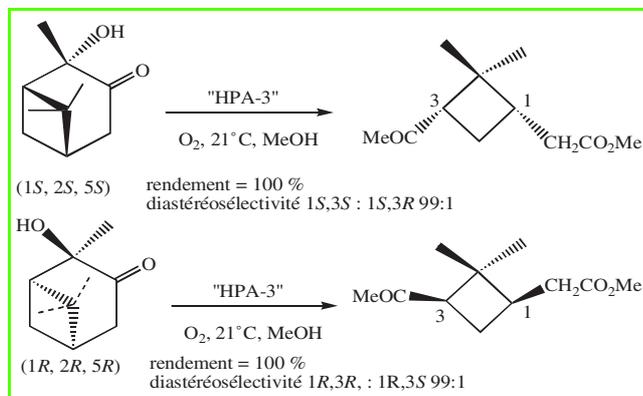
De plus, l'acide nitrique n'étant pas obtenu industriellement par oxydation directe du diazote, mais uniquement par oxydation de l'ammoniac, le dihydrogène nécessaire à la synthèse catalytique de  $\text{NH}_3$  est « perdu » (formation d'eau) lors de la préparation de  $\text{HNO}_3$  : l'oxydation nitrique de « l'olone » n'est pas un procédé avec « économie de matières premières et d'énergie ». Comme  $v_5$  est compris entre 0,75 et 1,2 et que l'oxyde de diazote,  $\text{N}_2\text{O}$ , contribue à la dégradation de la couche d'ozone, plusieurs améliorations de « la voie nitrique » ont été étudiées et certaines sont déjà mises en œuvre sur des sites de production dans le monde occidental. Ainsi, certains industriels ont mis au point des unités de décomposition catalytique ou thermique pour convertir ce gaz en dioxygène et en diazote ; d'autres ont opté pour l'incinération ou le recyclage de  $\text{N}_2\text{O}$  en acide nitrique (Rhodia). Seule la compagnie américaine Solutia (ex Monsanto) a misé sur l'utilisation de l'oxyde de diazote, comme oxydant du benzène en phénol, en présence de zéolithes ZSM-5 dont les cations ont été échangés par des ions  $\text{Fe(III)}$  (selon un procédé mis au point à l'Institut de Catalyse de Novossibirsk, Russie).

Dès 2003, Solutia envisage de convertir, par hydrogénation, le phénol ainsi obtenu en cyclohexanol/cyclohexanone, dont l'oxydation conventionnelle par  $\text{HNO}_3$  en acide adipique produit le  $\text{N}_2\text{O}$  nécessaire à l'hydroxylation du benzène [4] (schéma 2).

Pour pallier les inconvénients liés à l'utilisation de  $\text{HNO}_3$ , l'oxydation du mélange « olone » par le dioxygène pourrait être la solution idéale. Par exemple, en présence d'hétéropolyacides à base de vanadium et de molybdène ou en présence de sels de cuivre, la cyclohexanone conduit, avec un rendement de 72 % à l'acide adipique, à la pression atmosphérique du dioxygène et au voisinage de  $110^\circ\text{C}$  ! [3b].

Cette réaction homolytique particulièrement régiosélective est également utilisée en chimie fine pour valoriser des produits naturels dérivés du pin à température ambiante [5] (schéma 3).

Avec des réactions catalytiques de ce type, nous pourrions remplacer les oxydants stœchiométriques polluants et non recyclables et utiliser le dioxygène de l'air. Actuellement, si les procédés d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique n'ont pas encore abouti à des réalisations industrielles à grande échelle, il faut néanmoins signaler des systèmes prometteurs. Nous retenons ceux faisant

Schéma 2 - La voie adoptée par Solutia pour recycler le monoxyde de diazote, N<sub>2</sub>O [4].Schéma 3 - Coupure oxydante de liaison carbone-carbone en chimie fine à température ambiante (« HPA-3 » ≡ « H<sub>6</sub>[PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>].11H<sub>2</sub>O ») [5].

intervenir des catalyseurs radicalaires tel que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-oxyl (TEMPO) pour l'oxydation des alcools [6] ou celui (PINO, schéma 4) engendré par la *N*-hydroxyphthalimide [7] et des systèmes catalytiques bimétalliques nouveaux. A l'heure actuelle, nous manquons d'informations sur le devenir des initiateurs en milieu oxydant (une alternative pour le futur, dans le cadre des processus hétérolytiques, pourrait considérer le cyclohexène, obtenu par hydrogénation ménagée du benzène, et son oxydation par le peroxyde d'hydrogène catalysée par des complexes peroxydiques du tungstène [3b]).

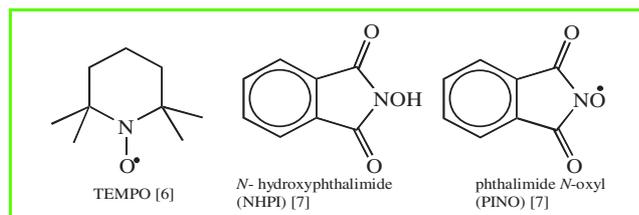
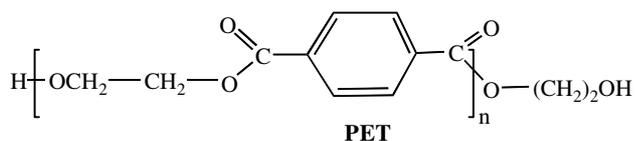


Schéma 4 - Initiateurs radicalaires en cours d'étude [6-7].

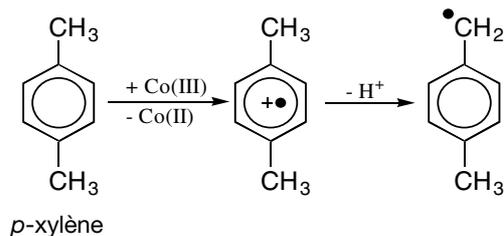
### Synthèse industrielle de l'acide téréphtalique

(un intermédiaire pour la préparation du poly(éthylène téréphtalate), PET, l'un des produits de base dans l'industrie des fibres synthétiques) [8].



Pour la synthèse du mélange « olone » (figure 1), l'initiation peut être réalisée à l'aide d'un radical organique R<sup>•</sup>, mais

aussi par M<sup>(n+1)+</sup> (Co(III) par exemple). Néanmoins, pour les dérivés du méthylbenzène, tels que les xylènes, et particulièrement le *p*-xylène, l'initiation par le Co(III) est un **passage obligé** avec formation intermédiaire d'un radical cation :



Parmi les produits initiaux figurent le *p*-méthylbenzaldéhyde et l'alcool correspondant. Dans les conditions choisies, ces derniers sont oxydés en acide *p*-toluïque et en acide téréphtalique au stade ultime, *via* un grand nombre de radicaux alcoyle ou peroxyde tels que présentés sur le schéma 5.

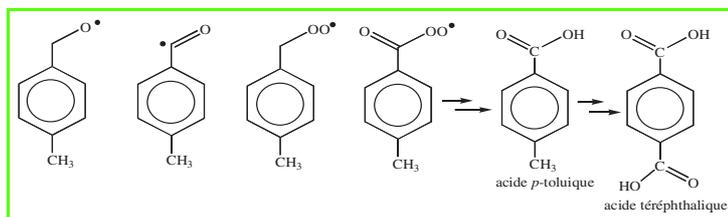


Schéma 5.

Il faut souligner que l'oxydation du deuxième groupe méthyle est beaucoup plus difficile à réaliser. Sur le plan industriel, deux types de procédés ont été retenus : Mid-Century/Amoco d'une part (plus de 12 millions de tonnes par an) et Dynamit Nobel/Hercules d'autre part (plus de 4 millions de tonnes avec BASF, DuPont, Witten). Dans le premier cas, l'acide acétique est choisi comme solvant ; le système catalytique implique le cobalt (III), le manganèse (III) et des ions bromure. Les conditions de réaction sont assez exigeantes (200 °C au moins, 1,5 MPa). Les radicaux Br<sup>•</sup> et <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H interviennent dans le processus catalytique ; l'acide téréphtalique très pur est le produit final, mais une technologie de pointe est nécessaire.

Le second procédé est réalisé *en l'absence de solvant*, avec Co(III) et Mn(III) et sans l'apport d'ions Br<sup>-</sup>, donc de Br<sup>•</sup>. Les conditions sont relativement moins contraignantes (160 °C, 0,7 MPa), mais le mono-acide (acide *p*-toluïque) est alors plus difficilement oxydable que le substrat de départ. Il faut l'isoler et le convertir en ester méthylique. Dans ces conditions, c'est la co-oxydation de l'ester de l'acide *p*-toluïque et du *p*-xylène qui conduit au diester par l'intermédiaire du téréphtalate monométhylé. La prise en compte de découvertes récentes sur les mélanges CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

montrant que le dioxyde de carbone peut jouer le rôle de co-oxydant, conduirait à améliorer les rendements au niveau des tests préliminaires. Ces systèmes complexes font toujours l'objet d'études approfondies [8c].

## Époxydation du propylène

(produit à la base de la synthèse des polyéther-polyols servant à la production des mousses de polyuréthane, et aussi largement utilisé pour la synthèse du propylène glycol engagé dans l'élaboration des résines polyester insaturées).

L'époxyde du propylène ne peut pas être obtenu par un procédé de catalyse hétérogène semblable à celui mis en œuvre avec l'éthylène [9], car la suroxydation est dans ce cas prépondérante.

La production mondiale, que nous estimons supérieure à 5 millions de tonnes, aurait une croissance dépassant 5 % par an. Jusqu'aux années 70-80, cet époxyde résultait essentiellement des voies *stœchiométriques* à la chlorhydrique [9] ; à l'heure actuelle, les procédés *catalytiques* sont largement dominants. Les oxydants sont l'hydroperoxyde de *tert*-butyle,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OOH})$  ou l'hydroperoxyde d'éthylbenzène,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OOH})$ . Un grand progrès résulte du fait qu'il n'y a plus de produits chlorés en jeu, que les systèmes sont *catalytiques et très sélectifs* ; il ne reste qu'à bien écouler ou recycler l'alcool co-produit.

## Procédés aux hydroperoxydes d'alkyle [9]

(procédé Arco, devenu Lyondell)

Le transfert de l'oxygène peroxydique d'un hydroperoxyde d'alkyle, ROOH, sur un substrat oléfinique, s'effectue rarement sans activation par un centre métallique. Celle-ci peut être réalisée par différents complexes métalliques de la gauche, comme de la droite de la classification périodique ( $\text{M} = \text{Ti}(\text{IV}), \text{V}(\text{V}), \text{Mo}(\text{VI})$  ou  $\text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{III}), \text{Pt}(\text{IV}), \text{etc.}$ ). La *figure 2* correspond à des complexes-modèles représentatifs. Le transfert de l'oxygène peroxydique sur un substrat oléfinique peut conduire aux époxydes avec les métaux  $d^0$ , ou à des cétones selon la nature du métal. La *figure 3* représente le cycle catalytique correspondant au procédé industriel avec le propène. Le précurseur choisi, ici  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ , a été oxydé pour donner un complexe *cis*-dioxo du molybdène (VI). Noter que le molybdène garde alors

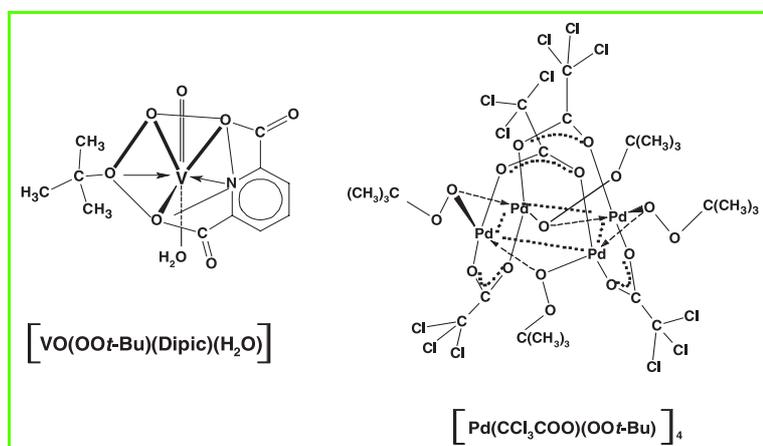


Figure 2 - Deux complexes alkyl-peroxydiques avec le vanadium (V) et le palladium (II) [9a].

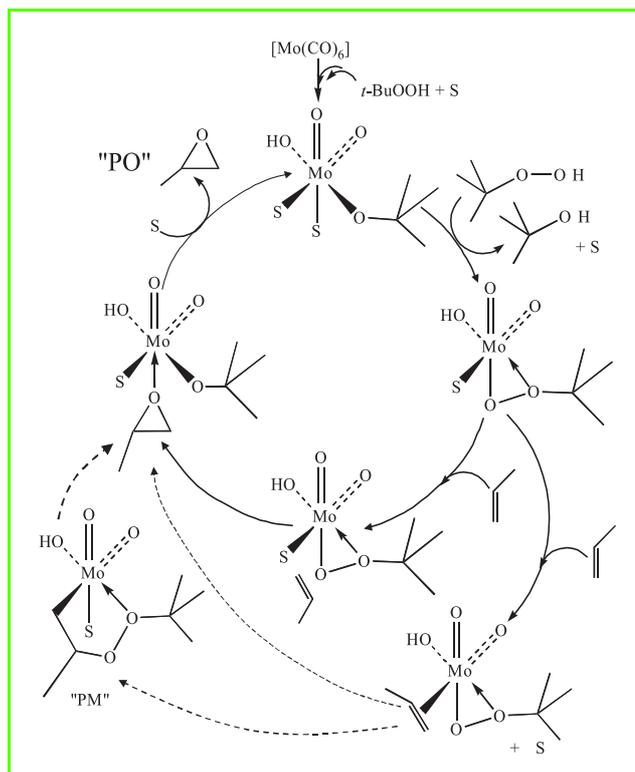


Figure 3 - Mécanismes retenus pour l'époxydation catalytique du propène par les complexes alkyl-peroxydiques du molybdène (VI). (S : solvant peu coordiant).

toujours le degré d'oxydation formel (+ VI). L'interaction oléfine/oxygène peroxydique activé est à l'origine du transfert ; la coordination de l'oléfine sur le centre Mo ne peut pas être totalement exclue, et la formation d'un *peroxometalocycle* noté « PM » (*figure 3*) est retenue par de bons spécialistes ! Toutefois, pour les oléfines fonctionnalisées possédant des groupes électro-donneurs (alcools allyliques, etc.), ces derniers étant préférentiellement engagés avec le centre M, aucune école ne considère alors la liaison métal-oléfine comme impliquée dans le mécanisme d'oxydation. Quelle que soit l'intimité du mécanisme, le procédé mis au point par Arco conduit à une production mondiale bien supérieure à 2 millions de tonnes par an. Une transposition en catalyse hétérogène a été développée par Shell Chemicals avec un catalyseur à base de titane (IV) sur silice amorphe. Certains présentent ce catalyseur comme le parent de la silicalite au titane, TS-1 (voir *encadré 2*), plus adaptée pour fonctionner avec le peroxyde d'hydrogène qu'avec les hydroperoxydes comme oxydants afin de préparer cet époxyde.

## Progrès récents impliquant l'hydroperoxyde du cumène

(procédé Sumitomo, au stade pilote, passage possible à la production, attendu en 2002)

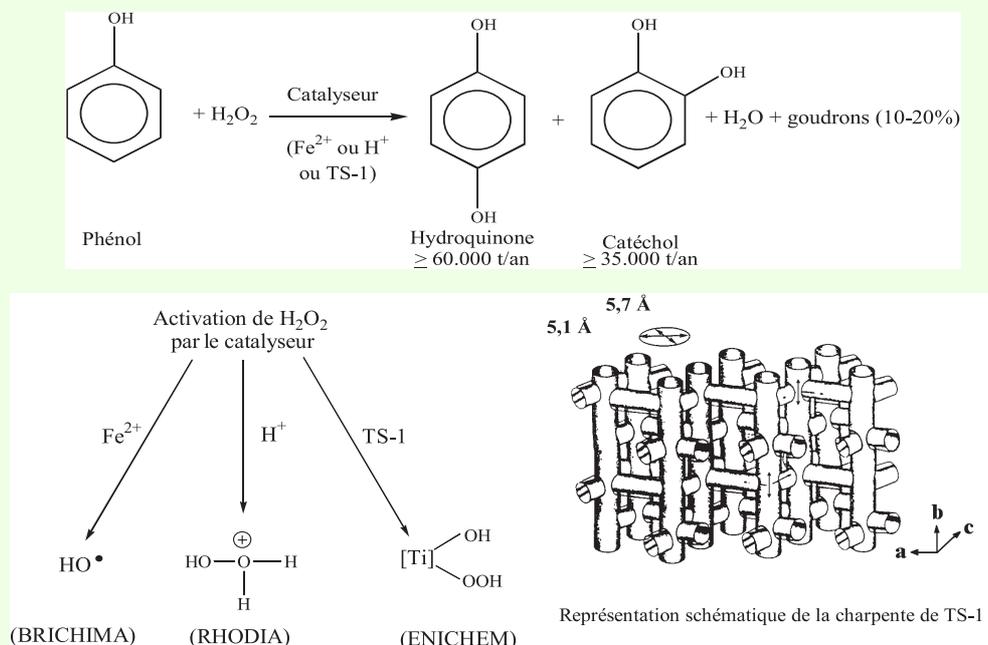
Ce procédé, en incluant une transformation de l'alcool tertiaire obtenu comme co-produit permet un recyclage du cumène (isopropylbenzène). La *figure 4* présente les réactions en jeu.

Pour les synthèses énantiosélectives d'époxydes et leurs applications, voir la partie « époxydation

## Encadré 2

### La silicalite au titane : un catalyseur microporeux résultant de la synergie catalyse homogène/catalyse hétérogène [13]

La silicalite au titane, TS-1, est un solide microporeux de structure MFI (analogue à celle de la zéolithe ZSM-5) avec des canaux de 5,1-5,7 Å de diamètre. Elle a été synthétisée par ENICHEM et est utilisée, entre autres, pour l'oxydation sélective du phénol en catéchol/hydroquinone. L'activation efficace de  $H_2O_2$  par le titane (IV) (formation de  $[Ti]-OOH$ ) conduit à un taux de conversion du phénol supérieur (25 %) à ceux des autres procédés (Brichima et Rhodia). Le rapport hydroquinone/catéchol est de l'ordre de 1.



Les essais d'époxydation du propylène avec  $H_2O_2/TS-1$  devront conduire à de meilleures performances pour envisager une exploitation industrielle (existence de réactions subséquentes : ouverture de l'époxyde, éthérification...).

Tableau : Hydroxylation du phénol par  $H_2O_2$  (comparaison de 4 procédés exploités industriellement).

Caractéristiques des procédés	Rhodia (France & États-Unis)	Brichima	Enichem (Italie)	NCL (Inde)
	Catalyseur	$HClO_4/H_3PO_4/+ ?$ (catalyse acide)	$Fe^{2+}/Co^{2+}$ (système homolytique)	« TS-1 » (silicalite au titane)
Conversion du phénol (%)	5	10	25	20-25
Rendement/ $H_2O_2$ engagé (%)	70	50	70	75
Sélectivité en diphenols (%)	90	80	90	> 90
Catéchol/hydroquinone	1,4	2,3	1	1,6
Goudrons (%)	10	20	< 12	

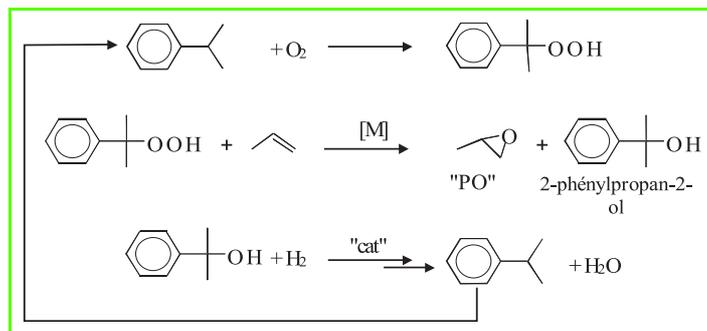


Figure 4 - Schéma des réactions pour l'époxydation du propylène impliquant le cumène : l'alcool co-produit est recyclé (procédé Sumitomo).

asymétrique et résolution cinétique des époxydes par ouverture » de l'article de J.-F. Carpentier et M. Bulliard dans ce même numéro.

### Progrès récents impliquant le peroxyde d'hydrogène : « Monsieur Propre »

Les procédés d'oxydation sélective, et surtout d'époxydation, correspondent à environ 30 % de la consommation de peroxyde d'hydrogène dans l'industrie chimique. Beaucoup impliquent les *peracides* et sont de portée limitée avec des risques sur le plan sécurité. Cette situation est à l'origine de la recherche de *catalyseurs actifs en systèmes homogènes*, mais aussi *hétérogènes* pour réaliser ces oxydations ména-gées et sélectives avec le peroxyde d'hydrogène [9a,10-13].

Comme précédemment, avec les hydroperoxydes d'alkyle, le transfert de l'oxygène peroxydique de  $H_2O_2$  ne peut s'effectuer que s'il est activé au sein d'un peracide, d'un dioxirane ou de complexes peroxydiques d'un métal de transition (voir schéma 6).

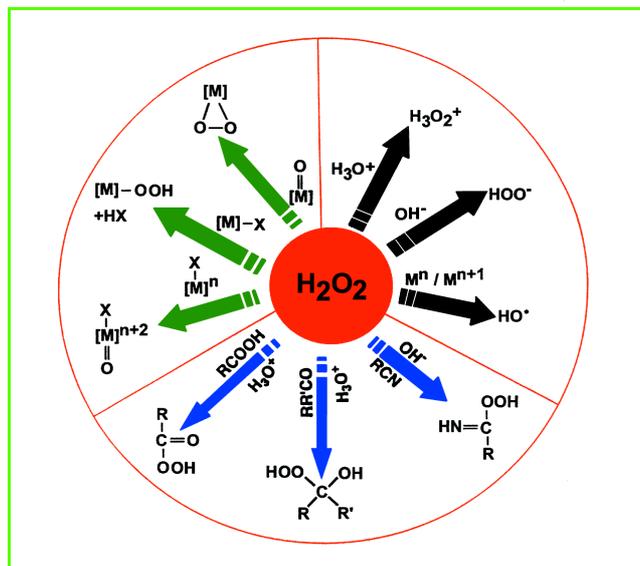


Schéma 6 - Activation du peroxyde d'hydrogène : de grandes potentialités dont certaines sont à la base de procédés industriels.

Le schéma 7 donne une voie de synthèse pour le passage complexe oxo/complexe peroxy.

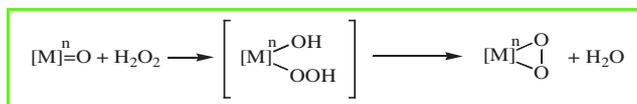


Schéma 7.

Sur la figure 5, sont présentées les structures des complexes modèles oxo-peroxy des métaux  $d^0$ . Plusieurs compagnies ont breveté l'utilisation de complexes mono- ou polynucléaires du tungstène oxoperoxydiques très voisins, voire identiques à ceux décrits (figure 5). Des complexes avec différents anions assembleurs ont été isolés et caractérisés par plusieurs équipes européennes (Allemagne, France, Grande-Bretagne, Italie...[10]). La réaction d'époxydation catalysée est conduite en système homogène, ou en système biphasique, voire en catalyse par transfert de phase, et le catalyseur peut être recyclé après précipitation d'une entité partiellement « déperoxydée » (la firme Degussa-Hüls, deuxième producteur mondial de peroxyde d'hydrogène ( $\geq 430\,000$  t/an), étudie la mise au point d'un procédé utilisant  $H_2O_2$  pour la préparation de l'époxyde du propylène).

Dans la mesure où le procédé à la silicalite au titane TS-1 (voir encadré 2), proposé par Enichem (maintenant Dow) dans les années 80 reste moins sélectif (réactions subséquentes dues à l'attaque nucléophile de l'eau et du méthanol utilisé comme solvant sur l'époxyde, PO), les procédés au tungstène seraient plus avantageux. Tous dépendent du prix du peroxyde d'hydrogène et des performances des catalyseurs. Plusieurs équipes orientent des recherches pour préparer  $H_2O_2$ , par combinaison directe de dihydrogène et de dioxygène, de façon à

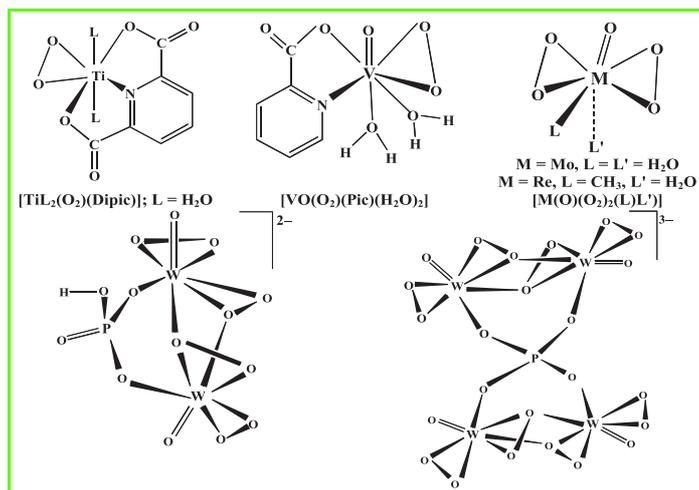


Figure 5 - Complexes peroxydiques neutres mononucléaires [9a, 11] et complexes anioniques peroxydiques apparentés avec l'anion hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$  et le phosphate  $PO_4^{3-}$  comme anions assembleurs [10a, c].

l'utiliser *in situ* dans des processus d'époxydation, voire d'oxydations sélectives.

Pour la chimie fine, l'utilisation du complexe  $[(CH_3)ReO_3]$ , noté MTO et introduit en 1991 [11] pour des oxydations sélectives, est particulièrement intéressante en système biphasique. En présence de  $H_2O_2$ , il y a formation de  $[Re(O)(O_2)_2(CH_3)(H_2O)]$  (figure 5) selon le processus du schéma 7. Les résultats relatifs au 2-méthylbut-3-én-2-ol montrent que le système homogène MTO/ $H_2O_2$ -*tert*-BuOH conduit à des résultats médiocres (rendement en époxyalcool de 10 % avec une sélectivité de 20 %). Un système biphasique conduit à des améliorations remarquables pour des substrats et/ou des époxydes très sensibles à l'acidité de Brønsted et/ou de Lewis [12a-13a], comme décrit dans le schéma 8.

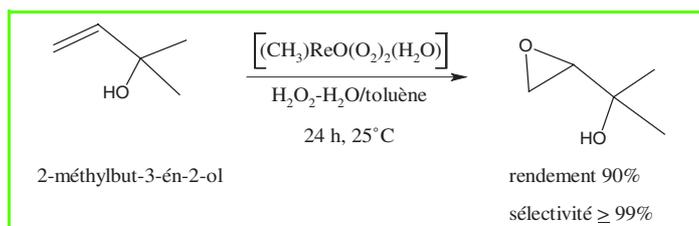


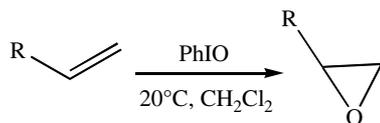
Schéma 8.

L'amélioration est due au fait que le complexe oxo-diperoxy peut être présent dans la phase organique, et être régénéré dans la phase aqueuse. L'ajout d'une « éponge à protons » (bipyridine par exemple) peut être bénéfique. Toutefois, le système MTO/ $H_2O_2$ - $H_2O$ /solvant chloré ou toluène ne permet pas d'époxyder des oléfines substituées par des groupes trop volumineux [12b] (sensibilité aux effets stériques dus aux substituants sur le carbone en  $\alpha$  de la liaison oléfinique, groupes  $SiR_2R'$ , etc.).

## Oxydations sélectives en chimie fine

L'importance des réactions stéréosélectives est soulignée dans plusieurs articles de ce numéro spécial. Les hydroxylations sélectives des alcanes, des dérivés

aromatiques ou les époxydations des alcènes catalysées par deux grandes familles d'enzymes à base de fer, ont suscité de nombreux travaux au cours des trois dernières décennies. Qu'il s'agisse des cytochromes P-450 ou des méthanes monoxygénases (MMO), ces systèmes activent le dioxygène *in situ* via la formation de complexes peroxydiques du fer (figure 6). Ils réagissent ensuite sélectivement avec les substrats, par le biais d'espèces de haut degré d'oxydation du fer, Fe(V)/Fe(IV), sans former des radicaux alkyle de longue durée de vie, susceptibles de propager des réactions d'autoxydation [14-15]. Les chimistes sont parvenus à appréhender la structure et la réactivité des cytochromes P-450 à l'aide de différentes métalloporphyrines, ou dans le cas de la MMO, à partir de complexes binucléaires du fer pontés par des ligands carboxylates (figure 6). Seulement, les systèmes biomimétiques fonctionnent le plus souvent en présence de donneurs d'oxygène, comme les hydroperoxydes, et plus rarement avec le dioxygène et des sources d'électrons et de protons. Les complexes du fer, s'ils ne sont pas bien stabilisés, sont à l'origine de la formation de radicaux alcoyle peu sélectifs. Grâce à l'**iodosylbenzène**, PhIO (tableau 1), différents systèmes-modèles d'époxydation ont été mis au point. La conversion énantiosélective de certains substrats oléfiniques, réalisée avec de bons nombres de rotations, figure parmi les résultats récents [16]. Il n'en reste pas moins qu'un tel oxydant, s'il n'est pas recyclable, est écologiquement moins intéressant que le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène ou les hydroperoxydes d'alkyle.



Rendements/PhIO = 70-95 %  
avec R = aryl, tBu, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
Excès énantiomérique : ee = 50 à 90 % selon les alcènes.

Tout récemment, il est apparu que le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé efficacement en présence de sels de fer (II) et de ligands chélatants azotés, pour époxyder par exemple le déc-1-ène [17a] (rendement 85 %), ou dihydroxyler énantiosélectivement l'oct-2-ène (rendement 38 %, ee 82 %) [17b]. Le deuxième processus présente l'intérêt d'exclure les sels d'osmium et met en jeu un oxydant, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, plus avantageux sur le plan industriel que ceux utilisés dans le procédé original. Une autre alternative, à mi-chemin, consiste à utiliser le dioxygène et un système *biphasique* pour régénérer les sels d'osmium de haut degré d'oxydation. La transposition en catalyse par complexe supporté est intéressante en l'absence de lessivage des espèces actives [18b], étant donné la toxicité des combinaisons de l'osmium. Pour ce qui est des complexes du fer en catalyse d'oxydation avec différents oxydants, il manque parfois des bilans-matière complets. Les systèmes complexes étudiés pouvant conduire à la formation de peracides, à l'oxydation de ligands, à des réactions solvants/substrats, il nous reste à examiner de façon plus critique les données de la bibliographie.

Les catalyseurs des réactions d'oxydation ne sont pas nécessairement inorganiques. Des composés organiques assez résistants, parfois hydrosolubles, peuvent être également utilisés (cat./substrat ≈ 0,20) ; ils présentent l'avantage de ne pas contaminer les produits de la réaction par des traces de métaux [19]. Ainsi, des cétones chirales issues de dérivés naturels catalysent efficacement des

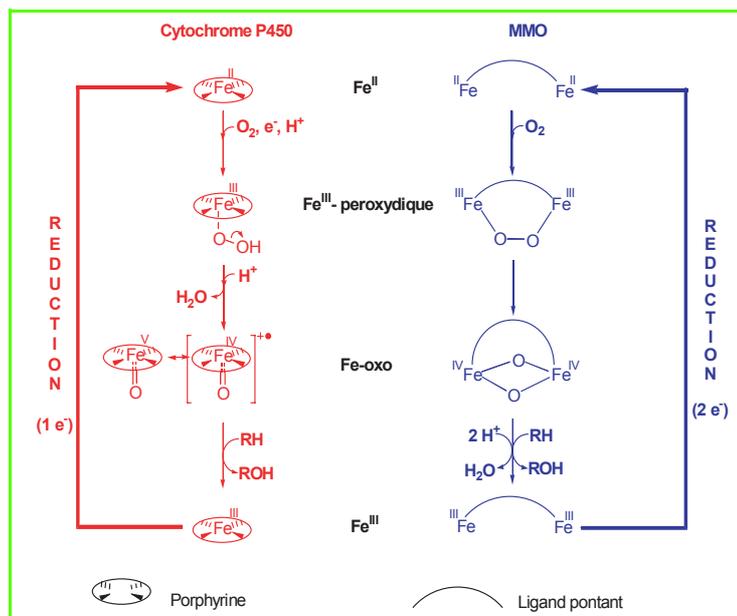
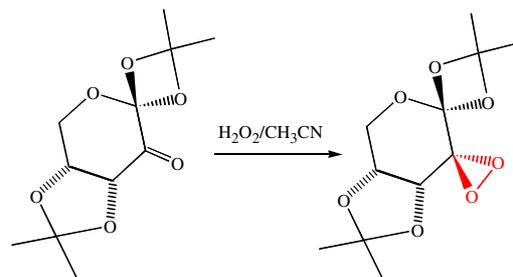


Figure 6 - Hydroxylation des alcanes : similitudes entre les mécanismes proposés pour les réactions catalysées par les enzymes de type Cytochrome P450 ou MMO.

réactions d'époxydation énantiosélectives *via* la formation de dioxirane *in situ* (ee ≥ 90 %).



La substitution des oxydants terminaux habituels : l'oxone®, 2 KHSO<sub>5</sub>, KHSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou PhIO par le peroxyde d'hydrogène (voir tableau 1) pourrait apporter un nouvel élan à la catalyse avec les porphyrines [20].

Une autre classe importante de réaction d'oxydation, celle des alcools, peut faire appel à des métaux de transition et à des quantités catalytiques (cat./substrat ≈ 0,03-0,05) de radicaux nitroxy (schéma 4) en présence de dioxygène. Dans ce cas, les alcools primaires sont oxydés plus facilement que leurs analogues secondaires. La transformation des alcools en dérivés carbonyles est effectuée traditionnellement en présence de réactifs stœchiométriques dont certains sont très polluants (sels de chrome). Sa conversion en un procédé catalytique, plus respectueux de l'environnement et surtout sélectif, motive de nombreuses études. L'oxydation préférentielle des alcools secondaires par le peroxyde d'hydrogène en présence de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> constitue ainsi une avancée significative dans ce sens, d'autant plus que cette réaction est caractérisée par une grande chimiosélectivité [6b]. L'oxydation ménagée des cétones est également un outil essentiel pour la valorisation de ces composés sous la forme d'esters ou de lactones en chimie fine. La transformation de la réaction de Baeyer-Villiger originale, un procédé relativement polluant, en un système catalytique utilisant le peroxyde d'hydrogène, voire le dioxygène, est effective dans

le cas des cétones cycliques [21]. Les résultats sont en revanche moins satisfaisants avec les composés aliphatiques ; un autre défi vise à égaler les performances des microorganismes dans la version asymétrique de la réaction.

## Conclusion

La catalyse homogène orientée vers des oxydations ménagées et sélectives peut être très efficace : elle est à la base de grands procédés faisant intervenir des réactions radicalaires complexes ; de grandes réalisations sont également issues des voies hétérolytiques. Les systèmes qui ont été développés dans l'industrie, avec des productions atteignant des millions de tonnes, n'ont pas de contrepartie en catalyse hétérogène. Il apparaît que des améliorations sont toujours activement recherchées ; celles que nous avons présentées proviennent souvent de synergies : industrie/recherche fondamentale/génie chimique. Des progrès résultent du traitement de sous-produits ( $N_2O$ ,  $NO_x$ , etc.), ou du recyclage de coproduits (*tert*-butanol, 2-phénylpropan-2-ol, etc.). Les innovations qui privilégient le dioxygène ou le peroxyde d'hydrogène comme agents d'oxydation sont au centre de nombreux programmes de recherche, en relation avec la synthèse directe de  $H_2O_2$ , pour une chimie plus respectueuse de l'environnement, avec une économie d'atomes. Il apparaît que les catalyseurs ou précurseurs inorganiques, sans ligand oxydable, faciles à préparer et à mettre en œuvre, sont un atout pour des systèmes homogènes bi- voire triphasiques. Les systèmes plus sophistiqués qui conduisent à mieux appréhender les processus du monde vivant sont riches d'enseignements. Il reste que les modifications des ligands organiques visant à renforcer leur résistance à la « dégradation oxydante », peuvent se répercuter sur la réactivité du centre actif (passage d'un processus hétérolytique à un autre de type homolytique). A notre connaissance, rares sont les préparations industrielles avec ce type de complexes. Un bon équilibre et des synergies restent à trouver entre spécialistes des supports et des matériaux et ceux de la chimie moléculaire inorganique afin de développer des transpositions en catalyse hétérogène. Les collaborations ne pourront être fructueuses qu'à partir de connaissances étendues dans différents domaines de la chimie permettant une bonne analyse de « l'état de l'art ». Cela implique une meilleure adaptation de l'enseignement à l'analyse critique des données de la bibliographie, si facilement acquises par les réseaux auxquels nous avons accès.

## Références

- [1] a) Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, p. 3958 ; b) Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry : Theory and Practice*, Oxford, University Press, New York, **1998**.
- [2] a) Chemie Linz, *Information Chemie*, **1994**, *102*, p. 102 ; b) Griffith W.P., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *219-221*, p. 259 ; c) Sajtos A., Wechsberg M., Roithner E., brevet européen 99981, **1984**.
- [3] a) Bréhéret A., Lambeaux C., Ménage S., Fontcave M., Dallemer F., Fache E., Pierre J.-L., Chautemps P., Averbursch Pouchot M.T., *C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc*, **2001**, *4*, p. 27 ; b) Brégeault J.-M., Launay F., Atlamsani A., *C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc*, **2001**, *4*, p. 11.
- [4] McCoy M., *C & EN*, 2 octobre **2000**, p. 32.
- [5] El Aakel L., Launay F., Atlamsani A., Brégeault J.-M., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 2218.
- [6] a) Dijkstra A., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A., *Synlett*, **2001**, n° 1, p.102 ; b) Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Dijkstra A., *Catal. Today*, **2000**, *57*, p. 157 et références citées.
- [7] a) Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T., *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, *343*, p. 393 ; b) Foricher J., Fubringer C., Pfoertner K., brevet européen 0198351, **1986** ; brevet États-Unis 5,030,739, **1991**.
- [8] a) Partenheimer W., *Catal. Today*, **1995**, *23*, p. 69 et références citées ; b) Gipe R.K., Partenheimer W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *110*, p. 1117 ; c) Partenheimer W., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, *174*, p. 29 ; d) Saffer A., Barker R.S., brevet États-Unis (PCT) 58-US 2,833,816, **1958**.
- [9] a) Brégeault J.-M., *Catalyse Homogène par les Complexes des Métaux de Transition*, Masson, Paris, **1992** ; b) Perrin R., Scharff J.-P., *Chimie Industrielle*, Masson, Paris, **1993**.
- [10] a) Salles L., Piquemal J.-Y., Thouvenot R., Minot C., Brégeault J.-M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *117*, p. 375 et références citées ; b) Posun Shum W., brevet États-Unis 5,780,680, **1998** ; c) Jones C.W., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Londres, **1999** et références citées ; d) Aubry C., Chottard G., Platzer N., Brégeault J.-M., Thouvenot R., Chauveau F., Huet C., Ledon H., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, p. 4409 ; e) Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Robert F., Dorémieux-Morin C., Chottard G., Ledon H., Jeannin Y., Brégeault J.-M., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 871.
- [11] Hermann W.A., Fischer R.W., Marz D.W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, p. 1638.
- [12] a) Brégeault J.-M., Lepetit C., Ziani-Derdar F., Mohammedi O., Salles L., Deloffre A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *110*, p. 545 ; b) Rudler H., Ribeiro Gregorio J., Denise B., Brégeault J.-M., Deloffre A., *J. Mol. Catal.*, **1998**, *133*, p. 255 ; c) Adam W., Mitchell C.M., Saha-Möller C.R., Weichold O., *Structure and Bonding*, **2000**, *97*, p. 237.
- [13] a) Sanderson W.R., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, p. 1289 et références citées ; b) Duprey E., Beaunier P., Springuel-Huet M.-A., Bozon-Verduraz F., Fraissard J., Manoli J.-M., Brégeault J.-M., *J. Catal.*, **1997**, *165*, p. 22 et références citées.
- [14] Meunier B., *Biomimetic Oxidations Catalysed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press, Londres, **2000**, et références citées.
- [15] Costas M., Chen K., Que Jr. L., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200-202*, p. 517.
- [16] Collman J.P., Wang Z., Straumanis A., Quelquejeu M., Rose E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 460.
- [17] a) White M.C., Doyle A.G., Jacobsen E.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 7194 ; b) Costas M., Tipton A.K., Chen K., Jo D.-H., Que Jr. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 6722.
- [18] a) Döbler C., Mehlretter G., Beller M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, p. 3026 ; b) Severeys A., De Vos D.E., Fiermans L., Verpoort F., Grobet P.J., Jacobs P.A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, p. 586.
- [19] Adam W., Saha-Möller C.R., Ganeshpure P.A., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 3499.
- [20] Bartoli J.-F., Le Barch K., Palacio M., Battioni P., Mansuy D., *Chem. Comm.*, **2001**, p. 1718, et ensemble des travaux sur les métalloporphyrines.
- [21] Strukul G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, p. 1198.

## Remerciements

Nous remercions tous les chercheurs qui ont participé avec enthousiasme aux travaux cités, ainsi que nos collègues J. Rigaudy et E. Bordes-Richard pour leur avis critique. Cet article est dédié à Jacqueline Mercier (Dr scientifique) pour sa collaboration fructueuse.



J.-M. Brégeault

**Jean-Marie Brégeault**  
est professeur au SIEN, Groupe  
Catalyse d'oxydation de l'uni-  
versité Pierre et Marie Curie\*.

**Franck Launay**  
y est maître de conférences.



F. Launay

\* Tour 54, Case 196, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01 44 27 36 27. Fax : 01 44 27 55 36.  
E-mails : bregeault@ccr.jussieu.fr ; flaunay@ccr.jussieu.fr