

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 489 710

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 19390

(54) Nouveaux complexes du vanadium de type oxo, leur procédé de fabrication, et leur utilisation comme réactifs et comme catalyseurs d'oxydation de substrats hydrocarbonés insaturés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 23/84.

(22) Date de dépôt..... 8 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 12-3-1982.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, organisme professionnel, résidant en France.

(72) Invention de : Hubert Mimoun, Michèle Postel et Lucien Saussine.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

Nouveaux complexes du vanadium de type oxo, leur procédé de fabrication, et leur utilisation comme réactifs et comme catalyseurs d'oxydation de substrats hydrocarbonés insaturés.

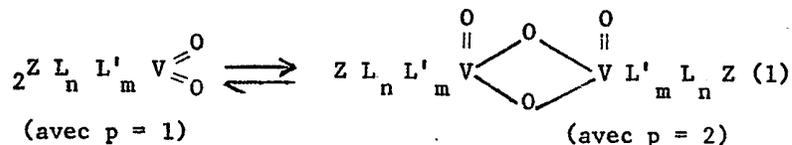
Invention de Hubert MIMOUN, Michele POSTEL et Lucien SAUSSINE.

5 La présente invention concerne de nouveaux complexes oxo ou dioxo du vanadium, leur préparation, ainsi que leur utilisation comme réactifs et comme catalyseurs pour la transformation de composés hydrocarbonés insaturés et en particulier pour la transformation de composés oléfiniques en époxydes, en alcools ou cétones α , β insaturés
10 ou en produits de coupure oxydante.

Par complexes oxo ou dioxo, on désigne les composés métalliques dans lesquels le métal est lié à un atome d'oxygène porteur de deux charges négatives (O^{2-}), et dont la définition est donnée dans l'article de W.P. Griffith, Coordination Chemistry Reviews,
15 1970, 5 p 459.

Les complexes selon l'invention ont pour formule générale

$$\left[V O_2 Z L_n L'_m \right]_p$$
 dans laquelle O est l'atome d'oxygène dianionique lié au métal vanadium V selon le mode oxo ou dioxo, Z représente un anion ou un groupement monoanionique mono ou multi-
 20 dendate, L et L' identiques ou différents représentent chacun un ligand mono ou multidendate à caractère électrodonneur, n et m identiques ou différents sont chacun soit 0 soit un nombre entier égal à 1 ou 2, p est égal à 1 ou à 2, mais les complexes peuvent
 25 (p = 2), les deux formes pouvant toutefois être en équilibre selon l'équation 1 :

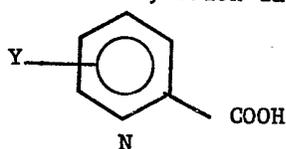


I) DEFINITION DE Z

De nombreux anions ou de nombreux groupements anioniques mono ou multidendates peuvent être utilisés pour la synthèse des complexes précités. Z peut ainsi par exemple être choisi dans l'un
5 des quatre groupes suivants a) à d) :

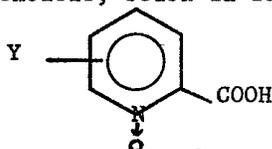
a) un anion tel que le fluor, le chlore, le brome, l'iode, un carboxylate par exemple un acétate ou un trifluoro acétate, un ion cyanure (CN⁻), un thiocyanate (SCN⁻), un isocyanate (NCO⁻), un ion nitrate ou perchlorate ou sulfonate ou méthane sulfonate ou
10 trifluorométhane sulfonate etc...

b) un composé mono ou poly aromatique hétérocyclique azoté ayant un groupement carboxylique vicinal de l'azote, substitué ou non par un ou plusieurs groupements Y où Y représente un radical alkyle, aryle, alkyloxy, aryloxy, ou représente un groupe NO₂ ou un halogène,
15 un groupe carboxylique, un ester, un carboxamide, un hydroxyle, ces groupements Y pouvant occuper une ou plusieurs des positions quelconques du ou des noyaux aromatiques choisis, selon la formule :



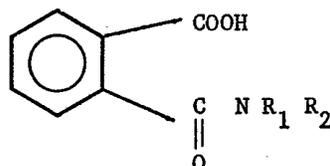
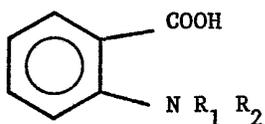
On peut citer à titre d'exemples non limitatifs de tels composés mono ou polyaromatiques, l'acide picolinique, l'acide pyridine
20 2,3 - ; 2,4 - ; 2,5 - ou 2,6 - dicarboxylique, l'acide quinoléine 2 - et 8 - carboxylique, l'acide isoquinoléine 1 - ou 3 - carboxylique, les acides 4,6 - ou 2,6 - dihydroxypicoliniques, les acides 3 -, 4 - 5 - et 6 - chloropicoliniques, les acides 3 -, 4 -, 5 - ou 6 - méthyl picolinique, les acides 3 -, 4 -, 5- ou 6 - phénylpicolinique, les
25 acides 1,2 - ; 1,3 - ou 1,4 pyrazine 2 - carboxylique, les acides pyridine 2,3 - ; 2,4-; 2,5 - ou 2,6 - dicarboxylique monoalkyl ou aryl ester.

c) un composé mono ou polyaromatique hétérocyclique azoté N - oxyde ayant un groupement carboxylique vicinal de l'azote, substitué ou non par un ou plusieurs groupements Y choisi dans le groupe
 5 constitué par un groupement alkyle, aryle, alkyloxy, aryloxy, nitro, halogène, carboxylique, carboxyamide, hydroxyle, ces groupements Y pouvant occuper une ou plusieurs des positions quelconques du ou des noyaux aromatiques choisis, selon la formule :



On peut citer à titre d'exemples non limitatifs l'acide picolinique N - oxyde, les acides quinoléine 2 - ou 8 - carboxylique
 10 N - oxyde, les acides pyridine 2, 3 - ; 2,4 - ; 2,5 - ou 2,6 - dicarboxylique N - oxyde.

d) Les dérivés de l'acide benzoïque substitués en ortho du groupement carboxylique par un groupement amine tertiaire ou amide substitué.



15 dans lesquels R₁, et R₂, identiques ou différents, représentent chacun un groupement alkyle, aryle comportant de 1 à 20 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs l'acide N, N - diméthylanthranilique et la 2 - carboxy N, N - diméthylbenzamide.

2) DEFINITION DE L et L'

20 L et L' sont éventuellement liés à un atome d'hydrogène. Dans les complexes $\left[V O_2 Z L_n L'_m \right]_p$ L et L', identiques ou différents, représentent chacun un ligand à caractère électrodonneur

choisi dans le groupe constitué par :

- a) une amine tertiaire de formule $N R'_1 R'_2 R'_3$ dans laquelle R'_1 , R'_2 et R'_3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupement alkyle, aryle, aralkyle ou alkylaryle comportant de 1 à 20 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs la triéthylamine, la tri-n-propylamine, la tributylamine, la triéthanolamine, la N - méthylmorpholine, la N - méthylpipéridine, la quinuclidine,
- b) une amine aromatique comportant un ou plusieurs noyaux benzeniques accolés ou non, et un ou plusieurs atomes d'azote par noyau. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, la pyridine, la quinoléine, l'acridine, les 2 -, 3 - et 4 - picolines, la collidine, la 4 - diméthylaminopyridine, l'acide picolinique, le picolinate de méthyle, l'acide nicotinique, l'acide isonicotinique, la N - méthylimidazole, la 2,2' - bipyridine et l'orthophénantroline,
- c) un amide tertiaire linéaire ou cyclique de formule $R''_1 CO N R''_2 R''_3$ dans laquelle R''_1 , R''_2 et R''_3 identiques ou différents représentent chacun un radical hydrocarbure comportant de 1 à 20 atomes de carbone ou deux au moins de ces radicaux R''_1 , R''_2 et R''_3 formant ensemble un cycle renfermant 4 à 30 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs le diméthyl formamide, le diméthylacétamide, la N,N diméthyl benzamide, la N,N - diéthylnicotinamide, la bis N,N - diéthylphthalimide, la N - acétyl morpholine, la N - benzoylpiperidine, la N - formyl piperidine, la N - acétyl piperidine, la N - méthylpyrrolidone, la N - éthylpyrrolidone, la N - phényl pyrrolidone, le N - méthyl valerolactame, le N - méthyl caprolactame.

d) un phosphoramidate de formule $(R''_1 R''_2 N)_3 PO$ dans laquelle R''_1, R''_2 identiques ou différents représentent chacun un radical hydrocarboné comportant de 1 à 20 atomes de carbone. On peut citer, à titre non limitatif, l'hexaméthyl phosphorotriamide, 5 l'hexa éthyl phosphorotriamide et l'octaméthylpyrophosphoramidate.

e) un oxyde d'amine aliphatique ou aromatique tel que l'oxyde de triméthylamine, l'oxyde de N - méthylmorpholine, l'oxyde de pyridine, l'oxyde des 2 -, 3 - et 4 - picolines, l'oxyde de quinoléine, la 2,2'- bipyridine - N oxyde.

10 f) un oxyde de phosphine, d'arsine ou de stibine tel que la triphénylphosphine oxyde, la triphényl arsine oxyde, la triphénylstibine oxyde, la triméthyl phosphine oxyde, la méthyl diphényl phosphine oxyde, la diéthylphényl phosphine oxyde et la trimorpholinophosphine oxyde.

15

3) PREPARATION DES COMPLEXES SELON L'INVENTION

La préparation des complexes $\left[VO_2 Z L_n L'_m \right]_p$

peut s'effectuer de différentes façons. En général, on fait réagir un composé de vanadium avec Z et les ligands basiques L et L' en présence ou non d'un agent oxydant choisi par exemple dans le groupe 20 constitué par l'oxygène moléculaire, l'ozone ou un composé peroxydique tel que l'eau oxygénée, un peracide ou un hydroperoxyde. Comme composé du vanadium de départ, on peut choisir, par exemple, l'anhydride vanadique $V_2 O_5$, l'acétylacétonate de vanadium V (acétylacétonate)₃ ou VO (acétylacétonate)₂, un alcoolate de vanadyle VO (OR)₃, le sulfate de 25 vanadyle VOSO₄, le nitrate de vanadyle VO (NO₃)₃, le chlorure de vanadyle VO Cl₃, un alkyl dithiocarbamate de vanadyle VO (R₂N CS₂)₃.

Le rapport molaire Z/V est de préférence au moins égal à 1 et au plus égal à 3 et le rapport molaire L et L'/V est de préférence, au moins égal à 1 et au plus égal à 5.

Une méthode particulière de préparation consiste à mélanger dans un solvant chloré, tel que, par exemple, le chlorure de méthylène, le chloroforme ou le dichloroéthane, un sel de vanadium, Z sous forme d'acide ZH et l'un au moins des deux ligands basiques L et/ou L', à
 5 ajouter ensuite une quantité déterminée d'eau oxygénée, à brasser le mélange jusqu'à disparition du composé du vanadium initial et jusqu'à coloration (en général en jaune, orange, rouge ou violet) de la solution organique. Après décantation du mélange, on sépare la phase organique que l'on sèche et que l'on évapore jusqu'à obtention d'un résidu qui,
 10 repris dans un solvant, tel que par exemple l'éther éthylique, donne un produit cristallisé de formule conforme aux complexes selon l'invention.

On peut également obtenir des complexes du vanadium selon l'invention en faisant barboter un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, par exemple de l'oxygène ou de l'air, dans une solution organique contenant un sel soluble de vanadium tel qu'il a été défini plus haut, en présence de Z et de L et/ou L'.

Une autre méthode de préparation des complexes de formule

$$\left[V O_2 Z L_n L'_m \right]_p$$

 20 ou un carboxylate, consiste à dissoudre un oxyde, un sel ou un complexe quelconque de vanadium défini plus haut, dans l'acide halogéné ou carboxylique ZH et à ajouter ensuite le ou les ligands L et L'. Le complexe obtenu précipite du milieu réactionnel ou peut être extrait au cours de sa formation par un solvant immiscible
 25 à l'eau tel que par exemple le chlorure de méthylène. Les différents ingrédients de la préparation des complexes peuvent être introduits dans un ordre quelconque dans le milieu réactionnel, et former les complexes réactifs.

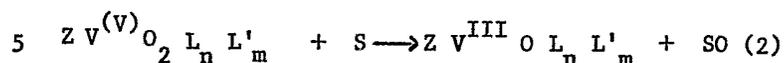
4) REACTIVITE DES COMPLEXES $\left[V O_2 Z L_n L'_m \right]_p$

30

VIS A VIS DES OLEFINES

Une des propriétés les plus caractéristiques des complexes

selon l'invention est qu'ils peuvent céder stoechiométriquement de l'oxygène à un substrat hydrocarboné S, de préférence oléfinique, pour donner le substrat oxydé SO et le complexe réduit de vanadium (III) selon l'équation schématique suivante (2) :



Une autre propriété caractéristique est que le complexe réduit mono oxo du vanadium (III) est susceptible d'être réoxydé facilement par l'oxygène ou l'air ainsi que par les composés peroxydiques pour redonner le complexe dioxo de départ. Les complexes dioxo selon l'in-
10 vention pourront donc être utilisés soit comme réactifs dans l'équation (2), soit comme catalyseurs d'oxydation, l'agent oxydant ultime étant l'oxygène (l'oxygène de l'air ou l'oxygène des peroxydes par exemple).

Les oléfines ou composés hydrocarbonés insaturés sont les
15 substrats susceptibles de réagir le mieux avec les complexes dioxo du vanadium. La nature des produits oxygénés résultant de la réaction dépend de la nature du composé hydrocarboné insaturé (oléfine par exemple) et de Z et des ligands L ou/et L', fixés sur le vanadium. On rencontre généralement cependant trois types principaux de produits
20 oxygénés résultant par exemple de l'oxydation des oléfines :

a) Les époxydes

b) Les produits de coupure oxydante de l'oléfine, c'est-à-dire en particulier, les cétones, les aldehydes et les acides.

c) Les produits d'oxydation allylique de l'oléfine à savoir
25 les alcools et les cétone α , β insaturés.

Bien qu'il soit difficile de généraliser le mode d'oxydation de l'oléfine, les tendances suivantes ont cependant pu être dégagées :

1) La réactivité des oléfines vis à vis des complexes dioxo du vanadium augmente avec leur pouvoir électrodonneur, et donc avec leur degré de substitution par des substituants donneurs.

2) Les oléfines ne possédant pas d'atomes d'hydrogène oxydable en position allylique, conduisent préférentiellement à des époxydes et à des produits de coupure oxydante, tandis que les oléfines ayant des atomes d'hydrogène allylique oxydables conduisent préférentiellement à des alcools et/ou à des cétones α , β insaturés.

Comme exemples d'oléfiniques ou de composés oléfiniques conduisant préférentiellement à des époxydes et des produits de coupure oxydante, on peut citer : l'éthylène, le propylène, l'isobutène, le butène - 1, les butènes - 2 cis et trans, le pentène - 1, les pentènes - 2, le méthyl - 2 butène - 2, le méthyl - 2 butène - 1, l'hexène - 1, l'hexène - 2, l'hexène - 3, le méthyl - 2 pentène - 2, le méthyl - 2 pentène - 1, le tétraméthyléthylène, les 2,4,4-triméthylpentène-1 et pentène - 2, les methylhexènes, les octènes 1, 2, et 3, le cyclooctène, le cyclododecène, les dimères, trimères et polymères de l'isobutène, le butadiène et les oligomères du butadiène, le limonène, les cis et trans stilbene, le styrène, le naphthalène, l'indène, l' α -méthyl styrène, le 1, 1 - diphényléthylène, le triphényléthylène, les dimères, trimères et oligomères du propylène, les glyacides insaturés tels que l'huile de soja et les huiles végétales naturelles ainsi que les acides ou esters gras insaturés oléique, linoléique, balicique, erucique, ricinoléique, etc...

Comme exemples d'oléfiniques conduisant préférentiellement à des alcools ou à des cétones α , β insaturés, on peut citer le cyclopentène, le cyclohexène, le cycloheptène, ainsi que le méthyl ou ethylcyclohexène.

Il a été en outre constaté que la nature de Z et L et/ou L' dans les complexes dioxo du vanadium influait fortement sur la nature et la répartition des produits oxygénés formés. Ainsi, la quantité d'époxyde formé augmente au détriment de celle des produits de

coupure oxydante si l'on augmente le caractère électroaccepteur de Z et de L et/ou L' et l'inverse se produit si l'on augmente le caractère électrodonneur de Z ou L et/ou L'.

Des substrats hydrocarbonés insaturés autres que les composés oléfiniques sont également susceptibles d'être oxydés par les complexes du vanadium selon l'invention. Il s'agit, par exemple, des composés aromatiques méthylés qui sont transformés préférentiellement en aldéhydes correspondants : Ainsi le toluène est transformé en benzaldehyde . D'autres substrats mono ou poly aromatiques porteurs d'un ou plusieurs groupements méthyle et substitués ou non, peuvent également être oxydés en présence des complexes du vanadium conformes à l'invention. On peut citer, par exemple, l'ortho, le méta ou le paraxylène, le paraméthoxytoluène, le métaphenoxytoluène, le paracymène, les crésols, etc, tous transformés en aldéhydes aromatiques correspondants, etc...

5) MISE EN OEUVRE DES CATALYSEURS

Les catalyseurs, c'est-à-dire les complexes du vanadium conformes à l'invention permettent d'oxyder les oléfines ou le substrat hydrocarboné insaturé dans un solvant organique quelconque dans lequel ces complexes sont solubles ; à titre d'exemple de solvant, on citera, par exemple :

a) les solvants chlorés (chlorure de méthylène, dichloroéthane, chloroforme, chlorobenzène, etc...),

b) les solvants nitrés (nitrobenzène, nitrométhane, etc),

c) les solvants basiques pouvant être à base des groupements L et/ou L' définis plus haut (et par exemple, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le N - méthyl pyrrolidone, l'hexaméthylphosphotriamide, l'acétonitrile, la pyridine, la quinoléine, la pyridine N - oxyde, la picoline N - oxyde, etc...),

d) les solvants neutres (benzène, toluène, xylène, etc..).

La réaction est effectuée à une température généralement comprise entre - 50 et + 200 °C, mais de préférence à une température comprise entre 10 et 150 ° C. La présence d'eau dans le milieu, bien que tolérable à faibles concentrations, peut cependant être gênante et nécessite de l'enlever, au moins en majeure partie, par exemple par distillation azéotropique, en présence d'un solvant tel que le benzène, le xylène, le toluène, etc ou grace à un agent desséchant ou à tout autre moyen.

Le milieu réactionnel peut être neutre, acide ou basique. Une méthode préférée consiste à opérer en présence d'un acide de Brönstedt ou d'un acide de Lewis dans le milieu, pour augmenter l'activité des complexes vis à vis des oléfines ou du substrat hydrocarboné insaturé. Les acides ainsi susceptibles d'être utilisés sont, par exemple, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide benzoïque, l'acide méthane sulfonique, l'acide trifluoro méthane sulfonique, l'acide trichloroacétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide fluoborique, l'acide triméthylacétique, l'acide fluorosulfonique.

Comme acides de Lewis, on peut utiliser, par exemple, un composé de bore, d'aluminium, de gallium, d'indium, de titane, d'antimoine. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs, le trifluorure de bore pur ou associé dans un solvant basique (éther, tétrahydrofurane, etc..) le trichlorure d'aluminium ou un trialkoxyde d'aluminium tel que le triméthylate, triéthylate, triisopropylate ou tritertiobutylate d'aluminium, le tétrachlorure de titane, le pentachlorure d'antimoine, le trichlorure d'indium, le trichlorure de gallium.

Le rapport acide de Brönstedt ou acide de Lewis sur vanadium peut être compris entre 1 et 10, mais on choisira généralement un rapport voisin de 1 : 1 .

Une autre méthode consiste à opérer en milieu basique. Dans ce cas, les systèmes catalytiques selon l'invention sont plus stables si l'on opère en milieu basique dans lequel s'effectue une meilleure régénération du complexe selon l'invention par l'oxygène moléculaire .

Il est également nécessaire que le solvant soit résistant aux conditions expérimentales d'oxydation. De ce fait, bien que l'utilisation de solvants basiques tels que les amides, les phosphoramides ou les amines aromatiques soit satisfaisante dans les conditions habituelles, il a été constaté que les milieux réactionnels les plus résistants sont ceux composés d'un solvant halogène tel que le dichloroéthane, le chlorobenzène ou l'orthodichlorobenzène contenant sous forme dissoute au moins un ligand tel que un oxyde d'amine aromatique, un oxyde de phosphine, d'arsine ou de stibine, de façon que le rapport molaire ligand : vanadium soit compris environ entre 1 et 20. Dans ces conditions, une oxydabilité minimale du solvant est assurée de façon satisfaisante.

L'oxydation des substrats hydrocarbonés insaturés selon l'invention peut s'effectuer sous atmosphère inerte, et dans ce cas elle est stoechiométrique, c'est-à-dire conforme aux proportions de l'équation 2. Elle peut également s'effectuer catalytiquement, c'est-à-dire avec de faibles proportions du complexe par rapport au substrat insaturé, si l'on opère en présence d'un agent oxydant tel que l'oxygène, l'air, l'eau oxygénée ou un peroxyde. Le rapport complexe/substrat est généralement compris entre environ 10^{-4} et 0.5, voire entre 10^{-3} et 10^{-1} .

Dans le cas où l'oxygène moléculaire est l'agent oxydant, il peut être utilisé sous forme pure ou dilué par tout gaz inerte, par exemple sous forme d'air. La pression partielle de l'oxygène peut varier par exemple entre 0,1 et 100 bars (0,01 et 10 M Pa) et plus particulièrement entre 0,5 et 15 bars (0,05 et 1,5 M Pa).

Il peut également être avantageux, afin d'augmenter la vitesse de reoxydation du vanadium, d'ajouter un cocatalyseur approprié, qui peut être à titre d'exemple l'hexaméthylphosphorotriamide, la pyridine N - oxyde, la trioctylphosphine oxyde, la triphenyl phosphine oxyde ou la triphenyl arsine oxyde mais qui peut être également un sel ou complexe d'un autre métal de transition assurant le rôle

de système redox dans le milieu réactionnel. On peut par exemple, utiliser des systèmes redox contenant des composés de métaux qui peuvent dans les conditions réactionnelles utilisées, se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation, par exemple des composés de fer, de cuivre, de cobalt, de manganèse. Ainsi, il est avantageux d'utiliser conjointement au catalyseur de vanadium précité un sel tel que, par exemple, le chlorure ferreux ou ferrique, le chlorure cuivrique, le chlorure de cobalt (II) ou de manganèse (II).

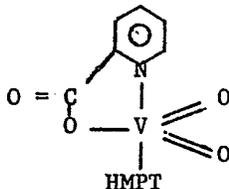
La présente invention est illustrée par les exemples suivants:

10 Exemple 1 :

a) Préparation des complexes de formule $VO_2 Z L$ ($n = 1, m = 0, p = 1$) complexes n° 1 à 7.

Préparation du complexe n°1

On met en suspension dans 150 cc de chlorure de méthylène, de l'anhydride vanadique $V_2 O_5$ (10 mmoles, 2g) de l'acide picolinique Z (20 mmoles, 2,6g) et de l'hexaméthyl phosphoramidate L (HMPT, 55 mmoles, 10 g). Puis on ajoute 7 cc d'eau oxygénée à 30 %, goutte à goutte, à la suspension ainsi obtenue et l'on brasse jusqu'à dissolution complète de l'anhydride vanadique. La phase organique rouge est séparée, séchée et évaporée jusqu'à obtention d'un résidu qui, repris à l'éther, donne le complexe n°1 pourpre cristallin de formule 1 qui est recristallisé, dans le mélange $CH_2 Cl_2$ - éther : rendement = 4,3 g (55 %) (molaire). L'analyse élémentaire du complexe n°1 indique la formule $VO_5 C_{12} H_{22} N_4 P$ correspondant à la présence sur le métal V d'un ligand picolinate (Pic), d'un ligand HMPT, et de deux atomes d'oxygène OXO. L'analyse infrarouge, RMN du proton et du carbone 13 indique la structure de la formule 1 confirmée par cristallographie aux rayons X.

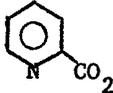
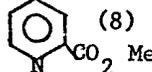
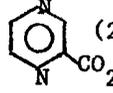
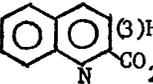
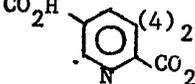


1

Préparation des complexes n° 2 à 7

Plusieurs complexes VO₂ ZL analogues au complexe n°1 et de formule analogue ont été préparés selon le même mode opératoire, en modifiant la nature de Z et de L. Ces complexes sont figurés dans le tableau I, sur lequel on rappelle également les indications concernant le complexe n°1.

Tableau I : complexes VO₂ ZL (rapport molaire Z : V = 1 : 1)

N°	Rend. %	Couleur	Z	L	$\Delta(v \begin{smallmatrix} 0 \\ \equiv \\ 0 \\ 0 \end{smallmatrix})$
Complexe	molaire				I R
10	55	rouge brique		(1) HMPT (5)	935 948
2	58	rouge vif	"	 (6)	932 945
3	90	Beige Orange	"	 (7)	928 950
15	28	Rouge	"	 (8)	945
5	25	Rouge brique		(2) HMPT (5)	935 938
6	38	Beige Orange		(3) HMPT (5)	932 945
20	79	Beige Orange		(4) 2 HMPT (5)	932 940

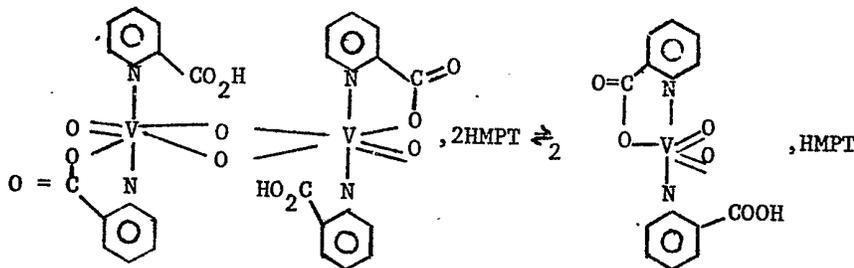
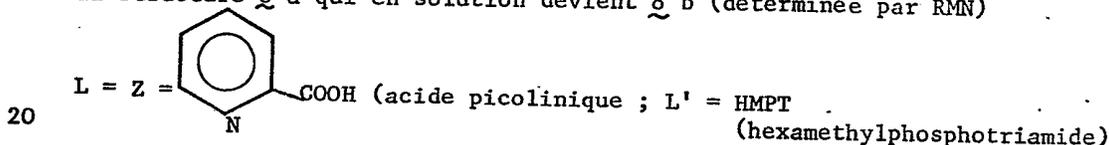
- (1) acide picolinique
 (2) acide 1,4 - pyrazine 2 - carboxylique
 (3) acide quinoléine - 2 carboxylique
 (4) acide pyridine 2,5 - dicarboxylique
 (5) hexaméthyl phosphotriamide
 (6) pyridine
 (7) oxyde de pyridine
 (8) picolinate de méthyle

5 b) Préparation de complexes de formule $[VO_2 Z LH L']_2$ ($n = 1, m = 1, p = 2$)

Ces complexes sont dimères à l'état solide et monomères en solution organique.

Préparation du complexe n° 8

10 On ajoute 7cc d' H_2O_2 à 30 %, à une suspension, dans le chlorure de méthylène $CH_2 Cl_2$ (150 cc), d'anhydride vanadique $V_2 O_5$ (2g, 10 m moles d'acide picolinique (5,5g, 44 m moles) et d'hexaméthylphosphotriamide HMPT (10g, 56 m moles). Après dissolution de l'anhydride vanadique, on sépare la phase organique que l'on sèche et que l'on évapore jusqu'à obtention de cristaux pourpres qui sont lavés plusieurs fois à l'éther et séchés sous vide. Rendement molaire: 15 83 %. L'analyse élémentaire et infrarouge à l'état solide indiquent la structure $\underline{8} a$ qui en solution devient $\underline{8} b$ (déterminée par RMN)



$\underline{8} a$
(solide)

$\underline{8} b$
(solution)

Infrarouge : \searrow ($\bar{V}=O$) = 940 cm^{-1} \searrow ($\bar{V}-O-\bar{V}$) = 820 cm^{-1}

Préparation des complexes n° 9 à 11Préparation des complexes $\left[VO_2 Z (LH)\right]_2$ (n = 1, m = 0, p = 2)Tableau II : complexes $\left[VO_2 Z (LH)\right]_2$

5	N° complexe	Couleur	Rdt molaire	Z	L lié à H	$\lambda_{(V=O)}$ cm	$\lambda_{(VO_2V)}$ cm
	9	rouge sombre	71 %			(1) 945	820
	10	orange	75 %	id.		(2) 940	820
	11	orange	85 %	id.		(3) 930	805

- 10 (1) acide picolinique
 (2) acide nicotinique
 (3) acide isonicotinique

Ces complexes existent également sous forme dimère à l'état solide.

Préparation du complexe n° 9

- 15 A une suspension d'anhydride vanadique (1g, 5,4 m moles)
 dans le chlorure de méthylène CH_2Cl_2 (100 cc) contenant 2,8 g d'acide
 picolinique (2,8 g, 22 m moles), on ajoute 0,5 cc d' H_2O_2 à 70 % en
 maintenant la température à 0°C. Le complexe n°9 précipite sous forme
 de cristaux rouge sombre. Le solide est filtré et lavé au chlorure de
 20 méthylène CH_2Cl_2 et à l'éther : rendement 71 % molaire.
 Les complexes n°10 et n° 11 sont préparés selon une méthode analogue
 utilisée pour la préparation du complexe n° 9.

c) Préparation des complexes N° 12 à 17 de formule $\left[VO_2 Z L_2\right]_p$
 (Z = halogène p = 1 ou 2) : Tableau III

Tableau III : complexes $\left[VO_2 Z L_2\right]_p$

N° du 5	Complexe	Couleur	Z	L	p	Rendt
						%
	12	jaune pâle	Fluor	Ph ₃ PO (1)	2	25
	13	jaune pâle	Fluor	Ph ₃ AsO (2)	2	30
	14	jaune pâle	Fluor	 (3)	2	30
	15	jaune	Chlore	Ph ₃ PO (1)	1	30
10	16	jaune	Chlore	Ph ₃ AsO (2)	1	35
	17	jaune	Chlore	 (3)	1	30

(1) triphényl phosphine oxyde

(2) triphénylarsine oxyde

(3) oxyde de pyridine

15 Préparation du complexe n° 12

On ajoute peu à peu 5 cc d'acide fluorhydrique à 70 % à une suspension d'anhydride vanadique V₂O₅ (1,82 g, 10 m mol) et d'oxyde de triphényl phosphine (Ph₃ PO, 11,2 g, 40 m mol) dans 150 cc de chlorure de méthylène CH₂ Cl₂. Après 1 heure, à 20 °C, la phase organique est séparée, séchée sur du sulfate de sodium Na₂ SO₄ et concentrée jusqu'à obtention de cristaux jaune pale qui sont recristallisés dans le mélange CH₂ Cl₂ - éther : rendement 3,3 g (25 %). L'analyse élémentaire du complexe n° 12 indique la formule VO₄ F C₃₆ H₃₀ P₂

Infrarouge : $\nu (V=O) = 1060 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (V-O-V) = 837 \text{ cm}^{-1}$

Les complexes n° 13 à 17 sont préparés de la même façon en changeant la nature du ligand L (les composés chlorés 15 à 17 de formule $VO_2 Cl L_2$ sont préparés en utilisant l'acide chlorhydrique concentré)

- 5 Exemples 2 à 23 : Oxydation stoechiométrique de substrats hydrocarbonés insaturés par les complexes de formule $[VO_2 Z L_n L'_m]_p$

Dans un réacteur en verre calorifugé, on introduit sous azote, $0,1 \text{ mol. l}^{-1}$ d'un des complexes n° 1 à 17, 5 mol l^{-1} d'un hydrocarbure insaturé (substrat) dans le chlorure de méthylène CH_2Cl_2 .

- 10 La température est de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Au bout de 4h., on analyse les produits formés par chromatographie en phase gazeuse que l'on identifie par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV. les rendements sont exprimés par rapport au vanadium.

Tableau IV - Oxydations stoechiométriques

Exemple	N° complexe	Substrat	Produit (Rdt. molaire %)	
	2	1	Norbornène	exo-époxybornane (15)
	3	2	"	" (11)
5	4	8	"	" (40)
	5	1	Styrène	époxystyrène (3), benzaldehyde (16)
	6	4	"	" (9) " (26)
	7	6	"	benzaldehyde (7)
	8	8	"	époxystyrène (12), benzaldehyde (31)
10	9	1	α -méthyl styrene	époxy α -méthyl styrene (2), acétophénone (19)
	10	2	"	" (2), " (19)
	11	4	"	" (4), " (22)
	12	6	"	" (3), " (21)
15	13	8	"	" (4), " (45)
	14	1	1,1- diphenyl éthylène	benzophénone (24)
	15	8	"	" (49)
20	16	1	cyclohexène	cyclohexène-1-ol, cyclohexène-1-one (30) -3 (18) -3
	17	8	"	" (5), " (17)
	18	8	toluène	benzaldehyde (10)
	19	8	tetraméthyl éthylène	acétone (20), 2,3 diméthyl butène -1-ol-3 (25)
25	20	8	methyl-2 pentène 2	acétone (15), 4-méthyl pentène-2 -ol-4 (20)
	21	8	4 vinyl-cyclohexène	4 - vinyl cyclohexène - 1 one -3 (30)
	22	8	indène	2- formylphénylacétaldehyde (40)
30	23	8	Isobutène	acétone (30), époxyisobutane (5) métacroléine (5)

Exemples 24 à 48 : Oxydation d'hydrocarbures insaturés, par l'oxygène moléculaire, catalysée par les complexes cis-dioxo du vanadium de formule $\left[\text{VO}_2 \text{ Z L}_n \text{ L}'_m \right]_p$

Exemples 24 à 35 : Oxydation catalytique de l' α méthylstyrène :

- 5 Dans un réacteur en verre calorifugé, on introduit, à titre de catalyseur, $0,04 \text{ Mol. l}^{-1}$ de l'un des complexes n° 1 à 17 ainsi que $3,1 \text{ mol l}^{-1}$ d' α méthylstyrène, un solvant et éventuellement un cocatalyseur, conformément aux indications du tableau V. On relie ensuite le réacteur à une ligne d'oxygène pur de sorte que la pression
- 10 totale dans le réacteur soit de 1,2 bars (0,12 M Pa). On porte alors la température du réacteur à 60°C et l'on crée une agitation dans le réacteur. On constate que la pression d'oxygène diminue dans le réac-
- 15 teur, cette pression est maintenue ensuite constante à 1,2 bars (0,12 M Pa) par un apport permanent d'oxygène pur. Après 4 heures de réaction, on mesure la quantité d'oxygène totale absorbée et l'on dose par chromatographie en phase gazeuse les produits formés.

Le tableau V montre également les résultats obtenus pour plusieurs types de catalyseurs et plusieurs milieux différents.

Tableau V - Oxydation catalytique de l' α méthylstyrène par l'oxygène moléculaire.

Ex. N°	N° du Compl. éventuel (mol.l ⁻¹)	Cocatal. éventuel (mol.l ⁻¹)	Solvant	Produits obtenus		Conversion de l' α méthylstyrène % molaire
				Ph-CO-CH ₃ mol.l ⁻¹	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ mol.l ⁻¹	
5	24	8	Tetraméthylurée	0,56	0,16	23,2
10	25	8	Diméthylformamide	0,54	0	17,4
	26	8	N-méthylpyrrolidone	0,98	0,1	31,2
15	27	8	Diméthylacétamide	0,72	0,07	25,5
	28	1	"	0,75	0,05	26
	29	1	HMPT	0,75	-	25
20	30	8	HMPT (1) (0,57)	0,48	0	15,5
	31	1	Pyridine N-oxyde (0,1)	0,5	0	16
	1	"	CH ₃ NO ₂ (nitrite de méthyle)	0,32	0,01	10,6
25	32	1	"	0,24	0,01	8,0
	33	12	Trioctyl phosphine oxyde (0,1)	0,82	0	26,4
30	34	12	Ph ₃ PO (2) (0,1)	0,99	0	32
	35	13	Ph ₃ AsO (3) (0,1)	0,8	0	26

- 35 (1) HMPT : hexaméthylphosphoramide (ou hexaméthylphosphotriamide)
 (2) Ph₃PO : triphényl phosphine oxyde
 (3) Ph₃AsO : triphényl arsine oxyde
 (4) DCE : dichloréthane

Exemples 36 à 40 : Oxydation catalytique de l'isobutène

Exemple 36 : 1,15g de complexe n°1 (3 mmoles) et 1,52 g (16 mmoles) d'oxyde de pyridine sont dissous dans 100 ml de dichloréthane et placés dans un réacteur en acier inoxydable calorifugé.

- 5 Le mélange est chauffé à 120 °C et l'on introduit alors dans le réacteur 0,38 moles d'isobutène. La pression atteint 14 Bars (1,4 M Pa). La baisse de pression constatée dans le réacteur nécessite un apport permanent d'oxygène frais de façon à maintenir la pression totale à 18 Bars (1,8 M Pa)
- 10 Après 4 heures de réaction, le mélange est refroidi. L'analyse chromatographique montre que l'on a formé 7,2 mmoles d'époxyisobutane, 49,5 mmoles d'acétone et 11,9 mmoles de méthacroleine, ce qui correspond à une conversion de 18 % de l'isobutène.

Exemples 37 à 40

- 15 On opère comme dans l'exemple 36 en utilisant 3 m moles d'un des complexes n° 1 à 17, 380 m moles d'isobutène, à la température de 120°C.

Le temps de réaction est 4 heures. Les résultats sont figurés dans le tableau VI.

Tableau VI - Oxydation de l'Isobutène

Ex N° du N° compl.	Cocatalyseur (mM)	Solvant	Produits obtenus			conversion %	
			epoxy isobutane (mM)	acétone (mM)	meta- croleïne (mM)		
5 37	5 ~	oxyde de pyridine	dichloro éthane	15	60	13	23
38	1 ~	oxyde de 4-picoline (16)	"	5,4	56	8,9	18,5
10 39	12 ~	Ph ₃ PO (1) (7,5)	"	33	41	21	25
40	13 ~	Ph ₃ As O (2) (7,5)	"	13	17	8	10

15 (1) Ph₃.PO : triphénylphosphine oxyde

(2) Ph₃ AsO: triphénylarsine oxyde

Exemple 41 : Oxydation catalytique du propylène

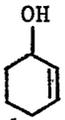
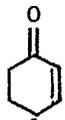
On opère comme dans l'exemple 36, mais en remplaçant l'isobutène par 0,3 mole de propylène. Après 4 heures de réaction, on constate la formation de 17,6 m moles d'époxypropane, 6,7 m moles d'acétaldehyde et 11,7 m moles d'acroleïne. La conversion molaire totale du propylène est de 14 %.

4 Exemple 42 et 43 : Oxydation catalytique du cyclohexène

On opère comme pour l'oxydation de l' α -méthylstyrène (exemples 24 à 35) avec une concentration de 3,10 mole l⁻¹ de cyclohexène.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII - Oxydation catalytique du cyclohexène par l'oxygène moléculaire

EX N° du 5 N° compl. utilisé	Cocatalyseur mole l ⁻¹	Solvant	Produits obtenus			Conversion % molaire
			 mole l ⁻¹	 mole l ⁻¹	 mole l ⁻¹	
42	1 ~ Pyridine N oxyde 0,1	Dichlo- réthane	0,1	0,2	0,02	10,3
43	8 ~ "	"	0,19	0,41	0,05	21

Exemple 44 à 46 : Oxydation catalytique du diméthyl 2,3 butène -2

On opère comme pour l'oxydation de l' α méthyl styrène (exemple 24 à 35) mais la réaction a lieu à 50 °C.

La concentration en oléfine est 3,10 mole l⁻¹.

15 Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

EX. N°	N° Compl. utilisé	Cocatalyseur mole l ⁻¹	Solvant	Produits obtenus		Conversion %
				acétone ; mole l ⁻¹	2,3 diméthyl butène-1 ol-3 mole l ⁻¹	
5 44	1		dichloréthane	0,9	0,45	50
45	8		"	0,44	0,36	32
46	1	Pyridine N oxyde 0,1	"	0,57	0,53	41

10 Exemples 47 à 48 : oxydation catalytique du méthyl - 2 pentène - 2

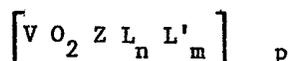
On opère comme dans les exemples 44 à 46 (cas du diméthyl 2,3 butène - 2) Les résultats sont donnés dans le tableau IX

Tableau IX

EX. N°	N° Compl. utilisé	Cocatalyseur mole l ⁻¹	Solvant	Produits obtenus		Conversion %
				acétone mole l ⁻¹	méthyl 4 pen- tène 2 ol-4 mole l ⁻¹	
47	1	Pyridine N oxyde 0,1	dichloréthane	0,2	0,6	30
48	8	-	"	0,06	0,18	12

REVENDICATIONS

1) Nouveaux complexes du vanadium de type oxo ou dioxo de formule générale

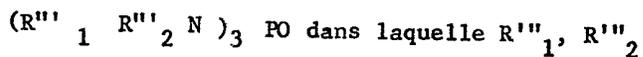


5 dans laquelle V représente le vanadium, O est un atome d'oxygène dianionique lié au métal vanadium selon le mode oxo ou dioxo, Z est choisi dans le groupe constitué par un anion et un groupement mono-anionique mono ou multidendate, L et L', identiques ou différents, représentent chacun un ligand mono ou multidendate à caractère électro-
 10 donneur, n et m, identiques ou différents, sont chacun égal à 0 ou à 1 ou à 2, p étant égal à 1 ou à 2 ou à un nombre intermédiaire entre 1 et 2 du fait d'un équilibre entre les 2 formes p = 1 et p = 2, selon l'équation (1) définie dans la description.

2) Nouveaux complexes selon la revendication 1 dans lesquels les
 15 ligands L et L' sont en outre éventuellement liés à un atome d'hydrogène.

3) Complexes selon l'une des revendications 1 et 2 dans lesquels les ligands L et L' sont choisis dans le groupe constitué par

- a) une amine tertiaire,
- 20 b) une amine aromatique comportant un ou plusieurs noyaux benzéniques accolés ou non et un ou plusieurs atomes d'azote par noyau,
- c) un amide tertiaire linéaire ou cyclique
- d) un phosphoramide de formule



25 identiques ou différents représentent chacun un radical hydrocarboné comportant de 1 à 20 atomes de carbone.

- e) un oxyde d'amine aliphatique ou aromatique
- f) un oxyde de phosphine ou d'arsine ou de stibine.

4) Complexes selon la revendication 3 dans lesquels en outre Z est choisi dans le groupe constitué par

- a) un anion lui-même choisi dans le groupe constitué par le fluor, le chlore, le brome, l'iode, un carboxylate, un ion cyanure, un thiocyanate, un isocyanate, un nitrate, un perchlorate, un sulfonate, un méthanesulfonate et un trifluorométhane sulfonate.
- b) un composé mono ou poly aromatique hétérocyclique azoté possédant un groupement carboxylique vicinal de l'azote, substitué ou non par au moins un groupement Y choisi dans le groupe constitué par un groupement alkyle, aryle, alkyloxy, aryloxy, nitro, halogène, carboxylique, carboxyamide et hydroxyle.
- c) un composé mono ou polyaromatique hétérocyclique azoté N-oxyde ayant un groupement carboxylique vicinal de l'azote, substitué ou non par un ou plusieurs groupements Y choisis dans le groupe constitué par un groupement alkyle, aryle, alkyloxy, aryloxy, nitro, halogène, carboxylique, carboxyamide et hydroxyle, et
- d) les dérivés de l'acide benzoïque substitués en ortho du groupement carboxylique par un groupement amine tertiaire ou amide substitué.
- 5) Complexes selon la revendication 4 dans lesquels on choisit les ligands L et L' dans le groupe constitué par la triéthylamine, la tri-n-propylamine, la tributylamine, la triethanolamine, la N-méthylmorpholine, la N-méthyl pipéridine, la quinuclidine, la pyridine, la quinoléine, l'acridine, les 2-, 3- et 4 - picolines, la collidine, la 4- diméthylaminopyridine, l'acide picolinique, l'acide nicotinique, l'acide isonicotinique, la N - méthyl imidazole, la 2,2' - bipyridine, l'orthophénantroline, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N, N-diméthylbenzamide, la N, N - diéthylnicotinamide, la bis N, N - diéthylphthalimide, la N - acétylmorpholine, la N - benzoylpipéridine, la N-formylpipéridine, la N -méthylpyrrolidone, la N - éthylpyrrolidone, la N- phénylpyrrolidone,

le N - méthyl valerolactame, le N - méthyl caprolactame, l'hexaméthylphosphorotriamide, l'hexaethylphosphotriamide, l'octa-méthylpyrophosphoramide, l'oxyde de triméthylamine, l'oxyde de N - méthylmorpholine, l'oxyde de pyridine, l'oxyde des 2 -, 3 et 4 -
5 picolines, l'oxyde de quinoléine, la 2, 2' - bipyridine - N oxyde, la triphénylphosphine oxyde, la triphényl arsine oxyde, la triphénylstibine oxyde, la triméthylphosphine oxyde, la méthyl diphénylphosphine oxyde, la diéthylphényl phosphine oxyde et la trimorpholinophosphine oxyde.

10 6) Complexes selon l'une des revendications 1 à 3 dans lesquels m est égal à 0 et dans lesquels Z est choisi dans le groupe constitué par l'acide picolinique, l'acide 1,4 - pyrazine 2 - carboxylique, l'acide quinoléine -2 carboxylique, l'acide pyridine 2,5 - dicarbo-
15 xilyque, le fluor et le chlore et L est choisi dans le groupe constitué par l'hexamethylphosphorotriamide, la pyridine, l'oxyde de pyridine, le picolinate de méthyle, l'acide picolinique, l'acide nicotinique, l'acide isonicotinique, le triphényl phosphine oxyde et le triphényl arsine oxyde.

20 7) Complexes selon l'une des revendications 1 à 6 dans lesquels le rapport molaire Z/V est au moins égal à 1 et au plus égal à 3 et dans lequel le rapport molaire L/V et L'/V est au moins égal à 1 et au plus égal à 5.

25 8) Procédé de fabrication des complexes selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé du vanadium avec Z et au moins un des deux ligands L et L', en présence ou non d'un agent d'oxydation.

9) Procédé selon la revendication 8 dans lequel on fait réagir un composé du vanadium choisi dans le groupe constitué par l'anhydride vanadique V_2O_5 , l'acétylacétonate de vanadium V (acétylacétonate) $_3$ ou VO (acétylacétonate) $_2$, un alcoolate de vanadyle de formule
 5 VO (OR) $_3$, où R est un radical hydrocarboné, le sulfate de vanadyle $VOSO_4$, le nitrate de vanadyle VO (NO $_3$) $_3$, le chlorure de vanadyle VO Cl $_3$ et un alkyl dithiocarbamate de vanadyle de formule
 VO [(alkyl) $_2$ N C S $_2$] $_3$ sur Z et au moins un des deux ligands L et L' en présence d'un agent oxydant choisi parmi l'oxygène moléculaire,
 10 l'ozone et un composé peroxydique choisi dans le groupe constitué par l'eau oxygénée, un peracide et un hydroperoxyde.

10) Procédé selon la revendication 8 consistant à mélanger dans un solvant chloré, un sel de vanadium, Z sous forme d'acide ZH et l'un au moins des deux ligands L et L', à ajouter ensuite de l'eau
 15 oxygénée en quantité suffisante de façon à ce que, par brassage du mélange, on obtienne la disparition du composé initial de vanadium, à décantier le produit réactionnel, à séparer la phase organique, à la sécher et à l'évaporer jusqu'à obtention d'un résidu que l'on cristallise dans un solvant approprié.

20 11) Procédé selon la revendication 9 consistant à faire barboter un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, dans une solution renfermant un sel soluble de vanadium en présence de Z et d'au moins un des 2 ligands L et L'.

25 12) Procédé selon la revendication 8 consistant à dissoudre le composé du vanadium dans un acide ZH, où Z est choisi dans le groupe constitué par un anion halogène ou carboxylate, et à ajouter ensuite au moins un des deux ligands L et L'.

- 13) Utilisation à titre de réactif ou de catalyseur d'au moins un des complexes définis dans l'une des revendications 1 à 7 dans une réaction de transformation d'au moins un substrat hydrocarboné insaturé.
- 14) Utilisation selon la revendication 13 dans une réaction de transformation d'au moins un composé aromatique méthylé en vue d'obtenir au moins un aldéhyde.
- 15) Utilisation selon la revendication 13 dans une réaction d'oxydation d'au moins une oléfine, en vue d'obtenir au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les époxydes, les alcools et les cétones α , β insaturés et les produits de coupure oxydante.
- 16) Utilisation selon la revendication 13 dans une réaction effectuée à une température comprise entre -50 et $+200^{\circ}\text{C}$.
- 17) Utilisation selon la revendication 16 dans une réaction effectuée à une température comprise entre 10 et 150°C , en présence d'un solvant organique.
- 18) Utilisation selon l'une des revendication 16 et 17, la réaction étant effectuée soit stoechiométriquement conformément à l'équation (2) soit catalytiquement, le rapport molaire complexe/substrat hydrocarboné insaturé étant compris entre environ 10^{-4} et $1/2$.
- 19) Utilisation selon la revendication 18 en présence d'un acide de Brönstedt ou d'un acide de Lewis.
- 20) Utilisation selon la revendication 18 en milieu basique.
- 21) Utilisation selon la revendication 17, le solvant organique étant un solvant halogène.

- 25 22) Utilisation selon l'une des revendications 13 à 21, avec utilisation additionnelle, à titre de réactif ou de catalyseur, d'un sel ou d'un complexe d'un métal de transition.