

50376
1996
372

N° d'ordre 1825

Thèse confidentielle jusqu'au 17/10/98

THESE

présentée à

2143 467

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Véronique NARDELLO - RATAJ

**DECOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGENE CATALYSEE
PAR LES IONS MOLYBDATES(VI), TUNGSTATES(VI) ET CALCIUM(II) :
ETUDE DU MECANISME DE FORMATION D'OXYGENE SINGULET ET
APPLICATIONS EN SYNTHESE ORGANIQUE.**

Soutenue le 17 octobre 1996

Devant le jury composé de :

Mrs W. P. GRIFFITH

Rapporteurs

R. LONGERAY

A. LABLACHE - COMBIER

Président

J.M. AUBRY

Examineurs

D. BRAULT

J. MARKO

SCD LILLE 1



D 030 299067 5

193 467



A Monsieur Le Professeur W. P. Griffith
Professeur à l'Imperial College de Londres (UK),

Je vous remercie vivement de l'honneur que vous me faites en ayant accepté de juger ce travail. Que ma respectueuse reconnaissance et mon profond respect vous soient ici exprimés.

A Monsieur Le Professeur R. Longery
Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie Physique de Lyon,

Je vous suis très reconnaissante d'avoir eu l'amabilité de porter un jugement sur ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de mes très respectueux remerciements et de ma profonde gratitude.

A Monsieur Le Professeur A. Lablache-Combiér
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,

Je vous remercie de l'honneur que vous me faites en assurant la présidence de ce jury de thèse. Je tiens à vous exprimer ici ma très sincère reconnaissance et ma profonde admiration.

A Monsieur le Professeur J.-M. Aubry
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,

Je tiens à vous exprimer ici mes plus sincères remerciements pour avoir inspiré et dirigé, avec enthousiasme, ce travail. Je vous suis particulièrement reconnaissante pour la confiance et la patience dont vous avez toujours fait preuve à mon égard. Que cette thèse soit le témoignage de ma profonde admiration.

A Monsieur D. Brault
Directeur de recherche au C.N.R.S.,

Vous m'avez fait profiter de vos connaissances en photolyse éclair lorsque vous m'avez accueillie dans votre laboratoire. Je tiens à vous exprimer mes plus chaleureux remerciements pour votre disponibilité et votre gentillesse. Vous avez, de plus, accepté d'examiner ce travail, qu'il me soit permis de vous en remercier.



A Monsieur le Professeur J. Marko

Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,

Je vous remercie vivement pour votre aide précieuse en spectroscopie RMN. Je suis très honorée de votre présence dans ce jury. Soyez assuré de ma gratitude et de ma sympathie.

***A Madame le Professeur N. Febvay-Garot et à Monsieur le Professeur G. Vermeersch
de la Faculté de Pharmacie de Lille,***

Vous m'avez accueillie dans votre laboratoire et m'avez toujours assurée de votre bienveillance. Qu'il me soit permis de vous adresser mes plus profonds remerciements.

A Monsieur R. Thouvenot

Chargé de recherche au C.N.R.S,

Vous m'avez fait bénéficier de votre expertise en spectroscopie RMN des peroxométallates lorsque vous m'avez accueillie dans votre laboratoire. Qu'il me soit permis de vous adresser mes remerciements pour votre gentillesse et votre disponibilité.

A Monsieur le Professeur H. Sies

de l'Université de Düsseldorf (RFA),

Vous m'avez accueillie dans votre laboratoire et les expériences de détection de luminescence IR de l'oxygène singulet que j'ai pu réaliser ont été très fructueuses. Je tiens à vous assurer de ma profonde reconnaissance et de mes sincères remerciements.

A tous mes amis du Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie,

Je vous remercie pour le soutien et la sympathie que vous m'avez témoignés tout au long de ces années. Soyez assurés de ma profonde amitié.



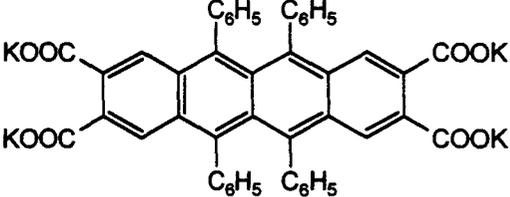
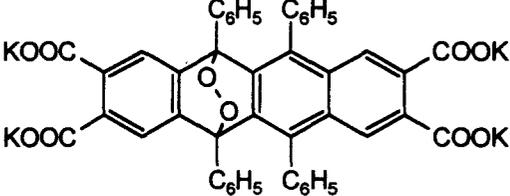
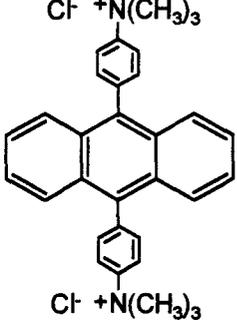
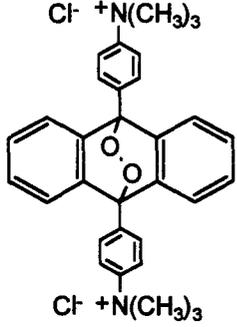
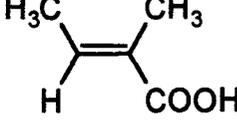
SOMMAIRE

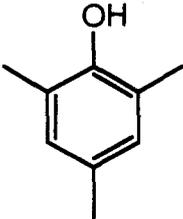
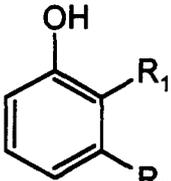
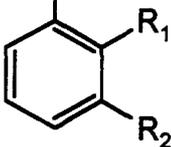
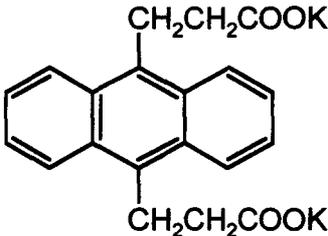
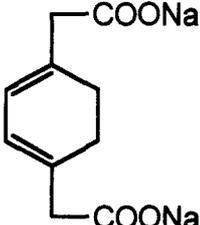
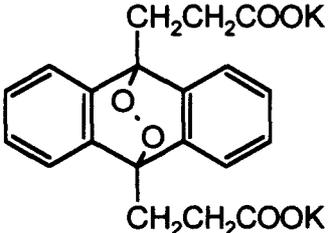
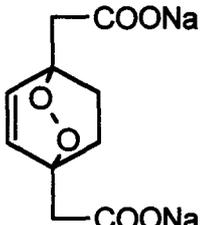
ABREVIATIONS UTILISEES	4
INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE I : INTERMEDIAIRES FORMES AU COURS DE LA DISMUTATION DE H₂O₂ CATALYSEE PAR MoO₄²⁻, WO₄²⁻ ET Ca(OH)₂	20
A- Dismutation de H₂O₂ Catalysée par les ions MoO₄²⁻ et WO₄²⁻	21
1- Formation d'oxygène singulet par le système H₂O₂/WO₄²⁻	28
a- Détermination du rendement en ¹ O ₂ engendré par le système H ₂ O ₂ /WO ₄ ²⁻	28
<i>α- Détection de la phosphorescence IR de ¹O₂ à 1270 nm</i>	28
<i>β- Piégeage chimique de ¹O₂</i>	31
b- Influence du pH sur la vitesse de formation de ¹ O ₂	33
2- Détection et identification des peroxométallates intermédiaires	34
a- Etude des systèmes H ₂ O ₂ /MoO ₄ ²⁻ et H ₂ O ₂ /WO ₄ ²⁻ par spectroscopie UV/visible	39
b- Etude des systèmes H ₂ O ₂ /MoO ₄ ²⁻ et H ₂ O ₂ /WO ₄ ²⁻ par spectroscopies RMN ⁹⁵ Mo et ¹⁸³ W	53
3- Cinétique de décomposition de H₂O₂ par les ions MoO₄²⁻	78
4- Mécanisme de formation de ¹O₂ par le système H₂O₂/MoO₄²⁻	81

B- Dismutation de H₂O₂ Catalysée par Ca(OH)₂	85
1- Mise en évidence indirecte de la formation de ¹O₂	87
a- Synthèse et propriétés d'un capteur hydrosoluble cationique de ¹ O ₂	89
b- Protocole de dosage de ¹ O ₂ par piégeage chimique	92
c- Mise en évidence de la formation de l'endoperoxyde BPAAO ₂ par RMN	94
d- Effet de solvant H ₂ O/D ₂ O	95
2- Stoechiométrie de la réaction	96
a- Pureté des réactifs et expériences de contrôle	96
b- Rôle catalytique de Ca(OH) ₂	98
3- Cinétique de la réaction	99
a- Influence du pH	99
b- Influence de la concentration en Ca(OH) ₂	100
c- Influence de la concentration en H ₂ O ₂	101
d- Influence de la température	102
e- Influence de l'EDTA	103
f- Influence de la nature du catalyseur	104
4- Détection de la phosphorescence IR à 1270 nm de ¹O₂	105
a- Etude de l'influence de différents paramètres par la méthodologie des plans d'expériences	105
b- Etude de la décomposition thermique des peroxydes de calcium CaO ₂ ·8H ₂ O et CaO ₂ ·2H ₂ O ₂	111
PARTIE EXPERIMENTALE	115

CHAPITRE II : APPLICATIONS EN SYNTHÈSE ORGANIQUE DES NOUVELLES SOURCES CHIMIQUES DE $^1\text{O}_2$	139
1- Cinétiques d'interaction des substrats étudiés avec $^1\text{O}_2$	144
a- Mesure des constantes de réactivité globale ($k_r + k_q$) par photolyse éclair	145
b- Mesure des constantes de réactivité chimique (k_r) par photolyse continue	150
2- Oxydation d'une oléfine hydrosoluble par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$	153
a- Compétition entre les réactions d'époxydation et de peroxydation	156
b- Intermédiaires peroxomolybdiques impliqués dans les réactions d'oxydation	159
c- Optimisation de l'époxydation préparative de l'acide tiglique par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$	161
3- Oxydation de dérivés phénoliques par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$	167
a- Etude d'un dérivé phénolique para-substitué : le mésoitol	169
<i>α- Cinétique d'interaction des phénols para-substitués avec $^1\text{O}_2$</i>	170
<i>β- Peroxydation chimique du mésoitol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$</i>	171
b- Etude de dérivés phénoliques non para-substitués	181
<i>α- Cinétique d'interaction des phénols non para-substitués avec $^1\text{O}_2$</i>	182
<i>β- Oxydation par $^1\text{O}_2$ engendré par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$</i>	183
4- Oxydation de divers substrats par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$	185
PARTIE EXPERIMENTALE	189
CONCLUSION GENERALE	213
BIBLIOGRAPHIE	218

Abréviations et Noms Courants des Principaux Modèles Utilisés :

N°	Abréviations ou Noms Courants	Noms Chimiques	Formules Chimiques
1	RTC	rubrène-2,3,8,9- tétracarboxylate de potassium	
2	RTCO₂	endoperoxyde du rubrène- 2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium	
3	BPAA	dichlorure de <i>bis</i> 9,10- anthracène-(4-triméthyl phénylammonium)	
4	BPAAO₂	endoperoxyde du dichlorure de <i>bis</i> 9,10- anthracène-(4-triméthyl phénylammonium)	
5	acide tiglique	acide 2-méthyl-2- buténoïque	

N°	Abréviations ou Noms Courants	Noms Chimiques	Formules Chimiques
9	mésitol	2,4,6-triméthylphénol	
12	R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H : ortho-crésol	2-méthylphénol	
13	R ₁ = H, R ₂ = CH ₃ : méta-crésol	3-méthylphénol	
15	ADP	9,10-anthracène dipropionate de potassium	
16	CHDDE	1,3-cyclohexadiène-1,4- diéthanoate de sodium	
18	ADPO₂	endoperoxyde du 9,10- anthracène dipropionate de potassium	
20	CHDDEO₂	endoperoxyde du 1,3- cyclohexadiène-1,4-diéthanoate de sodium	

INTRODUCTION GENERALE

*“La Chimie du Peroxyde d’Hydrogène est un Sujet sans Espoir pour
l’Expérimentateur Baconien, car les Résultats Contradictaires se
Rencontrent à Chaque Pas”^(1,2)*

(W. D. Bancroft, J. Phys. Chem., 1935, 39, 377)

En raison des contraintes environnementales de plus en plus rigoureuses qui pèsent sur le monde industriel, les oxydants stoechiométriques traditionnels (permanganate, dichromate, brome, peracides organiques...) tendent peu à peu à être remplacés par des systèmes catalytiques faisant intervenir des oxydants primaires plus "propres". En particulier, le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , dont les effluents sont l'eau et l'oxygène (éq. 1), présente les avantages d'être bon marché et transportable en solution aqueuse concentrée (70 %). De plus, sa teneur en oxygène actif (47 %) dépasse largement celle des oxydants classiques, à l'exception de l'ozone qui présente toutefois l'inconvénient de nécessiter des équipements spécifiques pour sa génération.



En outre, le peroxyde d'hydrogène possède auprès du Grand Public une image favorable. N'est-il pas "l'eau oxygénée" couramment utilisée pour désinfecter les plaies des enfants et décolorer les cheveux de leurs mères ?

A l'état naturel, on trouve cet oxydant dans l'atmosphère terrestre en équilibre avec le radical OH^\cdot et à l'état de traces dans les eaux fluviales et dans le corps humain. Il est également amusant de signaler qu'un petit coléoptère *Stenaptinus insignis* (fig. 1) que l'on trouve dans les Iles Britanniques et en Europe utilise pour chasser ses ennemis un mélange "explosif" sécrété par ses glandes anales. La nature de cet "explosif" a été élucidée en 1961. Il s'agit de peroxyde d'hydrogène et d'hydroquinone, l'explosion ayant lieu quand les deux composés sont mélangés en présence d'une enzyme.⁽³⁾

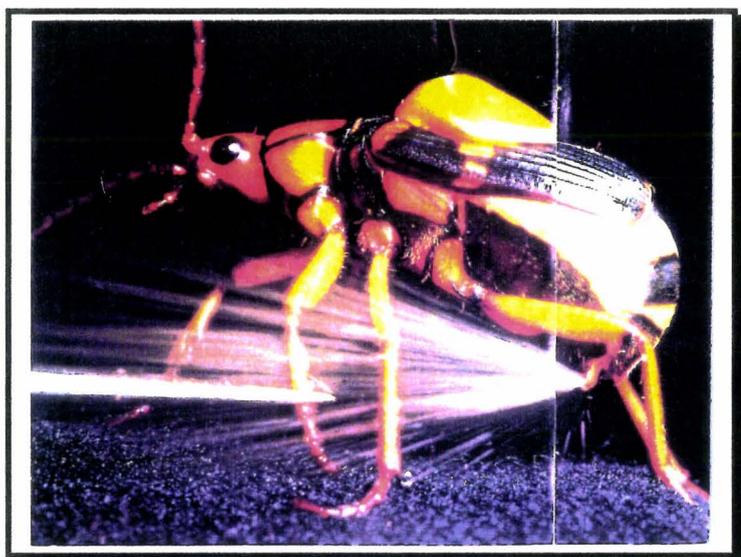


Figure 1. Coléoptère bombardier (*Stenaptinus insignis*) possédant une arme redoutable, un jet d'une substance explosive à base de peroxyde d'hydrogène (18 %) et d'hydroquinone.⁽³⁾

C'est en 1818 que le chimiste français Louis-Jacques THENARD (fig. 2) découvrit le peroxyde d'hydrogène en faisant réagir divers acides avec du peroxyde de baryum hydraté $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, obtenu par action de l'oxygène sur l'oxyde de baryum.^(4,5)

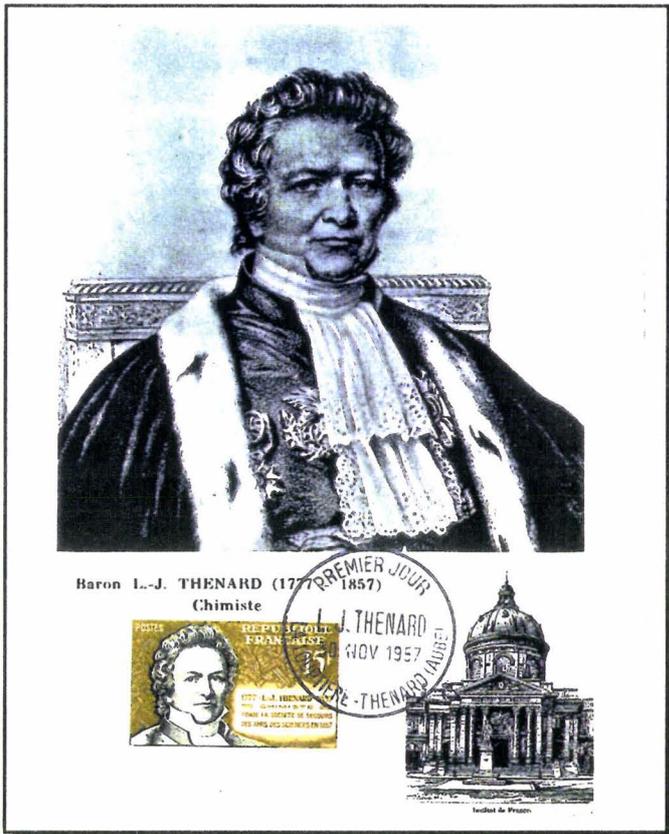


Figure 2. *Louis-Jacques Thénard* 1777-1857.

Les solutions ainsi obtenues contenaient de faibles concentrations de H_2O_2 (3 à 6 %) et pouvaient être utilisées en l'état pour les usages familiaux cités précédemment. La figure 3 représente un tableau décrivant une scène dans une usine de production de peroxyde d'hydrogène de Bernard Laporte à Shipley, dans le Yorkshire, peu de temps après son démarrage en 1888.⁽⁵⁾

Depuis lors, ce procédé a été abandonné et remplacé tout d'abord par un procédé électrochimique qui connut un essor industriel important pendant la seconde guerre mondiale, mais qui ne conduit qu'à des solutions à 30 %, ^(6,7) puis, depuis 1950, par un procédé basé sur une oxydation-réduction cyclique d'antraquinones (procédé AO) qui fournit des solutions à 70 %.⁽⁷⁾ Cette évolution des procédés est certainement un des facteurs clés qui ont contribué au développement industriel de ce produit. En 1988, la capacité mondiale était estimée à 1 095 000 tonnes de peroxyde d'hydrogène 100 %.⁽⁷⁾ Le peroxyde d'hydrogène est un produit ancien qui connaît actuellement une deuxième jeunesse.



Figure 3. *Usine de peroxyde d'hydrogène. Tableau de F. Oldham, peint pour Laporte Chemicals Ltd. en 1888.*

Les applications du peroxyde d'hydrogène sont extrêmement variées et sont essentiellement basées sur ses propriétés oxydantes.^(5,6,8) Ses principaux domaines d'utilisation concernent:

- *la blanchiment* des pâtes à papier et de certains textiles (laine, coton...).

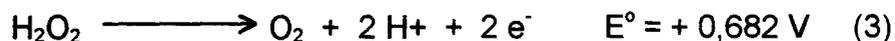
- *la détergence* : le peroxyde d'hydrogène intervient, particulièrement en Europe, dans la fabrication des perborate et percarbonate de sodium, additifs de formulation des produits détergents.

- *la dépollution et le traitement des eaux* : le peroxyde d'hydrogène est utilisé pour détruire les polluants présents dans les effluents industriels, les nappes phréatiques ou les sources d'eau potable. C'est une application en pleine croissance pour laquelle H₂O₂ doit être "activé" pour former des intermédiaires plus réactifs.

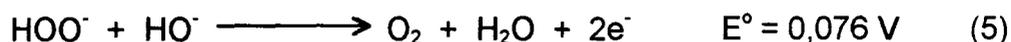
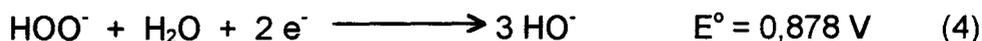
- *la synthèse organique* : époxydation des huiles de soja, hydroxylation des oléfines et du phénol, N-oxydation d'amines tertiaires à longue chaîne, préparation des peroxydes organiques utilisés comme initiateurs radicalaires dans les polymérisations. Des procédés industriels ont également été développés pour la fabrication de l'hydrazine, du caprolactame et du cyanogène.

L'une des principales caractéristiques du peroxyde d'hydrogène est son ambivalence vis-à-vis de l'oxydo-réduction. D'après son potentiel rédox élevé, H₂O₂ devrait oxyder un grand nombre de composés organiques et minéraux. Cependant, il peut également agir comme réducteur vis-à-vis d'agents oxydants forts tels que le chlore, l'hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium et le sulfate cérique. Au cours de ces réactions, il y a production d'oxygène gazeux. Cette aptitude à se comporter à la fois comme réducteur et oxydant contribue à la variété et à la complexité de la chimie de ce composé.

En milieu acide :



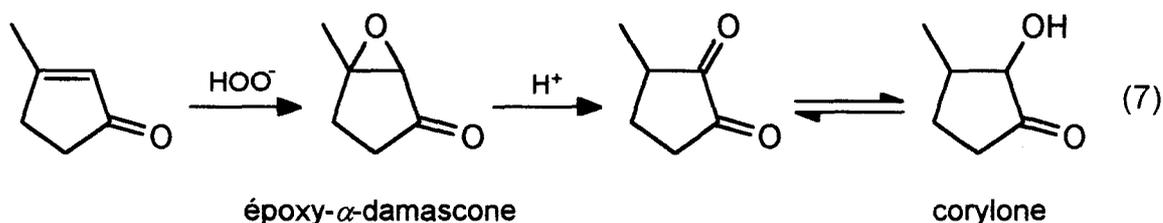
En milieu basique :



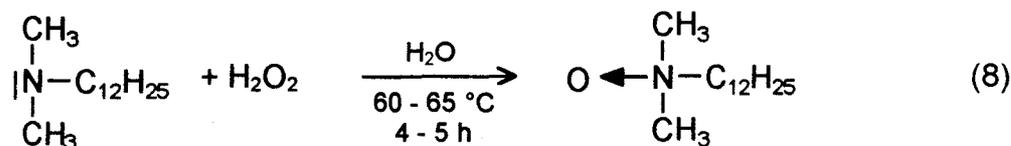
La réactivité du peroxyde d'hydrogène dépend fortement de la nature et de l'acidité du milieu réactionnel. En solution aqueuse alcaline, le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions hydroxydes HO^- pour former des ions perhydroxydes HOO^- selon l'équilibre (6) :



L'ion perhydroxyle peut être considéré comme un "supernucléophile" dont la réactivité est environ deux cents fois plus élevée que celle de l'ion hydroxyle.⁽¹⁰⁾ En présence d'un substrat possédant un centre électrophile, tel que la double liaison d'une oléfine désactivée par un groupement électro-attracteur, l'ion HOO^- réagit si rapidement que les réactions de décomposition catalysée de H_2O_2 n'ont pratiquement pas lieu. Le peroxyde d'hydrogène alcalin est notamment utilisé à l'échelle industrielle par la société Firmenich pour la préparation de l'époxy- α -damascone, intermédiaire intervenant dans la production d'une molécule parfumée, la corylone (éq. 7) :

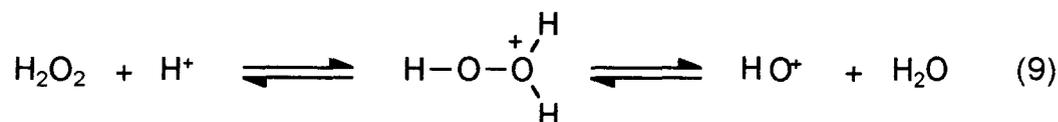


Généralement, la basicité du milieu est obtenue par addition d'une base forte minérale. Dans certains cas, la basicité du substrat est suffisamment élevée pour permettre la réaction. C'est notamment le cas des amines tertiaires aliphatiques qui sont directement oxydées, avec d'excellents rendements, en oxydes d'amines par du peroxyde d'hydrogène 35 % (éq. 8) :⁽¹¹⁾

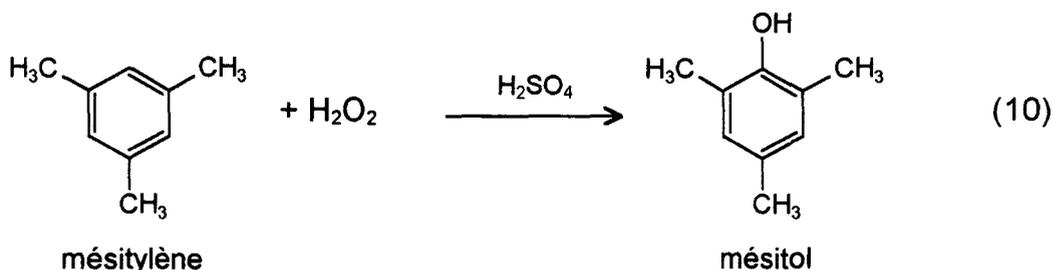


L'oxyde de lauryldiméthylamine ainsi préparé à partir de la lauryldiméthylamine est fréquemment utilisé dans les formulations de liquides détergents pour lave-vaisselles.⁽¹²⁾

En milieu très acide, le peroxyde d'hydrogène forme des ions hydroperoxonium H_3O_2^+ , résultant de la solvation des protons par H_2O_2 (éq. 9) :

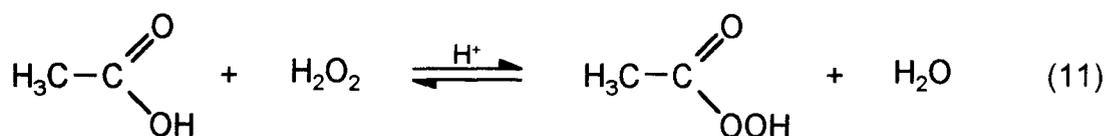


Cette structure modifie la nature du pont peroxyde en conférant à la molécule de H_2O_2 un caractère électrophile qui lui permet de réagir notamment avec les dérivés aromatiques. Ce type de réaction impliquerait la formation d'un ion hydroxonium HO^+ , en équilibre avec l'ion hydroperoxonium H_3O_2^+ (éq. 9). Ainsi, en 1950, Derbyshire et Waters ont décrit l'hydroxylation du mésitylène en mésitol (éq. 10) :⁽¹³⁾

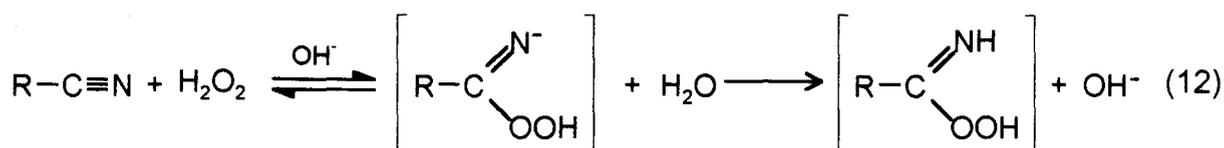


Cependant, en dehors de ces quelques réactions au cours desquelles le peroxyde d'hydrogène agit seul sous sa forme basique HOO^- ou sous sa forme acide H_3O_2^+ , il est généralement nécessaire d'augmenter la réactivité de H_2O_2 en le convertissant en une autre espèce oxydante, plus active. Cette activation du peroxyde d'hydrogène peut être stoechiométrique ou catalytique.

L'activation stoechiométrique de H_2O_2 concerne essentiellement la formation de peracides⁽¹⁴⁾ et constitue le principal domaine d'utilisation du peroxyde d'hydrogène en synthèse organique. Les acides percarboxyliques, dont le plus utilisé est l'acide peracétique, sont préparés par action du peroxyde d'hydrogène sur les acides carboxyliques, le plus souvent en présence de traces d'acide minéral (H_2SO_4) ou d'une résine échangeuse d'ions (éq. 11). Ce sont des intermédiaires clés pour de nombreuses synthèses industrielles telles que les synthèses de l'oxyde de propylène et de diverses huiles époxydées utilisées comme plastifiants et stabilisants du PVC.



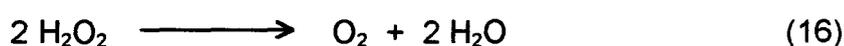
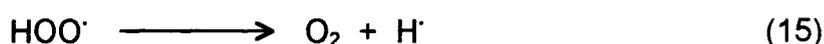
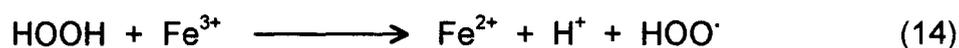
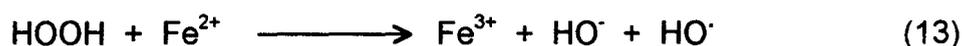
Le peroxyde d'hydrogène réagit également avec les nitriles, dans des conditions aqueuses alcalines, conduisant à la formation *in situ* d'un iminoperacide, intermédiaire instable permettant l'époxydation des oléfines et l'oxydation de diverses amines (éq. 12) ^(15,16)



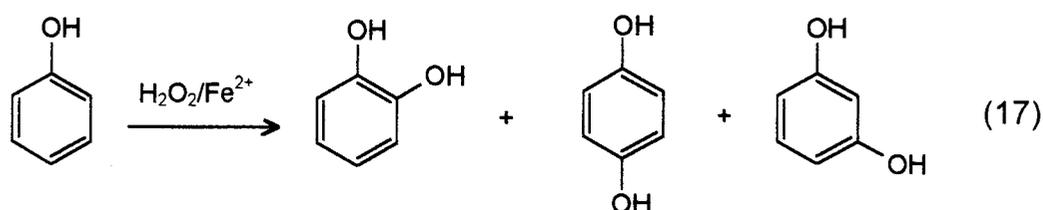
Cette réaction connaît une application industrielle dans la synthèse de l'hydrazine dont le procédé a été développé par la société "Produits Chimiques Ugine Kuhlmann".

L'activation catalytique du peroxyde d'hydrogène constitue un domaine en pleine expansion en raison des nouvelles contraintes liées au respect de l'environnement. On distingue deux comportements selon que le catalyseur est utilisé sous forme d'ions métalliques au bas degré d'oxydation ou sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques au degré d'oxydation élevé.

En milieu neutre ou acide, les ions métalliques des éléments de transition au bas degré d'oxydation sont les catalyseurs de décomposition de H_2O_2 les plus actifs. Les effets les plus marqués sont obtenus avec les ions Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} et Cr^{2+} ^(5,17) Même à de très faibles concentrations, leur présence augmente considérablement la vitesse de décomposition de H_2O_2 par un mécanisme autocatalytique, appelé cycle Haber-Weiss, conduisant à la formation d'un intermédiaire radicalaire $\text{HO}\cdot$ (éq. 13 à 16) ^(18,19)



En présence d'un substrat RH susceptible de réagir avec les radicaux OH \cdot , il apparaît des produits d'oxydation aux dépens de la réaction de décomposition. Certains dérivés aromatiques, par exemple, subissent une hydroxylation du noyau. Quand le métal est Fe $^{2+}$, le couple Fe $^{2+}$ /H $_2$ O $_2$ est appelé réactif de Fenton. L'exemple le plus intéressant est celui du phénol qui conduit à un mélange de catéchol, intermédiaire de synthèse pour la fabrication de composés agrochimiques et pharmaceutiques, d'hydroquinone, principalement utilisée dans l'industrie photographique et de résorcinol (éq. 17) :



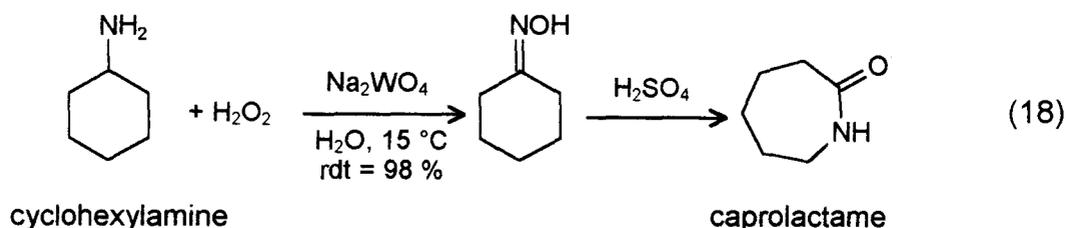
Etant donné la faible sélectivité de ce réactif et l'intérêt industriel de la réaction, Brichima a développé un procédé faisant intervenir un mélange de sels de fer et de cobalt et permettant d'obtenir ainsi un rapport catéchol/hydroquinone égal à 2/3.

Les oxydes ou hydroxydes métalliques au degré d'oxydation élevé conduisent à la formation de complexes peroxydés dont les structures dépendent de la nature du métal et des conditions de réaction. Dans ce cas, le pont peroxyde O-O subit un clivage hétérolytique et le substrat est oxygéné dans la sphère de coordination du complexe métallique. Les principaux métaux catalysant l'oxydation de composés organiques *via* un mécanisme hétérolytique sont le chrome, le molybdène, le vanadium, le tungstène et le titane, dans leur configuration d 0 , et le platine et le palladium dans leur configuration d 8 . Comme les peracides, ces complexes interviennent dans de nombreuses synthèses organiques telles que :

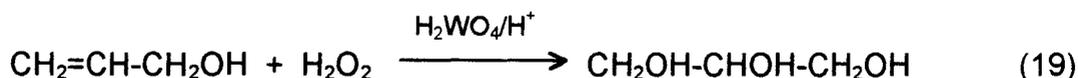
- *l'époxydation des oléfines* : le plus ancien des catalyseurs est l'acide tungstique H $_2$ WO $_4$ dont l'action a largement été étudiée dans le cas des alcools allyliques.⁽²⁰⁻²³⁾ De nombreux autres oxydes métalliques tels que MoO $_3$, V $_2$ O $_5$, CrO $_3$, SeO $_2$,... présentent une activité comparable à celle de H $_2$ WO $_4$.

- *l'oxydation des amines primaires* : en présence de sels de métaux alcalins des molybdate, tungstate et vanadate, les amines primaires possédant un hydrogène sur le carbone en α de la fonction amine sont oxydées en oxime.⁽²⁴⁾ Cette réaction a donné lieu à de

nombreuses études dans le cas de la cyclohexylamine en raison de l'intérêt considérable de son oxime dans la synthèse du caprolactame, monomère du Nylon-6 (éq. 18).⁽²⁵⁾



- *l'hydroxylation des oléfines* : cette réaction a particulièrement été étudiée dans le cas des alcools allyliques dans le but de développer une synthèse industrielle de la glycérine (éq. 19).⁽²⁶⁾



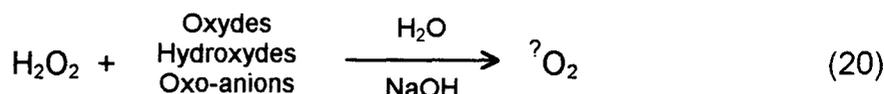
Beaucoup d'autres catalyseurs ont été testés pour l'hydroxylation des oléfines par H₂O₂. Le plus étudié est le tétraoxyde d'osmium OsO₄, communément appelé "réactif de Milas", qui permet une hydroxylation stéréospécifique des oléfines en cis-glycols.⁽²⁷⁾ Cependant, en raison de son coût élevé et de sa toxicité, il n'a jamais été utilisé pour des applications industrielles.

La propriété la plus caractéristique du peroxyde d'hydrogène, celle qui a provoqué le plus d'étonnement lors de sa découverte, est assurément sa décomposition facile en eau et en oxygène. Le peroxyde d'hydrogène présente en effet une sensibilité quasi universelle, et parfois excessive, vis-à-vis de la catalyse, homogène ou hétérogène.^(5,17) La décomposition "spontanée" de H₂O₂ (éq. 1), bien que thermodynamiquement très favorable, est en réalité tout à fait négligeable à température ambiante en l'absence d'impuretés; sa demi-vie, même à 100 °C, serait de l'ordre de 10⁷ ans.^(28,29) En revanche, elle dépend énormément de la présence de catalyseurs (ions, oxydes ou hydroxydes métalliques), de la température (la vitesse de décomposition augmente environ d'un facteur 2 tous les 10 °C) et du pH (vitesse maximale aux pH proches du pK_a égal à 11,6).

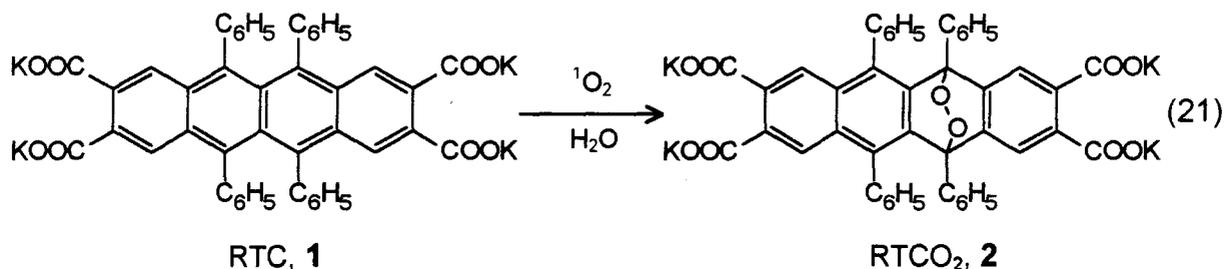
La décomposition catalytique, tant homogène que hétérogène, a été étudiée par la méthode des indicateurs isotopiques. Toutes ces études ont confirmé qu'il n'y a pas d'échange entre l'eau et le peroxyde d'hydrogène et que, dans la plupart des cas, les deux atomes de la

molécule d'oxygène formée proviennent de la même molécule de peroxyde d'hydrogène. De plus, dans le cas d'un clivage hétérolytique, la formation d'oxygène moléculaire à l'état singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$) est tout à fait envisageable.

C'est pour examiner cette possibilité qu'Aubry entreprit, en 1985, un criblage systématique de la classification périodique en confrontant le peroxyde d'hydrogène à tous les oxydes, hydroxydes ou oxoanions des différents éléments dans les états d'oxydation les plus courants, sauf les gaz rares et les éléments radioactifs (éq. 20) :^(30,31)



L'oxygène singulet éventuellement formé était dosé par piégeage chimique, à l'aide d'un capteur hydrosoluble spécifique de $^1\text{O}_2$: le rubrène-2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium (RTC) (**1**) qui conduit à la formation d'un endoperoxyde stable (RTC O_2) (**2**) détectable par CLHP (éq. 21) :⁽³²⁾



Une trentaine de nouvelles sources chimiques de $^1\text{O}_2$ furent ainsi découvertes. Les composés qui produisent une quantité significative de cette espèce excitée (de 1 à 100 %) ont été classés en 4 familles et reportés dans la classification périodique représentée sur la figure 4 :

- *Oxydants puissants* : ClO^- , BrO^- , Au^{3+} , IO_3^- et IO_4^- .
- *Oxydes des lanthanides et des actinides.*
- *Oxydes des éléments de transition des groupes 3A, 4A, 5A et 6A dans la configuration d^p, sauf l'oxyde de niobium qui ne donne que très peu de RTCO₂.*
- *Hydroxydes des alcalino-terreux* : **Ca**, **Sr** et **Ba**.

Les composés de la première famille oxydent le peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet tandis que tous les autres induisent une dismutation plus ou moins complexe du pont peroxyde, le composé minéral ne jouant qu'un rôle catalytique.

H 1																	B 3	C 4	N 3,5	O -2,-1, -1/2,0	F -1											
Li 1	Be 2																	Al 3	Si 4	P 1,3,5	S 4,6	Cr -1,3 5,7										
Na 1	Mg 2																	Ga 3	Ge 4	As 3,5	Se 4,6	Br -1,3										
K 1	2 Ca	3 Sc	4 Ti	5 V	6 Cr 3	Mn 3,4 6,7	Fe 2,3	Co 2,3	Ni 2,3	Cu 1,2	Zn 2	Ga 3	Ge 4	As 3,5	Se 4,6	Br -1,3																
Rb 1	2 Sr	3 Y	4 Zr	5 Nb	6 Mo		Ru 3,4	Rh 3	Pd 2	Ag 1	Cd 2	In 3	Sn 2,4	Sb 3,5	Te 6	5,7 I -1																
Cs 1	2 Ba	3 La	4 Hf	5 Ta	6 W	Re 7	Os 8	Ir 4	Pt 4	3 Au	Hg 1,2	Tl 1,3	Pb 2,4	Bi 3,5																		
																	4 Ce	5 Pr	6 Nd		7 Pm	8 Sm	9 Eu	10 Gd 3	11 Tb	12 Dy	13 Ho	14 Er	15 Tm 3	16 Yb 3		
																	17 Lu		18 U 4													

Figure 4. Composés minéraux capables d'engendrer 1O_2 en présence de solutions aqueuses alcalines de H_2O_2 . Les degrés d'oxydation des composés produisant 1O_2 significativement ($> 1\%$) sont placés au-dessus des symboles chimiques. Rendements en oxygène singulet calculés sur la base du composé minéral : de 0 à 1% , de 1 à 10% , de 10 à 100% . ⁽³⁰⁾

Ces résultats ouvrent de larges perspectives quant aux applications de l'oxygène singulet puisqu'ils permettent d'envisager le remplacement des sources photochimiques coûteuses et délicates à maîtriser à l'échelle industrielle par une simple réaction chimique faisant intervenir H_2O_2 , réactif industriel bon marché et peu polluant.

Néanmoins, le criblage de la classification périodique réalisé en 1985 ne constituait qu'un travail préliminaire qui nécessite d'être repris élément par élément de façon à optimiser le processus de formation de 1O_2 et à élucider le mécanisme. En particulier, toutes les expériences avaient été réalisées en présence d'un excès de soude (0,1 M) de manière à fixer le pH et à favoriser la formation des peroxométallates. Or, à pH élevé (11,8 - 12,3), il se produit une

décomposition "spontanée" de H_2O_2 conduisant à la formation d'oxygène ordinaire. Il est donc probable qu'en modifiant le pH du milieu réactionnel et les concentrations des réactifs (H_2O_2 et oxyde minéral), on puisse trouver des conditions opératoires plus favorables à la formation du précurseur de $^1\text{O}_2$.

Un tel travail a déjà été entrepris par B. Cazin⁽³³⁾ dans le cas du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ qui semblait le plus prometteur au niveau de son efficacité à produire $^1\text{O}_2$ et de sa relative simplicité puisque la réaction se déroule en phase homogène. Néanmoins, les moyens d'investigations mis en oeuvre (spectroscopie UV/visible, piégeage chimique) n'ont pas permis de mettre en évidence tous les peroxomolybdates formés et d'identifier, sans ambiguïté, le précurseur de $^1\text{O}_2$. Nous avons donc approfondi l'étude de ce système en ayant recours à une technique plus puissante, la spectroscopie RMN du molybdène 95. De la même façon, nous avons abordé le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$, très proche du précédent, en utilisant diverses techniques (RMN ^{183}W , spectroscopie UV/visible, piégeage chimique). Les résultats de ces deux études sont présentés dans le chapitre I.

Ces deux systèmes présentent également un autre intérêt, celui de pouvoir se comporter comme agents époxydants dans des milieux modérément acides (pH 4 à 6). Il semblait donc possible d'orienter leur réactivité vis-à-vis de substrats oléfiniques soit vers une peroxydation *via* l'oxygène singulet, soit vers une époxydation en choisissant convenablement les conditions opératoires. Nous nous sommes donc attachés à mettre en évidence cette double réactivité et à identifier les peroxométallates impliqués. Puis, nous avons appliqué la source chimique de $^1\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, à la synthèse organique en le confrontant à des substrats phénoliques difficiles à oxyder à l'échelle préparative en raison de leur propension à désactiver, très efficacement, l'oxygène singulet en pure perte. Ces différents résultats sont rassemblés dans le chapitre II.

Nous avons enfin entrepris l'étude du système hétérogène $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui apparaît particulièrement attrayant en raison du prix modique des réactifs impliqués et du caractère "écologique" des sous-produits formés (H_2O , O_2 , Ca^{2+}). Nous avons dans un premier temps prouvé la formation de $^1\text{O}_2$ et déterminé les principales caractéristiques stoechiométriques et cinétiques de la réaction (chapitre I). Dans un deuxième temps, nous avons cherché à évaluer l'intérêt de ce système en synthèse organique en oxydant divers substrats tels que des dérivés phénoliques, aromatiques, acryliques et cyclohexadiéniques (chapitre II).

CHAPITRE I:
INTERMÉDIAIRES FORMÉS AU COURS DE
LA DISMUTATION DE H₂O₂ CATALYSEE
PAR MoO₄²⁻, WO₄²⁻ ET Ca(OH)₂

INTRODUCTION

En 1774, Antoine-Laurent Lavoisier (fig. 5) mit en évidence un gaz, composant actif de l'air et permettant la respiration des êtres vivants. En raison de cette propriété fondamentale, il décida de l'appeler "air éminemment respirable" ou "oxygène" (du grec *oxus*, acide et *gennân*, engendrer) car Lavoisier croyait sa présence indispensable à la constitution des acides. Aujourd'hui, l'oxygène est une des rares molécules dont le nom est parfaitement connu du grand public et qui bénéficie, à tort, d'une aura favorable. L'oxygène possède en effet plusieurs formes dérivées ($^1\text{O}_2$, O_2^- , HOO^\cdot , HO^\cdot , H_2O_2 ...)



Figure 5. Antoine-Laurent Lavoisier 1743 - 1794.

intervenant dans de nombreux processus biologiques naturels tels que le vieillissement des organismes vivants. Parmi ces espèces, l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$) est remarquable car c'est une forme électroniquement excitée de l'oxygène fondamental ($^3\text{O}_2$, $^3\Sigma_g^-$). Elle se distingue des états excités habituels par sa durée de vie exceptionnellement longue (4,4 μs dans l'eau et 45 min dans le vide) et par sa faible énergie ($\approx 94 \text{ kJ. mol}^{-1}$). Par ailleurs, l'oxygène singulet possède une réactivité complètement différente de celle de l'oxygène fondamental et induit des réactions très spécifiques qui justifient son intérêt en synthèse organique.

Le mode de préparation conventionnel de l'oxygène singulet est photochimique.⁽³⁴⁾ Cependant, $^1\text{O}_2$ peut également être obtenu par de nombreux processus purement chimiques. Le premier d'entre eux remonte à 1927 lorsque Mallet⁽³⁵⁾ décrivit, sans l'expliquer, la chimiluminescence rouge (fig. 6) accompagnant l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par l'ion hypochlorite en milieu basique (éq. 22) :

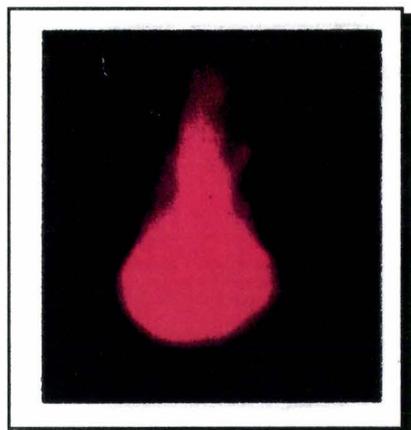
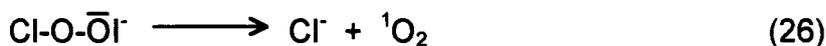
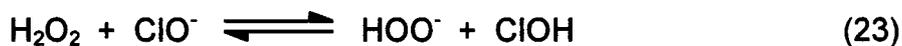


Figure 6. Chimiluminescence rouge de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$) observée lors du barbotage de Cl_2 gazeux dans une solution alcaline de peroxyde d'hydrogène 5 M.⁽³⁶⁾

Le même phénomène fut observé par Groh⁽³⁷⁾ en 1938 en remplaçant les ions hypochlorites par le brome alcalin.

Ce n'est qu'en 1963 que Khan et Kasha⁽³⁶⁾ publièrent un spectre complet de la chimiluminescence émise. Ce spectre fut le point de départ historique du développement contemporain de la chimie de l'oxygène singulet puisque sa structure fine permit aux spectroscopistes de faire des comparaisons précises avec les spectres d'absorption de l'oxygène moléculaire. Dès lors, il fut établi sans ambiguïté que la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion hypochlorite conduit à la formation d'oxygène moléculaire excité à l'état singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$). En 1964, Foote et Wexler⁽³⁸⁾ montrèrent que cette source chimique de $^1\text{O}_2$ nouvellement découverte était capable de peroxyder toute une série de composés insaturés en donnant les mêmes produits que ceux obtenus par photooxydation sensibilisée. La même distribution de produits fut également observée après oxydation par l'oxygène excité dans une décharge électrique.⁽³⁹⁾ Tous ces travaux démontrèrent que la même espèce était responsable de ces réactions et apportèrent des arguments convaincants en faveur de l'intervention de l'oxygène singulet au cours de la photooxydation sensibilisée en solution, qui constituait déjà un secteur de recherche bien développé de la photochimie organique.

Le mécanisme et la cinétique d'oxydation de H_2O_2 par ClO^- ont été étudiés en détail.⁽⁴⁰⁻⁴³⁾ Cahill et Taube⁽⁴²⁾ avaient prouvé, dès 1952, que les deux atomes constitutifs de l'oxygène moléculaire formé proviennent du peroxyde d'hydrogène et non de l'ion hypochlorite ou de l'eau. En 1978, Held et ses collaborateurs⁽⁴³⁾ montrèrent, par piégeage chimique, que le rendement de formation d'oxygène singulet au cours du processus est quantitatif. Par des mesures cinétiques et des considérations théoriques, ils proposèrent l'intervention d'un complexe $[\text{HO}_2\text{-Cl-OH}]^-$ résultant d'une attaque nucléophile de HOO^- sur l'atome de chlore de HOCl . Cet intermédiaire subirait ensuite un clivage hétérolytique en acide chloroperoxyde en équilibre avec sa base conjuguée ClOO^- qui se décomposerait en Cl^- et $^1\text{O}_2$ (éq. 23 à 26) :



Bien que cette source chimique d'oxygène singulet constitue une alternative séduisante à la méthode photochimique habituelle, le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}^-$ ne fut que rarement utilisé pour oxyder des substrats organiques à l'échelle préparative.⁽⁴⁴⁾ En effet, il est d'une part difficile d'éviter les réactions secondaires entre l'hypochlorite, lui-même très réactif, et le substrat et d'autre part, de capter une grande partie de $^1\text{O}_2$ formé car celui-ci se rassemble sous forme de microbulles gazeuses. En revanche, le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ClO}^-$ s'est révélé être parfaitement adapté pour servir de générateur de $^1\text{O}_2$ gazeux dans les puissants lasers chimiques à iode développés pour des applications militaires.⁽⁴⁵⁾

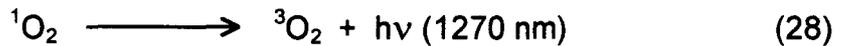
Par la suite, d'autres sources chimiques d'oxygène singulet furent mises en évidence.⁽⁴⁶⁾ Certaines d'entre elles font intervenir des endoperoxydes de dérivés aromatiques,⁽⁴⁷⁾ des ozonides,⁽⁴⁸⁾ des peracides,⁽⁴⁹⁾ des hydroperoxydes secondaires⁽⁵⁰⁾ ou d'autres dérivés de l'oxygène.⁽⁵¹⁾ Cependant, la plupart des réactions génératrices de $^1\text{O}_2$ s'effectuent à partir du peroxyde d'hydrogène ou d'un peroxyde inorganique. Ainsi, en 1966, Mc Keown et Waters⁽⁵²⁾ montrèrent qu'une solution aqueuse d'hypobromite pouvait également oxyder le peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet. En dosant $^1\text{O}_2$ par piégeage chimique, Evans et Upton⁽⁵³⁾ évaluèrent à 76 % le rendement en $^1\text{O}_2$ produit au cours de cette réaction. En 1975, Barton et ses collaborateurs⁽⁵⁴⁾ mirent en évidence la production de $^1\text{O}_2$ par le système peroxyde d'hydrogène/oxyde de cérium dans des mélanges eau/solvant organique. Par ailleurs, Sugimoto et Sawyer⁽⁵⁵⁾ publièrent d'intéressants résultats concernant la formation quantitative d'oxygène singulet dans l'acétonitrile sec par décomposition de H_2O_2 induite par les ions Fe(II) . Cependant, cette source chimique de $^1\text{O}_2$ présente un intérêt limité pour la synthèse organique puisque les substrats "fragiles" subissent une monooxygénation ou une déshydrogénation dans les mêmes conditions.

Plusieurs peroxométallates peuvent également conduire à la formation de $^1\text{O}_2$ par thermolyse. Le perchromate de potassium, par exemple, subit une décomposition en solution aqueuse en chromate et en oxygène (éq. 27).⁽⁵⁶⁾

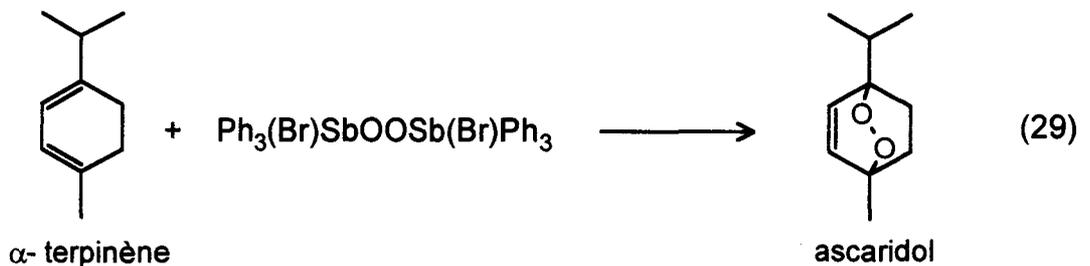


Le mécanisme de cette réaction est complexe puisque Cr(V) est oxydé en Cr(VI) , tandis que les oxygènes peroxydiques se dismutent en oxygène moléculaire et en oxyde.

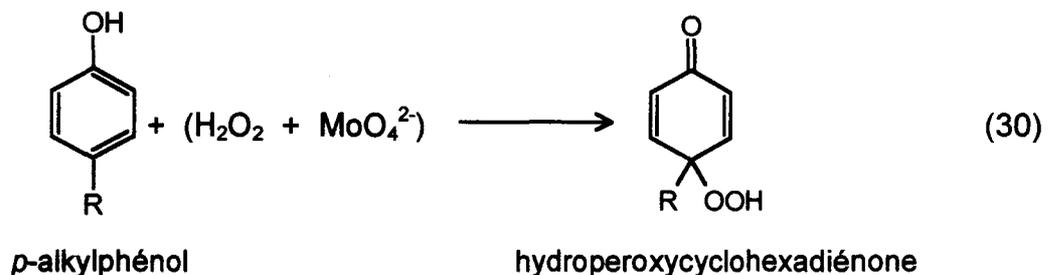
La production de $^1\text{O}_2$ au cours de cette réaction a été prouvée par détection directe de la désactivation radiative à 1270 nm (éq. 28), caractéristique de cette espèce excitée. Elle fut également confirmée par des expériences de piégeage qui permirent d'évaluer à 6 % le rendement en oxygène singulet.^(56,57)



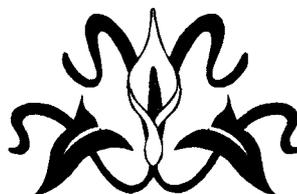
Le composé organo-métallique $\text{Ph}_3(\text{Br})\text{SbOOSb}(\text{Br})\text{Ph}_3$ est également une source probable d'oxygène singulet puisqu'il oxyde l' α -terpinène en ascaridol (éq. 29).^(58,59) Cependant, l'intervention de $^1\text{O}_2$ au cours de ce processus n'est pas absolument prouvée car les endoperoxydes des diènes non aromatiques peuvent être obtenus par d'autres voies.⁽⁶⁰⁻⁶²⁾



En 1973, Hayashi *et al.*⁽⁶³⁾ montrèrent qu'un mélange de peroxyde d'hydrogène et de molybdate de sodium pouvait oxyder efficacement les *p*-alkylphénols en hydroperoxycyclohexadiénones en solution aqueuse alcoolique (éq. 30) :



Selon ces auteurs, la formation d'un intermédiaire peroxydé rouge-brun, le tétraperoxomolybdate $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$, serait responsable de la production de $^1\text{O}_2$ au cours de cette réaction.



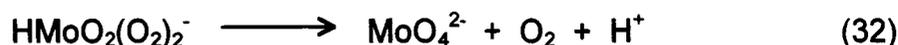
**A- DISMUTATION DE H₂O₂ CATALYSEE
PAR WO₄²⁻ ET MoO₄²⁻**

Au cours de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions molybdates et tungstates, il se forme différents intermédiaires peroxométallates selon le pH et les concentrations en catalyseur et en H₂O₂.^(64,65)

Le premier travail décrivant la décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions molybdates fut publié en 1927 par Spitalsky et Funck.⁽⁶⁶⁾ Le titre de leur publication : "Sur la catalyse homogène compliquée du peroxyde d'hydrogène par le molybdate de sodium" exprime bien la complexité du système et les difficultés rencontrées par les auteurs au moment de l'interprétation des phénomènes. Néanmoins, les principales caractéristiques de la réaction avaient pu être dégagées :

- cinétique de réaction fortement dépendante de l'acidité de la solution.
- effet complexe de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la vitesse de réaction présentant un maximum vers 0,2 M.
- cinétique du premier ordre par rapport au molybdate.
- récupération du molybdate inchangé après décomposition complète de H₂O₂.
- formation de trois peroxomolybdates: une espèce jaune inactive en milieu acide, deux espèces rouge-brun catalytiquement actives en solutions neutre et alcaline.

Les premiers travaux qui suivirent les investigations cinétiques de Spitalsky et Funck n'apportèrent que des contributions limitées à la compréhension du mécanisme. Cependant, en 1952, dans une revue consacrée à la décomposition catalysée de H₂O₂ en solution aqueuse, Baxendale⁽¹⁷⁾ recensa les différentes études concernant le système H₂O₂/MoO₄²⁻ et proposa un mécanisme basé sur l'intervention d'un intermédiaire diperoxydé HMoO₂(O₂)₂⁻ comme précurseur de l'oxygène formé (éq. 31 et 32) :



Selon Jahr,⁽⁶⁷⁾ en présence d'un léger excès de peroxyde d'hydrogène, il se formerait exclusivement la forme monoacide diperoxomolybdique $\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$ alors qu'en présence d'un large excès de H_2O_2 , on obtiendrait plutôt l'espèce tétraperoxydée $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ (éq. 33) :

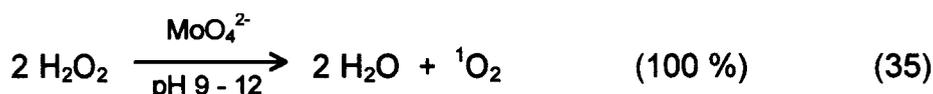


L'espèce inactive jaune observée par Spitalsky et Funck correspondrait à la forme diperoxydée non dissociée $\text{H}_2\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2$.⁽¹⁷⁾

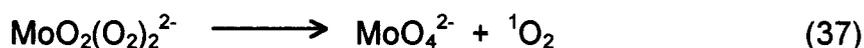
De nombreux efforts furent consacrés à la détermination des structures des composés peroxomolybdiques en solution et à l'état solide. Ainsi, Kobosev et Sokolow⁽⁶⁸⁾ isolèrent un complexe rouge-brun obtenu par action de H_2O_2 concentré sur des solutions neutres ou alcalines de MoO_4^{2-} . Ils étudièrent la cinétique de décomposition de ce composé, identifié comme étant le tétraperoxomolybdate $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$. Par ailleurs, il fut montré que l'addition d'un équivalent stoechiométrique d'acide à ces solutions conduit à la formation d'un autre complexe, le dimère tétraperoxodimolybdate $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ (éq. 34) :⁽⁶⁹⁾



En 1988, Aubry et Cazin⁽⁷⁰⁾ réexaminèrent la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions molybdates avec un regard particulier sur la multiplicité de l'oxygène libéré au cours de la réaction. Il confirmèrent le rôle catalytique de MoO_4^{2-} et montrèrent que la décomposition de H_2O_2 ne s'effectue qu'en milieu basique. Ils mirent en évidence la formation d'oxygène excité à l'état singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$) et quantifièrent ce résultat en piégeant chimiquement cette espèce à l'aide d'un dérivé tétracénique hydrosoluble, le rubrène-2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium (RTC) (**1**) connu pour réagir rapidement et spécifiquement avec $^1\text{O}_2$. Ils mesurèrent un rendement en oxygène singulet toujours égal à 50 % quels que soient le pH et la concentration en H_2O_2 . Ils en déduisirent que deux moles de peroxyde d'hydrogène se décomposent en une mole d'oxygène singulet selon la réaction (35) :



L'ordre un par rapport au molybdate fut confirmé mais une loi de vitesse beaucoup plus complexe fut observée pour le peroxyde d'hydrogène. La réaction s'avéra être, en effet, du deuxième ordre pour les faibles concentrations en H_2O_2 et d'ordre zéro pour des concentrations comprises entre 0,1 et 0,2 M. Ces résultats furent expliqués en terme de formation d'une espèce diperoxydée mononucléaire instable $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ (éq. 36), qui se décomposerait en oxygène singulet et molybdate (éq. 37) :



Ces auteurs mirent en évidence une forte dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis du pH avec apparition d'un maximum marqué vers pH 10,5. Ce comportement s'expliquerait par la disparition du complexe $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$, soit par protonation en solution neutre donnant le composé stable $\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$ (éq. 38), soit par hydrolyse en milieu très alcalin (éq. 39) :



En 1992, Böhme et Brauer⁽⁷¹⁾ confirmèrent la formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ en détectant la luminescence infra-rouge à 1270 nm, caractéristique de cette espèce excitée. La même année, Foote et Niu⁽⁷²⁾ montrèrent, en utilisant la même technique, que la décomposition thermique de solutions aqueuses de tétraperoxomolybdate conduit, avec de bons rendements, à la formation d'oxygène singulet.

Cependant, malgré les nombreux travaux concernant le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, la nature du (ou des) précurseurs d'oxygène singulet reste toujours fortement controversée. En effet, la spectroscopie UV/visible, généralement utilisée, ne permet pas de distinguer les espèces coexistantes en solution qui possèdent des bandes d'absorption très proches. Nous avons donc préféré avoir recours à une technique plus discriminante, la RMN ^{95}Mo , pour clarifier le mécanisme de formation de l'oxygène singulet.

Les peroxotungstates, bien que plus stables, sont très similaires aux peroxomolybdates dans leur comportement vis-à-vis de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et formeraient

des intermédiaires peroxydés analogues. Selon Jahr et Lothar,⁽⁷³⁾ les deux espèces intervenant dans le processus catalytique correspondraient d'une part à $\text{HWO}_2(\text{O}_2)_2^-$, incolore et formé en présence de peroxyde d'hydrogène dilué, et d'autre part à $\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}$, jaune et obtenu pour des concentrations plus élevées en H_2O_2 .^(17,73-75) De même, en milieu acide, la formation d'une espèce dimérisée stable $\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ a été proposée et mise en évidence.^(64,69,75) Cependant, hormis quelques travaux préliminaires,^(72,30) aucune étude approfondie concernant la formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ n'a été entreprise jusqu'à présent.

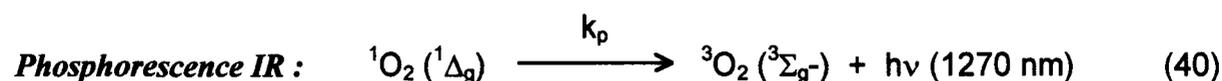
1- FORMATION D'OXYGENE SINGULET PAR LE SYSTEME $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.

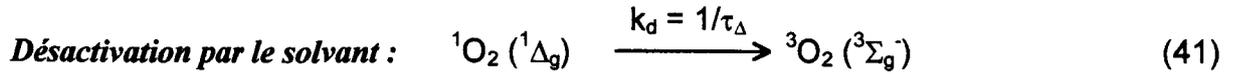
Les principales caractéristiques stoechiométriques et quelques éléments cinétiques concernant la réaction de formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ ont déjà fait l'objet de travaux publiés.⁽⁷⁰⁻⁷²⁾ En revanche, la capacité du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ à engendrer $^1\text{O}_2$ en milieu alcalin est beaucoup moins connue. Détectée par Aubry⁽³⁰⁾ en 1985 lors du criblage de la classification périodique, elle fut confirmée en 1992 par Niu et Foote⁽⁷²⁾ qui étudièrent la décomposition thermique à 40 °C de solutions aqueuses alcalines de tétraperoxytungstate de sodium $\text{Na}_2\text{W}(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En détectant la chimiluminescence IR de l'oxygène singulet, ils évaluèrent à 160 % le rendement en $^1\text{O}_2$ calculé sur la base de la concentration initiale du complexe. Les auteurs précisèrent toutefois qu'en raison d'une probable décomposition "spontanée" du peroxyde d'hydrogène, la valeur du rendement en oxygène singulet pouvait être sous-estimée.

a- Détermination du rendement en $^1\text{O}_2$ engendré par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.

α - Détection de la phosphorescence IR de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm.

Il existe principalement deux types de méthodes permettant de mettre en évidence et de quantifier la formation d'oxygène singulet au cours d'un processus donné. La première consiste en la détection directe de la phosphorescence infra-rouge à 1270 nm accompagnant la désactivation radiative d'une molécule d'oxygène singulet (éq. 40) :





Cette méthode spectroscopique constitue une preuve très convaincante de l'implication de ${}^1\text{O}_2$ car l'émission IR se situe dans une zone spectrale pratiquement vierge de toute émission parasite. C'est une technique rapide, spécifique de l'oxygène singulet et qui ne nécessite pas l'intervention de composés supplémentaires susceptibles de perturber le système étudié.

Dans les conditions stationnaires, l'intensité I_p de l'émission de phosphorescence est donnée par la relation suivante :⁽⁷¹⁾

$$I_p = c \times k_p \times [{}^1\text{O}_2]_s \quad (42)$$

où c est une constante caractéristique du spectromètre, k_p est la constante de vitesse de phosphorescence de ${}^1\text{O}_2$ et $[{}^1\text{O}_2]_s$ représente la concentration stationnaire en oxygène singulet.

Si seuls les processus (40) et (41) sont responsables de la désactivation de ${}^1\text{O}_2$, $[{}^1\text{O}_2]_s$ est définie par :

$$[{}^1\text{O}_2]_s = v ({}^1\text{O}_2) \times \tau_\Delta = \frac{v ({}^1\text{O}_2)}{k_d} \quad (43)$$

où $v ({}^1\text{O}_2)$ représente la vitesse de formation de l'oxygène singulet et $\tau_\Delta = 1/k_d$ la durée de vie de ${}^1\text{O}_2$ dans le milieu considéré. Cette relation montre que les principales limites de cette technique résident dans la nature du solvant dont dépend τ_Δ ⁽⁷⁶⁾ et dans la très faible valeur de k_p ($\approx 0,18 \text{ s}^{-1}$).⁽⁷⁷⁾ Ainsi, on peut calculer que, dans l'eau ordinaire (H_2O), il faut qu'environ 10^6 molécules d'oxygène singulet se désactivent pour qu'un photon infra-rouge soit émis. A partir des mesures de l'émission de phosphorescence de ${}^1\text{O}_2$ engendré par des photosensibilisateurs électroniquement excités tels que le bleu de méthylène, Böhme et Brauer⁽⁷¹⁾ ont montré que la valeur limite de $[{}^1\text{O}_2]_s$ détectable par un spectromètre possédant une très bonne sensibilité est de 10^{-12} M ce qui correspond à une vitesse de formation $v ({}^1\text{O}_2)$ minimale de $2,4 \times 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ dans H_2O ($\tau_\Delta = 4.4 \text{ }\mu\text{s}$) et de $1,5 \times 10^{-8} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ dans D_2O ($\tau_\Delta = 67 \text{ }\mu\text{s}$).⁽⁷⁸⁾ Cette technique a récemment été utilisée par ces mêmes auteurs pour apporter une preuve supplémentaire de la formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ pour lequel Aubry et Cazin⁽⁷⁰⁾ avaient montré que la vitesse de formation de ${}^1\text{O}_2$ est supérieure à $5 \times 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

La détection de l'émission infra-rouge de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm nécessite un appareillage relativement sophistiqué constitué d'une photodiode au germanium refroidie à l'azote liquide. Nous avons réalisé nos mesures dans le Laboratoire de Chimie Physiologie du Professeur Helmut Sies de l'Université Heinrich-Heine à Düsseldorf. Afin de déterminer le rendement de formation de $^1\text{O}_2$ par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$, nous avons mesuré l'évolution au cours du temps de l'intensité I_p de la phosphorescence de $^1\text{O}_2$ émise par une solution aqueuse (H_2O) contenant WO_4^{2-} 0,1 M et H_2O_2 0,6 M à 25 °C et nous l'avons comparée à celle obtenue pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ dans les mêmes conditions (fig. 7).

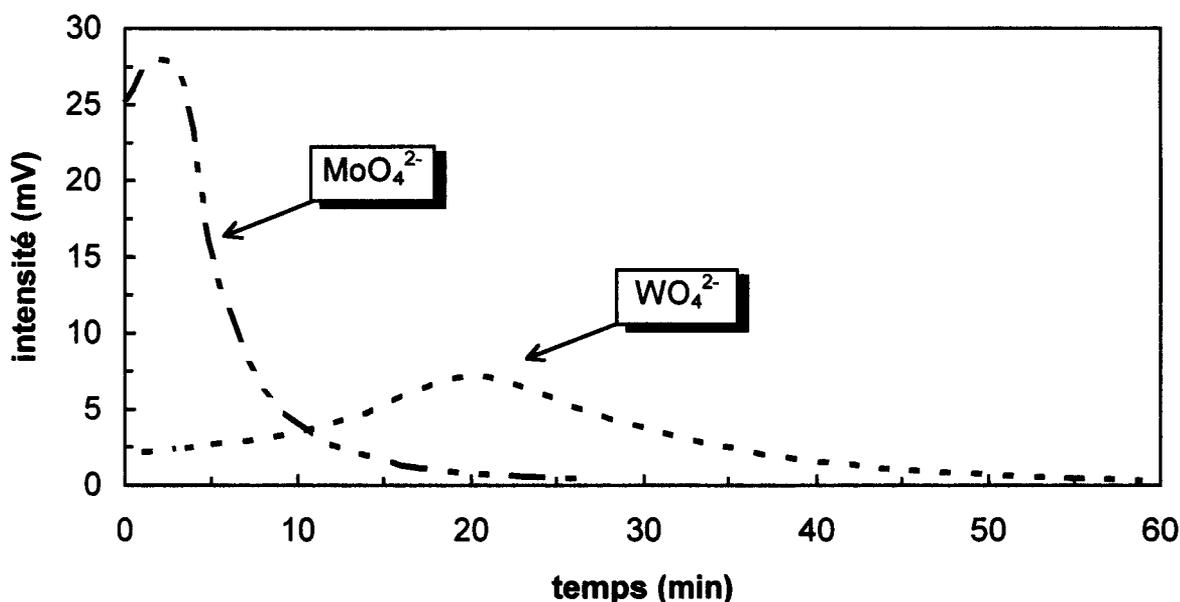


Figure 7. Evolution au cours du temps de la phosphorescence de l'oxygène singulet à 1270 nm émise par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ ($[\text{WO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,6 \text{ M}$, $T = 25 \text{ °C}$).

On remarque que les courbes obtenues pour les deux systèmes sont très différentes. La valeur maximale de l'intensité I_p obtenue pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ est environ 3,7 fois plus faible que celle obtenue pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$. I_p étant proportionnelle à $v(^1\text{O}_2)$ (relations 42 et 43), nous en concluons que la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ dans le cas des ions tungstates est environ 3,7 fois plus faible que celle obtenue pour les ions molybdates. De plus, les maxima d'intensité apparaissent après un temps de latence, ce qui suggère que les peroxométallates initialement formés dans les conditions utilisées ne sont pas les précurseurs, tout au moins principaux, de l'oxygène singulet formé.

La quantité cumulée d'oxygène singulet formé est définie, de façon générale, par la relation suivante :

$$[{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} = \int_0^{\infty} \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} dt = \int_0^{\infty} v ({}^1\text{O}_2) dt \quad (44)$$

En utilisant les relations (42) et (43), cette égalité peut également s'écrire :

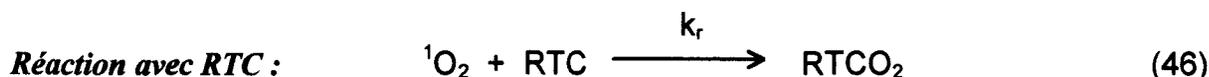
$$[{}^1\text{O}_2]_{\text{cumulé}} = k_d \int_0^{\infty} [{}^1\text{O}_2]_s dt = \frac{k_d}{c \times k_p} \int_0^{\infty} I_p dt \quad (45)$$

Ainsi, l'aire délimitée par chacune des deux courbes de la figure 7 est proportionnelle au rendement en ${}^1\text{O}_2$. Par conséquent, sachant que pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, la formation d'oxygène singulet est quantitative,⁽⁷⁰⁾ on en déduit, par comparaison, le rendement en ${}^1\text{O}_2$ pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$. Les valeurs de ces aires ont été évaluées en découpant et en pesant les surfaces sous-tendues par chacune des courbes. Nous avons ainsi obtenu un rendement de 97 % qui montre que, aux erreurs expérimentales près, la formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ est également quantitative.

β - Piégeage chimique de ${}^1\text{O}_2$ engendré par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.

La deuxième méthode permettant de quantifier la formation d'oxygène singulet au cours d'un processus se déroulant en phase aqueuse consiste à piéger chimiquement ${}^1\text{O}_2$ à l'aide de composés organiques hydrosolubles. Ces capteurs sont en général des dérivés aromatiques polycycliques condensés qui donnent avec ${}^1\text{O}_2$ des endoperoxydes dont la formation constitue une preuve irréfutable de l'implication de l'espèce excitée. L'un des plus efficaces est le rubrène 2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium (RTC) (**1**) qui réagit très rapidement avec ${}^1\text{O}_2$ selon un processus purement chimique et qui présente l'avantage d'être détectable à la fois par CLHP et par spectroscopie UV/visible ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$).

D'un point de vue cinétique, l'oxygène singulet formé dans une solution aqueuse de RTC peut disparaître selon deux processus (éq. 41 et 46) :



Le premier processus (éq. 41) est la désactivation de ${}^1\text{O}_2$ par les molécules de solvant. Dans ce cas, l'énergie d'excitation électronique de ${}^1\text{O}_2$ est transférée aux niveaux vibrationnels-rotationnels de l'eau. La constante de vitesse k_d de cette réaction est égale à $2,27 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ dans H_2O ,⁽⁷⁸⁾ ce qui correspond à une durée de vie τ_Δ de l'oxygène singulet de 4,4 μs . Le deuxième processus (éq. 46) correspond à une oxydation irréversible de RTC (1) en RTCO_2 (2).

A partir de ce schéma cinétique et en se plaçant dans le cadre de l'hypothèse des états quasi-stationnaires ($d[{}^1\text{O}_2]/dt = 0$), la quantité cumulée d'oxygène singulet formé entre les instants 0 et t peut s'exprimer selon la relation (47) :

$$[{}^1\text{O}_2]_t = [\text{RTC}]_0 - [\text{RTC}]_t + \beta \ln \frac{[\text{RTC}]_0}{[\text{RTC}]_t} \quad (47)$$

où $\beta = \frac{k_d}{k_r} = 1,5 \times 10^3 \text{ M}$ pour RTC dans H_2O et 10^{-4} M dans D_2O . Il s'agit du coefficient de réactivité de Foote qui représente la concentration en RTC pour laquelle la moitié de ${}^1\text{O}_2$ est désactivée par l'eau tandis que l'autre moitié réagit avec RTC.

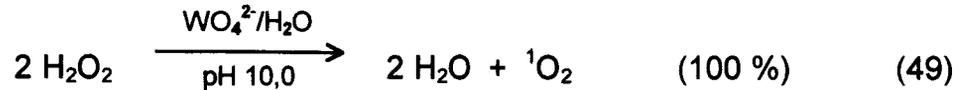
Le rendement Y en oxygène singulet engendré par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ est défini par :

$$Y = \frac{[{}^1\text{O}_2]_t}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]_t} \quad (48)$$

Nous avons déterminé Y en dosant, par piégeage chimique avec RTC (1), l'oxygène singulet formé par une solution aqueuse (D_2O) contenant initialement WO_4^{2-} $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ et H_2O_2 $5 \times 10^{-2} \text{ M}$. La formation de l'endoperoxyde (2) et la disparition du capteur (1) étaient suivies par CLHP et la concentration en H_2O_2 était déterminée par dosage au permanganate de potassium. La concentration initiale en RTC a été choisie de façon à ce que la plus grande partie de l'oxygène singulet réagisse avec lui au lieu d'être désactivé par l'eau ($[\text{RTC}]_0 = 10^{-2} \text{ M} \gg \beta$). La concentration cumulée de ${}^1\text{O}_2$ formé est calculée à partir de la relation (47). En procédant ainsi, on minimise l'erreur de la mesure car la contribution du terme correctif

$\{\beta \ln [RTC]_o/[RTC]_t\}$, connu avec une précision médiocre ($\pm 10 \%$), est très faible comparée à celle du terme $\{[RTC]_o - [RTC]_t\}$ mesuré à 1 % près.

On obtient ainsi un rendement en oxygène singulet égal à $0,45 \pm 0,05$ qui confirme le résultat obtenu par détection de la phosphorescence IR de 1O_2 et qui montre que 100 % de l'oxygène formé au cours de la dismutation de H_2O_2 catalysée par WO_4^{2-} se trouve dans un état singulet (éq. 49) :



b- Influence du pH sur la vitesse de formation de 1O_2 .

La vitesse de formation $v(^1O_2)$ de l'oxygène singulet a été mesurée pour des solutions contenant initialement 10^{-4} M de RTC, 10^{-3} M de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ et 0,1 M de H_2O_2 à différents pH. La disparition du capteur était suivie par spectroscopie UV/visible à 540 nm de façon à permettre l'estimation de $v(^1O_2)$ à partir de la relation (50) qui résulte de la dérivation par rapport au temps de l'égalité (42).

$$v(^1O_2) \approx \frac{\Delta[^1O_2]_{\text{cumulé}}}{\Delta t} \approx - \frac{\Delta[RTC]}{\Delta t} \left(1 + \frac{\beta}{[RTC]_{\text{moyen}}} \right) \quad (50)$$

Nous avons représenté sur la figure 8 l'évolution de la vitesse de formation de l'oxygène singulet en fonction du pH pour le système H_2O_2/WO_4^{2-} et nous y avons reporté, pour faciliter la comparaison, celle obtenue précédemment⁽⁷⁰⁾ pour le système H_2O_2/MoO_4^{2-} dans les mêmes conditions.

Comme le montre cette figure, la vitesse de formation de 1O_2 est environ 3,5 fois plus lente pour le système H_2O_2/WO_4^{2-} , ce qui confirme le résultat obtenu lors des mesures de phosphorescence IR. En revanche, comme pour le système H_2O_2/MoO_4^{2-} , $v(^1O_2)$ dépend du pH avec une courbe asymétrique en forme de cloche présentant un maximum à pH 10,5. Ce comportement pourrait s'expliquer par la formation d'un intermédiaire actif qui se protonerait en milieu neutre et s'hydrolyserait en milieu très alcalin.

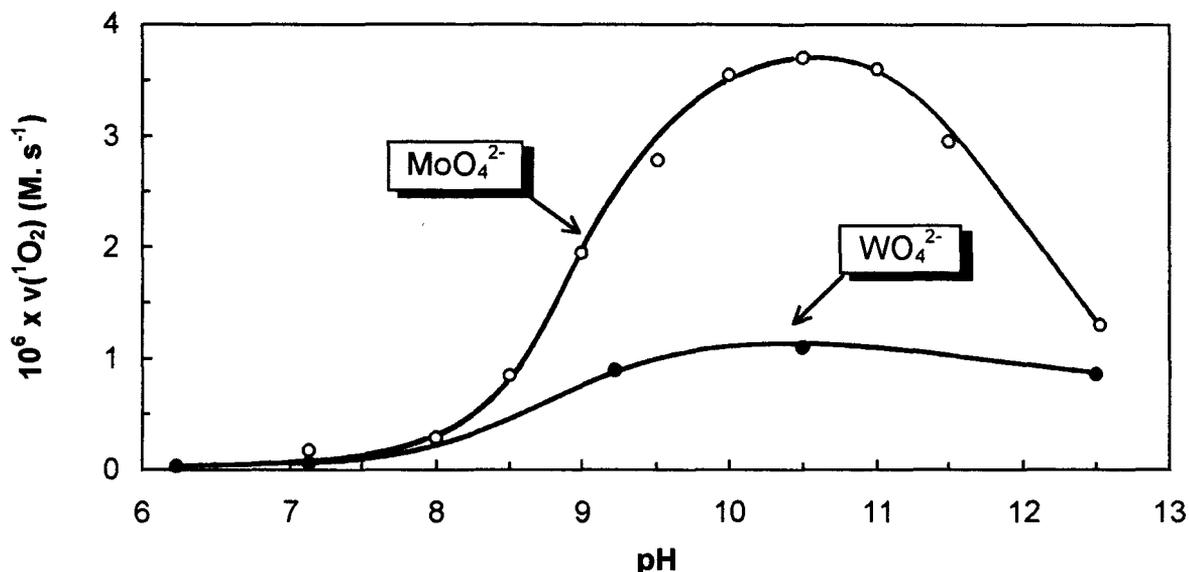


Figure 8. Vitesses de formation de 1O_2 en fonction du pH pour les systèmes H_2O_2/WO_4^{2-} (●) et H_2O_2/MoO_4^{2-} (o). $[MO_4^{2-}]$ (M = Mo et W) = 10^{-3} M, $[H_2O_2]$ = 10^{-1} M, $T = 25$ °C.

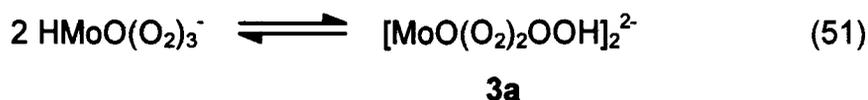
2- DETECTION ET IDENTIFICATION DES PEROXOMETALLATES.

De nombreuses hypothèses ont été avancées sur la nature des peroxométallates formés lorsque H_2O_2 est mis en présence de MO_4^{2-} (M = Mo ou W) à différents pH. Elle incluent des complexes mono, di ou polynucléaires du molybdène(VI) et du tungstène(VI) pour lesquels l'atome métallique est entouré par un, deux, trois ou quatre ligands peroxy et susceptibles de fixer un ou deux protons par acidification du milieu.^(64,65) Certains complexes ont été isolés sous forme de monocristaux et ont donné lieu à des études structurales approfondies par diffraction des rayons X mais la plupart des peroxométallates ont été caractérisés de manière moins précise par d'autres techniques telles que les spectroscopies UV/visible, infra-rouge et Raman. Nous discuterons simultanément des complexes peroxomolybdiques et peroxotungstiques en raison de leurs nombreuses analogies.

Les espèces les plus peroxydées sont les tétraperoxométallates $M(O_2)_4^{2-}$ **4**. Ils sont obtenus par action du peroxyde d'hydrogène à concentration élevée sur une solution neutre ou alcaline de MO_4^{2-} . Plusieurs sels de cations mono- et divalents de ces tétraperoxométallates ont été décrits dans la littérature,^(64,68,75,79-88) tous sont instables et explosifs. Le tétraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$ est rouge et son analogue, le tétraperoxotungstate $W(O_2)_4^{2-}$, est jaune. Les structures de $[Zn(NH_3)_4]_2[Mo(O_2)_4]^{(89)}$ et de $K_2[W(O_2)_4]^{(90)}$ ont été établies par

diffraction des rayons X. Elles sont décrites comme des dodécaèdres déformés (D_{2d}), sur la base d'un arrangement tétraédrique des quatre ligands $\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ (fig. 9). De nombreuses études infra-rouge et Raman, réalisées aussi bien en solution que sur des sels isolés, ont également été publiées.^(79,81,91) Par ailleurs, un signal RMN ^{95}Mo à - 426.5 ppm ($\delta = 0$ pour MoO_4^{2-}) a été obtenu et attribué au tétraperoxomolybdate.⁽⁷⁹⁾

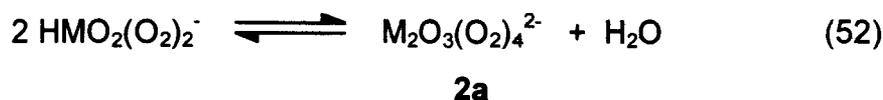
L'existence d'espèces triperoxydées $\text{MO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ en solution a souvent été suggérée mais aucun composé mononucléaire bien défini n'a été analysé par diffraction des rayons X.^(64,65) La préparation de sels de triperoxoanions, notamment $\text{Cs}_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^(80,92) et $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}_2)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$,⁽⁸⁶⁾ a été décrite mais aucune preuve convaincante sur la structure exacte de ces composés n'a pu être apportée. Ainsi, les complexes $[\text{Hpy}]_2[\text{MO}(\text{O}_2)_3]$, préparés par Beiles,⁽⁹³⁾ se sont révélés être, après analyse aux rayons X, les sels des tétraperoxodimétallates $[\text{Hpy}]_2[\text{M}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$.⁽⁶⁹⁾ De la même façon, Le Carpentier *et al.*^(94,95) ont établi la structure d'un sel de pyridinium dinucléaire $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^{2-}$ **3a** qui correspond à un dimère du triperoxomolybdate monoprotone $\text{HMoO}(\text{O}_2)_3^-$ (éq. 51) :



Sa structure consiste en une paire de bipyramides à bases pentagonales partageant un côté. Chaque ligand peroxy occupe une position axiale dans une bipyramide et une position équatoriale dans l'autre (fig. 9).

Csanyi⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾ a étudié les équilibres s'établissant en solutions acide, neutre et alcaline diluées pour les complexes peroxomolybdiques et les constantes de stabilité et d'acidité ont été déterminées. Des bandes Raman ont également été attribuées à $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$, de même qu'un signal RMN ^{95}Mo à - 492,3 ppm ($\delta = 0$ pour MoO_4^{2-}) observé en solution dans une zone de pH comprise entre 5,0 et 7,2.⁽⁷⁹⁾

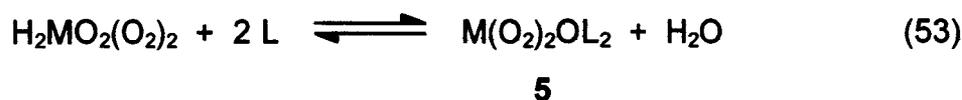
Les complexes les plus étudiés sont les diperoxométallates. Cependant, les formes dianioniques des diperoxomolybdate $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ et diperoxotungstate $\text{WO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ n'ont jamais été isolées à l'état monocristallin en milieu basique.^(64,65,83,84,88,93) En revanche, des sels d'anions dinucléaires $\text{M}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ **2a** ont été préparés en milieux légèrement acides. Ils résultent de la dimérisation des espèces diperoxydées monoprotonees $\text{HMO}_2(\text{O}_2)_2^-$ (éq. 52) :



Ces sels alcalins sont connus depuis plus de 60 ans et très tôt, des études cryoscopiques et potentiométriques ont confirmé leur nature dinucléaire en solution.^(101,102) Ils ont été caractérisés par spectroscopies IR et Raman⁽⁹⁹⁾ mais aussi plus récemment, par RMN ⁹⁵Mo ($\delta = -266$ ppm) et RMN ¹⁸³W ($\delta = -699$ ppm).⁽⁷⁹⁾ La structure précise des anions dinucléaires de formule brute $\text{M}_2\text{O}_{11}^{2-}$ a pu être établie grâce à de nombreuses investigations cristallographiques réalisées sur différents sels tels que $(\text{Hpy})_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^(95,100-102) Elle est décrite comme deux bipyramides pentagonales reliées par un sommet et comportant chacune des ligands oxo et aqua en positions axiales (fig. 9).

Pour les milieux plus acides, Stomberg a montré que les diperoxomolybdates se condensent plus encore en donnant des sels comportant 3, 4, 5, 7, 8 et 10 atomes de molybdène. Des études structurales systématiques de ces isopolyperoxoanions ont été réalisées.^(65,103-107) Les dérivés polytungstates ont été moins étudiés.^(108,109)

En milieux fortement acides et en présence de ligands organiques L, Mimoun *et al.*⁽¹¹⁰⁾ ont isolé une série de complexes diperoxydés de formule générale $\text{M}(\text{O}_2)_2\text{OL}_2$ **5**. Les complexes de Mimoun sont solubles dans les solvants organiques et sont utilisés pour époxyder sélectivement les oléfines.⁽¹¹¹⁾ Ils sont aisément obtenus par action du peroxyde d'hydrogène sur une solution de MO_3 contenant la ou les bases organiques L. De nombreux complexes de ce type ont été décrits dans la littérature avec des combinaisons variées de ligands L tels que des amides,⁽¹¹⁷⁾ des urées,⁽¹¹⁷⁾ des phosphoramides,^(117,119-122) des aminoacides,⁽¹²³⁾ des pyridines.^(117,122,124) Les complexes du molybdène sont jaunes alors que les complexes du tungstène sont incolores. Ils peuvent être considérés comme des analogues à la forme diprotonée diperoxydée $\text{H}_2\text{MO}_2(\text{O}_2)_2$ (éq. 53) :



La structure cristalline de $\text{M}(\text{O}_2)_2\text{OL}_2$ **5** est similaire à celle de $\text{M}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ **2a**. Chaque atome métallique M est entouré par sept atomes d'oxygène formant une bipyramide à base

pentagonale. Le plan équatorial contient deux groupes peroxy et l'hétéroatome du ligand L. Les positions axiales sont occupées par un atome d'oxygène doublement lié et par une autre molécule de ligand (fig. 9).

Les monoperoxomolybdate $\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}$ et monoperoxotungstate $\text{WO}_3(\text{O}_2)^{2-}$ n'ont jamais été mis en évidence directement. Leur présence a été suggérée en quantités minoritaires pour expliquer l'évolution des spectres UV/visible, notamment dans le cas du molybdène.⁽⁹⁶⁾ En revanche, de nombreux complexes oxomonoperoxo du molybdène et du tungstène de formule générale $\text{MO}(\text{O}_2)\text{L}_4$ **1** ont été décrits dans la littérature.⁽¹¹⁴⁻¹¹⁷⁾ Ils ont une géométrie du type bipyramide pentagonale analogue à celle des complexes diperoxydés, mais avec deux ligands équatoriaux à la place d'un groupe peroxy (fig. 9). Ces complexes sont utilisés pour époxyder les oléfines. Récemment, des complexes du type $\text{MO}(\text{O}_2)\text{L}^{(4)}$, où $\text{L}^{(4)}$ est une base de Schiff quadridentate, ont été préparés.^(118,119) Par ailleurs, un solide jaune microcristallin formé par dissolution du molybdène métallique dans le peroxyde d'hydrogène 30 % froid a été caractérisé par IR, analyse thermique, diffraction des rayons X et identifié comme étant $\text{MoO}_2(\text{O}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$.⁽¹²⁰⁾

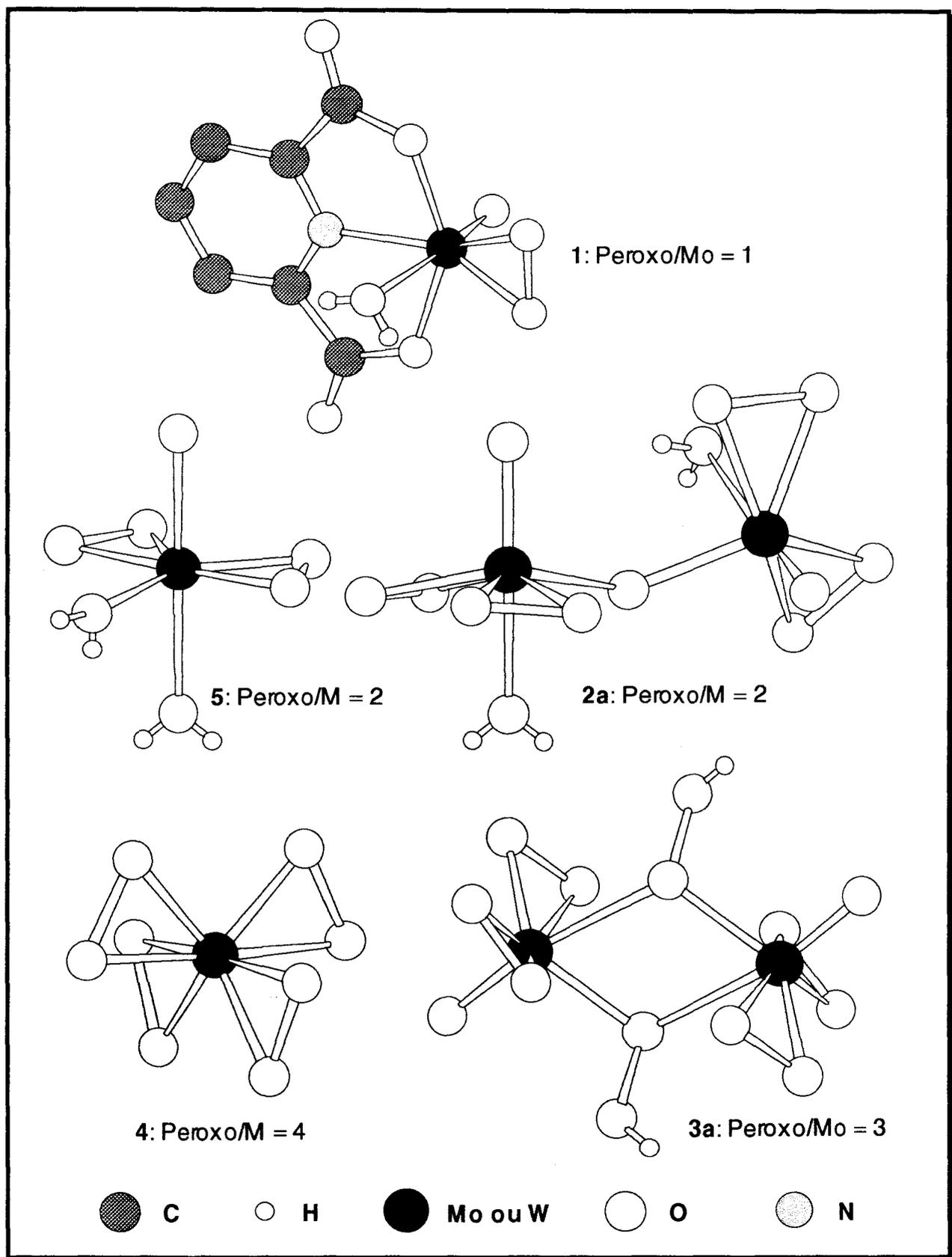


Figure 9. Structures des peroxométallates établies par diffraction des rayons X ($M = Mo$ ou W). **1** : $[MoO(O_2)(H_2O)dipic]$, **5** : $MO(O_2)_2L_2$, **2a** : $[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$, **3a** : $[MoO(O_2)_2(OOH)]_2^{2-}$, **4** : $M(O_2)_4^{2-}$.⁽⁶⁵⁾

a- Etude des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ par spectroscopie UV/visible.

α - Cas du système peroxyde d'hydrogène/ions molybdates.

Les solutions aqueuses de molybdate de sodium, initialement incolores, deviennent successivement jaune, orange puis rouge-brun lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente. La spectroscopie UV/visible semble donc être une technique bien adaptée pour l'étude d'un tel système.

* Milieux dilués ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$).

Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres de solutions aqueuses de molybdate de sodium 10^{-3} M auxquelles étaient ajoutées des quantités croissantes de peroxyde d'hydrogène. Pour chaque solution analysée, nous avons soustrait le spectre du peroxyde d'hydrogène à la même concentration et au même pH afin d'obtenir le spectre du (ou des) peroxomolybdate(s) seul(s). Nous avons répertorié dans le tableau 1 les conditions mettant le plus clairement en évidence les différentes espèces et l'attribution supposée des intermédiaires ainsi détectés et nous avons tracé sur les figures 10 et 11 les spectres correspondants.

Numéros des spectres	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	pH	Couleurs*	Caractéristiques spectrales	Attributions
1	0,01	10,4	jaune clair	maximum à 300 nm	$\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$
2	0,1	10,45	orange	queue de bande jusqu'à 700 nm	$\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$
3	0,1	7,2	jaune	maximum à 310 nm	$\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$
4	0,1	1	jaune vif	maximum à 330 nm	$\text{H}_2\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2$
5	8,55	10,4	rouge-brun	maximum à 450 nm	$\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$

Tableau 1. Intermédiaires peroxomolybdiques détectés par spectroscopie UV/visible en fonction du pH et de la concentration en H_2O_2 ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

* : couleurs obtenues pour les milieux concentrés.

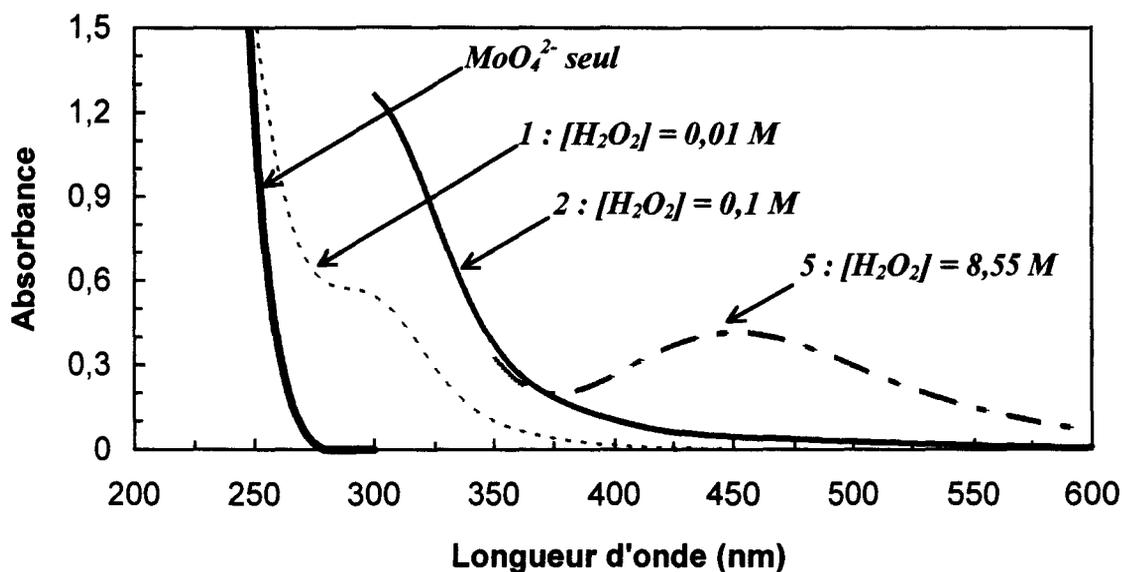


Figure 10. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène à pH $10,4 \pm 0,1$ ($[MoO_4^{2-}] = 10^{-3} M$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). La référence était le peroxyde d'hydrogène au même pH et à la même concentration.

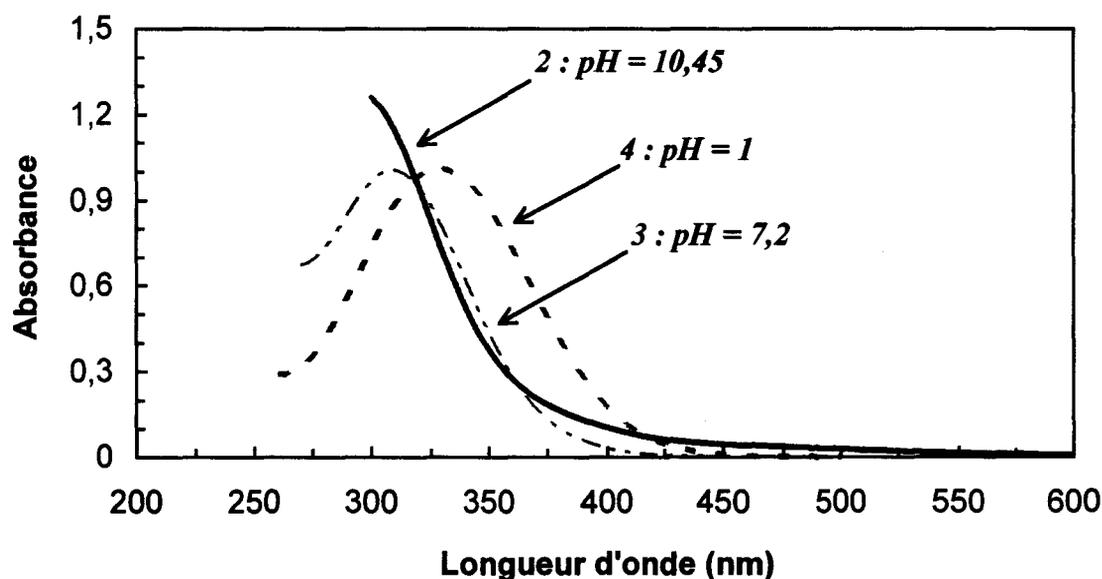


Figure 11. Influence du pH ($[MoO_4^{2-}] = 10^{-3} M$, $[H_2O_2] = 0,1 M$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). La référence était le peroxyde d'hydrogène au même pH et à la même concentration.

Dès l'ajout de peroxyde d'hydrogène, on constate une modification du spectre du molybdate. En milieu basique (pH fixé à $10,4 \pm 0,1$), trois espèces sont mises en évidence en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène (fig. 10). A concentration élevée en H_2O_2 , on détecte le tétraperoxomolybdate caractérisé par son absorption à 450 nm ($\epsilon = 440 \pm 34 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 450 nm⁽⁹⁶⁾). Lorsque la concentration en H_2O_2 diminue, l'évolution des

spectres suggère la formation de deux espèces : l'une caractérisée par une queue de bande s'étendant jusqu'à environ 700 nm et l'autre caractérisée par un maximum d'absorption à 300 nm. Obtenues respectivement pour $[H_2O_2] = 0,1 \text{ M}$ et $0,01 \text{ M}$, ces espèces sont supposées être les triperoxomolybdate $MoO(O_2)_3^{2-}$ et diperoxomolybdate $MoO_2(O_2)_2^{2-}$.

Par ailleurs, lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est fixée à $0,1 \text{ M}$ et que le pH varie, on constate l'apparition de deux autres espèces: l'une obtenue à pH 7,2 et présentant un maximum d'absorption à 310 nm, l'autre obtenue en milieu très acide (pH = 1) et présentant un maximum à 330 nm. Sur la base des résultats obtenus par spectroscopie RMN ^{95}Mo (paragraphe b.β), nous attribuons ces espèces respectivement aux formes monoprotonée $HMoO_2(O_2)_2^-$ et diprotonée $H_2Mo_2(O_2)_2$ du diperoxomolybdate $MoO_2(O_2)_2^{2-}$.⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾

*** Milieux concentrés ($[MoO_4^{2-}] = 1 \text{ M}$).**

La spectroscopie UV/visible ne permet pas cependant de distinguer clairement plusieurs espèces coexistantes en solution lorsqu'elles présentent des bandes d'absorption très proches. Les informations qu'elle fournit doivent être confirmées par d'autres techniques. Dans cette optique, nous avons entrepris l'étude du système H_2O_2/MoO_4^{2-} par spectroscopie RMN ^{95}Mo . Toutefois, pour permettre une corrélation des résultats obtenus par ces deux techniques, nous avons été amenés à enregistrer nos spectres UV/visibles à 0 °C pour des solutions très concentrées en molybdate de sodium (1 M), conditions utilisées en RMN ^{95}Mo .

Les spectres d'absorption de solutions contenant $MoO_4^{2-} 1 \text{ M}$ et des quantités croissantes de H_2O_2 à pH naturel et à 0 °C ont été enregistrés sans dilution pour des longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm. Pour ces concentrations élevées, il se produit une saturation des spectres dans le domaine spectral inférieur à 700 nm. C'est pourquoi, l'évolution de l'absorbance était mesurée dans le pied du pic à 715 nm. Le spectromètre dont nous disposons est équipé d'un photodétecteur à barrette de diodes qui nous permet d'avoir des mesures fiables à des longueurs d'onde ne correspondant pas à des maxima d'absorption. Nous avons représenté sur la figure 12 l'évolution de l'absorbance à 715 nm en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

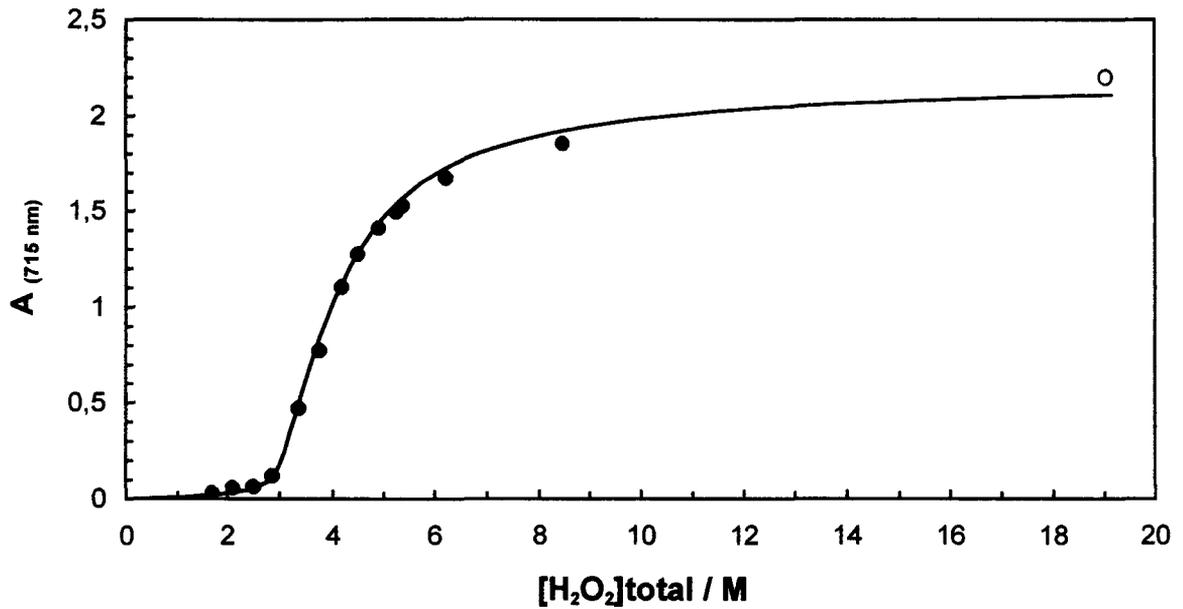


Figure 12. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'absorbance à 715 nm d'une solution molaire de molybdate de sodium ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH naturel). Les points correspondent aux valeurs expérimentales, la courbe est calculée à partir de l'équation (59). Le point \circ a été obtenu par dissolution du tétraperoxomolybdate de sodium 1 M dans H_2O_2 15 M.

A cette longueur d'onde, nous détectons essentiellement le tétraperoxomolybdate $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ dont le coefficient d'extinction molaire à 715 nm ($\epsilon_{\text{tétra}} = 2,2 \pm 0,1\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) a pu être mesuré à partir d'une solution molaire de $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans H_2O_2 15 M, préalablement préparé à l'état cristallisé selon la méthode décrite par Kobosev et Sokolow.⁽⁶⁸⁾

Nous remarquons que l'absorbance à 715 nm, nulle lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est inférieure à 2, est faible mais non négligeable entre 2 et 3 M. Puis elle augmente notablement à partir de 3,5 M jusqu'à atteindre un palier au-delà de 8 M. Ce comportement suggère l'intervention d'une autre espèce ayant une faible absorption à 715 nm.

Afin d'identifier l'intermédiaire en équilibre avec le tétraperoxomolybdate (éq. 54), nous avons déterminé le nombre n de molécules de H_2O_2 échangées entre ces deux complexes. Si $n = 1$, l'intermédiaire est le triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$, si $n = 2$, il s'agit du diperoxomolybdate $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$.



La constante K de l'équilibre (54) est définie par la relation suivante :

$$K = \frac{[\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}]}{[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{4-n}^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}}^n} \quad (55)$$

où $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}}$ représente la concentration du peroxyde d'hydrogène non coordonné à l'atome de molybdène(VI).

En supposant que pour $[\text{H}_2\text{O}_2] > 3 \text{ M}$, les espèces présentes en solution sont uniquement $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ et $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{4-n}^{2-}$ ($n = 1$ ou 2), la concentration en H_2O_2 libre est définie par :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} - 4 \times [\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}] - (4 - n) \times [\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{4-n}^{2-}] \quad (56)$$

Sachant que la concentration totale en espèces peroxomolybdiques est constante et égale à C_0 , les concentrations en $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ et $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{4-n}^{2-}$ peuvent être calculées à partir de l'absorbance A à 715 nm et des coefficients d'extinction molaires $\epsilon_{\text{tétra}}$ et ϵ_{inc} des deux espèces mises en jeu (éq. 57) :

$$[\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}] = \frac{A - C_0 \epsilon_{\text{inc}}}{\epsilon_{\text{tétra}} - \epsilon_{\text{inc}}} \quad \text{et} \quad [\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{4-n}^{2-}] = \frac{A - C_0 \epsilon_{\text{tétra}}}{\epsilon_{\text{inc}} - \epsilon_{\text{tétra}}} \quad (57)$$

En considérant que pour les concentrations en peroxyde d'hydrogène comprises entre 2,5 M et 3 M, l'absorbance à 715 nm est essentiellement due à $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{4-n}^{2-}$ ($n = 1$ ou 2), nous pouvons attribuer à cette espèce un coefficient d'extinction molaire ϵ_{inc} moyen de $0,07 \pm 0,01 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (voir fig. 12).

Ainsi, après transformation logarithmique, la relation (55) devient :

$$\log \frac{A - C_0 \epsilon_{\text{inc}}}{C_0 \epsilon_{\text{tétra}} - A} = \log K + n \log [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} \quad (58)$$

En reportant $\log \frac{A - C_0 \epsilon_{\text{inc}}}{C_0 \epsilon_{\text{tétra}} - A}$ en fonction de $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}}$ (fig. 13), on obtient une droite de pente 0,996 et d'ordonnée à l'origine 0,12. Ce résultat montre qu'une seule molécule de peroxyde d'hydrogène est échangée au cours de l'équilibre (54) et apporte ainsi un argument

convaincant en faveur de l'intervention d'un intermédiaire triperoxydé possédant une faible absorption à 715 nm, remarque qui s'accorde avec la queue de bande déjà observée en milieu dilué (fig. 10).

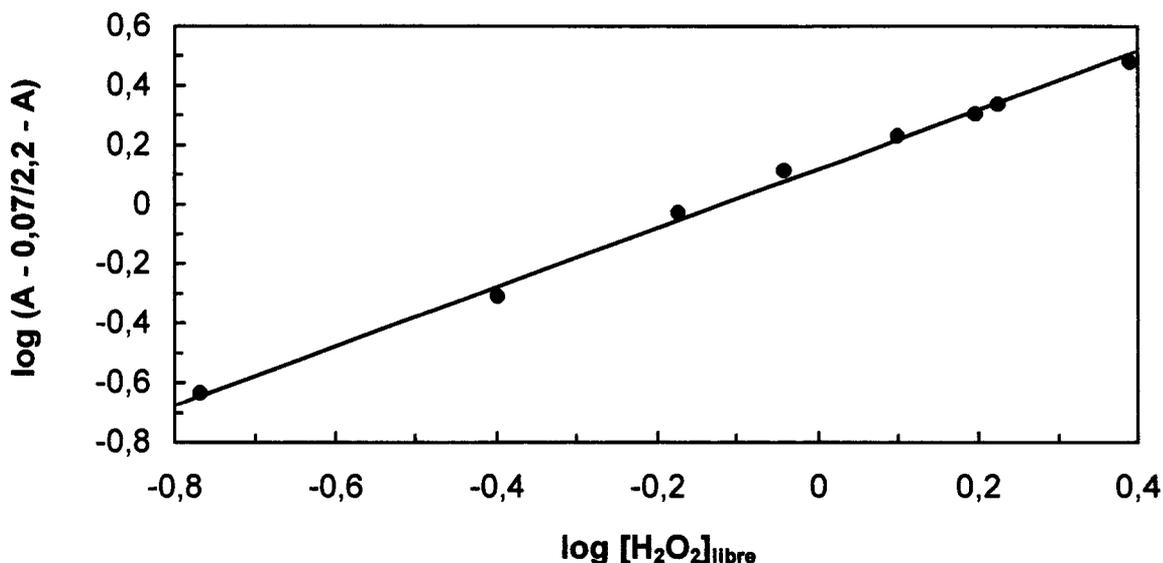


Figure 13. Variation de $\log \frac{A - C_o \epsilon_{inc}}{C_o \epsilon_{tétra} - A}$ en fonction de $\log [H_2O_2]_{libre}$ ($C_o = 1 M$, $\epsilon_{inc} = 0,07$ et $\epsilon_{tétra} = 2,2$). Pente de la droite = 0,996 et ordonnée à l'origine = 0,12.

En solution, le tétraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$ et le triperoxomolybdate $MoO(O_2)_3^{2-}$ participent donc à un équilibre dont la constante K est égale à 1,3 à 0 °C. En introduisant cette valeur dans la relation (54), nous modélisons parfaitement les points expérimentaux de la figure 11 pour $[H_2O_2] > 3 M$.

$$A_{(715 \text{ nm})} = 0,07 \times [MoO(O_2)_3^{2-}] + 2,2 \times [Mo(O_2)_4^{2-}] \quad (59)$$

En revanche, lorsque $[H_2O_2] < 3 M$, l'hypothèse selon laquelle seuls les tétraperoxomolybdate et triperoxomolybdate sont présents en solution n'est plus vérifiée et une autre technique d'investigation doit alors être mise en oeuvre pour déterminer la nature et la concentration des peroxomolybdates présents en solution.

β- Cas du système peroxyde d'hydrogène/ions tungstates.

Comme pour le système H_2O_2/MoO_4^{2-} , nous avons tout d'abord essayé de caractériser les peroxotungstates par spectroscopie UV/visible en opérant en milieux dilués ($[WO_4^{2-}] =$

10^{-3} M). Nous avons pour cela enregistré les spectres de solutions aqueuses de tungstate de sodium 10^{-3} M auxquelles étaient ajoutées, à différents pH, des quantités croissantes de peroxyde d'hydrogène. Les spectres correspondants mettant en évidence différents intermédiaires ont été tracés sur les figures 14 à 16.

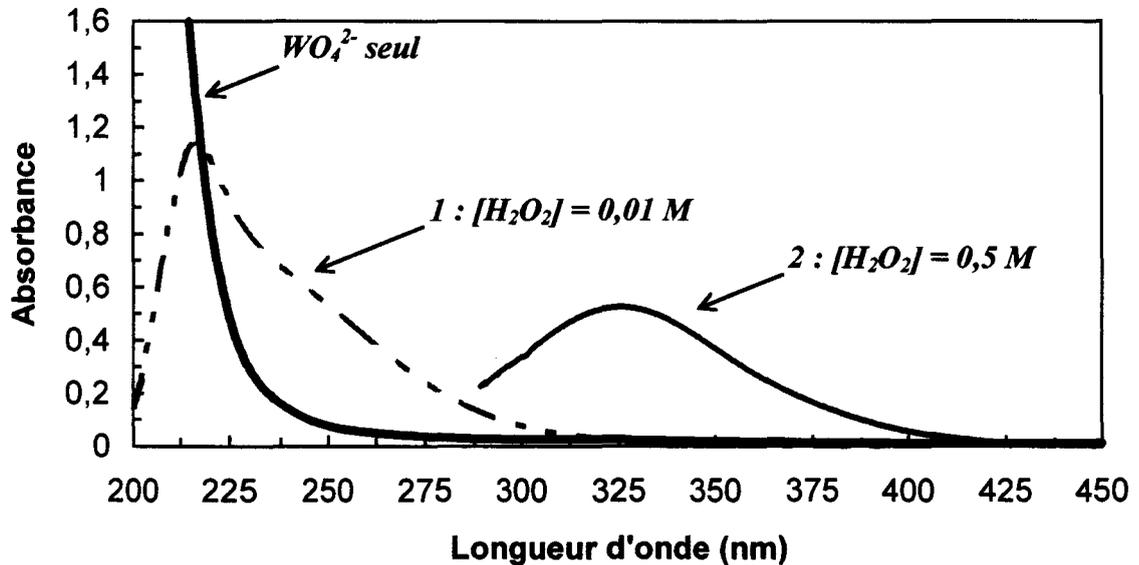


Figure 14. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène à $\text{pH } 10,0 \pm 0,1$ ($[\text{WO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ M, $T = 20$ °C). La référence était le peroxyde d'hydrogène au même pH et à la même concentration.

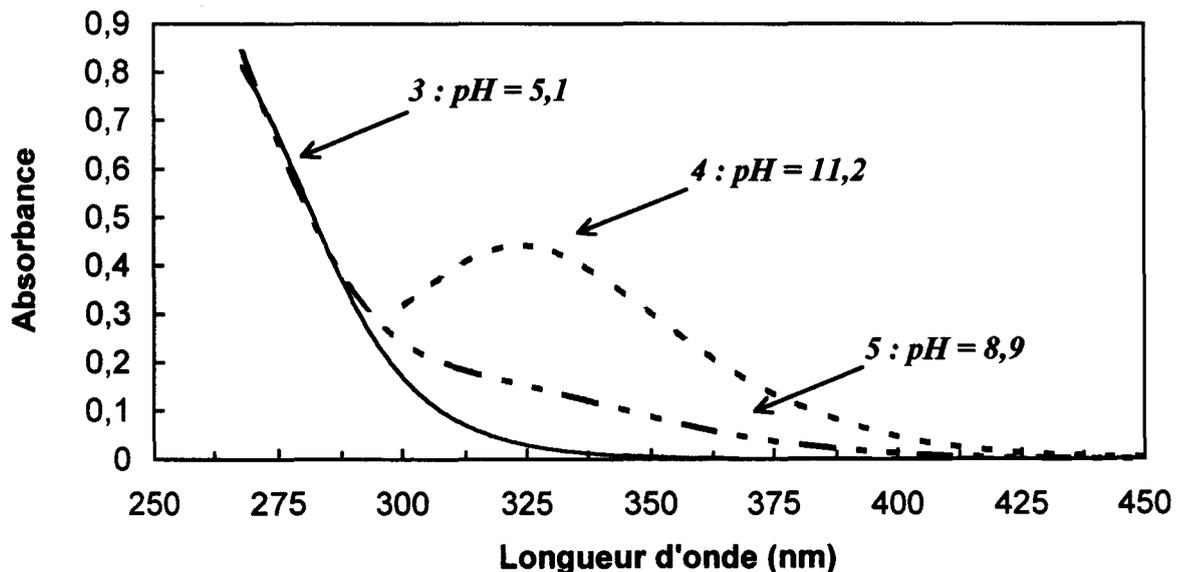


Figure 15. Influence du pH ($[\text{WO}_4^{2-}] = 10^{-3}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ M, $T = 20$ °C). La référence était le peroxyde d'hydrogène au même pH et à la même concentration.

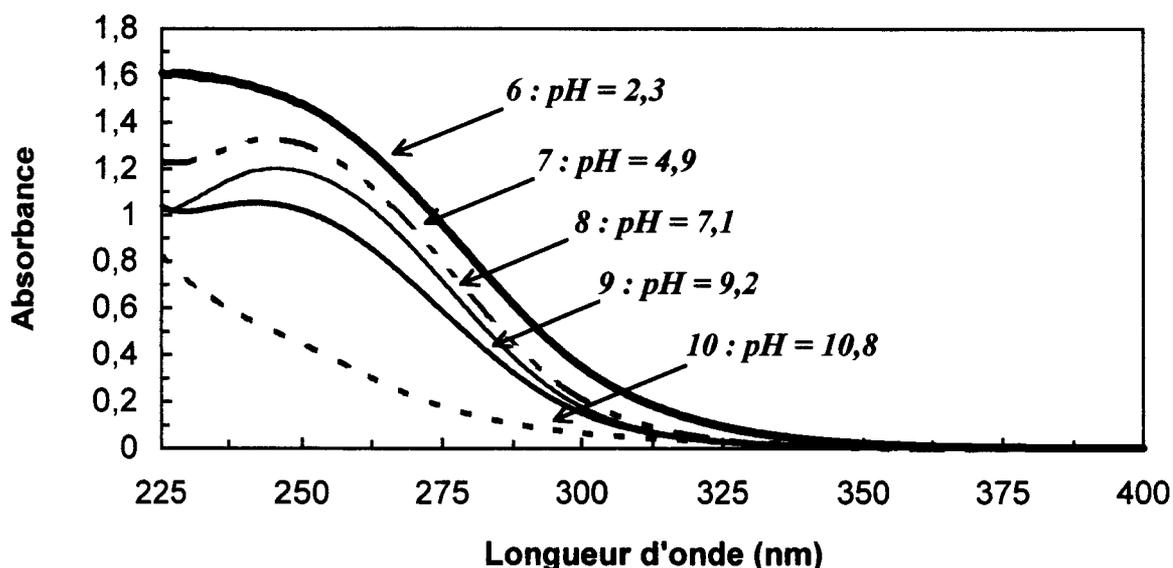


Figure 16. Influence du pH ($[WO_4^{2-}] = 10^{-3}$ M, $[H_2O_2] = 0,01$ M, $T = 20$ °C). La référence était le peroxyde d'hydrogène au même pH et à la même concentration.

L'ensemble des spectres UV/visible obtenus met en évidence la présence de trois peroxotungstates dont nous avons répertorié, dans le tableau 2, les caractéristiques spectrales et les conditions de détection.

Numéros des spectres	$[H_2O_2]$	pH	Couleurs	Caractéristiques spectrales	Attributions
2, 4	0,5	10,2	jaune	maximum à 325 nm	$W(O_2)_4^{2-}$
1, 10	0,01	10,0	incolore	détection à 230 nm	$WO_2(O_2)_2^{2-}$
7, 8, 9	0,01	4 - 9	incolore	maximum à 250 nm	$HWO_2(O_2)_2^-$

Tableau 2. Intermédiaires peroxotungstates détectés par spectroscopie UV/visible en fonction du pH et de la concentration en H_2O_2 ($[WO_4^{2-}] = 10^{-3}$ M, $T = 20$ °C).

Les peroxotungstates sont beaucoup moins colorés que les peroxomolybdates. Seule une coloration jaune est observée pour des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène. En milieu basique, on détecte dans ces conditions le tétraperoxotungstate, $W(O_2)_4^{2-}$, caractérisé par un maximum d'absorption à 325 nm ($\epsilon = 5260$ M⁻¹. cm⁻¹) (fig. 14). Lorsque la concentration en H_2O_2 diminue, l'évolution des spectres d'absorption met en évidence la

formation d'un autre intermédiaire ne présentant pas de maximum caractéristique mais pouvant être détecté spécifiquement à 230 nm (spectre 1, fig. 14). Par analogie avec le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, nous attribuons cet intermédiaire au diperoxotungstate $\text{WO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$. La spectroscopie UV/visible ne permet pas de détecter la présence éventuelle des mono- $\text{WO}_3(\text{O}_2)^{2-}$ et triperoxotungstates $\text{WO}(\text{O}_2)_3^{2-}$. Lorsqu'on se déplace vers les milieux plus acides, on observe la formation d'une troisième espèce présentant un maximum vers 250 nm (fig. 16). Là encore, par analogie avec les résultats obtenus pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et étant donnée la faible concentration en tungstate utilisée, nous attribuons cette espèce à la forme monomère monoprotonée du diperoxotungstate, $\text{HWO}_2(\text{O}_2)_2^-$.

Dans la mesure où certains intermédiaires peuvent être détectés spécifiquement par spectroscopie UV/visible, nous avons essayé de caractériser l'équilibre acido-basique établi en milieu concentré en peroxyde d'hydrogène. Nous avons pour cela effectué le dosage d'une solution contenant 10^{-2} M de tungstate de sodium et 1 M de peroxyde d'hydrogène. Dans ces conditions, le pH initial est de 8,5 et l'espèce majoritaire est le tétraperoxotungstate $\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}$. Nous avons réalisé deux dosages, l'un par de la soude 5 M, l'autre par de l'acide chlorhydrique 1 M. Parallèlement, la réaction était suivie par spectroscopie UV/visible dans le pied de pic, à 380 nm, longueur d'onde à laquelle nous ne sommes pas gênés par l'absorption de H_2O_2 . Nous avons représenté sur la figure 17 l'évolution de l'absorbance à 380 nm en fonction du pH.

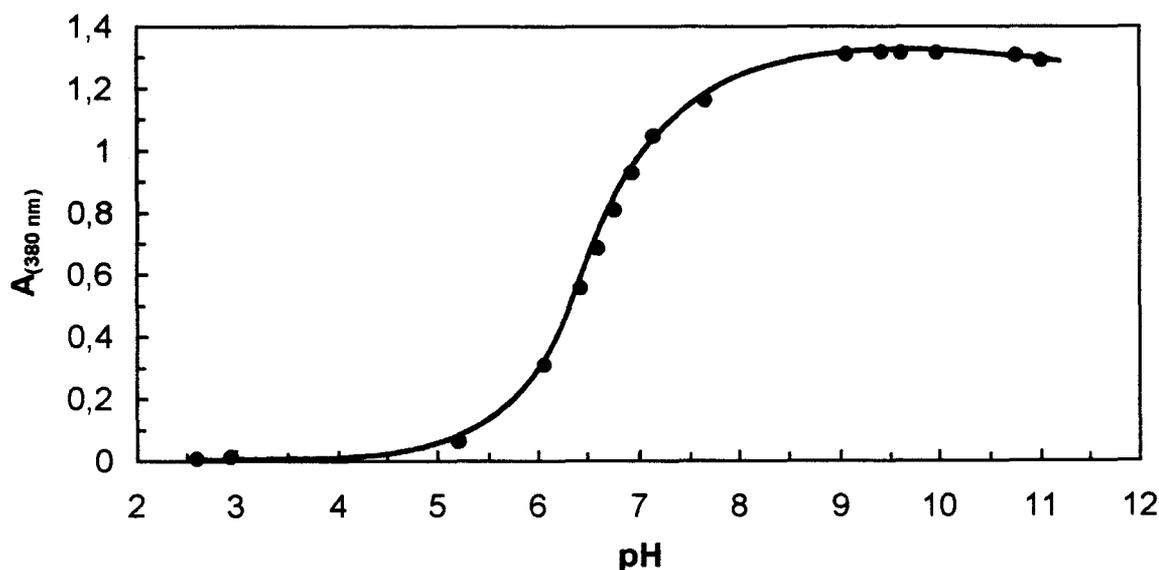


Figure 17. Evolution de l'absorbance du tétraperoxotungstate $\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}$ à 380 nm en fonction du pH ($[\text{WO}_4^{2-}] = 10^{-2}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ M, $T = 0$ °C).

La concentration utilisée en tungstate de sodium étant relativement faible, nous pouvons supposer que nous ne sommes en présence que d'espèces monomères. Par ailleurs, la courbe de dosage obtenue met en évidence un saut de pH correspondant à un équivalent d'acide chlorhydrique. Par conséquent, le tétraperoxotungstate est probablement en équilibre avec le diperoxo tungstate monoproté selon l'équilibre (60) :



La constante de cet équilibre est définie par la relation suivante :

$$K = \frac{[\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HWO}_2(\text{O}_2)_2^-] \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}}^2} \quad (61)$$

où la concentration en peroxyde d'hydrogène libre est déterminée par la relation (62) :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} - 4 \times [\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}] - 2 \times [\text{HWO}_2(\text{O}_2)_2^-] \quad (62)$$

Sachant que la concentration initiale en tungstate est égale à 10^{-2} M, les concentrations en $\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}$ et $\text{HWO}_2(\text{O}_2)_2^-$ peuvent être calculées directement à partir de l'absorbance à 380 nm et du coefficient d'extinction molaire du tétraperoxotungstate à cette longueur d'onde estimé à $132 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (éq. 63) :

$$[\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}] = \frac{A}{132} \quad \text{et} \quad [\text{HWO}_2(\text{O}_2)_2^-] = 10^{-2} - \frac{A}{132} \quad (63)$$

Ainsi, après transformation logarithmique, la relation (64) s'écrit :

$$\log \frac{A}{1,32 - A} = \log K + \text{pH} + 2 \log \left(0,98 - \frac{2A}{132} \right) \quad (64)$$

En reportant $\log \frac{A}{1,32 - A}$ en fonction de $\text{pH} + 2 \log \left(0,98 - \frac{2A}{132} \right)$ (fig. 18), on obtient une droite de pente 1 qui confirme l'intervention d'un équivalent de H_3O^+ et d'ordonnée à l'origine de - 6,715 qui conduit à une constante d'équilibre K égale à 2×10^{-7} .

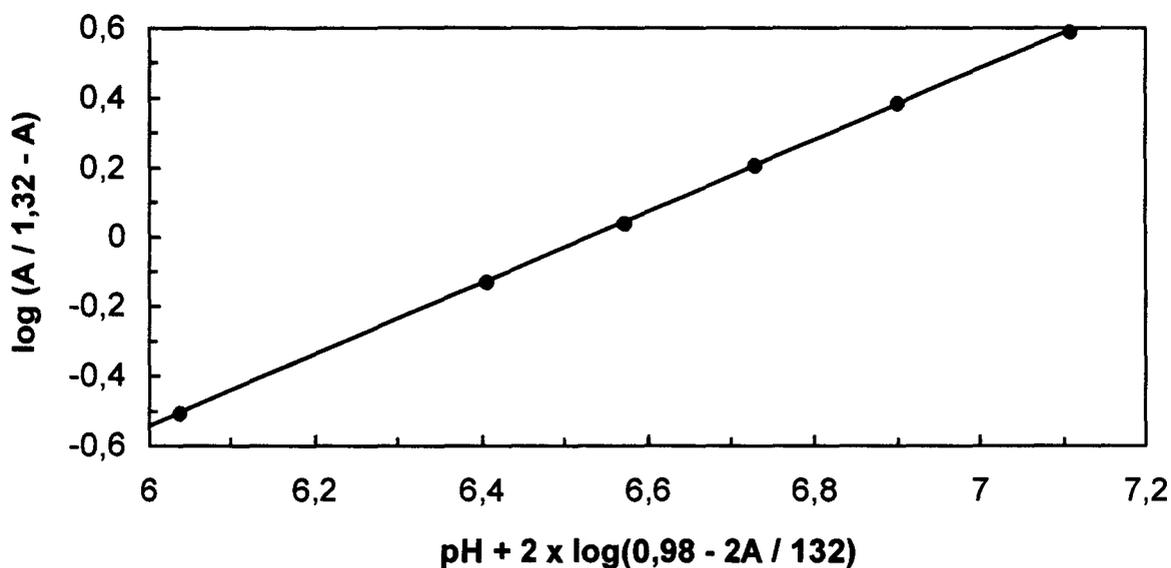


Figure 18. Variation de $\log \frac{A}{1,32 - A}$ en fonction de $\text{pH} + 2 \log (0,98 - \frac{2A}{132})$ ($[\text{WO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$). Pente de la droite = 1, ordonnée à l'origine = -6,715.

Nous avons également enregistré les spectres d'absorption, après dilution au 1/400e dans le méthanol, de solutions contenant 1 M de tungstate et des quantités croissantes de peroxyde d'hydrogène, à pH naturel et à 0 °C. L'évolution de l'absorbance, représentée sur la figure 19 en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, était suivie à 329 nm, longueur d'onde de détection du tétraperoxotungstate $\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}$.

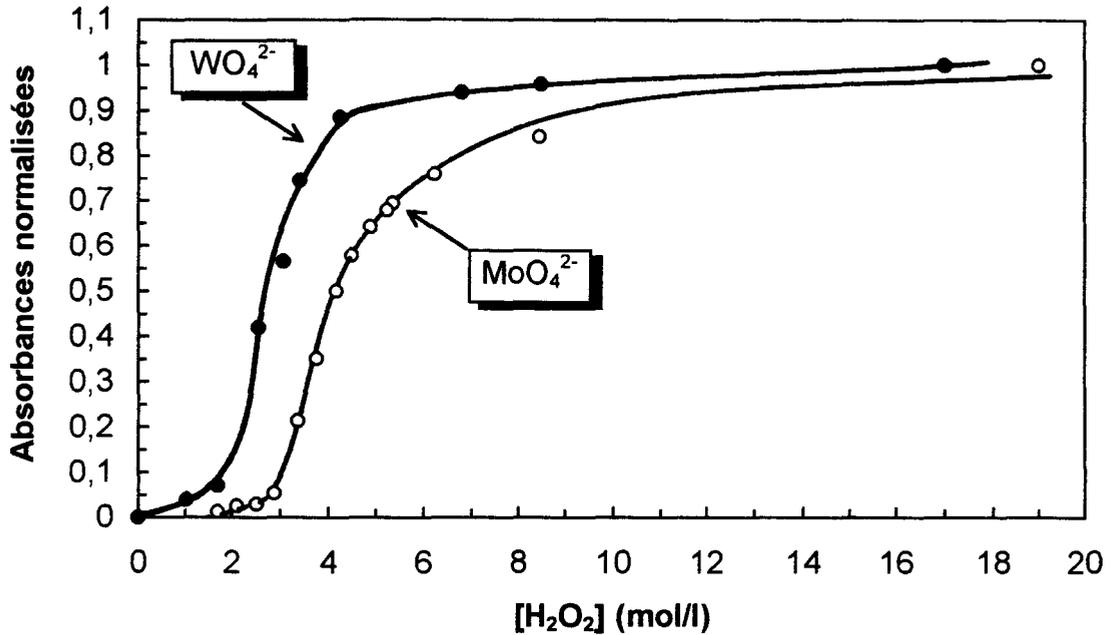


Figure 19. Evolution de l'absorbance du tétraperoxotungstate $W(O_2)_4^{2-}$ à 329 nm (●) en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène ($[WO_4^{2-}] = 1 M$, pH naturel, $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, dilution dans CH_3OH au 1/400e) Comparaison avec le tétraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$ détecté à 715 nm (○) (voir figure 12).

La figure 19 montre que la formation du tétraperoxotungstate $W(O_2)_4^{2-}$ intervient à des concentrations en H_2O_2 plus basses que celles nécessaires à l'apparition du tétraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$, la réaction semblant s'effectuer pratiquement de façon stoechiométrique. Dans ces conditions, nous ne pouvons pas exploiter ces résultats comme nous l'avons fait pour le système H_2O_2/MoO_4^{2-} car la quantité de peroxyde d'hydrogène libre est trop faible pour pouvoir être estimée selon la relation (56). Nous avons donc réalisé une nouvelle expérience, en milieu dilué, en partant d'une solution contenant $2 \times 10^{-3} M$ de WO_4^{2-} à laquelle nous ajoutons progressivement des quantités croissantes de peroxyde d'hydrogène, le pH et la température étant respectivement fixés à $10 \pm 0,1$ et $0\text{ }^\circ\text{C}$. Nous avons représenté sur la figure 20 l'évolution de l'absorbance à 350 nm en fonction de la concentration en H_2O_2 .

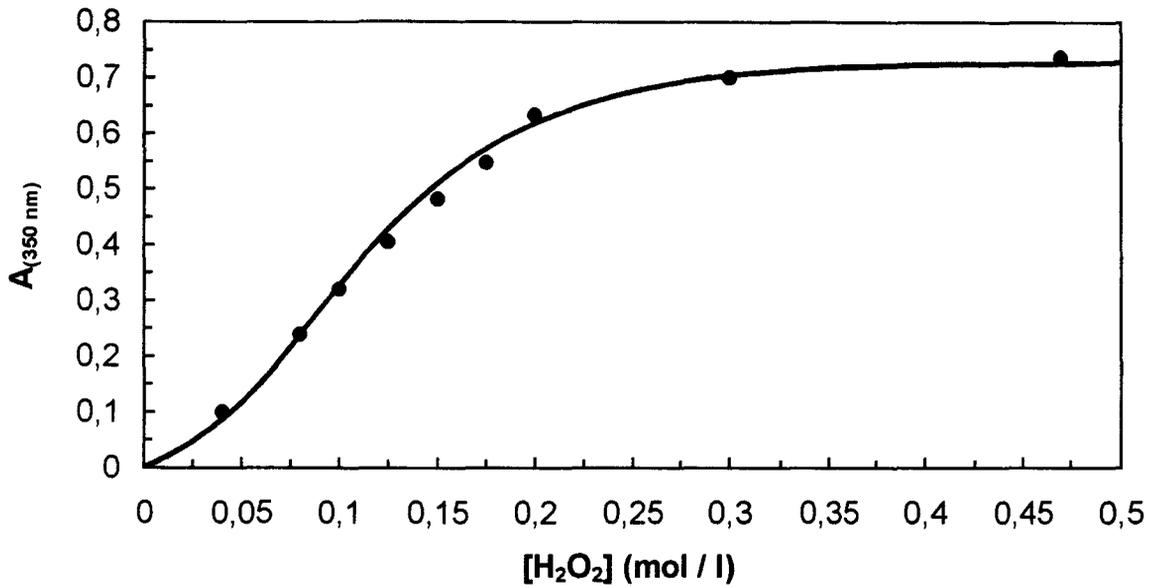


Figure 20. Evolution de l'absorbance à 350 nm en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène ($[WO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-3} M$, $pH = 10 \pm 0,1$, $T = 0^\circ C$). La référence était le peroxyde d'hydrogène au même pH et à la même concentration.

Afin d'identifier l'intermédiaire $WO_n(O_2)_{4-n}^{2-}$ en équilibre avec le tétraperoxotungstate, $W(O_2)_4^{2-}$, nous avons déterminé le nombre n de molécules de H_2O_2 échangées (éq. 65) :



La constante K de cet équilibre est définie par la relation (66) :

$$K = \frac{[W(O_2)_4^{2-}]}{[WO_n(O_2)_{4-n}^{2-}] \times [H_2O_2]_{\text{libre}}^n} \quad (66)$$

Dans les milieux peu concentrés utilisés ($[WO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-3} M$), nous pouvons considérer que les concentrations en peroxyde d'hydrogène totale et libre sont pratiquement égales. Ainsi, après transformation logarithmique, la relation (66) s'écrit :

$$\log \frac{[W(O_2)_4^{2-}]}{[WO_n(O_2)_{4-n}^{2-}]} = \log K + n \log [H_2O_2] \quad (67)$$

Le coefficient d'extinction molaire du tétraperoxotungstate à 350 nm étant estimé à $375 M^{-1} \cdot cm^{-1}$, les concentrations des intermédiaires peuvent être calculées à partir de l'absorbance A à 350 nm selon les relations suivantes :

$$[W(O_2)_4^{2-}] = \frac{A}{375} \quad \text{et} \quad [WO_n(O_2)_{4-n}^{2-}] = 2 \times 10^{-3} - \frac{A}{375} \quad (68)$$

Ainsi, la relation (67) devient :

$$\log \frac{A}{0,75 - A} = \log K + n \log [H_2O_2] \quad (69)$$

En reportant $\log \frac{A}{0,75 - A}$ en fonction de $\log [H_2O_2]$ (fig. 21), on obtient une droite de pente 1,92 et d'ordonnée à l'origine 1,83. Ce résultat suggère fortement que deux molécules de H_2O_2 sont échangées au cours de l'équilibre (65) et non une seule comme dans le cas du molybdène. L'équilibre ferait donc intervenir principalement les espèces $W(O_2)_4^{2-}$ et $WO_2(O_2)_2^{2-}$ avec une constante égale à 67,6.

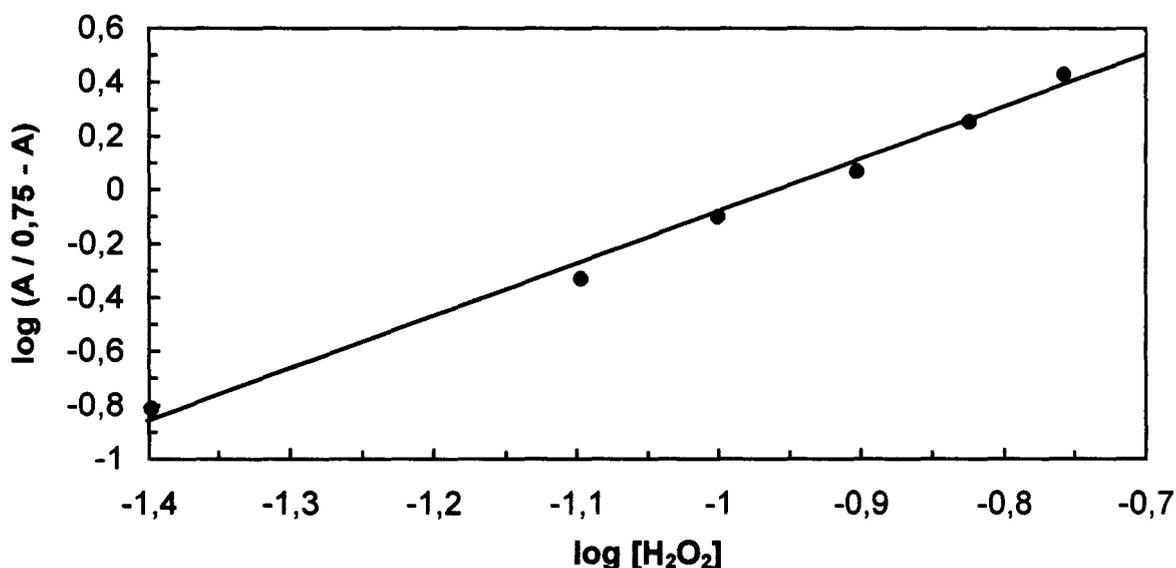


Figure 21. Variation de $\log \frac{A}{0,75 - A}$ en fonction de $\log [H_2O_2]$. Pente de la droite = 1,92 et ordonnée à l'origine = 1,83.

Ce résultat n'exclut cependant pas complètement l'existence d'un triperoxotungstate $WO(O_2)_3^{2-}$. La méthode choisie ne permet pas de mettre en évidence cet éventuel intermédiaire qui n'existerait qu'en quantité minoritaire et dans une gamme de pH et de concentration en peroxyde d'hydrogène beaucoup plus restreinte que celle du triperoxomolybdate en raison de la plus grande stabilité du tétraperoxotungstate.

b- Etude des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ par spectroscopies RMN ^{95}Mo et ^{183}W .

La spectroscopie RMN des noyaux ^{95}Mo et ^{183}W constitue une méthode d'analyse de choix pour la détection et la caractérisation des différents peroxométallates formés lorsque H_2O_2 est mis en présence de MO_4^{2-} ($M = \text{W}, \text{Mo}$). Cette technique permet de lever les ambiguïtés subsistant après l'étude réalisée par spectroscopie UV/visible car chaque espèce présente en solution conduit à un signal distinct. Cependant, l'instabilité des intermédiaires étudiés nous a contraints à opérer avec des concentrations élevées en molybdate et en tungstate (1 M) de façon à réduire le temps d'acquisition des spectres (≈ 5 min) et à basse température (0 ou 5 °C) afin de limiter l'évolution des milieux réactionnels pendant l'accumulation du signal RMN.

α - Caractéristiques spectroscopiques des noyaux ^{95}Mo et ^{183}W .

Nous avons rassemblé dans le tableau 3 les principales caractéristiques spectroscopiques des noyaux molybdène et tungstène détectables par RMN.

	^{95}Mo	^{183}W
Spin nucléaire	5/2	1/2
Abondance naturelle (%)	15,72	14,28
Sensibilité/^{13}C	2,88	$5,89 \times 10^{-2}$
T_1 (s)	6×10^{-3} à 0,2	0,3 à 10
ν_0 (MHz) pour ν_0 (^1H) = 300,130 MHz	19,559	12,504
Rapport gyromagnétique γ (rad.$\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$1,7433 \times 10^7$	$1,1145 \times 10^7$
Gamme de δ (ppm)	+ 2000 à - 3000	- 2000 à - 5000
Référence	Na_2MoO_4 2 M dans D_2O à pD 11	Na_2WO_4 2 M dans D_2O à pD 12

Tableau 3. Principales caractéristiques spectroscopiques RMN des noyaux ^{95}Mo et ^{183}W .

Le noyau tungstène, possédant un spin nucléaire égal à 1/2, conduit à des raies fines et bien résolues. Néanmoins, sa sensibilité au phénomène RMN est relativement faible. Le noyau molybdène possède un moment quadrupolaire et conduit à des raies larges et à une faible résolution. De plus, les spectres de noyaux quadrupolaires résonant à des fréquences relativement basses sont compliqués par la présence de signaux dûs aux ondes ultrasonores engendrées dans la sonde par l'impulsion de radiofréquences (phénomène de "résonance acoustique"). Dans le cas du molybdène, il a fallu en effet appliquer un traitement particulier afin de supprimer ce phénomène.⁽¹²¹⁾ Enfin, le temps de relaxation T_1 du noyau tungstène étant plus élevé que celui du noyau molybdène, les temps d'accumulation sont plus longs dans le cas de W.

β - Spectroscopie RMN ^{95}Mo .

Dans un souci de clarté, nous présenterons tout d'abord les différents résultats obtenus pour chaque étude et nous les discuterons et exploiterons dans le dernier paragraphe.

*** Evolution des espèces en fonction de la concentration en H_2O_2 .**

Nous avons, dans un premier temps, opéré à pH naturel en commençant par enregistrer les spectres de deux peroxomolybdates dont les structures sont parfaitement établies : le tétraperoxomolybdate de sodium $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{(89)}$ remis en solution à 1 M dans du peroxyde d'hydrogène 12,5 M (spectre a) et le tétraperoxodimolybdate de potassium $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{(101)}$ (spectre n), dissous à 0,1 M dans de l'eau distillée. Des solutions de molybdate 1 M additionnées de concentrations croissantes en peroxyde d'hydrogène ont ensuite été analysées. Nous avons sélectionné et reporté dans la figure 22 quelques spectres montrant clairement l'évolution des espèces en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène ajouté.

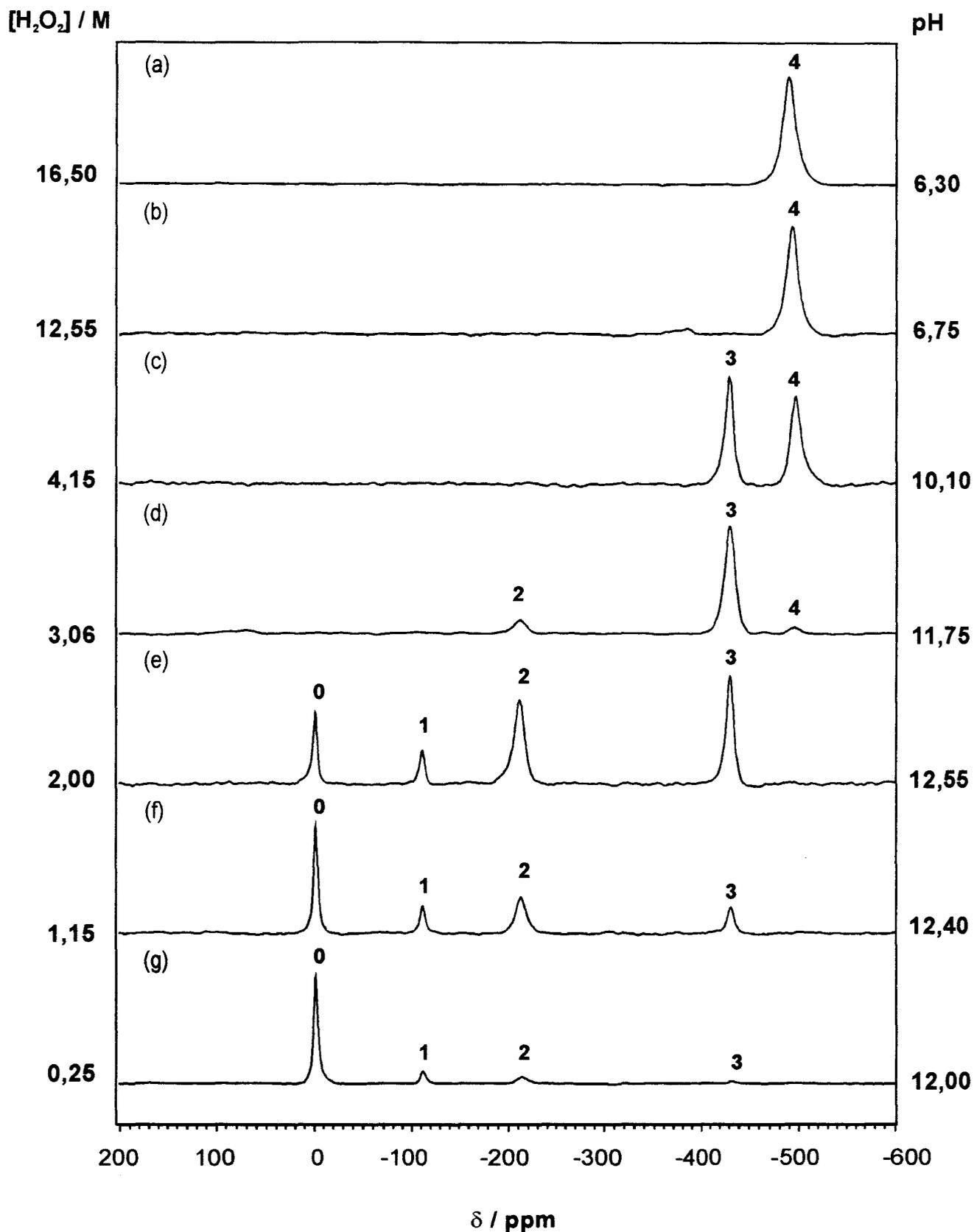


Figure 22. (b à g) : Evolution des spectres RMN ^{95}Mo en fonction de la concentration en H_2O_2 ($T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, pH naturel, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1\text{ M}$).
 (a) : Spectre du tétraperoxomolybdate de sodium $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 M) dissous dans une solution aqueuse de H_2O_2 (12,5 M).

Les spectres RMN obtenus mettent en évidence cinq pics distincts fins notés 0, 1, 2, 3, 4 qui apparaissent successivement à des déplacements chimiques décroissants au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Deux de ces pics peuvent être interprétés sans ambiguïté par comparaison avec les spectres d'échantillons authentiques. Il s'agit des pics 0 ($\delta = 0$ ppm) et 4 ($\delta = -496$ ppm) correspondant respectivement au molybdate MoO_4^{2-} et au tétraperoxomolybdate $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$, espèce la plus peroxydée.

*** Evolution des espèces en fonction du pH pour différents rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$.**

Pour mettre en évidence d'éventuels équilibres acido-basiques, nous avons travaillé à des concentrations en peroxyde d'hydrogène fixes et choisies de façon à privilégier la formation de chaque peroxomolybdate ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 - 2 - 3,5$ et $17,5$ M). Puis, nous avons enregistré les spectres RMN ^{95}Mo de ces solutions en modifiant progressivement le pH par addition d'acide chlorhydrique concentré.

$$- [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}] = 1$$

Bien que ces conditions soient les plus favorables pour faire apparaître le pic 1, le principal signal observé est celui du molybdate et ce, quelque soit le pH. On remarque par ailleurs que, pour tout rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}]$, la proportion relative du pic 1 n'excède jamais 15 %. De plus, les différents spectres obtenus en fonction du pH ne font apparaître aucune variation notable du déplacement chimique de ce pic 1 ($\delta = 110$ ppm).

$$- [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}] = 2$$

Lorsqu'on dissout du molybdate de sodium 1 M dans du peroxyde d'hydrogène 2 M, le milieu devient très basique (pH = 12,2) et le spectre RMN ^{95}Mo présente quatre pics très fins notés 0, 1, 2, et 3 (fig. 23). Dès que l'on ajoute 0,2 équivalent d'acide chlorhydrique concentré, on observe d'une part un léger déplacement vers les champs forts du pic 2 et d'autre part, l'apparition d'un pic large 2a à - 285 ppm. Au fur et à mesure de la diminution du pH, le pic 2 se rapproche du pic 2a pour ne donner, dès pH 10, que le pic très large à - 285 ppm (spectre k). En revanche, les autres pics (0, 1 et 3) ne subissent aucune variation notable de leur déplacement chimique et disparaissent progressivement au profit du pic à - 285 ppm lorsque l'acidité du milieu s'accroît. A pH 2,60, on n'observe plus de pics dans les conditions habituelles mais l'acquisition du signal RMN pendant une nuit permet de détecter un pic large à

- 270 ppm. Par ailleurs, le spectre RMN d'une solution aqueuse (0,1 M) de cristaux jaunes de tétraperoxodimolybdate de potassium $K_2Mo_2O_3(O_2)_4 \cdot 4H_2O$ met également en évidence un signal large présentant le même déplacement chimique (spectre n).

$$- [H_2O_2]/[MoO_4^{2-}] = 3,5$$

Les cinétiques de décomposition des peroxomolybdates faisant apparaître une vitesse de décomposition maximale pour un rapport molaire H_2O_2/MoO_4^{2-} égal à 3, nous avons préféré réaliser des solutions avec un rapport de 3,5 afin que l'intermédiaire correspondant au pic 3, malgré une décomposition relativement importante de H_2O_2 , reste majoritaire pendant la durée d'acquisition (fig. 24).

On distingue une première zone de pH allant de 10,90 à 7,80 pour laquelle n'apparaissent que les pics 3 et 4 (spectres o à q). Le déplacement chimique du pic 4 ne semble pas dépendre du pH ($\delta = -496$ ppm). En revanche, au fur et à mesure de la diminution du pH, le pic 3 se déplace progressivement vers les champs faibles et devient sensiblement de plus en plus large. Nous avons représenté dans le tableau 4 les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteur du pic 3 en fonction du pH.

Equivalents de HCl	pH	Déplacements chimiques δ (ppm)	Largeurs à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)
0,000	10,90	- 435	190
0,250	9,15	- 429	200
0,350	8,50	- 422	270
0,425	8,15	- 409	360
0,500	7,90	- 396	470
0,625	7,50	- 368	500

Tableau 4. Evolutions du déplacement chimique et de la largeur à mi-hauteur du pic 3 en fonction du pH ($T = 0$ °C, $[H_2O_2] = 3,5$ M, $[Na_2MoO_4] = 1$ M).

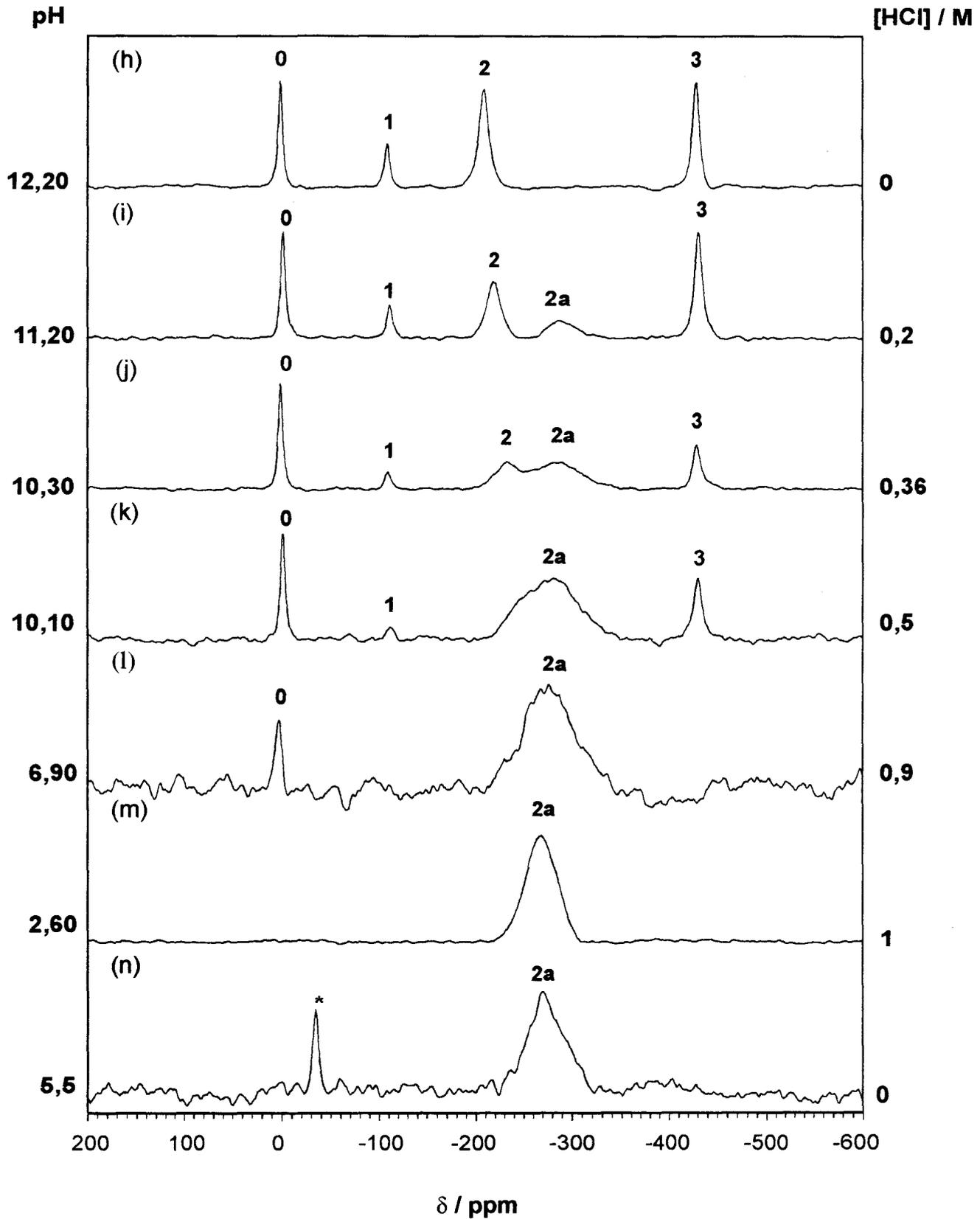


Figure 23. (h à m) : Evolution des spectres RMN ^{95}Mo en fonction du pH pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo} = 2$ ($T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{ M}$).
 (n) : Spectre de $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) remis en solution dans H_2O à pH naturel (5,5). * : pic non attribué.

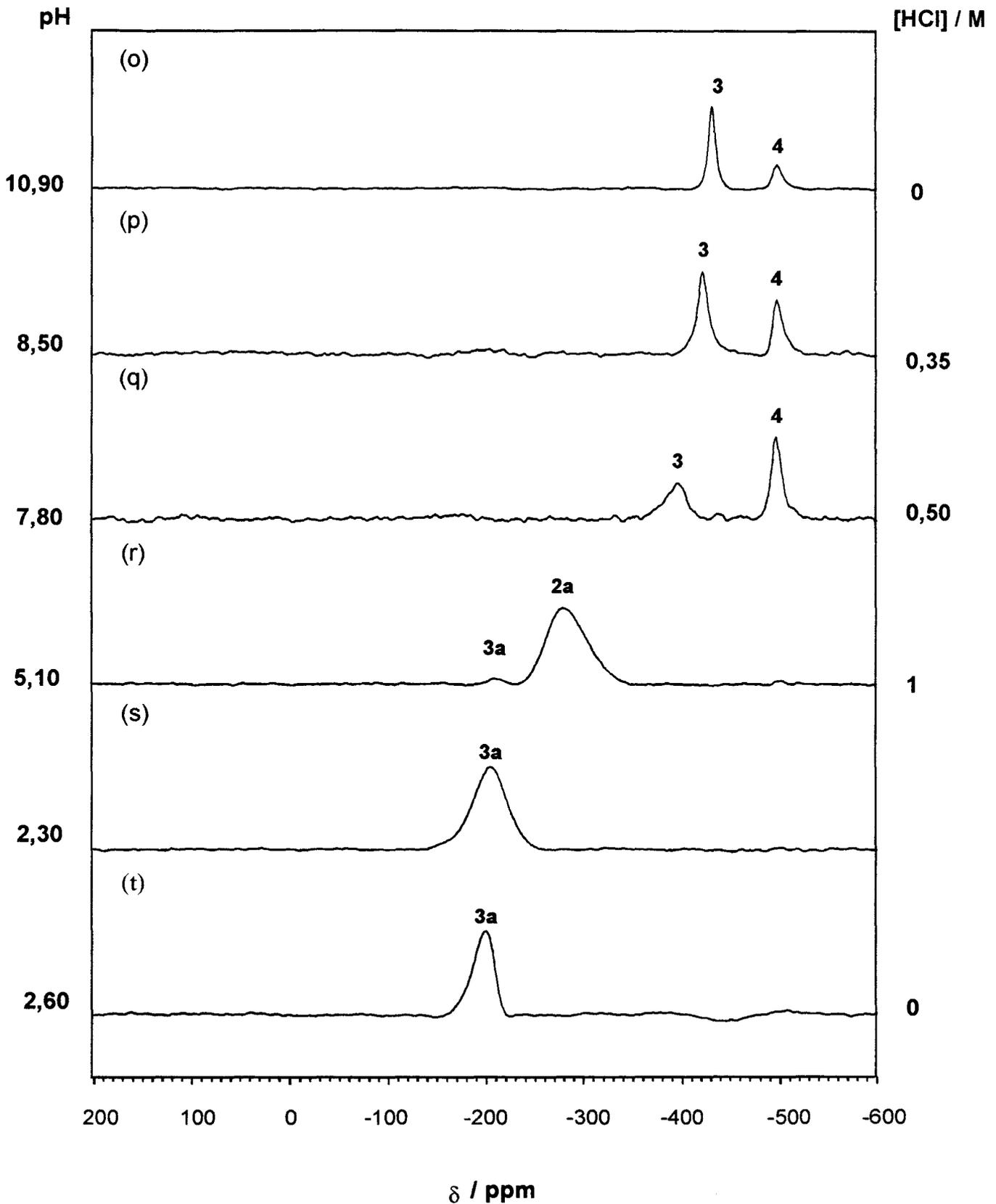


Figure 24. (o à r) : Evolution des spectres RMN ^{95}Mo en fonction du pH pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$ 3,5 ($T = 0^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,5\text{ M}$).
 (s) : $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 15,5\text{ M}$ en présence de HCl.
 (t) : Spectre de $[\text{Hpy}]_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2$ (0,05 M) obtenu par dissolution dans H_2O_2 10 M de $[\text{Hpy}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.⁽⁹⁵⁾

De pH 7,80 à 5,50, les pics 3 et 4 disparaissent progressivement pour laisser place majoritairement au pic large 2a à - 285 ppm. L'accumulation sur une nuit du spectre à pH 5,1 fait apparaître, en quantité moindre, un second pic 3a à - 208 ppm (spectre r).

Le Carpentier *et al.*⁽⁹⁵⁾ ont isolé et déterminé la structure d'un sel de pyridinium d'un peroxomolybdate présentant un rapport peroxy/Mo égal à 3. Il s'agit du dipyridinium *bis*(μ -hydroperoxy)-tétraperoxy-dioxy-dimolybdate(VI), [Hpy]₂[MoO(O₂)₂OOH]₂ 3a. Il l'ont obtenu en dissolvant dans H₂O₂ 10 M un autre peroxomolybdate, le dipyridinium (μ -oxo)-tétraperoxy-dioxy-diaqua-dimolybdate(VI), [Hpy]₂[Mo₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂], qui présente un rapport peroxy/Mo égal à 2. En suivant ce protocole, nous avons déterminé le déplacement chimique correspondant au peroxyanion [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻ 3a en enregistrant le spectre RMN ⁹⁵Mo du peroxyanion O[MoO(O₂)(H₂O)]₂²⁻ dissous dans H₂O₂ 10 M. Après une acquisition prolongée (\approx 48 h), nous avons pu observer le pic 3a à - 200 ppm (spectre t).

$$- [H_2O_2]/[MoO_4^{2-}] = 15,5$$

Pour déterminer la stabilité du tétraperoxomolybdate Mo(O₂)₄²⁻ vis-à-vis des variations de pH, nous avons dissous, dans du peroxyde d'hydrogène concentré (15,5 M), des cristaux de tétraperoxomolybdate de sodium auquel nous avons ajouté des quantités croissantes d'acide chlorhydrique concentré.

Entre pH 10 et pH 5, on observe toujours un unique pic fin à - 496 ppm. Au-delà, la solution, initialement rouge-brun, vire au jaune et il apparaît un pic large 3a à - 200 ppm (spectre s). A pH 2.30, le pic 4 a complètement disparu au profit de ce pic 3a.

*** Evolution des espèces en milieu très basique pour un rapport molaire H₂O₂/Mo égal à 5.**

En milieu très alcalin (pH 14), la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène diminue fortement et la solution tend à se décolorer. Pour étudier ce phénomène, nous avons enregistré des spectres RMN ⁹⁵Mo en utilisant des concentrations plus faibles en H₂O₂ et MoO₄²⁻ (respectivement 0,5 M et 0,1 M) afin de pouvoir accéder à des pH très élevés par addition de soude (fig. 25).

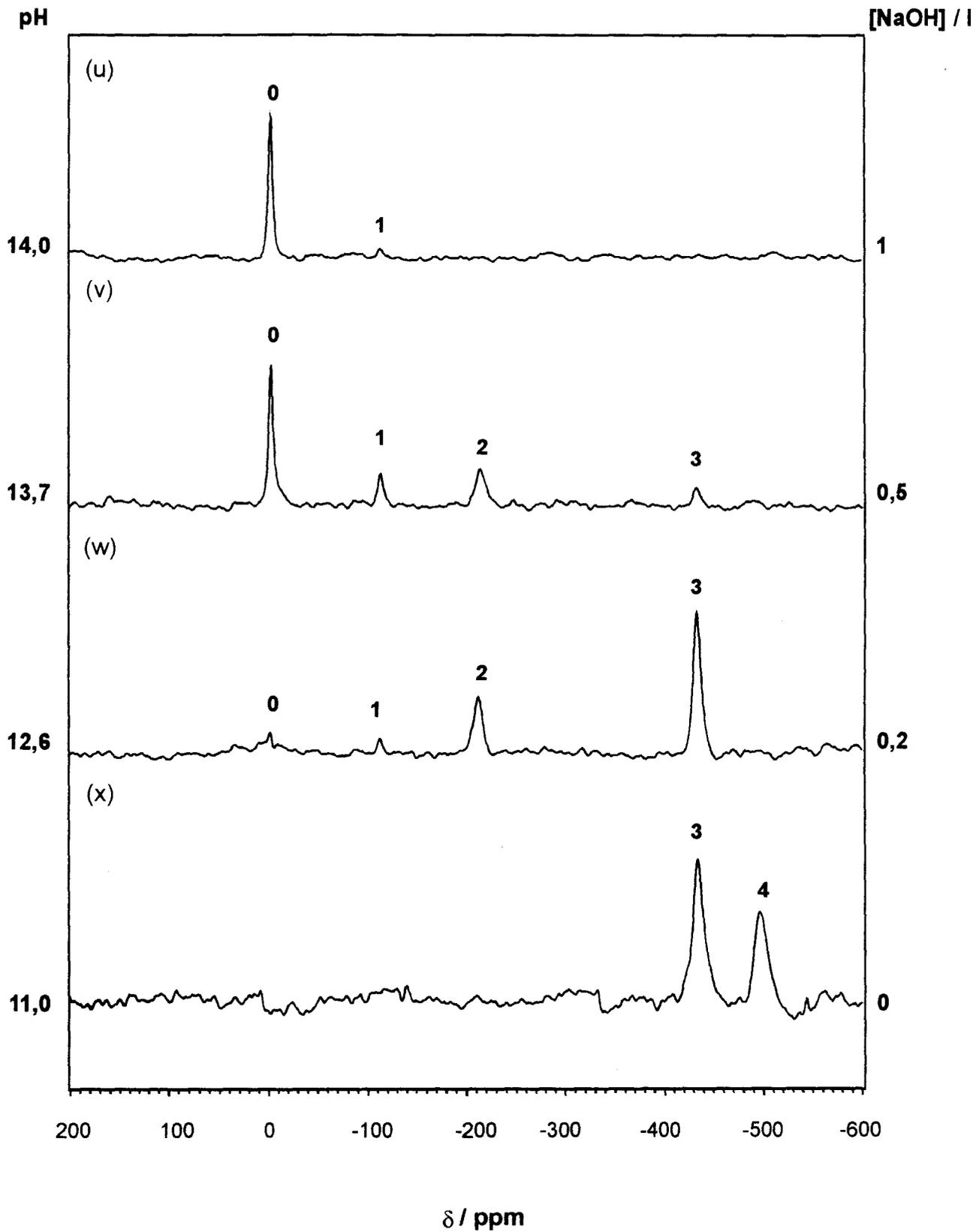


Figure 25. (u à x) : Evolution des spectres RMN ^{95}Mo en milieu très alcalin pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo} = 5$ ($T = 0^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{NaOH}]$ de 0 à 1 M).

Pour des raisons pratiques, nous avons préféré opérer en partant d'une solution très basique (pH = 14, [NaOH] = 1 M) à laquelle nous ajoutons de l'acide chlorhydrique concentré. Les concentrations de soude indiquées dans la figure 25 correspondent donc à la soude restante après neutralisation partielle.

A pH 14, la solution est incolore et le spectre RMN correspondant (spectre u) est identique à celui obtenu avec un défaut de H_2O_2 par rapport à MoO_4^{2-} (spectre g). En effet, on distingue deux pics, l'un minoritaire à - 110 ppm (pic 1) et l'autre majoritaire vers 0 ppm (pic 0), correspondant au molybdate. Au fur et à mesure de la diminution du pH de la solution par ajouts d'acide, la solution se recoloré peu à peu, passant graduellement du jaune pâle au rouge-brun, et l'on voit apparaître successivement les pics 1, 2, 3 et enfin le pic 4 vers pH 11.

* Discussion et interprétation des résultats.

L'ensemble des spectres RMN ^{95}Mo met en évidence la formation de six espèces peroxomolybdiques. La comparaison des spectres obtenus pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}^+$ avec les spectres obtenus par remise en solution de composés connus nous permet d'attribuer certains pics. Nous avons rassemblé dans le tableau 5 les attributions proposées, les caractéristiques spectroscopiques et les conditions d'obtention de ces six signaux.

N° des pics	δ (ppm)	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$	pH	Attributions
0	0	100	0 - 3	7 - 14	MoO_4^{2-}
1	- 110	130	0 - 3	7 - 14	$\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}$
2a	- 265 à - 285 ^{a,b}	900 ^c	0 - 3,5	2 - 12	$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$
2	- 215 à - 230 ^b	250	0 - 3	10 - 13,5	$\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$
3a	- 200	700	> 3	2,5 - 5,5	$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^{2-}$
3	-368 à - 435 ^b	190 à 500 ^b	0 - 10	7 - 13,5	$\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$
4	- 496	250	> 3	5 - 12	$\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$

Tableau 5. Caractéristiques spectroscopiques, conditions d'obtention et attributions des différents pics observés à 0 °C pour le système $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$. ^a : Incertitude due à la largeur excessive du pic. ^b : Influence du pH (voir tableau 4). ^c : Valeur approximative due aux différents paramètres d'enregistrement.

- *Peroxomolybdates cristallisés.*

Le pic large **2a** ($\delta = -285$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 900$ Hz) correspond au tétraperoxodimolybdate $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$. En effet, le spectre RMN d'un échantillon authentique de $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ montre principalement un pic large situé vers -270 ppm et dont le déplacement chimique dépend du pH. Campbell *et al.*⁽⁷⁹⁾ ont également attribué ce pic au tétraperoxodimolybdate. Par ailleurs, quand de la soude est ajoutée à la solution de $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à un pH de 9,8, les pics **0**, **1** et **3** apparaissent.

Le pic **3a** ($\delta = -200$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 700$ Hz), obtenu à partir d'une solution contenant $[\text{Hpy}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ dissous dans H_2O_2 10 M, peut être attribué, sur les bases des résultats obtenus par Beiles *et al.*⁽⁹³⁾ et Le Carpentier *et al.*⁽⁹⁵⁾, à l'espèce dimère triperoxydée $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^{2-}$ **3a**.

Le pic **4** ($\delta = -496$ ppm) relativement fin ($\Delta\nu_{1/2} = 250$ Hz) est attribué sans ambiguïté au tétraperoxomolybdate $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$, espèce la plus peroxydée. C'est en effet le seul pic observé en milieux neutre et alcalin pour des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène et son déplacement chimique est identique à celui du tétraperoxomolybdate de sodium cristallisé remis en solution dans du peroxyde d'hydrogène 12,5 M (spectre a).

- *Influence de la concentration en H_2O_2 .*

Lorsqu'on enregistre les spectres RMN ^{95}Mo de solutions de molybdate 1 M à pH naturel contenant des quantités croissantes de peroxyde d'hydrogène (fig. 22), il apparaît successivement quatre pics très fins **1**, **2**, **3** et **4** présentant des déplacements chimiques évoluant vers les champs forts. Ce résultat nous conduit à proposer l'attribution des pics **1**, **2** et **3** respectivement au monoperoxomolybdate $\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}$ ($\delta = -110$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Hz), au diperoxomolybdate $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ ($\delta = -215$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 250$ Hz), et au triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ ($\delta = -435$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 190$ Hz). Cette hypothèse est par ailleurs renforcée par le fait que les espèces diperoxomolybdate et triperoxomolybdate supposées sont majoritairement obtenues pour des concentrations en H_2O_2 de 2 et 3 M respectivement (spectres e et d) lorsque $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1$ M, de la même manière qu'elles le sont à 0,2 et 0,3 M quand $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 0,1$ M. Ces différents intermédiaires peroxydés résultent d'un simple échange des ligands oxo présents dans MoO_4^{2-} par des ligands peroxy pour conduire à des complexes dianioniques de formule générale $\text{Mo}(\text{O}_2)_n\text{O}_{4-n}^{2-}$ ($n = 1, 2, 3$ ou 4) selon l'équation (70) :



En 1989, Campbell *et al.*⁽⁷⁹⁾ ont publié une étude RMN ^{95}Mo des différents peroxomolybdates formés en solution aqueuse à pH inférieur à 8,8. Nous avons résumé dans le tableau 6 les résultats qu'ils ont obtenus.

pH	Déplacements chimiques δ (ppm)	Attributions
8,2 - 8,0	- 426,5 - 496,0	$\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ ou $\text{MoO}(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})^{2-}$
7,2 - 5,0	- 492,3 -266	$\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ ou $\text{MoO}(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$
5,0 - 2,5	-263	$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$

Tableau 6. Attributions des différents pics observés en RMN ^{95}Mo par Campbell *et al.*⁽⁷⁹⁾ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo} = 5/1$, $T = 25$ °C).

Globalement, nos résultats expérimentaux sont en accord avec les données ci-dessus. Néanmoins, notre interprétation concernant l'attribution des pics à - 426 ppm et - 496 ppm est totalement opposée:

- Campbell *et al.* ont observé une dépendance dans le temps de l'intensité relative de ces pics. Celui à - 496 ppm augmente au dépend du pic à - 426 ppm au fur et à mesure de la dismutation de H_2O_2 . Or la figure 22 montre, au contraire, que lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène diminue, le pic à - 496 ppm disparaît avant le pic à - 426 ppm.

- Par ailleurs, ils ne mentionnent pas la présence du pic à - 426 ppm pour un rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$ égal à 2 alors que la figure 22 montre que le pic 3 est déjà présent à ce rapport molaire et que le pic 4 n'apparaît qu'à des rapports plus élevés. Il est important de préciser cependant que le pH des solutions préparées par Campbell *et al.* ne dépasse jamais 8,8 et que nous n'avons effectivement pas observé le pic 3 en-dessous de cette valeur (fig. 24).

Sur la figure 26, nous avons représenté l'évolution de la concentration des espèces correspondant aux pics 0, 1, 2, 3 et 4 en fonction de la concentration totale en peroxyde d'hydrogène. Les pourcentages relatifs de chaque espèce ont été estimés à partir des aires des pics sachant qu'il existe une incertitude de ± 10 %.

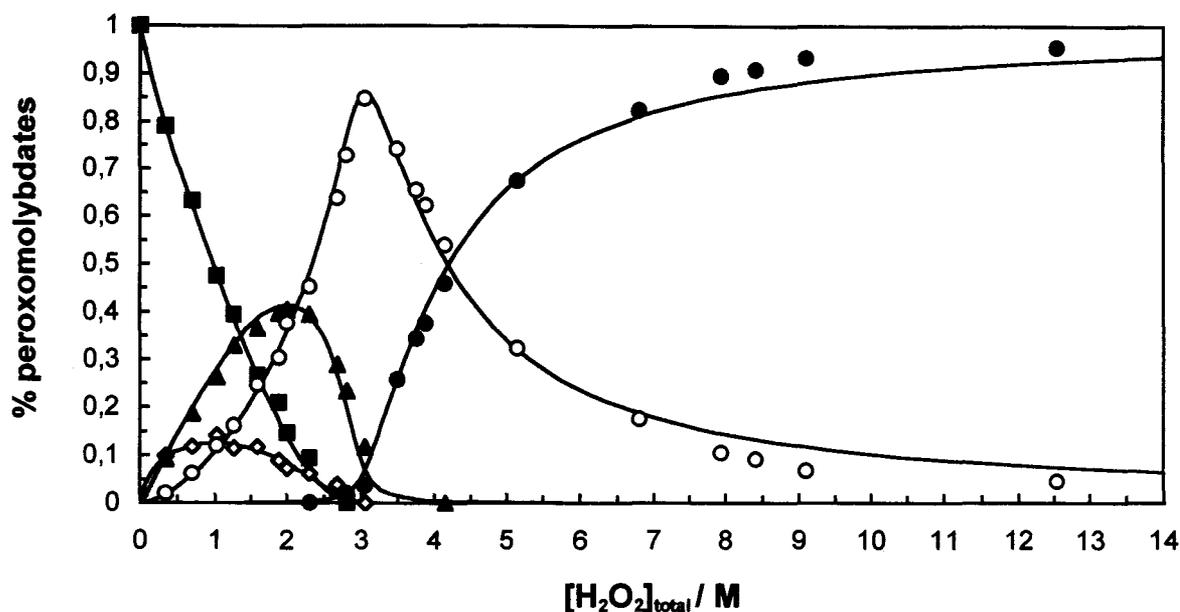
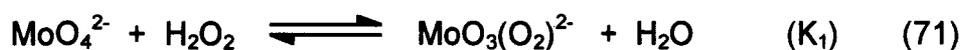


Figure 26. Aires relatives des pics 0, 1, 2, 3 et 4 en fonction de la concentration totale en peroxyde d'hydrogène ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH naturel, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1\text{ M}$). Les points correspondent aux données expérimentales (■ : MoO_4^{2-} , ◇ : pic 1, ▲ : pic 2, ○ : pic 3, ● : pic 4), les courbes ont été calculées à partir des équilibres (71) à (74).

Dans les conditions expérimentales utilisées, la vitesse de décomposition de H_2O_2 est relativement lente ($< 0,04\text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$). En première approximation, nous pouvons donc considérer que les équilibres (71) à (74) reliant les différents peroxomolybdates et le peroxyde d'hydrogène libre sont établis.



Dans la mesure où la concentration en peroxyde d'hydrogène libre ne peut être mesurée, les valeurs des constantes K_1 , K_2 , K_3 et K_4 correspondant respectivement aux équilibres 71, 72, 73 et 74, ne peuvent être calculées directement. En revanche, les rapports K_n/K_{n-1} de deux constantes successives peuvent être exprimés en fonction des seules concentrations des différents peroxomolybdates (éq. 75) :

$$\frac{K_n}{K_{n-1}} = \frac{[\text{MoO}_{4-n}(\text{O}_2)_n^{2-}] \times [\text{MoO}_{6-n}(\text{O}_2)_{n-2}^{2-}]}{[\text{MoO}_{5-n}(\text{O}_2)_{n-1}^{2-}]^2} \quad (75)$$

où n représente le nombre de ponts peroxy liés au molybdène.

Ainsi, en remplaçant les concentrations de chaque peroxomolybdate par les aires des pics correspondants, nous avons pu évaluer ces rapports (tableau 7).

Rapports $\frac{K_n}{K_{n-1}}$	Valeurs
$\frac{K_4}{K_3} = \frac{[\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}] \times [\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}]}{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}]^2}$	$6,66 \times 10^{-3}$
$\frac{K_3}{K_2} = \frac{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] \times [\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}]}{[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}]^2}$	0,175
$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}] \times [\text{MoO}_4^{2-}]}{[\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}]^2}$	8,3

Tableau 7. Valeurs des rapports $\frac{K_n}{K_{n-1}}$ déterminés à partir des aires des pics obtenus par RMN ^{95}Mo pour chaque peroxomolybdate.

Par ailleurs, pour des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène ($> 3,5 \text{ M}$), la concentration en H_2O_2 libre devient significative et peut alors être calculée selon l'équation (76) sachant que dans ces conditions, les concentrations en mono- et diperoxomolybdates sont négligeables.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{totale}} - 4 \times [\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}] - 3 \times [\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] - 2 \times [\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}] - [\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}] \quad (76)$$

Ainsi, à partir des aires relatives des tri- et tétraperoxomolybdates, nous avons pu déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K_4 = \frac{[\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}]}{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}}}$, pour $3,5 \text{ M} < [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{totale}} < 5 \text{ M}$. La valeur moyenne de K_4 a été estimée à $1,4 \pm 0,1$, en accord avec la valeur de 1,3 obtenue par spectroscopie UV/visible (paragraphe 2.a.α). Par récurrence, on en déduit les valeurs de $K_3 = 2,1 \times 10^2$, $K_2 = 1,2 \times 10^3$ et $K_1 = 1,5 \times 10^2$. A partir de ces constantes d'équilibres et en tenant compte de la conservation des espèces (H_2O_2 et Mo), nous avons calculé les concentrations relatives des peroxomolybdates en fonction de la quantité totale de H_2O_2 et nous les avons représentées sous forme de courbes dans la figure 26.

L'accord avec les points expérimentaux est excellent bien que la détermination des concentrations à partir des aires des pics ne soit pas d'une grande précision ($\pm 10\%$) et que la force ionique n'ait pas été maintenue constante.

Néanmoins, on observe un léger désaccord pour les concentrations en peroxyde d'hydrogène supérieures à 8 M. En effet, lorsque la quantité en H_2O_2 augmente, le milieu devient de plus en plus acide (pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,5\text{ M}$, le pH naturel de la solution s'élève à 6,5) et les peroxomolybdates $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ et $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ ne peuvent plus être considérés comme les seules espèces présentes dans le milieu. Le triperoxomolybdate, en particulier, a tendance à se protoner pour donner $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ (éq. 72) qui correspond à un pic large, difficile à détecter lorsqu'il est présent en faibles concentrations. Par conséquent, les concentrations des tri- et tétra- peroxomolybdates ne peuvent plus être calculées précisément sur la base des seuls équilibres (71) à (74).

- Influence du pH.

L'étude réalisée à pH variable en maintenant le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$ à 2 révèle la présence de deux composés diperoxomolybdiques (fig. 23). Le premier, obtenu seul à pH très élevé (> 12) apparaît sous la forme d'un pic très fin - 215 ppm (pic 2) que nous avons attribué au diperoxomolybdate non protonée $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$. Le second, obtenu seul à pH inférieur à 9 apparaît au contraire sous la forme d'un pic très large (pic 2a). Pour les pH intermédiaires, les deux pics sont observés. Les auteurs qui ont étudié cette réaction acido-basique ont utilisé des solutions diluées en molybdate (10^{-3} M).⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾ Ils interprètent généralement leurs observations sur la base d'un équilibre entre deux espèces mononucléaires $\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$ et $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ (éq. 77) :



Dans nos solutions concentrées (1 M), le diperoxomolybdate monoprotoné $\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$ existe principalement sous forme de dimère, voire de polymère.⁽¹⁰³⁻¹⁰⁷⁾ L'équilibre (77) doit alors être remplacé par l'équilibre (78) :



La monoprotonation du diperoxomolybdate $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ fait intervenir un échange rapide à l'échelle de la spectroscopie RMN. Par conséquent, les deux espèces $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ et

$\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$ apparaissent sous la forme d'un seul pic **2** dont le déplacement chimique évolue vers les champs forts quand l'acidité du milieu augmente. En revanche, l'équilibre de dimérisation de $\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$ en $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ est probablement lent comparativement au temps d'acquisition du signal RMN. On observe donc un large pic distinct **2a** qui correspond sans doute à $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$, comme en témoigne l'analogie avec le spectre d'un échantillon authentique de $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La valeur du pK_a apparent relatif à l'équilibre (78) a été estimée à 10,8 (fig. 23). Elle diffère de celle trouvée par Csanyi pour l'équilibre $\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^- / \text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ en solution diluée ($\text{pK}_a = 9,1$). Cette différence renforce l'hypothèse d'une dimérisation à forte concentration.

Lorsque le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$ est maintenu constant et égal à 3,5, on observe principalement, à pH 12, le pic **3**. En passant de pH 12 à pH 7,80, on remarque un déplacement progressif de ce pic vers les champs forts (tableau 4). Ce phénomène suggère une protonation du triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$. Par ailleurs, pour $\text{pH} < 7,80$, le pic **2a** est majoritaire. Il s'établit donc un équilibre entre le triperoxomolybdate et le tétraperoxodimolybdate selon :



Les résultats obtenus pour $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1 \text{ M}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,5 \text{ M}$ en fonction du pH (tableau 4) montrent que le pH de demi-neutralisation est égal à 7,9, ce qui permet d'estimer à $1,5 \times 10^{16}$ la constante K_5 de l'équilibre (79).

D'autre part, les déplacements chimiques des pics **1** et **4** restent inchangés quelque soit le pH. Par conséquent, l'existence des espèces protonées telles que $\text{HMoO}_3(\text{O}_2)^-$, $\text{H}_2\text{MoO}_3(\text{O}_2)$, $\text{HMo}(\text{O}_2)_4^-$ et $\text{H}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4$ suggérées par Csanyi,^(96,98) Dedman⁽⁷⁴⁾ et Baxendale⁽¹⁷⁾ n'est pas confirmée.

L'étude RMN réalisée à pH variable et à concentration élevée en peroxyde d'hydrogène montre qu'en dessous de pH 5, le pic correspondant au tétraperoxomolybdate (pic **4**) disparaît pour laisser place au pic large **3a**. La couleur de la solution, initialement rouge-brun, atteste également du changement d'intermédiaire puisqu'à pH 7,5, la solution devient jaune. Ce pic large **3a**, également obtenu en quantité minoritaire lorsque $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo} = 3,5$ et $\text{pH} < 5$, est

attribué au dimère de la forme acide du triperoxomolybdate, $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^{2-}$ **3a**, par comparaison à un échantillon authentique (éq. 80) :⁽⁹⁵⁾



Afin de déterminer la constante K_6 de cet équilibre, nous avons réalisé le dosage par HCl concentré d'une solution contenant initialement MoO_4^{2-} 1 M et H_2O_2 12,8 M. Nous avons ainsi obtenu un pK_a apparent égal à 5,2 et une constante d'équilibre estimée à $1,0 \times 10^3$.

En milieu très alcalin ($\text{pH} > 12$), la solution devient progressivement incolore. Dans ces conditions de pH, le peroxyde d'hydrogène existe principalement sous sa forme déprotonée HOO^- ($\text{pH} > \text{pK}_a$). Les différents peroxomolybdates subissent alors une hydrolyse selon l'équation (76) :



Une façon plus "visuelle" de traduire les équilibres (71) à (74), (77) à (81) et (85) à (87), consiste à construire un diagramme faisant apparaître les zones de prédominance de chaque espèce en fonction du pH et de la concentration en peroxyde d'hydrogène libre (fig. 27). Les frontières séparant les domaines correspondent aux conditions pour lesquelles les concentrations des complexes prédominants situés de part et d'autre sont égales. Le monoperoxomolybdate n'étant jamais l'espèce majoritaire, il n'apparaît pas sur ce diagramme. Dans le cas où des espèces mononucléaires telles que $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ et $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ sont impliquées, la frontière est calculée à partir de l'égalité $[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] = [\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}]$. Par contre, dans le cas où l'une des deux espèces est dinucléaire, tel que pour l'équilibre $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}/\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$, l'équation de la frontière est obtenue à partir de l'égalité $[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] = 2 \times [\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}]$.

Nous avons résumé dans le tableau 8 les constantes des équilibres mis en jeu entre les différents peroxomolybdates ainsi que les équations des frontières séparant les domaines de prédominance.

Equilibres	Valeurs	Méthodes	Equations des frontières $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} =$
$K_1 = \frac{[\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]}$	$1,5 \times 10^2$	RMN ^{95}Mo	-
$K_2 = \frac{[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}]}{[\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]}$	$1,2 \times 10^3$	RMN ^{95}Mo	-
$K_3 = \frac{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}]}{[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]}$	$2,1 \times 10^2$	RMN ^{95}Mo	$\log (4,7 \times 10^{-3} + 1,2 \times (10^{\text{pH}-14}))$
$K_4 = \frac{[\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}]}{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]}$	1,4	RMN ^{95}Mo	$\log (0,7 + 1,8 \times 10^{\text{pH}-12})$
$K_5 = \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}]^2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$	$1,5 \times 10^{16}$	Dosage par HCl	8,09 - pH
$K_6 = \frac{[(\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH})_2^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}]^2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$	$7,1 \times 10^{12}$	Dosage par HCl	6,43 - pH
$K_7 = \frac{[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2}$	$1,8 \times 10^5$	$K_1 K_2$	$\log (2,4 \times 10^{-3} + 5,95 \times (10^{\text{pH}-15}))$
$K_8 = \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}]^2 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^4 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$	$2,1 \times 10^{31}$	$K_5(K_1 K_2 K_3)^2$	$-7,8 + \frac{\text{pH}}{2}$
$K_9 = \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]^4}{[\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}]^2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$	$7,4 \times 10^{15}$	$K_5(K_4)^2$	$3,97 - \frac{\text{pH}}{2}$
$K_{10} = \frac{[(\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH})_2^{2-}]}{[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$K_5^{-1}(K_4)^2(K_6)$	1,5
$K_{11} = \frac{[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}]^2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}]}$	$1,5 \times 10^{-21}$	$(K_5)^{-1}(K_3)^{-2}$	pH = 10,4

Tableau 8. Constantes des équilibres établis entre les différents peroxomolybdates et équations des frontières séparant les domaines pour lesquels ces intermédiaires sont prédominants.

Nous avons représenté sur la figure 27 le diagramme faisant apparaître les zones de prédominance des différents peroxomolybdates.

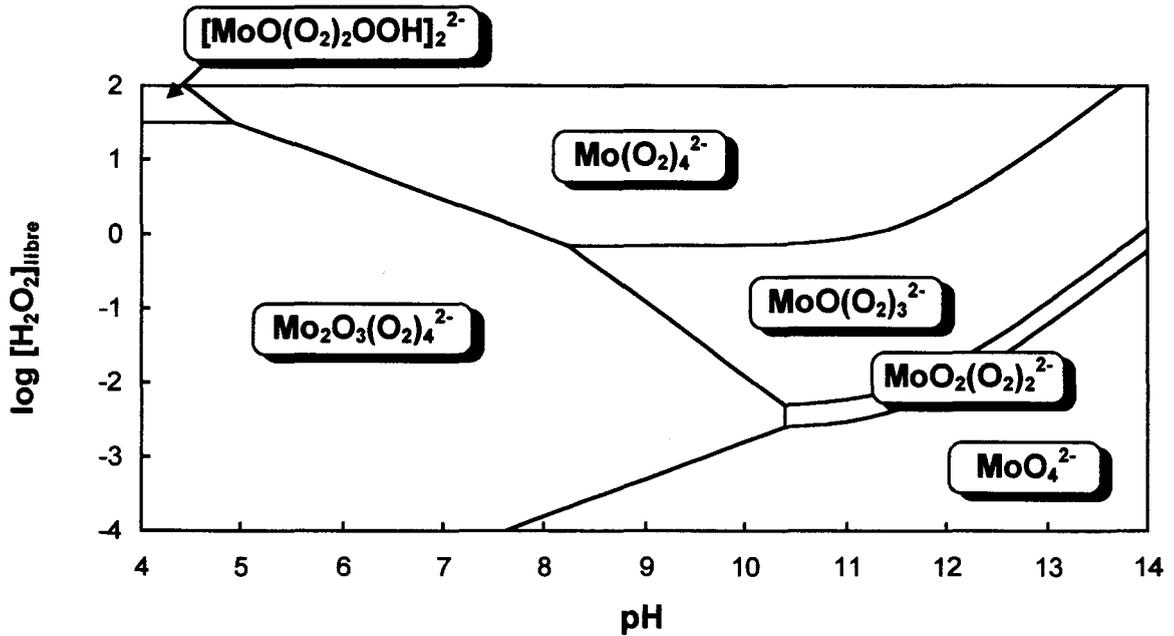
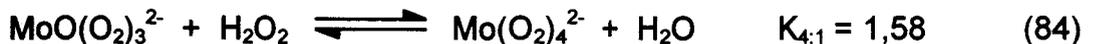
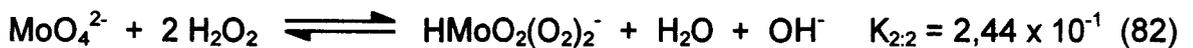
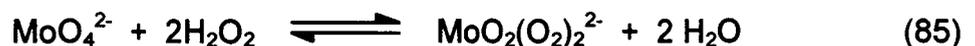


Figure 27. Espèces prédominantes formées au cours de l'interaction entre H_2O_2 et MoO_4^{2-} en fonction du pH et de la concentration en peroxyde d'hydrogène libre ($T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $[Na_2MoO_4] = 1\text{ M}$).

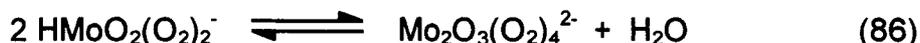
Csanyi⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾ a étudié par spectroscopie UV/visible les équilibres existant en milieu dilué ($[MoO_4^{2-}] = 10^{-3}\text{ M}$) et à température ambiante. Pour les milieux alcalins, il a proposé l'intervention de quatre intermédiaires peroxomolybdiques reliés par les équilibres (82) à (84) :



Selon l'auteur, la forme protonée $HMoO_2(O_2)_2^-$ serait impliquée plutôt que la forme dianionique $MoO_2(O_2)_2^{2-}$, même en milieu très basique. Nos résultats conduisent à préférer la représentation proposée par Aubry⁽⁷⁰⁾ dans laquelle l'équilibre (82) est scindé en deux réactions: l'une consistant en un échange de ligands (éq. 85), l'autre en un équilibre acido-basique (éq. 77).



En outre, en raison des concentrations élevées en molybdate utilisées dans notre étude, nous devons tenir compte de la dimérisation de $\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2^-$ selon l'équation (86) :



Cette série d'équilibres doit être complétée par l'équilibre acido-basique concernant la déprotonation du peroxyde d'hydrogène (éq. 87) :⁽¹²²⁾



Les constantes d'équilibre publiées par Csanyi diffèrent des nôtres, excepté pour l'équilibre entre le triperoxomolybdate et le tétraperoxomolybdate. Mais les conditions expérimentales nécessaires à l'enregistrement des spectres RMN des peroxomolybdates (molybdate de sodium 1 M à 0 °C) sont très différentes de celles utilisées par Csanyi (molybdate de sodium 10^{-3} M à température ambiante). De plus, la détermination des constantes d'équilibre entre les mono-, di- et tri- peroxomolybdates par spectroscopie UV/visible est imprécise car les spectres UV de ces trois espèces diffèrent peu. Au contraire, le tétraperoxomolybdate possède une bande d'absorption caractéristique à 450 nm.

γ - Spectroscopie RMN ^{183}W .

Forts des résultats obtenus pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, nous avons dans un premier temps tenté d'adopter une stratégie analogue pour étudier le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$. Cependant, la plus faible solubilité des peroxotungstates nous a amenés à travailler à température plus élevée (5 °C) afin d'éviter que les solutions relativement concentrées en espèces tungstiques ($[\text{WO}_4^{2-}]_0 = 1 \text{ M}$) ne précipitent. De plus, bien que les pics de la RMN du tungstène soient bien résolus et très fins, la faible sensibilité du noyau ^{183}W nécessite des temps d'accumulation plus longs qui rendent l'observation des intermédiaires peu stables et/ou minoritaires plus difficile que dans le cas du molybdène.

* Evolution des espèces en fonction de la concentration en H_2O_2 .

Nous avons enregistré les spectres RMN ^{183}W de solutions à pH naturel contenant 1 M de tungstate de sodium et des quantités croissantes de peroxyde d'hydrogène (fig. 28).

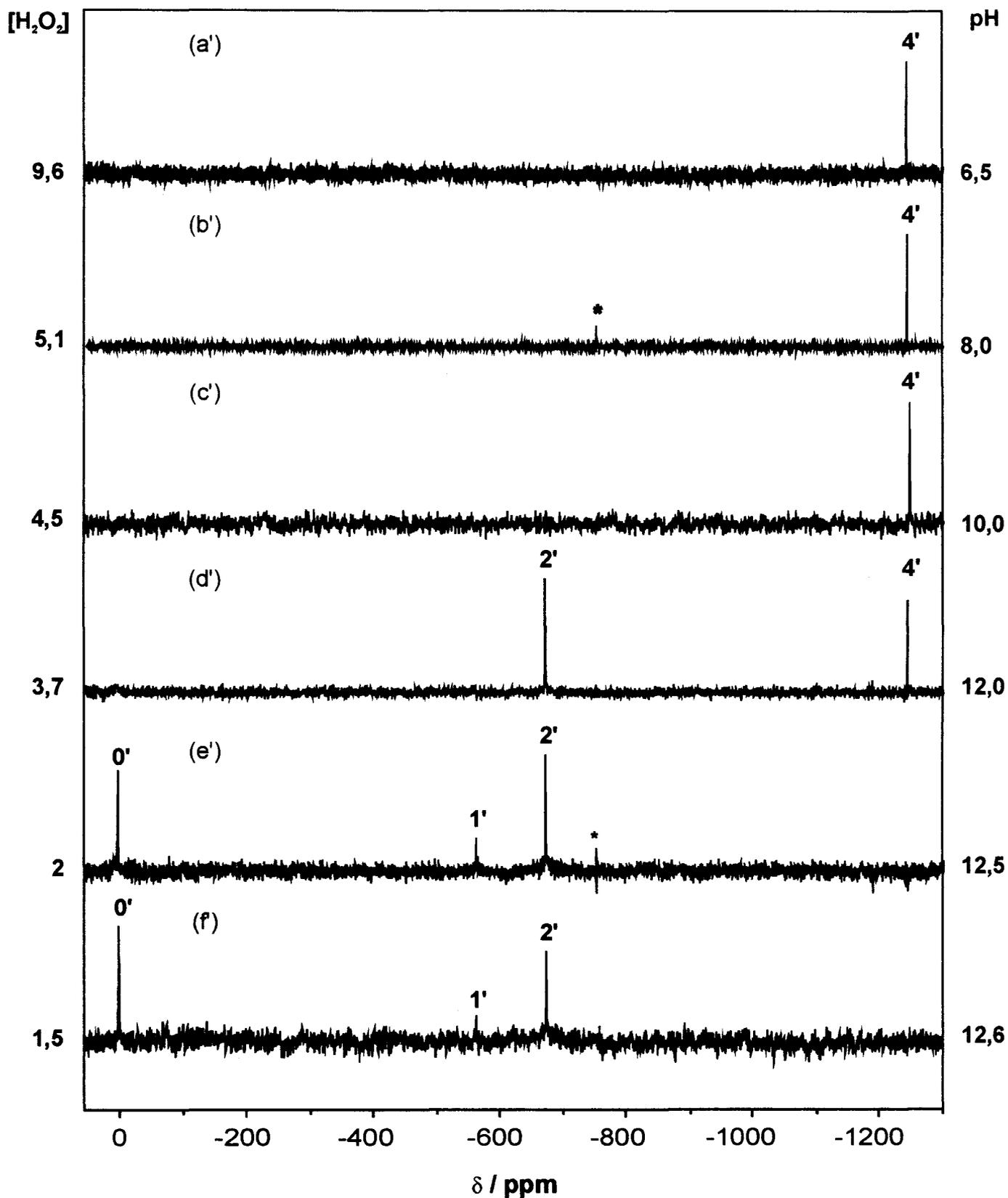


Figure 28. (b' à f') : Evolution des spectres RMN ^{183}W en fonction de la concentration en H_2O_2 ($T = 5^\circ\text{C}$, pH naturel, $[\text{Na}_2\text{WO}_4] = 1\text{ M}$). * : pic ne correspondant pas à une espèce tungstique.

(a') : Spectre du tétraperoxotungstate de sodium $\text{Na}_2\text{W}(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 M) dissous dans une solution aqueuse contenant H_2O_2 5,6 M.

On distingue quatre pics particulièrement fins notés 0', 1', 2' et 4'. Par comparaison avec les spectres obtenus avec des échantillons authentiques, les pics 0' et 4' peuvent être attribués sans ambiguïté respectivement au tungstate WO_4^{2-} ($\delta = 0$ ppm) et au tétraperoxotungstate $\text{W}(\text{O}_2)_4^{2-}$ ($\delta = -1247$ ppm), espèce la plus peroxydée, obtenue seule pour des concentrations en H_2O_2 supérieures à 5 M. En revanche, l'attribution des pics 2' ($\delta = -676$ ppm) et 1' ($\delta = -567$ ppm), obtenus pour des concentrations en peroxyde d'hydrogène inférieures à 5 M, apparaît beaucoup moins évidente. Néanmoins, l'enregistrement à intervalles réguliers (toutes les 10 minutes) des spectres d'une solution contenant initialement WO_4^{2-} 1 M et H_2O_2 4,5 M montre que, dans ces conditions, seul le pic 4' est détecté puis, au fur et à mesure de la décomposition de H_2O_2 , il apparaît les pics 2' et 1' au bout d'environ 2 heures et enfin le pic 0'. On remarque également que le pic 2' est toujours présent en proportions notablement plus importantes que le pic 1'. En tenant compte de ces observations et des résultats obtenus par spectroscopie UV/visible (paragraphe 2.a.β.) qui ont démontré l'intervention d'un équilibre entre le tétraperoxotungstate et le diperoxotungstate, sans participation notable d'un triperoxomolybdate, nous attribuons le pic 2' au diperoxotungstate $\text{WO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$. Par comparaison aux spectres RMN ^{95}Mo qui font apparaître des espèces au degré de peroxydation croissant à des déplacements chimiques évoluant vers les champs faibles, nous supposons que le pic 1' correspond au monoperoxotungstate $\text{WO}_3(\text{O}_2)^{2-}$, celui-ci étant par ailleurs toujours présent en quantité très faible.

Cette étude RMN ^{183}W à pH naturel ne permet pas de mettre en évidence la présence d'un éventuel triperoxotungstate $\text{WO}(\text{O}_2)_3^{2-}$. Les résultats obtenus montrent que le domaine de prédominance du diperoxotungstate $\text{WO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ est beaucoup plus important que celui du diperoxomolybdate $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ et qu'au contraire, le triperoxotungstate $\text{WO}(\text{O}_2)_3^{2-}$, s'il existe, se formerait dans une zone de pH et de concentration en H_2O_2 beaucoup plus restreinte et en proportions beaucoup plus faibles que le triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$, ce qui explique que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ soit sensiblement plus stable que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$. Précisons enfin que le pic noté * ($\delta = -756$ ppm) ne correspond pas à un intermédiaire peroxotungstique puisqu'il est également détecté pour une solution ne contenant que D_2O .

*** Evolution des espèces en fonction du pH pour différents rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.**

Afin de mettre en évidence d'éventuels équilibres acido-basiques, nous avons analysé à différents pH des solutions contenant des concentrations en peroxyde d'hydrogène fixes et choisies de manière à privilégier la formation de chaque intermédiaire peroxotungstique supposé.

$$- [H_2O_2]/[WO_4^{2-}] = 8$$

Dans ces conditions, le tétraperoxotungstate $W(O_2)_4^{2-}$ est la seule espèce observée à pH naturel (7,15) (spectre g'). Lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'acide chlorhydrique, le pic 4' disparaît au profit du pic 2a' ($\delta = - 700$ ppm) (spectre h'). On note également la présence, en quantité moindre, du pic 5' à $- 656$ ppm vers pH 5. Par ailleurs, le spectre obtenu pour un échantillon authentique de $K_2W_2O_3(O_2)_4 \cdot 4H_2O$ cristallisé remis en solution à pH naturel dans H_2O fait apparaître les pics 2a' et 5' (spectre j'). Campbell *et al.* ont montré que des solutions contenant WO_4^{2-} et un excès de H_2O_2 à pH 3,9- 2,5 et 1,7 donnent un pic à $- 699$ ppm identique à celui obtenu pour une solution aqueuse de $Na_2W_2O_3(O_2)_4 \cdot 4H_2O$.⁽⁷⁹⁾ Par conséquent, nous attribuons sans ambiguïté le pic 2a' au dimère du diperoxotungstate $W_2O_3(O_2)_4^{2-}$. En revanche, il nous est difficile d'attribuer le pic 5' qui pourrait correspondre à un polyperoxotungstate sachant la propension des peroxotungstates à la polycondensation.

$$- [H_2O_2]/[WO_4^{2-}] = 3,7$$

Le spectre obtenu à pH naturel pour un rapport molaire égal à 3,7 fait apparaître les pics 2' et 4' (spectre k') dans des proportions équivalentes. Au fur et à mesure de la diminution du pH, le pic 2' diminue tandis que le pic 4' correspondant au tétraperoxotungstate reste constant (spectre l'). A pH 5,4, le pic 4' est toujours présent mais en quantités plus faibles et le pic 2' attribué à $WO_2(O_2)_2^{2-}$ a fait place au pic 2a' correspondant à $W_2O_3(O_2)_4^{2-}$ que l'on observe d'ailleurs jusqu'à pH 0. Les mêmes résultats sont obtenus pour un rapport molaire H_2O_2/WO_4^{2-} égal à 2.

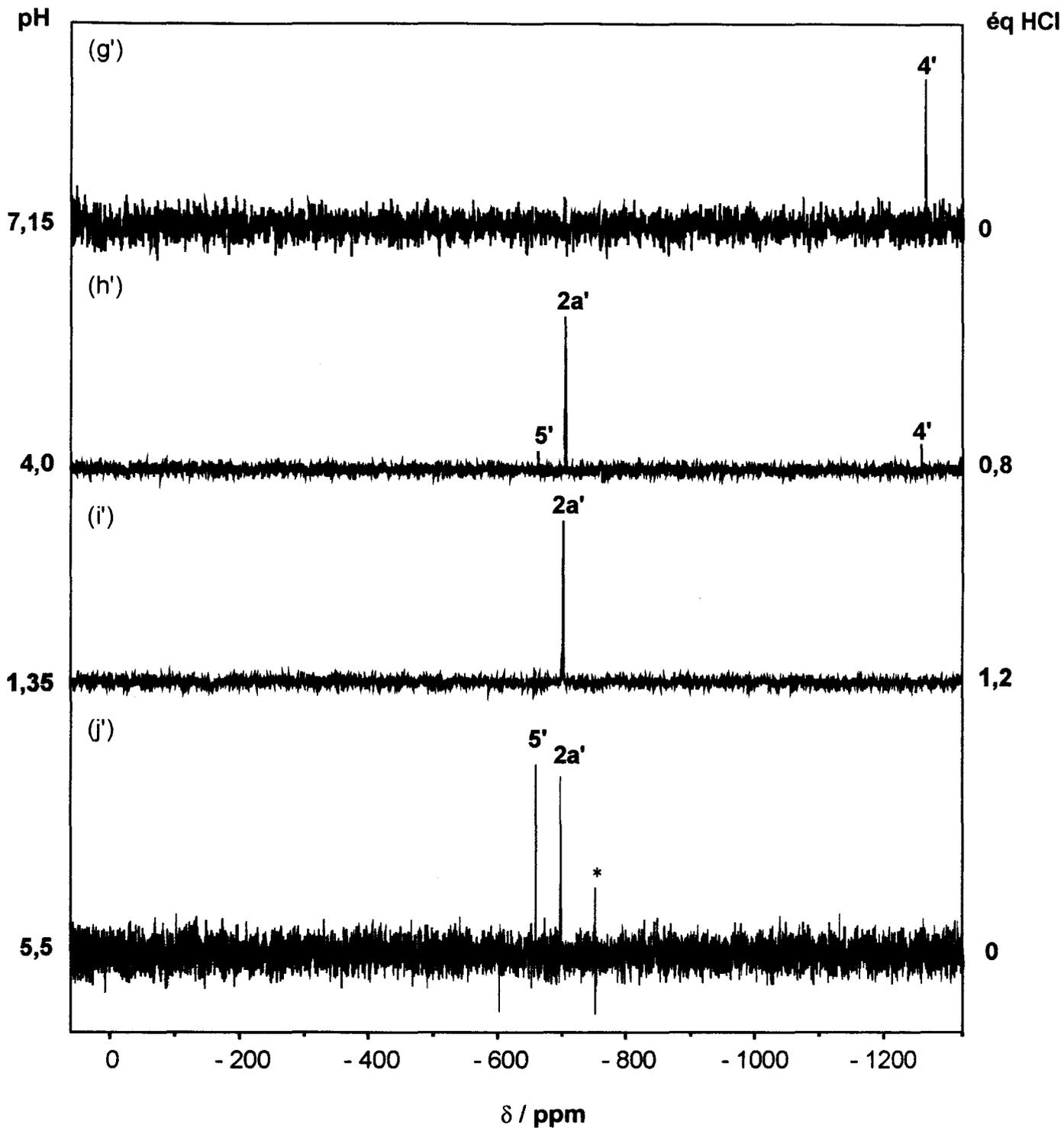


Figure 29. (g' à i') : Evolution des spectres RMN ^{183}W en fonction du pH pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{W} = 8$ ($T = 5^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{WO}_4] = 1\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8\text{ M}$).
 (j') : Spectre de $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,05 M) remis en solution dans H_2O à pH naturel (5,5). * : pic ne correspondant pas à une espèce tungstique.

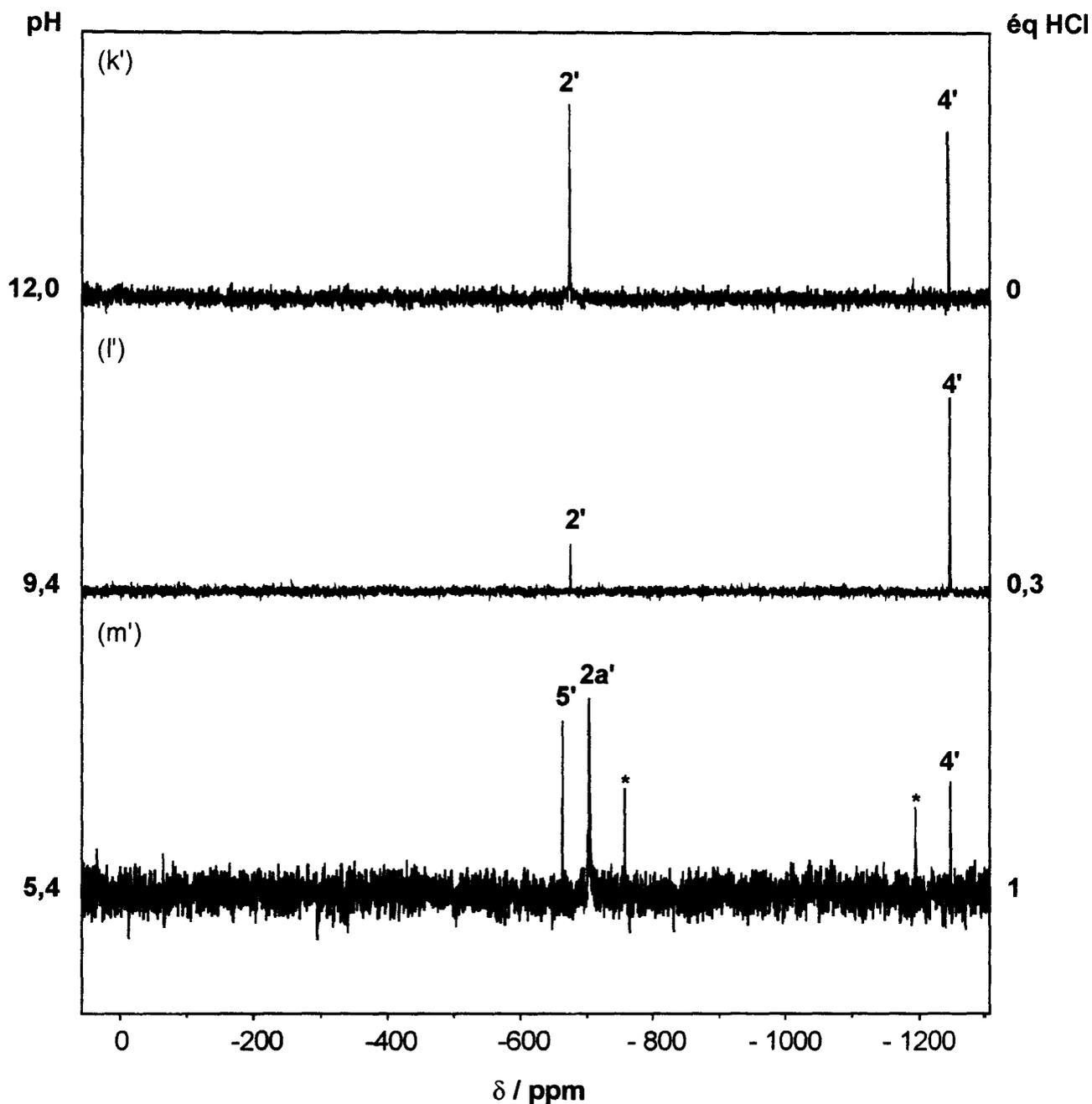


Figure 30. Evolution des spectres RMN ^{183}W en fonction du pH pour $\text{H}_2\text{O}_2/\text{W} = 3,7$ ($T = 5\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{WO}_4] = 1\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,7\text{ M}$).

* : pic ne correspondant pas à une espèce tungstique.

Les différents spectres obtenus ont permis de mettre en évidence un certain nombre d'intermédiaires peroxotungstiques que nous avons regroupés avec leurs conditions d'obtention dans le tableau 9.

N° des pics	δ (ppm)	Attributions	pH	H_2O_2/WO_4^{2-}
0'	0	WO_4^{2-}	7 - 14	0 - 1
1'	- 567	$WO_3(O_2)^{2-}$	10 - 14	0 - 3,7
2'	- 676	$WO_2(O_2)_2^{2-}$	9 - 14	0 - 4
2a'	- 700	$W_2O_3(O_2)_4^{2-}$	0 - 9	> 1
4'	- 1247	$W(O_2)_4^{2-}$	4 - 14	> 3
5'	- 656	polyperoxotungstate ?	4 - 5,5	> 2

Tableau 9. *Caractéristiques spectroscopiques, conditions d'obtention et attributions des différents pics détectés par RMN ^{183}W et identifiés à 5 °C pour le système $H_2O_2/WO_4^{2-}/H^+$.*

Par comparaison avec le système H_2O_2/MoO_4^{2-} , nous pouvons dire du tétraperoxotungstate $W(O_2)_4^{2-}$ qu'il se forme sur une plus large gamme de pH et de concentration en peroxyde d'hydrogène alors que le triperoxotungstate $WO(O_2)_3^{2-}$, s'il existe, est présent dans un domaine beaucoup plus restreint que le triperoxomolybdate. Les résultats concernant les zones de prédominance de $W(O_2)_4^{2-}$ et de $W_2O_3(O_2)_4^{2-}$ sont en accord avec les études spectroscopiques infra-rouge et Raman réalisées par Campbell *et al.*⁽⁷⁹⁾

3- Cinétique de décomposition de H_2O_2 par les ions MoO_4^{2-} .

Nous avons utilisé pour cette étude des réactifs d'une très grande pureté afin de limiter la décomposition du peroxyde d'hydrogène par les impuretés. Dans un premier temps, une solution de peroxyde d'hydrogène à pH naturel et à 0 °C était décomposée par des ions molybdates 1 M. Ces conditions opératoires, inhabituelles pour une étude cinétique, ont été choisies de façon à permettre une corrélation des résultats avec ceux déjà obtenus par RMN et par spectroscopie UV/visible. La disparition de H_2O_2 était suivie au cours du temps par dosage au permanganate de potassium, ce qui nous a permis de calculer la vitesse de dismutation du peroxyde d'hydrogène $d[H_2O_2]/dt$ en fonction de la concentration en H_2O_2 (fig. 31). Dans un deuxième temps, nous avons contrôlé que les variations de vitesse observées n'étaient pas

simplement dûes à un effet du pH en reproduisant la même expérience mais en maintenant le pH du milieu réactionnel à 10 par addition de soude ou d'acide chlorhydrique (fig. 31).

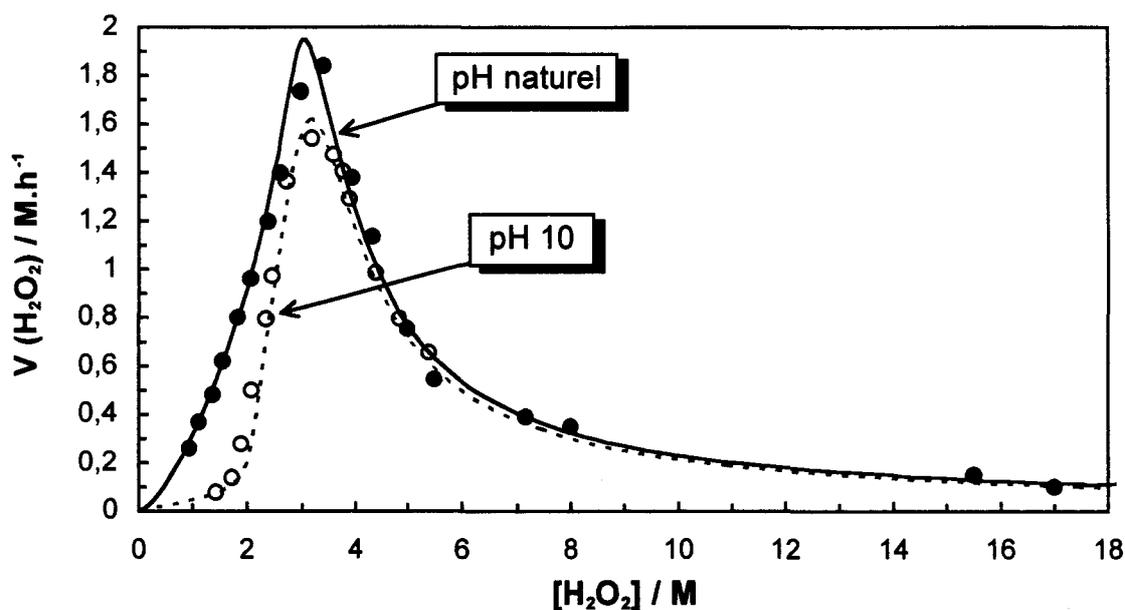


Figure 31. Vitesses de dismutation de H_2O_2 en fonction de sa concentration à pH naturel (●) et à pH 10 (○) à 0 °C en présence de $[Na_2MoO_4] = 1 M$.

La cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène, à pH 10, pour des concentrations en H_2O_2 supérieures à 6 M n'a pu être étudiée car la quantité importante de soude nécessaire pour maintenir le pH constant induisait une décomposition "spontanée" significative même lorsque des réactifs ultrapurs étaient utilisés.

Les vitesses représentées sur la figure 31 ont été obtenues à partir d'une même solution dont l'évolution était suivie sur plusieurs heures. Elles correspondent donc à un état stationnaire et pourraient s'avérer être différentes des vitesses initiales que l'on obtiendrait pour chaque concentration en peroxyde d'hydrogène en partant de solutions fraîches. Nous avons en effet obtenu pour les concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène des vitesses initiales de disparition de H_2O_2 plus élevées que celles obtenues à l'état stationnaire. Il y aurait donc un état transitoire correspondant à la formation rapide du triperoxomolybdate $MoO(O_2)_3^{2-}$ instable qui réagirait ensuite relativement lentement avec le peroxyde d'hydrogène pour conduire au tétraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$.

Nous constatons que les deux courbes de vitesse sont en forme de cloche et présentent un maximum marqué pour une concentration en peroxyde d'hydrogène égale à 3 M. A pH 10, ce maximum atteint $1,5 \times 10^{-2} \text{ M. h}^{-1}$ alors qu'à pH naturel, il est de $1,85 \times 10^{-2} \text{ M. h}^{-1}$. Ce résultat suggère fortement que le triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$, obtenu majoritairement à cette concentration en H_2O_2 (fig. 22), serait le principal précurseur d'oxygène moléculaire. Des études cinétiques réalisées à pH 10 mais avec du molybdate de sodium 0,1 M renforce cette hypothèse puisque le maximum est alors obtenu pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,3 \text{ M}$. Il faut également noter que les vitesses à pH naturel et à pH 10 diffèrent lorsque les concentrations en peroxyde d'hydrogène sont inférieures à 3 M alors qu'au-dessus de 3 M, les cinétiques sont identiques. En effet, pour les concentrations élevées en H_2O_2 ($> 3 \text{ M}$), le triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ est converti en tétraperoxomolybdate $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ et la vitesse de disparition de H_2O_2 diminue fortement. Afin de déterminer la vitesse de décomposition de $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$, nous avons suivi la cinétique de décomposition d'une solution contenant du tétraperoxomolybdate de sodium $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristallisé remis en solution dans du peroxyde d'hydrogène 15 M. Le milieu réactionnel obtenu subit toujours une décomposition de H_2O_2 mais la vitesse est environ vingt fois plus lente que celle obtenue au maximum pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M}$ (fig. 31). Cependant, en tenant compte de l'équation (74) et des résultats obtenus par RMN ^{95}Mo (fig. 26), nous pouvons estimer que dans ces conditions ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{totale}} = 17 \text{ M}$), il subsiste 2 à 5 % de triperoxomolybdate en solution qui suffisent à justifier la vitesse de décomposition observée. Ainsi, même si $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ en solution subit une décomposition, sa vitesse est très faible comparée à celle du triperoxomolybdate et elle est de toute manière inférieure à $0,1 \text{ M. h}^{-1}$. Une étude RMN ^{95}Mo réalisée à pH 10 montre que, pour $[\text{H}_2\text{O}_2] > 3 \text{ M}$, seuls les triperoxo- et tétraperoxomolybdates sont présents en solution et leurs proportions relatives diffèrent de moins de 5 % de celles obtenues à pH naturel pour une même concentration en H_2O_2 . Cette concordance explique la similitude des cinétiques obtenues dans cette gamme de concentration en peroxyde d'hydrogène pour pH naturel et pH 10. En revanche, pour $[\text{H}_2\text{O}_2] < 3 \text{ M}$, les spectres RMN à pH naturel et à pH 10 sont notablement différents en particulier en ce qui concerne le pic 2. A pH naturel, le milieu réactionnel est fortement alcalin ($\text{pH} > 12$) et l'espèce diperoxydée présente est $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$. En revanche, à pH 10, une partie de $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ se protone et se dimérise en $\text{MoO}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ (éq. 78), intermédiaire stable en solution. Ainsi, les vitesses de décomposition obtenues à pH 10 pour $[\text{H}_2\text{O}_2] < 3 \text{ M}$ sont plus faibles que celles obtenues à pH naturel pour une même concentration en H_2O_2 .

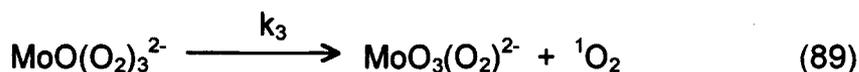
Les constantes de vitesse expérimentales peuvent être calculées en utilisant un modèle théorique qui suppose que la formation d'oxygène singulet provient de la décomposition unimoléculaire d'un ou de plusieurs peroxomolybdates (éq. 88) :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 \text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-} + k_2 \text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-} + k_3 \text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-} + k_4 \text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-} \quad (88)$$

La meilleure concordance entre points expérimentaux et théoriques est obtenue en adoptant les valeurs $k_1 = 0$, $k_2 = 0,2 \pm 0,1$, $k_3 = 2,2$ et $k_4 = 0 \text{ h}^{-1}$ pour les constantes de vitesse de décomposition des mono-, di-, tri- et tétra- peroxomolybdates.

4- Mécanisme de formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

L'excellente corrélation entre les résultats obtenus par les études cinétiques et par RMN ^{95}Mo tend à prouver que la formation d'oxygène singulet s'effectue par l'intermédiaire du triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ selon l'équation (89) :



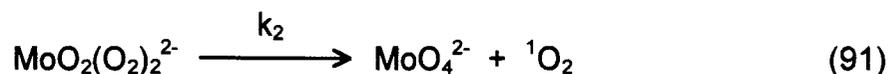
Il est toutefois important de préciser que les résultats cinétiques reportés ici sont également interprétables sur la base d'un processus bimoléculaire impliquant le peroxyde d'hydrogène libre et le diperoxomolybdate (éq. 90) :



Ce mécanisme semble cependant moins probable puisqu'il suppose la formation d'un complexe activé ayant un atome de molybdène entouré par trois ponts peroxy. Ce complexe devrait donc être apparenté au triperoxomolybdate tout en étant différent. De plus, il devrait être particulièrement instable puisqu'indéetectable par RMN ^{95}Mo . Par conséquent, bien que cette hypothèse ne puisse être totalement écartée, nous préférons adopter le mécanisme le plus simple (éq. 89) faisant intervenir une décomposition unimoléculaire du triperoxomolybdate.

Notre interprétation est en contradiction avec tous les travaux publiés antérieurement par Baxendale,⁽¹⁷⁾ Brauer,⁽⁷¹⁾ Foote⁽⁷²⁾ et Aubry.⁽⁷⁰⁾ Selon ces auteurs, la décomposition

unimoléculaire du diperoxomolybdate $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ serait le principal processus de formation de $^1\text{O}_2$ (éq. 91) lors de la dismutation catalysée de H_2O_2 par les ions MoO_4^{2-} .



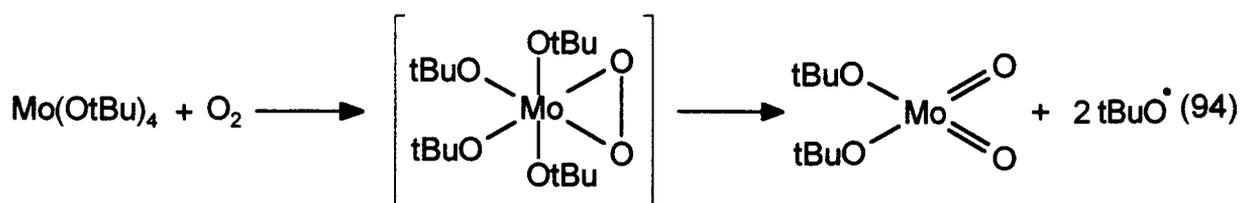
Notre étude cinétique montre que le diperoxomolybdate intervient effectivement dans le processus de formation de $^1\text{O}_2$ mais cet intermédiaire apparaît être environ dix fois plus stable que le triperoxomolybdate. Cette divergence au niveau de l'interprétation trouve son origine dans la difficulté rencontrée par ces auteurs à déterminer précisément la concentration de $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ en solution aqueuse par spectroscopie UV/visible. En effet, les deux intermédiaires $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ et $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ se forment pratiquement simultanément quand H_2O_2 est ajoutée à des solutions de MoO_4^{2-} (fig. 22) et ils présentent des spectres UV/visible très similaires (fig. 10) rendant difficile leur différenciation. En revanche, la spectroscopie RMN ^{95}Mo les distingue clairement et permet d'estimer assez précisément leurs proportions relatives.

Par ailleurs, Foote et Niu⁽⁷²⁾ ont montré récemment qu'une solution aqueuse de tétraperoxomolybdate dans D_2O engendre de l'oxygène singulet quand elle est chauffée à 40 °C et ils en ont déduit que $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ est un précurseur de $^1\text{O}_2$. Nos résultats montrent que leur conclusion est erronée et que la formation d'oxygène singulet observée provient probablement du triperoxomolybdate formé par hydrolyse du tétraperoxomolybdate dissous dans l'eau (éq. 74). Böhme et Brauer ont également montré par détection de la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ qu'une solution contenant du tétraperoxomolybdate engendre de l'oxygène singulet mais ils ont observé que la quantité de $^1\text{O}_2$ diminue pour les concentrations élevées en H_2O_2 . Ils en ont conclu, comme nous, que la décomposition de $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ ne contribue pas de manière significative à la formation d'oxygène singulet.⁽⁷¹⁾

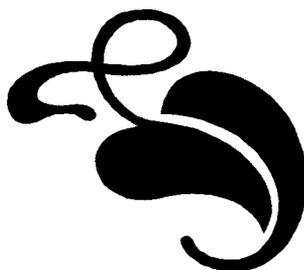
En 1988, Aubry a montré que tout l'oxygène moléculaire formé lors de la dismutation de H_2O_2 catalysée par MoO_4^{2-} se trouve dans un état singulet, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$).⁽⁷⁰⁾ La formation de cette espèce excitée à partir du triperoxomolybdate peut être expliquée par la règle de conservation des spins de Wigner. Comme la vitesse de décomposition de H_2O_2 est du premier ordre par rapport au molybdate,^(17,66,70) la formation d'oxygène doit donc s'effectuer selon un processus d'oxydo-réduction faisant intervenir deux ligands peroxy liés au même atome de molybdène. Un premier mécanisme envisageable (éq. 92) impliquerait l'atome central de molybdène(VI)

De plus, nous avons montré, à l'appui de ce mécanisme, que la dismutation du peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet peut aussi être catalysée par des métaux tel que le calcium(II) qui ne peuvent pas changer de degré d'oxydation.⁽³⁰⁾

Un exemple de réduction de ponts peroxydes s'effectuant simultanément avec une oxydation d'autres ligands a déjà été décrit.^(129,130) Des solutions diluées de $\text{Mo}(\text{OtBu})_4$ réagissent avec l'oxygène pour donner $\text{MoO}_2(\text{OtBu})_2$ et des radicaux *tert*-butoxy (éq. 94). La réaction est unimoléculaire et a lieu spontanément sans aucun changement du degré d'oxydation du molybdène pendant l'étape de clivage.



La formation quantitative d'oxygène singulet au lieu d'oxygène triplet, qui est énergétiquement plus accessible, peut être justifiée par la règle de Wigner qui prévoit que lorsqu'une molécule à l'état fondamental singulet subit une thermolyse en oxygène et en une molécule à l'état singulet, le spin total est conservé. Ainsi, l'oxygène engendré se trouve dans un état excité singulet.⁽¹³¹⁾ Cette règle est valable pour tout processus concerté ou ionique dès lors qu'un transfert de charge a lieu selon un processus biélectronique et sans transfert intersystème (ISC). Nous ne sommes cependant pas en mesure de préciser si la formation d'oxygène singulet par décomposition du triperoxomolybdate s'effectue selon un mécanisme ionique ou concerté.

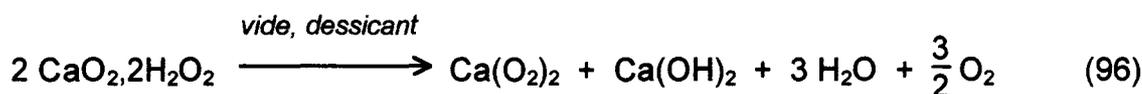
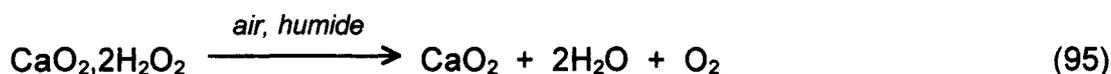


B- DISMUTATION DE H₂O₂ CATALYSEE PAR Ca(OH)₂

La troisième source d'oxygène singulet que nous avons étudiée fait intervenir la dismutation du peroxyde d'hydrogène par le calcium(II) en milieu basique. Révélé actif lors d'un criblage systématique de la classification périodique,⁽³⁰⁾ ce système catalytique est particulièrement attrayant sur le plan environnemental puisqu'il met en jeu un catalyseur très bon marché et ne donne comme sous-produits que de l'eau, de l'oxygène et des sels de calcium. Il paraît également très mystérieux car il est, à priori, difficile d'attribuer au calcium(II) des propriétés oxydo-réductrices très originales sachant que son degré d'oxydation ne peut être modifié dans les conditions opératoires. Enfin, le fait qu'il agisse en phase hétérogène peut constituer un avantage au niveau de la récupération des produits dès lors qu'on songe aux applications potentielles de ce système en synthèse organique.

L'analyse de la littérature scientifique fait apparaître un nombre relativement restreint de travaux publiés à propos des peroxydes de calcium ; la plupart sont anciens et émanent principalement de l'école russe. L'action du peroxyde d'hydrogène sur l'hydroxyde de calcium conduit à la formation de peroxydes de calcium qui n'existent comme entités distinctes qu'à l'état solide.⁽¹³²⁻¹³⁴⁾ Une des caractéristiques de ces peroxydes est leur capacité à former des composés d'addition avec l'eau ou le peroxyde d'hydrogène. Makarov et ses collaborateurs se sont intéressés au système ternaire Ca(OH)₂-H₂O₂-H₂O en utilisant une méthode basée sur des mesures de solubilité et en étudiant l'influence de la concentration en H₂O₂ et la stabilité thermique des phases solides. L'oxyde ou l'hydroxyde de calcium étaient traités avec une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration connue à température fixe. Une fois l'équilibre établi, les phases solides et liquides étaient séparées et analysées par analyse thermique différentielle et par diffraction des rayons X.^(135,136) Cette méthode a permis de caractériser de manière définitive le peroxyde de calcium octahydraté CaO₂·8H₂O^(137,138) qui, par déshydratation sous vide à 0 °C, conduit au peroxyde anhydre, CaO₂.^(135,138) En revanche, l'existence du peroxyde dihydraté CaO₂·2H₂O vient récemment d'être remise en question avec des arguments convaincants. Il semblerait qu'il s'agisse plus vraisemblablement d'un mélange de CaO₂ et d'eau non liée.⁽¹³⁹⁾

Par ailleurs, l'action d'une solution concentrée (> 30 %) de peroxyde d'hydrogène sur $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, conduit à la formation du peroxyde de calcium diperoxyhydraté, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.^(134,139-142) En 1966, Vol'nov *et al.*^(133,134) ont montré que $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ se décompose, sous vide et à 40 °C, en un mélange d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de superoxyde de calcium $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ selon une réaction de dismutation interne entre les ligands peroxy. Plus récemment, Karelin *et al.*⁽¹³⁹⁾ ont précisé ces observations en étudiant la décomposition spontanée de ce composé à - 20, - 10 et + 20 °C par diffraction des rayons X et spectroscopies Raman et infra-rouge. Ils ont ainsi mis en évidence l'intervention de deux réactions simultanées : l'une conduisant à la formation du peroxyde CaO_2 et d'oxygène (éq. 95), l'autre résultant de la dismutation de $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ et conduisant à la formation de l'hydroxyde et du superoxyde de calcium (éq. 96) :



Ils ont également montré que l'élimination, en continu et sous vide, de l'eau favorisait le deuxième processus et permettait ainsi d'augmenter la teneur en $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, composé qui présente un intérêt industriel en tant que "purificateur" d'air. Il avait déjà été isolé en 1921 par Traube et Schulze sous forme d'une poudre jaune en traitant $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ par H_2O_2 30 %.⁽¹⁴³⁾ Makarov *et al.* ont obtenu des mélanges contenant jusqu'à 55 % de superoxyde en augmentant la surface du composé solide. $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ est stable à température ambiante et il ne libère de l'oxygène qu'à 290 °C en fournissant CaO_2 .

Nous avons tenté de rassembler graphiquement dans la figure 32 l'essentiel des informations disponibles concernant les interconversions entre oxydes, peroxydes et superoxydes de calcium.

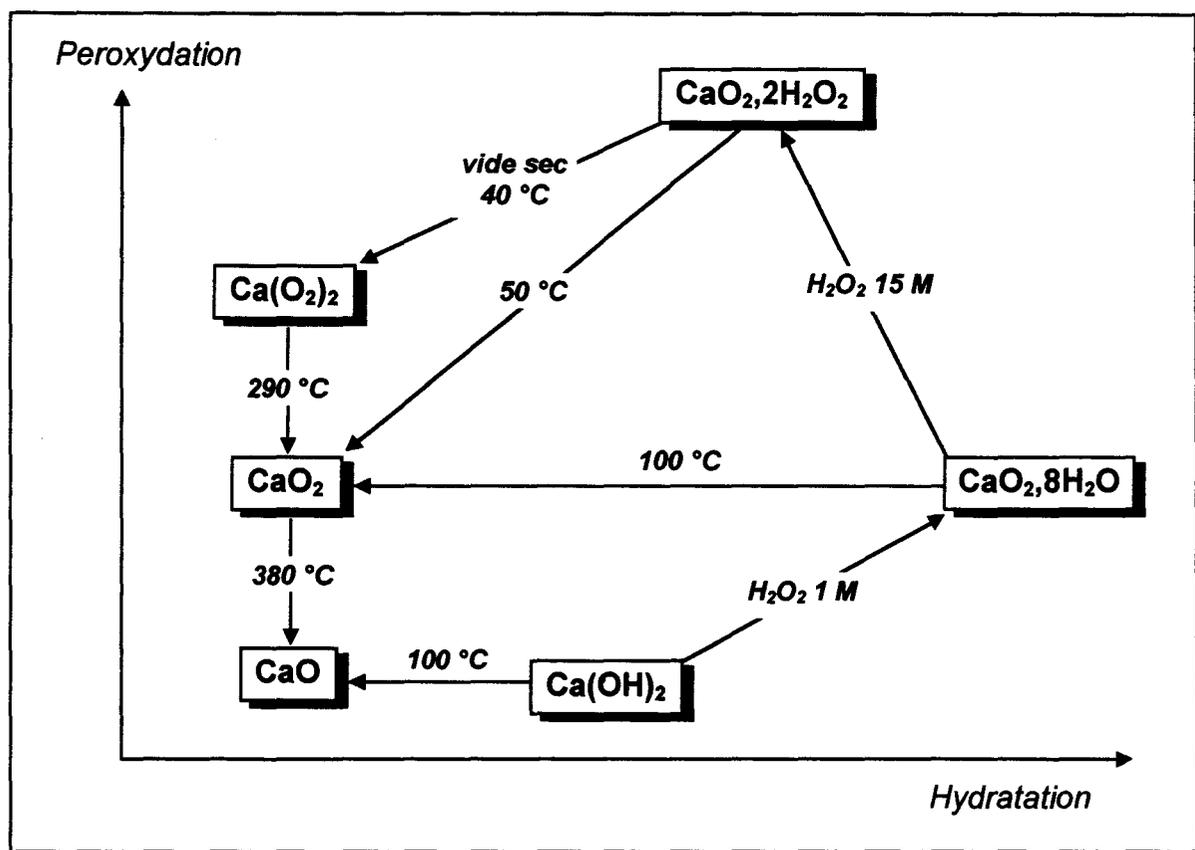


Figure 32. Méthodes de préparation et voies de décomposition des hydroxydes, peroxydes et superoxydes de calcium.

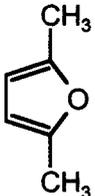
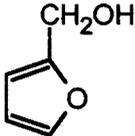
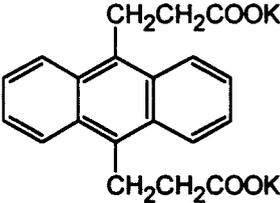
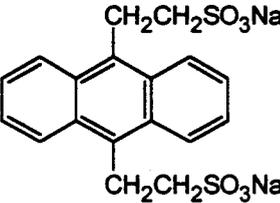
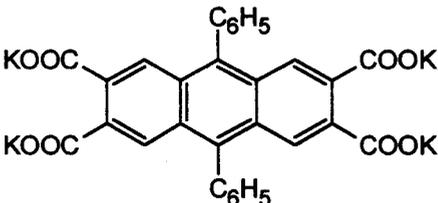
Toutefois, aucun des travaux cités précédemment ne comporte d'étude de la multiplicité de l'oxygène libéré lors de la décomposition des peroxydes de calcium hormis les expériences préliminaires effectuées par Aubry en 1985 lors de son criblage de la classification périodique.⁽³⁰⁾ Nous avons donc cherché à confirmer la réalité du phénomène de formation de $^1\text{O}_2$, à préciser les conditions opératoires optimales pour engendrer cette espèce excitée et à élucider le mécanisme.

1- MISE EN EVIDENCE INDIRECTE DE LA FORMATION DE $^1\text{O}_2$.

La formation d'oxygène singulet au cours d'un processus donné peut être mis en évidence et quantifiée soit par détection de sa phosphorescence infra-rouge à 1270 nm soit par piégeage chimique. La première méthode est directe, spécifique, rapide et constitue une preuve irréfutable de l'implication de l'espèce excitée. Cependant, les premiers essais effectués avec le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca(II)}$ faisaient apparaître une vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ beaucoup plus faible que celle observée avec les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$. Aussi, l'utilisation d'une

telle méthode n'apparût-elle pas, dans un premier temps, appropriée. Néanmoins, après optimisation des conditions opératoires, nous sommes récemment parvenus à détecter la phosphorescence IR de $^1\text{O}_2$ émise par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{II})$ (voir paragraphe 4).

Pour les systèmes produisant l'oxygène singulet avec des flux plus faibles, il est préférable de recourir à des méthodes de piégeage chimique, dites indirectes. Elles utilisent des capteurs d'oxygène singulet qui doivent être à la fois réactifs, spécifiques et compatibles avec le milieu réactionnel. Nous avons rassemblé dans le tableau 10 les capteurs principalement utilisés pour la détection et le dosage de l'oxygène singulet en milieu aqueux.

Formules	Noms et abréviations	Caractéristiques	Réf.
	<i>2,5-diméthylfuranne</i> (2,5-DIMF)	non spécifique très réactif	144
	<i>alcool furfurylique</i> (AFF)	non spécifique très réactif	145
	<i>9,10-anthracène</i> <i>dipropionate de</i> <i>potassium</i> (ADP)	spécifique très réactif	146
	<i>9,10-bis-anthracène</i> <i>éthanesulfonate</i> <i>de sodium</i> (AES)	spécifique assez réactif	147
	<i>9,10-diphénylanthracène-</i> <i>2,3,6,7-tétracarboxylate</i> <i>de potassium</i> (DPATC)	spécifique assez réactif	148

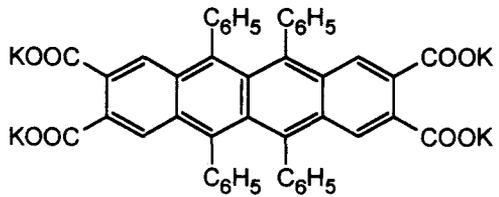
	<p><i>rubrène-2,3,8,9- tétracarboxylate de potassium (RTC)</i></p>	<p>spécifique très réactif</p>	<p>32</p>
-----------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------	-----------

Tableau 10. Principaux capteurs utilisés pour la détection et le dosage de l'oxygène singulet en milieu aqueux.

Le 2,5-diméthylfuranne et l'alcool furfurylique sont des molécules simples, disponibles commercialement et extrêmement réactives vis-à-vis de l'oxygène singulet. Malheureusement, ces capteurs ne sont pas spécifiques de $^1\text{O}_2$ car leurs produits d'oxydation primaires (ozonides) sont instables en milieu aqueux à température ambiante et se dégradent pour donner des produits secondaires qui peuvent également être obtenus à partir d'autres oxydants. En revanche, les hydrocarbures aromatiques polycycliques conviennent mieux pour la mise en évidence de $^1\text{O}_2$ puisqu'ils conduisent à des endoperoxydes stables et parfaitement spécifiques de cette espèce excitée. Cependant, ils possèdent tous des fonctions hydrosolubilisantes anioniques susceptibles de ligander les ions calcium présents dans notre milieu réactionnel. Nous avons donc synthétisé un nouveau capteur hydrosoluble dont les principales caractéristiques sont d'une part une réactivité et une spécificité élevées vis-à-vis de l'oxygène singulet et d'autre part une compatibilité avec le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{II})$ grâce à l'introduction de fonctions hydrosolubilisantes cationiques.

a- Synthèse et propriétés d'un capteur hydrosoluble cationique de $^1\text{O}_2$.

Le capteur que nous avons préparé est un dérivé anthracénique : le dichlorure de bis 9,10-anthracène-(4-triméthylphénylammonium) (BPAA) (**3**) dont nous avons représenté sur la figure 33 les principales caractéristiques.

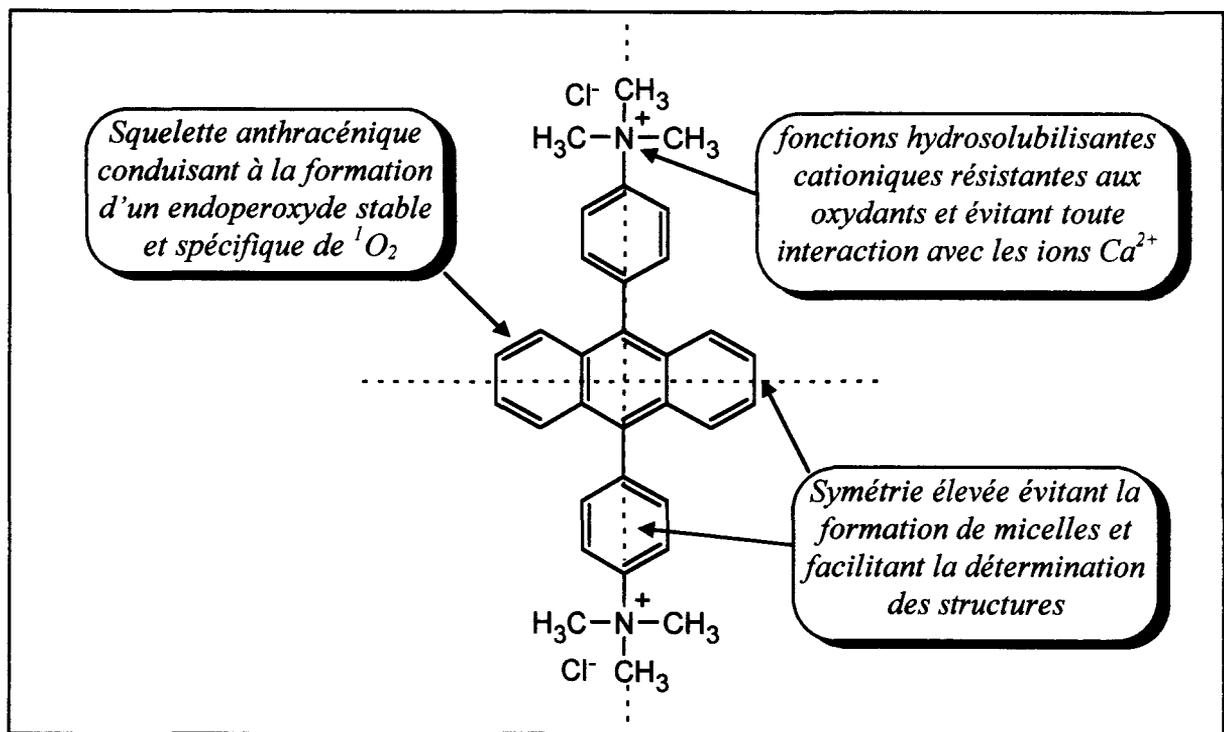
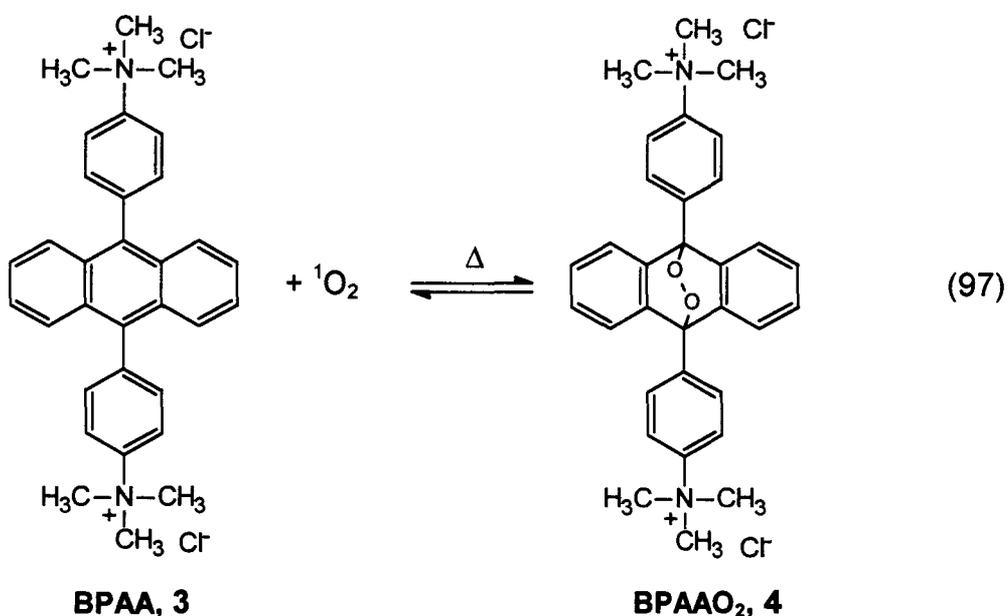


Figure 33. Caractéristiques du BPAA (**3**), capteur cationique hydrosoluble de $^1\text{O}_2$.

L'introduction de substituants aryliques en positions 9, 10 du noyau anthracénique assure une plus grande stabilité de l'endoperoxyde et augmente la réactivité vis-à-vis de $^1\text{O}_2$. L'hydrosolubilité est obtenue en greffant deux fonctions cationiques ammonium quaternaires compatibles avec notre milieu réactionnel. La molécule présente une symétrie élevée qui évite la formation de micelles et facilite la détermination des structures. Le BPAA (**3**) réagit efficacement avec l'oxygène singulet selon une constante de vitesse k_r que nous avons estimée à $1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans H_2O par photolyse continue (chapitre II) et conduit à un endoperoxyde stable noté BPAAO₂ (**4**) (éq. 97) qui a été caractérisé sans ambiguïté par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C .



La synthèse du BPAA (**3**) n'apparaît pas dans la littérature mais le précurseur diaminé peut être obtenu en une seule étape, décrite dans un brevet⁽¹⁴⁹⁾ et reprise par Etienne⁽¹⁵⁰⁾, par chauffage au reflux d'un mélange d'antraquinone, de chlorhydrate d'aniline et d'aniline. Le sel d'ammonium quaternaire est ensuite obtenu dans des conditions drastiques par action du sulfate de diméthyle pur à 125 °C pendant une heure et demi. L'anion CH_3SO_4^- est ensuite remplacé successivement par l'anion ClO_4^- par action du perchlorate de sodium puis par l'anion Cl^- grâce à une résine échangeuse d'ions comportant des fonctions $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ (Amberlite IRA 400).

Le BPAA est facilement détectable par spectroscopie UV/visible puisqu'il présente, dans la zone spectrale 320-420 nm, une structure de bandes caractéristiques de son noyau anthracénique ($\epsilon_{373\text{nm}} = 10330 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Après réaction avec ${}^1\text{O}_2$, ces bandes disparaissent et il ne subsiste que l'absorption due aux noyaux phényles à laquelle s'ajoute une faible queue de bande entre 250 et 300 nm résultant de la présence du pont peroxyde de l'endoperoxyde formé (fig. 34).

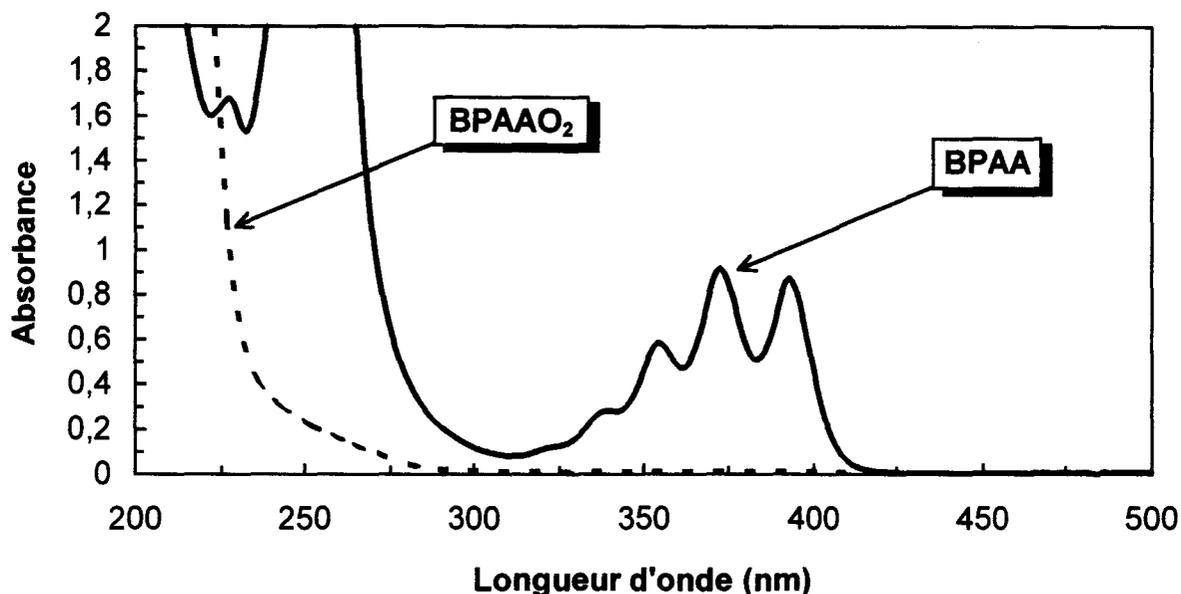


Figure 34. Spectres UV/visible du BPAA (**3**) (10^{-4} M dans H_2O) et de son endoperoxyde BPAAO₂ (**4**) (10^{-4} M dans H_2O).

b- Protocole de dosage de 1O_2 par piégeage chimique.

La formation d'oxygène singulet par le système $H_2O_2/Ca(II)$ peut donc être mise en évidence par piégeage chimique en suivant la disparition du BPAA (**3**) et l'apparition de l'endoperoxyde BPAAO₂ (**4**). Habituellement, la technique d'analyse utilisée est la chromatographie liquide haute performance (CLHP). Cependant, elle ne convient pas dans notre cas car les fonctions ammonium quaternaires des BPAA (**3**) et BPAAO₂ (**4**) conduisent à des pics larges et mal résolus. L'association en paires d'ions avec le pentane sulfonate de sodium n'a pas permis de résoudre complètement ce problème. Nous avons donc eu recours à la spectroscopie UV/visible qui ne permet malheureusement pas de détecter l'apparition du produit d'oxydation spécifique. Pour certaines expériences de confirmation, nous avons eu recours à la RMN qui permet de caractériser sans ambiguïté BPAA (**3**) et BPAAO₂ (**4**).

De plus, contrairement à ce qui se passe avec les systèmes H_2O_2/MoO_4^{2-} et H_2O_2/WO_4^{2-} , la réaction de formation de 1O_2 par le système $H_2O_2/Ca(OH)_2$ se déroule en phase hétérogène. Il est donc nécessaire d'éliminer les précipités avant l'enregistrement des spectres UV/visible. Ceci peut être réalisé par centrifugation mais la méthode est longue et laisse subsister une suspension colloïdale des peroxydes de calcium qui crée un fond continu dans le spectre d'absorption. Nous avons donc préféré recourir à la mise en solution des insolubles par

acidification du milieu réactionnel selon les équations (98) et (99). Des contrôles effectués à pH 1, 5 et 11 sur des solutions de BPAA (**3**) seul ont montré que les variations de pH n'altéraient pas le capteur.



Les premiers essais ont été réalisés à température ambiante sur des solutions contenant initialement 10^{-4} M de BPAA (**3**), 0,05 M de CaO (99,995 %) et 0,4 M de peroxyde d'hydrogène. Des prélèvements du milieu réactionnel étaient effectués toutes les heures et acidifiés avec de l'acide orthophosphorique concentré jusqu'à dissolution du précipité. La disparition du capteur était suivie par spectroscopie UV/visible à 373 nm. Parallèlement, la concentration en peroxyde d'hydrogène était mesurée par dosage au permanganate de potassium.

La quantité cumulée d'oxygène singulet formé entre les instants 0 et t est déterminée par la relation suivante (partie A, paragraphe 1.a.β) :

$$[{}^1\text{O}_2]_t = [\text{BPAA}]_0 - [\text{BPAA}]_t + \beta \ln \frac{[\text{BPAA}]_0}{[\text{BPAA}]_t} \quad (100)$$

où $\beta = \frac{k_d}{k_r} = 1,7 \times 10^{-2}$ M dans H_2O dans le cas de BPAA.

Dans les conditions opératoires utilisées, $[\text{BPAA}] \ll \beta$. La relation (100) se simplifie alors selon :

$$[{}^1\text{O}_2]_t = \beta \ln \frac{[\text{BPAA}]_0}{[\text{BPAA}]_t} \quad (101)$$

soit encore :

$$[{}^1\text{O}_2]_t = \beta \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (102)$$

où A_0 et A_t sont respectivement les absorbances du BPAA à 373 nm aux instants 0 et t.

Le rendement en oxygène singulet formé pendant un temps t est alors défini par le rapport entre la concentration cumulée d'oxygène singulet ($[{}^1\text{O}_2]_t$) et la concentration totale d'oxygène libéré lors de la dismutation de H_2O_2 ($= 0,5 \times \Delta[\text{H}_2\text{O}_2]_t$) :

$$\text{Rdt } {}^1\text{O}_2 = \frac{[{}^1\text{O}_2]_t}{0,5 \times \Delta[\text{H}_2\text{O}_2]_t} \times 100 \quad (103)$$

Nous avons représenté sur la figure 35 la formation d'oxygène singulet et la disparition du peroxyde d'hydrogène. La réaction est relativement lente puisque dans ces conditions (température ambiante et pH naturel), la disparition totale du capteur nécessite plusieurs heures. On obtient, au bout de 28 h, un rendement en ${}^1\text{O}_2$ d'environ 35 %.

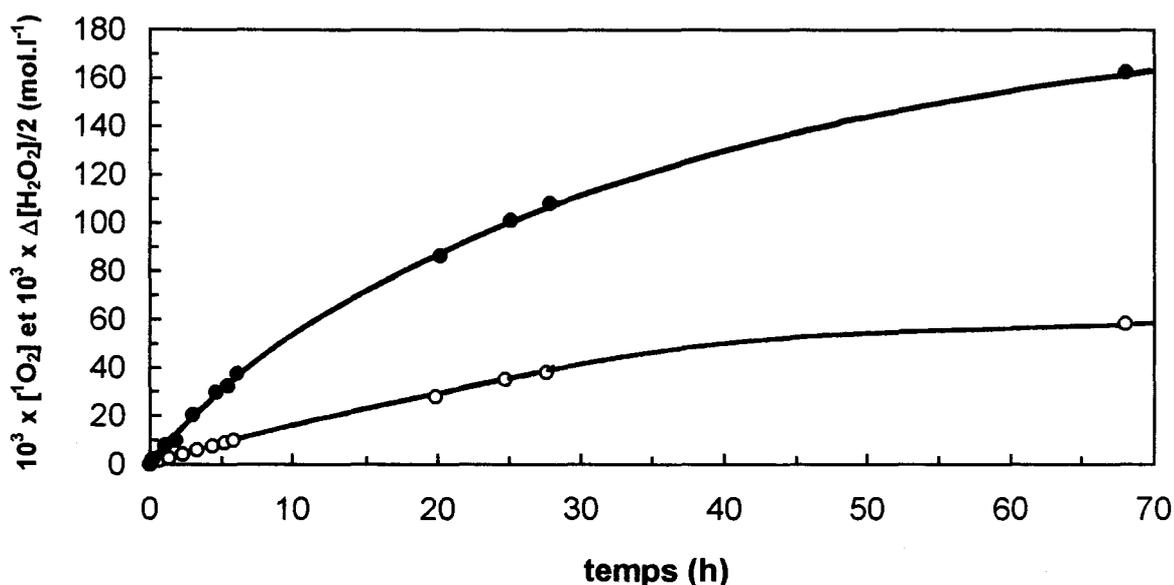


Figure 35. Formation de ${}^1\text{O}_2$ (○) et disparition de H_2O_2 (●) ($[\text{BPAA}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{CaO}] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,4 \text{ M}$, température ambiante, pH naturel).

c- Mise en évidence de la formation de l'endoperoxyde BPAAO₂ par RMN.

Afin de confirmer la formation du BPAAO₂ (**4**) nous avons enregistré les spectres RMN ${}^1\text{H}$ et ${}^{13}\text{C}$ de la solution en fin de réaction et nous les avons comparés aux spectres d'un échantillon authentique de BPAAO₂ (**4**) obtenu par voie photochimique. Pour permettre une analyse directe du milieu réactionnel par RMN, nous avons modifié les conditions opératoires en utilisant une concentration en BPAA (**3**) plus élevée (10^{-2} M) et en effectuant la réaction dans D_2O et avec des concentrations en CaO et H_2O_2 respectivement égales à 0,1 et 0,2 M. Les spectres RMN ${}^1\text{H}$ et ${}^{13}\text{C}$ obtenus au bout d'environ 24 h de réaction confirment la formation de l'endoperoxyde (**4**) à l'exclusion de tout autre produit d'oxydation. Dans les conditions opératoires choisies, il subsiste encore environ 30 % de BPAA (**3**). On ajoute alors 0,1 M de H_2O_2 qui suffisent à transformer le BPAA résiduel en son endoperoxyde (**4**).

d- Effet de solvant H₂O/D₂O.

La formation de l'endoperoxyde d'un composé aromatique polycyclique au cours d'un processus d'oxydation constitue un argument convaincant en faveur de l'intervention de l'oxygène singulet. Cependant, il est utile de renforcer cette hypothèse par un test indépendant qui utilise le fait que la durée de vie de ¹O₂ est 15 fois plus longue dans D₂O que dans H₂O. Cette propriété résulte de la coïncidence entre l'énergie d'excitation de ¹O₂ et les niveaux vibrationnels-rotationnels de la liaison O-H. Par conséquent, si la réaction est conduite de sorte que le processus majoritaire soit la désactivation de ¹O₂ par le solvant, la vitesse d'oxydation du BPAA (**3**) devrait augmenter d'un facteur 15 lorsque D₂O est utilisé à la place de H₂O. Il est toutefois important de préciser qu'un simple effet accélérateur même important (2 à 3) ne suffit pas à prouver l'implication de ¹O₂ car d'autres formes activées de l'oxygène telles que O₂⁻ présentent également un effet isotopique significatif.

Nous avons donc suivi, par spectroscopie UV/visible, l'oxydation du BPAA (**3**) (10⁻³ M) par CaO (0,05 M) et H₂O₂ 0,1 M dans H₂O et dans D₂O. Les disparitions du capteur détecté à 373 nm sont représentées sur la figure 36.

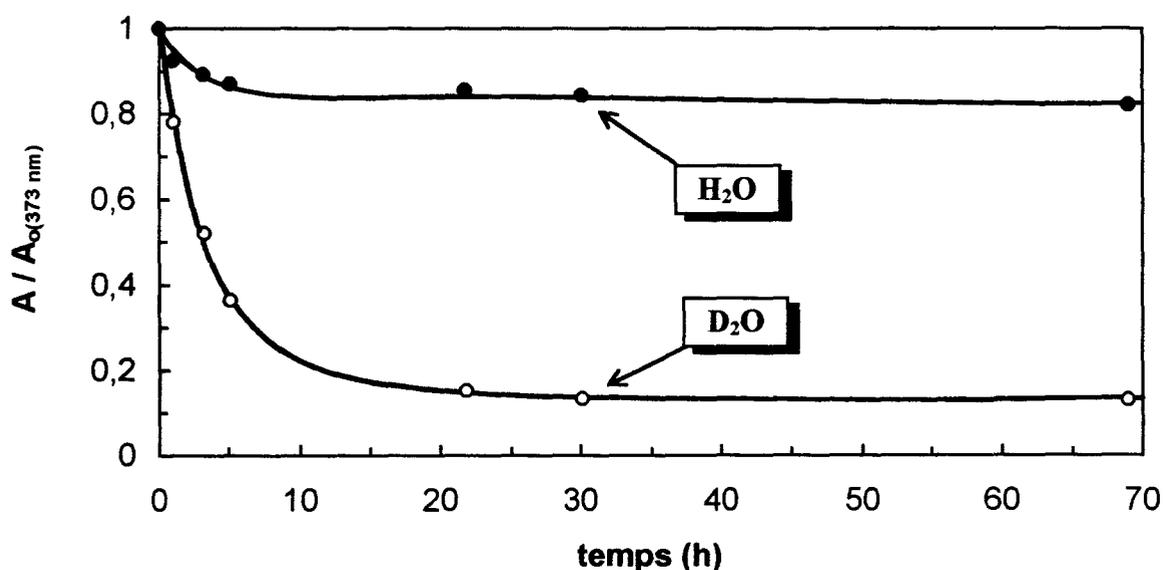


Figure 36. Disparition du BPAA (10⁻³ M) suivie par spectroscopie UV/visible à 373 nm ([CaO] = 0,05 M, [H₂O₂] = 0,1 M, température ambiante).

La figure 36 montre clairement l'effet accélérateur de D₂O, ce qui apporte une preuve supplémentaire en faveur d'un processus faisant intervenir ¹O₂. En utilisant la relation (100)

permettant de déterminer la quantité cumulée de $^1\text{O}_2$ formée entre les instants 0 et t, nous pouvons estimer le facteur accélérateur α observé.

Dans H_2O , $[\text{}^1\text{O}_2]_t$ est défini par :

$$[\text{}^1\text{O}_2]_t = \Delta[\text{BPAA}] + 1,7 \times 10^{-2} \ln \frac{[\text{BPAA}]_0}{[\text{BPAA}]_t} \quad (104)$$

soit encore :

$$[\text{}^1\text{O}_2]_t = \left(\frac{A_0 - A_t}{\varepsilon} \right) + 1,7 \times 10^{-2} \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (105)$$

Dans D_2O , la relation (100) est toujours valable mais elle est corrigée du facteur accélérateur α dû à l'effet isotopique du solvant :

$$[\text{}^1\text{O}_2]_t = \Delta[\text{BPAA}] + \frac{1,7 \times 10^{-2}}{\alpha} \ln \frac{[\text{BPAA}]_0}{[\text{BPAA}]_t} \quad (106)$$

soit:

$$[\text{}^1\text{O}_2]_t = \left(\frac{A_0 - A_t}{\varepsilon} \right) + \frac{1,7 \times 10^{-2}}{\alpha} \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (107)$$

En supposant que les quantités d'oxygène singulet formées à l'infini soient identiques quelque soit le solvant, nous calculons un facteur accélérateur α égal à 13, en bon accord avec la valeur attendue (15).

Les différents essais réalisés permettent donc d'affirmer de manière indiscutable qu'il y a bien génération d'oxygène singulet au cours du processus étudié.

2- STOECHIOMETRIE DE LA REACTION.

a- Pureté des réactifs et expériences de contrôle.

Prouver la formation de l'endoperoxyde BPAAO_2 et observer un effet accélérateur en solvant deutérié ne suffit cependant pas à prétendre que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ est bien une source chimique d'oxygène singulet. En effet, compte tenu du nombre de composés susceptibles de décomposer H_2O_2 en $^1\text{O}_2$ (fig. 4), on peut tout à fait envisager l'intervention

d'une impureté présente dans l'un des réactifs utilisés sans que le calcium lui-même soit impliqué. Afin d'écartier cette hypothèse, nous avons réalisé des essais en modifiant la pureté de chacun des réactifs. Ni la nature de l'eau utilisée (monodistillée, bouillie ou dégazée à l'argon) ni l'origine du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 50 % Normapur Prolabo ou H_2O_2 30 % perhydrol Merck) n'ont influencé la réaction. En revanche, la comparaison de deux échantillons d'oxyde de calcium de puretés différentes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 98 % ou CaO 99,995 %) a mis en évidence une disparition plus importante du BPAA (fig. 37) et une augmentation notable du rendement de formation de $^1\text{O}_2$ dans le cas où l'oxyde de calcium le plus pur était utilisé. Ce résultat conforte l'hypothèse selon laquelle la formation de $^1\text{O}_2$ est bien due à la présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et non à une de ses impuretés. On remarque également que la vitesse initiale de disparition du BPAA (**3**) est identique dans les deux cas ce qui suggère l'intervention du même mécanisme dans les deux cas. Il se superposerait simplement une réaction de dismutation par les impuretés du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui conduirait à de l'oxygène ordinaire indétectable par BPAA (**3**) mais qui consommerait une partie de H_2O_2 disponible.

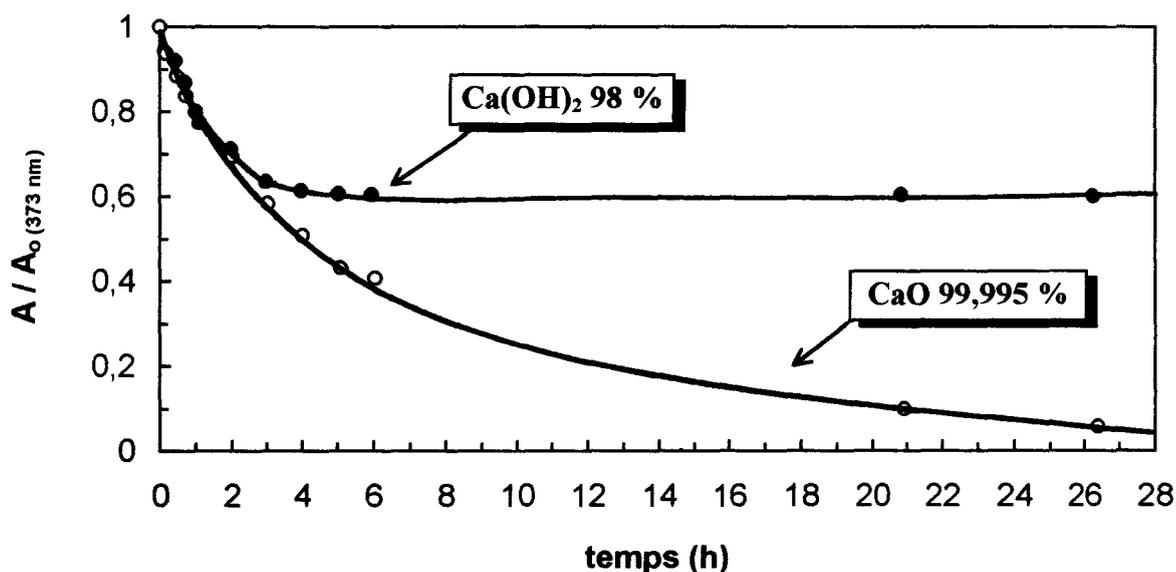


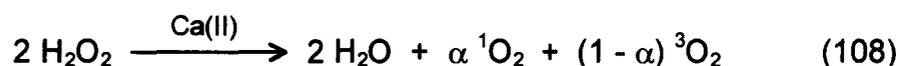
Figure 37. Disparition du BPAA (10^{-4} M) en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 98 % (0,05 M) ou de CaO 99,995 % (0,05 M) et de H_2O_2 (0,4 M).

Nous avons par ailleurs effectué une série d'expériences de contrôle dans lesquelles l'un des réactifs était omis, ces essais sont résumés dans le tableau 11. Dans tous les cas, le suivi de la réaction par spectroscopie UV/visible n'a montré aucune consommation du BPAA (**3**) et par conséquent, la formation d'oxygène singulet ne s'effectue ni par action de CaO ou de NaOH (exp. 1 et 3) seuls, ni par action de H_2O_2 en milieu neutre ou basique (exp. 2 et 4).

N° expériences	[BPAA] (M)	[CaO] (M)	[NaOH] (M)	[H ₂ O ₂] (M)
1	10 ⁻⁴	0,05	-	-
2	10 ⁻⁴	-	-	0,2
3	10 ⁻⁴	-	0,1	-
4	10 ⁻⁴	-	0,1	0,2

Tableau 11. *Expériences de contrôle réalisées en présence de BPAA 10⁻⁴ M à 25 °C.*

Nous pouvons donc affirmer sans ambiguïté que le système H₂O₂/Ca(OH)₂ engendre ¹O₂ selon l'équation (108) :



b- Rôle catalytique de Ca(OH)₂.

Nous avons réalisé une série d'essais en faisant varier la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène que nous avons dosé en fin de réaction. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 12 :

N° essai	1	2	3	4	5	6
[CaO]	4,8 × 10 ⁻² M					9,6 × 10 ⁻² M
[H ₂ O ₂] ₀	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4
[H ₂ O ₂] _∞	4,7 × 10 ⁻² M					9,5 × 10 ⁻² M

Tableau 12. *Décomposition de H₂O₂ en présence de CaO 4,8 × 10⁻³ M. Dosage du peroxyde résiduel en fin de réaction.*

Quelle que soit la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène, on remarque que H₂O₂ est presque complètement décomposée et ce, par une quantité de CaO pratiquement dix fois plus faible. Ce résultat montre que le calcium agit selon un processus catalytique et non

stoechiométrique. De plus, la concentration finale en H_2O_2 est toujours la même, indépendamment de la concentration initiale, et est pratiquement égale à la concentration initiale en CaO . Cet autre résultat suggère qu'en fin de réaction, on aboutit à un peroxyde de calcium hydraté du type $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ lequel libère une molécule de H_2O_2 lors du dosage réalisé en milieu acide (éq. 109). Cette interprétation est en accord avec les données de la littérature qui font état de la stabilité de ce peroxyde en milieu aqueux.⁽¹³²⁻¹³⁴⁾



Cette hypothèse est également confirmée par le dosage de H_2O_2 effectué sur le surnageant obtenu après centrifugation du milieu réactionnel final et qui montre l'absence de peroxyde d'hydrogène libre en solution.

3- CINÉTIQUE DE FORMATION DE $^1\text{O}_2$.

Après avoir établi les principales caractéristiques stoechiométriques, nous avons abordé l'aspect cinétique de la réaction en étudiant l'influence de plusieurs paramètres tels que le pH, la concentration des réactifs, la température, la nature du catalyseur et l'ajout d'EDTA.

a- Influence du pH.

Comme nous l'avons vu pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$, le pH est un paramètre important pour la formation de $^1\text{O}_2$. Afin de mettre en évidence une éventuelle influence du pH dans le cas du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$, nous avons réalisé plusieurs essais à différents pH pour lesquels les concentrations en BPAA, CaO et H_2O_2 étaient respectivement égales à 10^{-4} , 5×10^{-2} et 0,4 M. Dans ces conditions, le pH naturel du milieu est égal à 10,1. Le suivi de la disparition du capteur par spectroscopie UV/visible à 373 nm nous a permis de déterminer, selon la relation (100), la quantité d'oxygène singulet formé en un temps donné et d'en déduire la vitesse initiale de formation de $^1\text{O}_2$ pour chaque pH étudié. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 38.

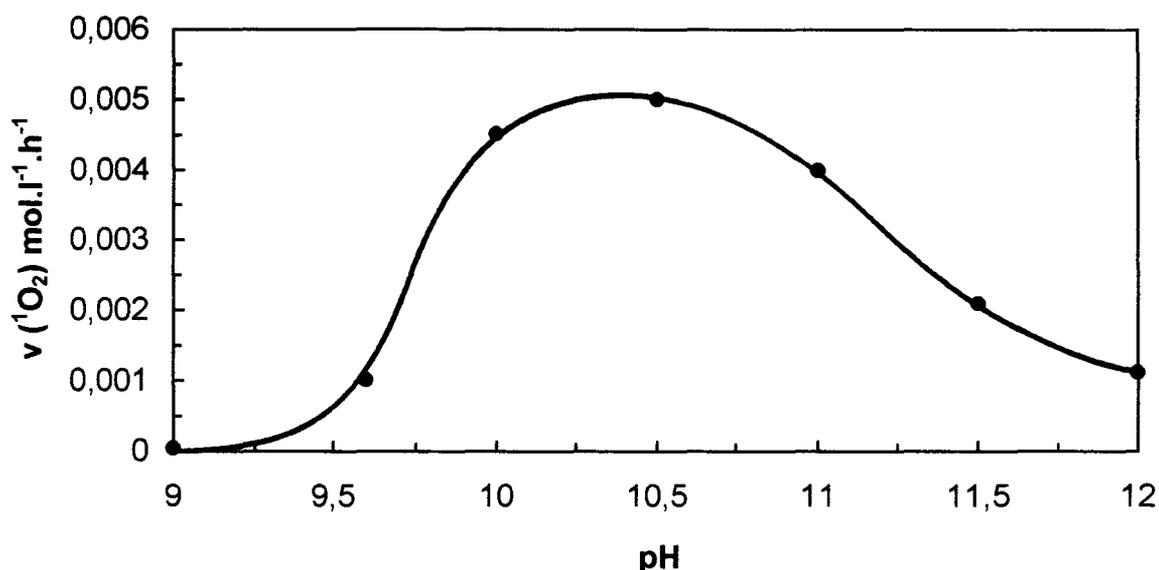


Figure 38. Influence du pH sur la vitesse initiale de formation d'oxygène singulet ($[\text{BPAA}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{CaO}] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,4 \text{ M}$, température ambiante).

Comme pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$, on obtient une courbe en forme de cloche présentant un maximum ($\approx 5 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{h}^{-1}$) vers pH 10,5. Dans ces conditions, le rendement de formation de $^1\text{O}_2$ est de 45 %. La diminution de la vitesse vers les pH élevés s'explique par l'intervention de la réaction acido-basique de H_2O_2 ($\text{pK}_a = 11,6$) qui diminue la concentration de H_2O_2 disponible au profit de sa forme basique HOO^- .

b- Influence de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pour étudier l'influence de la concentration en oxyde de calcium, nous avons effectué quatre essais à différentes concentrations en CaO : 0,01- 0,03- 0,07 et 0,1 M. La concentration en peroxyde d'hydrogène était fixée à 1 M de façon à ce que H_2O_2 soit toujours en excès. Nous avons également choisi de fixer le pH à $10,0 \pm 0,1$ afin d'avoir une vitesse relativement élevée et de minimiser l'ajout de soude. La disparition du BPAA (10^{-4} M) était suivie par spectroscopie UV/visible à 373 nm. Nous avons représenté sur la figure 39 la vitesse initiale de formation de $^1\text{O}_2$ en fonction de la concentration en CaO.

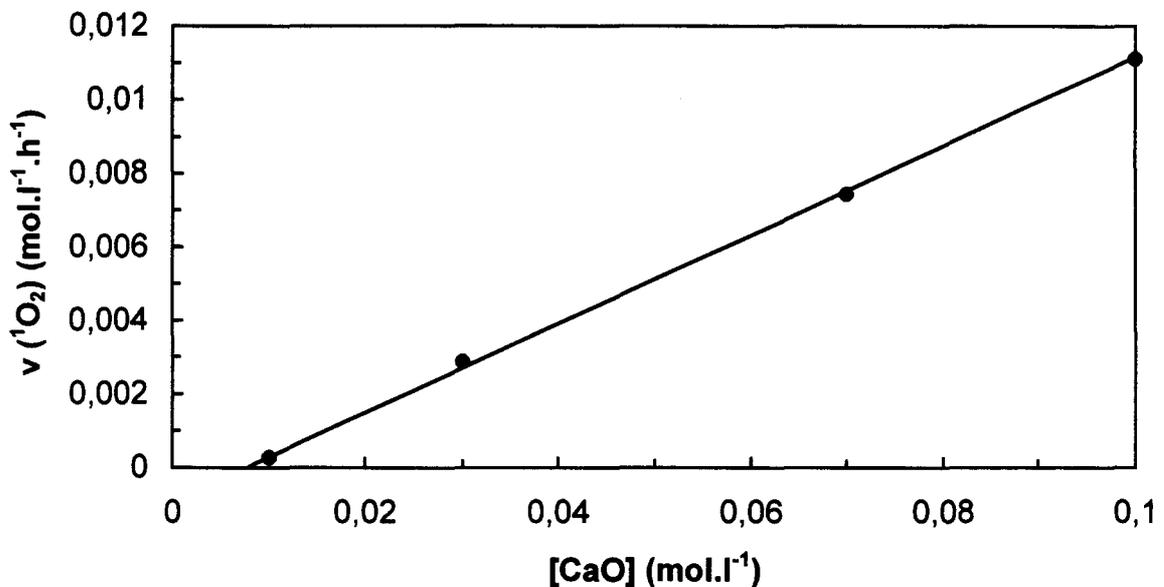


Figure 39. Influence de la concentration en CaO sur la vitesse initiale de formation de $^1\text{O}_2$ ($[\text{BPAA}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$, $\text{pH} \text{ à } 10,0 \pm 0,1$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

L'obtention d'une droite traduit un ordre un de la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ par rapport au calcium. Cependant, le fait qu'elle ne passe pas par l'origine suggère que le peroxyde de calcium, précurseur de $^1\text{O}_2$ et insoluble dans le milieu réactionnel, serait en équilibre avec des espèces solubles incapables d'engendrer $^1\text{O}_2$. Le début de précipitation ayant lieu à partir d'une certaine concentration en CaO (de l'ordre de 10^{-2} M), il y aurait donc toujours une certaine quantité de catalyseur n'intervenant pas dans le processus de formation d'oxygène singulet.

c- Influence de la concentration en H_2O_2 .

Nous avons ensuite étudié l'influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Pour cela, nous avons fait varier $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pour des solutions contenant 10^{-4} M de BPAA et $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de CaO et dont le pH était fixé à 10. La réaction était suivie par spectroscopie UV/visible à 373 nm. La vitesse initiale de formation d'oxygène singulet obtenue pour chaque concentration en H_2O_2 est représentée sur la figure 40.

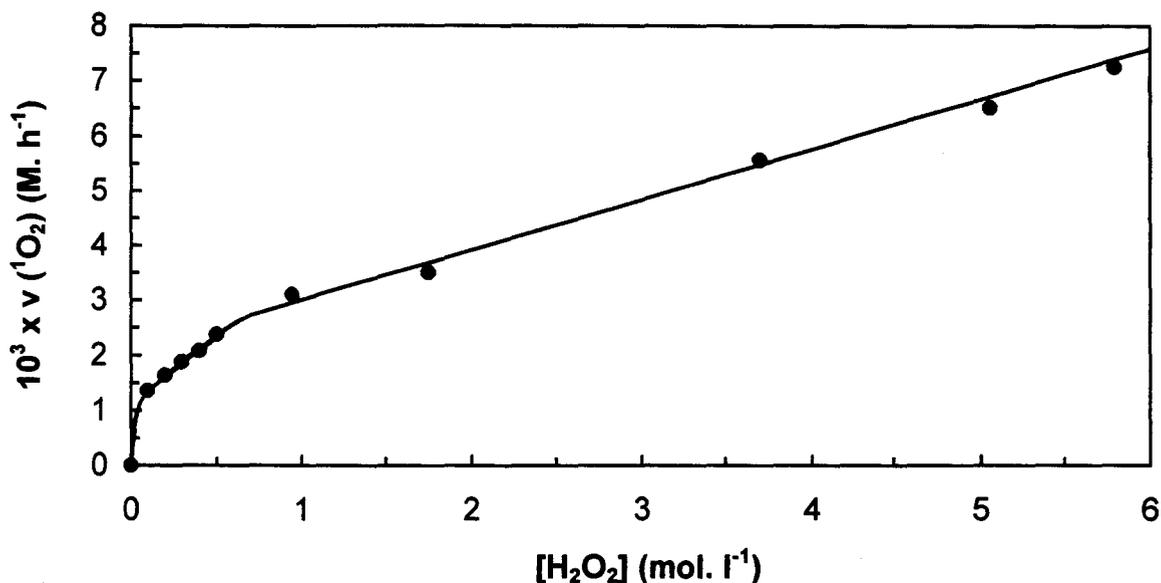


Figure 40. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la vitesse initiale de formation d'oxygène singulet ($[BPAA] = 10^{-4} M$, $[CaO] = 5 \times 10^{-2} M$, $pH = 10 \pm 0,1$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

L'influence du peroxyde d'hydrogène apparaît complexe et est difficilement interprétable en terme d'ordre de réaction. On remarque cependant qu'au-delà d'une concentration en H_2O_2 égale à 1 M, on obtient une variation linéaire qui laisse supposer l'intervention d'un même mécanisme. La courbe obtenue montre toutefois qu'une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de $v(^1O_2)$.

d- Influence de la température.

La température est un paramètre important susceptible de modifier la cinétique de la réaction et d'augmenter le rendement de formation de 1O_2 . Nous avons par conséquent mesuré la vitesse de formation de 1O_2 pour différentes températures (25, 35, 45 et 55 $^\circ\text{C}$) pour des solutions contenant $10^{-4} M$ de BPAA, $5 \times 10^{-2} M$ de CaO et 0,4 M de H_2O_2 à pH 10. Pour chaque température étudiée, nous avons également déterminé la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène que nous dosions au permanganate de potassium. Les résultats obtenus ont été exploités en utilisant la loi d'Arrhénius (éq. 110) :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (110)$$

où k représente la constante de vitesse, A le facteur de fréquence, R la constante des gaz parfaits (2 cal/mol. K) et E_a l'énergie d'activation de la réaction.

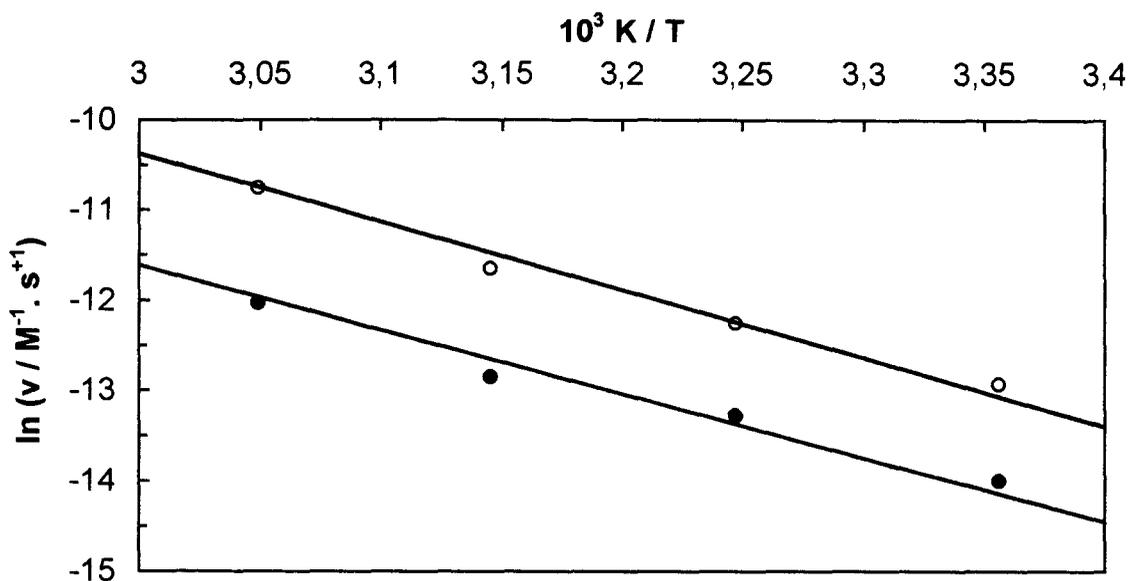


Figure 41. Influence de la température sur la vitesse initiale de formation d'oxygène singulet et sur la vitesse initiale de disparition du peroxyde d'hydrogène ($[BPAA] = 10^{-4} M$, $[CaO] = 0,05 M$, $[H_2O_2] = 0,4 M$, $pH = 10$). • : $d[{}^1O_2]/dt$, o : $d[{}^3O_2]/dt = -1/2 d[H_2O_2]/dt$.

La représentation de $\ln v$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir une droite dont la pente est égale à $-E_a/R$, ce qui conduit à une énergie d'activation E_a égale à 12,4 kcal/mol pour la formation d'oxygène singulet engendré par le système $H_2O_2/Ca(OH)_2$. Cette valeur, environ deux fois plus faible que celle associée au système H_2O_2/MoO_4^{2-} (23,4 kcal/mol),⁽³³⁾ traduit un doublement de la vitesse tous les 10 °C environ lorsqu'on opère aux alentours de la température ambiante alors que pour le système H_2O_2/MoO_4^{2-} , ce doublement de la vitesse s'effectue tous les 5 °C.

e- Influence de l'EDTA.

Au cours des essais réalisés, nous avons remarqué que l'EDTA ajouté à la solution pour complexer les impuretés métalliques et réduire la décomposition parasite de H_2O_2 favorisait la disparition du BPAA. Afin de préciser cette observation, nous avons fait réagir BPAA ($10^{-4} M$) en présence de CaO 0,05 M et de H_2O_2 0,2 M en ajoutant ou non de l'EDTA (0, 10^{-3} et $10^{-2} M$) et nous avons suivi la disparition du capteur par spectroscopie UV/visible (fig. 42).

On remarque effectivement une augmentation notable de la disparition du BPAA en fonction de l'ajout d'EDTA. Les rendements en oxygène singulet sont également améliorés puisque l'on obtient 35 % sans EDTA, 43 % pour $[EDTA] = 10^{-3} \text{ M}$ et 68 % pour $[EDTA] = 10^{-2} \text{ M}$. La thermolyse du milieu réactionnel contenant 10^{-3} M d'EDTA a permis de régénérer 63 % du BPAA ce qui montre que l'endoperoxyde (4) a bien été formé. Nous avons par ailleurs réalisé deux expériences de contrôle en remplaçant CaO par NaOH 0,05 M et 0,1 M. Dans les deux cas, aucune disparition du capteur n'a été observée.

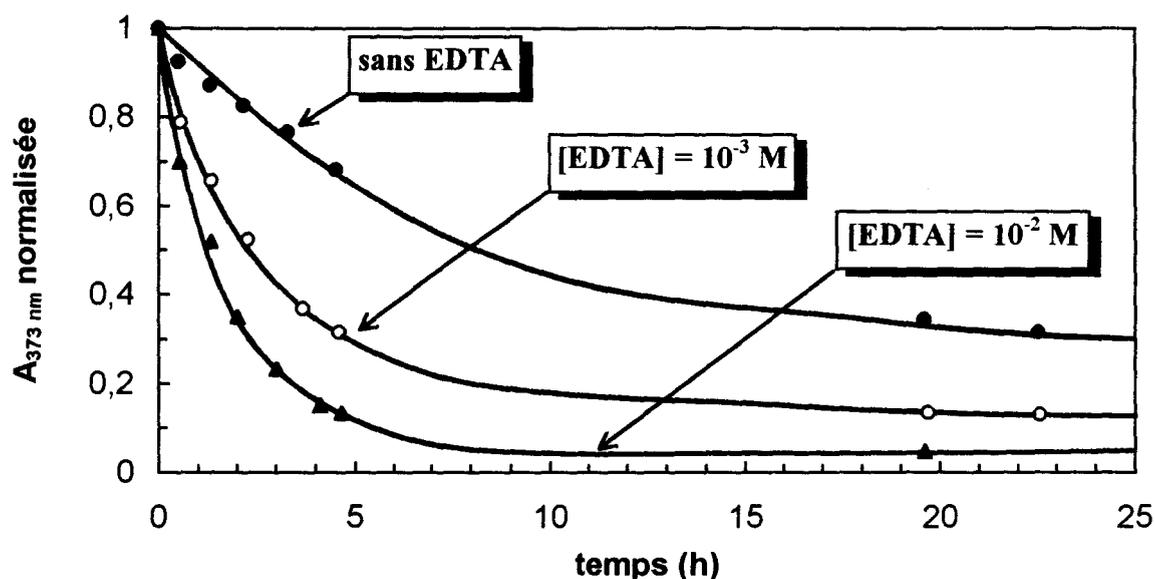


Figure 42. Influence de l'ajout d'EDTA sur la disparition du BPAA ($[BPAA] = 10^{-4} \text{ M}$, $[CaO] = 0,05 \text{ M}$, $[H_2O_2] = 0,2 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

f- Influence de la nature du catalyseur.

Nous avons enfin réalisé un essai pour lequel l'oxyde de calcium utilisé jusqu'à présent était remplacé par du peroxyde de calcium commercial CaO_2 (0,05 M). En l'absence de peroxyde d'hydrogène, le BPAA (10^{-4} M) ne réagit pas. Ce résultat suggère que ce peroxyde de calcium CaO_2 n'est pas le précurseur d'oxygène singulet. En revanche, l'ajout de H_2O_2 0,5 M provoque la disparition du capteur.

Cependant, si l'on compare la quantité d'oxygène singulet formé dans ces conditions à celle obtenue lorsque CaO est utilisé (fig. 43), on remarque que CaO_2 conduit à des rendements en 1O_2 plus faibles. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'impuretés,

contenues dans l'échantillon technique de peroxyde de calcium utilisé (pureté $\approx 75\%$), qui décomposent H_2O_2 en oxygène ordinaire ou par une surface spécifique plus faible qui diminue la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$.

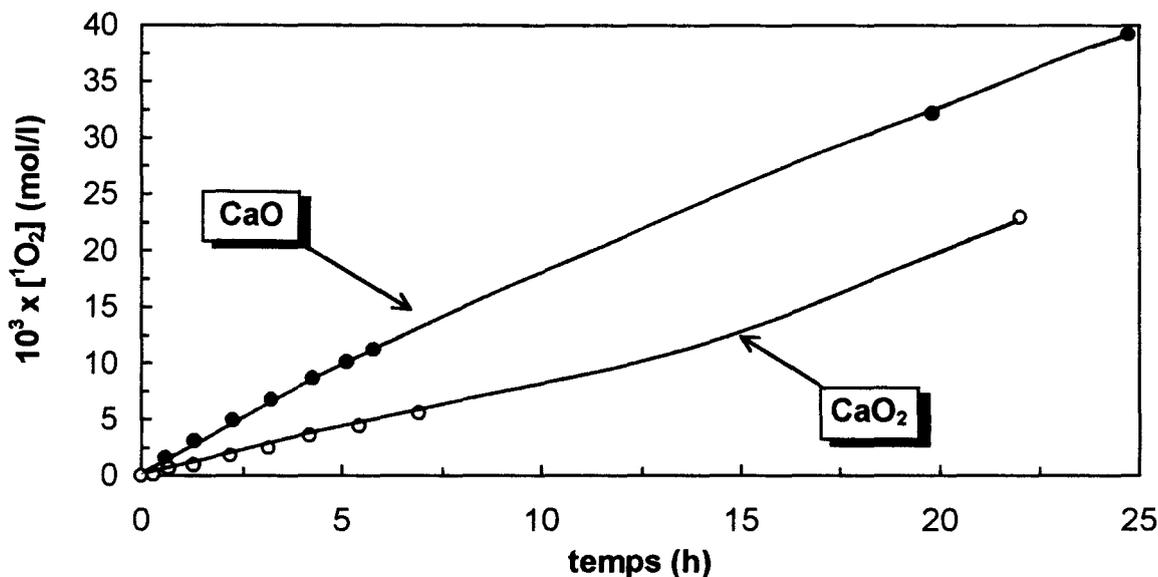


Figure 43. Formation d'oxygène singulet pour $[\text{BPAA}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ M}$ en présence de $[\text{CaO}] = 0,05 \text{ M}$ (●) ou de $[\text{CaO}_2] = 0,05 \text{ M}$ (○) ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10 \pm 0,1$).

4- DETECTION DE LA LUMINESCENCE IR A 1270 nm DE $^1\text{O}_2$.

Après avoir prouvé la formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca(II)}$ et après avoir mis en évidence les principaux paramètres influants en ayant recours au piégeage chimique, nous avons pu récemment utiliser la méthode de détection de la phosphorescence IR de $^1\text{O}_2$ qui est une technique directe et rapide mais qui nécessite un appareillage particulier (détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide) dont ne dispose aucun laboratoire en France.

a- Etude de l'influence de différents paramètres par la méthodologie des plans d'expériences.

L'approche classique qui consiste à évaluer de façon systématique l'influence de chaque facteur pris isolément, les autres étant maintenus constants, est fastidieuse lorsque plusieurs paramètres interviennent dans le phénomène étudié.

La "Méthodologie expérimentale" utilisant les plans d'expériences est bien adaptée pour traiter ce type de problème en fournissant une information quantitative sur l'influence de chaque facteur à partir d'un minimum d'expériences réalisées en faisant varier de façon raisonnée tous les facteurs à la fois. Nous avons mis en oeuvre cette stratégie pour étudier l'influence de divers paramètres sur la phosphorescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{II})$. Cette thèse n'étant pas axée sur la méthodologie expérimentale, nous décrirons de manière concise la démarche suivie, laissant au lecteur intéressé le soin de se reporter aux références citées.⁽¹⁵¹⁻¹⁵³⁾

L'un des outils mathématiques les plus simples utilisés dans la théorie des plans d'expériences fait appel aux matrices d'expériences factorielles complètes à deux niveaux 2^k .^(154,155) Ces matrices permettent d'évaluer l'influence sur un phénomène donné de plusieurs variables X (appelées "facteurs") en interaction. Elle sont adaptées aux problèmes qui dépendent de k facteurs, chacun d'entre eux pouvant prendre deux états différents (niveaux - 1 et + 1). Ces facteurs sont dits "quantitatifs" lorsqu'ils sont continus (ex : la température) ou "qualitatifs" s'ils sont discontinus (ex : nature du catalyseur). La matrice d'expériences factorielle complète est constituée de toutes les combinaisons possibles des deux niveaux de chaque facteur. Le nombre N de combinaisons distinctes est égal au produit des nombres de niveaux n, en l'occurrence 2^k . Les résultats des ces 2^k expériences permettent de calculer 2^k coefficients b_i , appelés "effets", d'un modèle mathématique empirique. Ce modèle est censé représenter les variations d'une grandeur Y mesurée (ex : le rendement d'une réaction), appelée "réponse", en fonction des facteurs X_i , à l'intérieur du domaine expérimental. Le modèle mathématique peut néanmoins être simplifié en sélectionnant judicieusement certaines des 2^k expériences. Il s'agit alors de la théorie des matrices d'expériences factorielles fractionnaires 2^{k-r} qui permettent de réduire le nombre d'expériences à réaliser tout en permettant de récupérer des informations recherchées. Aussi, avons nous eu recours à une matrice 2^{7-4} qui nous a permis de déterminer l'influence de 7 facteurs sur la formation de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{II})$ en ne réalisant que 8 expériences. Cette matrice, très économique en terme de nombre d'expériences, ne fournit cependant qu'une information assez grossière. En particulier, le modèle mathématique associé (éq. 111) ne comporte pas de termes croisés $X_i X_j$ qui permettraient de rendre compte des interactions entre deux facteurs fréquemment rencontrés.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_5 X_5 + b_6 X_6 + b_7 X_7 \quad (111)$$

Dans notre cas, la réponse mesurée Y est l'intensité I_p du signal de phosphorescence IR détecté à 1270 nm de 1O_2 .

Pour assurer l'homogénéité de la formule, les facteurs X_i sont normalisés en leur attribuant la valeur - 1 lorsque X_i occupe le niveau inférieur du domaine expérimental et + 1 lorsqu'il occupe le niveau supérieur. En conséquence, l'unité des effets b_i est la même que celle de la réponse Y . Nous avons représenté dans le tableau 13 les différents facteurs retenus ainsi que leur domaine de variation.

Facteurs	Unités	Niveau - 1	Niveau + 1
$X_1 = \text{pureté de CaO}$	%	99,9	99,995
$X_2 = [H_2O_2]$	mol/l	0,5	1
$X_3 = \text{agitation}$	-	sans	avec
$X_4 = \text{température}$	° C	40	50
$X_5 = [NaOH]$	mol/l	0	0,01
$X_6 = [CaO]$	mol/l	0,1	0,2
$X_7 = [EDTA]$	mol/l	0	0,01

Tableau 13. Facteurs sélectionnés pour l'étude du système $H_2O_2/Ca(II)$ à l'aide d'une matrice 2^{7-4} et domaines expérimentaux correspondants.

Les résultats obtenus par piégeage chimique nous ont permis de retenir d'emblée 4 facteurs: pH, concentration en H_2O_2 , concentration en CaO et température. Pour étudier l'influence du pH, nous avons préféré utiliser le facteur "concentration en NaOH" que nous avons choisi nul ou égal à 10^{-2} M. Le facteur "concentration en EDTA" ne joue pas un rôle direct dans la décomposition de H_2O_2 catalysée par les ions calcium mais nous l'avons retenu afin de confirmer sa contribution dans la formation d'oxygène singulet. Nous avons également choisi deux niveaux, très proches, pour le catalyseur CaO afin de vérifier que la faible différence de pureté influence peu la formation de 1O_2 . Enfin, étant donné la nature hétérogène de notre milieu réactionnel et le dispositif de détection utilisé, nous avons jugé bon

de prendre en compte, d'un point de vue qualitatif, le paramètre "agitation" du milieu réactionnel.

Les 8 expériences réalisées correspondent à une matrice factorielle fractionnaire 2^{7-4} construite à partir des générateurs $I \equiv 1.2.4 \equiv 1.3.5 \equiv 2.3.6 \equiv 1.2.3.7$. Elles sont représentées sous forme d'une matrice d'expériences dans laquelle chaque ligne correspond à une expérience et chaque colonne aux valeurs normalisées des différents facteurs (tableau 14).

N° des expériences	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Tableau 14. Matrice d'expériences factorielle fractionnaire 2^{7-4} obtenue avec les générateurs $I \equiv 1.2.4 \equiv 1.3.5 \equiv 2.3.6 \equiv 1.2.3.7$.

La traduction en clair des informations contenues dans cette matrice permet de construire le plan d'expériences utilisable par l'expérimentateur (tableau 15).

N° Exp.	CaO (%)	[H ₂ O ₂] (M)	Agitation	T (°C)	[NaOH] (M)	[CaO] (M)	[EDTA] (M)	Réponse Y: I _p (mV)
1	99,9	0,5	sans	50	0,01	0,2	0	0,73
2	99,995	0,5	sans	40	0	0,2	0,01	1,25
3	99,9	1	sans	40	0,01	0,1	0,01	0,6

4	99,995	1	sans	50	0	0,1	0	0,55
5	99,9	0,5	avec	50	0	0,1	0,01	1,6
6	99,995	0,5	avec	40	0,01	0,1	0	0,4
7	99,9	1	avec	40	0	0,2	0	1,6
8	99,995	1	avec	50	0,01	0,2	0,01	3,6

Tableau 15. Plan d'expériences 2^{7-4} et résultats obtenus pour la réponse mesurée (intensité I_p du signal de phosphorescence IR de 1O_2). Les expériences ont été réalisées dans D_2O .

Pour exploiter les résultats, il suffit d'appliquer à chacune des expériences le modèle mathématique postulé et de résoudre ce système de 8 équations à 8 inconnus. Cette résolution est facilitée par les propriétés d'orthogonalité de cette matrice (matrice d'Hadamard). On calcule alors les valeurs des 8 coefficients b_i à partir des signes de la colonne i correspondante (éq. 112).

$$\text{ex : } b_2 = \frac{1}{8} (-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8) \quad (112)$$

La moyenne arithmétique (b_0) est égale à 1,3 mV tandis que les valeurs des effets b_i sont représentées sous forme d'histogramme (fig. 44) :

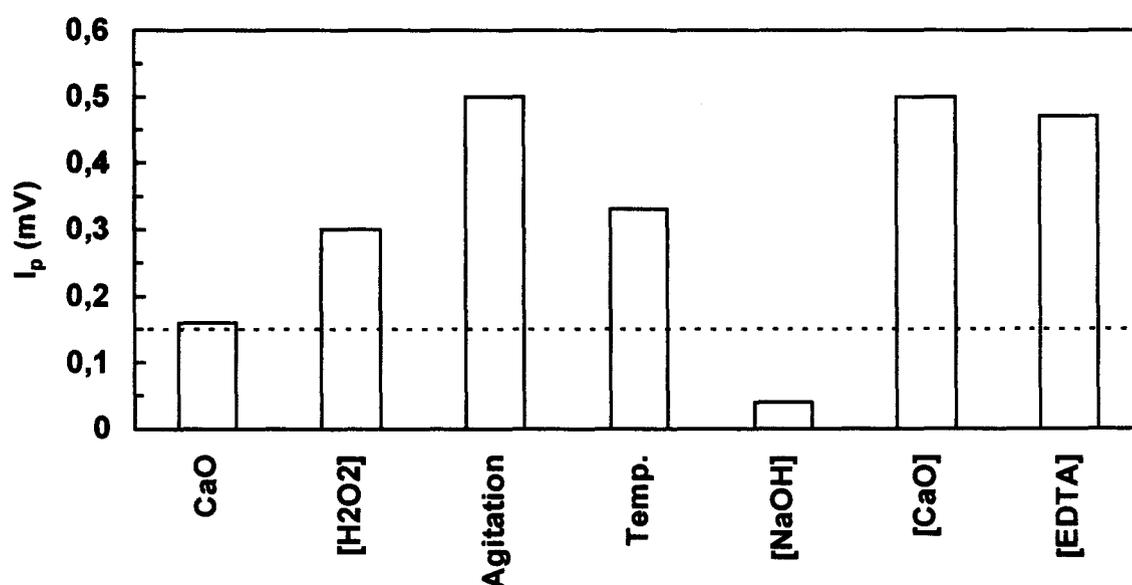


Figure 44. Valeurs estimées des effets b_i .

Globalement, nous pouvons dire que ces résultats confirment, en les précisant, ceux obtenus par piégeage chimique de $^1\text{O}_2$. Sachant que l'incertitude sur les effets b_i est estimée à $\pm 0,15$ mV, on remarque que tous les facteurs considérés jouent un rôle plus ou moins important dans la formation d'oxygène singulet à l'exception de la pureté de l'oxyde de calcium et de concentration de soude ajoutée. Malgré la simplicité du modèle mathématique postulé (éq. 111), nous avons tenté d'interpréter de façon un peu plus détaillée l'influence de chaque facteur :

* X_1 (*pureté du CaO*) : l'intensité du signal de phosphorescence semble augmenter légèrement lorsqu'un échantillon de CaO plus pur est utilisé.

* X_2 (*concentration de H_2O_2*) : lorsque $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ passe de 0,5 à 1 M, l'intensité du signal passe de 1 à 1,6 mV. L'augmentation est significative mais non proportionnelle. Elle confirme qu'il est nécessaire de disposer d'une concentration très élevée en H_2O_2 pour produire $^1\text{O}_2$ avec CaO contrairement à ce qui avait été observé avec MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} pour lesquels la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ est maximale pour une concentration en H_2O_2 relativement faible ($\approx 0,4$ M pour MoO_4^{2-} , 0,1 M).

* X_3 (*agitation*) : le signal est bien plus intense sous agitation. Cette observation peut s'expliquer par le simple fait que, sous agitation, le contact entre le précipité et le peroxyde d'hydrogène est meilleur et qu'il se trouve mieux localisé par rapport à la fenêtre de détection.

* X_4 (*température*) : à 40 °C, le signal est en moyenne égal à 1 mV tandis qu'il atteint 1,6 mV à 50 °C. Comme prévu, la réaction de formation de $^1\text{O}_2$ s'accélère avec la température et la vitesse semble doubler pour un accroissement de température d'environ 15 °C.

* X_5 (*soude*) : une faible addition de soude apparaît être sans influence sur l'intensité de la phosphorescence.

* X_6 (*concentration de CaO*) : un doublement de la concentration en CaO (0,1 M à 0,2 M) multiplie à peu près par deux l'intensité du signal (0,8 à 1,8 mV) en accord avec l'ordre 1 par rapport au Ca(II) qui avait été établi par piégeage chimique.

* X_7 (*EDTA*) : l'intensité du signal augmente considérablement, en passant de 0,8 à 1,8 mV, lorsqu'une quantité faible (10^{-2} M) d'EDTA est ajoutée au milieu réactionnel. Ce résultat est le plus important et aussi le plus intrigant de ce plan d'expériences. Il confirme les observations faites lors des études par piégeage chimique. Cependant, la réalité du phénomène

est maintenant indiscutable alors que la simple disparition du capteur chimique BPAA présentait une certaine ambiguïté puisqu'elle pouvait résulter d'une réaction secondaire provoquée par l'EDTA. A l'heure actuelle, nous n'avons aucune explication à fournir, tout au plus des hypothèses peuvent-elles être avancées : l'EDTA accélérerait la formation du peroxyde de calcium précurseur de $^1\text{O}_2$ grâce à sa capacité à mettre le Ca(II) en solution ou le complexe $\text{Ca}(\text{EDTA})_{1 \text{ ou } 2}$ formerait lui-même un peroxyde générateur d'oxygène singulet.

A l'issue de ce plan d'expériences, nous avons entrepris un nouvel essai "optimisé" afin de vérifier nos conclusions. Bien que l'ajout d'EDTA améliore notablement la formation d'oxygène singulet, nous n'avons pas pris en compte ce paramètre qui apporte une variable supplémentaire dans l'étude du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{II})$. L'expérience suggérée par le plan précédent est résumée dans le tableau 16.

CaO (%)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	Agitation	T (°C)	$[\text{NaOH}]$ (M)	$[\text{CaO}]$ (M)	$[\text{EDTA}]$ (M)	Réponse Y: I_p (mV)
99,995	1	avec	50	0	0,2	0	4,3

Tableau 16. *Expérience "optimisée" suggérée par le plan d'expériences.*

On détecte une réponse égale à 4,3 mV, meilleure que toutes celles obtenues précédemment alors que le modèle mathématique prévoyait une valeur plus faible (2,7 mV). Cette divergence traduit le fait que le modèle mathématique utilisé (éq. 111) est trop simple pour modéliser finement le phénomène. Néanmoins, il ne remet pas en cause le rôle de l'EDTA. En revanche, le pD de la solution est de 9,5 et montre que, dans les conditions choisies, l'ajout de soude est bien inutile. Nous avons par ailleurs réalisé la même expérience dans H_2O afin de vérifier l'effet $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ caractéristique de l'oxygène singulet. Le signal observé est environ 11 fois plus faible que celui obtenu dans D_2O et confirme la formation de $^1\text{O}_2$ au cours du processus étudié.

b- Etude de la décomposition thermique des peroxydes de calcium $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Bien que les principaux paramètres régissant la formation d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{II})$ aient été mis en évidence, il nous est difficile, à partir des simples

considérations cinétiques précédentes, d'émettre des hypothèses quant à la nature du précurseur de $^1\text{O}_2$. Nous avons donc tenté d'identifier le peroxyde précurseur de $^1\text{O}_2$ en étudiant la décomposition thermique des peroxydes de calcium octahydraté $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et diperoxyhydraté $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ dont les préparations sont décrites dans la littérature.^(138,140) Nous avons réalisé un certain nombre d'expériences sur ces composés en faisant varier notamment la température et le solvant et en détectant l'intensité I_p du signal de phosphorescence de $^1\text{O}_2$ (tableau 17).

$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
Solvant	Température (°C)	Intensité I_p (mV)
sans	45	0,3
D_2O	45	0,3
$\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ 2 M	45	1,5
$\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ 2 M + EDTA 10^{-2} M	45	1,5
CD_3OD	48	18 au début puis 1,8 après quelques secondes
$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$		
Solvant	Température (°C)	Intensité I_p (mV)
sans	45	1,2
D_2O	50	5,1
$\text{D}_2\text{O} + \text{EDTA}$ 10^{-2} M	50	6,5
$\text{D}_2\text{O} + \text{EDTA}$ $1,4 \times 10^{-2}$ M	50	11
CD_3OD	42	45
CD_3OD	50	98

Tableau 17. Etude de la décomposition des peroxydes de calcium $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ par détection de la phosphorescence IR de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm.

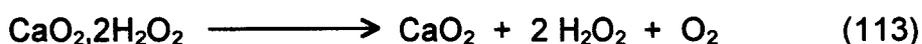
Les différents résultats obtenus appellent un certain nombre de commentaires :

* Un faible signal est détecté lorsque les composés sont chauffés à sec, celui-ci étant plus important pour le peroxyde de calcium diperoxyhydraté.

* L'intensité du signal détecté avec le peroxyde de calcium $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dans D_2O est faible, elle augmente légèrement lorsque H_2O_2 est ajouté tandis qu'aucune modification n'est observée par addition supplémentaire d'EDTA. Ces résultats confirment que $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est stable et qu'il n'est pas, par conséquent, le précurseur d'oxygène singulet.

* Dans D_2O , le signal observé avec $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ est de 5,1 mV à 50 °C. Il augmente par addition progressive d'EDTA en accord les résultats obtenus lors des études précédentes pour lesquelles nous avons montré que l'ajout d'EDTA permet d'augmenter la formation d'oxygène singulet.

* Dans CD_3OD et à une température plus basse (42 °C), le signal engendré par $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ est très élevé (45 mV). On constate, par ailleurs, que lorsque la température augmente de 8 °C, le signal résultant est plus que doublé (98 mV). Ces résultats tendent à prouver que $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ est bien le précurseur d'oxygène singulet selon la réaction (113) et qu'une légère activation thermique est nécessaire à la formation de l'espèce excitée. Ce dernier résultat doit être rapproché de l'analyse thermique différentielle (ATD) réalisée par Makarov et Grigor'eva sur $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ qui ont montré que l'évolution d'oxygène s'effectue entre 45 et 100 °C.⁽¹⁵⁶⁾



Précisons également que l'ajout d'azote de sodium NaN_3 , "quencher" efficace de $^1\text{O}_2$, fait disparaître complètement le signal confirmant qu'il s'agit bien d'oxygène singulet.

L'importance du signal observé dans CD_3OD par rapport à celui obtenu dans D_2O pourrait s'expliquer par la durée de vie de l'oxygène singulet beaucoup plus longue dans le méthanol deutérié que dans l'eau lourde. Cependant, cette explication ne suffit pas à expliquer un tel écart. La différence pourrait provenir du fait que, dans l'eau, une partie de $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ s'hydrolyserait en $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (éq. 114), composé non générateur d'oxygène singulet.



* Enfin, dans CD_3OD , le signal initialement observé avec $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est relativement important puisqu'il atteint 18 mV. Cependant, il diminue très rapidement. Nous pouvons interpréter ce résultat par la présence d'une faible proportion de $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ responsable de du signal observé dans la phase initiale.

Ces résultats, bien que préliminaires, sont très encourageants et permettent d'apporter quelques éclaircissements sur le mécanisme de formation de l'oxygène singulet. Cependant, la structure de $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, décrite dans la littérature comme un enchaînement d'ions O_2^{2-} reliés aux molécules de H_2O_2 par de simples liaisons hydrogènes,^(133,157) ne nous permet pas de comprendre le mécanisme intime de décomposition de ce peroxyde de calcium en oxygène singulet. Ce point mériterait d'être repris sous l'angle d'une étude structurale couplée à une étude théorique. Néanmoins, ce peroxyde apparaît, dès à présent, extrêmement prometteur comme nouvel oxydant "vert" pour la synthèse organique.



PARTIE EXPERIMENTALE
DU CHAPITRE I

I- Rendement de formation de $^1\text{O}_2$ engendré $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.

1- Détection de la phosphorescence IR à 1270 nm.

Le spectromètre IRL permettant la détection de l'émission infra-rouge de $^1\text{O}_2$ est constitué principalement d'un photodétecteur comprenant une diode au germanium (type EO-817L, North Coast Scientific Co., Santa Rosa. CA) refroidie à l'azote liquide avec une surface de détection de $0,25 \text{ cm}^2$, une fenêtre en saphir et un filtre passe-bande à $1270 \pm 10 \text{ nm}$. Le système comprend également un amplificateur Lock-in (type 5205 EG & G, Brookdeal Electronics Princeton Applied Research) et un oscilloscope (type 1222A, Hewlett-Packard Co.). Les solutions analysées contenant chacune MoO_4^{2-} 0,1 M ou WO_4^{2-} 0,1 M et H_2O_2 0,6 M dans H_2O sont placées dans une cellule en quartz de dimensions $35 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ thermostatée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et l'intensité I_p du signal de phosphorescence IR à 1270 nm de $^1\text{O}_2$ engendré est enregistrée au cours du temps.

Résultats :

Réactifs	Solution de molybdate	Solution de tungstate
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1M dans H_2O	500 μl	-
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1M dans H_2O	-	500 μl
H_2O	4,324 ml	4,324 ml
H_2O_2 50 %	176 μl	176 μl
Intensité I_p max (mV)	28	7,5

Tableau 18. Composition des solutions pour la détection de la phosphorescence IR à 1270 nm de $^1\text{O}_2$ engendré par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.

2- Piégeage chimique de $^1\text{O}_2$.

Dans un tube SVL placé à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, on prépare 6 ml d'une solution dans D_2O contenant WO_4^{2-} 10^{-2} M, EDTA 2×10^{-4} M, HCO_3^- 2×10^{-2} M, CO_3^{2-} 2×10^{-2} M et H_2O_2 10^{-1} M. 100 μl de cette solution sont introduits dans un autre tube SVL à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ contenant 100 μl de RTC 2×10^{-2} M dans D_2O . Les deux solutions sont alors placées à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et sont analysées simultanément le plus rapidement possible : 50 μl de la solution contenant RTC sont additionnés à 5 ml de H_2O et un spectre UV/visible de la solution résultante est enregistré

tandis que 2,5 ml de la solution ne contenant pas RTC sont ajoutés à 5 ml de H₂SO₄ 1/20e et dosés par KMnO₄ 0,01 M selon l'équation (115) :



On en déduit ainsi les concentrations initiales en RTC, calculée à partir de l'absorbance à 540 nm (éq. 116), et en H₂O₂ (éq. 117) :

$$[\text{RTC}] = \frac{A_{(540 \text{ nm})}}{\epsilon_{540 \text{ nm}}} \times \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{prélevé}}} \quad (116)$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5}{2} \times [\text{KMnO}_4] \times \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{prélevé}}} \quad (117)$$

Les deux dosages sont renouvelés simultanément au bout d'une heure, temps au bout duquel environ 90 % de RTC a disparu.

II- Vitesse de formation de ¹O₂ engendré par H₂O₂/WO₄²⁻.

Dans une cuve spectroscopique de 1 cm, on introduit 100 µl de Na₂WO₄·2H₂O 3 x 10⁻² M, 200 µl de RTC 1,5 x 10⁻³ M, 300 µl d'EDTA 10⁻³ M, 2,3 ml de H₂O tamponnée et 100 µl de H₂O₂ 3 M. La solution est maintenue à 25 °C. Le temps t = 0 correspond au moment où H₂O₂ est ajouté. L'évolution du milieu réactionnel est suivie directement dans la cuve par spectroscopie UV/visible à 540 nm. Parallèlement, on prépare 30 ml de solution contenant les réactifs précédents dans les mêmes proportions (à l'exception de RTC) afin de déterminer la valeur exacte du pH.

Résultats :

Réactifs	pH = 6,24	pH = 7,13	pH = 9,22	pH = 10,5	pH = 12,5
WO ₄ ²⁻ (3 x 10 ⁻² M)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
RTC (1,5 x 10 ⁻³ M)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
EDTA (10 ⁻³ M)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
H ₂ O	0,98	1,16	0,35	1,13	1,3
Na ₂ CO ₃ (0,3 M)	1	1	1	1	0
HCl (0,3 M)	0,32	0,14	0,95	0,17	0

NaOH (0,3 M)	0	0	0	0	1
H ₂ O ₂ (3 M)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tableau 19. Composition des solutions réalisées pour la détermination de la vitesse de formation de ¹O₂ engendré par H₂O₂/WO₄²⁻ en fonction du pH.

pH = 6,24		pH = 7,13		pH = 9,22		pH = 10,5		pH = 12,5	
tps (s)	A _(540nm)	tps (s)	A _(540nm)	tps (s)	A _(540nm)	tps (s)	A _(540nm)	tps (s)	A _(540nm)
0	0,76	0	0,639	0	0,6	0	0,9	0	0,29
2460	0,715	960	0,62	286	0,5	218	0,8	271	0,25
4020	0,698	2100	0,59	700	0,4	408	0,7	724	0,19
-	-	-	-	1340	0,28	626	0,6	1432	0,13
-	-	-	-	1910	0,2	856	0,5	2808	0,07
-	-	-	-	-	-	1136	0,4	-	-
<i>V</i> (¹ O ₂) _{moyen} (M. s ⁻¹)									
0,03 × 10 ⁻⁶		0,06 × 10 ⁻⁶		0,9 × 10 ⁻⁶		1,1 × 10 ⁻⁶		0,86 × 10 ⁻⁶	

Tableau 20. Evolution de l'absorbance de RTC à 540 nm et vitesses de formation de ¹O₂ engendré par H₂O₂/WO₄²⁻ en fonction du pH.

III- Spectroscopie UV/visible des systèmes H₂O₂/MoO₄²⁻ et H₂O₂/WO₄²⁻.

Les mesures sont réalisées avec un spectrophotomètre Milton Roy Spectronic 3000 équipé d'un photodétecteur à barrette de diodes permettant d'utiliser les valeurs des absorbances à des longueurs d'onde ne correspondant pas à des maxima d'absorption.

1- Etude de l'équilibre mettant en jeu le tétraperoxomolybdate en milieu concentré en fonction de [H₂O₂].

Dans un ballon de 150 ml refroidi à - 10 °C, on introduit 18 ml de H₂O et 32 ml de H₂O₂ 50 % (5,6 M ; 0,56 mole). On ajoute ensuite lentement 50 ml d'une solution de Na₂MoO₄·2H₂O 2 M (1 M ; 0,1 mole) dans H₂O à - 10 °C. Le mélange des deux solutions entraîne un échauffement d'environ 20 °C. Une fois stabilisée, la température est régulée à 0,0 ± 0,1 °C. L'évolution du milieu réactionnel est alors suivie par spectroscopie UV/visible dans le pied de pic à 715 nm sur des prélèvements de 3 ml. Simultanément à chaque analyse

spectroscopique, le peroxyde d'hydrogène est dosé par KMnO_4 selon l'équation (115). Pour cela, on prélève environ 2,5 ml du milieu réactionnel que l'on ajoute à une fiole de 50 ml contenant H_2O et 2 ml de H_2SO_4 concentré permettant de stopper la réaction. On prélève 5 ml de cette solution que l'on ajoute à 10 ml de H_2SO_4 dilué au 1/20e, le tout étant dosé par KMnO_4 0,02 M. La présence de bulles nuisant à la précision du volume prélevé, la fiole est pesée avant et après ajout du prélèvement, le volume prélevé étant déterminé par la relation suivante :

$$V_{\text{prélevé}} = \frac{5 \times (m_{\text{après}} - m_{\text{avant}})}{6} \quad (118)$$

Résultats :

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	pH	$A_{(715 \text{ nm})}$
5,37	9,15	1,529
5,25	9,30	1,495
4,9	9,50	1,412
4,49	9,80	1,275
4,17	10,10	1,102
3,75	10,60	0,772

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	pH	$A_{(715 \text{ nm})}$
3,36	11,15	0,471
2,87	12,20	0,119
2,51	12,50	0,064
2,11	12,60	0,056
1,7	12,70	0,029

Tableau 21. Evolution de l'absorbance à 715 nm en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 1 \text{ M}$, pH naturel, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pour les concentrations plus élevées en peroxyde d'hydrogène, la vitesse de décomposition de H_2O_2 est plus lente. Les solutions sont donc préparées individuellement pour chaque $[\text{H}_2\text{O}_2]$, le protocole d'analyse étant le-même que celui décrit précédemment.

$V(\text{MoO}_4^{2-} 2 \text{ M})$ (ml)	$V(\text{H}_2\text{O})$ (ml)	$V(\text{H}_2\text{O}_2 50 \%)$ (ml)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (ml)	$A_{(715 \text{ nm})}$
3	0,81	2,19	6,23	1,67
3	0	3	8,47	1,852

Tableau 22. Compositions des solutions réalisées pour $[\text{H}_2\text{O}_2]$ concentré et absorbances à 715 nm ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 1 \text{ M}$, pH naturel, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$).

2- Etude de l'équilibre mettant en jeu le tétraperoxotungstate en milieu dilué en fonction du pH.

Dans un erlenmeyer de 150 ml placé dans un bain thermostaté à 0 °C, on introduit 349,65 mg de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,06 mmol ; 10^{-2} M), 100 ml de H_2O et 6 ml de H_2O_2 50 % (0,106 mol ; 1 M). Cette solution est dosée par HCl 1 M. Simultanément à chaque ajout d'acide, un spectre UV/visible de la solution est enregistré et l'évolution du milieu réactionnel est suivie dans le pied de pic à 380 nm. On réalise l'expérience une seconde fois mais en dosant la solution par NaOH 5 M.

Résultats :

$V_{(\text{HCl})}$ total ajouté (ml)	pH	$A_{(380 \text{ nm})}$
0,1	7,65	1,163
0,2	7,14	1,049
0,3	6,93	0,932
0,4	6,76	0,812
0,5	6,60	0,689
0,6	6,43	0,561
0,8	6,06	0,312
1,0	5,2	0,064
1,2	2,95	0,015
1,4	2,6	0,008

$V_{(\text{NaOH})}$ total ajouté (ml)	pH	$A_{(380 \text{ nm})}$
0,05	9,06	1,312
0,1	9,41	1,318
0,3	9,98	1,315
0,8	10,47	1,310
1,3	10,75	1,307
2,1	11,0	1,290

Tableau 23. Dosages par pH-métrie et spectroscopie UV/visible à 380 nm d'une solution contenant WO_4^{2-} 10^{-2} M et H_2O_2 1 M.

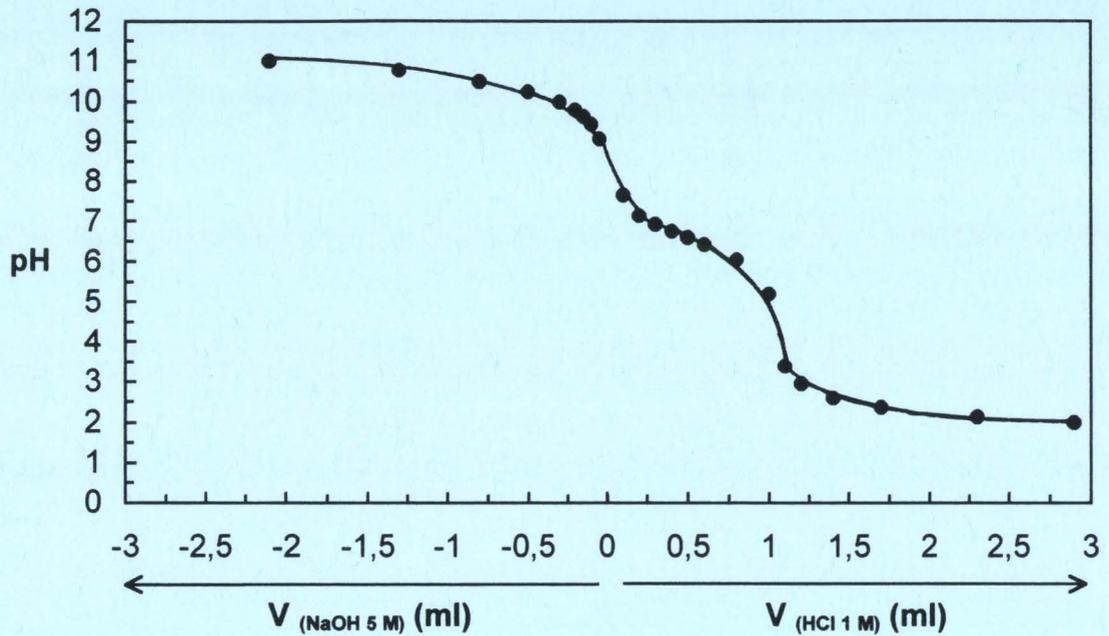


Figure 45. Courbe de dosage par HCl 1 M et NaOH 5 M d'une solution contenant WO_4^{2-} 10^{-2} M et H_2O_2 1 M.

3- Etude de l'équilibre mettant en jeu le tétraperoxotungstate en milieux concentré et dilué en fonction de $[H_2O_2]$.

* Milieu concentré ($[WO_4^{2-}] = 1$ M, pH naturel, $[H_2O_2]$ variable).

Dans un ballon de 50 ml placé dans un bain thermostaté à 0 °C, on introduit, sous agitation, 500 μ l d'une solution de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 2 M (1 mmole) et 500 μ l d'une solution contenant x μ l de H_2O_2 50 % et y μ l de H_2O . Au bout de quelques secondes, on ajoute 20 ml de méthanol à 0 °C. On prélève 1 ml de cette solution sous agitation que l'on dilue dans 20 ml de méthanol à 0 °C. On enregistre un spectre UV/visible et on relève l'absorbance à 329 nm.

Résultats :

x μ l H_2O_2	y μ l H_2O	$[H_2O_2]$ (M)	$A_{(329\text{ nm})}$
60	440	1,02	0,043
100	400	1,7	0,075
150	350	2,55	0,452
180	320	3,06	0,607

x μ l H_2O_2	y μ l H_2O	$[H_2O_2]$ (M)	$A_{(329\text{ nm})}$
200	300	3,4	0,801
250	250	4,25	0,950
390	110	6,8	0,989
500	0	8,5	1,010

Tableau 24. Composition des solutions analysées par spectroscopie UV/visible et absorbances à 329 nm ($[WO_4^{2-}] = 10^{-2}$ M, pH naturel, $[H_2O_2]$ variable).

Pour obtenir l'absorbance maximale à 329 nm qui correspondrait à une solution ne contenant que du tétraperoxotungstate, on dissout lentement, à 0 °C, 330 mg de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmole ; 1 M) dans 1 ml de H_2O_2 50 % (17 mmol ; 17 M). La solution obtenue est diluée dans le méthanol comme indiqué précédemment et un spectre UV/visible est enregistré. L'absorbance à 329 nm est alors de 1,075.

** Milieu dilué ($[\text{WO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-3}$ M, pH = 10, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ variable).*

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 0 °C, on introduit 5 ml d'une solution contenant $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4×10^{-3} M, Na_2CO_3 0,1 M et NaHCO_3 0,1 M. On ajoute successivement x ml de H_2O , y ml de NaOH 0,5 M et z ml de H_2O_2 1 M à 0 °C. La quantité de soude nécessaire pour obtenir un pH égal à 10 est calculée selon la relation (119). Après quelques secondes sous agitation, on enregistre un spectre UV/visible de la solution. On réitère les expériences sur des solutions ne contenant pas de tungstate de sodium. On relève alors les absorbances à 350 nm des spectres résultants de la soustraction entre les spectres des solutions et les spectres de H_2O_2 à la même concentration et au même pH.

$$[\text{NaOH}] = 2,5 \times 10^{-2} \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (119)$$

Résultats :

x ml H_2O	y ml NaOH 0,5 M	z ml H_2O_2 1 M	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	$A_{(350 \text{ nm})}$
4,6	0	0,4	0,04	0,1
4,16	0,04	0,8	0,08	0,239
3,95	0,05	1	0,1	0,32
3,685	0,065	1,25	0,125	0,405
3,42	0,08	1,5	0,15	0,482
3,16	0,09	1,75	0,175	0,547
2,9	0,1	2	0,2	0,633
2,85	0,15	3	0,3	0,7
0	0,3	4,7	0,47	0,737

Tableau 25. Composition des solutions analysées par spectroscopie UV/visible à 350 nm pour $[\text{WO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-3}$ M, pH = $10 \pm 0,1$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ variable.

IV- Préparation des peroxométallates cristallisés.

Remarque : Tous ces produits sont potentiellement explosifs et doivent être manipulés avec précaution sur des petites quantités.

1- Synthèse du tétraperoxodimolybdate $K_2Mo_2O_3(O_2)_4,4H_2O$.⁽¹⁰¹⁾

A une solution de molybdate de potassium K_2MoO_4 (1 g ; 4,2 mmol) dans l'eau (50 ml) refroidie dans un bain de glace, on ajoute 2 ml de peroxyde d'hydrogène 30 % (20 mmol). On obtient une solution rouge-brun. Après 15 minutes, on ajoute 0,45 ml d'acide chlorhydrique concentré (5,3 mmol) afin d'obtenir une solution jaune vif. Quelques minutes après, on induit la précipitation avec 1 ml d'éthanol absolu. Les cristaux jaunes sont lavés trois fois au méthanol et à l'éther et séchés sous vide. (0,278 g ; Rdt : 26 %)

2- Synthèse du tétraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4,4H_2O$.⁽⁶⁸⁾

4,5 ml de peroxyde d'hydrogène 50 % (78,75 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à 3 ml d'une solution aqueuse contenant 1,54 g de $Na_2MoO_4,2H_2O$ (6,3 mmol) à - 5 °C. Après quelques minutes, 10 ml d'éthanol absolu sont ajoutés afin de précipiter le tétraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$. La solution obtenue est centrifugée à - 10 °C. Le précipité est lavé une fois à l'éthanol absolu (20 ml) et deux fois à l'éther (20 ml) puis séché sous vide pour donner une poudre rouge-brun brillante (2,1 g ; Rdt : 94 %).

3- Synthèse de $H_2Py[Mo_2O_3(O_2)_4]$.⁽⁹³⁾

Une solution aqueuse (25 ml) contenant 2,75 g de pyridine (34,8 mmol) est ajoutée à 12,5 ml de peroxyde d'hydrogène 20 % (87,5 mmol) et 5 g de molybdate d'ammonium (25,5 mmol). On ajoute ensuite une solution de H_2SO_4 1 M jusqu'à obtention d'un précipité jaune (pH = 3 -5). On filtre sur fritté et on lave trois fois à l'éthanol. On obtient une poudre jaune vif que l'on sèche sous vide.

4- Synthèse du tétraperoxotungstate $Na_2W(O_2)_4,4H_2O$.

5 ml de peroxyde d'hydrogène 50 % (87,5 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à 5 ml d'une solution aqueuse contenant 3,29 g de $Na_2WO_4,2H_2O$ (10 mmol) à - 5 °C. Après quelques minutes, 10 ml d'éthanol absolu sont ajoutés afin de précipiter le tétraperoxotungstate $W(O_2)_4^{2-}$. La solution obtenue est centrifugée à - 10 °C. Le précipité est lavé une fois à l'éthanol absolu (20 ml) et deux fois à l'éther (20 ml) de H_2O_2 puis séché sous vide pour donner une poudre jaune clair.

V- Spectroscopie RMN ^{95}Mo .

Les spectres RMN ^{95}Mo sont enregistrés à 19,56 MHz avec un spectromètre Bruker AC 300P FT équipé d'une sonde large bande modifiée pour permettre l'observation des fréquences allant de 10,68 à 127,09 MHz. Pour l'étude du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, la température de la sonde est régulée à 273 ± 1 K sauf pour les spectres nécessitant plusieurs accumulations qui sont alors enregistrés pendant la nuit à température ambiante (293 K). Tous les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (pH = 11). Les erreurs sur les déplacements chimiques sont estimées à ± 2 ppm pour les fréquences inférieures à 150 Hz, à ± 5 ppm de 200 à 500 Hz et à ± 10 ppm pour les fréquences supérieures à 500 Hz. Le problème majeur inhérent au noyau molybdène concerne le phénomène "d'acoustic ringing" ou "résonance acoustique" spécifique des noyaux présentant un moment quadripolaire ($I > 1/2$) ainsi qu'une fréquence de résonance peu élevée (faible rapport gyromagnétique). Ce phénomène a pour effet une déformation importante de la ligne de base pouvant gêner l'interprétation des spectres en masquant dans le bruit de fond le ou les pics attendus. Pour pallier cet inconvénient, il existe des techniques basées sur des séquences impulsionnelles particulières tendant à minimiser les effets de cette résonance acoustique. Nous avons utilisé la séquence RIDE ($25,3 \mu\text{s}$ pour un pulse de 90°) disponible sur la banque de données Bruker. Les échantillons, de 3 ml chacun, sont analysés dans des tubes de 10 mm non tournants et contiennent 20 % (v/v) de D_2O permettant le réglage de la fréquence du lock. Chaque spectre RMN ^{95}Mo représente en moyenne 768 scans (≈ 5 min).

1- Evolution des spectres RMN ^{95}Mo en fonction de la concentration en H_2O_2 .

Dans un ballon de 150 ml placé dans un bain thermostaté à -10°C , on introduit 27 ml de H_2O_2 50 % (0,4725 mol ; 4,725 M), 3 ml de H_2O et 20 ml de D_2O . A cette solution sont ajoutés lentement 50 ml de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (0,1 mol) à -10°C . Le mélange des deux solutions entraîne un échauffement d'environ 20°C du milieu réactionnel. Une fois stabilisée, la température est fixée à $0,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Des prélèvements de 3 ml du milieu réactionnel sont alors analysés par RMN ^{95}Mo à différents temps. Simultanément, H_2O_2 est dosé par KMnO_4 en milieu acide selon la réaction (115). On prélève pour cela 2,5 ml du milieu réactionnel que l'on ajoute à une fiole de 50 ml contenant 2 ml de H_2SO_4 concentré. On prélève ensuite 5 ml de cette solution que l'on ajoute à 10 ml de H_2SO_4 dilué au 1/20e et on dose par KMnO_4 0,02 M. La concentration en H_2O_2 est calculée selon l'équation (117) corrigée du facteur de dilution. La présence de bulles entraînant des erreurs sur le volume prélevé, la fiole est pesée avant et

après ajout du prélèvement. Le volume prélevé est déterminé selon l'équation (118). Après l'enregistrement du spectre (≈ 5 min), les 3 ml contenus dans le tube RMN sont également dosés par KMnO_4 et c'est la moyenne des deux dosages réalisés avant et après enregistrement qui est prise en compte pour la concentration en H_2O_2 .

Résultats :

Temps	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{moyen}}$ (M)	pH	Mo (%)	mono (%)	di (%)	tri (%)	tétra (%)
14 min	4,15	10,10	-	-	-	54,04	45,96
24 min	3,885	10,43	-	-	-	62,39	37,61
32 min	3,75	10,75	-	-	-	65,5	34,5
46 min	3,5	10,96	-	-	0	74,07	25,93
57 min	3,06	11,75	-	-	11,7	84,7	3,6
1 h 05	2,80	12,1	0	1,8	23,39	72,81	2
1 h 15	2,68	12,35	2,4	3,8	28,9	63,9	1
1 h 32	2,315	12,50	9,3	6,2	39,37	45,13	-
1 h 54	2,07	12,55	14,7	7,33	40,39	37,58	-
2 h 40	1,54	12,42	26,73	11,87	36,65	24,75	-
3 h 34	1,27	12,40	39,4	11,5	33	16,2	-

Tableau 26. Evolution du pourcentage des intermédiaires peroxomolybdiques détectés par spectroscopie RMN ^{95}Mo à 0 °C en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ à pH naturel pour $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1$ M.

Pour les concentrations élevées en H_2O_2 (> 5 M et $< 8,75$ M) et faibles (< 1 M), la vitesse de réaction est beaucoup plus lente. Les solutions sont alors préparées individuellement pour chaque concentration en H_2O_2 . Dans un tube SVL, on introduit 5 ml d'une solution de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (10 mmol) à 0 °C contenant 40 % de D_2O . On y ajoute sous agitation 5 ml d'une solution contenant x ml H_2O_2 50 % et y ml H_2O également à 0 °C. On prélève rapidement et simultanément 3 ml du milieu réactionnel pour analyse RMN ^{95}Mo et 2,5 ml pour dosage de H_2O_2 réalisé selon le protocole décrit précédemment.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	x ml H_2O_2	y ml H_2O	% Mo	% mono	% di	% tri	% tétra
8,42	5,00	0,00	-	-	-	9,21	90,79

7,945	4,75	0,25	-	-	-	10,6	89,4
6,81	4,0	1,0	-	-	-	17,72	82,28
5,925	3,5	1,5	-	-	-	20,61	79,39
5,16	3,1	1,9	-	-	-	32,43	67,61
1,03	0,7	4,3	47,4	14,21	26,38	12,01	-
0,70	0,42	4,58	63,3	11,8	18,7	6,2	-
0,34	0,2	4,8	78,9	9,9	9,2	2	-

Tableau 27. Composition des solutions analysées par spectroscopie RMN ^{95}Mo à pH naturel et à 0 °C ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ variable).

Pour les solutions très concentrées en H_2O_2 (> 9 M), 2,42 g de molybdate de sodium (10 mmol ; 1 M) sont dissous directement à 0 °C dans un mélange contenant x ml de H_2O_2 50 %, y ml de H_2O et 2 ml de D_2O (20 %). L'analyse de ces solutions est réalisée selon le protocole décrit précédemment.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	x ml H_2O_2	y ml H_2O	% Mo	% mono	% di	% tri	% tétra
9,1	5,3	2,7	-	-	-	6,8	93,2
12,55	7,3	0,7	-	-	-	4,52	95,48

Tableau 28. Composition des solutions analysées par spectroscopie RMN ^{95}Mo à pH naturel et à 0 °C ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ variable).

2- Evolution des spectres RMN ^{95}Mo en fonction du pH.

Les solutions sont préparées individuellement dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 0 °C. On introduit successivement x ml de H_2O , y ml de H_2O_2 50 %, z ml de HCl concentré (12 M) et 3 ml d'une solution contenant $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (6 mmol) et 40 % de D_2O . Après quelques secondes sous agitation, on prélève 3 ml de la solution et on enregistre le spectre RMN ^{95}Mo .

Résultats :

x ml H_2O	y ml H_2O_2 50 %	z ml HCl 12 M	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	éq. HCl	pH
2,20	0,7	0,1	2	0,2	11,20
2,12	0,7	0,18	2	0,36	10,30

2,05	0,7	0,25	2	0,5	10,10
1,83	0,7	0,45	2	0,9	6,90
1,80	0,7	0,5	2	1	2,60
1,625	1,2	0,175	3,5	0,35	8,50
1,55	1,2	0,25	3,5	0,5	7,80
1,3	1,2	0,5	3,5	1	5,10

Tableau 29. Composition des solutions analysées par spectroscopie RMN ^{95}Mo à différents pH ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{ ou }3,5$).

Les expériences en milieu très basique sont réalisées à partir d'une même solution. Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, on introduit successivement $430\text{ }\mu\text{l}$ de H_2O_2 50 % ($0,5\text{ M}$; $7,5\text{ mmol}$), 3 ml de D_2O , 5 ml de NaOH 3 M (soit 1 M ; 15 mmol) et $1,57\text{ ml}$ de H_2O . A cette solution, on ajoute 5 ml de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,3\text{ M}$ (soit $0,1\text{ M}$; $1,5\text{ mmol}$) à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. On obtient une solution incolore dont le pH est égal à 14. On prélève 3 ml de cette solution dont on enregistre le spectre RMN ^{95}Mo . L'échantillon est remis en solution et $0,6\text{ ml}$ de HCl concentré sont ajoutés ($0,5\text{ M}$; $7,5\text{ mmol}$). La solution devient jaune et le pH est égal à 13,70. On prélève de nouveau 3 ml que l'on analyse par RMN et que l'on remet ensuite en solution. On procède de même après avoir ajouté $0,4\text{ ml}$ de HCl concentré (soit au total $0,8\text{ M}$), la solution devient alors rouge-brun et le pH est égal à 12,6, et $0,3\text{ ml}$ (soit au total 1 M de HCl), on obtient alors un pH de 11.

VI- Détermination de la constante d'équilibre entre $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ et $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^{2-}$.

Dans ballon de 50 ml placé dans un bain thermostaté initialement à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, on introduit $7,825\text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,032\text{ mol}$; 1 M), $6,3\text{ ml}$ de H_2O et $23,7\text{ ml}$ de H_2O_2 50 % à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,415\text{ mol}$; $12,8\text{ M}$). Compte tenu de la quantité importante de molybdate de sodium introduite, le volume total est estimé à $32,38\text{ ml}$. L'ajout du peroxyde d'hydrogène entraîne un échauffement de la solution. Après quelques minutes, la température est stabilisée et réglée à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. La solution est alors dosée par HCl concentré (12 M).

Résultats :

Equivalents HCl	pH
0	7,1
0,1	6,3

Equivalents HCl	pH
0,9	4,5
1,0	3,7

0,2	5,9
0,3	5,7
0,4	5,5
0,5	5,2
0,6	5,0
0,7	4,9

1,1	2,7
1,2	1,35
1,3	0,95
1,5	0,5
1,7	0,2
2	0

Tableau 30. Dosage par HCl 1 M d'une solution contenant MoO_4^{2-} 1 M, H_2O_2 12,8 M.

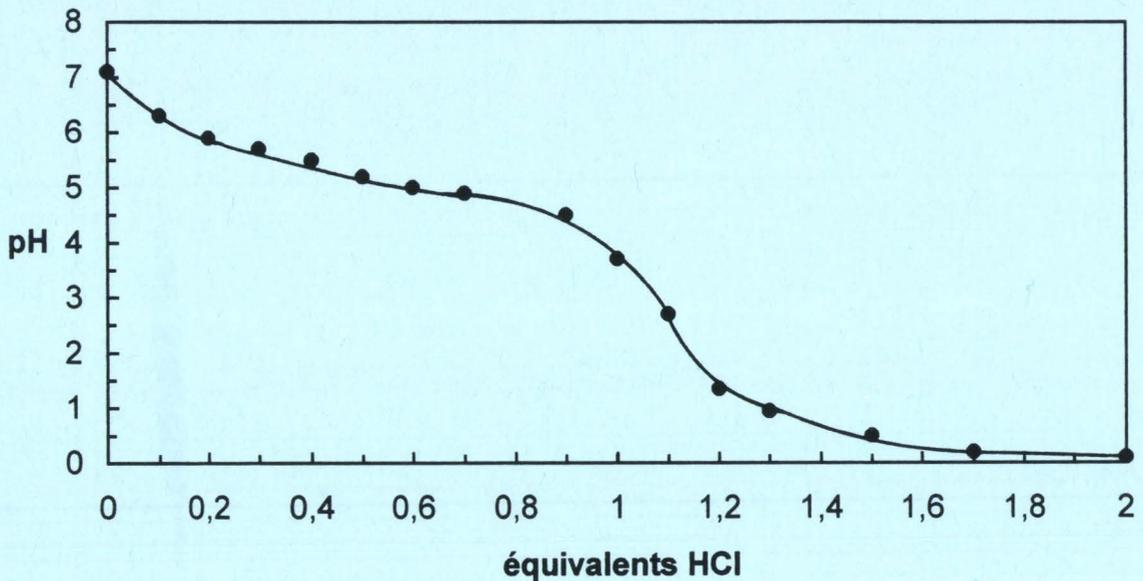


Figure 46. Courbe de dosage par HCl 1 M d'une solution contenant MoO_4^{2-} 1 M, H_2O_2 12,8 M.

VII- Spectroscopie RMN ^{183}W .

Les spectres RMN ^{183}W sont enregistrés à 12,5 MHz avec un spectromètre Bruker AC 300P FT équipé d'une sonde large bande modifiée pour permettre l'observation des fréquences allant de 10,68 à 127,09 MHz. Pour l'étude du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$, la température de la sonde est réglée à 278 ± 1 K sauf pour les spectres nécessitant plusieurs accumulations qui sont alors enregistrés pendant la nuit à température ambiante (293 K). Tous les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (pH = 12). Les échantillons de 3 ml chacun, sont analysés dans des tubes RMN de 10 mm et contiennent 20 % (v/v) de D_2O .

Chaque solution est préparée individuellement dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 5 °C. Pour les solutions à pH naturel, on introduit successivement 3 ml d'une

solution de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (6 mmol) contenant 40 % de D_2O , x ml de H_2O et y ml de H_2O_2 50 %. Pour les solutions à pH variable, on introduit successivement x ml de H_2O , y ml de H_2O_2 50 %, z ml de HCl concentré (12 M), et 3 ml d'une $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (6 mmol) contenant 40 % de D_2O à 5 °C. Après quelques secondes sous agitation, on prélève 3 ml et on enregistre le spectre RMN ^{183}W .

Résultats :

x ml H_2O	y ml H_2O_2 50 %	z ml HCl 12 M	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	éq. HCl	pH
0,25	2,75	-	8	-	7,15
1,25	1,75	-	5,1	-	8,0
1,45	1,55	-	4,5	-	10,0
1,75	1,25	-	3,7	-	12,0
2,3	0,70	-	2	-	12,5
2,48	0,52	-	1,5	-	12,6
0	2,75	0,4	8	0,8	4
0	2,75	0,6	8	1,2	1,35
1,6	1,25	0,15	3,7	0,3	9,4
1,25	1,25	0,5	3,7	1	5,4

Tableau 31. Composition des solutions analysées par spectroscopie RMN ^{183}W à $T = 5\text{ °C}$ ($[\text{WO}_4^{2-}] = 1\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ variable, pH variable)

VIII- Etude de la cinétique de décomposition de H_2O_2 par MoO_4^{2-} à pH naturel et à pH fixe et égal à 10.

Pour cette étude, l'utilisation de réactifs d'une très grande pureté est nécessaire : molybdate de sodium dihydraté et soude ultrapure Johnson Matthey GmbH Puratronic, eau déionisée Milli Q (Millipore).

1- pH naturel.

Dans un ballon de 150 ml placé dans un bain thermostaté initialement à - 10 °C, on introduit 38 ml de H_2O_2 50 % (6,65 M ; 0,665 mol) et 12 ml de H_2O . On ajoute ensuite lentement sous agitation 50 ml d'une solution de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M (1 M ; 0,1 mol)

également à - 10 °C. Le mélange des solutions entraîne un échauffement du milieu réactionnel. Après quelques minutes, la température est stabilisée et est fixée à $0,0 \pm 0,1$ °C. Le pH de la solution ainsi obtenue est de 8,30. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par dosage du peroxyde d'hydrogène par le permanganate de potassium. Pour cela, on prélève environ 2,5 ml que l'on introduit dans une fiole de 50 ml contenant H₂O et 2 ml de H₂SO₄ concentré. La fiole est pesée avant et après ajout du prélèvement et le volume prélevé est déterminé selon l'équation (116). On prélève ensuite 5 ml de cette solution que l'on ajoute à 10 ml de H₂SO₄ dilué au 1/10e et le tout est dosé par KMnO₄ 0,02 M. La concentration en H₂O₂ est calculée selon la relation (117), corrigée du facteur de dilution. La vitesse de disparition de H₂O₂ est déterminée selon l'équation (120) pour différentes concentrations en H₂O₂ calculées à partir de la moyenne des concentrations prises en compte dans le calcul de la vitesse.

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = - \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_2} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (120)$$

Remarque : Pour toutes les cinétiques étudiées et notamment celles où les tri- et tétraperoxomolybdates sont présents, les vitesses de disparition de H₂O₂ retenues correspondent à un état stationnaire qui n'est pas toujours atteint au début de l'étude.

Pour les concentrations en H₂O₂ plus élevées, la cinétique de décomposition est plus lente et il faut donc l'étudier sur des gammes de concentrations moins importantes. Une nouvelle solution est donc réalisée pour les concentrations en H₂O₂ voisines de 8 M. Dans un ballon de 50 ml placé dans un bain thermostaté initialement à - 10 °C, on introduit 25 ml de H₂O₂ 50 % (8,75 M ; 0,437 mol). On ajoute lentement sous agitation 25 ml d'une solution de Na₂MoO₄·2H₂O 2 M (1 M ; 0,05 mol) également à - 10 °C. Une fois stabilisée, la température est réglée à 0 °C et H₂O₂ est dosée par KMnO₄ 0,02 M au cours du temps selon le protocole décrit précédemment.

Pour étudier la cinétique de décomposition de H₂O₂ en milieu très concentré (> 15 M), 7,6 g de tétraperoxomolybdate de sodium Na₂Mo(O₂)₄·4H₂O (1 M ; 0,022 mol) sont dissous, à - 10 °C, dans 20 ml de H₂O₂ 50 % (16 M ; 0,35 mol). Le milieu s'échauffe et il faut attendre environ 20 minutes pour pouvoir réguler la température à 0 °C. Le pH de la solution est égal à 5,90. Le dosage de H₂O₂ au cours du temps est effectué sur des prélèvements du milieu réactionnel de 0,5 ml selon le protocole décrit précédemment.

2- pH fixe et égal à 10.

Dans un ballon de 150 ml placé dans un bain thermostaté initialement à - 10 °C, on introduit 40 ml de H₂O₂ 50 % (7 M ; 0,7 mol), 10 ml de H₂O et 2,220 g de NaOH (0,55 M ; 0,055 mol). On ajoute ensuite lentement sous agitation 50 ml d'une solution de Na₂MoO₄·2H₂O 2 M (1 M ; 0,1 mol) également à - 10 °C. Le mélange des solutions entraîne un échauffement du milieu réactionnel jusqu'à ≈ 10 °C. Au bout de 15 minutes, la température est stabilisée et est réglée à 0,0 ± 0,1 °C. Le pH de la solution ainsi obtenue est de 9,98 et il est fixé à 10,0 ± 0,1 au cours de la réaction par ajouts de HCl concentré. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par dosage de H₂O₂ selon le protocole utilisé à pH naturel.

Résultats :

<i>pH naturel</i>				<i>pH fixé à 10,0 ± 0,1</i>			
[H ₂ O ₂] (M)	v (H ₂ O ₂) mol/l. h	[H ₂ O ₂] (M)	v (H ₂ O ₂) mol/l. h	[H ₂ O ₂] (M)	v (H ₂ O ₂) mol/l. h	[H ₂ O ₂] (M)	v (H ₂ O ₂) mol/l. h
17,0	0,1	2,98	1,73	5,40	0,66	2,725	1,36
15,5	0,15	2,61	1,395	4,85	0,797	2,46	0,97
8,0	0,35	2,39	1,19	4,38	0,99	2,37	0,79
7,15	0,39	2,08	0,96	3,88	1,29	2,10	0,5
5,5	0,545	1,84	0,80	3,76	1,405	1,90	0,28
5,0	0,75	1,56	0,62	3,58	1,47	1,74	0,14
4,32	1,135	1,38	0,48	3,19	1,54	1,44	0,076
3,94	1,38	1,11	0,37				
3,4	1,84	0,94	0,26				

Tableau 32. Vitesses de décomposition de H₂O₂ obtenues à pH naturel et à pH 10 en fonction de [H₂O₂] pour [MoO₄²⁻] = 1 M et T = 0 °C.

IX. Synthèse du dichlorure de bis-9,10-anthracène-(4-triméthylphénylammonium) (BPAA) (3).

1- Préparation du bis-9,10-anthracène-(4-phénylamine).

Dans un dicol de 250 ml, on introduit 3,8 g (1,83 × 10⁻² mole) d'anthraquinone, 9,5 g (7,33 × 10⁻² mole) de chlorhydrate d'aniline et 19 g (0,204 mole ; 20 ml) d'aniline. On adapte

un réfrigérant et un agitateur mécanique. Le milieu réactionnel est chauffé jusqu'au reflux de l'aniline, cette température étant maintenue pendant 3 h 30 (le milieu est fortement coloré). Après refroidissement, on ajoute 40 ml d'éthanol 95°, 25 ml d'acide chlorhydrique et 10 ml d'acétone. L'insoluble est essoré sous vide et le filtrat est éliminé. L'insoluble (6,09 g) est broyé en présence d'ammoniaque concentré, essoré et lavé à l'eau, avant d'être repris et décoloré par du charbon végétal dans un mélange tiède de benzène (200 ml) et d'acétone (40 ml). Le filtrat est concentré de moitié. L'aniline recristallise par refroidissement. On obtient 3,57 g de cristaux jaunes de *bis*-9,10-anthracène-(4-phénylamine) (Rdt : 54,2 %).

2- Préparation du diperchlorate de *bis*-9,10-anthracène-(4-triméthylphényl ammonium).

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,108 g (3×10^{-4} mole) de la diamine obtenue précédemment, 0,176 g (21×10^{-4} mole) de bicarbonate de sodium et 1,5 ml de sulfate de méthyle. Le ballon réactionnel est placé dans un bain d'huile thermorégulé à 125 - 130 °C pendant 90 min. L'ensemble est isolé de la lumière. Le milieu réactionnel initialement jaunâtre prend une teinte brune. Après refroidissement, on ajoute 90 ml d'eau et on maintient l'agitation jusqu'à solubilisation complète du sulfate de méthyle (milieu acide, coloration jaune pâle). Le milieu est alcalinisé par addition lente d'ammoniaque concentré (coloration jaune intense). On filtre sur papier filtre qu'on lave plusieurs fois à l'eau. A la solution aqueuse obtenue de diméthylsulfate de *bis*-9,10-anthracène-(4-triméthylphénylammonium), on ajoute sous agitation 1 ml d'une solution molaire de perchlorate de sodium. On laisse décanter le précipité blanc qui se forme, puis on l'isole par centrifugation, on le lave à l'eau et on le sèche sous vide de P_2O_5 . On obtient 28 mg de cristaux jaunes très pâles (Rdt : 10,5 %).

3- Préparation du dichlorure de *bis*-9,10-anthracène-(4-triméthylphényl ammonium) (BPAA) (3).

Dans un ballon contenant 40 ml de méthanol, on introduit en suspension 28 mg ($0,434 \times 10^{-4}$ mole) du diperchlorate obtenu. On ajoute, en large excès (≈ 500 mg) la résine échangeuse d'ions (Amberlite IRA 400). On maintient une agitation mécanique efficace et on chauffe modérément jusqu'à disparition totale du diperchlorate. On essore sur fritté. La résine est lavée plusieurs fois au méthanol bouillant jusqu'à disparition quasi totale de la fluorescence du solvant de lavage. On réunit toutes les fractions alcooliques et on élimine le solvant sous vide. On obtient 13 mg de produit blanc (Rdt : 57,9 %).

Caractéristiques physiques :

Fluorescence bleue à 366 nm.

Très soluble dans l'eau, les alcools, insoluble dans le chloroforme et le chlorure de méthylène.

RMN ^1H / D_2O : δ : 3,70 (s, 18 H); 7,42 (m; 4 H); 7,5 (m; 4 H); 7,57 (m; 4 H); 8,0 (m; 4 H).

RMN ^{13}C / D_2O : δ : 60,08 (CH_3); 122,9 ($=\text{CH}$); 129,1 ($=\text{CH}$); 132,04 ($=\text{CH}$); 135,89 ($=\text{CH}$); 138,01 ($=\text{C}$); 143,44 ($=\text{C}$); 149,07 ($=\text{C}$).

X- Protocole de dosage par piégeage chimique de $^1\text{O}_2$ engendré par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{II})$.

Dans un erlenmeyer de 150 ml, on introduit, sous agitation, 5,3 mg de BPAA (**3**) (0,01 mmol ; 10^{-4} M), 287,1 mg de CaO 99,995 % (5,1 mmol ; 5×10^{-2} M), 100 ml de H_2O et 2,4 ml de H_2O_2 50 % (42 mmol ; 0,4 M). Le temps $t = 0$ correspond au moment où H_2O_2 est ajouté. On obtient ainsi un mélange hétérogène que l'on passe quelques secondes aux ultrasons. La disparition du capteur est suivie par spectroscopie UV/visible à 373 nm. Pour cela, on prélève, sous agitation vigoureuse, 3 ml du milieu réactionnel que l'on ajoute à 0,07 g de H_3PO_4 concentré permettant la dissolution complète du précipité et on enregistre le spectre UV/visible de la solution ainsi obtenue. Simultanément à chaque analyse spectroscopique, H_2O_2 est dosé par KMnO_4 . Pour cela, on prélève sous agitation 5 ml du milieu réactionnel que l'on ajoute à 10 ml de H_2SO_4 dilué au 1/20e, le tout étant dosé par KMnO_4 0,02 M selon la réaction (115).

XI- Effet de solvant $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ et mise en évidence de l'endoperoxyde par RMN.

Dans un tube SVL, on prépare 5 ml d'une solution dans D_2O contenant 10^{-2} M de BPAA (**3**) (25,85 mg ; 0,05 mmol). A partir de cette solution mère, on réalise trois solutions :

Réactifs	Solution 1	Solution 2	Solution 3
BPAA (solution mère)	0,25 ml ; 10^{-3} M	0,25 ml ; 10^{-3} M	4,5 ml ; 10^{-2} M
CaO 99,995 %	7,1 mg ; 0,05 M	7,1 mg ; 0,05 M	25,7 mg ; 0,1 M
H_2O_2 30 %	25 μl ; 0,1 M	25 μl ; 0,1 M	90 μl ; 0,2 M
D_2O		2,25 ml	
H_2O	2,25 ml		

Tableau 33. Composition des solutions réalisées pour les mises en évidence de l'effet $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ et de la formation de BPAAO_2 .

Les solutions 1 et 2 sont destinées à mettre en évidence l'effet accélérateur de D₂O. Elles sont donc analysées au cours du temps par spectroscopie UV/visible en suivant la disparition du capteur à 373 nm. Pour cela, on prélève simultanément sous agitation 0,2 ml de chacune des deux solutions que l'on ajoute à 1,8 ml de H₂O contenant quelques gouttes de H₃PO₄ concentré permettant la dissolution du précipité. La solution 3 a pour but de confirmer la formation de l'endoperoxyde. L'évolution du milieu réactionnel est donc suivie par spectroscopie UV/visible en prélevant sous agitation 30 µl de la solution que l'on ajoute à 3 ml de H₂O contenant quelques gouttes de H₃PO₄ concentré afin d'obtenir une solution limpide. Lorsque la totalité du BPAA a réagi, on centrifuge la solution et le surnageant est analysé par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C. Les spectres, comparés à ceux d'un échantillon authentique de BPAAO₂ (**4**), obtenu par voie photochimique, confirment la formation de l'endoperoxyde.

RMN ¹H / D₂O : δ : 3,79 (s, 18 H); 7,50 (m; 4 H); 8,0 (m; 4 H); 7,45 (m; 4 H); 7,55 (m; 4 H).

RMN ¹³C / D₂O : δ : 60,02 (CH₃); 88,0 (-C-O); 123,35 (=CH); 126,42 (=CH); 131,63 (=CH); 132,21 (=CH); 137,0 (=C-); 141,21 (=C-), 150,0 (=C-).

XII- Mise en évidence du rôle catalytique du calcium.

Dans un erlenmeyer de 100 ml, on introduit 2,6 mg de BPAA (**3**) (10⁻⁴ M ; 5 × 10⁻³ mmol), 50 ml de H₂O et 136 mg de CaO 99,995 % (0,048 M ; 2,4 mmol). A cette suspension, on ajoute, sous agitation, x ml de H₂O₂ 50 % :

N° solution	1	2	3	4	5
x ml H ₂ O ₂ 50 %	0,29	0,58	0,87	1,16	1,45
mmol	5,1	10,15	15,2	20,3	25,3
[H ₂ O ₂] (M)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Tableau 34. Quantités de H₂O₂ ajoutées aux solutions de BPAA 10⁻⁴ M et CaO 0,048 M.

On prépare de même 50 ml d'une solution contenant BPAA (**3**) 10⁻⁴ M (2,6 mg ; 5 × 10⁻³ mmol), CaO 99,995 % 9,6 × 10⁻² M (275 mg ; 4,9 mmol) et H₂O₂ 0,4 M (1,16 ml ; 20,3 mmol). Pour tous ces essais, la disparition du capteur est suivie au cours du temps par spectroscopie UV à 373 nm, sur des prélèvements de 3 ml, et H₂O₂ est dosé en fin de réaction par KMnO₄ 0,02 M, sur des prélèvements de 5 ml, selon les protocoles décrits précédemment.

XIII- Mise en évidence de l'influence des paramètres pH, température, [CaO], [H₂O₂], [EDTA] et nature du catalyseur par piégeage chimique de ¹O₂.

Dans un erlenmeyer de 100 ml, on introduit 50 ml de H₂O et 2,6 mg de BPAA (3) (10⁻⁴ M ; 5 x 10⁻³ mmol). A cette suspension, on ajoute x mg de CaO 99,995 % (ou de CaO₂) et y ml de H₂O₂ 50 % selon le paramètre étudié. Le pH des solutions est éventuellement fixé par ajouts de NaOH 5 M et/ou de H₃PO₄ concentré. La disparition du capteur est suivie par spectroscopie UV à 373 nm selon le protocole décrit précédemment.

Résultats :

Influence du pH :

[CaO] = 0,05 M (x = 145 mg)

[H₂O₂] = 0,4 M (y = 1,16 ml)

pH	10 ³ x v (¹ O ₂) (mol/l. h)
9	0,49
9,6	1,01
10,0	4,5
10,5	5,0
11,0	4,0
11,5	2,1
12,0	1,1

Influence de [CaO] :

[H₂O₂] = 1 M (y = 3 ml)

pH = 10

m _(CaO) (mg)	[CaO] (M)	10 ³ x v (¹ O ₂) (mol/l. h)
29,7	0,01	0,286
89,2	0,03	2,86
208,0	0,07	7,43
297,2	0,1	11,1

Influence de [H₂O₂] :

[CaO] = 0,05 M (x = 145 mg)

pH = 10

[H ₂ O ₂] (M)	10 ³ x v (¹ O ₂) (mol/l. h)	[H ₂ O ₂] (M)	10 ³ x v (¹ O ₂) (mol/l. h)
0,1	1,36	0,943	3,1
0,2	1,63	1,74	3,5
0,3	1,88	3,7	5,55
0,4	2,08	5,05	6,5
0,5	2,38	5,8	7,25

Influence de la température :

[CaO] = 0,05 M (x = 145 mg)

[H₂O₂] = 0,4 M (y = 1,16 ml), pH = 10

T (°C)	10 ³ x v (¹ O ₂) (mol/l. h)
25	3,0
35	6,2
45	9,55
55	21,5

Influence de [EDTA] :

[CaO] = 0,05 M (x = 145 mg)

[H₂O₂] = 0,2 M (y = 0,58 ml)[EDTA] = 0; 10⁻³ M (18,8 mg); 10⁻² M (188 mg)

[EDTA] = 0 M			[EDTA] = 10⁻³ M			[EDTA] = 10⁻² M		
tps (h)	A_(373 nm)	[¹O₂] x 10⁻³ (M)	tps (h)	A_(373 nm)	[¹O₂] x 10⁻³ (M)	tps (h)	A_(373 nm)	[¹O₂] x 10⁻³ (M)
0	1,056	0	0	1,034	0	0	1,053	0
0,5	0,977	1,32	0,55	0,816	4,025	0,52	0,738	6,04
1,32	0,922	2,31	1,35	0,679	7,15	1,33	0,6	9,56
2,16	0,873	3,23	2,27	0,542	10,98	2,01	0,364	10,86
3,30	0,809	4,53	3,7	0,382	16,93	3,03	0,244	24,86
4,51	0,719	6,53	4,59	0,326	19,62	4,12	0,159	32,14
19,59	0,364	18,11	19,68	0,141	33,99	4,67	0,141	34,18
22,52	0,334	19,57	22,75	0,139	34,11	19,6	0,05	51,81

Influence de la nature du catalyseur :[CaO₂] = 0,05 M (x = 185 mg)[H₂O₂] = 0,5 M (y = 1,45 ml)

tps (h)	10³ x [¹O₂] (M)
0	0
0,3	0,123
0,675	0,679
1,27	0,955
2,17	1,81
3,16	2,45
4,2	3,6
5,43	4,44
6,9	5,57
22	23

Tableau 35. Influence des paramètres pH, [CaO], [H₂O₂], [EDTA], température et nature du catalyseur sur la formation de ¹O₂ engendré par le système H₂O₂/Ca(II).

XIV-Mise en évidence de l'influence des paramètres par détection de la phosphorescence IR de $^1\text{O}_2$ selon un plan d'expériences.

On prépare, dans une cellule en quartz de dimensions 35 mm x 6 mm x 55 mm thermostatée à 40 ou 50 °C, des solutions (5 ml) dans D_2O contenant x mg de CaO (99,9 ou 99,995 %), y ml de NaOH 1 M, z ml d'EDTA 0,1 M et t ml de H_2O_2 50 %. L'intensité I_p du signal de phosphorescence IR à 1270 nm de $^1\text{O}_2$ engendré est enregistrée au cours du temps.

Résultats :

N°exp.	x mg de CaO	y ml de NaOH 1 M	z ml d'EDTA 0,1 M	t ml de H_2O_2 50 %	V (D_2O) (ml)	Intensité I_p (mV)
1	52	0,046	0	0,131	4,423	0,73
2	52	0	0,46	0,131	4,009	1,25
3	26	0,046	0,46	0,262	3,832	0,6
4	26	0	0	0,262	4,338	0,55
5	26	0	0,46	0,131	4,009	1,6
6	26	0,046	0	0,131	4,423	0,4
7	52	0	0	0,262	4,338	1,6
8	52	0,046	0,46	0,262	3,832	3,6

Tableau 36. Composition des solutions réalisées pour l'étude, par un plan d'expériences, de la détection de la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca(II)}$.

XV- Préparation des peroxydes de calcium.

1- Préparation du peroxyde de calcium octahydraté $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.⁽¹³⁸⁾

Dans un erlenmeyer placé dans un bain de glace, on introduit 10 ml de H_2O_2 50 % (0,875 M), 13 ml de NH_3 30 % (1,2 M), le tout est ajusté à 200 ml avec H_2O . On ajoute ensuite graduellement et sous agitation une solution à 0 °C contenant 4 g de CaCl_2 (1,8 M), 7,4 ml H_2O et 8,5 ml H_2O_2 50 % (7,4 M). Il apparaît un précipité blanc qui est laissé pendant une heure sous agitation à 0 °C. On filtre ensuite sur fritté, on lave le précipité avec H_2O glacée et on essore sous vide. On obtient 10,55 g d'une poudre blanche humide.

2- Préparation du peroxyde de calcium diperoxyhydraté $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.⁽¹⁴⁰⁾

Le peroxyde octahydraté $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ précédemment préparé est introduit lentement sous agitation dans une solution de H_2O_2 50 % refroidie à 0 °C. Au début de l'addition, le précipité se dissout. Il faut attendre l'ajout d'environ 5 g de $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ humide pour obtenir une dissolution incomplète et la formation progressive d'un précipité. On maintient l'agitation pendant une heure à 0 °C. Puis on filtre sur fritté. On obtient un solide blanc légèrement grisâtre que l'on essore et que l'on conserve à froid.

XVI- Détection de la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ engendré par décomposition des peroxydes de calcium.

L'appareillage utilisé est décrit dans le paragraphe I.1. (partie expérimentale). On prépare dans une cellule en quartz thermostatée à la température souhaitée (de 42 à 50 °C) des solutions de 4 ml dans D_2O ou CD_3OD contenant ≈ 200 mg de $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 0,2$ M) ou de $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ($\approx 0,35$ M). L'intensité I_p du signal de phosphorescence à 1270 nm de $^1\text{O}_2$ engendrée est enregistré au cours du temps.



CHAPITRE II :
APPLICATIONS EN SYNTHÈSE ORGANIQUE
DES NOUVELLES SOURCES CHIMIQUES
D'OXYGÈNE SINGULET

INTRODUCTION

L'oxygène moléculaire fondamental, $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$), possède une structure électronique exceptionnelle puisque son niveau électronique occupé de plus haute énergie est constitué de deux orbitales dégénérées comportant chacune un électron célibataire.⁽¹⁵⁹⁾ Les spins de ces électrons étant parallèles, $^3\text{O}_2$ se comporte chimiquement comme un diradical peu réactif et non sélectif vis-à-vis des molécules organiques usuelles ayant des électrons appariés. A contrario, il est très réactif vis-à-vis des radicaux libres et des molécules se trouvant dans un état triplet excité.

En revanche, l'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), qui correspond au premier état électroniquement excité résultant de l'appariement des deux électrons célibataires, possède une réactivité chimique complètement différente de celle de son homologue fondamental. L'oxygène singulet peut oxyder des molécules organiques en donnant, selon la règle de Wigner qui prévoit une conservation du spin total pour toute réaction élémentaire, un produit à l'état fondamental singulet.⁽¹³¹⁾ Ce phénomène cinétique, associé à un potentiel d'oxydo-réduction encore accru par l'énergie d'excitation (96 kJ/mol), rend compte de la réactivité élevée de $^1\text{O}_2$ vis-à-vis des molécules riches en électrons. L'oxygène singulet se comporte en effet comme un oxydant biélectronique puissant et hautement sélectif.

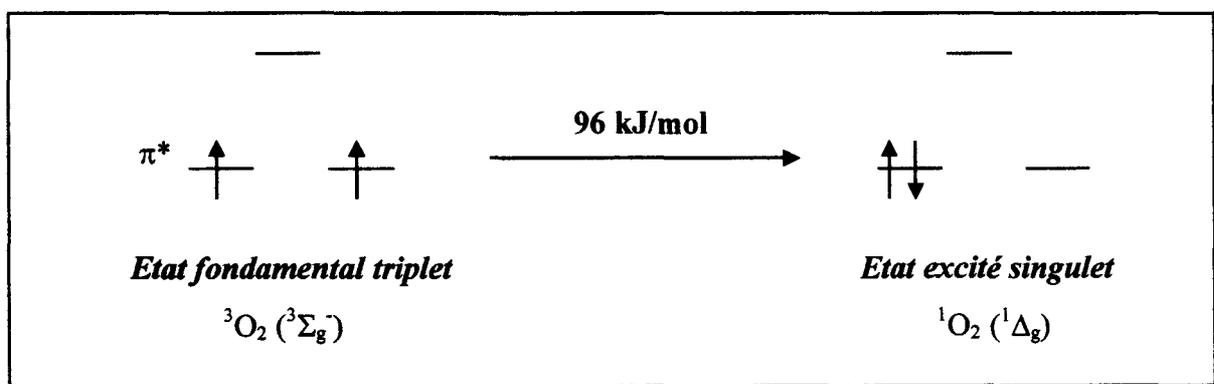


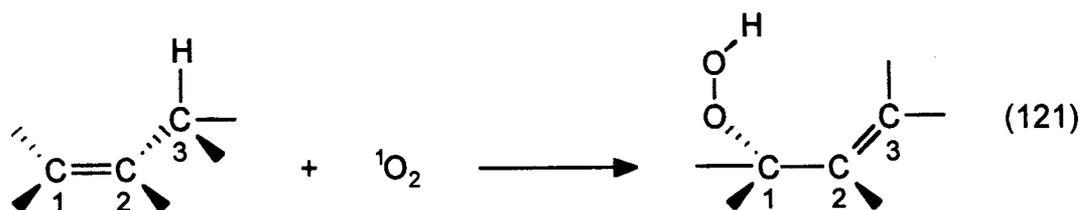
Figure 47. Schéma simplifié du diagramme des orbitales moléculaires de l'oxygène à l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ et à l'état excité singulet $^1\Delta_g$.

Il existe également un second état excité singulet, noté $^1\Sigma_g^+$, pour lequel chacune des deux orbitales dégénérées est occupée par un électron, les spins des deux électrons étant opposés. Cependant, $^1\text{O}_2$ ($^1\Sigma_g^+$) retourne rapidement à l'état $^1\Delta_g$ et ne semble pas jouer un rôle important dans les processus d'oxydation. Il est par ailleurs important de préciser que la

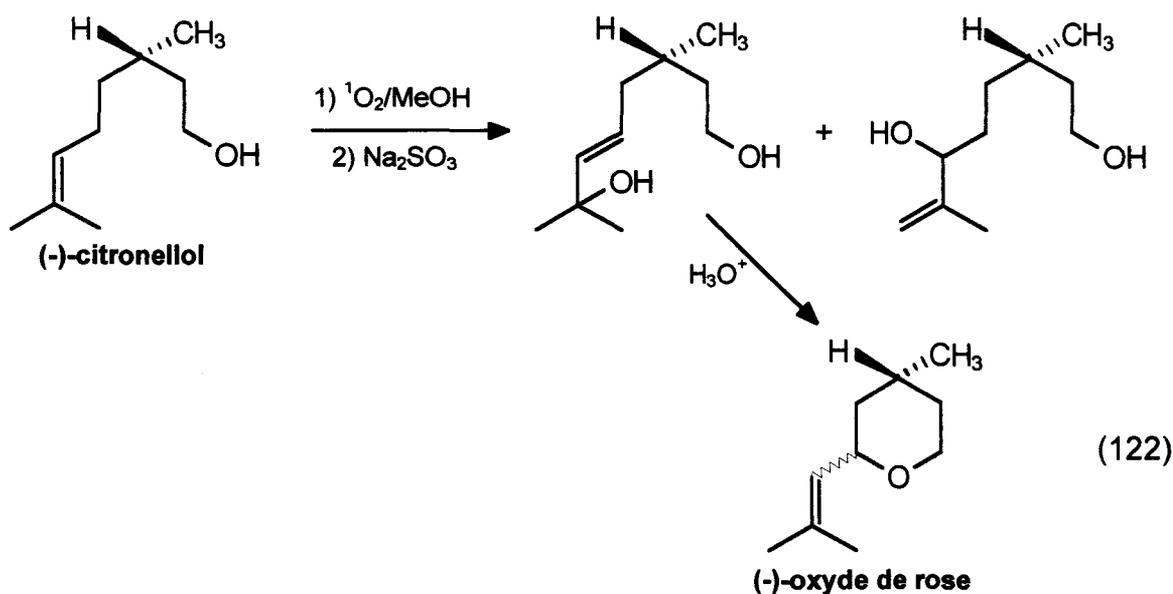
transition électronique conduisant à l'oxygène singulet $^1\Delta_g$ par inversion de spin et appariement dans la même orbitale des deux électrons de l'oxygène fondamental est hautement interdite. Cette propriété entraîne deux conséquences principales : la première est que l'excitation directe de l'oxygène fondamental en oxygène singulet s'effectue avec un rendement quantique très faible. La formation habituelle de 1O_2 ($^1\Delta_g$) par voie photochimique est donc indirecte et consiste en l'excitation d'un photosensibilisateur S capable de subir un transfert intersystème efficace conduisant à un état triplet excité $^3S^*$ qui transfère son énergie à 3O_2 pour donner 1O_2 . La deuxième conséquence est que la durée de vie de 1O_2 est exceptionnellement longue (45 min dans le vide et 4,4 μ s dans H_2O)⁽¹⁶⁰⁾, ce qui lui permet de réagir chimiquement avec les molécules environnantes avant son retour à l'état fondamental.

Les principales réactions de l'oxygène singulet avec les composés organiques s'effectuent avec les alcènes, les diènes, les composés aromatiques, certains hétérocycles, les phénols, les amines et les sulfures.⁽¹⁶¹⁻¹⁶³⁾

La réaction la plus importante au niveau des applications de 1O_2 est la "ène" réaction.⁽¹⁶⁴⁾ Elle correspond à une oxydation des oléfines possédant un atome d'hydrogène en position allylique et conduit à la formation d'hydroperoxydes allyliques avec migration de la double liaison (éq. 121). Découverte en 1943 par Schenk,⁽¹⁶⁵⁾ cette réaction représente une voie de synthèse importante car les hydroperoxydes obtenus peuvent être transformés en de nombreux produits contenant des groupes fonctionnels divers. Elle présente par ailleurs un certain degré de stéréosélectivité et de régiosélectivité contrairement à ce que l'on observe avec l'oxygène fondamental :⁽¹⁶⁶⁾ (i) l'attaque de l'oxygène singulet sur la double liaison se fait du même côté du plan de la molécule que le départ de l'atome d'hydrogène, (ii) s'il y a plusieurs atomes H en position allylique, les plus labiles sont ceux dont l'orientation est parallèle à l'orbitale π de la double liaison, (iii) l'oxygène singulet attaque préférentiellement la double liaison la plus substituée.



La "ène" réaction a largement été utilisée pour la synthèse de produits naturels. Des hydroperoxydes allyliques existent en effet dans la nature et certains d'entre eux ont pu être synthétisés.⁽¹⁶⁷⁾ La "ène" réaction est également utilisée à l'échelle industrielle pour la préparation de l'oxyde de rose, ingrédient de grande valeur pour l'industrie des parfums. La photooxydation sensibilisée du (-)-citronellol conduit à la formation de deux hydroperoxydes isomères qui sont réduits par le bisulfite de sodium pour donner les alcools allyliques correspondants. Le réarrangement en milieu acide de l'alcool majoritaire, suivi d'une déshydratation, permet d'obtenir le (-)-oxyde de rose avec un rendement de 60 % (éq. 122).^(168,169) Ce composé est actuellement produit de cette manière par la société Dragoco.



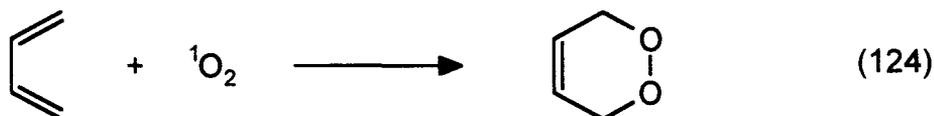
Les doubles liaisons riches en électrons et dépourvues d'hydrogène allylique réagissent avec $^1\text{O}_2$ selon une *cycloaddition* [2 + 2], conduisant à la formation de 1,2-dioxétannes (éq. 123) :⁽¹⁷⁰⁾



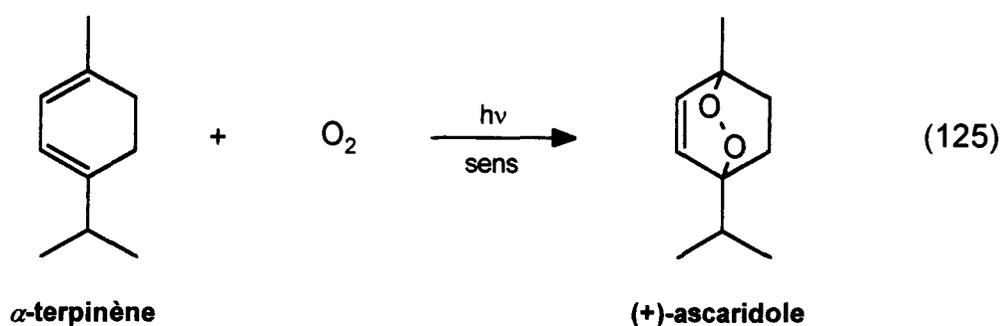
Jusqu'en 1969, les 1,2-dioxétannes n'étaient que des composés hypothétiques. Ils ont été proposés, dès 1976, comme intermédiaires dans les réactions d'oxygénation car ils fournissaient une explication mécanistique à la formation de produits carbonylés.^(171,172) Ils ont également été supposés comme intermédiaires dans des réactions chimiluminescentes et dans certains processus bioluminescents.⁽¹⁷³⁾

La plupart des dioxétannes sont instables à température ambiante mais l'introduction de groupements encombrants permet d'augmenter considérablement leur stabilité. Leur décomposition thermique ou photochimique s'accompagne d'une chimiluminescence car il se forme deux fragments carbonylés dont l'un est à l'état fondamental et l'autre dans un état électroniquement excité.⁽¹⁷⁴⁾ Les applications synthétiques de cette réaction sont toutefois moins nombreuses que celles de la "ène" réaction.

Enfin, l'oxygène singulet réagit rapidement avec les diènes conjugués, que ce soient des hydrocarbures acycliques, cycliques, aromatiques ou des hétérocycles divers, selon une *cycloaddition* [4 + 2] de type Diels-Alder, conduisant à des endoperoxydes plus ou moins stables (éq. 124).^(167,175)



Les applications en synthèse organique de cette réaction sont très nombreuses étant donné le nombre important de transformations que peuvent subir les endoperoxydes. La cycloaddition [4 + 2] est la réaction la plus spécifique de l'oxygène singulet puisqu'elle conduit à des produits d'oxydation difficiles à obtenir par d'autres voies. Les endoperoxydes des hydrocarbures aromatiques en particulier sont isolables et constituent un excellent moyen pour mettre en évidence et quantifier la formation d'oxygène singulet au cours d'un processus donné. En 1908, le premier endoperoxyde naturel stable, l'ascaridole, était isolé.⁽¹⁷⁶⁾ Quatre ans plus tard, Wallach démontrait que ce composé résulte d'une addition-1,4 transannulaire de l'oxygène sur l' α -terpinène.⁽¹⁷⁷⁾ Bien que Windaus et ses collaborateurs⁽¹⁷⁸⁾ aient montré, dès 1928, que certains stéroïdes, tel que l'ergostérol, subissaient une photooxygénation sensibilisée conduisant à des peroxydes transannulaires, ce n'est qu'en 1944 que Schenck et Ziegler réussirent à étendre la réaction à l' α -terpinène en synthétisant l'ascaridole (éq. 125).⁽¹⁷⁹⁾ En 1961, le terme endoperoxyde fut utilisé par Hawkins pour nommer les peroxydes obtenus par photooxygénation des hydrocarbures aromatiques polycycliques.⁽¹⁸⁰⁾ Auparavant, ces composés étaient appelés épidioxydes ou photo-oxydes. La première réaction de ce type fut découverte en 1926 par Dufraisse *et al.* qui étudiaient les propriétés du rubrène.⁽¹⁸¹⁾ Mais ce n'est que bien plus tard que les structures du rubrène et de son endoperoxyde furent élucidées,⁽¹⁸²⁾ et c'est en 1930 que Clar, travaillant sur le pentacène, reconnut l'addition transannulaire de l'oxygène sur les systèmes aromatiques.⁽¹⁸³⁾



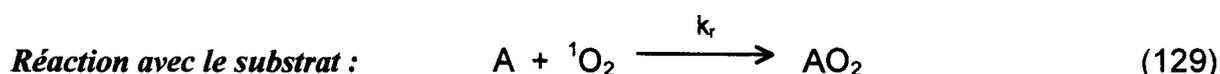
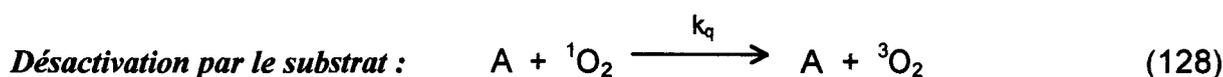
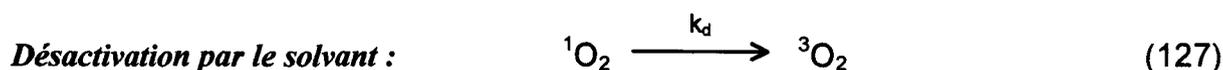
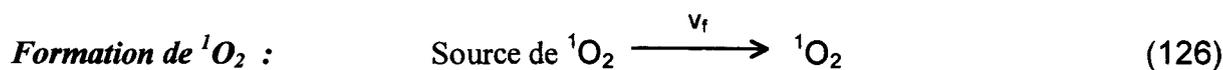
L'ascaridole est un antihelminthique qui connut une certaine importance pendant la seconde guerre mondiale mais dont l'usage thérapeutique a été abandonné en raison de sa toxicité.

L'oxygène singulet réagit également avec les amines, les sulfures et les phénols selon des réactions particulières. Les réactions de $^1\text{O}_2$ avec les amines ont été moins étudiées en tant que telles car ces composés sont plutôt reconnus comme inhibiteurs d'oxygène singulet que comme substrats. En 1958, Schenck et Gollnick montraient que la nicotine désactive 5,4 fois plus vite l'agent oxydant engendré dans les photooxydations sensibilisées, en l'occurrence $^1\text{O}_2$, qu'elle n'est oxydée.⁽¹⁸⁴⁾ En 1968, Ouannes et Wilson trouvaient que le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) inhibe les réactions faisant intervenir l'oxygène singulet.⁽¹⁸⁵⁾ Les phénols réagissent avec $^1\text{O}_2$ pour donner des hydroperoxycyclohexadiénones ou des quinones. Cependant, la réaction est relativement inefficace car les phénols désactivent l'oxygène singulet à des degrés divers suivant leur structure, leur potentiel d'oxydo-réduction et les conditions de réaction. La formation initiale d'un complexe de transfert de charge, qui provoquerait la désactivation de l'oxygène singulet et conduirait à la formation des produits d'oxydation, permet d'interpréter les résultats observés. Nous développerons plus en détail cet aspect mécanistique dans le paragraphe 3 consacré à l'oxydation de dérivés phénoliques par l'oxygène singulet engendré par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$. Enfin, les sulfures réagissent avec l'oxygène singulet dans la proportion de deux molécules de sulfure pour une molécule d'oxygène singulet, conduisant à la formation de sulfoxydes.⁽¹⁸⁶⁾ La première photooxydation de sulfures de structure simple fut décrite en 1962 par Schenck et Krausch.⁽¹⁸⁷⁾ La réaction comprend plusieurs étapes dont la première est la formation d'un intermédiaire réactif pour lequel les structures diradicalaire, persulfoxyde et cyclique, ont été proposées.

1- Cinétiques d'interaction des substrats étudiés avec $^1\text{O}_2$.

Pour faciliter la lecture du rapport, nous avons choisi de rassembler dans un même paragraphe les cinétiques d'interaction de l'oxygène singulet avec les différents substrats abordés dans cette thèse. Nous nous contenterons d'expliquer ici le principe de détermination des constantes de vitesse, l'interprétation des résultats obtenus figurant dans les paragraphes relatifs à chaque substrat.

De façon générale, la formation d'oxygène singulet et les différents processus de sa désactivation en présence d'une solution d'un substrat A sont décrits par le schéma cinétique suivant :⁽¹⁸⁸⁾



où v_f représente la vitesse de formation de ${}^1\text{O}_2$ engendré chimiquement ou photochimiquement, k_d est la constante de désactivation du pseudo-premier ordre de ${}^1\text{O}_2$ par le solvant et $(k_r + k_q)$ est la constante de vitesse globale bimoléculaire pour la désactivation de ${}^1\text{O}_2$ par le substrat A. Elle est égale à la somme des constantes de "quenching" chimique (k_r) et physique (k_q).

a- Mesure des constantes de réactivité globale ($k_r + k_q$) par photolyse éclair.

Les mesures ont été effectuées au sein du Laboratoire de Biophysique du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris qui dispose d'un montage de photolyse éclair couplé à un système de détection de la luminescence IR de l'oxygène singulet à 1270 nm (fig. 48).

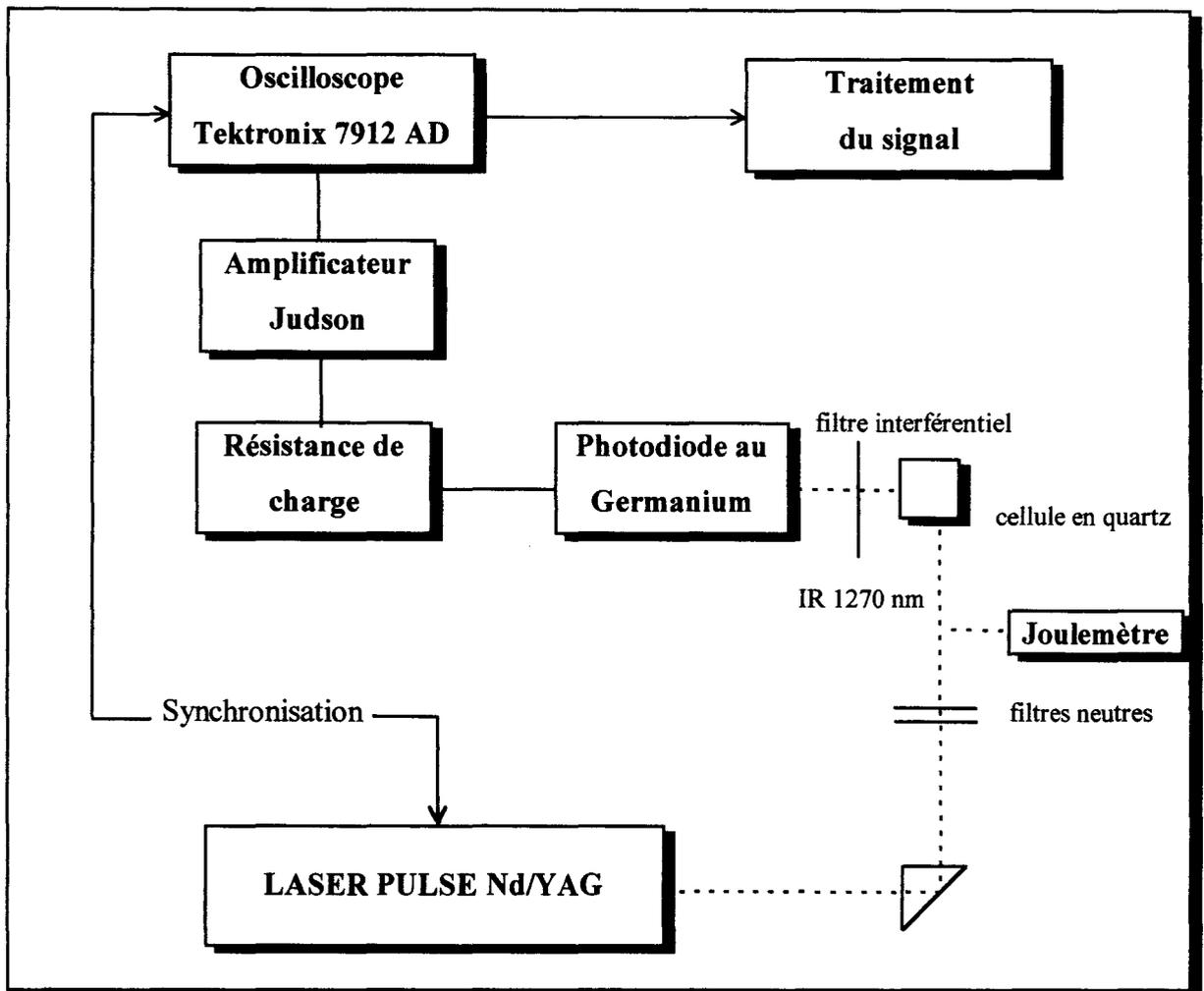
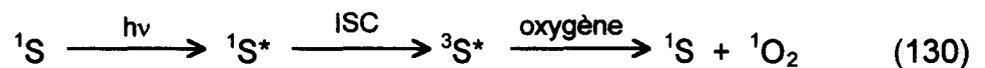


Figure 48. Schéma du montage de photolyse éclair équipé d'une détection de la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ et permettant la détermination de la constante de réactivité globale ($k_r + k_q$) et de la constante de désactivation de $^1\text{O}_2$ par le solvant (k_d).

La formation d'oxygène singulet a lieu par transfert d'énergie entre l'oxygène et l'état triplet excité $^3\text{S}^*$ d'un photosensibilisateur S obtenu par excitation avec un éclair d'une durée de vie de 6 ns émis à 532 nm par un laser pulsé Nd/YAG (éq. 130). La luminescence IR à 1270 nm, spécifique de l'oxygène singulet, est détectée perpendiculairement au rayonnement incident par une photodiode au germanium.



La méthode de mesure de la constante de réactivité globale ($k_r + k_q$) consiste à enregistrer la décroissance exponentielle de la luminescence IR de l'oxygène singulet à 1270 nm obtenue pour différentes concentrations en substrat A étudié. Après 6 ns, la formation

d'oxygène singlet par transfert d'énergie est complète et la décroissance du signal (fig. 49) peut être analysée selon une cinétique du premier ordre (fig. 50).

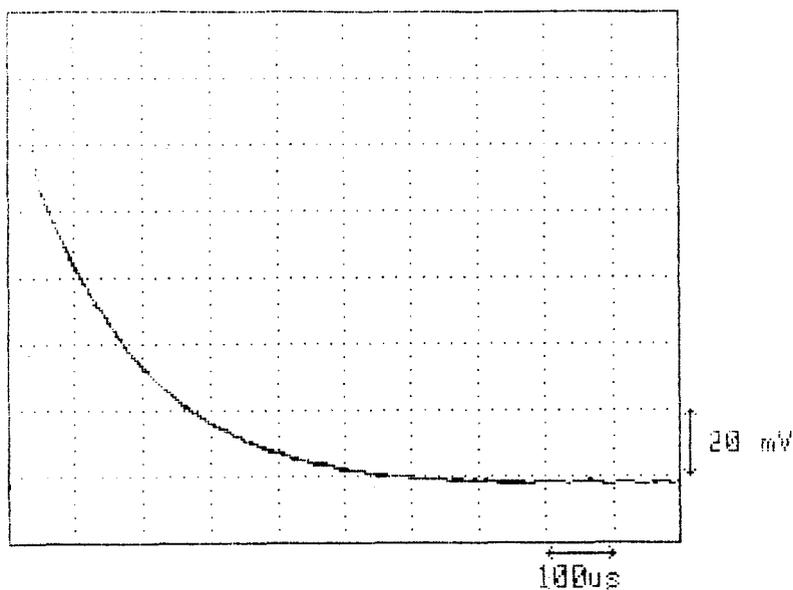


Figure 49. Exemple de décroissance du signal de luminescence de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm obtenu par photolyse éclair à 532 nm pour une solution de phénol 0,05 M et de tétraphénylporphine sulfonate de sodium dans CD_3OD .

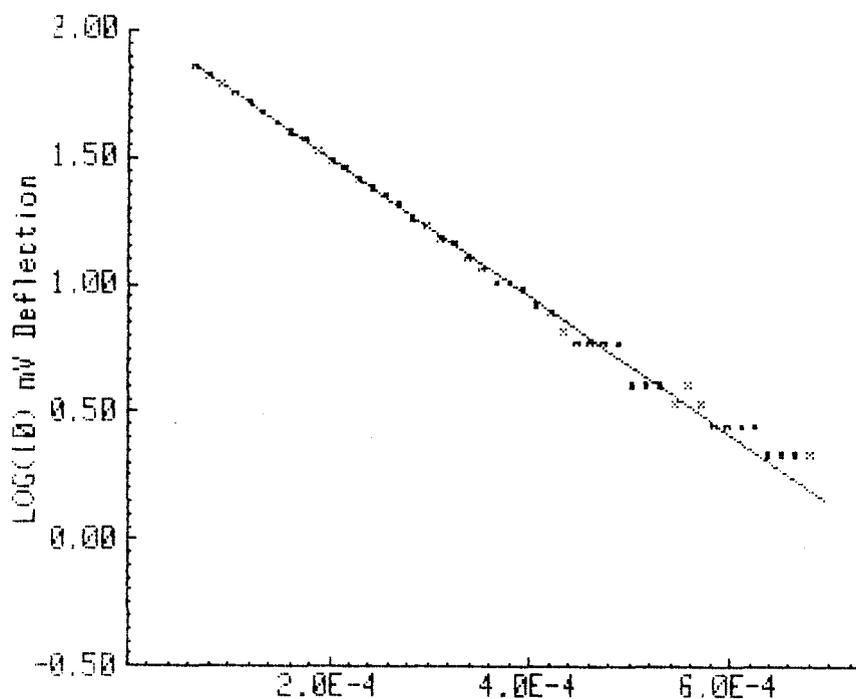


Figure 50. Linéarisation du signal de luminescence suivant une cinétique du premier ordre.

En effet, l'oxygène singulet est formé selon l'équation (126) sur un intervalle de temps beaucoup plus court ($< 1 \mu\text{s}$) que sa durée de vie dans les différents solvants étudiés (de 20 à 500 μs). On peut donc considérer qu'après une période de transition brève, le devenir de $^1\text{O}_2$ est gouverné par les réactions (127) à (129) suivant l'équation différentielle (131) :

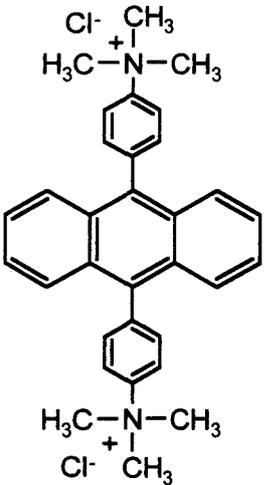
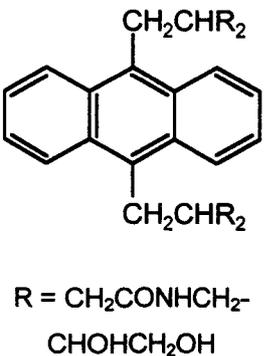
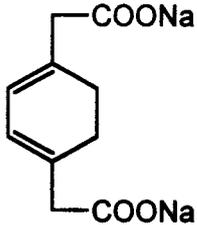
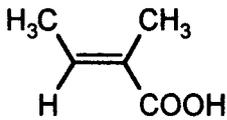
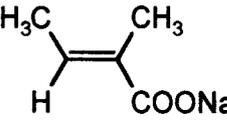
$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = - k_{\text{obs}} [{}^1\text{O}_2] = - \{ k_d + (k_r + k_q) [A] \} [{}^1\text{O}_2] \quad (131)$$

qui se ramène à une loi de décroissance du premier ordre si la concentration en substrat A change peu au cours de la mesure. Ainsi, après intégration, on aboutit à l'équation (132) :

$$\ln [{}^1\text{O}_2] = \ln [{}^1\text{O}_2]_0 - \{ (k_r + k_q) [A] + k_d \} \times t \quad (132)$$

Les expériences ont consisté à mesurer la décroissance de $^1\text{O}_2$ dans les solvants purs, ce qui permet d'accéder à la valeur de k_d , puis, à évaluer l'accélération provoquée par l'introduction de concentrations croissantes de substrat A. Excepté le n-hexane, tous les solvants utilisés étaient deutériés de façon à accroître la durée de vie de l'oxygène singulet et à faciliter la détermination des constantes de vitesse. Des études antérieures ont montré que la deutérioration des solvants ne modifiaient pas la valeur de $(k_r + k_q)$.

Les résultats concernant les différents substrats étudiés sont rassemblés dans le tableau 37. Lorsque les solvants étaient D_2O et CD_3OD , le sensibilisateur utilisé était la tétraphénylporphine sulfonate de sodium (TPPS^{4-}) tandis qu'avec les solvants apolaires tels que n- C_6H_{12} et C_6D_6 , le sensibilisateur était la tétraphénylporphine (TPP).

Formules	Noms	Solvants	k_r ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	$k_r + k_q$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)
	<i>dichlorure de bis 9,10-anthracène(4-triméthylphényl ammonium)</i> (BPAA) (3)	D ₂ O	$1,4 \times 10^7$	2×10^7
 <p>R = CH₂CONHCH₂-CHOHCH₂OH</p>	<i>9,10-anthracène N,N',N'',N'''-tétra-(2,3-dihydroxypropyl) bis(méthylmalonamide)</i>	D ₂ O		$1,1 \times 10^7$
	<i>1,3-cyclohexadiène-1,4-diéthanoate de sodium</i> (CHDDE) (16)	D ₂ O	$2,6 \times 10^7$	$2,6 \times 10^7$
	<i>acide tiglique</i> (5)	CD ₃ OD		$9,65 \times 10^3$
	<i>tiglate de sodium</i>	D ₂ O + NaOH	$2,5 \times 10^5$	$2,6 \times 10^5$
		CD ₃ OD		$8,85 \times 10^4$

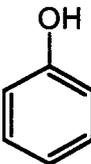
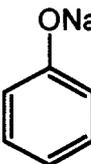
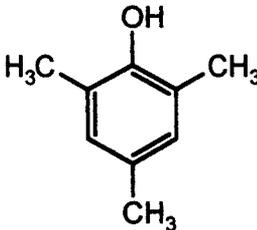
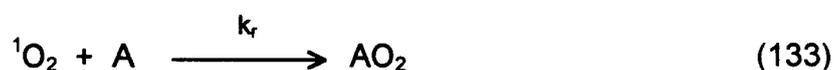
Formules	Noms	Solvants	k_r ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	$k_r + k_q$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)
	<i>phénol (11)</i>	D ₂ O pD ≈ 5		$7,8 \times 10^5$
		CD ₃ OD		$3,85 \times 10^4$
		C ₆ D ₆		$9,6 \times 10^3$
	<i>phénate de sodium trihydraté</i>	D ₂ O + NaOH		trop rapide
		CD ₃ OD		$3,1 \times 10^7$
		CD ₃ OD + NaOH		$7,4 \times 10^7$
	<i>paracrésol</i>	D ₂ O pD ≈ 5		$1,65 \times 10^7$
		CD ₃ OD		$7,15 \times 10^5$
		C ₆ D ₆		$1,0 \times 10^5$
	<i>2, 4, 6-triméthyl phénol (méstitol) (9)</i>	D ₂ O	$1,3 \times 10^7$	$4,9 \times 10^7$
		D ₂ O (pD = 11)	$1,8 \times 10^8$	
		CD ₃ OD		$3,6 \times 10^6$
		C ₆ D ₁₂		$0,1 \times 10^6$

Tableau 37. Constantes de réactivité globale ($k_r + k_q$) déterminées par photolyse éclair et constantes de réactivité chimique (k_r) déterminées par photolyse continue.

b- Mesure des constantes de réactivité chimique k_r par photolyse continue.

L'étude par photolyse éclair ne permet d'accéder qu'à la constante de désactivation globale ($k_r + k_q$). Pour déterminer la constante de réactivité chimique k_r , nous avons eu recours à une méthode de photolyse continue. Elle consiste à comparer la réactivité du substrat étudié vis-à-vis de $^1\text{O}_2$ à celle d'un composé bien connu, le rubrène-2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium (RTC) (**1**) qui capte $^1\text{O}_2$ en solution sans le désactiver ($k_r \gg k_q$) et dont la constante de vitesse, égale à $1,5 \pm 0,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, est connue avec précision puisqu'elle a été déterminée par plusieurs méthodes différentes.⁽¹⁸⁹⁾ Les constantes de réaction chimique k_r ont été déterminées pour différents substrats et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 37.

L'expérience se déroule en deux temps et consiste à introduire dans une cellule remplie à ras bord et soigneusement fermée en l'absence de toute bulle d'air, une solution aqueuse relativement concentrée de RTC (**1**) ($\approx 5 \times 10^{-4} \text{ M}$). La solution est irradiée par une lampe au sodium jusqu'à ce qu'on n'observe plus de disparition du capteur (**1**) par spectrophotométrie. A ce moment, tout l'oxygène dissous a été consommé et on doit avoir $\Delta[\text{RTC}] = [\text{O}_2]_{\text{dissous}}$. Cette expérience est ensuite reproduite en rajoutant des concentrations variables du substrat étudié et en mesurant la nouvelle disparition de RTC, soit $\Delta'[\text{RTC}]$. Les expériences sont réalisées dans D_2O pour augmenter le libre parcours moyen de l'oxygène singulet et éviter ainsi de privilégier la re-rencontre d'une molécule de $^1\text{O}_2$ avec la molécule de RTC qui l'a engendré par photosensibilisation. L'exploitation des mesures s'effectue sur la base des réactions élémentaires (133) et (134) :



auxquelles correspondent les équations cinétiques suivantes :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_r [^1\text{O}_2] \times [\text{A}] \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{k_r} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = [^1\text{O}_2] dt \quad (135)$$

$$\frac{d[\text{RTC}]}{dt} = k'_r [^1\text{O}_2] \times [\text{RTC}] \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{k'_r} \frac{d[\text{RTC}]}{[\text{RTC}]} = [^1\text{O}_2] dt \quad (136)$$

La comparaison des équations (135) et (136) et l'intégration entre les temps 0 et t conduisent à :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{k_r} \times \frac{d[A]}{[A]} = \int_{[RTC]_0}^{[RTC]} \frac{1}{k'_r} \times \frac{d[RTC]}{[RTC]} \quad (137)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k_r} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{k'_r} \ln \frac{[RTC]}{[RTC]_0} \quad (138)$$

$$k'_r = k_r \times \ln \frac{[RTC]_0}{[RTC]} / \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (139)$$

Par cette méthode, il n'est pas nécessaire de mesurer la concentration résiduelle en substrat A car elle peut être déduite de l'équation (140) traduisant le fait que la somme des concentrations des substrats oxydés (RTC et A) est égale à la concentration en oxygène dissous mesurée précédemment et connue dans la littérature :

$$\Delta[RTC] = \Delta'[RTC] + \Delta'[A] = [O_2]_{\text{dissous}} \quad (140)$$

Le rapport des constantes de réaction chimique k_r et de désactivation globale ($k_r + k_d$) représente le rendement maximum de fixation de l'oxygène singulet au cours de l'oxydation du substrat A.

Dans le cas de BPAA (3), dérivé anthracénique possédant des fonctions cationiques, la méthode utilisant RTC ne peut être utilisée en raison des interactions entre les fonctions carboxylates et ammonium quaternaires. Dans ce cas, la constante de réactivité chimique k_r est mesurée par voie chimique à l'aide de l'endoperoxyde d'un dérivé naphthalénique possédant des fonctions cationiques, le chlorure de (4'-méthyl-naphthyl-2-éthyl)-triméthylammonium (MNEAO₂) dont la moitié de l'oxygène libéré se trouve à l'état singulet. Le coefficient de réactivité de Foote ($\beta = k_d/k_r$), qui permet d'accéder à k_r , est alors donné par la relation (141) :

$$\beta = [^1O_2]_{\text{formé}} / \ln \frac{[BPAA]_0}{[BPAA]_t} = \frac{1}{2} [MNEAO_2] / \ln \frac{[BPAA]_0}{[BPAA]_t} \quad (141)$$

2- Oxydations d'une oléfine hydrosoluble par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$.

L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions molybdates et tungstates se traduit, en milieu basique, par la formation de quatre intermédiaires mono-, di-, tri- et tétraperoxydés plus ou moins stables conduisant à la formation d'une espèce excitée, l'oxygène singulet.⁽¹⁹⁰⁾ Cependant, les oxydes des métaux de transition, tels que le molybdène(VI) et le tungstène(VI), sont également capables d'activer H_2O_2 par formation de complexes peroxyo stables bien connus pour induire directement d'autres réactions d'oxydation telles que l'époxydation des oléfines.⁽¹⁹¹⁾

Des réactions d'époxydation sélectives sont effectivement observées en milieu aqueux modérément acide (pH 4 - 6) lorsqu'un substrat oléfinique hydrosoluble est mis en présence de peroxyde d'hydrogène et de sels d'oxydes de tungstène ou de molybdène.^(20,22,23,192-195) La première réaction de ce type fut décrite en 1959 par Payne et Williams qui époxydèrent, dans l'eau, les acides maléique, fumarique et crotonique en utilisant le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4$ à pH 4 - 5,5.⁽²²⁾ L'époxydation des acides α,β -insaturés par les systèmes à base de Mo(VI) ou de W(VI) est particulièrement efficace, contrairement à la méthode d'époxydation par les peracides organiques, habituellement utilisée. Néanmoins, malgré l'intérêt de la réaction, les époxydations dans l'eau ont été peu développées car l'époxyde est souvent accompagné de produits secondaires tels que des glycols et des α -hydroxy-hydroperoxydes qui n'ont d'ailleurs pas toujours été pris en compte dans le bilan des réactions. Nous avons rassemblé dans le tableau 38 les époxydations par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ recensées dans la littérature et conduites en phase aqueuse.

Substrats	Catalyseurs	pH	Rdt (%)	θ (° C)	Réf.
acides α,β -insaturés di- et trisubstitués	$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	5,8 - 6,8	70 à 83	60 - 65 ^(a) ambiante ^(b)	195
acide acrylique	$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	4,0	?	40	193
acide fumarique	$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	4,0	80 ^(c)	38	194
alcools allyliques	$\text{H}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	5,0	46 à 83	20	23

acides maléique fumarique et crotonique	Na ₂ WO ₄ /H ₂ O ₂	4 - 5,5	80 à 95	65	22
--------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	---------	---------	----	----

Tableau 38. Epoxydations par les systèmes H₂O₂/MoO₄²⁻ et H₂O₂/WO₄²⁻ décrites dans la littérature et conduites en phase aqueuse. ^(a) : acides disubstitués, ^(b) : acides trisubstitués, ^(c) : non isolé.

Les systèmes à base de Mo(VI) et W(VI) ont un comportement analogue et conduisent à des époxydations stéréospécifiques. Néanmoins, les catalyseurs à base de tungstène sont plus utilisés car ils induisent une plus faible décomposition de H₂O₂ qui permet de les utiliser sur une plus large gamme de pH.⁽¹⁹⁴⁾

En 1969, Mimoun *et al.*⁽¹¹⁰⁾ décrivaient une classe importante de complexes oxodiperoxo du molybdène(VI) et du tungstène(VI) organo-solubles formés par addition d'une base organique L à une solution de trioxyde métallique MO₃ dans du peroxyde d'hydrogène 30 %. Ces complexes, de formule générale MO(O₂)₂L_n où M = Mo - W, n = 1 - 2 et L = HMPT, H₂O, DMF, pyridine..., sont très utilisés comme oxydants à la fois stoechiométriques et catalytiques en chimie organique. Les réactions stoechiométriques par transfert d'oxygène incluent essentiellement l'époxydation des oléfines,^(111,196-199) l'oxydation des alcools primaires et secondaires en aldéhydes et cétones respectivement,^(200,201) des époxydes en dioxétannes ou produits de fragmentations,^(202,203) des sulfures en sulfoxydes et des sulfoxydes en sulfones⁽²⁰⁴⁻²⁰⁶⁾. Pour la plupart des ces réactions, le complexe de choix est [MoO(O₂)₂(HMPT)] bien que d'autres complexes du molybdène soient tout aussi efficaces. Les complexes du tungstène ont été beaucoup moins étudiés et utilisés mais il a été montré que [WO(O₂)₂(HMPT)] est un agent époxydant plus efficace que son homologue molybdique.^(197,199) Par ailleurs, l'utilisation de ligands chiraux permet d'induire des époxydations asymétriques d'oléfines de faible poids moléculaire.⁽²⁰⁷⁻²⁰⁹⁾

Un premier mécanisme pour la réaction d'époxydation a été proposé par Mimoun *et al.*⁽¹¹¹⁾ L'oléfine se coordonnerait au métal, perdant ainsi son caractère nucléophile, puis, par une cycloaddition 1,3-dipolaire, s'insérerait dans une liaison métal-peroxo formant ainsi un intermédiaire peroxométallacyclique à 5 centres qui se décomposerait par un mécanisme de cycloréversion 1,3-dipolaire en époxyde et en un complexe monoperoxo (fig. 51) :

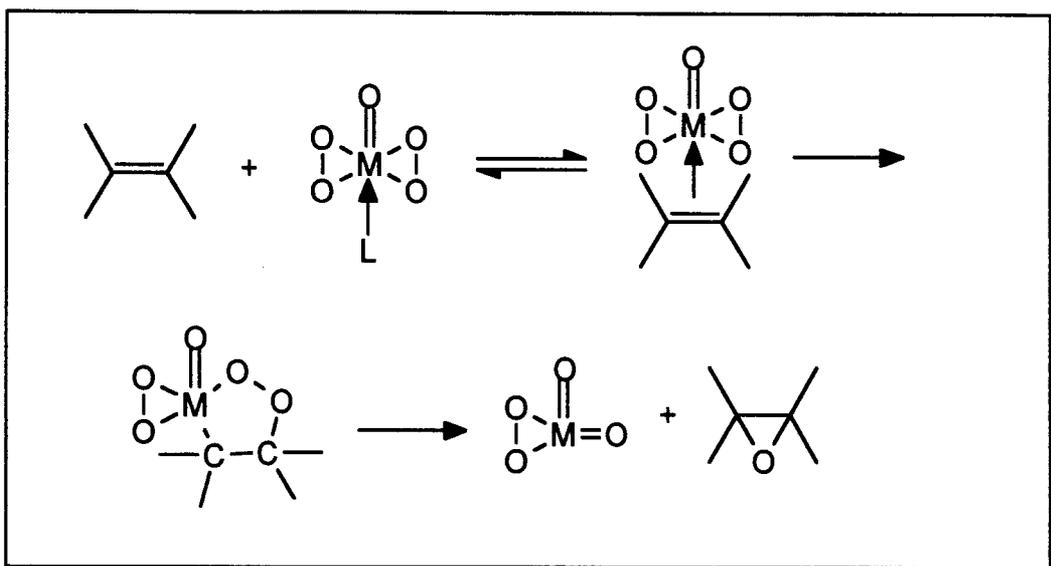


Figure 51. Mécanisme d'époxydation des oléfines par les complexes peroxy du molybdène(VI) et du tungstène(VI) proposé par Mimoun et al..⁽¹¹¹⁾

Cependant, des investigations ultérieures menées essentiellement par Sharpless *et al.* privilégient plutôt une attaque directe d'un oxygène peroxydique par l'oléfine (fig. 52).⁽²¹⁰⁾ Ce mécanisme est similaire à celui suggéré pour l'époxydation des oléfines par les peracides et les métaux de transition des groupes IV et V.

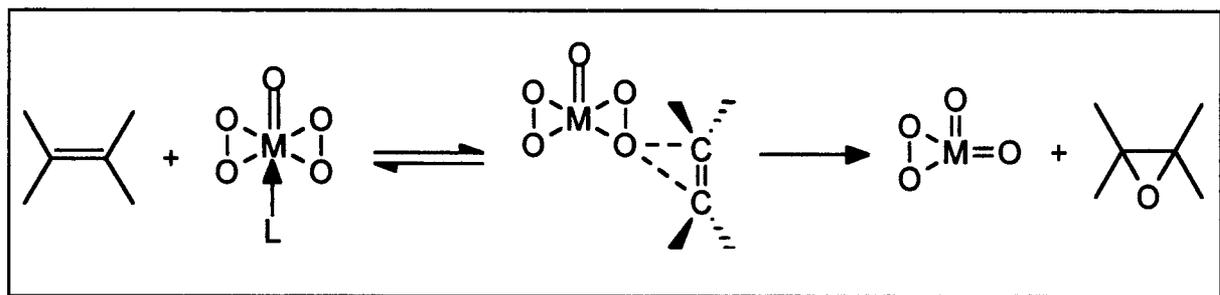


Figure 52. Mécanisme d'époxydation des oléfines par les complexes peroxy du molybdène(VI) et du tungstène(VI) proposé par Sharpless et al..⁽²¹⁰⁾

Une étude théorique récente a permis de mettre en évidence le caractère électrophile des oxygènes peroxydés dans ces complexes et de montrer que l'énergie totale de l'état de transition "papillon" (fig. 52) est plus faible que celle de l'intermédiaire peroxométallacyclic (fig. 51).

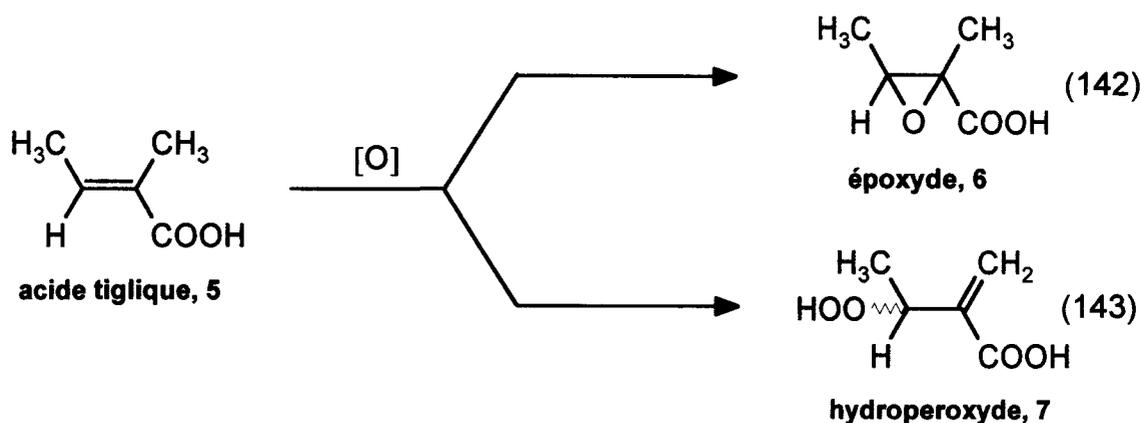
Par ailleurs, Campbell *et al.* ont préparé des sels organo-solubles de tétraperoxodimolybdate, $[\text{PPh}_4]_2[\text{M}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ et $[\text{NBu}_4]_2[\text{M}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$, et ont montré que ces composés sont capables d'époxyder efficacement les oléfines telles que le cyclohexène en solution dans CD_3CN .⁽⁷⁹⁾ De même, Mimoun *et al.* ont préparé le sel de phosphonium

quaternaire $[(\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P})_2][\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$ et ont mis en évidence son aptitude à époxyder une série d'oléfines (cyclooctène, limonène, géraniol...) dans le 1,2-dichloroéthane.⁽²¹¹⁾

L'objectif de notre étude était de mettre en évidence la double réactivité des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ en fonction du pH en les confrontant à un dérivé oléfinique hydrosoluble susceptible de réagir soit par époxydation soit par peroxydation *via* $^1\text{O}_2$ et d'identifier les intermédiaires responsables de chacun des deux processus d'oxydation.

a- Compétition entre les réactions d'époxydation et de peroxydation.

Le substrat choisi pour cette étude était l'acide tiglique (**5**) car cet acide α,β -insaturé est hydrosoluble, commercialement disponible et il est bien connu pour réagir par époxydation (éq. 142) et par peroxydation avec $^1\text{O}_2$ selon une ène réaction conduisant à la formation d'un hydroperoxyde allylique (**7**) (éq. 143) :



Nous avons reporté dans le tableau 39 les conditions expérimentales de pH et de concentrations des réactifs pour les différentes oxydations de l'acide tiglique décrites dans la littérature.

[acide]	$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{acide}]}$	Catalyseur / Solvant	pH	Δt (h)	θ (°C)	Rdt (%)		Réf.
						(6)	(7)	
0,3 M	1,2	$\text{WO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$	5,8 - 6,8	1,75	ambiante	81		195
0,4 M	1,2	$\text{CPW}^a/\text{H}_2\text{O}$	6 - 7	0,7	60 - 65	89		212

0,85 M	-	hv/sens/CCl ₄	-	50	0		92	213
?	20	MoO ₄ ²⁻ /résine/ CH ₃ OH	-	20	20 - 25		b	214

Tableau 39. Comparaison des conditions expérimentales décrites dans la littérature et utilisées pour l'oxydation de l'acide tiglique (**5**) en époxyde (**6**) et en hydroperoxyde (**7**). ^a : CPW = tris(cétylpyridinium)12-tungstophosphate, ^b : non isolé.

L'acide tiglique (**5**) réagit avec l'oxygène singulet engendré photochimiquement selon une "ène" réaction conduisant à la formation d'un hydroperoxyde allylique (**7**).^(213,215,216) Adam et Richter ont montré que la réaction est régiosélective puisque l'hydroperoxyde (**7**) est le seul produit obtenu alors que deux hydroperoxydes isomères sont attendus suivant que ¹O₂ arrache un hydrogène à l'un ou à l'autre des groupes méthyles de l'acide tiglique.⁽²¹⁶⁾ Mc Goran et Wyborney ont oxydé l'acide tiglique en hydroperoxyde (**7**) en utilisant le peroxyde d'hydrogène et du molybdate sur résine.⁽²¹⁴⁾ Cependant, leur méthode n'est pas adaptée à des fins préparatives puisque le produit d'oxydation est irréversiblement retenu par la résine. Par ailleurs, l'oxydation de l'acide tiglique (**5**) en époxyde (**6**) a été décrite par Kirshenbaum et Sharpless qui utilisèrent le système catalytique H₂O₂/WO₄²⁻ à pH 5,8 - 6,8 et à température ambiante.⁽¹⁹⁵⁾ Oguchi *et al.* ont amélioré le rendement en époxyde (**6**) et ont diminué le temps de réaction en remplaçant le tungstate de sodium par le tris(cétylpyridinium)12-tungstophosphate (CPW) et en travaillant à température élevée.⁽²¹²⁾

L'acide tiglique (**5**) est une oléfine possédant une double liaison appauvrie en électrons en raison de la présence de la fonction carboxylique en position α . Sa réactivité vis-à-vis de l'espèce électrophile ¹O₂ est par conséquent relativement peu élevée comme en atteste le temps de réaction (50 h) nécessaire à l'oxydation photochimique de 0,85 M d'acide tiglique alors même qu'un solvant particulièrement favorable (CCl₄) est utilisé (tableau 39). Néanmoins, en recourant à la photolyse éclair (chapitre 2, paragraphe 1) et en mesurant, dans CD₃OD, les constantes de réactivité globale ($k_r + k_q$) de l'acide tiglique et du tiglolate de sodium, nous avons mis en évidence une réactivité environ neuf fois plus élevée pour la forme basique, qui se justifie par la présence de la fonction carboxylate légèrement électro-donneur.

Dans la mesure où la réaction d'époxydation a lieu beaucoup plus rapidement que la réaction de peroxydation, il est apparemment difficile d'observer, dans les mêmes conditions opératoires, une compétition entre ces deux réactions d'oxydation à moins que des conditions expérimentales favorisant le deuxième processus ne puissent être choisies. Une étude récente a montré que la réactivité de l'oxygène singulet vis-à-vis des substrats organiques est beaucoup plus élevée dans l'eau que dans les solvants organiques usuels.⁽²¹⁷⁾ Par conséquent, l'oxygène singulet pourrait effectivement peroxyder efficacement l'acide tiglique en milieu aqueux basique selon l'équation (143) dès lors que les processus de désactivation de $^1\text{O}_2$ par le solvant (k_d) et par le substrat (k_r) soient minoritaires. En recourant à la photolyse éclair et à la photolyse continue (paragraphe 1), nous avons mesuré les constantes de réactivité globale ($k_r + k_q$) et de réactivité chimique (k_r) dans D_2O du tiglolate de sodium et nous avons ainsi montré qu'elles sont pratiquement identiques et égales à $2,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce résultat signifie que la désactivation physique de $^1\text{O}_2$ est négligeable ($k_q \ll k_r$) et que l'interaction de l'oxygène singulet avec le tiglolate de sodium conduit essentiellement à l'oxydation du substrat.

Cependant, la constante de réactivité chimique k_r du tiglolate de sodium est relativement faible. Par conséquent, une grande partie de l'oxygène singulet formé est perdue par désactivation par les molécules d'eau à moins que l'on se place dans des conditions telles que $k_r [\text{substrat}] > k_d$, c'est-à-dire que la concentration en substrat soit supérieure au coefficient de réactivité de Foote $\beta = k_d/k_r$ égal à 0,9 M pour le tiglolate de sodium dans H_2O . Par ailleurs, en opérant dans D_2O , le coefficient β est divisé par 15 ($\beta = 0,06 \text{ M}$) puisque la durée de vie de $^1\text{O}_2$ est 15 fois plus longue dans l'eau deutériée (67 μs) que dans l'eau ordinaire (4,4 μs).⁽¹⁶⁰⁾ Ainsi, le simple changement de H_2O en D_2O nous a permis d'observer la compétition entre les réactions d'époxydation et de peroxydation, en utilisant une concentration en substrat relativement élevée et égale à 0,2 M. Les réactions ont été réalisées à 25 °C en utilisant 0,1 M de molybdate ou de tungstate de sodium et 1 M de peroxyde d'hydrogène en présence de différents tampons permettant de fixer le pD du milieu réactionnel entre 5 et 11. Le bilan stœchiométrique des produits d'oxydation formés et de l'acide tiglique résiduel, représenté sur la figure 53, a été déterminé par spectroscopie RMN ^1H en fin de réaction.

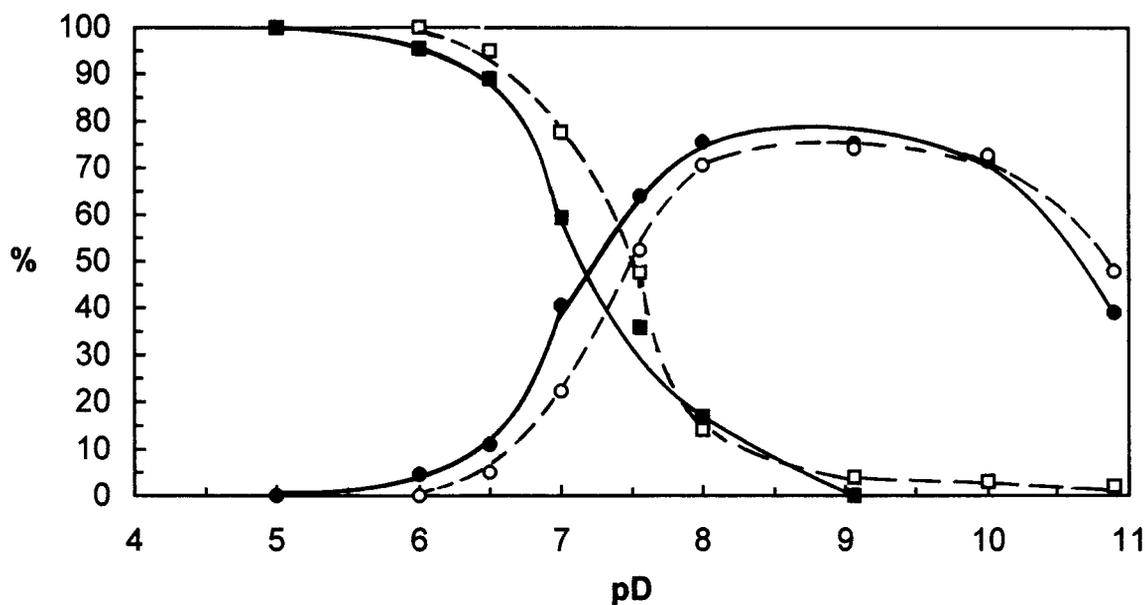


Figure 53. Bilan stoechiométrique des produits d'oxydation en fonction du pD (*[acide tiglique]* = 0,2 M, $[MO_4^{2-}]$ (M = Mo ou W) = 0,1 M, $[H_2O_2]$ = 1 M, D_2O , $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$). H_2O_2/MoO_4^{2-} : époxyde (6) + diol (8) : ■, hydroperoxyde (7) : ●, H_2O_2/WO_4^{2-} : époxyde (6) + diol (8) : □, hydroperoxyde (7) : ○.

On constate que les systèmes H_2O_2/MoO_4^{2-} et H_2O_2/WO_4^{2-} présentent des comportements analogues vis-à-vis de l'époxydation et de la peroxydation. La figure 53 met clairement en évidence la compétition entre les deux processus réactionnels en fonction de la valeur du pD. De façon générale, lorsque $pD \leq 7,5$, la réaction est complète et le produit majoritairement formé est l'époxyde (6), accompagné d'un faible pourcentage de diol (8) qui tend à augmenter au cours du temps, tandis que pour $pD \geq 7,5$, l'hydroperoxyde (7) est prédominant mais une partie de l'acide tiglique (5) (de 10 à 30 % quand le pD passe de 8 à 10) reste inchangée. On remarque par ailleurs que lorsque le pD est supérieur à 10, le pourcentage d'hydroperoxyde (7) formé diminue en faveur de l'acide tiglique de départ. Ce phénomène s'explique par la décomposition du peroxyde d'hydrogène en milieu basique par les impuretés diminuant ainsi la quantité de H_2O_2 disponible pour la formation d'oxygène singulet. Enfin, notons que l'obtention de quantités équivalentes d'hydroperoxyde (7) pour les systèmes H_2O_2/MoO_4^{2-} et H_2O_2/WO_4^{2-} confirme que le rendement en oxygène singulet est le même pour les deux systèmes, en l'occurrence 100 %.

b- Intermédiaires peroxomolybdiques impliqués dans les réactions d'oxydation.

En comparant les résultats précédents au diagramme de prédominance établi pour les différents intermédiaires peroxomolybdiques formés en fonction du pH et de la concentration en H_2O_2 (fig. 27), nous pouvons avancer que l'agent époxydant est le tétraperoxodimolybdate $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ tandis que l'intermédiaire responsable de la formation de l'hydroperoxyde est l'oxotriperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$, précurseur d'oxygène singulet. A partir de la constante K_5 de l'équilibre établi entre $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ et $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ (éq. 144) il est possible de calculer le pD théorique pour lequel les deux intermédiaires oxydants sont en quantités équivalentes :

$$K_5 = \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}}^2}{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}]^2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 1,5 \times 10^6 \quad (144)$$

ou encore :

$$\text{pD} = \frac{1}{2} \log K_5 - \frac{1}{2} \log \frac{[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}]}{[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}]^2} - \log [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} \quad (145)$$

où $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} - 4 \times [\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}] - 3 \times [\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] = 0,75 \text{ M}$ et $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}] = 0,025 \text{ M}$ et $[\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}] = 0,5 \text{ M}$.

La valeur de pD ainsi calculée (7,7) est proche de la valeur du pD (7,2) pour lequel on observe la formation en quantités égales d'époxyde (**6**) et d'hydroperoxyde (**7**). Le faible écart de pD s'explique par le fait que les cinétiques régissant les réactions d'oxydation impliquées sont très complexes et il est donc difficile de prévoir exactement la valeur expérimentale du pD sur la seule base des constantes d'équilibre. De plus, les constantes déterminées lors de l'étude RMN ^{95}Mo ont été calculées à partir d'expériences réalisées dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (80/20) tandis que pour l'étude de la compétition époxydation/peroxydation, les réactions étaient effectuées dans D_2O à 95 % environ.

Afin de vérifier que la peroxydation de l'acide tiglique résulte bien de la réaction avec l'oxygène singulet, nous avons également mené l'oxydation dans l'eau ordinaire en maintenant le pH du milieu réactionnel à 8. En accord avec la durée de vie de $^1\text{O}_2$ quinze fois plus longue dans D_2O que dans H_2O , seule la réaction de peroxydation devrait être favorisée par la deutériation du solvant. Nous avons effectivement obtenu un rapport hydroperoxyde/époxyde égal à 0,65 dans H_2O au lieu de 3,75 dans D_2O . Ce résultat confirme que l'oxygène singulet est bien l'espèce oxydante responsable de la formation de l'hydroperoxyde en milieu basique.

De même, afin de vérifier que le tétraperoxodimolybdate est bien l'espèce époxydante, nous avons fait réagir, à pH 5, quatre équivalents d'acide tiglique (0,2 M) avec un équivalent de $K_2Mo_2O_3(O_2)_4 \cdot 4H_2O$ (0,05 M), préparé selon la méthode décrite par Stomberg⁽¹⁰¹⁾. Nous avons obtenu quantitativement l'époxyde. Ce résultat confirme que $Mo_2O_3(O_2)_4^{2-}$ est bien responsable de la réaction d'époxydation et il montre que les quatre ponts peroxy de l'intermédiaire interviennent dans le transfert d'oxygène. Cependant, il paraît peu vraisemblable que les ponts peroxy d'une seule molécule de $Mo_2O_3(O_2)_4^{2-}$ soient réduits successivement. Il est en effet plus probable que lorsqu'un des ponts peroxy est consommé, l'intermédiaire instable formé, " $Mo_2O_4(O_2)_3^{2-}$ ", se dismute en molybdate et en une autre molécule de $Mo_2O_3(O_2)_4^{2-}$, plus stable. En accord avec cette hypothèse, le spectre RMN ^{95}Mo obtenu pour une solution contenant H_2O_2/MoO_4^{2-} dans le rapport 1/1 à pH 4 - 6 ne met en évidence aucun autre pic que ceux correspondant à MoO_4^{2-} et $Mo_2O_3(O_2)_4^{2-}$.

c- Optimisation de l'époxydation préparative de l'acide tiglique par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} .

L'époxydation de l'acide tiglique dans l'eau par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} est particulièrement efficace puisque la réaction est très rapide et qu'elle peut se dérouler à température ambiante. Cependant, nous sommes confrontés au problème de la stabilité dans l'eau de l'époxyde formé qui est le plus souvent accompagné de plusieurs produits secondaires d'hydrolyse. Ainsi, en recourant à la méthodologie des plans d'expériences décrite dans le chapitre I, nous avons cherché à optimiser la réaction d'époxydation en modifiant les paramètres susceptibles d'influencer la formation de ces produits secondaires.

Quelques essais préliminaires d'époxydation de l'acide tiglique (**5**) par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} nous ont permis de recenser un certain nombre de paramètres influents. Nous les avons rassemblés, avec leur domaine de variation, dans le tableau 40. La concentration en acide tiglique a été choisie constante et égale à 0,5 M.

Facteurs	Unités	Niveau - 1	Niveau + 1
$X_1 = [NaOH]$	mol/l	0,2	0,3
$X_2 = [MoO_4^{2-}]$	mol/l	0,1	0,25

$X_3 = [H_2O_2]$	mol/l	0,5	0,6
$X_4 = \text{température}$	° C	15	25
$X_5 = \text{nbre d'ajouts de } H_2O_2$		1	2

Tableau 40. Facteurs sélectionnés pour l'étude de l'époxydation de l'acide tiglique par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} à l'aide d'une matrice 2^{5-2} et domaines expérimentaux correspondants.

Le pH est un facteur déterminant puisque la formation des produits secondaires en dépend fortement. Les milieux trop acides favorisent l'ouverture de l'époxyde, de même que les milieux trop basiques qui, comme nous l'avons vu dans l'étude précédente, conduisent également à la formation d'hydroperoxyde résultant de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet. Nous avons choisi de faire varier le pH entre 4 et 6 en ajoutant, à l'acide tiglique, 0,4 ou 0,6 équivalents de soude plutôt qu'en introduisant un tampon (l'ajout, par exemple, de tampon acide acétique/acétate permettant de fixer le pH à 5, n'a pas été retenue, dans un premier temps, de façon à simplifier la récupération éventuelle de l'époxyde formé). Les concentrations en molybdate de sodium et en peroxyde d'hydrogène interviennent également dans la formation de produits secondaires puisqu'elles modifient la cinétique de la réaction. Par ailleurs, un trop grand excès de H_2O_2 risque d'engendrer une perhydrolyse de l'époxyde formé. Nous avons donc préféré introduire une concentration stoechiométrique de H_2O_2 ou un léger excès (20 %) et une concentration 2 à 6 fois plus faible que celle de MoO_4^{2-} . Comme dans toute formation de produits secondaires, le facteur "température" peut jouer un rôle important. Nous avons donc choisi d'étudier la réaction à 25 °C mais aussi à 15 °C, en supposant qu'un abaissement de température puisse entraîner une diminution du pourcentage de produits secondaires. Enfin, dans la mesure où un excès de H_2O_2 peut nuire au rendement en époxyde, nous avons pris en considération le facteur "nombre d'ajouts de H_2O_2 " afin de voir si le maintien d'un rapport H_2O_2/Mo minimal ne permet pas de limiter la dégradation de l'époxyde.

Pour étudier l'influence de ces 5 facteurs, nous avons eu recours à une matrice factorielle fractionnaire 2^{5-2} qui permet de réduire à 8 le nombre d'expériences à réaliser. Cette matrice est définie par les générateurs $I \equiv 1.2.4 \equiv 1.2.3.5$ et il lui est associé le modèle mathématique suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + (b_{15} + b_{23})X_1X_5 + (b_{13} + b_{25})X_2X_5 \quad (146)$$

Dans cette étude, 3 réponses Y_1 , Y_2 et Y_3 peuvent être prises en compte : le pourcentage maximal d'époxyde formé, le pourcentage d'impuretés formées (c'est-à-dire l'ensemble des produits secondaires) lorsque l'époxyde est maximal et le pH initial.

Les 8 expériences réalisées sont représentées sous forme d'une matrice d'expériences dans laquelle chaque ligne correspond à une expérience donnée et chaque colonne aux valeurs normalisées des différents facteurs (tableau 41).

N° exp.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	-	-	-	+	-
2	+	-	-	-	+
3	-	+	-	-	+
4	+	+	-	+	-
5	-	-	+	+	+
6	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-
8	+	+	+	+	+

Tableau 41. Matrice d'expériences factorielle fractionnaire 2^{5-2} obtenue avec les générateurs $I \equiv 1.2.4 \equiv 1.2.3.5$.

Les informations contenues dans la matrice d'expériences sont traduites en clair dans le plan d'expériences suivant :

N° exp.	[NaOH]	[MoO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂]	T	Nbre ajouts H ₂ O ₂	Réponses		
	(M)	(M)	(M)	(° C)		Y ₁ (%)	Y ₂ (%)	Y ₃
1	0,2	0,1	0,5	25	1	36,9	48,5	4,2
2	0,3	0,1	0,5	15	2	62,5	14,2	5,5

3	0,2	0,25	0,5	15	2	66,1	10,0	5,8
4	0,3	0,25	0,5	25	1	70,5	7,8	8,2
5	0,2	0,1	0,6	25	2	45,9	19,6	4,8
6	0,3	0,1	0,6	15	1	64,6	18,5	4,6
7	0,2	0,25	0,6	15	1	72,3	20,0	5,5
8	0,3	0,25	0,6	25	2	69,8	19,6	6,2

Tableau 42. Plan d'expériences 2^{5-2} et résultats obtenus pour les réponses mesurées.

Les solutions étaient préparées dans D_2O et l'évolution du milieu réactionnel était suivie pendant environ une heure par spectroscopie RMN 1H directement dans le tube RMN avec un enregistrement des spectres toutes les 5 minutes. Le temps $t = 0$ correspond au moment où H_2O_2 est ajouté.

L'exploitation du plan d'expériences se fait par le calcul des effets b_i dont nous avons rassemblé dans le tableau 43 les valeurs estimées à partir des résultats expérimentaux.

effets b_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	$b_{15} + b_{23}$	$b_{13} + b_{25}$
Y_1	+ 61,1	+ 5,8	+ 8,6	+ 2,1	- 5,3	+ 0,0	- 0,7	- 1,7
Y_2	+ 19,8	- 4,7	- 5,4	- 0,3	+ 4,1	- 3,9	+ 5,8	+ 4,4
Y_3	+ 5,6	+ 0,5	+ 0,8	- 0,3	+ 0,2	- 0,0	- 0,2	- 0,4

Tableau 43. Valeurs des effets b_i estimés à partir des résultats expérimentaux pour les trois réponses considérées.

Avant même d'entreprendre l'interprétation des effets b_i , nous pouvons effectuer un certain nombre de constats sur les réponses obtenues :

Plusieurs expériences conduisent à des rendements en époxyde intéressants ($\geq 70\%$) et l'expérience N° 4, en particulier, ne fournit qu'un pourcentage faible ($\approx 8\%$) de produits secondaires. Il faut d'ailleurs noter que le pH initial de ce milieu réactionnel, égal à 8,2, est

sensiblement plus élevé que celui des autres (entre 4 et 6). Plus généralement, un pH bas (de 4 à 5) est systématiquement associé à un taux élevé de sous-produits.

Pour affiner nos interprétations, nous avons grisé les effets les plus significatifs sans chercher à commenter les effets douteux en raison de la grossièreté du modèle mathématique qui nous a amenés à alier des interactions du premier ordre b_{ij} avec des effets principaux b_i .

En ce qui concerne la première réponse Y_1 (rendement en époxyde), les conditions favorables apparaissent clairement : il faut opérer à basse température avec des concentrations élevées en base et en catalyseur. La réponse Y_2 (rendement en impuretés) est un peu plus délicate à interpréter car les effets d'interactions sont significatifs. Nous avons donc projeté les réponses Y_2 dans les plans X_1X_5 , X_2X_3 , X_1X_3 et X_2X_5 de façon à identifier les conditions opératoires minimisant les réactions secondaires.

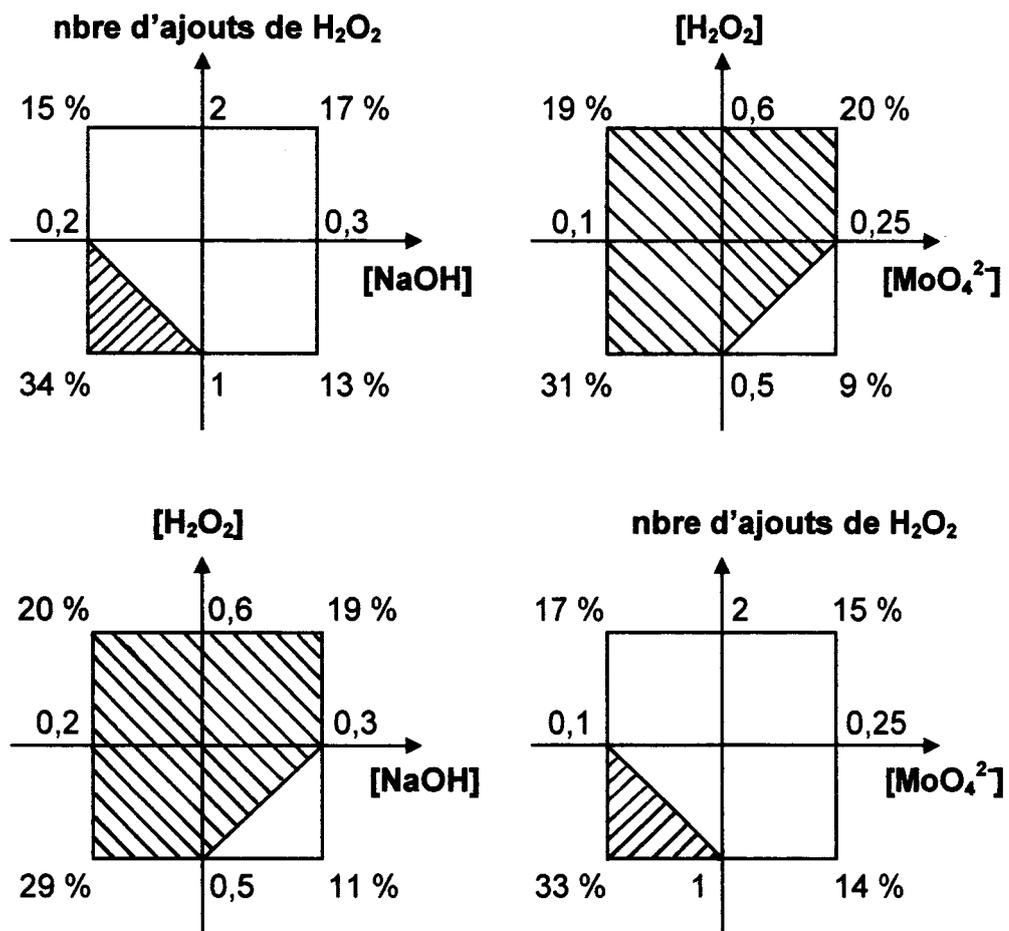


Figure 54. Interactions du premier ordre associées à la réponse Y_2 (rendement en produits secondaires).

La figure 54 montre que les conditions favorisant la formation d'époxyde ($X_1 = X_2 = + 1$ et $X_4 = - 1$) sont également celles qui minimisent les produits secondaires. Les éléments nouveaux concernent H_2O_2 . Il semble préférable de ne pas ajouter le peroxyde d'hydrogène en excès ($X_3 = - 1$) et de l'introduire plutôt en une fois ($X_5 = - 1$).

L'examen des effets associés à la réponse Y_3 (pH du milieu réactionnel) apporte peu d'informations nouvelles et confirme simplement qu'un pH élevé correspond à de bons rendements en époxyde et à un faible taux de produits secondaires.

Ces interprétations suggèrent donc l'existence de conditions opératoires plus favorables que toutes celles utilisées dans le plan d'expériences. D'autre part, une prédominance de l'effet du pH sur les rendements obtenus est mise en évidence et suggère une modification du protocole expérimental. Il y aurait en effet intérêt à maintenir le pH à une valeur constante et relativement élevée (de 6 à 8) pour éviter l'apparition de produits secondaires. Dans ces conditions, la réaction d'hydroperoxydation *via* 1O_2 risquant de perturber l'époxydation, il serait préférable de remplacer D_2O par H_2O voire même de rajouter un désactivateur physique de 1O_2 pour s'affranchir des réactions engendrées par cette espèce.

Afin de vérifier certaines de nos conclusions, nous avons réalisé une nouvelle expérience dont les conditions sont rassemblées dans le tableau 44, la concentration en acide tiglique étant toujours égale à 0,5 M.

[NaOH] (M)	[MoO ₄ ²⁻] (M)	[H ₂ O ₂] (M)	T (° C)	Nbre d'ajouts de H ₂ O ₂
0,3	0,25	0,5	15	1

Tableau 44. Conditions utilisées pour l'expérience suggérée par le plan d'expériences.

Nous avons choisi de fixer le pH de la solution en ajoutant un tampon phosphate. Le pH initial est alors égal à 7,0. Dans ces conditions, on obtient effectivement des réponses bien meilleures que toutes celles obtenues précédemment puisqu'au bout de 6 h environ, le rendement en époxyde (**6**) est égal à 91 % et que seulement 6 % de diol (**8**) s'est formé, 3 % d'acide tiglique n'a pas réagi.

3- Oxydation de dérivés phénoliques par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

De par leur importance en tant qu'intermédiaires de synthèse pour de nombreux composés naturels, les dérivés phénoliques ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux, en particulier en ce qui concerne les réactions d'oxydation.^(218,219)

La photooxydation sensibilisée des phénols conduit à la formation de 4-hydroperoxy-2,5-cyclohexadièn-1-ones ou perquinols quand le phénol est para-substitué ou de quinones quand il ne l'est pas.^(218,220) Dans la plupart des cas, les produits formés sont analogues à ceux obtenus par oxydation radicalaire. La photooxydation sensibilisée des phénols peut s'effectuer selon deux processus : le premier est dit de type I et consiste en une interaction du phénol avec l'état triplet du sensibilisateur suivie d'un transfert d'hydrogène ou d'électron tandis que le deuxième processus, dit de type II, implique l'activation de l'oxygène moléculaire en oxygène singulet, lequel peut ensuite réagir avec le phénol. Le type de processus impliqué dans la photooxydation dépend essentiellement de la nature du photosensibilisateur, du solvant et des concentrations en substrat et oxygène.⁽²¹⁸⁾ Les travaux de Grams *et al.*⁽²²¹⁾ sur la photooxydation des tocophérols ont permis de mettre en évidence l'intervention de l'oxygène singulet tandis que Rizzuto et Spikes⁽²²²⁾ ont montré, à partir d'une étude de la photooxygénation de phénylalanines sensibilisée par l'éosine, que les deux mécanismes sont impliqués.

Avant la publication des travaux de Foote et Thomas en 1978,⁽²²³⁾ deux mécanismes étaient proposés pour expliquer la réaction des phénols avec l'oxygène singulet. Le premier implique une réaction de cycloaddition [4 + 2] de $^1\text{O}_2$ sur le système aromatique suivie d'un réarrangement de l'endoperoxyde instable formé^(224,225) tandis que le deuxième fait intervenir une réaction de transfert de charges conduisant à la formation d'un anion superoxyde et d'un cation radical phénolique (fig. 55).⁽²²⁶⁾ Les contributions les plus importantes à la compréhension du mécanisme ont été essentiellement apportées par les travaux de Gorman *et al.*,⁽²²⁷⁻²³⁰⁾ en accord avec les études réalisées par Foote *et al.*^(223,231)

Thomas et Foote démontrèrent, à partir de l'étude d'une série de phénols trisubstitués, que le transfert de charges constitue un facteur mécanistique important.⁽²²³⁾ Ils suggérèrent tout d'abord la formation d'une paire d'ions par transfert monoélectronique du phénol à l'oxygène

singulet, puis, l'arrachement du proton, relativement acide, du phénol par l'anion superoxyde formé, conduisant ainsi aux radicaux hydroperoxy HOO^\bullet et phénoxy PhO^\bullet qui réagiraient ensemble en donnant soit le produit d'oxydation si HOO^\bullet attaque en position para, soit le phénol de départ et l'oxygène fondamental si le radical phénoxy récupère un atome d'hydrogène à HOO^\bullet (fig. 56).⁽²²³⁾

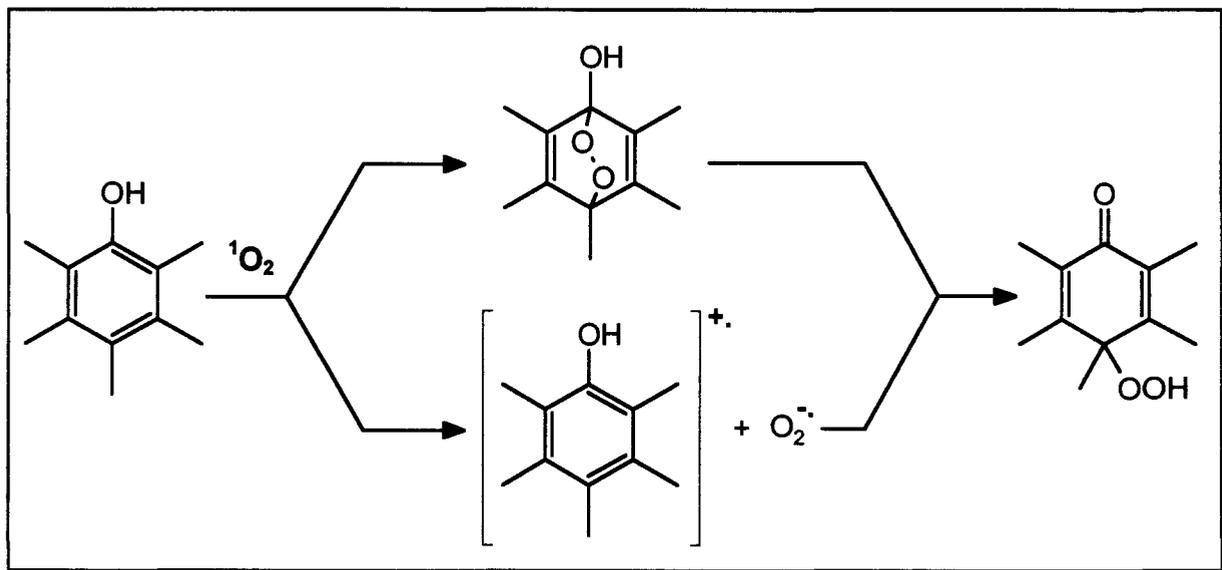


Figure 55. Mécanismes proposés par Matsuura et Saito pour expliquer l'interaction de $^1\text{O}_2$ avec les dérivés phénoliques.⁽²²⁴⁻²²⁶⁾

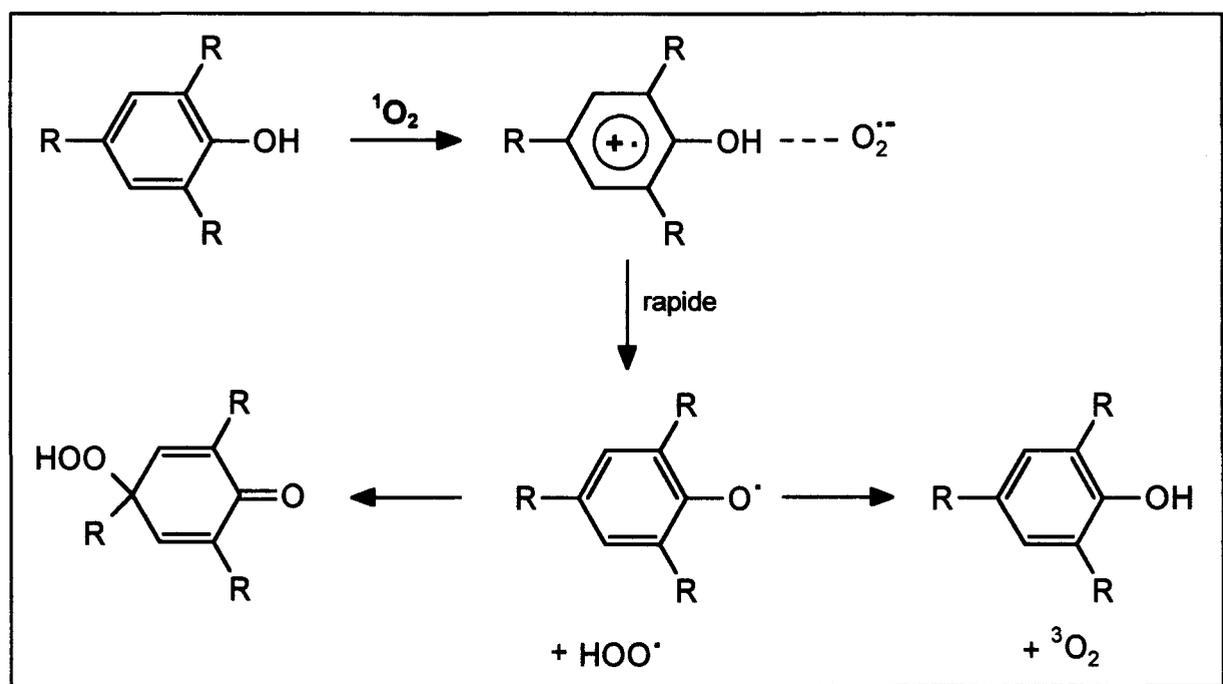
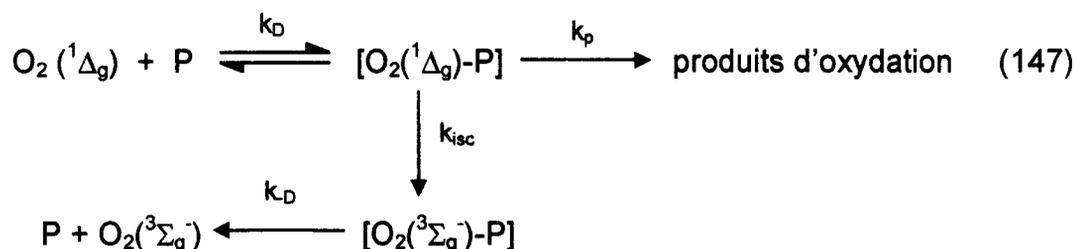


Figure 56. Interaction de $^1\text{O}_2$ avec les dérivés phénoliques par transfert de charges démontré par Foote et Thomas.⁽²²³⁾

Le même intermédiaire phénoxy PhO^{\cdot} , engendré par arrachement direct de l'hydrogène par $^1\text{O}_2$, avait également été évoqué par Matsuura *et al.*⁽²²⁶⁾ pour la photooxydation sensibilisée du 2,6-di-*t*-butyl phénol. Cependant, Gorman *et al.*⁽²³⁰⁾ n'ont pu observer, par des expériences de radiolyse pulsée, aucune espèce transitoire de ce type. Ils suggérèrent néanmoins l'existence d'un mécanisme radicalaire après la formation du complexe intermédiaire.

Aujourd'hui, il est admis que des réactions bimoléculaires de l'oxygène singulet avec les phénols notés P ont lieu selon un mécanisme impliquant la formation d'un exciplexe (éq. 147) :⁽²³²⁻²³⁶⁾



La formation de l'exciplexe est irréversible lorsque $k_p + k_{isc} \gg k_D$. Par ailleurs, la désactivation physique de $^1\text{O}_2$ résulte d'un transfert intersystème induit par un couplage spin-orbite dans l'exciplexe, lequel doit posséder un certain degré de transfert de charges.⁽²³⁶⁾ Le rapport désactivation physique / réaction chimique est sensible au couplage spin-orbite et aux facteurs entropiques. Cependant, de façon générale, les phénols interagissent principalement avec l'oxygène singulet selon un processus de désactivation dont la proportion dépend de la nature du solvant. Ainsi, Thomas et Foote ont montré pour une série de trialkyl phénols dans le méthanol que l'oxygène singulet engendré dans le milieu réactionnel subit une désactivation physique à 98 %.⁽²²³⁾ Néanmoins, en dépit de leur propension à désactiver $^1\text{O}_2$, nous avons étudié l'interaction de $^1\text{O}_2$ avec quelques dérivés phénoliques. Nous avons tout d'abord cherché à augmenter leur réactivité en étudiant l'influence des paramètres pH et solvant sur les cinétiques d'oxydation puis nous les avons confrontés à la source chimique d'oxygène singulet, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

a- Etude d'un dérivé phénolique para-substitué : le mésoitol.

L'oxydation des phénols para-substitués conduit majoritairement à la formation de 4-hydroperoxy-2,5-cyclohexadièn-1-ones (ou perquinols) qui peuvent subir des réactions

secondaires telles que des réactions d'élimination ou des réductions, selon les natures du solvant et des substituants en para.

Le 2,4,6-triméthylphénol ou mésoitol (**9**) a été choisi comme modèle pour son intérêt industriel. C'est, en effet, un précurseur possible pour réaliser la synthèse industrielle de la vitamine E (fig. 57). De plus, ce dérivé phénolique est substitué par trois groupements électro-donneurs permettant d'accroître sa réactivité vis-à-vis de l'oxydation.

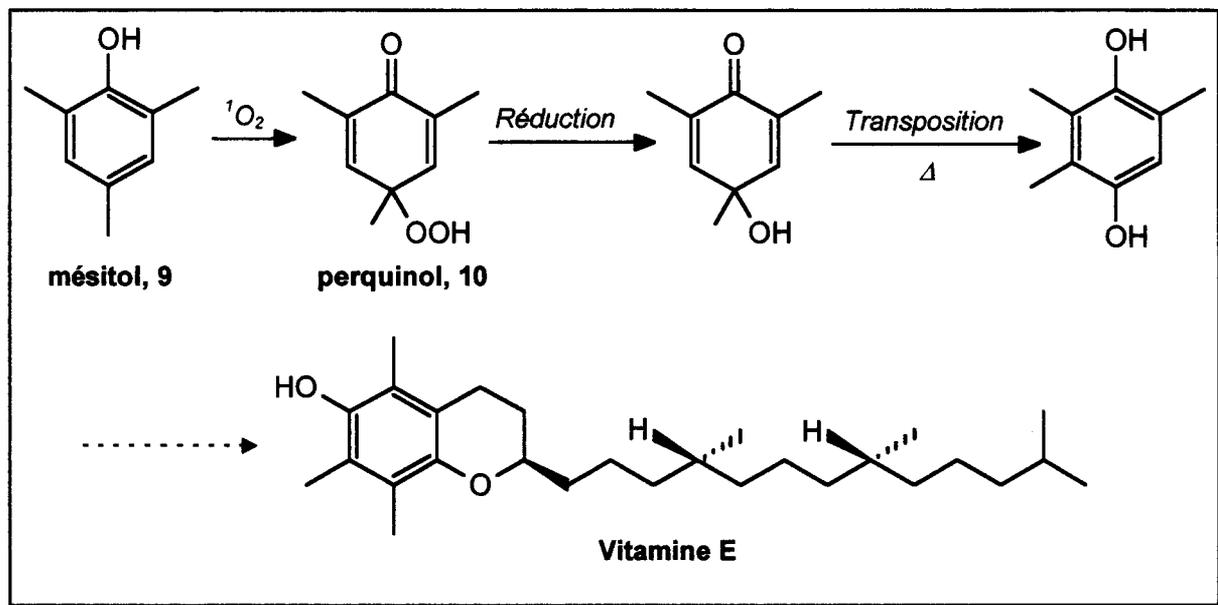


Figure 57. Schéma de la synthèse industrielle de la vitamine E.

La vitamine E, ou α -tocophérol, est l'inhibiteur phénolique d'oxygène singulet le plus efficace.⁽²³⁷⁾ Ce composé joue un rôle biologique important dans la protection des tissus et des lipides contre l'oxydation.

α - Cinétiques d'interaction des phénols para-substitués avec $^1\text{O}_2$.

* Influence du solvant.

Nous avons mesuré par photolyse éclair (paragraphe 1) la constante de réactivité globale ($k_r + k_q$) du mésoitol (**9**) dans trois solvants de polarité très différente. Les valeurs de ($k_r + k_q$) obtenues dans l'eau, le méthanol et le n-hexane sont respectivement égales à 49×10^6 , $3,6 \times 10^6$ et $0,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce résultat met en évidence un effet important du solvant avec un pouvoir accélérateur notable de l'eau puisque ($k_r + k_q$) est respectivement 40 et 500 fois

plus élevé dans l'eau que dans le méthanol ou le n-hexane. Ce phénomène a été confirmé avec le *para*-crésol en mesurant la constante de réactivité globale ($k_r + k_q$) dans D_2O , CD_3OD et C_6D_6 (paragraphe 1). Récemment, Luiz *et al.*⁽²³⁸⁾ ont montré, à partir d'une étude réalisée sur des phénols *para*-halogénés, que la réactivité de ces substrats vis-à-vis de 1O_2 est accrue dans les solvants fortement polaires tels que l'eau car ils favoriseraient la formation de l'exciplexe, lui-même partiellement polaire.

Par ailleurs, la constante de réactivité chimique k_r du mésitol (**9**) dans D_2O , égale $1,3 \pm 0,3 \times 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$, a été mesurée par photolyse continue par comparaison avec RTC (**1**) (cf paragraphe 1). Comparée à la valeur obtenue par photolyse éclair pour ($k_r + k_q$), elle conduit à un rapport $k_r / k_r + k_q$ égal à 27 %. Cette valeur correspond au rendement maximum de fixation d'oxygène singulet susceptible d'être atteint au cours d'une oxydation préparative du mésitol (**9**).

Cette méthode de détermination de k_r fournit cependant des résultats sujets à caution puisqu'on n'observe pas directement ni la disparition du mésitol (**9**), ni l'apparition du perquinol (**10**). En particulier dans le cas des phénols, l'intervention d'un mécanisme de photolyse radicalaire est possible surtout lorsque le milieu réactionnel devient déficient en oxygène. Afin de confirmer la valeur de k_r obtenue par comparaison au RTC, nous avons utilisé une autre méthode qui consiste à soumettre une solution aqueuse de mésitol à une dose connue d'oxygène singulet engendré par photosensibilisation puis à déterminer, par CLHP, les concentrations en mésitol résiduel et en perquinol formé. L'exploitation des résultats s'effectue sur la base des équations (126) à (129) en appliquant l'hypothèse des états quasi-stationnaires à 1O_2 . La concentration résiduelle en mésitol à un instant t est alors reliée à la concentration cumulée de 1O_2 formé par la relation suivante :

$$[{}^1O_2]_{\infty} = \frac{k_r + k_q}{k_r} \{ [mésitol]_0 - [mésitol]_{\infty} \} + \frac{k_d}{k_r} \ln \frac{[mésitol]_0}{[mésitol]_{\infty}} \quad (148)$$

où $[{}^1O_2]_{\infty}$ représente la concentration cumulée d'oxygène singulet produit au cours de l'irradiation.

La détermination de $k_r/k_r + k_q$ est d'autant plus précise que le terme logarithmique du second membre est faible. Nous avons donc opéré dans D_2O pour minimiser k_d . Le dosage de l'oxygène singulet total formé en 5 minutes était réalisé par capture avec le

1,3-cyclohexadiène-1,4-diéthanoate de sodium (CHDDE) (**16**). La comparaison des chromatogrammes de CLHP obtenus à celui d'un échantillon authentique de perquinol (**10**) confirme l'apparition du perquinol seul au cours du processus étudié. Le dosage par CHDDE montre qu'il se forme 4×10^{-3} M de $^1\text{O}_2$ en 5 minutes tandis qu'il disparaît 1×10^{-3} M de mésitol dans le même temps. Sachant que $k_r + k_q = 49 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et en utilisant la relation (148), on en déduit $k_r = 1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valeur en parfait accord avec celle obtenue par comparaison avec RTC (**1**).

* Influence du pH.

La base conjuguée du mésitol, plus riche en électrons, est une espèce chimique parfaitement distincte de la forme protonée et possède donc ses propres constantes de vitesse k_r et k_q . Il nous a donc semblé intéressant de mesurer sa réactivité vis-à-vis de $^1\text{O}_2$ et de vérifier que le produit d'oxydation obtenu est toujours le perquinol lorsqu'on opère à $\text{pH} > \text{pK}_a$ dont la valeur est égale à 10,8.

Des solutions aqueuses de mésitol à différents pH ont donc été photooxydées pendant un temps donné en présence d'oxygène et de rose Bengale, le milieu réactionnel final étant analysé par CLHP. Nous avons ainsi confirmé la formation d'un seul produit correspondant au perquinol (**10**), quelque soit le pH. Par ailleurs, nous avons pu constater que la quantité de perquinol formé augmente avec le pH (fig. 58).

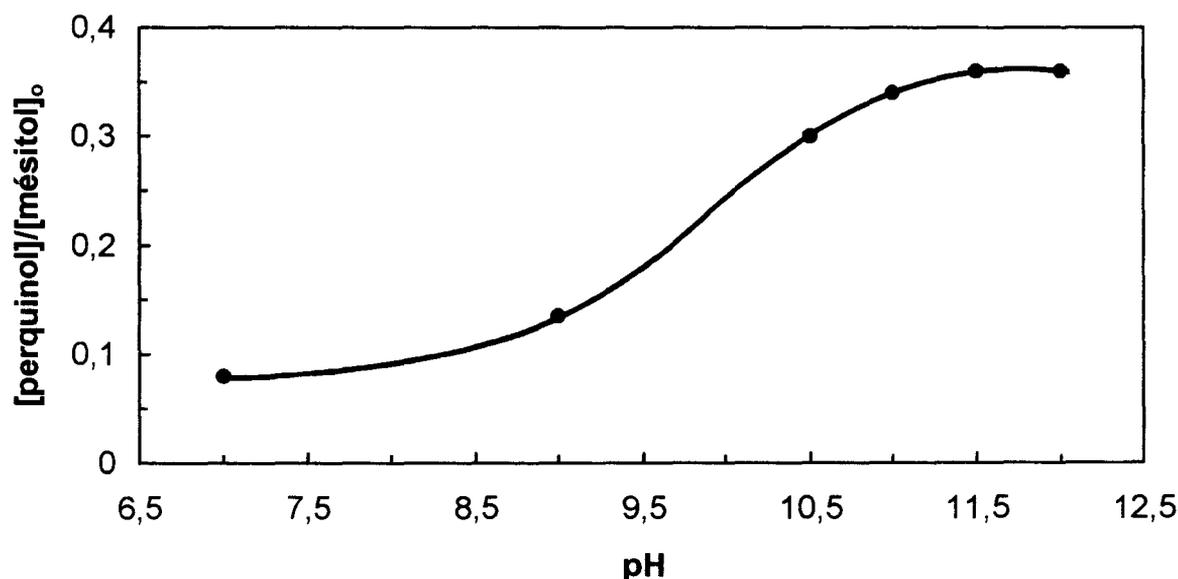


Figure 58. Quantité de perquinol (**10**) formé par photooxydation sensibilisée du mésitol (**9**) en fonction du pH.

Hoigné *et al.*⁽²³⁹⁻²⁴¹⁾ ont montré que la constante de vitesse k_r de la réaction du phénol avec l'oxygène singulet est, pour un pH donné, la somme de deux composantes : les constantes de vitesse de la molécule non dissociée (PhOH) et celle de l'anion phénolate (PhO⁻) (éq. 149 et 150) :



Les auteurs en ont déduit une expression pour k_r qui considère les contributions de $k_{r(\text{PhOH})}$ et $k_{r(\text{PhO}^-)}$ comme des fonctions linéaires du degré de déprotonation du groupe hydroxyle (α) (éq. 151) :

$$k_r = (1 - \alpha) \times k_{r(\text{PhOH})} + \alpha \times k_{r(\text{PhO}^-)} \quad (151)$$

où $\alpha = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$, K_a étant la constante d'acidité du phénol.

Par comparaison avec RTC (1), nous avons obtenu une valeur de la constante de réactivité chimique (k_r) de la forme basique du mésitol égale à $18 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH 11,0 dans D₂O (paragraphe 1). Ce résultat traduit une augmentation de la vitesse de réaction d'un facteur 14 lorsqu'on passe du mésitol ($k_r = 1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) à sa base conjuguée. Ainsi, la concentration en mésitol nécessaire pour entrer en compétition avec la désactivation par l'eau sera 14 fois plus faible et l'oxydation préparative des phénols en général, considérés jusqu'à présent comme peu réactifs, devient désormais envisageable.

La détermination, par photolyse éclair, de la constante de réactivité globale ($k_r + k_q$) pour la base conjuguée du mésitol n'a malheureusement pas été effectuée. En revanche, nous avons mesuré, par photolyse continue d'une solution dans D₂O saturée en oxygène, le rapport $k_r/k_r + k_q$. A pH 11,0 et 12,3, on obtient une même valeur égale à 54 %. Ce rapport constitue le rendement maximum de fixation de ¹O₂ sur le mésitol en milieu basique. On constate qu'il est double de celui obtenu pour les milieux neutre ou faiblement basiques.

β- Peroxydations du mésitol par le système H₂O₂/MoO₄²⁻.

Nous avons reporté dans le tableau 45 les différentes oxydations du mésitol (**9**) en perquinol (**10**) décrites dans la littérature.

Systèmes oxydants	Conditions	Rendements (%)	Réf.
200 H ₂ O ₂ / 2,3 CeO ₂	EtOH / 78 °C / 2 h	71,4	242
100 H ₂ O ₂ / 26,6 UCl ₆	<i>t</i> -BuOH / 20 °C / 72 h	40,5	243
4 H ₂ O ₂ / 0,04-0,08 TiCl ₄	H ₂ O / <i>t</i> -BuOH / 40 °C / 5 - 25 h	10 - 90	244
10 kg. cm ⁻² O ₂ / 0,02 stéarate de sodium	H ₂ O / pH 8 / 35 °C / 4 h	63	245
1 atm O ₂ / hv / Rose Bengale	CHCl ₃ / 25 °C / 16 h	33	246

Tableau 45. Méthodes de préparation du perquinol (**10**) décrites dans la littérature.

Le perquinol (**10**), résultant de l'oxydation du mésitol (**9**), a déjà été préparé par trois méthodes différentes : (i) par décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de CeO₂, de UCl₆ ou de TiCl₄, (ii) par action de l'oxygène sous pression en milieu basique, (iii) par action de ¹O₂ formé par photosensibilisation. On constate que les rendements en produits isolés ne sont pas très élevés et que les meilleurs résultats sont obtenus avec la source chimique d'oxygène singulet H₂O₂/CeO₂ dans des conditions toutefois relativement sévères puisque 200 moles de H₂O₂ sont nécessaires à l'oxydation de 1 mole de mésitol à 78 °C.

Les études cinétiques précédemment réalisées ont montré que la réactivité du mésitol (**9**) et le taux de fixation d'oxygène singulet sont maximaux lorsque, d'une part, on oxyde la forme basique du dérivé phénolique et que, d'autre part, on opère en solution aqueuse. En tenant compte de ces deux paramètres, nous avons entrepris la peroxydation du mésitol à une échelle préparative. Nous avons dans un premier temps conduit à son terme une peroxydation du mésitol (**9**) par le système H₂O₂/MoO₄²⁻ en isolant le perquinol (**10**) de façon à déterminer ses propriétés physico-chimiques et spectrales.

L'oxydation par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ d'une série de para-alkyl phénols (excepté le mésoitol) en hydroperoxycyclohexadiénones (ou perquinol) a été décrite dans la littérature par une équipe japonaise dès 1973.⁽⁶³⁾ Cependant, ni la nature des espèces réactives (oxygène singlet, intermédiaire peroxomolybdique), ni les mécanismes qui président à leurs formations n'ont été élucidés par ces auteurs. D'autre part, la réactivité accrue des phénols lorsqu'on opère sur la base conjuguée et dans l'eau n'a pas non plus été reconnue. En conséquence, les conditions opératoires ne sont pas optimisées et vingt équivalents de peroxyde d'hydrogène étaient nécessaires à l'oxydation d'un équivalent de phénol.

Nous avons réalisé la peroxydation du mésoitol (**9**) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ en utilisant les conditions décrites par ces auteurs.⁽⁶³⁾ Le solvant utilisé était un mélange méthanol 60 / eau 40, la concentration initiale en mésoitol était égale à 7×10^{-2} M et le substrat, le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur étaient dans les rapports molaires 1, 20 et 1. La réaction était suivie par CLHP de façon à observer les disparitions du mésoitol et de H_2O_2 et l'apparition du perquinol (fig. 59). Après 70 min, le mésoitol était complètement oxydé. Corrélativement, la quantité d'hydroperoxyde augmentait pendant la réaction puis restait à peu près constante pendant environ 1 h 40 min pour ensuite décroître aux dépens de l'apparition d'un produit secondaire non identifié. La disparition de la première moitié du mésoitol a nécessité la consommation du tiers de H_2O_2 de départ, soit une molécule de mésoitol pour treize molécules de H_2O_2 , ce qui correspond à un taux de fixation de $^1\text{O}_2$ égal à 15 %.

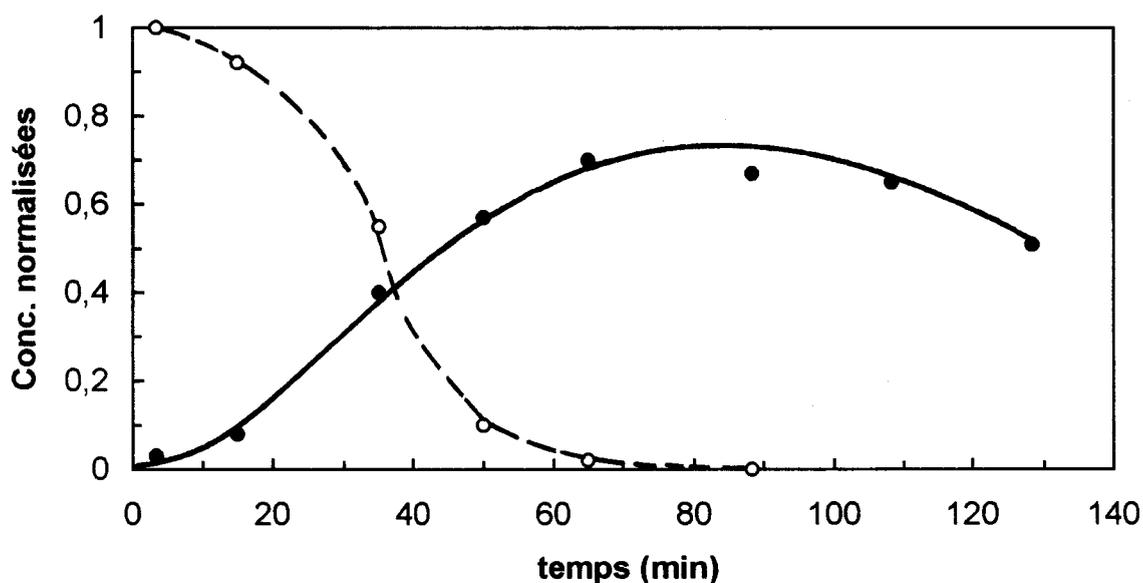


Figure 59. Evolution des concentrations du mésoitol (**9**) (○) et du perquinol (**10**) (●) au cours de la réaction d'oxydation par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

Nous avons ensuite effectué une série de peroxydations du mésitol (**9**) par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} dans différents milieux pour lesquelles l'oxydant se trouvait en défaut de façon à examiner l'influence des principaux paramètres (solvant, pH, concentration en mésitol) sur le rendement en perquinol (**10**). Les conditions utilisées et les résultats obtenus, commentés par la suite, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Milieux	Aqueux dilué	Aqueux concentré	MeOH 75/ H ₂ O 25	MeOH 25/ H ₂ O 75	C ₆ H ₁₂ 50/ H ₂ O 50
[mésitol] (M)	4×10^{-3}	0,2	$1,4 \times 10^{-2}$	2×10^{-2}	0,1
[MoO ₄ ²⁻] (M)	4×10^{-3}	0,05	4×10^{-3}	4×10^{-3}	0,02
[H ₂ O ₂] (M)	4×10^{-2}	0,4	4×10^{-2}	4×10^{-2}	0,2
$\frac{\Delta[\text{mésitol}]}{[\text{mésitol}]_0}$ (%)	100	45	44	≤ 52	57
$\frac{[\text{perquinol}]}{\Delta[\text{mésitol}]}$ (%)	≤ 95	94	90	≤ 91	96
$\frac{[\text{perquinol}]}{0,5 \times [H_2O_2]_0}$ (%)	≤ 20	42	30	≤ 41	48

Tableau 46. Conditions utilisées et bilan des différentes peroxydations du mésitol (**9**) par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} .

Dans un premier temps, afin de mettre en évidence l'influence du pH, déjà observée lors de la détermination des constantes de réactivité, sur le rendement en perquinol formé, nous avons préféré nous affranchir du problème de solubilité que pose le mésitol dans l'eau en effectuant nos expériences à une concentration faible (4×10^{-3} M) qui assure une solubilisation complète du substrat quelle que soit la valeur du pH. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 60 qui porte en abscisse le temps de réaction et en ordonnée le rendement en perquinol calculé sur la base du mésitol. Dans ce dernier cas, on calcule $[\text{perquinol}] / 0,5 \times [H_2O_2]$ et non pas $[\text{perquinol}] / [H_2O_2]$ pour tenir compte du fait que la formation d'une molécule de 1O_2 résulte de la dismutation de deux moles de H_2O_2 .

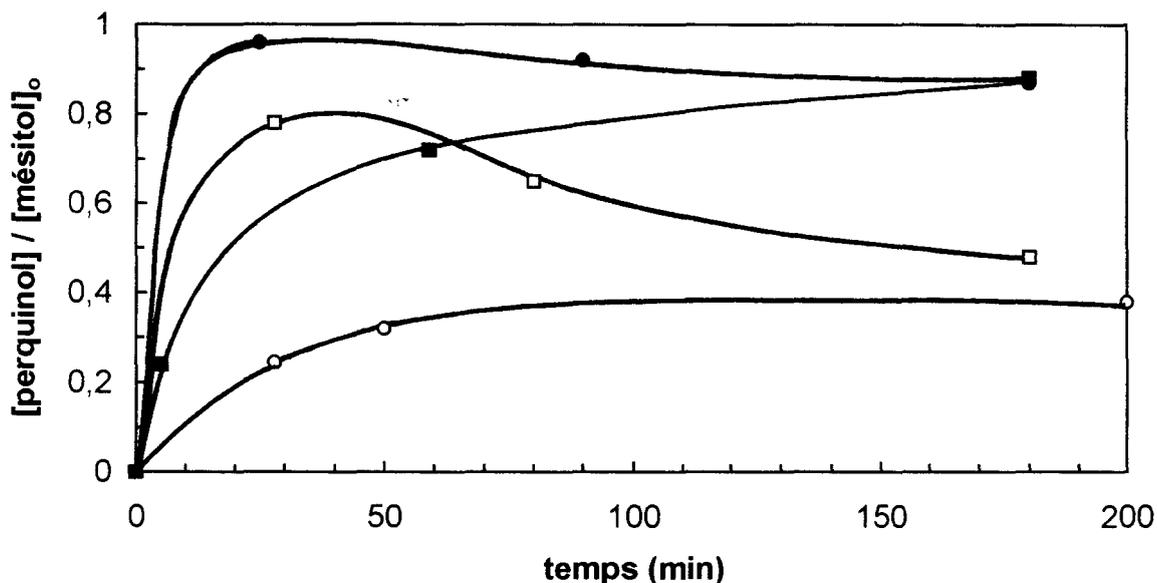


Figure 60. Evolution du perquinol (**10**) lors de la peroxydation du mésitol (**9**) 4×10^{-3} M en solution aqueuse à différents pH maintenus constants par addition de NaOH et/ou de H_3PO_4 ($[H_2O_2] = 4 \times 10^{-2}$ M, $[MoO_4^{2-}] = 4 \times 10^{-3}$ M, [tampon phosphate] = 0,1 M, [EDTA] = 4×10^{-4} M, $T = 25$ °C). o : pH = 12, □ : pH = 11, ● : pH = 10, ■ : pH = 9.

On constate que la vitesse de formation du perquinol (**10**), lente aux pH 9 et 12, est rapide aux pH 10 et 11 en accord avec la courbe en cloche caractéristique de la vitesse de dismutation de H_2O_2 par MoO_4^{2-} . Le rendement en perquinol (**10**) par rapport à H_2O_2 atteint la valeur maximale (20 %) à pH 10 après 25 minutes de réaction alors qu'aux autres pH, les rendements sont plus faibles : 17 % à pH 9, 16 % à pH 11 et 7 % à pH 12. De plus, le perquinol formé se décompose au cours du temps d'autant plus rapidement que le pH est élevé, une partie de celui-ci redonnant le mésitol.

Dans un deuxième temps, nous avons opéré en solution aqueuse concentrée à pH 11 de façon à maximiser la vitesse de formation de 1O_2 et la solubilité du mésitol. A ce pH, plus de 75 % du mésitol se trouve sous forme basique, plus réactive et moins désactivante que le mésitol lui-même. La dissolution du mésitol est incomplète et il se forme un précipité qui diminue au cours de la réaction sans jamais toutefois disparaître complètement. Dans ces conditions, 45 % du mésitol disparaît conduisant à 94 % à la formation du perquinol. Le taux de fixation de 1O_2 est alors de 42 %, valeur qui s'approche des 54 % attendu d'après les études cinétiques.

La solubilité du mésitol dans l'eau pure est néanmoins relativement faible lorsqu'il se trouve sous sa forme protonée (5×10^{-3} M). Il semble donc judicieux de rajouter un co-solvant organique si l'on veut opérer en milieu homogène à des concentrations plus élevées ($> 0,1$ M). Le méthanol semble être le co-solvant le mieux adapté puisqu'il dissout très bien le mésitol (> 5 M) et qu'une proportion de 40 % dans l'eau suffit déjà à permettre la dissolution de 0,1 M de mésitol. Cependant, les études cinétiques réalisées dans divers solvants ont montré que la vitesse de réaction entre $^1\text{O}_2$ et le mésitol est 14 fois plus faible dans le méthanol que dans l'eau. Il y a donc intérêt à minimiser la proportion de ce co-solvant dans le milieu réactionnel. Nous avons donc étudié deux systèmes solvants, l'un était pauvre en méthanol (MeOH 25 / H₂O 75), l'autre comprenait les mêmes proportions mais inversées (MeOH 75 / H₂O 25).

Pour le milieu le plus riche en eau, pour lequel nous avons également étudié l'influence du pH, nous avons opéré à une concentration en mésitol égale à 2×10^{-2} M afin de permettre une solubilisation totale du mésitol quelque soit le pH, tout en maintenant un excès de substrat par rapport à l'oxygène singulet formé. Compte tenu de la difficulté à mesurer le pH dans un mélange eau / méthanol, nous avons préféré fixer l'acidité du milieu en introduisant des concentrations connues de mésitol et de sa base conjuguée. Les rendements obtenus lorsque la concentration en perquinol formé est maximale sont rassemblés dans le tableau 47.

$\frac{[\text{mésitol}]}{[\text{mésitylate}]}$	$\frac{10}{0}$	$\frac{9}{1}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0}{10}$
pH	9,8	10,2	11,1	11,5
$\frac{[\text{perquinol}]}{\Delta[\text{mésitol}]} (\%)$	61	67	89	91
$\frac{[\text{perquinol}]}{0,5 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_0} (\%)$	28	32	41	35

Tableau 47. Rendements en perquinol (10) par rapport au mésitol (9) et au peroxyde d'hydrogène obtenus pour différents pH lors de l'oxydation du mésitol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ dans un mélange eau / méthanol (75/25).

Là encore, nous pouvons constater l'intérêt à oxyder la forme basique du phénol plutôt que la forme protonée si l'on veut optimiser le rendement en perquinol (10). D'autre part, lorsque la forme protonée du mésitol est prépondérante (pH 9,8 et 10,2), les rendements en

perquinol calculés par rapport au mésitol disparu sont faibles (61 et 67 %) ce qui traduit l'existence d'une réaction secondaire consommatrice de mésitol. Il apparaît effectivement sur les chromatogrammes enregistrés à ces pH un produit secondaire non identifié. Enfin, le perquinol se dégrade dans le milieu réactionnel et cette évolution est plus rapide aux pH élevés (17 % en une heure à pH 11,5). En résumé, l'incorporation d'une faible proportion de méthanol (25 %) au milieu réactionnel multiplie par quatre la solubilité du mésitol, ne ralentit pas notablement la réaction de formation de $^1\text{O}_2$, diminue légèrement le taux de fixation de $^1\text{O}_2$ et introduit une réaction secondaire lorsque la forme acide du mésitol est prépondérante.

Le milieu réactionnel riche en méthanol (75 %) est intéressant car il permet de dissoudre des concentrations élevées en mésitol ($> 1 \text{ M}$). Dans les conditions de solvant utilisées, la réaction de formation de $^1\text{O}_2$ est sensiblement ralentie mais on ne constate pas l'apparition de produit secondaire par CLHP. Après une heure de réaction, on obtient un rendement en perquinol de 90 % par rapport au mésitol et de 30 % par rapport au peroxyde d'hydrogène.

Les expériences conduites dans les mélanges eau/méthanol sont assez satisfaisantes puisqu'elles permettent d'oxyder, à des concentrations relativement élevées, le mésitol (**9**) en perquinol (**10**) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$. Néanmoins, l'introduction importante de co-solvant induit trois inconvénients majeurs :

- * le méthanol accroît la proportion d'oxygène singulet perdu par désactivation et donc la quantité de peroxyde d'hydrogène nécessaire à l'oxydation d'une molécule de mésitol.

- * il diminue la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ ce qui nous astreint à prolonger le temps de réaction et peut augmenter la dégradation du perquinol. De plus, ce ralentissement ne peut pas être compensé par une addition supplémentaire du catalyseur qui est relativement peu soluble dans le milieu.

- * la composition d'un tel milieu rend difficile la récupération finale du perquinol par extraction sans distillation préalable du méthanol.

Pour pallier ces inconvénients, nous avons essayé un troisième milieu réactionnel : le système biphasique eau/solvant non miscible. Le solvant idéal devrait (i) être insensible aux différents peroxydes, (ii) dissoudre des concentrations élevées de mésitol et le libérer au fur et à mesure des besoins dans la phase aqueuse, (iii) extraire efficacement le perquinol de la phase

aqueuse au fur et à mesure de sa formation pour le préserver d'une dégradation. De cette façon, la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ serait maximale, le perquinol serait épargné et sa récupération finale extrêmement aisée.

Il n'existe probablement aucun solvant organique vérifiant parfaitement les critères édictés ci-dessus. En effet, il faudrait qu'il puisse extraire bien plus efficacement le perquinol que le mésitol. Or, le perquinol est plus hydrophile que le mésitol et il y a donc peu de chance de trouver un tel solvant, quoique la situation soit un peu plus favorable en milieu basique puisque le mésitylate est plus hydrophile que le mésitol lui-même.

Nous avons étudié les propriétés extractives de trois solvants : le dichlorométhane, le dibutyléther et le cyclohexane. Nous avons pu constater que les trois solvants extraient bien mieux le mésitol que le perquinol même en milieu basique à tel point qu'avec les deux premiers, il ne subsiste pratiquement pas de mésitol dans la phase aqueuse. Nous avons donc retenu le cyclohexane pour réaliser les expériences en système biphasique simple. Nous avons opéré dans un mélange 50/50 en présence de 0,1 M de carbonate de sodium. Nous avons alors obtenu des rendements en perquinol de 96 % par rapport au mésitol et de 48 % par rapport au peroxyde d'hydrogène.

Dans cette expérience, le cyclohexane joue le rôle de réservoir à mésitol, il doit donc libérer rapidement le mésitol dans la phase aqueuse au fur et à mesure de l'oxydation. Si l'on estime à 5×10^{-3} M la concentration en mésitol dans la phase aqueuse, le calcul montre que la totalité du substrat doit être renouvelée toutes les 18 secondes. Le meilleur solvant organique serait donc celui pour lequel les échanges interfaciaux du mésitol sont les plus rapides.

Indépendamment de cette vitesse d'échange, un effet de concentration intervient également. En effet, au cours de l'avancement de la réaction, le mésitol est consommé et sa concentration stationnaire dans la phase aqueuse diminue contrairement au protocole qui fait intervenir un précipité de mésitol. Ce phénomène sera encore plus important si l'on souhaite effectuer une oxydation presque totale du mésitol initial. Nous avons donc tenté de réunir les avantages des deux approches en opérant en présence d'une solution saturée de cyclohexane et de précipité de mésitol. Les conditions utilisées étaient identiques aux précédentes à l'exception du cyclohexane dont la proportion était réduite à 16 %. Dans ces conditions, les

rendements en perquinol atteignent alors 100 % et 50 % par rapport au mésoitol et au peroxyde d'hydrogène respectivement. Ils sont un peu meilleurs que ceux obtenus lorsque le mésoitol est en solution dans le cyclohexane. Cependant, seule la moitié du mésoitol est oxydée. Nous avons donc cherché à aller plus loin en recommençant l'oxydation en introduisant un excès de 100 % d'oxygène singulet soit 2 M de peroxyde d'hydrogène de façon à oxyder la majeure partie du substrat. Ainsi, 96 % du mésoitol réagit et les rendements en perquinol par rapport au mésoitol et au peroxyde d'hydrogène sont respectivement de 94 et de 45 %. On constate donc une légère diminution du rendement de fixation de $^1\text{O}_2$. En effet, pour atteindre un taux de conversion élevé du mésoitol, il faut allonger le temps de réaction et terminer avec une concentration en substrat faible. Ceci entraîne une dégradation accrue du perquinol et une désactivation plus importante de $^1\text{O}_2$ par le solvant. Néanmoins, le protocole est satisfaisant puisqu'il permet d'isoler très simplement un perquinol de haute pureté avec un bon rendement (75 %).

b- Etude de dérivés phénoliques non para-substitués.

Selon la littérature, les phénols non para-substitués interagissent avec l'oxygène singulet en conduisant principalement à une simple désactivation de l'espèce excitée et de façon minoritaire à une oxydation en perquinol qui subit une déshydratation en para-benzoquinone accompagnée éventuellement de produits de couplage. L'oxydation ne s'effectue avec des rendements notables que lorsque le dérivé phénolique de départ est enrichi en électrons par des substituants électro-donneurs. Ainsi, le tétraméthyl-2,3,5,6-phénol en solution dans un mélange chloroforme 10/acétone 1 conduit à la formation de la duroquinone avec un rendement de 75 % après photooxydation pendant une heure en présence d'hématoporphyrine.⁽²²⁰⁾ Dans les mêmes conditions, les dérivés phénoliques moins riches en électrons fournissent les quinones correspondantes avec des rendements infimes : 0,5 % pour le phénol lui-même et 1,5 % pour le *méto*-crésol.⁽²²⁰⁾

Il nous a donc paru intéressant de voir s'il n'était pas possible d'augmenter la réactivité de phénols simples tels que le phénol (**11**), l'*ortho*-crésol (**12**) et le *méto*-crésol (**13**) en opérant d'une part dans l'eau et d'autre part sur leur forme basique. Ce sont des produits industriels bon marché, très solubles dans l'eau et plus acides que les phénols para-substitués étudiés précédemment (tableau 48).

Substrats	phénol (11)	<i>ortho</i> -crésol (12)	<i>mé</i> ta-crésol (13)
hydrosolubilité (M)	0,71	0,23	0,23
pK _a	9,89	10,20	10,01

Tableau 48. Solubilité à 25 °C et acidité des phénols non *para*-substitués étudiés.

α - Cinétique d'interaction des phénols non *para*-substitués avec $^1\text{O}_2$.

La mesure de la constante de réactivité globale ($k_r + k_q$) du phénol (11) et de sa base conjuguée dans CD_3OD confirme l'effet du pH observé avec les dérivés phénoliques *para*-substitués puisque l'on obtient un facteur accélérateur de 1920 lorsque l'on opère sur la forme basique du phénol. Dans l'eau, la valeur de ($k_r + k_q$) du phénolate est trop élevée et n'a pu être mesurée. L'effet de solvant a également été vérifié avec le phénol dont nous avons mesuré ($k_r + k_q$) dans D_2O tamponnée à pH 5, CD_3OD et C_6D_6 . Dans D_2O , la cinétique est 20 et 80 fois plus rapide que dans CD_3OD et C_6D_6 respectivement.

Nous avons par ailleurs vérifié que l'eau et la présence d'une base augmentent notablement la réactivité du phénol (11) vis-à-vis de l'oxygène singulet en l'oxydant photochimiquement dans le méthanol, l'eau et l'eau additionnée de soude (3×10^{-3} M). Après 30 min d'irradiation, aucune évolution dans le méthanol n'était détectée par CLHP et seulement 3 % d'oxydation dans l'eau seule. En revanche, dans l'eau basique, tout le phénol était oxydé en 12 min. L'exploitation quantitative de cette expérience conduit à un taux de fixation de $^1\text{O}_2$ de 42 %. La réactivité s'accroît donc de plus d'un ordre de grandeur en milieu aqueux basique.

Nous avons précisé le phénomène avec le *mé*ta-crésol (13) en opérant dans l'eau à différents pH et en mesurant, par CLHP, après un temps d'irradiation donné, la disparition du substrat et l'apparition de la 2-méthyl-1,4-benzoquinone (14) (éq. 152). Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure (61).

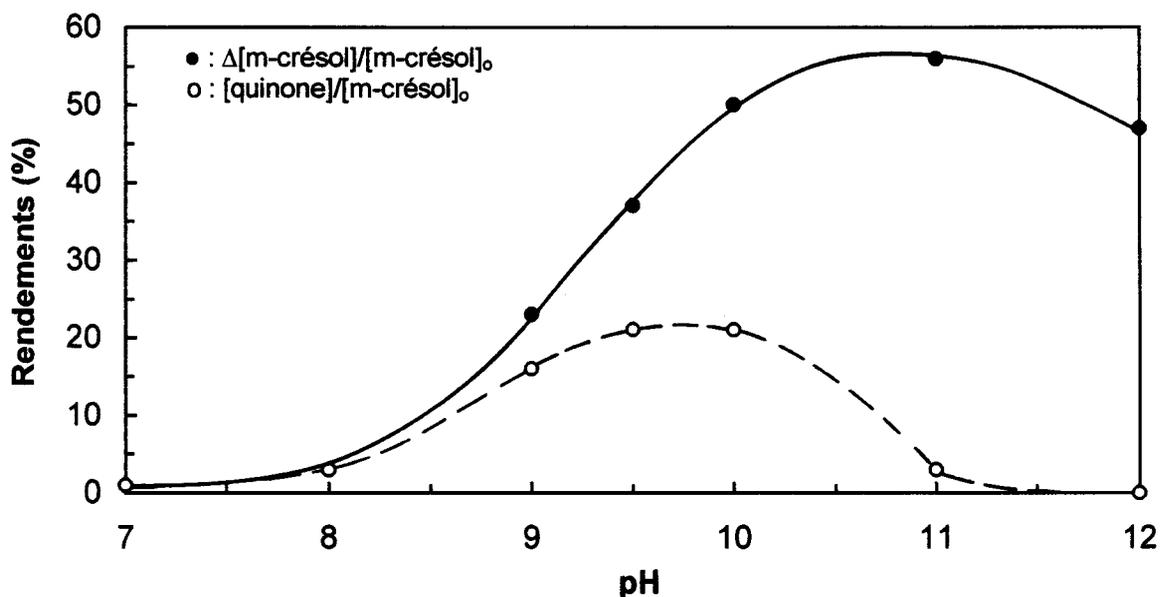
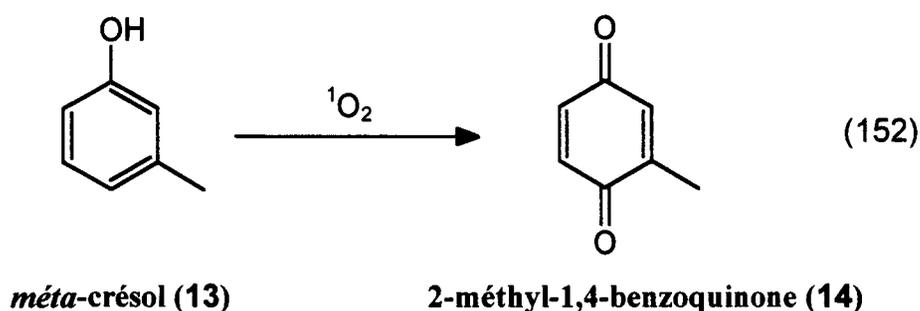


Figure 61. Proportion de *mé*ta-crésol (13) oxydé et rendement en 2-méthyl-1,4-benzoquinone (14) obtenue par photooxydation de solutions aqueuses de *m*-crésol 5×10^{-3} M en présence de rose Bengale 10^{-5} M, à 0 °C, pour différents pH.

On constate une réelle augmentation de la réactivité du *mé*ta-crésol avec le pH en accord avec la formation de sa base conjuguée. Néanmoins, au-delà de pH 11, il se produit une diminution de la réactivité. Pendant le même temps, le rendement en quinone augmente jusqu'à pH 9,5 puis diminue en raison de son instabilité en milieu basique.

β - Oxydation par ${}^1\text{O}_2$ engendré chimiquement par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

L'instabilité de la quinone (14) sera encore accentuée dans le cas d'une oxydation chimique par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ car la température à laquelle on opère est plus élevée (25 °C). Nous sommes donc confrontés au dilemme de l'instabilité du produit réactionnel dans les conditions opératoires permettant d'oxyder efficacement le substrat par notre source chimique d'oxygène singulet.

Pour éviter ce problème, nous avons opéré en milieu biphasique solvant/eau de façon à extraire la quinone, hydrophobe, au fur et à mesure de sa formation dans l'eau (fig. 62).

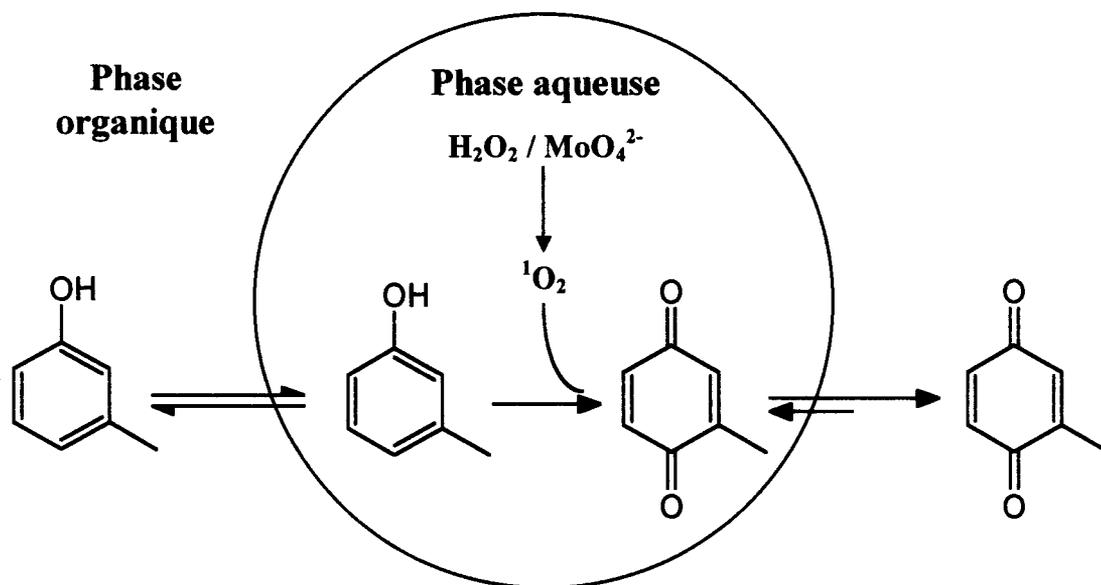


Figure 62. Principe de l'oxydation chimique du *m*-crésol (**13**) en système biphasique avec extraction continue de la quinone (**14**) formée.

Nous avons donc effectué l'oxydation chimique du *mé*ta-crésol (**13**) par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ dans différents milieux réactionnels : eau pure à pH 9,5 - 10 et 10,5, eau/dichlorométhane à pH 9,5 et 10,0, eau/toluène à pH 9,5. Les réactions étaient suivies par CLHP. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (49).

Eau (%)	100	100	100	50	33	50	25
CH_2Cl_2 (%)				50	67	50	
Toluène (%)							75
pH	9,5	10,0	10,5	9,5	9,5	10,0	9,5
$\frac{\Delta[m\text{-crésol}]}{0,5 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_0}$ (%)		24	41	15	13	18	16
$\frac{[\text{quinone}]}{\Delta[m\text{-crésol}]}$ (%)	0	0	0	73	85	50	45

Tableau 49. Conditions opératoires et bilan des oxydations chimiques du *mé*ta-crésol (**13**) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ dans différents milieux.

En milieu aqueux basique, l'oxydation du *m*-crésol s'effectue de manière efficace puisqu'on obtient, à pH 10,5, le taux maximum de fixation de $^1\text{O}_2$ mesuré photochimiquement (42 %) mais la quinone formée n'est pas détectée car elle est immédiatement dégradée. Dans les systèmes biphasiques, nous obtenons la quinone avec des rendements d'autant meilleurs que le solvant organique extrait mieux la quinone et que le pH est plus bas. Ces améliorations s'effectuent cependant au détriment du taux de fixation de $^1\text{O}_2$ qui passe de 41 % dans l'eau à pH 10,5 à 13 % dans un mélange eau 33 / CH_2Cl_2 67 (pH 9,7).

Sur la base de ces résultats, nous avons réalisé les oxydations préparatives de l'*ortho*-crésol (**12**), qui conduit également à la quinone (**14**), et du *mé*ta-crésol à pH 9,5 dans un système dichlorométhane 75 / eau 25 en présence d'une concentration très élevée (2 M) de molybdate de sodium, de façon à écourter le temps de réaction, diminuer la concentration en peroxyde d'hydrogène libre et faciliter le relargage de la quinone. Les produits obtenus ont été isolés et identifiés par CLHP et RMN ^1H . Les bilans des réactions sont rassemblés dans le tableau (50).

Substrats	$\frac{\Delta[\text{crésol}]}{[\text{crésol}]_0}$ (%)	$\frac{[\text{quinone pure}]}{[\text{crésol}]_0}$ (%)	$\frac{[\text{quinone pure}]}{0,5 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_0}$ (%)
<i>ortho</i> -crésol	91	43	4
<i>mé</i> ta-crésol	96	62	6

Tableau 50. Bilan des oxydations préparatives des *ortho*-(**12**) et *mé*ta- (**13**) crésols par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

4- Oxydation de divers substrats par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Afin d'évaluer l'intérêt du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ en synthèse organique, nous avons confronté cette nouvelle source chimique de $^1\text{O}_2$ à différents substrats, dans diverses conditions, réagissant soit selon une cycloaddition [4 + 2] conduisant à la formation d'un endoperoxyde, soit selon une "ène" réaction conduisant à la formation d'un hydroperoxyde. Les réactions étaient suivies par CLHP et le milieu réactionnel final était analysé par spectroscopie RMN ^1H . Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 51.

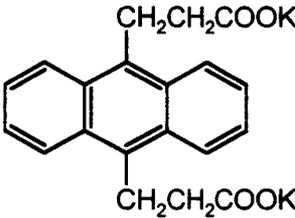
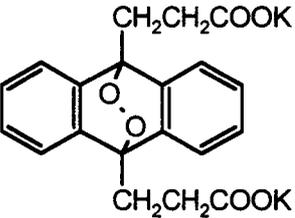
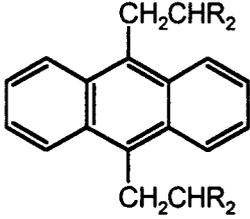
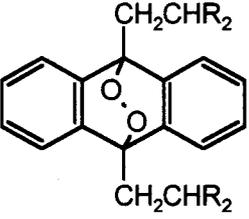
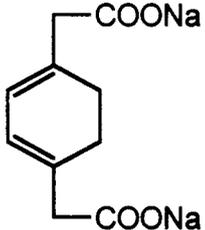
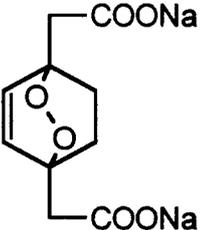
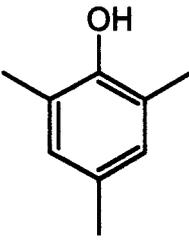
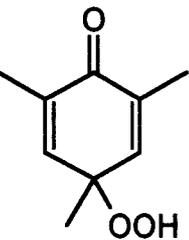
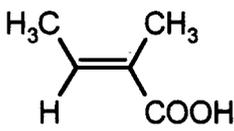
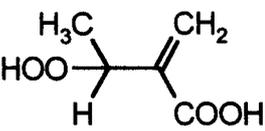
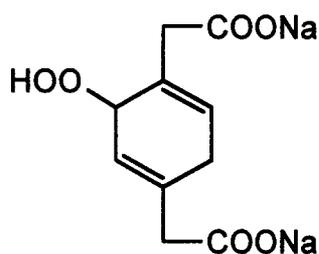
Substrats	Produits d'oxydation	Conditions opératoires	Résultats
 <p>ADP (15)</p>	 <p>ADPO₂ (18)</p>	<p>[substrat] = 10⁻² M [CaO] = 0,2 M [H₂O₂] = 1 M T = 25 °C D₂O</p>	<p>pD_o = 10,4 t_r = 25 min Rdt = 100 %</p>
 <p>R = CH₂CONHCH₂- CHOHCH₂OH (17)</p>	 <p>R = CH₂CONHCH₂- CHOHCH₂OH (19)</p>	<p>[substrat] = 5 x 10⁻⁴ M [CaO] = 0,5 M [H₂O₂] = 2 M T = 25 °C H₂O</p>	<p><i>sans EDTA</i> : pH_o = 9,25 t_r = 4 h 30 min Rdt = 90 % <i>avec EDTA</i> : pH_o = 9,5 t_r = 4 h 15 min Rdt = 100 %</p>
 <p>CHDDE (16)</p>	 <p>CHDDEO₂ (20)</p>	<p>[substrat] = 10⁻² M [CaO] = 0,2 M [H₂O₂] = 1 M T = 25 °C D₂O</p>	<p>pD_o = 9,8 t_r = 1,5 h Rdt = 100 %</p>
 <p>mésitol (9)</p>	 <p>perquinol (10)</p>	<p>[substrat] = 10⁻² M [CaO] = 0,2 M [H₂O₂] = 1 M T = 25 °C D₂O</p>	<p>pD_o = 10,5 t_r = 1,75 h 100 % de disparition</p>
 <p>acide tiglique (5)</p>	 <p>hydroperoxyde (7)</p>	<p>[substrat] = 1 M [CaO] = 2 M [H₂O₂] = 10 M T = 35 °C H₂O</p>	<p>pD_o = 7,75 t_r = 4,2 h Rdt = 50 %</p>

Tableau 51. Substrats étudiés et conditions opératoires des différentes oxydations réalisées avec le système H₂O₂/Ca(OH)₂. t_r = temps de réaction.

Les essais concernant les dérivés anthracéniques (**15**) et (**17**) et le dérivé cyclohexadiénique (**16**) permettent de confirmer une nouvelle fois la formation d'oxygène singulet puisque les endoperoxydes formés ne peuvent être obtenus que par réaction avec cette espèce excitée. Dans le cas de l'ADP (**15**), la réaction est particulièrement efficace puisqu'en 25 minutes, on obtient 100 % d'endoperoxyde ADPO₂ (**18**). Nous pouvons constater que la présence des fonctions carboxylates ne semble pas perturber le système. Il en est de même pour le CHDDE (**16**), légèrement moins réactif vis-à-vis de ¹O₂ que l'ADP (**15**), qui, en un temps de réaction relativement court (1,5 h), conduit à la formation de l'endoperoxyde CHDDEO₂ (**20**). Cependant, il faut préciser que le CHDDE est connu pour réagir avec ¹O₂ selon deux processus compétitifs : une cycloaddition [4 + 2] conduisant à 88 % d'endoperoxyde (**20**) et une "ène" réaction conduisant à 12 % d'hydroperoxyde (**21**).⁽²⁴⁷⁾



hydroperoxyde du CHDDE (21)

Dans le cas de l'oxydation par le système H₂O₂/Ca(OH)₂, la présence de l'hydroperoxyde (**21**) n'est pas détectée. Ce produit d'oxydation pourrait effectivement ne pas se former mais il est plus probable qu'il s'adsorbe sur le peroxyde de calcium, ce qui empêcherait sa détection puisque les prélèvements analysés sont filtrés. Ce résultat est également obtenu dans le cas du mésitol (**9**) dont nous avons pu observer la disparition totale par CLHP en 1 h 45 min mais dont la formation du perquinol (**10**) n'a pu être confirmée ni par CLHP ni par spectroscopie RMN.

L'étude réalisée avec le dérivé anthracénique (**17**) consistait à vérifier l'effet de l'EDTA observé lors des études de piégeage chimique par BPAA (**3**) et de détection de la luminescence IR de ¹O₂. Nous avons donc réalisé l'oxydation de ce substrat dans H₂O que nous avons reproduite en ajoutant 10⁻² M d'EDTA. Les résultats obtenus confirment l'intérêt à opérer en présence d'EDTA puisque dans ce cas, la totalité du dérivé anthracénique est oxydée en 4 h 15 min (au lieu de 90 % en 4 h 30 min en l'absence d'EDTA). De plus, l'obtention de

l'endoperoxyde (**19**) apporte une confirmation supplémentaire au fait que, même en présence d'EDTA, la réaction observée résulte bien de la formation de $^1\text{O}_2$.

Nous avons enfin étudié l'oxydation de l'acide tiglique (**5**), bien que ce substrat possède des fonctions carboxyliques et que sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène singulet ne soit pas très élevée (tableau 37). Dans ce cas, nous avons opéré à température plus élevée (35 °C) afin de favoriser la réaction. Les résultats obtenus sont plutôt encourageants, malgré un pH initial relativement bas (7,75), puisque l'oxydation d'une concentration élevée d'acide tiglique (1 M), dans H_2O , a permis d'obtenir un rendement en hydroperoxyde (**7**) égal à 50 %. Il faut cependant préciser que les conditions de concentrations en peroxyde d'hydrogène (10 M) et en oxyde de calcium (2 M) utilisées sont relativement sévères.

Ces différents essais d'oxydation mettent clairement en évidence la capacité du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ à engendrer de l'oxygène singulet. Il est cependant difficile de déduire de ces expériences les conditions optimales de concentration et de pH généralisables à tous les substrats.



PARTIE EXPERIMENTALE
DU CHAPITRE II

I- Mesure des constantes de réactivité globale ($k_r + k_q$) par photolyse éclair.

La photoproduction d'oxygène singulet 1O_2 , $^1\Delta_g$ est réalisée par transfert d'énergie entre l'oxygène fondamental 3O_2 , $^3\Sigma_g^-$ et l'état triplet d'un photosensibilisateur porphyrinique obtenu par excitation avec un éclair lumineux d'une durée de 6 ns émis à 532 nm par un laser pulsé Nd/YAG. Dans une cellule en quartz spectro-sil (10 x 10 x 45 mm), on introduit 0,2 ml d'une solution de photosensibilisateur porphyrinique approprié (dans CH_3OH si le photosensibilisateur est la tétraphénylporphine sulfonate de sodium (TPPS $^{4-}$), dans CH_2Cl_2 si le photosensibilisateur est la tétraphénylporphine (TPP)) de concentration choisie ($\approx 10^{-5}$ M) de façon à obtenir, après dilution au 1/10e, une absorbance comprise entre 0,3 et 0,8 à 532 nm, produisant ainsi en moins d'une microseconde une concentration d'oxygène singulet égale à 5×10^{-6} M. Le solvant est ensuite évaporé à sec à l'air comprimé. Dans la cellule contenant le photosensibilisateur, on introduit 2 ml de solvant saturé en air et l'on irradie. L'oxygène singulet formé émet dans l'infra-rouge à 1270 nm. Cette luminescence est détectée à 90 ° du rayonnement incident par une photodiode au germanium Judson et sa décroissance est enregistrée puis traitée suivant une cinétique du premier ordre. L'expérience est reproduite en ajoutant à la solution des quantités croissantes du substrat étudié. La constante de vitesse observée (k_{obs}) pour la décroissance de 1O_2 varie linéairement en fonction de la concentration du substrat dissous suivant une droite dont la pente est égale à ($k_r + k_q$) et l'ordonnée à l'origine à k_d . Les mesures sont effectuées deux fois pour chaque solution étudiée.

Résultats :

Pour les mesures dans D_2O et CD_3OD , le photosensibilisateur est la tétraphénylporphine sulfonate (TPPS $^{4-}$) tandis que dans $n-C_6H_{12}$ et C_6D_6 , on utilise la tétraphénylporphine (TPP). Les substrats très réactifs vis-à-vis de 1O_2 sont ajoutés par fraction à partir d'une solution mère tandis que les substrats peu réactifs et suffisamment solubles sont additionnés purs par pesée.

BPAA (3) dans D_2O :

$10^4 \times [BPAA] (M)$	$10^4 \times k_{obs} (s^{-1})$
0	1,56
0,43	1,70
4,3	2,62
8,6	3,20
12,9	4,18

CHDDE (16) dans D_2O :

$10^4 \times [CHDDE] (M)$	$10^4 \times k_{obs} (s^{-1})$
0	1,68
0,49	1,75
4,9	3,20
6,4	3,35
12,8	4,95

acide tiglique (5) dans CD_3OD :

[acide tiglique] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	0,486
0,040	0,51
0,091	0,548
0,183	0,655
0,269	0,721

tiglate de sodium dans CD_3OD :

[tiglate] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	0,545
0,018	0,710
0,020	0,785
0,046	0,970
0,072	1,17

tiglate de sodium
dans $D_2O + NaOH$:

[tiglate] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	1,62
0,071	3,20
0,14	4,98
0,19	6,45

phénol (11) dans D_2O
+ CH_3COOH/CH_3COONa :

$10^2 \times$ [phénol] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	1,65
0,155	1,92
0,69	2,32
4,37	5,25
6,26	6,57

phénol (11) dans CD_3OD :

$10^2 \times$ [phénol] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	0,431
5,14	0,624
9,2	0,746
16,44	1,04
27,2	1,48

phénol (11) dans C_6D_6 :

$10^2 \times$ [phénol] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	0,273
0,414	0,277
2,08	0,297
5,46	0,319
13,42	0,404

phénate
dans $D_2O + NaOH$:

$10^2 \times$ [phénate] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	1,60
0,0193	7,95

phénate
dans CD_3OD :

$10^2 \times$ [phénate] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	0,414
0,168	5,26
0,234	7,75
0,298	9,46

phénate
dans $CD_3OD + NaOH$:

$10^2 \times$ [phénate] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s^{-1})
0	0,665
0,0306	3,55
0,0583	5,61
0,086	7,02

mésitol (9) dans D₂O :

$10^4 \times$ [mésitol] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s ⁻¹)
0	1,60
4,1	3,78
8,2	5,53

mésitol (9) dans CD₃OD :

$10^3 \times$ [mésitol] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s ⁻¹)
0	0,513
0,41	0,635
2,05	1,23
4,1	1,96

mésitol (9) dans n-C₆H₁₂ :

$10^4 \times$ [mésitol] (M)	$10^4 \times k_{obs}$ (s ⁻¹)
0	3,33
0,016	3,36
0,0875	4,38

*paracrésol dans D₂O +
CH₃COOH/CH₃COONa :*

$10^3 \times$ [paracrésol] (M)	$10^4 \times$ k_{obs} (s ⁻¹)
0	1,62
0,242	2,02
0,723	2,85
1,2	3,55
1,67	4,4

paracrésol dans CD₃OD :

$10^3 \times$ [paracrésol] (M)	$10^4 \times$ k_{obs} (s ⁻¹)
0	4,25
0,571	4,4,63
1,323	5,02
2,43	5,92
5,087	7,90

paracrésol dans C₆D₆ :

$10^3 \times$ [paracrésol] (M)	$10^4 \times$ k_{obs} (s ⁻¹)
0	0,289
0,842	0,295
3,56	0,323
6,146	0,354
8,611	0,374

Tableaux 52. Influence de divers substrats et solvants sur la durée de vie de l'oxygène singulet.

II- Mesure des constantes de réactivité chimiques k_r par photolyse continue du mésitol (9) et de sa base conjuguée, du tiglato de sodium (5) et du CHDDE (16).

Dans une petite cellule de spectrophotométrie de 2,2 mm d'épaisseur placée dans un bain thermorégulé à 25 °C, on introduit une solution dans D₂O (1 ml) saturée en air contenant du rubrène-2,3,8,9-tétracarboxylate de potassium (RTC) (1) $\approx 5 \times 10^{-4}$ M (cf tableaux 53). La cellule est remplie jusqu'à ras bord et fermée hermétiquement en évitant toute bulle d'air. La solution est ensuite irradiée par le faisceau d'une lampe au sodium de 150 W (Philips SON/T) filtré à 495 nm jusqu'à ce que tout l'oxygène dissous soit consommé c'est-à-dire jusqu'à ce que l'on n'observe plus d'évolution de l'absorbance à 540 nm du RTC. L'expérience est renouvelée en ajoutant des concentrations variables de substrat étudié et en mesurant la nouvelle disparition de RTC à 540 nm. Les résultats sont exploités suivant les équations (139) et (140) développées dans le chapitre 2 (page 152).

Résultats :**mésitol (9) :**

$10^4 \times$ [RTC] ₀ (M)	$10^4 \times$ [mésitol] ₀ (M)	$A_{(540nm)}$ $t = 0$	$A_{(540nm)}$ $t = 30 \text{ min}$	$10^4 \times$ Δ [RTC] (M)	$10^4 \times$ Δ [mésitol] (M)	$k',/k_r$
4,85		0,808	0,304	3,02		
4,83	10,3	0,805	0,393	2,47	0,55	13,0
2,52	24,7	0,420	0,176	1,46	1,44	14,4
4,75	16,4	0,792	0,451	2,04	0,86	10,5

mésitol (9) milieu basique :

$10^4 \times$ [RTC] ₀ (M)	$10^4 \times$ [mésitylate] ₀ (M)	$A_{(540nm)}$ $t = 0$	$A_{(540nm)}$ $t = 30 \text{ min}$	$10^4 \times$ Δ [RTC] (M)	$10^4 \times$ Δ [mésitylate] (M)	$k',/k_r$
4,13	16,44	0,689	0,602	0,52	2,38	0,82

tiglate de sodium (5) :

$10^4 \times$ [RTC] ₀ (M)	[tiglate] ₀ (M)	$A_{(540nm)}$ $t = 0$	$A_{(540nm)}$ $t = 30 \text{ min}$	$10^4 \times$ Δ [RTC] (M)	$10^4 \times$ Δ [tiglate] (M)	$k',/k_r$
5,14		0,855	0,373	2,9		
4,98	0,25	0,830	0,586	1,46	1,44	$6,015 \times 10^2$

CHDDE (16):

$10^4 \times$ [RTC] ₀ (M)	$10^3 \times$ [CHDDE] ₀ (M)	$A_{(540nm)}$ $t = 0$	$A_{(540nm)}$ $t = 30 \text{ min}$	$10^4 \times$ Δ [RTC] (M)	$10^4 \times$ Δ [CHDDE] (M)	$k',/k_r$
4,86		0,810	0,334	2,85		
4,82	2,46	0,803	0,570	1,4	1,45	5,82
2,51	2,46	0,419	0,264	0,93	1,92	5,75

Tableaux 53. Concentrations utilisées et résultats obtenus pour la détermination des constantes de réactivité chimique k_r par comparaison avec RTC (1).

NB : $[O_2]_{\text{dissous}} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$.⁽³³⁾

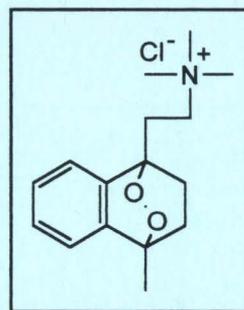
III- Détermination de la constante de réactivité chimique k_r du BPAA (3).

Dans un tube SVL, on introduit 8,3 mg de MNEAO₂ ($5,6 \times 10^{-2} \text{ M}$; $2,8 \times 10^{-2} \text{ mmol}$) et 500 μl d'une solution dans H₂O de BPAA (3) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($9,7 \times 10^{-4} \text{ mmol}$). La solution obtenue est laissée 3 heures à 40 °C. On ajoute alors 4,5 ml d'eau et l'absorbance à 370 nm est mesurée. On compare la valeur obtenue à celle d'une solution de BPAA à la même concentration et ayant subi le même traitement en l'absence de MNEAO₂. D'autre part, en supposant qu'une éventuelle dégradation du BPAA par l'oxygène fondamental puisse avoir lieu, on vérifie que des solutions de BPAA laissées 3 heures à 20 °C et à 40 °C présente la même absorbance.

Résultats :

$$A_{370 \text{ nm}} (\text{sans MNEAO}_2) = 0,77$$

$$A_{370 \text{ nm}} (\text{avec MNEAO}_2) = 0,15$$



MNEAO₂

Comme MNEAO₂ régénère ¹O₂ avec un rendement de 50 %, on a :

$$[{}^1O_2]_{\text{formé}} = [\text{MNEAO}_2] / 2 = 2,8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{or } [{}^1O_2]_{\text{formé}} = \beta \ln [\text{BPAA}]_o / [\text{BPAA}]_f \text{ où } \beta = k_d / k_r$$

$$\text{d'où } \beta = 1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Sachant que dans H₂O, k_d est égal à $2,27 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, on en déduit $k_r = 1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

IV- Mesure de la constante de réactivité chimique k_r du mésitol (9) dans l'eau par génération d'une quantité connue d'oxygène singulet.

Dans un tube SVL placé dans un bain thermorégulé à 20 °C, on introduit 800 μl de rose Bengale $1,25 \times 10^{-5} \text{ M}$ dans D₂O (soit 10^{-5} M), 40 μl d'une solution à 0,1 M de mésitol (9) dans CH₃OH (soit $4 \times 10^{-3} \text{ M}$; 4 mmol) et 160 μl de D₂O. La solution obtenue, dont le pD est égal à 6,2, est saturée en oxygène pendant 5 minutes puis irradiée pendant 5 minutes par le faisceau d'une lampe au sodium de 150 W en maintenant le barbotage d'oxygène. Le milieu réactionnel est analysé par CLHP après irradiation (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 75/ eau 25/ H₃PO₄ 0,2).

La quantité totale de $^1\text{O}_2$ formée est dosée par le 1,3-cyclohexadiène-1,4-diéthanoate de sodium ou CHDDE (**16**). Pour cela, l'expérience précédente est reproduite sur une solution contenant 800 μl de rose Bengale $1,25 \times 10^{-5}$ M dans D_2O (soit 10^{-5} M) et 200 μl d'une solution de CHDDE (**16**) $2,46 \times 10^{-2}$ M dans D_2O (soit $4,92 \times 10^{-3}$ M ; 4,92 mmol). La solution est saturée en oxygène pendant 5 minutes puis irradiée pendant 5 minutes par le faisceau d'une lampe au sodium de 150 W en maintenant le barbotage d'oxygène. Le milieu réactionnel est analysé par CLHP après irradiation (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 270 nm, éluant : MeOH 65/ eau 35/ H_3PO_4 0,2).

Données :

$$[^1\text{O}_2]_{5 \text{ min}} = \frac{k_r}{k_r + k_q} \Delta[\text{CHDDE}] + \beta \ln \frac{[\text{CHDDE}]_0}{[\text{CHDDE}]_{5 \text{ min}}} \text{ où } \beta = \frac{k_d}{k_r + k_q}$$

	k_r ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_r + k_q$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	β dans D_2O (M)
mésitol (9)	?	$4,9 \times 10^7$	$3,7 \times 10^{-4}$
CHDDE (16)	$2,6 \times 10^7$	$2,6 \times 10^7$	7×10^{-4}

Tableau 54. Constantes de réactivité du mésitol (**9**) et du CHDDE (**16**).

La constante de réactivité chimique k_r du mésitol est calculé selon l'équation (148) développée page 171.

Résultats :

$[\text{CHDDE}]_0$	$[\text{CHDDE}]_{5 \text{ min}}$	$[^1\text{O}_2]_{5 \text{ min}}$	$[\text{mésitol}]_0$	$[\text{mésitol}]_{5 \text{ min}}$	k_r ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$4,92 \times 10^{-3}$ M	$1,62 \times 10^{-3}$ M	$4,07 \times 10^{-3}$ M	4×10^{-3} M	$3,05 \times 10^{-3}$ M	$1,3 \times 10^7$

Tableau 55. Résultats obtenus lors de la détermination de la constante de réactivité chimique k_r du mésitol (**9**) par génération d'une quantité de $^1\text{O}_2$ mesurée par le CHDDE (**16**).

V- Mesure du rapport $k_r/k_r + k_q$ de la forme basique du mésitol.

Dans un tube SVL placé dans un bain thermorégulé à 20 °C, on introduit 800 μl de rose Bengale $1,25 \times 10^{-5}$ M dans D_2O (soit 10^{-5} M), 40 μl d'une solution à 0,1 M de mésitol (**9**)

dans CH₃OH (soit 4×10^{-3} M ; 4 mmol), 100 μ l de Na₂CO₃ 0,2 M dans D₂O (soit 2×10^{-2} M) et 60 μ l de D₂O. La solution obtenue, dont le pD est égal à 11, est saturée en oxygène pendant 5 minutes puis irradiée pendant 5 minutes par le faisceau d'une lampe au sodium de 150 W en maintenant le barbotage d'oxygène. Le milieu réactionnel est analysé par CLHP après irradiation (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 75/ eau 25/ H₃PO₄ 0,2). L'expérience est reproduite sur une solution contenant 800 μ l de rose Bengale $1,25 \times 10^{-5}$ M dans D₂O (soit 10^{-5} M), 40 μ l d'une solution à 0,1 M de mésitol (**9**) dans CH₃OH (soit 4×10^{-3} M ; 4 mmol), 10 μ l de NaOH 2 M dans D₂O (soit 2×10^{-2} M) et 150 μ l de D₂O. Le pD de la solution obtenue est alors égal à 12,3.

Résultats :

$$\frac{k_r}{k_r + k_q} = \frac{[\text{mésitol}]_0 - [\text{mésitol}]_{5 \text{ min}}}{[{}^1\text{O}_2]_{5 \text{ min}}} \quad \text{où } [{}^1\text{O}_2]_{5 \text{ min}} = 4,07 \times 10^{-3} \text{ M (cf paragraphe IV)}$$

Dans ce cas, le terme logarithmique $\beta \ln [\text{mésitol}]_0 / [\text{mésitol}]_{5 \text{ min}}$ peut être négligé.

pD	[¹ O ₂] _{5 min}	[mésitol] ₀	[mésitol] _{5 min}	k _r /k _r + k _q
11,0	$4,07 \times 10^{-3}$ M	4×10^{-3} M	$1,8 \times 10^{-3}$ M	0,54
12,3	$4,07 \times 10^{-3}$ M	$4,4 \times 10^{-3}$ M	$2,2 \times 10^{-3}$ M	0,54

Tableau 56. Résultats obtenus lors de la détermination du rapport $k_r/k_r + k_q$ de la forme basique du mésitol par génération d'une quantité de ¹O₂ mesurée par le CHDDE (**16**).

VI- Compétition entre les réactions d'époxydation et de peroxydation de l'acide tiglique (**5**) par les systèmes H₂O₂/MoO₄²⁻ et H₂O₂/WO₄²⁻.

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit successivement 0,2 M d'acide tiglique (86 mg; 0,86 mmol), 0,2 M de NaOH (34,5 mg; 0,86 mmol), 4 ml de D₂O, 0,1 M de Na₂MoO₄·2H₂O (105 mg; 0,43 mmol), $1,6 \times 10^{-3}$ M d'EDTA (2,5 mg; $6,7 \times 10^{-3}$ mmol) et le tampon adéquat selon le pH étudié (cf tableau 57). A cette solution, on ajoute 1,0 M de H₂O₂ 50 % (245 μ l; 4,3 mol). Le milieu réactionnel est analysé par spectroscopie RMN ¹H en fin de réaction (t \approx 24 h lorsque la réaction de peroxydation est prépondérante (pD > 7), t \approx 5 h lorsque la réaction d'époxydation est prépondérante (pD < 7)).

pD	NaOH		NaH ₂ PO ₄		Na ₂ HPO ₄		HCl		Na ₂ CO ₃	
	masse (mg)	conc. (M)	masse (mg)	conc. (M)	masse (mg)	conc. (M)	volume (μl)	conc. (M)	masse (mg)	conc. (M)
6,0	5,9	0,035	56	0,095						
6,5	13,4	0,08	71	0,12						
7,0					75	0,1	50	0,14		
7,55	17	0,1	59,2	0,1			40	0,1		
8,0	19,6	0,115	55,6	0,095						
9,07	3,4	0,02					85	0,24	122,6	0,27
10,0	3,4	0,02					6	0,017	51,4	0,114
10,90	15,1	0,09			39,4	0,05				

Tableau 57. Composition des tampons utilisés pour l'étude de l'oxydation de l'acide tiglique par le système H₂O₂/MoO₄²⁻ en fonction du pD.

Le pD 5,0 est obtenu par addition de 12 μl de CH₃COOH (soit 0,05 M).

Le même protocole est utilisé pour le système H₂O₂/WO₄²⁻. On ajoute dans ce cas 143 mg de Na₂WO₄·2H₂O (0,1 M ; 0,43 mmol).

Résultats :

pD	H ₂ O ₂ /MoO ₄ ²⁻			H ₂ O ₂ /WO ₄ ²⁻		
	% épox.	% hydrop.	% ac. tigl.	% épox.	% hydrop.	% ac. tigl.
5,0	100	0		100	0	
6,0	95,4	4,6		100	0	
6,5	89	11		95	5	
7,0	59,4	40,6		77,6	22,4	
7,55	36	64		47,7	52,3	
8,0	16,85	75,65	7,5	14,2	70,7	15,1
9,07	0	75,35	24,65	3,9	74,2	21,9
10,0		71,55	28,45	3	72,7	24,3
10,9		39,1	60,9	2	48	50

Tableau 58. Bilans stoechiométriques des oxydations de l'acide tiglique (0,2 M) dans D₂O par MoO₄²⁻ 0,1 M ou WO₄²⁻ 0,1 M, H₂O₂ 1 M à T = 25 °C en fonction du pD.

Spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C / D_2O des produits (300 MHz) :
- acide 2-époxy-2-méthyl butanoïque (6) :
 ^1H : δ (ppm) : 1,33 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$) ; 1,46 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-}$) ; 3,20 (q, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$).

 ^{13}C : δ (ppm) : 15,38 ($\text{CH}_3\text{-CH-}$) ; 16,59 ($\text{CH}_3\text{-C-}$) ; 61,90 (-CH-O-) ; 64,43 (-C-O-)
181,90 (-C-COOH-).

- acide 2,3-dihydroxy-2-méthyl butanoïque (8) :
 ^1H : δ (ppm) : 1,21 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$) ; 1,49 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-}$) ; 3,87 (q, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$).

- acide 3-hydroperoxy-2-méthylène butanoïque (7) :
 ^1H : δ (ppm) : 1,31 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$) ; 4,92 (q, 1H, $\text{CH}_3\text{-CH-}$) ; 5,58 (s, 1H, -C=CH_2)
5,89 (s, 1H, -C=CH_2).

 ^{13}C : δ (ppm) : 20,7 ($\text{CH}_3\text{-CH-}$) ; 83,7 ($\text{CH}_3\text{-CH-}$) ; 123,2 (-C=CH_2) ; 149,0 (=C-COOH)
165,7 (=C-COOH).

On réalise également une expérience à pH 8 dans H_2O . Pour cela, dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit successivement 0,2 M d'acide tiglique (86 mg; 0,86 mmol), 0,34 M de NaOH (57,6 mg ; 1,44 mmol), 60,7 mg de NaH_2PO_4 (0,1 M ; 0,4 mmol), 0,1 M de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (105 mg; 0,43 mmol), $1,6 \times 10^{-3}$ M d'EDTA (2,5 mg; $6,7 \times 10^{-3}$ mmol) et 4 ml de D_2O . A cette solution, on ajoute 1,0 M de H_2O_2 50 % (245 μl ; 4,3 mol). Le milieu réactionnel est analysé par spectroscopie RMN ^1H en fin de réaction ($t \approx 24$ h).

Résultats :

% acide tiglique restant (5)	% époxyde (6)	% hydroperoxyde (8)
26	45	29

Tableau 59. Bilan stoechiométrique de l'oxydations de l'acide tiglique (0,2 M) à pH 8 dans H_2O par MoO_4^{2-} 0,1 M et H_2O_2 1 M à $T = 25$ °C.

VII- Epoxydation de l'acide tiglique par le tétraperoxydimolybdate de potassium $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on dissout 40 mg d'acide tiglique (0,4 mmol ; 0,2 M) dans 2 ml d'une solution aqueuse (H_2O) contenant 16 mg de NaOH (0,4 mmol ; 0,2 M) et 51,8 mg de $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol ; 0,05 M) préparé

selon la méthode décrite dans la partie expérimentale du chapitre 1. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP sur des prélèvements de 100 μl que l'on dilue 200 fois (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 0,7 ml/min, P = 170 bars, détection à 210 nm, éluant : MeOH 50/ eau 50/ H_3PO_4 0,2, concentration injectée = 10^{-3} M).

VIII- Optimisation par un plan d'expériences de l'époxydation de l'acide tiglique (**5**) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 15 ou 25 °C, on introduit successivement 250,3 mg d'acide tiglique (**5**) (0,5 M ; 2,5 mmol), x mg de NaOH, y mg de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et z ml de D_2O . A cette solution, on ajoute, au temps $t = 0$, t μl de H_2O_2 50 %. On prélève alors rapidement 500 μl du milieu réactionnel que l'on introduit dans un tube RMN et dont on suit l'évolution par spectroscopie RMN ^1H à raison d'un spectre de 16 scans toutes les 5 minutes. La température de la sonde est également fixée à 15 ou 25 °C.

N° expériences	NaOH		MoO_4^{2-}		H_2O_2		D_2O
	x mg	conc (M)	y mg	conc (M)	t μl	conc (M)	
1	40	0,2	121	0,1	145	0,5	4,855
2	60	0,3	121	0,1	145	0,5	4,855
3	40	0,2	302	0,25	145	0,5	4,855
4	60	0,3	302	0,25	145	0,5	4,855
5	40	0,2	121	0,1	170	0,6	4,830
6	60	0,3	121	0,1	170	0,6	4,830
7	40	0,2	302	0,25	170	0,6	4,830
8	60	0,3	302	0,25	170	0,6	4,830

Tableau 60. Compositions des solutions réalisées pour l'étude de l'époxydation de l'acide tiglique (**5**) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ selon un plan d'expériences.

Les expériences 2, 3, 6 et 7 sont effectuées à 15 °C tandis que les expériences 1, 4, 5 et 8 à 25 °C. Pour les expériences 2, 3, 5 et 8, le peroxyde d'hydrogène est additionné en deux fractions : soit $2 \times 0,25$ M lorsque $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5$ M, soit $2 \times 0,3$ M lorsque $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,6$ M. La première fraction est ajoutée à $t = 0$ tandis que la deuxième fraction est introduite au bout de 40 minutes.

Résultats :

Les % de chaque espèce (acide tiglique, époxyde et impuretés totales c'est-à-dire hydroperoxyde + produits d'hydrolyse de l'époxyde) sont déterminés à partir des intégrations des différents pics correspondants.

Expérience n° 1 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
14,3	14,6	36,9	48,5
20,7	13,8	34,5	51,7
27,1	13,9	29,9	56,2
33,5	13,2	32,4	54,4
43,1	13,0	30,9	56,1
52,7	12,4	29,5	58,1
59,1	13,0	27,8	59,2
65,5	12,1	28,6	59,3
75,1	12,4	27,1	60,5
91,1	11,9	26,3	61,8

Expérience n° 2 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
8,2	63,8	32	4,2
21,0	61,1	35,8	3,1
33,8	53,4	40,1	6,5
44,7	23,3	62,5	14,2
57,5	13,7	60,2	26,1
73,5	9,8	58,0	32,2
14,6	58,3	37,1	4,6
37,0	54,2	40,9	4,9
51,1	17,1	62,0	20,9
63,9	11,9	59,5	28,6

Expérience n° 3 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
6,5	80,2	17	2,8
12,9	71,4	24,1	4,5
19,3	66,4	29,4	4,2
25,7	63,3	31,3	5,4
35,3	60,7	34,3	5,0
56,1	25,6	64,8	9,6
43,3	39,1	52,3	8,6
46,5	34,5	56,8	8,7
49,7	30,8	61,1	8,1
52,9	27,9	62,80	9,3
59,3	23,9	66,1	10,0

Expérience n° 4 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
10,0	95,2	1,5	3,3
16,4	94,6	1,9	3,5
22,8	92,6	3,7	3,7
29,2	87,9	7,7	4,4
38,8	66,7	29,4	3,9
48,4	42,7	52,5	4,8
54,8	34,6	59,3	6,1
70,8	25,7	66,3	8,0
86,9	21,7	70,5	7,8
32,3	83,8	11,8	4,4
42,0	56,4	39,2	4,4

Expérience n° 5 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
15,8	34,5	45,9	19,6
22,3	33,1	43,9	23,0
28,6	33,2	40,4	26,4
35,0	32,9	37,6	29,5
44,6	32,7	35,4	31,9

Expérience n° 6 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
8,93	31,5	58,6	9,9
12,7	16,9	64,6	18,5
52,4	7,2	53,7	39,1
55,0	7,3	53,4	39,3
67,7	7,0	51,4	41,6
83,7	6,9	50,5	42,6
7,0	41,8	50,6	7,6
10,8	23,0	63,2	13,8
14,6	13,1	64,2	22,7
18,3	10,4	61,4	28,2
24,0	8,7	58,9	32,4
33,5	6,9	56,9	36,2
42,9	7,5	54,0	38,5

Expérience n° 7 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
10,0	33,5	57,0	9,5
16,4	18,7	66,4	14,9
22,8	11,0	70,4	18,6
29,2	7,7	72,3	20,0
38,8	4,0	72,5	23,5
54,8	2,8	70,1	27,1
70,8	1,7	68,6	29,7
86,8	1,5	65,6	32,9

Expérience n° 8 :

<i>temps (min)</i>	<i>% ac. tiglique</i>	<i>% époxyde</i>	<i>% impuretés</i>
0	100	0	0
7,2	73,1	23,1	3,8
13,4	61,5	32,4	6,1
20,0	55,2	37,4	7,4
26,4	51,6	40,5	7,9
36,0	48,4	43,0	8,6
45,3	36,6	53,2	10,2
51,7	25,4	60,5	14,1
58,1	19,1	65,4	15,5
64,5	14,7	67,2	18,1
73,3	10,6	69,8	19,6

Tableau 61. Pourcentages en acide tiglique, époxyde et impuretés déterminés par spectroscopie RMN¹H au cours du temps.

IX- Epoxydation optimisée de l'acide tiglique (5) par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} .

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 15 °C, on introduit successivement 250,3 mg d'acide tiglique (5) (0,5 M; 2,5 mmol), 60 mg de NaOH (0,3 M ; 1,5 mmol), 82,8 mg de NaH_2PO_4 (0,12 M ; 0,6 mmol), 53,4 mg de Na_2HPO_4 (0,06 M ; 0,3 mmol), 302 mg de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (0,25 M ; 1,25 mmol) et 4,855 ml de D_2O . A cette solution, on ajoute sous agitation, au temps $t = 0$, 145 μ l de H_2O_2 50 % (0,5 M ; 2,5 mmol). Le pD initial est égal à 7,0. Le milieu réactionnel est analysé au cours du temps par spectroscopie RMN 1H . A $t = 6$ h 15 min, on obtient un rendement en époxyde de 91 %. Il reste 3 % d'acide tiglique et seulement 6 % de diol s'est formé.

X- Mise en évidence de l'effet du pH sur la photooxydation du mésitol (9).

Dans un bécher de 100 ml, on prépare une solution contenant 48 ml de H_2O , 2 ml de mésitol 4×10^{-3} M (27,5 mg), 10^{-5} M de rose Bengale et 10^{-2} M de monohydrogénophosphate de sodium $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (180 mg). Le pH du milieu est fixé entre 8,9 et 12 par ajouts successifs de x ml de NaOH 1 M (cf tableau 62). Le pH 7,0 est obtenu par ajout de quelques gouttes de H_3PO_4 concentré (≈ 50 μ l) à la solution finale. Dans un tube SVL placé dans un bain thermorégulé à 20 °C, on introduit 3 ml de la solution précédente au pH que l'on souhaite étudié. Cette solution est saturée en oxygène pendant 5 minutes puis irradiée pendant 5 minutes par le faisceau d'une lampe au sodium de 150 W (Philips SON/T) en maintenant le barbotage d'oxygène.

<i>pH</i>	8,9	10,5	11,0	11,4	12,0
V NaOH total ajouté (ml)	0	0,1	0,2	0,4	1,2
[NaOH] (M)	0	2×10^{-3}	4×10^{-3}	8×10^{-3}	$2,3 \times 10^{-2}$

Tableau 62. Quantités de soude ajoutées en fonction du pH étudié.

Le milieu réactionnel est analysé par CLHP après irradiation (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, P = 130 bars, longueur d'onde de détection : 220 nm, éluant : MeOH 75/ eau 25/ H_3PO_4 0,2).

Résultats :

<i>pH</i>	7,0	8,9	10,5	11,0	11,4	12,0
[perquinol] (M)	$3,2 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$

Tableau 63. Concentrations en perquinol formé lors de la photooxydation du mésitol (9) en fonction du pH.

XI- Synthèse de la 4-hydroperoxy-2,4,6-triméthyl-1-cyclohexadiènone ou perquinol (10) selon la méthode décrite par Hayashi *et al.*⁽⁶³⁾

A une solution de mésitol (9) (2,72 g ; 20 mmol) dans du méthanol (180 ml), on ajoute, à 0 °C, une solution rouge foncé de tétraperoxomolybdate de sodium $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ préparée à 0 °C également à partir du molybdate de sodium (4,84 g ; 20 mmol) dans 80 ml d'eau et 40 ml de peroxyde d'hydrogène 30 % (0,4 mole). Le mélange réactionnel ainsi obtenu (pH = 9,4) est agité et maintenu à 25 °C jusqu'à ce que la couleur rouge foncé disparaisse (≈ 100 min). Le pH est alors de 10,75. Le milieu réactionnel, de couleur jaune, est ajouté à 400 ml d'eau et extrait avec de l'éther (3 x 100 ml). L'éther et le méthanol sont séchés sur MgSO_4 et évaporés à l'évaporateur rotatif. On obtient une huile de couleur jaunâtre contenant encore de l'eau. Ce mélange est alors ajouté à 100 ml d'eau et 200 ml d'éther dans une ampoule à décanter. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée à l'évaporateur rotatif. On obtient une masse cristallisée de 1,41 g (Rdt : 51,8 %).

Caractéristiques physiques :

cristaux jaunes très pâles solubles dans le méthanol.

longueur d'onde caractéristique : 237 nm, $\epsilon = 10020 \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

RMN ^1H / CDCl_3 : δ (ppm) : 1,37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-OOH}$) ; 1,89 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C=}$) ; 6,85 (s, 2H, -C=CH-).

RMN ^{13}C / CDCl_3 : δ (ppm) : 16 ($\text{CH}_3\text{-C=}$) ; 23,5 ($\text{CH}_3\text{-C-OOH}$) ; 79 ($\text{CH}_3\text{-C-OOH}$) ; 136,5 ($\text{CH}_3\text{-C=}$) ; 145 (-C=CH-) ; 187 (-C=O).

XII- Peroxydation chimique du mésitol (9) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ en milieu aqueux.

1- Milieu aqueux dilué.

Dans un tricol de 150 ml, on prépare une solution contenant 96 ml de H₂O, 4 ml de mésoitol 0,1 M dans CH₃OH (soit 4×10^{-3} M), 15 mg d'EDTA (4×10^{-4} M), 0,4 ml de H₂O₂ 30 % (4×10^{-2} M) et 3,6 g de Na₂HPO₄·12H₂O (0,1 M). Le pH de cette solution est fixé à différentes valeurs (9, 10, 11 et 12) par additions successives de NaOH 1 M. A chaque pH étudié, on prélève 20 ml de la solution que l'on place dans un bain thermorégulé à 25 °C et auxquels on ajoute 80 µl de MoO₄²⁻ 1 M (soit 4×10^{-3} M). Le pH est vérifié et éventuellement corrigé avec la solution de soude 1 M. L'évolution des milieux réactionnels est suivie par CLHP (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 75/ eau 25/ H₃PO₄ 0,2).

Résultats :

	pH = 9	pH = 10	pH = 11	pH = 12
temps (min)	[perquinol] (M)	[perquinol] (M)	[perquinol] (M)	[perquinol] (M)
0	0	0	0	0
5	$9,6 \times 10^{-4}$			
25		$3,84 \times 10^{-3}$		
28			$3,12 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$
50				$1,28 \times 10^{-3}$
59	$2,88 \times 10^{-3}$			
80			$2,6 \times 10^{-3}$	
90		$3,68 \times 10^{-3}$		
180	$3,52 \times 10^{-3}$	$3,48 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-3}$	
200				$1,52 \times 10^{-3}$

Tableau 64. Concentrations en perquinol formé lors de la peroxydation chimique du mésoitol (9) en milieu aqueux dilué en fonction du pH.

2- Milieu aqueux concentré.

Dans un ballon de 100 ml placé dans un bain thermorégulé à 25 °C, on introduit 50 ml de H₂O, 18,5 mg d'EDTA (10^{-3} M), 1,6 g de mésitylate (0,2 M), 0,6 g de Na₂MoO₄·2H₂O (5×10^{-2} M). On obtient une suspension blanche à laquelle on ajoute 250 µl de H₃PO₄ concentré afin de fixer le pH à 11. Le peroxyde d'hydrogène 30 % est introduit par fractions (4×500 µl soit $4 \times 0,1$ M) de telle façon que la concentration stationnaire en H₂O₂ ne dépasse

pas 0,1 à 0,2 M. Cette condition est constatée visuellement car la présence d'un excès de H_2O_2 entraîne une teinte rouge foncé de la solution. Après décoloration du complexe peroxomolybdique au bout de 40 minutes, on ajoute 20 ml d'eau et 30 ml de méthanol permettant la dissolution totale du précipité. Le milieu réactionnel est alors analysé par CLHP (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 75/ eau 25/ H_3PO_4 0,2, concentration injectée : 4×10^{-3} M).

XIII- Peroxydation chimique du mésitol (9) par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} dans un mélange eau 75/méthanol 25.

Dans un ballon de 100 ml placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit 22,5 ml de H_2O , 7,5 ml de CH_3OH , 29,5 mg de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (4×10^{-3} M), 300 μ l d'une solution contenant x μ l de mésitol 2 M et y μ l de mésitylate 2 M dans CH_3OH (cf tableau 65). Au temps t = 0, on ajoute 120 μ l de H_2O_2 30 % (4×10^{-2} M). L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP sur des prélèvements de 200 μ l ajoutés à 800 μ l de H_2O (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 75/ eau 25/ H_3PO_4 0,2, concentration injectée : 4×10^{-3} M).

$\frac{[mésitol]}{[mésitylate]}$	$\frac{10}{0}$	$\frac{9}{1}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0}{10}$
x μ l de mésitol 2 M	300	30	150	0
y μ l de mésitylate 2 M	0	270	150	300
pH	9,8	10,2	11,1	11,5

Tableau 65. Composition des mélanges mésitol 2 M / mésitylate 2 M ajoutés en fonction du pH.

XIV- Peroxydations partielles du mésitol (9) par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} en milieu biphasique eau / cyclohexane.

Une solution ou une suspension de mésitol (9) (3,4 g ; 25 mmol) dans du cyclohexane (50 ou 10 ml) est introduite dans un erlenmeyer de 100 ml placé dans un bain thermostaté à 25 °C. 50 ml d'une solution aqueuse contenant 0,05 M de molybdate de sodium (0,6 g ; 2,5 mmol) et 0,1 M carbonate de sodium (530 mg ; 5 mmol) est ensuite ajoutée. Le mélange biphasique obtenu est maintenu sous agitation vigoureuse (1250 tours/min). Le pH est ajusté à

11 par addition d'acide orthophosphorique concentré. Puis, 1 M de peroxyde d'hydrogène 30 % (50 mmol) est additionné à raison de 1 ml toutes les 10 minutes (5 fractions). A la fin de la réaction, on rajoute du cyclohexane au système pour amener son volume à 50 ml s'il y a lieu. Le milieu est décanté et chacune des phases est analysée par CLHP après dilution dans 10 ml de méthanol d'un prélèvement de 80 μ l.

XV- Peroxydation totale du mésitol (9) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ en milieu biphasique eau / cyclohexane.

Une suspension de mésitol (9) (3,4 g ; 25 mmol) dans 10 ml de cyclohexane est introduite dans un tricol de 100 ml placé dans un bain thermostaté à 25 °C et maintenu sous agitation. Une solution aqueuse de molybdate de sodium (1 g ; 4,1 mmol ; 0,083 M) et de carbonate de sodium (0,55 g ; 5,2 mmol ; 0,1 M) dans 50 ml d'eau est ensuite ajoutée. Le mélange biphasique est maintenu sous agitation vigoureuse (1250 tours/min) et est additionné toutes les 6 minutes de 1 ml de peroxyde d'hydrogène 30 % (10 ml au total, concentration stationnaire de 0,1 à 0,2 M). Tout au long de la réaction, le pH est maintenu entre 10,65 et 10,75 par addition de NaOH 5 M (2,8 ml au total soit 14 mmol). Après addition de la dernière fraction, on laisse le milieu réactionnel évoluer pendant 15 minutes pour assurer une décomposition presque totale de H_2O_2 .

Après 75 min, le milieu réactionnel est additionné de 20 ml d'éther et est versé dans une ampoule à décanter. Après agitation et décantation, les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite une nouvelle fois avec 25 ml d'éther. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO_4 , filtrées. Les phases aqueuses et organiques sont analysées par CLHP après dilution convenable : 80 μ l dans 10 ml de CH_3OH pour la phase organique et 320 μ l dans 10 ml de CH_3OH pour la phase aqueuse. Après évaporation sous vide de la phase organique, on obtient un résidu huileux brun clair (3,14 g ; 18,7 mmol) qui cristallise lentement au congélateur et qui, après analyse RMN, se révèle être le perquinol (10) attendu. Le rendement en produit isolé est de 75 %.

XVI- Mise en évidence des effets du pH et du solvant sur la photooxydation du phénol (11).

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 0 °C, on introduit 1 ml d'une solution contenant 4×10^{-3} M de phénol (11) (soit 40 μ l d'une solution à 0,1 M dans CH_3OH),

10^{-5} M de rose Bengale (soit 10 μ l d'une solution à 10^{-3} M dans CH_3OH) et 950 μ l de H_2O ou de CH_3OH ou de H_2O contenant 3×10^{-2} M de NaOH (soit 300 μ l d'une solution de NaOH 0,1 M dans H_2O). L'évolution des différents milieux est suivie par CLHP (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 70/ eau 30/ H_3PO_4 0,2, concentration injectée : 4×10^{-3} M).

XVII- Mise en évidence de l'effet du pH sur la photooxydation du *mé*ta-crésol (**13**).

Dans un erlenmeyer de 50 ml placé dans un bain thermorégulé à 0 °C, on introduit 20 ml d'une solution aqueuse contenant 5×10^{-3} M de *mé*ta-crésol (**13**) (10,8 mg ; 0,1 mmol), 10^{-5} M de rose bengale et 10^{-2} M d'acide orthophosphorique. Tout en contrôlant le pH de la solution, on ajoute, par fractions de 10 μ l, de la soude 5 M. Lorsqu'une valeur entière du pH est atteinte, on prélève 2 ml de la solution que l'on introduit dans un tube SVL placé dans un bain thermorégulé à 0 °C et on irradie pendant 15 minutes par le faisceau d'une lampe au sodium de 150 W (Philips SON/T) sous barbotage d'oxygène. La disparition du *mé*ta-crésol (**13**) et l'apparition de la quinone (**14**) sont suivies par CLHP (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 50/ eau 50/ H_3PO_4 0,2, concentration injectée : 5×10^{-3} M).

Résultats :

pH	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	11,0	12,0
% <i>m</i> -crésol oxydé	ϵ	3	23	37	50	56	47
% quinone formée	1	3	16	21	21	3	0

Tableau 66. Proportions de *mé*ta-crésol (**13**) oxydé et rendements en quinone (**14**) obtenus lors de la photooxydation du *mé*ta-crésol 5×10^{-3} en fonction du pH.

XVIII- Peroxydation du *mé*ta-crésol (**13**) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ dans différents milieux.

Dans un tricol de 30 ml placé dans un bain thermorégulé à 25 °C, on introduit 30 ml d'une solution contenant 0,1 M de carbonate de sodium (318 mg ; 3 mmol), 0,2 M de molybdate de sodium (1,452 g ; 6 mmol). A cette solution, on ajoute 0,324 g de *mé*ta-crésol

(13) (313 μl ; 0,1 M ; 3 mmol) et en 20 minutes, 1,2 ml (0,4 M ; 12 mmol) de peroxyde d'hydrogène 30 % qu'on laisse agir pendant 30 minutes. Le pH du milieu réactionnel est suivi en continu et maintenu constant à la valeur souhaitée par addition d'acide orthophosphorique concentré ou de soude 5 M. La composition du milieu réactionnel est analysée par CLHP sur des prélèvements de 50 μl dilués dans 1 ml de méthanol (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 1 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 50/ eau 50/ H_3PO_4 0,2, concentration injectée : 5×10^{-3} M).

Pour les essais réalisés en milieux biphasiques, le protocole utilisé est similaire au précédent à l'exception de l'ajout de CH_2Cl_2 , de NaCl et des concentrations variables en molybdate. Les volumes et concentrations introduits sont rassemblés dans le tableau 67.

<i>N° essais</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
V H_2O (ml)	30	30	15	10
V CH_2Cl_2 (ml)	30	30	30	
V toluène (ml)				30
pH	9,5	10,0	9,5	9,5
MoO_4^{2-}	2,18 g ; 0,3 M	3,6 g ; 0,5 M	1,0 M	3,6 g ; 1,5 M
NaCl	8,7 g ; 5 M	8,7 g ; 5 M	2,9 g ; 3,3 M	

Tableau 67. Compositions des mélanges biphasiques réalisés pour la peroxydation du méta-crésol (13) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

NB : L'ajout de NaCl facilite le relargage du méta-crésol.

Résultats :

eau 30 / CH_2Cl_2 30, pH 9,5 :

<i>temps</i> (min)	$\Delta[\text{m-crésol}]$ (M)	[quinone] (M)
0	0	0
6	0,023	0,015
9	0,027	0,021
20	0,041	0,037

eau 30 / CH_2Cl_2 30, pH 10,0 :

<i>temps</i> (min)	$\Delta[\text{m-crésol}]$ (M)	[quinone] (M)
0	0	0
5	0,023	0,013
11	0,048	0,027
17	0,067	0,037

30	0,058	0,046
50	0,075	0,055

24	0,079	0,043
52	0,088	0,044

eau 15 / CH₂Cl₂ 30, pH 9,5 :

<i>temps</i> (min)	Δ [<i>m</i> -crésol] (M)	[quinone] (M)
0	0	0
9	0,014	0,014
16	0,029	0,029
23	0,039	0,039
30	0,062	0,062
60	0,078	0,078

eau 10 / toluène 30, pH 9,5 :

<i>temps</i> (min)	Δ [<i>m</i> -crésol] (M)	[quinone] (M)
0	0	0
6	0,015	0,009
14	0,041	0,021
40	0,092	0,033
50	0,095	0,032

Tableaux 68. Evolution des concentrations en *mé*ta-crésol (**13**) et quinone (**14**) lors de la peroxydation chimique en milieux biphases.

XIX- Peroxydation préparative du *mé*ta-crésol (**13**) par le système H₂O₂/MoO₄²⁻.

Dans un erlenmeyer de 100 ml placé dans un bain thermorégulé à 25 °C, on introduit 10 ml d'une solution aqueuse (H₂O) contenant 4,84 g (20 mmol ; 2 M) de molybdate de sodium et 30 ml d'une solution de *mé*ta-crésol (**13**) 0,1 M dans le dichlorométhane (0,32 g ; 3 mmol). On ajoute ensuite 116 μ l (1,7 mmol) d'acide orthophosphorique de façon à obtenir un pH proche de 9,5 pendant l'oxydation. Le mélange biphase est agité vigoureusement à 1300 trs/min et additionné de 2 ml (20 mmol) de peroxyde d'hydrogène 30 %. Après 5 minutes, on rajoute peu à peu (à raison de 0,1 ml par min) 4 ml (40 mmol) de peroxyde d'hydrogène supplémentaire. Après avoir ajouté la dernière fraction, on laisse évoluer le milieu réactionnel pendant 25 minutes pour assurer une décomposition presque totale du peroxyde d'hydrogène.

Après 70 minutes, le milieu réactionnel est additionné de 20 ml de dichlorométhane et de 40 ml d'eau. Le système biphase est agité, décanté et la phase organique jaune citron est lavée avec 50 ml d'eau et séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration, l'évaporation sous vide du solvant laisse déposer 280 mg de cristaux jaunes qui se révèlent être, par comparaison au spectre RMN d'un échantillon authentique commercialisé par Aldrich, la 2-méthyl-1,4-benzoquinone (**14**) attendue avec un rendement de 62 %.

XX- Peroxydation préparative de l'*ortho*-résol (**12**) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

Le montage, le mode opératoire et le traitement du milieu réactionnel sont similaires à ceux utilisés dans le cas du *méta*-crésol (paragraphe XIX). La seule différence réside dans la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté et le temps de réaction. Dans le cas de l'*ortho*-crésol (**12**), il faut introduire 7 ml (70 mmol) de H_2O_2 30 % pour oxyder tout le crésol de départ et la réaction est poursuivie pendant 100 minutes. Après traitement du milieu réactionnel, on obtient 200 mg de cristaux bruns clairs qui contiennent 80 % de 2-méthyl-1,4-benzoquinone (**14**). Le rendement est alors de 43 %.

XXI- Oxydations par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1- Oxydation du CHDDE (**16**).

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit, sous agitation vigoureuse, 25,5 mg de CHDDE (**16**) (10^{-2} M ; 0,1 mmol), 10 ml de D_2O , 119 mg de CaO 99,99 % (0,2 M ; 2 mmol), 5 μl de HCl concentré ($5,6 \times 10^{-3}$ M). On obtient un mélange hétérogène auquel on ajoute, sous agitation, 625 μl de H_2O_2 50 % (1 M ; 10 mmol). L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP sur des prélèvements de 1 ml (sous agitation) que l'on filtre sur des filtres seringues (ϕ : 17 mm, membrane PTFE, porosité : 0,22 μm , réf Bioblock : A58411) et que l'on dilue 2 fois dans H_2O (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 0,7 ml/min, détection à 200 nm, éluant : MeOH 40/ eau 60/ H_3PO_4 0,2, concentration injectée : 5×10^{-3} M). En fin de réaction (environ 1 h 30), le milieu réactionnel est analysé par spectroscopie RMN ^1H . On obtient 100 % d'endoperoxyde CHDDEO₂ (**20**).

Spectroscopie RMN ^1H / D_2O (300 MHz) :

δ (ppm) : 1,72 (dd, 2H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{C}$) ; 2,06 (dd, 2H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$) ; 2,50 (d, 2H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COONa}$) ; 2,57 (d, 2H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COONa}$) ; 6,68 (s, 2H, $-\underline{\text{H}}\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}-$).

2- Oxydation de l'ADP (**15**).

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit, sous agitation vigoureuse, 39 mg d'ADP (**15**) (10^{-2} M ; 0,1 mmol), 10 ml de D_2O et 119 mg de CaO 99,99 % (0,2 M ; 2 mmol). On obtient un mélange hétérogène de pD 10,4 auquel on ajoute, sous agitation, 625 μl de H_2O_2 50 % (1 M ; 10 mmol). L'évolution du milieu réactionnel est suivie par spectroscopie RMN ^1H sur des prélèvements de 1 ml (sous agitation) que l'on filtre sur des

filtres seringues (ϕ : 17 mm, membrane PTFE, porosité : 0,22 μm , réf Bioblock : A58411). Au bout de 25 minutes, la réaction est terminée et on obtient 100 % d'endoperoxyde ADPO₂ (**18**).

Spectroscopie RMN ¹H / D₂O (300 MHz) :

δ (ppm) : 1,72 (dd, 2H, -CH₂-C) ; 2,06 (dd, 2H, -CH₂-) ; 2,50 (d, 2H, -CH₂-COONa) ; 2,57 (d, 2H, -CH₂-COONa) ; 6,68 (s, 2H, -HC=CH-).

3- Oxydation du mésitol (9).

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit, sous agitation vigoureuse, 14,5 mg de mésitol (**9**) (10^{-2} M ; 0,1 mmol), 10 ml de D₂O et 119 mg de CaO 99,99 % (0,2 M ; 2 mmol). On obtient un mélange hétérogène auquel on ajoute, sous agitation, 625 μl de H₂O₂ 50 % (1 M ; 10 mmol). Le pD est maintenu à 10,5 par ajouts de NaOH 5 M. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP sur des prélèvements de 1 ml (sous agitation) que l'on filtre sur des filtres seringues (ϕ : 17 mm, membrane PTFE, porosité : 0,22 μm , réf Bioblock : A58411) et que l'on dilue 2 fois dans H₂O (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 0,7 ml/min, détection à 220 nm, éluant : MeOH 75/ eau 25/ H₃PO₄ 0,2, concentration injectée : 5×10^{-3} M). On observe ainsi la disparition totale du mésitol en 1 h 45.

4- Oxydation de l'acide tiglique (5).

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit, sous agitation vigoureuse, 1 g d'acide tiglique (**5**) (1 M ; 10 mmol), 4,25 ml de H₂O, 1,136 g de CaO 99,99 % (2 M ; 20 mmol). On obtient un mélange hétérogène de pH 7,75 auquel on ajoute, sous agitation, 5,75 ml de H₂O₂ 50 % (10,06 M ; 0,1 mol). On constate la formation d'une quantité abondante de mousse en début de réaction. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP sur des prélèvements de 1 ml (sous agitation) que l'on filtre sur des filtres seringues (ϕ : 17 mm, membrane PTFE, porosité : 0,22 μm , réf Bioblock : A58411) et que l'on dilue 1000 fois dans H₂O (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 0,7 ml/min, détection à 210 nm, éluant : MeOH 50/ eau 50/ H₃PO₄ 0,2, concentration injectée : 10^{-3} M). Au bout d'environ 4 h de réaction, le milieu réactionnel est analysé par spectroscopie RMN ¹H. On obtient 50 % d'hydroperoxyde (**7**). On constate également la formation d'un produit secondaire non identifié.

Spectroscopie RMN ¹H / D₂O (300 MHz) :

δ (ppm) : 1,31 (d, 3H, CH₃-CH-) ; 4,92 (q, 1H, CH₃-CH-) ; 5,58 (s, 1H, -C=CH₂) 5,89 (s, 1H, -C=CH₂).

5- Oxydation du dérivé anthracénique neutre (17).

Dans un tube SVL placé dans un bain thermostaté à 25 °C, on introduit, sous agitation vigoureuse, 3,9 mg de (17) (5×10^{-4} M ; 5×10^{-3} mmol), 10 ml de H₂O et 317 mg de CaO 99,99 % (0,5 M ; 5 mmol). On obtient un mélange hétérogène de pH 9,25 auquel on ajoute, sous agitation, 1,3 ml de H₂O₂ 50 % (2 M ; 0,1 mol). L'évolution du milieu réactionnel est suivie par CLHP sur des prélèvements de 1 ml (sous agitation) que l'on filtre sur des filtres seringues (ϕ : 17 mm, membrane PTFE, porosité : 0,22 μ m, réf Bioblock : A58411) (colonne RP 18 Sphérisorb 5 ODS, débit 0,7 ml/min, détection à 210 nm, éluant : MeOH 50/ eau 50/ H₃PO₄ 0,2, concentration injectée : 5×10^{-4} M). L'expérience est reproduite sur une solution identique contenant en plus 10^{-2} M d'EDTA (42 mg). Le pH initial est alors de 9,50. En fin de réaction ($t \approx 5$ h), les milieux réactionnels sont analysés par spectroscopie RMN ¹H. Dans les deux cas, on confirme la formation de l'endoperoxyde (19).

Résultats :

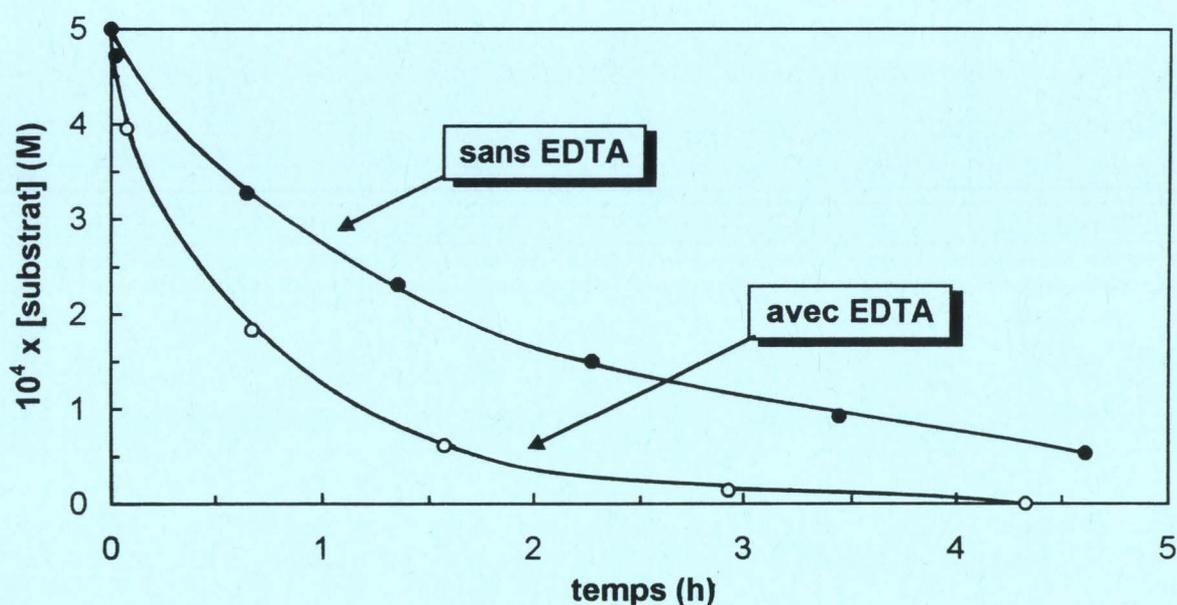


Figure 63. Evolution de la concentration en substrat (17) lors de l'oxydation par le système H₂O₂ / Ca(OH)₂.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de ce travail étaient doubles. Il s'agissait d'une part d'élucider le mécanisme de formation d'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$) engendré par trois nouvelles sources chimiques basées sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions molybdates(VI), tungstates(VI) et calcium(II) et, d'autre part, d'évaluer les propriétés oxydantes de ces systèmes en les confrontant à divers substrats organiques riches en électrons.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ dont la capacité à engendrer $^1\text{O}_2$ quantitativement en milieu basique avait déjà été démontrée sans que les intermédiaires peroxomolybdiques aient été clairement identifiés faute d'une technique appropriée. Grâce à la mise en oeuvre de la spectroscopie RMN ^{95}Mo , nous avons pu détecter séparément toutes les espèces coexistantes en solution en fonction du pH et de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Les différents complexes peroxy formés en milieux neutre et basique ont alors été identifiés et les constantes d'équilibres ont été évaluées. Ces résultats ont été traduits graphiquement sous la forme d'un diagramme de prédominance qui fait apparaître le peroxomolybdate majoritairement formé pour un pH et une concentration en peroxyde d'hydrogène fixés (fig. 64).

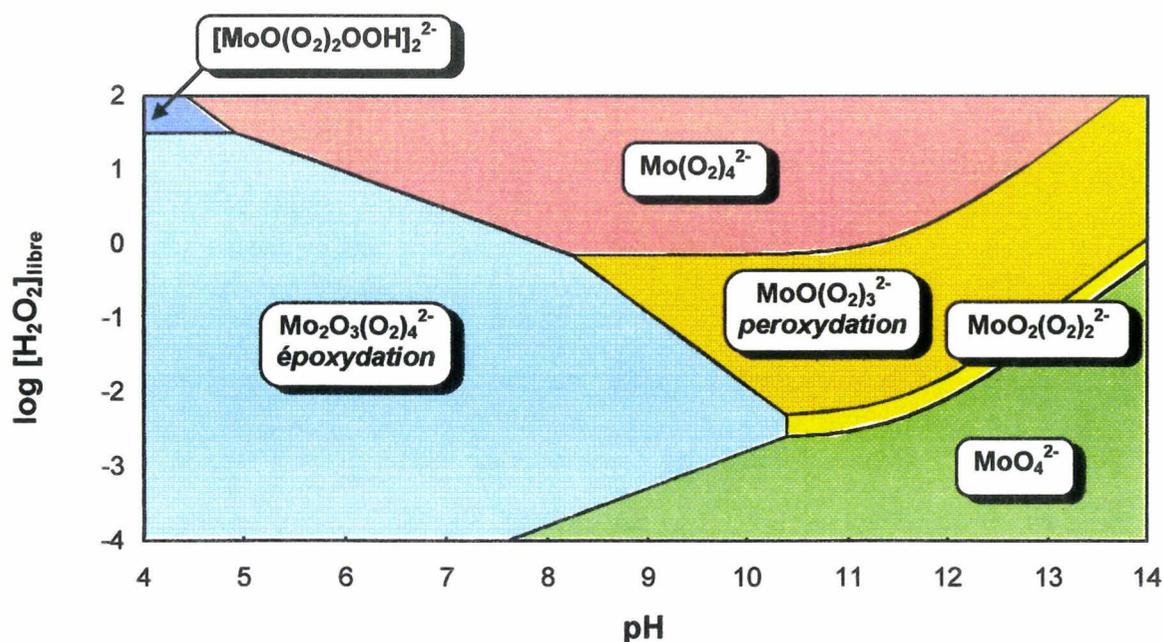


Figure 64. Diagramme de prédominance des intermédiaires peroxomolybdiques formés en fonction du pH et de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Un tel diagramme peut fournir une aide précieuse lorsqu'il s'agit d'identifier le peroxomolybdate responsable d'un processus d'oxydation donné. Il suffit, en effet, de repérer sur le diagramme les conditions opératoires (pH et $[H_2O_2]$) les plus favorables à cette oxydation pour en déduire la nature de l'intermédiaire le plus probable. Ainsi, une étude de la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène singulet nous a conduits à proposer le triperoxomolybdate $MoO(O_2)_3^{2-}$ comme principal précurseur de cette espèce excitée alors que jusqu'à présent, les espèces réactives étaient supposées être les di- et tétraperoxomolybdates (fig. 64).

Une autre facette de la réactivité du système H_2O_2/MoO_4^{2-} est sa capacité à époxyder les oléfines en milieu modérément acide. Pour examiner cette autre type d'oxydation, nous avons choisi l'acide tiglique (**5**) comme modèle car ce substrat hydrosoluble présente l'avantage d'être sensible à la fois à l'époxydation et à la peroxydation *via* 1O_2 . En choisissant des conditions opératoires bien définies et en modifiant simplement le pH, nous avons effectivement été en mesure d'orienter la réaction vers l'un ou l'autre des processus et la comparaison avec le diagramme de prédominance nous a permis d'attribuer au tétraperoxodimolybdate, $Mo_2O_3(O_2)_4^{2-}$, les propriétés époxydantes du système (fig. 64).

Cette approche mériterait d'être étendue aux autres réactions d'oxydation décrites dans la littérature et faisant intervenir le système H_2O_2/MoO_4^{2-} capable d'oxyder dans diverses conditions opératoires des molécules aussi différentes que des alcools, des phénols, des aldéhydes, des amines, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des oléfines (en époxyde ou en hydroperoxyde). Certaines de ces réactions se déroulant en milieu acide, il serait judicieux de compléter le diagramme de prédominance en l'étendant aux zones correspondant à des pH plus faibles.

Dans un deuxième temps, nous avons abordé par une approche similaire le système H_2O_2/WO_4^{2-} . Nous avons montré que ce système se comporte de façon analogue au système H_2O_2/MoO_4^{2-} puisqu'il engendre également 1O_2 quantitativement quoique la vitesse de formation de 1O_2 soit environ quatre fois plus faible. L'étude par spectroscopie RMN ^{183}W s'est révélée plus délicate en raison de la plus faible solubilité des intermédiaires peroxotungstiques et des temps d'acquisition plus longs qui ne permettaient pas toujours d'éviter l'évolution du milieu réactionnel pendant l'enregistrement du spectre. Cette technique

a cependant permis d'identifier les peroxotungstates homologues des peroxomolybdates excepté le triperoxotungstate, trop instable et présent en quantité trop faible pour être détecté. Dans ce cas, le précurseur d'oxygène singulet serait le diperoxotungstate $\text{WO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ mais cette hypothèse devrait être confortée par des études cinétiques complémentaires et par des mesures de luminescence IR de $^1\text{O}_2$. Un autre développement intéressant serait l'établissement d'un diagramme de prédominance analogue à celui construit pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$.

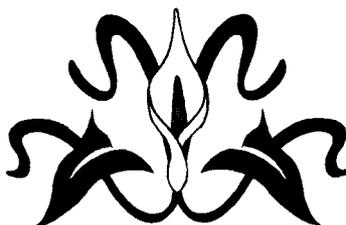
L'intérêt du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ en synthèse organique a également été examiné sur le cas particulier des phénols. Les dérivés phénoliques étaient connus jusqu'ici pour être difficiles à oxyder à l'échelle préparative en raison de leur capacité à désactiver efficacement l'oxygène singulet. Une étude cinétique de l'interaction de divers phénols para- et non para-substitués avec $^1\text{O}_2$ dans l'eau et divers solvants organiques a mis en évidence d'une part, un effet important et inattendu du solvant, et d'autre part, une réactivité exceptionnellement élevée de la base conjuguée du phénol. Ainsi, en opérant en milieux aqueux basiques, nous sommes parvenus à oxyder le mésitol (**9**) en 4-hydroperoxy-2,4,6-triméthyl-1-cyclohexadiénone (**10**) avec seulement quatre équivalents de peroxyde d'hydrogène. En ce qui concerne les phénols non para-substitués, les résultats sont encore plus spectaculaires puisque nous avons pu oxyder les phénols les plus simples en para-benzoquinone, tels que le phénol lui-même (**11**) et les *ortho*- (**12**) et *mé*ta-crésols (**13**), alors que jusqu'à présent, ils étaient plutôt considérés comme inertes vis-à-vis de $^1\text{O}_2$. Ces résultats sont prometteurs car ils laissent présager que d'autres phénols, même peu enrichis en électrons, pourraient être oxydés à une échelle préparative par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ pourvu que leur pK_a soit inférieur à 11.

Enfin, la troisième source d'oxygène singulet abordée fait intervenir la décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions calcium(II). Les rares travaux publiés à ce sujet ne font nullement état de ses propriétés oxydantes. Il a donc fallu tout d'abord prouver de manière indiscutable la formation d'oxygène singulet. Ceci a été réalisé en recourant à deux techniques complémentaires que sont la détection de la luminescence IR de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm et le piégeage chimique spécifique par un capteur conçu à cet effet. De la même façon, les paramètres influents ont été repérés de façon à déterminer les conditions optimales de formation de $^1\text{O}_2$.

Comparativement aux systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$, le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$, engendre de l'oxygène singulet beaucoup moins rapidement et avec un rendement sensiblement

plus faible ($\leq 68\%$). Il présente cependant les avantages de mettre en oeuvre des réactifs bon marché, d'engendrer des sous-produits ne posant pas de problèmes d'effluents (oxygène, eau et calcium(II)) et d'agir en phase hétérogène, ce qui facilite la récupération des produits. Ce système s'est d'ailleurs révélé capable d'oxyder divers substrats organiques tels que des oléfines, des dérivés cyclohexadiéniques et des dérivés aromatiques polycycliques.

D'autre part, l'identification récente du précurseur d'oxygène singulet, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, grâce à la détection de la luminescence de $^1\text{O}_2$ à 1270 nm, ouvre de nouvelles perspectives. En effet, ce peroxyde de calcium constitue un réactif oxydant original capable d'engendrer des quantités importantes d'oxygène singulet par chauffage modéré ($\approx 50\text{ }^\circ\text{C}$). Il présente par ailleurs les avantages de pouvoir agir à la fois en milieu aqueux et en solvant organique et d'être facilement isolable contrairement aux peroxomolybdate et peroxotungstate précurseurs de $^1\text{O}_2$.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 : Bancroft, W. D.; Murphy, N. F.
Oxidation and reduction with hydrogen peroxide.
J. Phys. Chem. 1935, **39**, 377-397.
- 2 : Thiesse, X.
Eau oxygénée-Ozone. Essai de classification des peracides, peroxydes et persels.
Bull. Soc. Chim. 1940, **7**, 495-527.
- 3 : Deby, C.
La Biochimie de l'Oxygène.
La Recherche, 1991, **22**(228) 57-64.
- 4 : Thénard, L.-J.
Observations sur des combinaisons nouvelles entre l'oxygène et divers acides.
Ann. Chim. Phys. 1818, **8**, 306-313.
- 5 : Schumb, W. C.; Satterfield, C. N.; Wentworth, R. L.
Hydrogen peroxide.
A. C. S Monograph Series-Reinhold Publ. Co., New-York, 1955.
- 6 : Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition.
Interscience Publ., New-York, Vol. **13**, p 12.
- 7 : Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant.
Ed. Strukul, G.
Kluwer Academic Publishers, 1992, pp 1-43.
- 8 : Schirmann, J. P.; Delavarenne, S. Y.
Hydrogen peroxyde in organic chemistry.
Informations Chimie, Paris, 1979.
- 9 : Evans, M. G.; Uri, N.
Dissociation constant of H₂O₂ and the electron affinity of the HO₂ radical.
Trans. Faraday Soc. 1949, **45**, 224.
- 10 : McIsaac, J. E.; Subbaraman, L. R.; Subbaraman, J.; Muhlausen, H. A.; Berhmann, E. J.
Nucleophilic reactivity of peroxy anions.
J. Org. Chem. 1972, **37**, 1037.
- 11 : Oswald, A. A.; Guertin, D. L.
Organic nitrogen compounds. I. Peroxide intermediates of tertiary alkylamine oxidation by hydrogen peroxide.
J. Org. Chem. 1963, **28**, 651-657.
- 12 : Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition.
John Wiley., New-York, Vol. **2**, 1992, p 387.
- 13 : Derbyshire, D. H.; Waters, W. A.
An oxidation involving the hydroxyl cation (OH)⁺.
Nature, 1950, **165**, p 401.
- 14 : Swern, D.
In "Organic peroxide"
Ed. D. Swern, Wiley Interscience, New-York, Vol. **1**, 1970, p 313.

- 15 : Wiberg K. B.
The mechanism of hydrogen peroxide reactions. I. The conversion of benzonitrile to benzamide.
J. Am. Chem. Soc. 1953, **75**, 3691.
- 16 : Payne, G. B., Williams, P. H.; Deming, P. H.
Reactions of H₂O₂. (VII) Alkali-catalyzed epoxidation and oxidation using a nitrile as a correactant.
J. Org. Chem. 1961, **26**, 659.
- 17 : Baxendale, J. H.
Decomposition of hydrogen peroxide by catalysts in homogeneous aqueous solution.
Adv. Catal. 1952, **4**, 31-86.
- 18 : Weiss, J.
Advances in Catalysis.
Academic Press, 1952, Vol. **4**, p 343.
- 19 : Uri, N.
Inorganic free radicals in solution.
Chem. Revs. 1952, **50**, 375-454.
- 20 : Racizewski, Z.
Kinetics and mechanism of the epoxidation of allyl alcohol with aqueous H₂O₂ catalyzed by tungstic acid.
J. Am. Chem. Soc. 1960, **82**, 1267.
- 21 : Igarashi, M.; Midorikawa, U.
Epoxidation of alkylidenecyanocetic esters with hydrogen peroxide and related reactions.
J. Org. Chem. 1967, **32**(11), 3399-33407.
- 22 : Payne, G. B.; Williams, P. H.
Reactions of hydrogen peroxide. IV. Sodium tungstate catalyzed epoxidation of α,β -unsaturated acids.
J. Org. Chem. 1959, **24**, 54-55.
- 23 : Stevens, H. C.; Kaman, A. J.
Kinetics and mechanism of pertungstic acid epoxidations. II. The methyl-substituted allyl alcohols.
J. Am. Chem. Soc. 1965, **87**(4), 734-737.
- 24 : Burckard, P.; Fleury, J. P.; Weiss, F.
Oxidation of amines by H₂O₂ in the presence of alkali pertungstate.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 2730.
- 25 : Kahr, K.
Cyclohexanon-oxim durch katalytische wasserstoff-peroxyd-oxydation von cyclohexylamin.
Angew. Chem. 1960, **72**(4), 135-137.
- 26 : Saegebarth, K. A.
Mechanism of the tungstic acid catalyzed hydroxylation of olefins.
J. Org. Chem. 1959, **24**, 1212-1214.
- 27 : Milas, N. A.; Suismann, S.
J. Am. Chem. Soc. 1936, **58**, 2345.

- 28 : Giguère P. A.; Liu, I. D.
Can. J. Chem. 1957, **35**, 283
- 29 : Evans, D. F.; Upton, M. W.
Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 4. The "spontaneous" and catalyzed decomposition of hydrogen peroxide.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 2525-2529.
- 30 : Aubry, J. M.
Search for singlet oxygen in the decomposition of hydrogen peroxide by mineral compounds in aqueous solutions.
J. Am. Chem. Soc. 1985, **107**(21), 5844-5849.
- 31 : Aubry, J. M.
New chemical sources of singlet oxygen.
In *"Membrane lipid oxidation"*, Vol. II, Ed. Vigo-Pelfray, CRC Boca Raton, 1990, 65-101.
- 32 : Aubry, J. M.; Rigaudy, J.; Nguyen, K. C.
A water-soluble rubrene derivative : synthesis, properties and trapping of $^1\text{O}_2$ in aqueous solution.
Photochem. Photobiol. 1981, **33**, 149-153.
- 33 : Cazin, B.
Contribution à l'étude de générateurs chimiques d'oxygène singulet en solution aqueuse.
Thèse de Doctorat d'Ingénieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1986.
- 34 : Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E.
Technologie photochimique.
Ed. Presses polytechniques romandes, 1983, pp 429-481.
- 35 : Mallet, L.
Phénomènes de luminescence au cours des réactions oxydantes en solutions aqueuses.
C. R. Acad. Sci. 1927, **185**, 352.
- 36 : Khan, A. U.; Kasha, M.
Red chemiluminescence of molecular oxygen in aqueous solution.
J. Chem. Phys. 1963, **39**(8), 2105-2106.
- 37 : Groh, P.
Présentation de réactions accompagnées de luminescence rouge.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1938, **5**, 12.
- 38 : Foote, C. S.; Wexler, S.
Olefin oxidations with excited singlet oxygen molecular oxygen.
J. Am. Chem. Soc. 1964, **86**(18), 3879-3880.
- 39 : Corey, E. J.; Taylor, W. C.
Peroxidation of organic compounds by externally generated singlet O molecules.
J. Am. Chem. Soc. 1964, **86**(18), 3881-3882.
- 40 : Khan, A. U.; Kasha, M.
Chemiluminescence arising from simultaneous transitions of pairs of singlet oxygen molecules.
J. Am. Chem. Soc. 1970, **92**(11), 3293-3300.

- 41 : Connick, R. E.
The interaction of hydrogen peroxide and hypochlorous acid in acidic solutions containing chloride ion.
J. Am. Chem. Soc. 1947, **69**, 1509.
- 42 : Cahill, A. E.; Taube, H.
The use of heavy oxygen in the study of reactions of hydrogen peroxide.
J. Am. Chem. Soc. 1952, **74**, 2312-2318.
- 43 : Held, A. M.; Halko, D. J.; Hurst, J. K.
Mechanism of chlorine oxidation of hydrogen peroxide.
J. Am. Chem. Soc. 1978, **100**, 5732-5740.
- 44 : Foote, C. S.; Wexler, S.; Ando, W.; Higgins, R.
Chemistry of singlet oxygen. IV. Oxygenations with hypochlorite-hydrogen peroxyde.
J. Am. Chem. Soc. 1968, **90**(4), 975-981.
- 45 : Mc Dermott, W. E.; Pchelkin, N. R.; Bernard, D. J.; Bousek, R. R.
An electronic transition chemical laser.
Appl. Phys. Lett. 1978, **32**, 469.
- 46 : Rosenthal, I.
Chemical and physical sources of singlet oxygen.
In "*Singlet Oxygen*", Vol. I, Frimer, A. A. Inc., CRC Press, 1985, pp 13-38.
- 47 : Turro, N. J.; Chow, M. F.; Rigaudy, J.
Mechanism of thermolysis of endoperoxides of aromatic compounds. Activation parameters, magnetic field, and magnetic isotope effects.
J. Am. Chem. Soc. 1981, **103**, 7218-7224.
- 48 : Schaap, A. P.; Kees, K.; Thayer, A. L.
1-Phospha-2,8,9-trioxadamantane ozonide. A convenient source of singlet molecular oxygen.
J. Org. Chem. 1975, **40**, 1185.
- 49 : Evans, D. F.; Upton, M. W.
Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 3. The decomposition of peroxy-acids.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 1151-1153.
- 50 : Kanofsky, J. R.
Singlet oxygen production from the reactions of alkylperoxy radicals. Evidence from 1268 nm chemiluminescence.
J. Org. Chem. 1986, **51**, 3386-3388.
- 51 : Murray, R. W.; Kaplan, M. L.
Singlet oxygen sources in ozone chemistry. Chemical oxygenations using the adducts between phosphite esters and ozone.
J. Am. Chem. Soc. 1969, **91**(19), 5358-5364.
- 52 : Mc Keown, E.; Waters, W. A.
The oxidation of organic compounds by "singlet" oxygen.
J. Chem. Soc. (B), 1966, 1040-1046.

- 53 : Evans, D. F.; Upton, M.
Studies on singlet oxygen in aqueous solutions. I. Formations of singlet oxygen from hydrogen peroxide with two-electron oxidants.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 1141-1145.
- 54 : Barton, D. H. R.; Magnus, P. D.; Quinney, J. C.
Experiments of the synthesis of tetracycline. XIII. Oxidation of ring A model phenols to *p*-hydroxycyclohexadienones.
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975, 1, 1610-1614.
- 55 : Sugimoto, H.; Sawyer, D. T.
Iron (II)-induced activation of hydrogen peroxide to ferryl ion (FeO^{2+}) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) in acetonitrile : monooxygenations, dehydrogenations, and dioxygenations of organic substrates.
J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4283-4285.
- 56 : Peters, J. W.; Bekowies, P. J.; Winer, A. M.; Pitts, J. N.
An investigation of potassium perchromate as a source of singlet oxygen.
J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 3299-3306.
- 57 : Peters, J. W.; Pitts, J. N.; Rosenthal, I.; Fuhr, H.
A new and unique chemical source of singlet molecular oxygen. Potassium perchromate.
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 4348-4350.
- 58 : Dahlmann, J.; Winsel, K.
Zersetzung von bis-(triphenyl-bromantimonyl)-peroxyd-eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff.
Z. Chem. 1974, 14, 232-233.
- 59 : Dalhlmann, J.; Winsel, K.
Zum Mechanismus der Zersetzung von Bis-organoantimonyl-peroxidant.
J. Prakt. Chem. 1976, 318, 390-398.
- 60 : Barton, D. H. R.; Haynes, R. K.; Leclerc, G.; Magnus, P. D.; Menzies, I. D.
New reactions of triplet oxygen which avoid of the spin barrier.
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975, 1, 2055-2065.
- 61 : Haynes, R. K.
Lewis-acid-catalysed oxygenation of 1,1'-bicyclohexenyl and α -terpinene. Reactions in dichloromethane and liquid sulfur dioxid.
Aust. J. Chem. 1978, 31, 131-138.
- 62 : Nelsen, S. F.; Teasley, M. F.; Kapps, D. L.
Radical cation chain oxygenation of dienes by triplet oxygen.
J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 5503.
- 63 : Hayashi, Y.; Shioi, S.; Togami, M.; Shakan, T.
Selective oxidation of *p*-alkylphenols with tetraperoxymolybdate, $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$: a preparative method of a dienone hydroperoxide.
Chem. Lett. 1973, 651-654.
- 64 : Connor, J. A.; Ebsworth, E. A. V.
Peroxy compounds of transition metals.
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1964, 6, 313-323.

- 65 : Dickman, H. M.; Pope, M. T.
Peroxo and superoxo complexes of chromium, molybdenum, and tungsten.
Chem. Rev. 1994, **94**, 574-584.
- 66 : Spitalsky, E.; Funck, A.
Über die komplizierte homogene Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch molybdänsaures Natrium.
Z. Phys. Chem. 1927, **126**, 1-23.
- 67 : Jahr, K. F.
The chemistry of peroxymolybdic acids. A report on the progress of investigations on the chemistry of peroxy compounds.
Chem. Abs. 1942, **36**, 6933.
- 68 : Kobosev, N. J.; Sokolow, N. N.
Über die Darstellung und die Eigenschaften der Permolybdate Na_2MoO_6 und Na_2MoO_8 .
Z. Anorg. Allgem. Chem. 1933, **214**, 321-329.
- 69 : Griffith, W. P.
Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part II. Permolybdates and pertungstates.
J. Chem. Soc. 1963, 5345-5350.
- 70 : Aubry, J. M.; Cazin, B.
Chemical sources of singlet oxygen. 2. Quantitative generation of singlet oxygen from hydrogen peroxide disproportionation catalyzed by molybdate ions.
Inorg. Chem. 1988, **27**(12), 2013-2014.
- 71 : Böhme, K.; Brauer, H.-D.
Generation of singlet oxygen from hydrogen peroxide disproportionation catalyzed by molybdate ions.
Inorg. Chem. 1992, **31**, 3468-3471.
- 72 : Niu, Q. J.; Foote, C. S.
Singlet molecular oxygen generation from the decomposition of sodium peroxotungstate and sodium peroxomolybdate.
Inorg. Chem. 1992, **31**, 3472-3476.
- 73 : Jahr, K. F.; Lothar,
Chemistry of peroxy compounds. I. Crystallized peroxytungstates. II. Type of bond of active O in alkali tetraperoxy (1:2) tungstates.
Ber. 1938, **71**, 894, 903, 1127.
- 74 : Dedman, A. J.; Lewis, T. J. ; Richards, D. H.
Peroxy-complexes of inorganic ions in hydrogen peroxide-water mixtures. Part IV. Decomposition by tungstate ions.
J. Chem. Soc. 1963, 5020-5024.
- 75 : Korotchenko, N. A.; Fomicheva, K. K.; Bogdanov, F. A.; Ivanova, N. V.
State of potassium peroxotungstates in solution.
Russ. J. Phys. Chem. 1976, **50**(10), 1551-1553.
- 76 : Monroe, B. M.
Singlet oxygen in solution : lifetimes and reaction rate constants.
In "Singlet Oxygen", Ed. Frimer, A. A., CRC Press Inc., Boca Raton, 1985, Vol. I, 177-225.

- 77 : Schmidt, R.; Afshari, E.
Effect of solvent on the phosphorescence rate of singlet molecular oxygen ($^1\Delta_g$).
J. Phys. Chem. 1990, **94**, 4377-4378.
- 78 : Gormann, A. A.; Rodgers, M. A. J.
Singlet oxygen in handbook of organic photochemistry, Vol. II, Scaiano, J. C., Ed. CRC Press, Boca Raton, 1989, pp 229-247.
- 79 : Campbell, N. J.; Dengel, A. C.; Edwards, C. J.; Griffith, W. P.
Studies on transition metal peroxo complexes. Part 8. The nature of peroxomolybdates and peroxotungstates in aqueous solution.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1989, 1203-1208.
- 80 : Arkhipov, A. V.; Kurokhtina, T. M.; Petrova, G. L.; Bogdanov, G. A.
The $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system.
Russ. J. Inorg. Chem. 1979, **24**(6), 936-938.
- 81 : Bogdanov, G. A.; Korotchenko, N. A.; Kozlova, L. I.
Physicochemical investigations of peroxotungstates of s^1 elements.
Russ. J. Phys. Chem. 1977, **51**(8), 1108-1114.
- 82 : Zakharkina, L. I.; Korotchenko, N. A.; Frolov, V. I.; Bogdanov, G. A.
DTA study of the thermal decomposition of magnesium peroxotungstates.
Russ. J. Inorg. Chem. 1977, **22**(8), 1244-1245.
- 83 : Kozlova, L. I.; Korotchenko, N. A.; Bogdanov, G. A.
Caesium peroxotungstates.
Russ. J. Inorg. Chem. 1976, **21**(5), 773-774.
- 84 : Kozlova, L. I.; Korotchenko, N. A.; Bogdanov, G. A.
Lithium peroxotungstates.
Russ. J. Inorg. Chem. 1976, **21**(5), 771-772.
- 85 : Zakharkina, L.I.; Korotchenko, N.A.; Lunenok-Burmakina, V.A.; Miroshnichenko, A.G.
Thermal decomposition of lithium and caesium peroxotungstates.
Russ. J. Phys. Chem. 1976, **50**(10), 1598-1599.
- 86 : Korotchenko, N.A.; Fomicheva, K. K.; Bogdanov, G. A.; Tereshkina, R. I.
Differential and thermochemical study of potassium peroxotungstates.
Russ. J. Inorg. Chem. 1973, **18**(5), 646-648.
- 87 : Lunenok-Burmakina, V. A.; Aleeva, G. P.; Kurokhtina, T.M.
An isotope study of sodium peroxotungstates.
Russ. J. Phys. Chem. 1969, **43**(11), 1531-1533.
- 88 : Bogdanov, G. A.; Korotchenko, N. A.
Investigation of calcium peroxotungstates.
J. Gen. Chem. of the USSR, 1961, 2621-2630.
- 89 : Stomberg, R.
Studies on peroxomolybdates. V. The cristal structure of tetramminezinc (II) tetraperoxomolybdate (VI), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$.
Acta Chem. Scand. 1969, **23**, 2755-2763.

- 90: Stomberg, R.
Structure of potassium tetraperoxotungstate(VI) $K_2[W(O_2)_4]$.
J. Less. Common Met. 1988, **143**, 363-371.
- 91: Ménez, A; Pétilion, F.; Guerchais, J. E.
Sur quelques tétraperoxomolybdates.
C. R. Acad. Sc. Paris, 1969, **269**, 1104-1107.
- 92: Arkhipov, A.V.; Kurokhtina, T.M.; Petrova, G.L.; Bogdanov, G.A.; Bronnikova, M. O.
Physical properties of peroxide compounds of caesium molybdate.
Russ. J. Inorg. Chem. 1980, **25**, 1493-1495.
- 93: Beiles, R.G.; Safina, R. A.; Beiles, E. M.
Pyridine derivatives of peroxomolybdic and peroxotungstic acids.
Russ. J. Inorg. Chem. 1961, **6(7)**, 825-827.
- 94: Mitschler, A.; Le Carpentier, J. M.; Weiss, R.
Crystal structure of dipyridinium μ -oxotetraperoxodioxo-*bis*(aquo)dimolybdate(VI) and dipyridinium di- μ -hydroperoxotetraperoxodioxodimolybdate(VI).
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968, 1260-1261.
- 95: Le Carpentier, J. M.; Mitschler, A.; Weiss, R.
Structures cristallines du μ -oxo-tétraperoxo-dioxo-diaquo-dimolybdate(VI) de pyridinium et du di- μ -hydroperoxo-tétraperoxo-dioxo-dimolybdate(VI) de pyridinium.
Acta Cryst. 1972, **B28**, 1288-1298.
- 96: Csanyi, L. J.; Horvath, I.; Galbacs, Z. M.
Peroxide derivatives of molybdenum(VI) in neutral and alkaline media.
Trans. Met. Chem. 1989, **14**, 90-94.
- 97: Csanyi, L. J.
Peroxide derivatives of molybdenum(VI) in acidic solution.
Trans. Met. Chem. 1989, **14**, 298-302.
- 98: Csanyi, L. J.
On the peroxidation reactions of monomolybdates.
Trans. Met. Chem. 1990, **15**, 371-373.
- 99: Griffith, W. P.; Wickins, T. D.
Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part VI. Vibrational spectra and structure.
J. Chem. Soc. (A), 1968, 397-400.
- 100: Djordjevic, C.; Gundersen, J. L.; Jacobs, B. A.; Sinn, E.
Synthesis and properties of molybdenum(VI) peroxo compounds with imidazole and the X-ray structure of $(C_3H_5NH_2)_2[O\{MoO(O_2)_2H_2O\}_2]$, a novel imidazolium peroxo complex.
Polyhedron, 1989, **8**, 541-543.
- 101: Stomberg, R.
Studies on peroxidomolybdates. V. The crystal structure of potassium μ -oxide-*bis*(oxidodiperoxidoaquamolybdenum(VI) $K_2[(H_2O)(O_2)_2OMoOMoO(O_2)_2(H_2O)](H_2O)_2$.
Acta Chem. Scand. 1968, **22**, 1076-1090.
- 102: Einstein, F. W. B.; Penfold, B. R.
Crystal structure of hydrated potassium tetraperoxyditungstate(VI).
Acta crystallogr. (supplement), 1963, **16**, A35.

- 103** : Trysberg, L.; Stomberg, R.
Studies on peroxomolybdates. X. The crystal structures of $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_3\text{O}_7(\text{O}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5[\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{O}_2)_2(\text{OH})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Acta Chem. Scand. Ser. A. 1981, **A35**, 823-825.
- 104** : Persdotter, I.; Trysberg, L. Stomberg, R.
Studies on peroxomolybdates. XI. The crystal structure of potassium decaoxoocta-peroxopentamolybdate(VI)-water (1/5), $\text{K}_6[\text{Mo}_5\text{O}_{10}(\text{O}_2)_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
Acta Chem. Scand. Ser. A. 1986, **A40**, 1-7.
- 105** : Persdotter, I.; Trysberg, L. Stomberg, R.
Studies on peroxomolybdates. XIII. The crystal structure of potassium diperoxoheptamolybdate(VI)-water (1/10), $\text{K}_6[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
Acta Chem. Scand. Ser. A. 1986, **A40**, 1-7.
- 106** : Larking, I.; Stomberg, R.
Peroxomolybdates. IX. Crystal structure of potassium diperoxoheptamolybdate(VI) octahydrate. $(\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$
Acta Chem. Scand. 1972, **126**, 3708-3722.
- 107** : Persdotter, I.; Trysberg, L.; Stomberg, R.
Studies on peroxomolybdates. X. The crystal structure of ammonium dodecaperoxodecamolybdate(VI)-water (1/16), $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{22}(\text{O}_2)_{12}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.
Acta Chem. Scand. Ser. A. 1986, **A40**, 83-90.
- 108** : Stomberg, R.
The crystal structure of potassium μ -carbonato-octaoxohexaperoxotetrate(VI)-water, $\text{K}_6[\text{W}_4\text{O}_8(\text{O}_2)_6(\text{CO}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new type of polytungstate.
Acta Chem. Scand. Ser. A. 1985, **A39**, 507-514.
- 109** : Hashimoto, M.; Iwamoto, T.; Ichida, H.; Sasaki, Y.
Preparation and X-ray crystal structure of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\{\text{H}[\text{SO}_4]\text{W}_3\text{O}_7(\text{O}_2)_2\}_2\text{O}]$.
Polyhedron, 1991, **10**, 649-651.
- 110** : Mimoun, H.; Sere de Roch, I.; Sajus, L.
Nouveaux complexes peroxydiques covalents du molybdène et du tungstène avec les bases organiques.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, **5**, 1481-1492.
- 111** : Mimoun, H., Sere de Roch, I., Sajus, L.
Epoxydation des oléfines par les complexes peroxydiques covalents du molybdène(VI).
Tetrahedron, 1970, **26**, 37-50.
- 112** : Conte, V.; Di Furia, F.; Modena, G.; Bortolini, O.
Metal catalysis in oxidation by peroxides. A ^{17}O NMR spectroscopic investigation of neutral and anionic molybdenum complexes.
J. Org. Chem. 1988, **53**, 4581-4582.
- 113** : Djordjevic, C.; Vuletic, N.; Sinn, E.
Synthesis and properties of peroxo α -amino acid complexes of molybdenum(VI). The structures of $\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{HAA})\text{H}_2\text{O}$.
Inorg. Chim. Acta, 1985, **104**, L7-L9.

- 114 : Larking, I.; Stomberg, R.
 Peroxomolybdates. VII. Crystal structure of (tri)ammonium fluoride oxoperoxotetrafluoromolybdate(VI) $(\text{NH}_4)_3\text{F}[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{F}_4]$.
Acta Chem. Scand. 1970, **24**, 2043-2054.
- 115 : Stomberg, R.
Acta Chem. Scand. Ser. A. 1988, **A42**, 284-291.
- 116 : Arzoumanian, H.; Lai, R.; Lopez Alvarez, R.; Petrignani, J. F.; Metzger, J.; Fuhrhop, J.
 Dioxygen ligand transfer. Synthesis and rearrangement of a heterobimetallic dioxygen adduct.
J. Am. Chem. Soc. 1980, **102**, 845-847.
- 117 : Jacobson, S. E.; Tang, R.; Mares, F.
 group 6 transition metal peroxo complexes stabilized by polydentate pyridinecarboxylate ligands.
Inorg. Chem. 1978, **17**, 3055-3063.
- 118 : Tarafder, M. T. H.; Khan, A. R.
 Peroxo complexes of zirconium(IV), thorium(IV), molybdenum(VI), tungsten(VI) and uranium(VI) containing two quadridentate onno Schiff bases.
Polyhedron, 1991, **10**, 819-822.
- 119 : Tarafder, M. T. H.; Khan, A. R.
 Peroxo complexes of zirconium(IV), thorium(IV), molybdenum(VI), tungsten(VI) and uranium(VI) ions containing a quadridentate SNNS Schiff base.
Polyhedron, 1991, **10**, 973-976.
- 120 : Segawa, K.; Ooga, K.; Kurusu, Y.
 Molybdenum peroxo complex. Structure and thermal behavior.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984, **57**, 2721.
- 121 : Belton, P. S.; Cox, I. J.; Harris, R. K.
 Experimental Sulphur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1985, **81**, 63-75.
- 122 : Souchay, P.
 Polyanions et polycations.
 Ed. Gauthier Vilars, 1963.
- 123 : Sugaya, H.; Imamura, T.
 Facile pyrolytic preparation of cis(dioxoporphyrinato molybdenum(VI) from trans-diperioxoporphyrinato molybdenum(VI).
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990, **63**, 1828-1829.
- 124 : Ledon, H.; Bonnet, M.; Lallemand, J.-Y.
 Photoejection of a dioxygen ligand during the photolysis of bisperoxo-molybdenum(VI) porphyrin. Synthesis and characterization of cis-dioxo-molybdenum(VI)tetra-*p*-tolylporphyrin.
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1979, 702-704.
- 125 : Van Dijk, M.; Morita, Y.; Petrovic, S.; Sanders, G. M. Van der Plas, H. C.
 Synthesis of molybdenum(VI) derivatives of 5,15-diphenyl-2,8,12,18-tetra-*n*-butyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin.
J. Heterocycl. Chem. 1992, **29**, 81-86.

- 126** : Ledon, H. J.; Bonnet, M.
Photoassisted reduction of molecular oxygen to hydrogen peroxide catalyzed by oxoalkoxomolybdenum(V) porphyrin.
J. Am. Chem. Soc. 1981, **103**, 6209-6211.
- 127** : Turro, N. J.; Chow, M.-F.; Rigaudy, J.
Mechanism of thermolysis of endoperoxides of aromatic compounds. Activation parameters, magnetic field and magnetic isotope effects.
J. Am. Chem. Soc. 1981, **103**, 7218-7224.
- 128** : Lee, D. G.; Moylan, C. R.; Hayashi, T.; Brauman, J. I.
Photochemistry of aqueous permanganate ions.
J. Am. Chem. Soc. 1987, **109**, 3003-3010.
- 129** : Brown, S. N.; Mayer, J. M.
Photochemical generation of a reactive rhenium(III) oxo complex and its curious mode of cleavage of dioxygen.
Inorg. Chem. 1992, **31**, 4091-4100.
- 130** : Chisholm, M. H.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Kikpatrick, C. C.
Reactions of metal multiple bonds. 10. Reactions of $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ ($\text{M}\equiv\text{M}$) and $[\text{Mo}(\text{OR})_4]_x$ compounds with molecular oxygen. Preparation and characterization of oxoalkoxides of molybdenum : $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OR})_2(\text{bpy})$, $\text{MoO}(\text{OR})_4$, $\text{Mo}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$, $\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OR})_4(\text{py})_4$ and $\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{OR})_{12}$.
Inorg. Chem. 1984, **23**, 1021-1037.
- 131** : Calvert, J. G.; Pitts, J. N.
Photochemistry.
John Wiley & Sons, New York, 1966.
- 132** : Vannerberg, N. G.
Peroxides, superoxides, and ozonides of the metals of groups Ia, IIa, and IIb.
Progr. Inorg. Chem., New York, Interscience publishers, Inc. 1962, Vol. **4**, pp 125-197.
- 133** : Vol'nov, I. I.
Peroxides, superoxides, and ozonides of alkali and alkaline-earth metals.
Ed. Petrocelli, A. W., Plenum Press New York, 1966.
- 134** : Vol'nov, I.I.
Peroxy compounds of alkaline-earth metals.
Moscow : Nauka, 1983
- 135** : Makarov, S. Z.; Grigor'eva, N. K.
Systems containing concentrated hydrogen peroxide. V. The thermal characteristics of the solid phases of the system calcium hydroxide-hydrogen peroxide-water.
Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1954, 511-514.
- 136** : Makarov, S. Z.; Grigor'eva, N. K.
Ten-degree solubility isotherm for the ternary system calcium hydroxide-hydrogen peroxide-water and an additional characteristic of the solid phases.
Ibid. 1958, 1289-1295.
- 137** : Shineman, R. S.; King, A. J.
Space group of $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
Acta Cryst. 1951, **4**, 67.

- 138 : Makarov, S. Z.; Grigor'eva, N. K.
Preparation of calcium and baryum peroxides in high purity.
Zh. Prikl. Khim. 1959, **32**, 2184-2189.
- 139 : Karelin, A. I.; Lemesheva, D. G.; Gladysheva, T. V.
Two Paths of $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ Decomposition.
Russ. J. Inorg. Chem. 1995, **40**(3), 371-375.
- 140 : Gladysheva, T. V.; Lemesheva, D. G.; Karelin, A. I.; Gladyshev, N. F.
Stability of Calcium Peroxide-Hydrogen Peroxide (1/2).
Russ. J. Inorg. Chem. 1995, **40**(7), 1054-1057.
- 141 : Lemesheva, D. G.; Rosolovskii, V. Ya.; Gladysheva, T. V.; Chersakov, E. N.
USSR inventor's certificates nos. 1643453, *Byul. Izobr.* 1991, n° 7.
- 142 : Gladysheva, T. V.; Ippolitov, E. G.; Lemesheva, D. G..
A study of the composition of calcium peroxide diperoxohydrate by the solubility method.
Russ. J. Inorg. Chem. 1992, **37**(9), 1022-1024.
- 143 : Traube, W ; Schulze, W.
Ber. deut. chem. ges. 1921, **54**, 1626.
- 144 : Usui, Y.; Kamogawa, K.
A standart system to determine the quantum yield of singlet oxygen formation in aqueous solution.
Photochem. Photobiol. 1974, **19**, 245-247.
- 145 : Murasecco, P.; Oliveros, E.; Braun, A.M.; Monnier, P.
Quantum yiled measurements of the hematoporphyrin derivative (Hpd) sensitized singlet oxygen production.
Photochemistry and photobiophysics, 1985, **9**, 193.
- 146 : Lindig, B. A.; Rodgers, M. A. J.; Schaap, A. P.
Determination of the lifetime of singlet oxygen in D_2O using 9, 10-anthracenedipropionic acid, a water-soluble probe.
J. Am. Chem. Soc. 1980, **102**, 5590-5593.
- 147 : Botsivali, M.; Evans, D. F.
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 1114-1116.
- 148 : Schmitz, C.; Aubry, J. M.; Rigaudy, J.
Synthesis of two water-soluble singlet oxygen traps derived from 1,3-diphenylisobenzofyran and 9, 10-diphenylanthracene.
Tetrahedron, 1982, **38**(10), 1425-1430.
- 149 : I.G. Farben Industrie.
Brevet Français, 1927, 519-529.
- 150 : Etienne, A; Arcos, J. C.
ms *Bis*-(aminophenyl)anthradiols. I. ms *Bis*-(*p*-dialkylaminophenyl)anthradiols.
Bull. Soc. Chim. Fr. 1951, **236**, 727-732.
- 151 : Goupy, J.
La méthode des plans d'expériences, Dunod 1988.

- 152 : Chapouille.
Planification et analyse des expériences.
Masson, 1973.
- 153 : Feneuille, D.; Mathieu, D.; Phan Tan-Luu, R.
Méthodologie de la recherche expérimentale. Introduction.
Publication du L.P.R.A.I. Université d'Aix-Marseille III, 1983.
- 154 : Box, G.E.P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.
Statistics for experimenters.
John Wiley & Sons, 1978.
- 155 : Mathieu, D.; Phan Tan-Luu, R.
Méthodologie de la recherche expérimentale. Matrices d'expériences factorielles.
Publication du L.P.R.A.I. Université d'Aix-Marseille III, 1983
- 156 : Makarov, S. Z.; Grigor'eva, N. K.
Investigations of systems with concentrated hydrogen peroxide. IV. Solubility isotherms of the ternary system calcium hydroxide-hydrogen peroxide-water.
Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1954, **3**, 323-328.
- 157 : Vannerberg, N. G.
The formation and structure of peroxy compounds of group Iia and Iib elements
Göteborg, Uppsala, Almqvist, 1959.
- 158 : Kasha, M.; Khan, A. U.
The physics, chemistry and biology of singlet molecular oxygen.
Ann. N. Y. Acad. Sci. 1970, **171**, 5.
- 159 : Kasha, M.
Singlet Oxygen Electronic Structure and Energy Transfert.
In "Singlet Oxygen", Vol I, Frimer, A. A. Inc. CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 1-12.
- 160 : Gormann, A. A.; Rodgers, M. A. J.
Singlet Oxygen in Handbook of Organic Photochemistry.
Scaiano, J. C., Ed. CRC Press, Boca Raton, Vol. II, 1989, pp 229-247.
- 161 : Schaap, A. P.
Singlet Molecular Oxygen.
Dowden, Hutchinson et Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1976.
- 162 : Ranby, B.; Rabek, J. J.
Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers.
Wiley, New York, 1978.
- 163 : Wasserman, H. H.; Murray, R. W.
Singlet Oxygen, Academic Press, New York, 1979.
- 164 : Frimer, A. A.; Stephenson, L. N.
The singlet oxygen ene reaction.
In "Singlet Oxygen", Vol II, Frimer, A. A. Inc. CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 67-92.
- 165 : Schenck, G. O.
Zur theorie des photosensibilisierten reaktion mit molekularen sauerstoff.
Naturwissenschaften, 1948, **35**, 28.

- 166 : Frimer, A. A.
The reaction of singlet oxygen with olefins : the question of mechanism.
Chem. Rev. 1979, **79**(5), 359-387.
- 167 : Wasserman, H. H.; Ives, J. L.
Singlet oxygen in organic synthesis.
Tetrahedron, 1981, **37**, 1825-1852.
- 168 : Ohloff, G.; Klein, E.; Schenck, G. O.
Darstellung von "Rosenoxyden" und anderen Hydroxyran-Derivaten über Photohydroperoxyde.
Angew. Chem. 1961, **73**, 578.
- 169 : Ohloff, G.; Klein, E.; Schade, G.
Cyclic ethers.
Ger. Pat. 1443338, 1961.
- 170 : Baumstark, A. L.
The 1,2-dioxetane ring system : preparation, thermolysis and insertion reaction.
In "Singlet Oxygen", Vol II, Frimer, A. A. Inc. CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 1-36.
- 171 : Wilson, T.
Chemiluminescence in the liquid phase : thermal cleavage of dioxetanes.
MTP Int. Rev. Sci. Phys. Chem., Ser. Two, 1976, **9**, 265.
- 172 : Adam, W.
The chemistry of 1,2-dioxetanes.
Adv. Heterocycl. Chem. 1977, **21**, 436.
- 173 : McCapra, F ; Richardson, D. G.; Chang, Y. C.
Chemiluminescence involving peroxide decompositions.
Photochem. Photobiol. 1965, **4**, 1111.
- 174 : Horn, K. A.; Koo, J.; Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.
Chemistry of the 1,2-dioxetane ring system chemiluminescence, fragmentations and catalyzed rearrangements.
Mol. Photochem. 1978, **9**(1), 1.
- 175 : Bloodworth, A. J.; Eggelte, H. J.
Endoperoxides.
In "Singlet Oxygen", Vol II, Frimer, A. A. Inc. CRC Press, Boca Raton, 1985, pp 93-204.
- 176 : Schimmel und Co.
Athershe Ole.
Chem. Zentrabl. 1908, **79**, 1838.
- 177 : Wallach, O.
Zur kenntnis der Terpene und der ätherischen öle. II. Über Askaridol.
Justus Liebigs Ann. Chem. 1912, **392**, 49.
- 178 : Windaus, A.; Brunken, J.
Über die photochemische des Ergosterins.
Justus Liebigs Ann. Chem. 1928, **460**, 225.

- 179 : Schenck, G. O. ; Ziegler, K.
Die Synthese des Ascaridols.
Naturwissenschaften, 1944, **32**, 157.
- 180 : Hawkins, E. G. E.
Organic Peroxides.
E. and F.F. Spon, London, 1961, chap.8.
- 181 : Moureu, C.; Dufraisse, C.; Dean, P. M.
Sur un hydrocarbure coloré : le rubrène.
C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1926, **182**, 1440.
- 182 : Dufraisse, C.
Sur la constitution naphtacénique des rubrènes. II. Etude spéciale des nouvelles structures, mécanismes de réaction, constitutions, formules avec nomenclature rectifiée.
Bull. Soc. Chem. Fr. Mem. 1936, **3**, 1857.
- 183 : Clar, E.; John, Fr.
Über eine neue Klasse tiefgefärbter radiakalischer Kohlenwasserstoffe und über das vermeintliche Pentacen von E. Philippi.
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1930, **63**, 2967.
- 184 : Schenck, G. O.; Gollnick, K.
Kinetics and inhibition of photosensitized reagents in the presence of molecular oxygen.
J. Chim. Phys. 1958, **55**, 892.
- 185 : Ouannes, C.; Wilson, T.
Quenching of singlet oxygen by tertiary aliphatic amines. Effect of DABCO.
J. Am. Chem. Soc. 1968, **90**, 6527.
- 186 : Laver, H. S.; MacCallum, J. R.
The photosensitized oxidation of sulfides.
Photochem. Photobiol. 1978, **28**, 91.
- 187 : Schenck, G. O.; Krauch, C. H.
Sulfone by photosensitized O transfer to sulfoxide.
Angew. Chem. 1962, **74**, 510.
- 188 : Wilkinson, F.; Brummer, J. G.
Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution.
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1981, **10**, pp 809-999.
- 189 : Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B.
Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation.
J. Phys. Chem. Ref. Data 1995, **24**(2), 663-1021. Reprint N° 489.
- 190 : Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M.
⁹⁵Mo NMR and Kinetic studies of peroxomolybdic intermediates involved in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions.
Inorg. Chem. 1995, **34**, 4950-4957.
- 191 : Jorgensen, K. A.
Transition-metal-catalyzed-epoxidations.
Chem. Rev. 1989, **89**(3), 431-458.

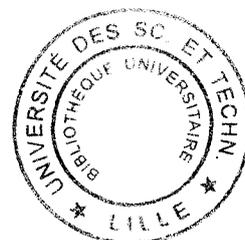
- 192 : Prat, D.; Lett, R.
Epoxidation with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media.
Tetrahedron Letters, 1986, **27**(6), 707-710.
- 193 : Khare, P.; Agrawal, G. L.
Kinetics and mechanism of epoxidation of acrylic acid with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate.
React. Kinet. Catal. Lett. 1983, **23**(3-4), 207-212.
- 194 : Beg, M. A.; Ahmad, I.
Kinetics and mechanism of the epoxidation of fumaric acid with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate or sodium molybdate.
J. Catal. 1975, **39**, 260-264.
- 195 : Kirshenbaum, K. S.; Sharpless, K. B.
Improved procedure for the tungstate-catalyzed epoxidation of α , β -unsaturated Acids.
J. Org. Chem. 1985, **50**, 1979-1982.
- 196 : Arakawa, H.; Moro-Oka, Y.; Ozaki, A.
Kinetic studies on olefin epoxidation by peroxo molybdenum complex ($\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{HMPT}$).
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, **47**(12), 2958-2961.
- 197 : Amato, G.; Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Bortolini, O.; Conte, V.; Difuria, F.; Modena, G.; Valle, G.
Oxidations with peroxotungsten complexes : rates and mechanism of stoichiometric olefin epoxidations.
J. Mol. Catal. 1986, **37**, 165-175.
- 198 : Bortolini, O.; Conte, V.; Difuria, F.; Modena, G.
Metal catalysis in oxidation by peroxides.
Part 18. On the mechanism of the electrophilic olefin epoxidation by molybdenum (VI) peroxo complex.
J. Mol. Catal. 1983, **19**, 331-343.
- 199 : Arcoria, A.; Ballestreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Difuria, F.; Modena, G.
Opposite regioselectivity in the epoxidation of geraniol and Linalool with molybdenum and Tungsten peroxo complexes.
J. Org. Chem. 1986, **51**, 2374-2376.
- 200 : Di Furia, F.; Fornasier, R.; Tonellato.
Catalytic oxidation by a molybdenum(VI)-diperoxo complex as a counterion of cationic surfactants in dilute hydrogen peroxide aqueous solutions.
J. Mol. Catal. 1983, **19**, 81-84.
- 201 : Campestrini, S.; Di Furia, F.; Modena, G.; Bortolini, O.
Chemioselective alcohol oxidation by the anionic molybdenum-pinacolato N-oxide peroxo complex MoO_5PICO .
J. Org. Chem. 1990, **55**, 3658-3660.
- 202 : Zahonyi-Budo, E.; Simandi, L.I.
Oxidation of styrene oxide by diperoxomolybdenum(VI).
Inorg. Chem. Acta, 1987, **134**, 25-26.

- 203 : Bonchio, M.; Conte, V.; Di Furia, F.; Modena, G.
Oxidative cleavage of epoxides by molybdenum(VI) peroxy complexes.
J. Mol. Catal. 1991, **70**, 159-164.
- 204 : Ogata, Y.; Tanaka, K.
Kinetics of the oxidation of dimethyl sulfoxide with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate.
Can. J. Chem. 1981, **59**, 718-722.
- 205 : Bortolini, O.; Di Furia, F.; Modena, G.; Seraglia, R.
Metal catalysis in oxidation by peroxides. Sulfide oxidation and olefin epoxidation by dilute hydrogen peroxide catalyzed by molybdenum and tungsten derivatives under phase-transfer conditions.
J. Org. Chem. 1985, **50**, 2688-2690.
- 206 : Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Spina, E.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M.
Kinetics and mechanism of oxidation of organic sulphides and olefins by a molybdenum peroxopolyoxoanion.
Gazzetta Chim. Italiana, 1990, **120**, 309-312.
- 207 : Bortolini, O.; Di Furia, F.; Modena, G.; Schionato, A.
Asymmetric epoxidation by Mo(VI)-peroxy complexes : a mechanistic analysis.
J. Mol. Catal. 1986, **35**, 47-53.
- 208 : Winter, W.; Mark, C.; Schurig, V.
Reagents for asymmetric epoxidations. Molecular structure of a molybdenum(VI)-oxodiperoxy complex containing a chiral bidentate lactamide ligand.
Inorg. Chem. 1980, **19**, 2045-2048.
- 209 : Kagan, H. B.; Mimoun, H.; Mark, C.; Schurig, V.
Asymmetric epoxidation of simple olefins with an optically molybdenum(VI) peroxy complex.
Angew. Ch. Int. Ed. 1979, **18**, 485-486.
- 210 : Sharpless, K. B.; Townsend, J. M.; Williams, D. R.
On the mechanism of epoxidation of olefin by covalent peroxides of molybdenum (VI).
J. Am. Chem. Soc. 1972, **94**, 295-296.
- 211 : Prandi, J.; Kagan, H. B.; Mimoun, H.
Epoxidation of isolated double bonds with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstate salts.
Tetrahedron Letters, 1986, **27**(23), 2617-2620.
- 212 : Takahito, O.; Yasuyuki, S.; Naotoshi, T.; Kimio, K.; Yasutaka, I.; Masaya, O.
Epoxidation of α , β -unsaturated carboxylic acids with hydrogen peroxide by heteropoly acids.
Chem. Lett. 1989, **11**, 1053-1056.
- 213 : Adam, W.; Griesbeck, A.
Regioselective synthesis of 2-hydroperoxy-2-methylene butanoic acid derivative via photooxidation of tiglic acid derivatives.
Synthesis, 1986, **12**, 1050-1052.

- 214 : Mcgoran, E. C.; Wyborney, M.
Chemical source of singlet oxygen, or its synthetic equivalent. Generation from resin-bound peroxomolybdate.
Tetrahedron Lett. 1989, **30**(7), 783-786.
- 215 : Adam, W.; Hadjiaropoglou, L.; Nestler, B.
Dimethyldioxirane epoxidation of α,β -unsaturated ketones, acids and esters.
Tetrahedron Lett. 1990, **31**(3), 331-334.
- 216 : Adam, W.; Richter, M. J.
On the origin of the geminal regioselective in the ene reaction of singlet oxygen with substituted alkenes.
Tetrahedron Lett. 1993, **34**(52), 8423-8426.
- 217 : Aubry, J. M.; Mandard-Cazin, B.; Rougee, M.; Bensasson, R. V.
Kinetic studies of singlet oxygen [4 + 2] cycloadditions with cyclic 1,3-dienes in 28 solvents.
J. Am. Chem. Soc. 1995, **117**, 9159-9164.
- 218 : Saito, I.; Matsuura, T.
The oxydation of electron-rich aromatic compounds.
Org. Chem. 1979, **40**, 511-574.
- 219 : Matsuura, T.
Bio-mimetic oxygenation.
Tetrahedron, 1977, **33**, 2869.
- 220 : Pfoertner, K.; Böse, D.
Die photosensibilisierte oxydation einwertiger phenole zu chinonen.
Helv. Chim. acta, 1970, **53**(7), 1553-1566.
- 221 : Grams, G. W.; Inglett, G. E.
Sensitized photooxidation of α -tocopherol and 2,2,5,7,8-pentamethyl-6-chromanol in ethyl acetate.
J. Am. Chem. Soc. 1972, **94**, 866-868.
- 222 : Rizzuto, F.; Spikes, J. D.; Coleer, G. D.
The eosin-sensitized photooxidation of substituted phenylalanines and tyrosines.
Photochem. Photobiol. 1977, **25**, 465-476.
- 223 : Thomas, M. J.; Foote, C. S.
Chemistry of singlet oxygen. XXVI. Photooxygenation of phenols.
Photochem. Photobiol., 1978, **27**, 683-693.
- 224 : Saito, I.; Kato, S.; Matsuura, T.
Photoinduced reactions. XL. Addition of singlet oxygen to monocyclic aromatic ring.
Tetrahedron Lett. 1970, 239-242.
- 225 : Saito, I.; Imuta, M.; Matsuura, T.
Photoinduced reactions. LX. Arene peroxide intermediates in the photosensitized oxygenation of methoxybenzenes.
Tetrahedron, 1972, **28**, 5313-5320.
- 226 : Matsuura, T.; Yoshimura, N.; Nishinaga, A.; Saito, I.
Photoinduced reactions. LVI. Participation of singlet oxygen in the hydrogen abstraction from phenol in the photosensitized oxygenation.
Tetrahedron, 1972, **28**, 4933-4938.

- 227 : Gorman, A. A.; Hamblett, I.; Lambert, C.; Spencer, B.; Standen, M. C.
Identification of both preequilibrium and diffusion limits for reaction of singlet oxygen, $O_2(^1\Delta_g)$, with both physical and chemical quenchers : variable-temperature, time resolved infrared luminescence studies.
J. Am. Chem. Soc. 1988, **110**, 8053-8059.
- 228 : Gorman, A. A.; Gould, I. R.; Hamblett, I.; Standen, M. C.
Reversible exciplex formation between singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ and vitamin E. Solvent and temperature effects.
J. Am. Chem. Soc. 1984, **106**, 6956-6959.
- 229 : Gorman, A. A.; Lovering, G.; Rodgers, M. A. J.
The entropy-controlled reactivity of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ towards furans and indoles in toluene. A variable-temperature study by pulse radiolysis.
J. Am. Chem. Soc. 1979, **101**, 3050-3054.
- 230 : Gorman, A. A.; Gould, I. R.; Hamblett, I.
Time-resolved study of the solvent and temperature dependence of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ reactivity towards enol ethers : reactivity parameters typical of rapid reversible exciplex formation.
J. Am. Chem. Soc. 1982, **104**, 7098.
- 231 : Foote, C. S.; Thomas, M.; Ching, T. Y.
Photooxidation of phenols.
Photochem. Photobiol. 1976, **5**, 172-177.
- 232 : Gsponer, H.E.; Previtali, C. M.; Garcia, N. A.
Evidence for physical quenching of singlet oxygen ($O_2(^1\Delta_g)$) by dinitrophenols.
J. Photochem. 1987, **36**, 247-253.
- 233 : Martire, D.O.; Braslavsky, S. E. Garcia, N. A.
Sensitized photo-oxidation of dihydroxybenzenes and chlorinated derivatives. A kinetic study.
J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 1991, **61**, 113-124.
- 234 : Scurlock, R.; Rougee, M.; Bensasson, R.V.
Redox properties of phenols, their relationships to singlet oxygen quenching and their inhibitory effects on benzo(a)pyrene-induced neoplasia.
Free. Rad. Res. Commun. 1990, **8**, 251-258.
- 235 : Garcia, N. A.
Environmental significance of singlet molecular oxygen-mediated degradation of phenolic aquatic pollutants.
J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 1992, **14**, 381-383.
- 236 : Martire, D. O.; Evans, C.; Bertolotti, S.; Braslavsky, S. E.; Gracia, N. A.
Singlet molecular oxygen [$O_2(^1\Delta_g)$] production and quenching by hydroxybiphenyls.
Chemosphere, 1993, **26**, 1691-1701.
- 237 : Mukai, K.; Daifuku, K.; Okabe, K.; Tanigaki, T.; Inoue, K.
Structure-activity relationship in the quenching reaction of singlet oxygen by tocopherol (Vitamin E) derivatives and related phenols. Finding of linear correlation between the rates of quenching of singlet oxygen and scavenging of peroxy and phenoxy radicals in solution.
J. Org. Chem. 1991, **56**(13), 4188-4192.

- 238** : Luiz, M.; Gutierrez, I.; Bocco, G.; Garcia, N. A.
Solvent effect on the reactivity of monosubstituted phenols towards singlet molecular oxygen ($O_2(^1\Delta_g)$) in alkaline media.
Can. J. Chem. 1993, **71**, 1247-1251.
- 239** : Scully, F. E.; Hoigné, J.
Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water.
Chemosphere, 1987, **16**, 681.
- 240** : Tratnyek, P. G.; Hoigné, J.
Oxidation of substituted phenols in the environment : a QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen.
Environ. Sci. Technol. 1991, **25**, 1956-1604.
- 241** : Tratnyek, P. G.; Hoigné, J.
Photo-oxidation of 2,4,6-triméthylphenol in aqueous laboratory solutions and natural waters: kinetics of reaction with singlet oxygen.
J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 1994, **84**, 153-160.
- 242** : Murray, R. W.; Kaplan, M. T.
Singlet oxygen source in ozone chemistry. Chemical oxygenations using the adducts between phosphite esters and ozone.
J. Am. Chem. Soc. 1969, **91**(19), 5358-5364.
- 243** : Barton, D. H. R.; Magnus, P. D.; Quinney, J. C.
Experiments on the synthesis of tetracycline. Part XIII. Oxidation of ring model phenols to *p*-hydroxycyclohexadienones.
J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1975, **1**, 1610-1614.
- 244** : Bacon, R. G. R.; Kuan, L. C.
Production of peroxidic compounds from phenols by aqueous titanium(IV)-Hydrogen peroxide oxidant systems.
Tetrahedron Lett. 1971, **37**, 3397-3400.
- 245** : Mitsui, T.
Chemical Inc. Jpn. Kohai Tokkyo Koho JP 8256 455, 5 avril 1982.
- 246** : Jefford, C. W.; Bernardinelli, G.; McGoran, E. C.
The reaction of 4-hydroperoxy-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dienone with acetaldehyde. Formation of the *bis*-(peroxyacetal).
Helv. Chim. Acta, 1984, **67**, 1610-1614.
- 247** : Nardello, V.; Azaroual, N.; Cervoise, I.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M.
Synthesis and photooxidation of sodium 1,3-cyclohexadiene-1,4-diethanoate : a new colorless and water-soluble trap of singlet oxygen.
Tetrahedron, 1996, **52**(6), 2031-2046.



RESUME

Trois nouvelles sources chimiques d'oxygène excité à l'état singulet, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), ont été étudiées. Il s'agit de systèmes basés sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions molybdates (VI), tungstates (VI) et calcium (II).

Dans un premier temps, nous avons tenté d'élucider le mécanisme de ces réactions en identifiant les peroxométallates intermédiaires formés. La spectroscopie RMN ^{95}Mo nous a permis de mettre en évidence les mono-, di-, tri- et tétraperoxomolybdates formés par réaction de MoO_4^{2-} avec différentes concentrations de H_2O_2 ainsi que leurs éventuelles formes protonées obtenues par acidification. Les constantes d'équilibres ont été déterminées et un diagramme de prédominance a été établi. La comparaison de ces résultats avec une étude cinétique nous a conduits à proposer le triperoxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ comme principal précurseur d'oxygène singulet. Pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$, nous avons déterminé la stoechiométrie de la réaction par piégeage chimique de $^1\text{O}_2$ puis, nous avons mis en évidence la formation de certains peroxotungstates par spectroscopies UV/visible et RMN ^{183}W . Quant au système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$, nous avons prouvé la formation de $^1\text{O}_2$ par piégeage chimique et détection de sa luminescence IR et les paramètres influents ont été repérés. Le peroxyde de calcium $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été identifié comme le précurseur de $^1\text{O}_2$.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés oxydantes de chaque système. Tout d'abord, nous avons mis en évidence la double réactivité des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{WO}_4^{2-}$ en les confrontant à l'acide tiglique susceptible de réagir soit par époxydation soit par peroxydation suivant le pH du milieu. Nous avons ensuite appliqué la source chimique d'oxygène singulet, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, à la synthèse organique en oxydant, à une échelle préparative, différents substrats phénoliques. Enfin, nous avons évalué l'intérêt du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ en synthèse organique en le confrontant à des dérivés phénoliques, aromatiques, cyclohexadiéniques et acryliques.

Mots clés : *Oxygène singulet, peroxyde d'hydrogène, ions molybdates, ions tungstates, hydroxyde de calcium, peroxomolybdates, peroxotungstates, oxydation.*