

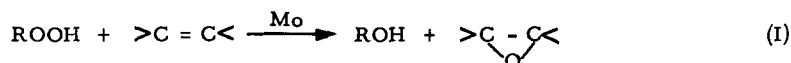
ACTION DES HYDROPEROXYDES ORGANIQUES SUR LES  
DERIVES DU MOLYBDENE (1)

Jacques KALOUSTIAN  
Laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie - Faculté de Pharmacie  
27, Boulevard Jean-Moulin - 13385 - Marseille - Cedex 4

Louis LENA, Jacques METZGER  
Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle  
Rue Henri-Poincaré - 13397 - Marseille - Cedex 4

(Received in France 10 October 1974; received in UK for publication 20 January 1975)

Les dérivés du molybdène interviennent au cours des réactions d'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes organiques (2 - 7). Les produits de la réaction sont l'époxyde et l'alcool résultant de la réduction de l'hydroperoxyde.



Les oléfines n'ont pratiquement aucune action sur les dérivés du molybdène, par contre, les hydroperoxydes organiques, en l'absence d'oléfine, entraînent une réaction exothermique avec décomposition partielle ou totale de l'hydroperoxyde, et formation de dérivés du molybdène, objet de la présente étude. De tels dérivés pourraient être des intermédiaires de la réaction d'époxydation (1).

1 - Formation de l'acide permolybdique :

En l'absence de solvant, l'action de t-Bu OOH sur Mo O<sub>2</sub> (acac)<sub>2</sub> est très exothermique la température atteint 90° C. Si le milieu réactionnel est brutalement refroidi, on isole l'acide permolybdique. Cette formation de l'acide permolybdique, non décrite dans la littérature, s'expliquerait peut être par l'action de l'eau oxygénée ou des radicaux OH<sup>•</sup> sur l'acide molybdique. Ce dernier peut résulter de l'action de l'hydroperoxyde sur un dérivé molybdique au début de la réaction lorsque la température n'est pas trop élevée.

Par ailleurs, les dérivés du molybdène réagissent avec l'eau oxygénée pour donner le même acide permolybdique (8). L'analyse comparative de l'acide permolybdique obtenu par ces deux méthodes, permet de déduire la formule brute Mo O<sub>3</sub> . H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> (9). Sa formation est empêchée par l'action d'inhibiteurs comme l'hydroquinone, par exemple. Il est d'ail-

leurs connu que les acides permolybdique et pertungstique obtenus à partir de l'eau oxygénée et d'anhydride molybdique ou tungstique permettent l'époxydation des oléfines (5, 10).

## 2 - Formation de l'acide molybdique

Nous avons préparé l'acide molybdique  $\text{Mo O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2 \text{Mo O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par une action douce des hydroperoxydes organiques sur les dérivés du molybdène à la température ambiante, en solution dans le t-Bu OH (tableau 1).

Tableau 1.

Essais	Dérivés du Molybdène		Hydroperoxydes	
1	Molybdène O (poudre)	0,35 M	t-Bu OOH	1,7 M
2	$\text{Mo O}_2 (\text{acac})_2$ VI	0,1 M	t-Bu OOH	1,7 M
3	$\text{Mo O}_2 (\text{acac})_2$ VI	0,1 M	$\text{C} (\text{CH}_3)_2 \text{OOH}$	1,7 M
4	$\text{Mo O}_2 (\text{acac})_2$ VI	0,1 M	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} (\text{OOH}) \text{CO}_2$ t-Bu	1,5 M
5	Naphténate VI et traces de V	0,25 M	t-Bu OOH	1,5 M
6	Bleu de molybdène IV à VI	0,2 M	t-Bu OOH	1,7 M
7	$\text{Mo Cl}_5$ V	0,1 M	t-Bu OOH	1,7 M

(acac) = acétylacétonate.

### Formation de l'acide molybdique à partir de dérivés du molybdène et d'hydroperoxydes

En l'absence d'hydroperoxyde, le molybdène est récupéré inchangé. Le rendement en acide molybdique obtenu, par rapport au molybdène de départ, est de 90 à 100% pour tous les essais, sauf pour l'essai 1 où 10 % seulement sont convertis en acide molybdique, le reste étant récupéré inaltéré en fin de réaction. Dans l'essai 6, le bleu de molybdène provient de l'acide molybdique préparé auparavant et qui a bleui au cours du temps, le rendement est de 50 % seulement.

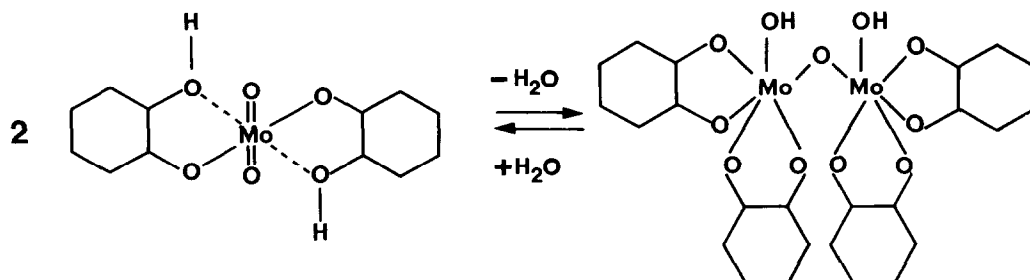
L'acide molybdique a été analysé par les méthodes courantes (11) il contient régulièrement des traces de fonction peroxyde et également de molybdate de t-butyle mis en évidence par la microanalyse et la R.M.N. (H du t-butyle à 1,2 ppm).

L'acide molybdique, obtenu lors de l'oxydation du molybdène par les produits de décomposition partielle de l'hydroperoxyde, peut se former par un processus de type

radicalaire. Un mécanisme ionique nous semble moins probable du fait que les hydroperoxydes organiques sont des acides faibles, ( $pK_a = 12,8$  pour le  $t\text{-Bu OOH}$  (12)).

L'acide molybdique  $H_2 Mo O_4 \cdot H_2 O$ , résultant de l'hydratation de  $H_2 Mo O_4$ , précipite par addition d'hydrocarbures saturés, la molécule d'eau provenant de la décomposition de l'hydroperoxyde.

R.A. SHELDON a mis en évidence la formation de molybdates de cyclohexane-diol-1,2 en fin de réaction d'époxydation du cyclohexène par  $t\text{-Bu OOH}$  catalysée par  $Mo O_2 (acac)_2$  (13). Nous avons vérifié que l'époxy-cyclohexane réagit bien sur l'acide molybdique obtenu in-situ pour donner les molybdates correspondants sous forme de monomère (A) ou de dimère (B). Ce dernier peut être obtenu à partir de (A) par déshydratation thermique (13, 14).



Les analyses sont réalisées par les méthodes courantes (15).

En conclusion, l'action d'hydroperoxydes organiques sur les dérivés du molybdène permet d'obtenir l'acide molybdique  $H_2 Mo O_4 \cdot H_2 O$  dans des conditions douces et l'acide permolybdique  $Mo O_3 \cdot H_2 O_2$  à une température plus élevée, à condition toutefois de refroidir rapidement pour éviter une décomposition totale et rapide de l'hydroperoxyde avec formation de bleus de molybdène.

#### REFERENCES

- (1) Ce travail fait partie de la thèse de doctorat ès-Sciences Physiques de J. KALOUSTIAN (28 Juin 1974, n° d'ordre au C.N.R.S. 10.044).
- (2) R. LANDEAU, D. BROWN, J.L. RUSSELL, J. KOLLAR, (Halcon Int. Inc.), Congrès mondial du Pétrole (Mexico, 2-8 Avril 1967), Communication 18/(8), Proc. (1967), 5, 67 (publié en 1968).
- (3) M.N. SHENG, J.G. ZAJACEK, Advan. chem. ser., (1968), 76, 418.
- (4) G.R. HOWE, R.R. HIATT, J. Org. Chem., (1971), 36, {17}, 2493.
- (5) F. MASHIO, S. KATO, Memoirs of Faculty of Indust. Arts (Kyoto Tech. University, Sci. Technol.), (1967), 16, 79, cf. CA (1968), 69, {18}, 68.762 R.

- (6) W. DITTMANN, Die Angewandte Makromolekulare chemie, (1968), 42, {4/5}, 255.
- (7) J. KALOUSTIAN, L. LENA, J. METZGER, Bull. Soc. chim., (1971), {12}, 4415.
- (8) G. TRIDOT, Ann. Chim., (1955), 10, {12}, 255.
- (9) Analyses de  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  obtenu à partir de l'hydroperoxyde (A) ou de l'eau oxygénée (B) - Mo % calc. 54,0, tr. (A) 54,2, (B) 54,0, - H % calc. 1,78, tr. (A) 1,86, (B) 1,82,  
 -  $\text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}_2$  calc.  $x = 1,00$ , tr. (A)  $x = 0,95$ , tr. (B)  $x = 0,99$ ,  
 Les caractéristiques spectrales sont identiques pour (A) et (B)  
 - U.V.  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ , - I.R.  $\nu_{\text{Mo=O}} = 990 \text{ et } 920 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\delta_{\text{Mo-O-Mo}} = 570 \text{ et } 530 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{OH}} = 3500 \text{ et } 1620 \text{ cm}^{-1}$ , et une bande à  $630 \text{ cm}^{-1}$  citée pour les composés peroxydés du molybdène, par H. MIMOUN, I. SEREE de ROCH, L. SAJUS, Bull. Soc. chim., (1969), 1481 et J. Y. CALVES, J. E. GUERCHAIS, Bull. Soc. chim., (1969), 1220 et 1222.
- (10) V. N. SAPOUNOV, N. N. LEBEDEV, Zh. Org. Khim, (1966), 2, 273.
- (11) Dosages colorimétriques Mo % calc. 53,3, tr. 52,0 à 53,8, microanalyse · H % calc 2,22, tr. 2,15 à 2,38, dosage en retour  $\text{H}^+$  ( $10^{-2}$  eq. g/g) calc. 1,11, tr. 1,07 à 1,18,  
 - I.R. (nujol)  $\nu_{\text{OH}} = 3400 \text{ et } 1640 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Mo=O}} = 970 \text{ et } 895 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\delta_{\text{Mo-O}} = 800 \text{ et } 730 \text{ cm}^{-1}$ . Si l'acide molybdique est sous forme de pastille dans K Br, il montre une structure polymère caractérisée par des fréquences  $\delta_{\text{Mo-O-Mo}}$  vers  $690-760 \text{ cm}^{-1}$ . D'après R. G. BEILES, E. M. BEILES, Journal Neorganiticheski Khimii, (1969), 14, {7}, 1891, cette bande se situe vers  $700 \text{ cm}^{-1}$ .
- (12) A. J. EVERETT, C. J. MINKOFF, Trans. Faraday Soc., (1953), 49, 410.
- (13) R. A. SHELDON, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, (1973), 92, 367.
- (14) S. N. A. M. PROGETTI s.p.a., Brevet anglais (1969), n° 1.226.937.
- (15) La microanalyse confirme les formules brutes de (A) et de (B), F(A) = 182 - 186° C (avec décomposition), F(B) = 200 - 207° C (avec décomposition); - I.R. (A) et (B)  $\nu_{\text{OH}} = 3200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ , (A)  $\nu_{\text{Mo=O}} = 960 - 900 \text{ cm}^{-1}$ , (B)  $\delta_{\text{Mo-O-Mo}} = 700 \text{ cm}^{-1}$  (cf. réf. (11)).