

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Option: CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par

KADDOUR MOKHTAR

Thème

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES HETEROPOLYSELS

**$H_{3-2X}Ni_XPMo_{12}O_{40}$ (X=0-1,5). ETUDE DE LEURS PROPRIETES
CATALYTIQUES**

Soutenu publiquement le : 15/12/2013, devant le Jury composé de:

Mme. S. GUERMOUCHE	Professeur	à	l'U.S.T.H.B	Présidente
Mme. C. RABIA	Professeur	à	l'U.S.T.H.B	Directrice de mémoire
Mme. N. SALHI	Professeur	à	l'U.S.D.P	Examineur
Mr. L. HAMMAL	Maître de conférences	à	l'U.S.T.H.B	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), sous la direction de Madame **Chérifa Rabia** Professeur et directrice du Laboratoire de Chimie du Gaz naturel à l'USTHB. Je tiens à la remercier chaleureusement pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et encadré cette thèse, pour son efficacité, ses précieux conseils et d'avoir été toujours disponible.

Je prie Madame **S. GUERMOUCHE**, Professeur à l'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements.

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à Mme **N. SALHI** Professeur à l'USDP, pour avoir accepté de juger cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Messieurs **L. HAMMAL**, Maître de Conférences classe A à l'USTHB, d'avoir accepté au jury.

Toute ma gratitude et mes sincères remerciements à **S. BENADJI**, **T. MAZARI**, **L. DERECHÉ**, maître de conférences à l'USTHB, pour leur aide dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à associer à ces remerciements l'ensemble de mes amis dont le soutien, les encouragements ont été pour moi d'un grand réconfort. Merci à **LYES, ADLANE, MOHAMED, AMINE, BRAHIM, SIDALI, RAFIK, SOFIANE, KARIM** et pour tous les membres de Laboratoires du Gaz Naturel (USTHB).

Je voudrais remercier du plus profond de mon cœur mon père, ma mère, mes sœurs pour leur soutien inconditionnel depuis le début de ma scolarité et qui, durant ces trois dernières années, ont su m'épauler, me conseiller et m'encourager pour mener à bien ce projet.

Les dernières lignes seront pour Mme **C. RABIA**, que je remercie encore une fois pour sa patience et ses encouragements qui m'ont permis d'avancer et de mener ce projet qui me tenait vraiment à cœur.

POM : Polyoxométallates.

AA : Acide adipique.

-ol : Cyclohexanol.

-one : Cyclohexanone.

-ol/-one : Cyclohexanol et Cyclohexanone.

RAA(%) : Rendement en acide adipique.

Ni_xPMo₁₂ : hétéropolysels H_{3-2x}Ni_xPMo₁₂O₄₀.

Figure I.1 : Formation des polyanions.....	7
Figure I.2 : Structures des hétéropolyanions d'Anderson, Dawson et Keggin.....	8
Figure I.3: Structure secondaire des hétéropolyacides.....	11
Figure II.1 : Structure de l'hétéropolyanion de Keggin.	20
Figure II.2 : Spectre IR de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$	21
Figure II.3 : Spectres IR des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$	21
Figure II.4 : Spectres UV -Visible de l'acide H_3PMo_{12} et du sel $Ni_{1,5}PMo_{12}$	22
Figure II.5: Diffractogrammes RX des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$	23
Figure II.6: Courbe TG-DSC de l'hétéropolyacide H_3PMo_{12}	24
Figure II.7: Courbes TG-DSC des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$	26
Figure III.1: Schéma du montage du test catalytique.....	32
Figure III.2: Spectre IR de l'acide adipique.....	32
Figure III.3: Cycle de Mars Van Krevelen.....	40

Tableau I.1: Différentes familles d'hétéropolyanions.....	7
Tableau I.2 : Evolution de la symétrie cristalline des hétéropolyacides en fonction de la température.....	10
Tableau II.1: Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR des solides $\text{H}_3\text{-}_{2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	22
Tableau II.2 : Résultats des analyses TG et DSC.....	27
Tableau II. 3 : Comparaison entre les formules théoriques et les formules expérimentales des sels de Nickel.....	27
Tableau III.1 : Rendement en acide adipique en fonction de la masse de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$...	34
Tableau III .2: Rendements en acide adipique en fonction du nombre d'atome de Ni dans $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ et de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel.....	36
Tableau III.3 : Rendement en acide adipique en fonction du nombre du nombre d'ions Ni(II) dans $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de la nature du substrat.....	38
Tableau III.4 : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange -one/-ol en présence de $\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$	39

SOMMAIRE

Introduction générale.....1

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Acide adipique.....3

I.2. Généralités sur les polyoxométallates.....5

I.2.1. Définition des polyoxométallate.....6

I.2.2. Structure du polyoxométallates de type Keggin.....8

 I.2.2.1. structure de l'hétéropolyanion de Keggin.....8

 I.2.2.2. Structure du polyoxometallate de type Keggin.....9

I.2.3. Propriétés des polyoxométallates de type Keggin.....11

 I.2.3.1 Stabilité des polyoxométallates en solution.....11

 I.2.3.2. Propriétés acides des polyoxométallates12

 I.2.3.3. Propriétés redox des polyoxométallates.....13

 I.2.3.4. Stabilité thermique des polyoxométallates13

 I.2.3.5. Propriétés catalytiques des polyoxométallates14

Références bibliographiques.....15

Chapitre II

Synthèse et Caractérisation des Polyoxométallates

Introduction.....	18
II.1 Synthèse des hétéropolysels.....	18
II.1.1 Synthèse de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$, nH_2O	18
II.1.2. Synthèse des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_4$	19
II.2. Caractérisation des hétéropolysels.....	19
II.2.1. Spectroscopie Infra Rouge (FTIR).....	19
II.2.2 Spectroscopie UV-Visible.....	22
II.2.3. Diffraction des RX.....	23
II.2.4. Analyse thermique ATG-DSC.....	23
II.3. Conclusion.....	28
Références bibliographiques.....	29

Chapitre III

Réactivité Catalytique des Polyoxométallates

Introduction.....	30
III.1. Test catalytique.....	30
III.2. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol.....	33
III.2.1. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique...	33

III.2.2. Effets du nombre d'atome de Ni dans $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ et de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel sur le rendement en acide adipique.....	34
III.3. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone...	36
III.4. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone.....	38
III.5. Conclusion.....	41
Références bibliographiques.....	42
Conclusion Générale.....	43

Annexe

I. Produits utilisés.....	45
II. Techniques de Caractérisation.....	46
II.1 Spectroscopie Infra Rouge (FTIR).....	46
II.2 Spectroscopie UV-Visible.....	46
II.3 Diffraction des Rayons X.....	46
II.4 Analyse thermique ATG-DSC.....	47

*Introduction
Générale*

L'acide adipique (AA) ou l'acide hexane-1,6-dioïque, est un intermédiaire important utilisé principalement dans la fabrication de nylon, de plastifiants, de résines synthétiques et également comme additif alimentaire. Il est produit industriellement à partir de l'oxydation d'un mélange de cyclohexanone (50%) et de cyclohexanol (50%), en présence de l'acide nitrique pris comme oxydant et d'un catalyseur à base de Cu et de V. Ce processus présente des contraintes environnementales. En effet, en plus d'être corrosif, l'acide nitrique conduit après sa réduction à la formation d'oxydes d'azote NO_x . Parmi eux, N_2O , gaz polluant, nocif et à effet de serre est évacué vers l'extérieur.

Actuellement, le développement d'un protocole de synthèse de l'AA qui entre dans le domaine de la chimie verte, comme alternative au protocole industriel semble être l'objectif de plusieurs chercheurs. Des tentatives ont été faites pour substituer l'acide nitrique par des systèmes catalytiques solides à base de métaux de transition, moins nocifs et moins corrosifs et des oxydants plus respectueux de l'environnement tels que l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant préféré dans les procédés d'oxydation en phase liquide. Il est facile à manipuler et son produit de réduction est uniquement l'eau, ce qui fait de lui, un produit « vert ». Son utilisation nécessite un milieu acide qui provient généralement des acides organique ou minéraux. Cependant, ces acides ont des conséquences négatives sur l'environnement en raison des phénomènes de corrosion, toxicité et de pollution. Pour contourner ces inconvénients, il serait intéressant d'utiliser des polyoxométallates (POMs) phosphomolybdiques de type Keggin, comme catalyseur, pour des réactions redox en phase liquide. Ils ont l'avantage de présenter des propriétés acide et oxydante qui peuvent être contrôlées en fonction de la nature des constituants et des besoins de la réaction. Ainsi, l'acidité et la propriété oxydante nécessaires à la réaction pourraient provenir uniquement du POMs.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation, caractérisation et propriété catalytique des hétéropolysels, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0-1,5$) dans l'oxydation directe du cyclohexanol, de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol-cyclohexanone en acide adipique en présence de l'eau oxygénée et en absence de solvant. Ainsi le manuscrit sera constitué des chapitres suivants:

- dans le premier, l'étude bibliographique sera exposée.
- le second sera consacré à la préparation et la caractérisation des hétéropolysels, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0-1,5$).
- le dernier chapitre sera réservé à l'étude des propriétés catalytiques des hétéropolysels dans la synthèse de l'acide adipique.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

I.1. Acide adipique

L'acide adipique ou l'acide hexane-1,6-dioïque, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ est un intermédiaire important utilisé principalement dans la fabrication de nylon, des plastifiants, des résines synthétiques et également comme additif alimentaire.

L'AA est produit industriellement par un procédé à deux étapes [1-3]. La première étape consiste en l'oxydation du cyclohexane, en présence d'air, en un mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol. Dans la seconde étape, le mélange est oxydé en acide adipique, en présence de l'acide nitrique, comme oxydant et d'un catalyseur à base de cuivre et de vanadium. En plus de l'AA, il y a formation des acides succinique, glutarique et oxalique comme sous-produits. Ce processus présente des contraintes environnementales. En effet, en plus d'être corrosif, l'acide nitrique conduit après sa réduction à la formation d'oxydes d'azote (NO , NO_2 et N_2O). Les gaz NO , NO_2 sont recyclés pour former l'acide nitrique, alors que N_2O , gaz polluant, nocif et à effet de serre est évacué vers l'extérieur. Il est également à l'origine de la destruction de la couche d'ozone.

Actuellement, le développement d'un protocole de synthèse de l'AA qui entre dans le domaine de la chimie verte, comme alternative au protocole industriel semble être l'objectif de plusieurs chercheurs. Des tentatives ont été faites pour substituer l'acide nitrique par des systèmes catalytiques moins nocifs et moins corrosifs et des oxydants plus respectueux de l'environnement tels que l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène.

La synthèse directe de l'acide adipique à partir du cyclohexane a été examinée par plusieurs auteurs. Avec le composé N- hydroxyphthalimide combiné à des éléments tels que le cobalt et le manganèse comme catalyseurs, l'oxydation du cyclohexane en présence d'oxygène moléculaire a conduit à une sélectivité en AA de 73% avec une

conversion de 73%, avec le cobalt [4]. D. Bonnet et Coll. ont proposé une méthode efficace de synthèse de l'AA par oxydation du cyclohexane en présence d'air et d'acides carboxyliques tels que 3,5-di-tert-butylbenzoïque, 4-tertbutylbenzoïque ou 4-trifluorométhylbenzoïque comme catalyseurs et des précurseurs métalliques (Co, Mn) comme co-catalyseurs. Les meilleurs résultats ont été également obtenus avec l'élément cobalt (70% de sélectivité en AA) [5]. Parmi, les polyoxométallates de type Anderson testés comme catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexane en présence d'oxygène moléculaire, les auteurs ont montré que $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_6Mo_7O_{24}$ est le plus performant avec 87% de sélectivité en AA à 10% de conversion [6].

La synthèse de l'AA à partir de l'oxydation du cyclohexène a été examinée en utilisant comme catalyseurs, des matériaux à base de tungstène [7], des peroxotungstates et des peroxomolybdates [8], des silicates mésoporeux dopés de titane [9-11] et des complexes à base d'hétéropolyacides phosphomolybdique et phosphotungstique [12] et comme oxydant le peroxyde d'hydrogène à 30%. Ces tests catalytiques ont conduit à des rendements élevés en acide adipique.

La synthèse de l'AA à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence d'eau oxygénée a également fait l'objet de plusieurs travaux. Avec des sels de tétrabutylammonium des hétéropolyacides, $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_3PW_{12}O_{40}$, il a été montré qu'en absence de H_2O_2 , le catalyseur réagissait d'une façon stœchiométrique et non catalytique et en sa présence d'une façon catalytique [13]. Dans ce procédé, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont oxydés par le catalyseur et l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'hétéropolyanion, qui passe ainsi du bleu (phase réduite) au jaune (phase oxydée). La production de l'AA à partir de l'oxydation de la cyclohexanone, en milieu acide acétique, avec l'oxygène moléculaire a été examinée en présence de catalyseurs tels que $Mn(OAc)_2/Co(OAc)_2$ [14] et des complexes à base de Cu/Mn [15]. Des activités catalytiques et des sélectivités élevées ont été obtenues avec ces systèmes catalytiques. Avec des

hétéropolyacides, de formule $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x = 1$ et 2), il a été montré que l'utilisation de l'acide acétique conduit à une forte augmentation de la conversion du cyclohexanone en présence de H_2O_2 , comparée à la réaction effectuée uniquement en présence d'eau[16]. Il a été également rapporté dans cette étude, que l'oxydation de la cyclohexanone met en jeu un mécanisme redox en milieu aqueux et un mécanisme auto-oxydation radicalaire lorsque l'acide acétique est ajouté.

L'oxydation de la cyclohexanone sur des catalyseurs hétéropolytungstates de type Dawson en présence de H_2O_2 , en absence de solvant organique, d'additifs acides et d'agents de transfert de charge, permet d'atteindre un rendement de 14% en acide adipique [17].

Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant préféré dans les procédés d'oxydation en phase liquide. Il est facile à manipuler et son produit de réduction est uniquement l'eau, ce qui fait de lui, un produit « vert ». Son utilisation nécessite un milieu acide qui provient généralement des acides organique ou minéraux. Cependant, ces acides ont des conséquences négatives sur l'environnement en raison des phénomènes de corrosion, toxicité et de pollution. Pour contourner ces inconvénients, il serait intéressant d'utiliser les polyoxométallates (POMs) phosphomolybdiques de type Keggin, comme catalyseur, pour des réactions redox en phase liquide. Ils ont l'avantage de présenter des propriétés acide et oxydante qui peuvent être contrôlées en fonction de la nature des constituants et des besoins de la réaction. Ainsi, l'acidité et la propriété oxydante nécessaires à la réaction pourraient provenir uniquement du POMs.

I.2. Généralités sur les polyoxométallates

Plusieurs revues ont décrit les polyoxométallates (POMs) [18-20].

I.2.1. Définition des polyoxometallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des composés ioniques de masse molaire élevée (2 à 4 Kg par mole) constitués d'hétéropolyanion, $[X_xM_yO_z]^{n-}$ et de contre-ions (H_3O^+ , alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition et/ou groupements organiques) et de molécules d'eau d'hydratation. Ils peuvent être sous forme acide, noté hétéropolyacide ou sous forme de sel soluble ou insoluble, noté hétéropolysel. Les polyoxométallates (POMs) constituent une famille très étendue de clusters moléculaires métal- oxygène dont les premiers éléments sont connus depuis près de deux siècles.

La **figure I.1** résume la formation de l'hétéropolyanion, $[X_xM_yO_z]^{n-}$ à partir de l'entité élémentaire $[MO_x]^{n-}$. les isopolyanions, $[M_mO_y]^{q-}$, sont obtenus par polycondensation des $[MO_x]^{n-}$ à pH contrôlé. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient un hétéropolyanion (HPA) de formule $[X_xM_mO_y]^{q-}$. Le métal M représente d'une généralement l'atome de tungstène, molybdène, vanadium ou niobium, au degré d'oxydation, le plus élevé (Mo(VI), W(VI), V(V), Nb(V)). L'hétéroélément est un non-métal, généralement P(V), Si(IV), As(V).

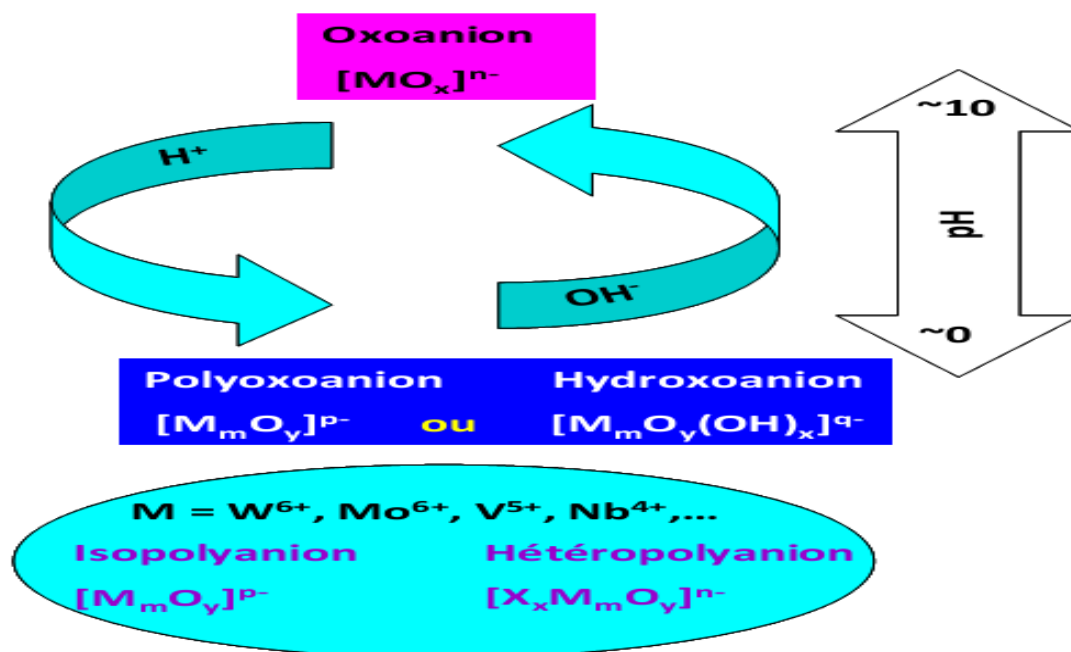


Figure I.1 : Formation des polyanions.

Les hétéropolyanions, $[X_x M_m O_y]^{q-}$, qui ont été isolés jusqu'à présent, correspondent à des rapports m/x de 6, 9 ou 12 et leur structure porte le nom de celui qui l'a résolue. On distingue ainsi la structure de Keggin (1934) correspondant à l'hétéropolyanion $XM_{12}O_{40}^{n-}$, la structure d'Anderson (1937) correspondant à l'hétéropolyanion $XM_6O_{24}^{n-}$ et la structure de Dawson (1954) correspondant à l'hétéropolyanion $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ (**Tableau I.1**). Les POMs de type Keggin sont les plus connus et les plus étudiés, en particulier dans le domaine de la catalyse.

Tableau I.1 : Différentes familles d'hétéropolyanions

Types de HPA	Formule du HPA	Groupements tri et bimétallique	Groupe central
Keggin	$XM_{12}O_{40}^{n-}$	M_3O_{13}	XO_4
Dawson	$X_2M_{18}O_{62}^{n-}$	M_3O_{13}	XO_4
Anderson	$XM_6O_{24}^{n-}$	M_2O_{10}	XO_6

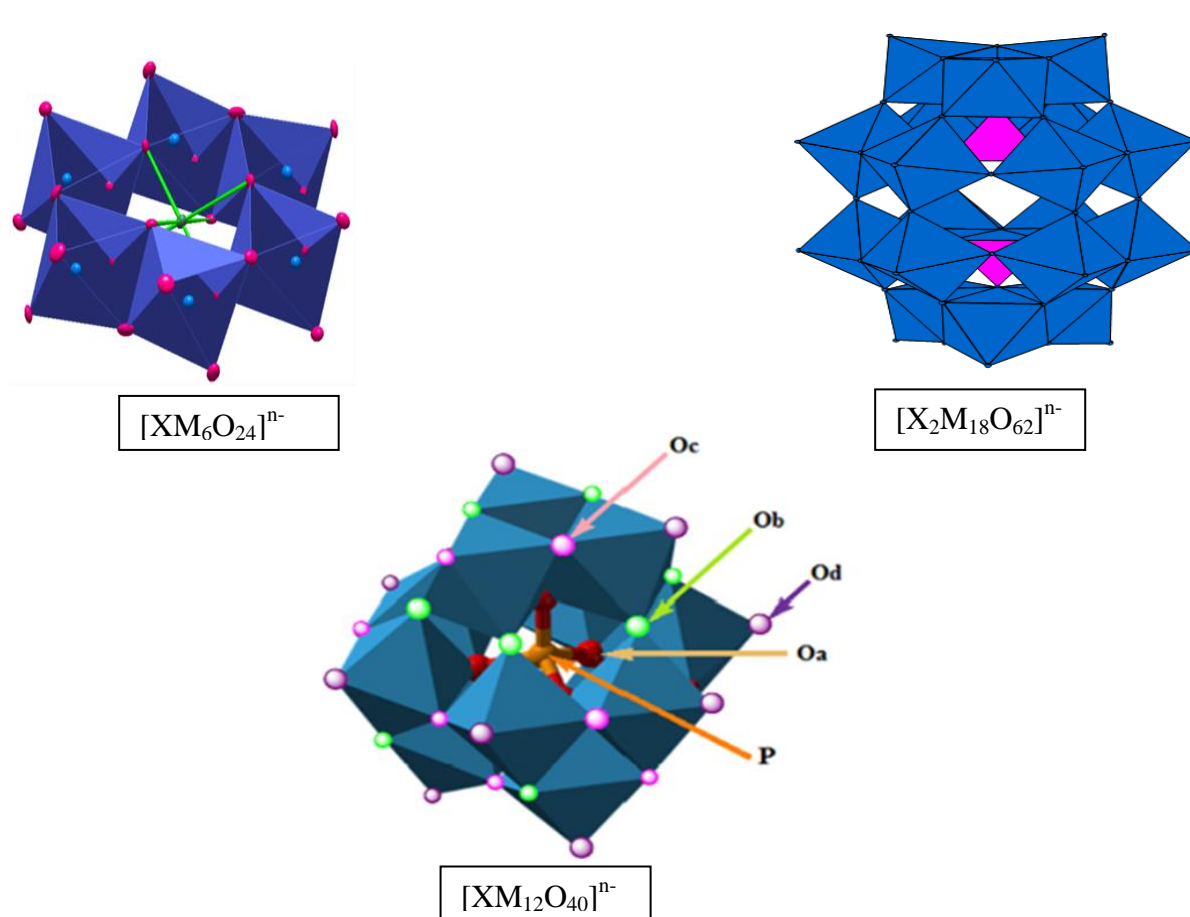


Figure I.2: Structures des hétéropolyanions d'Anderson, Dawson et Keggin

I.2.2. Structure du polyoxométallates de type Keggin

I.2.2.1. Structure de l'hétéropolyanion de Keggin

L'hétéropolyanion, $XM_{12}O_{40}^{n-}$, est constitué d'un assemblage de 4 groupements trimétalliques (M_3O_{13}) autour d'un tétraèdre central XO_4 et chaque groupement résulte de l'association de trois octaèdres MO_6 par mise en commun d'arêtes. La résolution de la structure sur monocristaux de l'anion $XM_{12}O_{40}^{n-}$ a mis en évidence 4 types d'atomes d'oxygène différents (**Fig.I.2**).

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre XO_4 et aux trois octaèdres MO_6 d'un même groupement trimétallique.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs à deux groupements trimétalliques.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs à deux octaèdres d'un même groupement trimétallique.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_d , liés à un seul atome de métal M.

Les atomes d'oxygène O_b et O_c sont appelés oxygène pontant et ceux correspondant à O_d oxygène terminaux.

I.2.2.2. Structure du polyoxometallate de type Keggin

La structure des polyoxométallates, appelée structure secondaire, dépend aussi bien de la nature du contre-ion que du nombre de molécules d'eau d'hydratation.

Lorsque les contre-ions sont des protons, le polyoxométallate est appelé hétéropolyacide et sa structure dépend du nombre de molécules d'eau d'hydratation. A basse température (4°C), les hétéropolyacides cristallisent dans un système cubique avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 29 et 31. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau triclinique stable à 13-15 molécules d'eau. La perte des molécules d'eau conduit à un hétéropolyacide anhydre et sa structure devient quadratique (**Tableau I.2**).

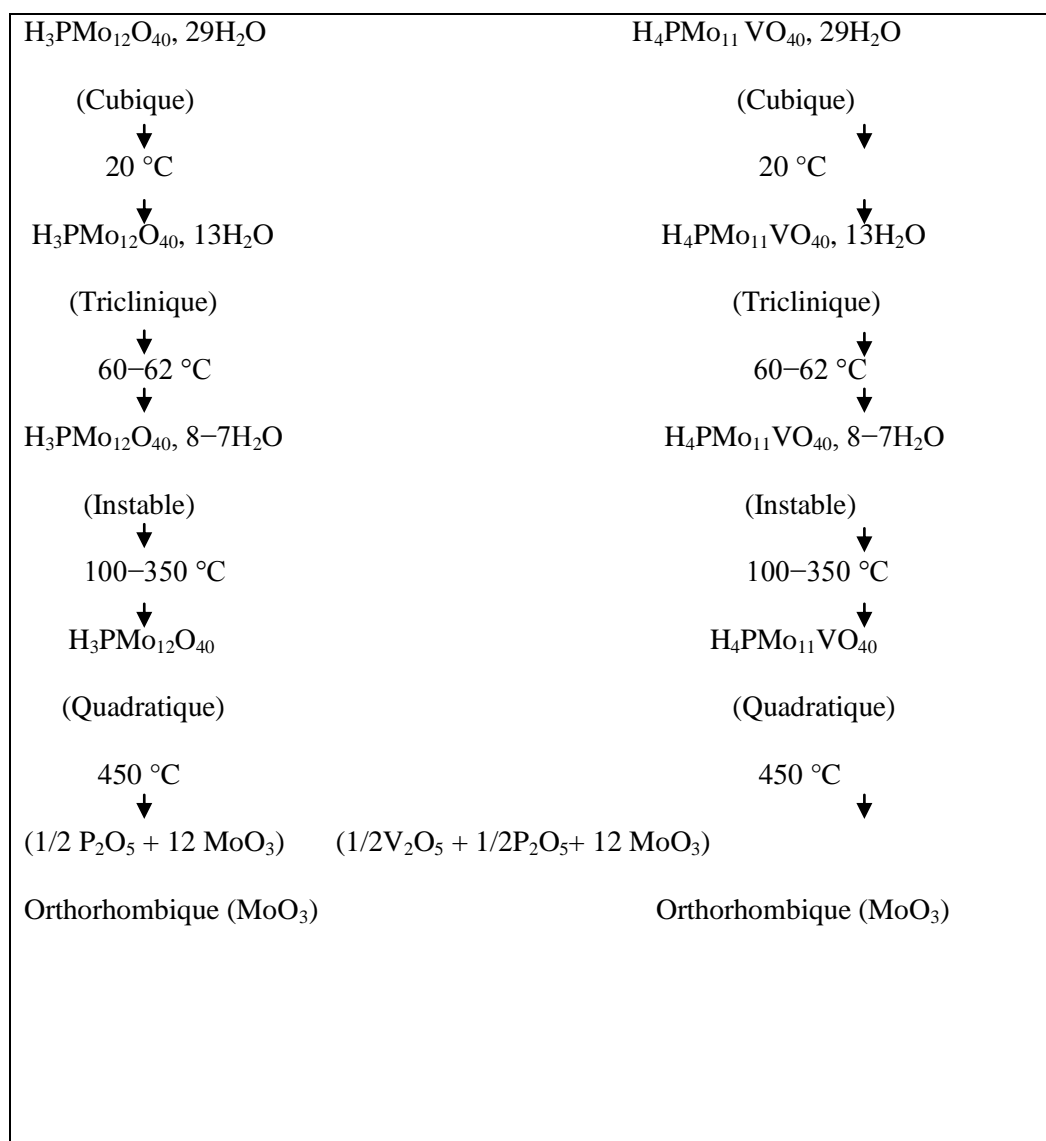


Tableau I.2: Evolution de la symétrie cristalline des hétéropolyacides en fonction de la température.

Les protons de l'hétéropolyacide hydraté s'associent à deux ou à quatre molécules d'eau pour former des ponts dihydroxonium $H_5O_2^+$ ou tétrahydroxonium $H_9O_4^+$ entre les différentes unités de Keggin(**Fig. I.3**).

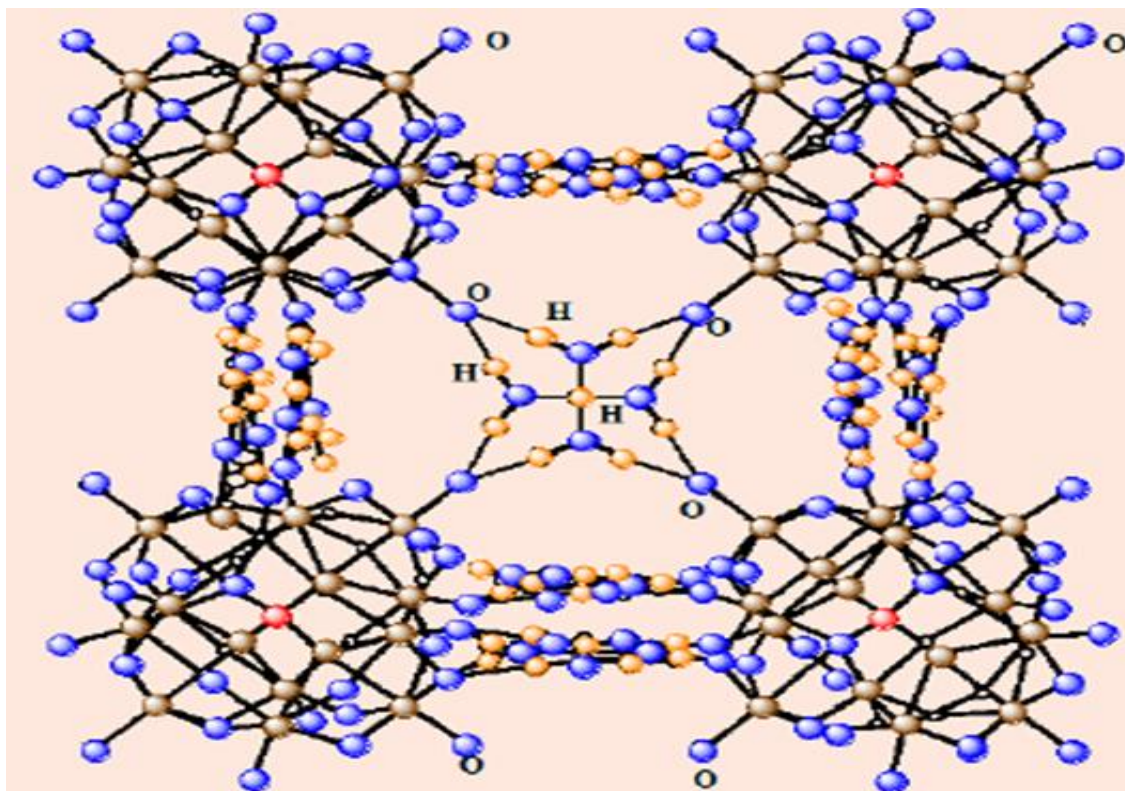


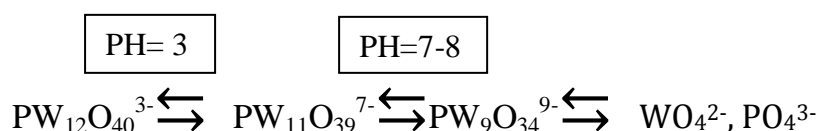
Figure I.3: Structure secondaire des hétéropolyacides.

Lorsque les protons sont remplacés par des cations de petite taille (Na^+ , Li^+), la structure cristalline du polyoxométallate reste proche de celle de l'hétéropolyacide. Avec un cation volumineux (Cs^+ , K^+ ...), le réseau cristallin est plus compact et la maille est souvent cubique.

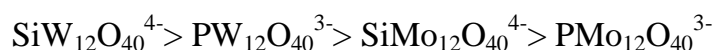
I.2. 3. Propriétés des polyoxométallates de type Keggin

I.2.3.1. Stabilité des polyoxométallates en solution

La stabilité des hétéropolyanions dépend du pH, de la concentration des espèces et de la température. Ainsi, l'anion phosphotungstique $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ se décompose par augmentation du pH selon les équations suivantes :



Les hétéropolyanions à base de molybdène, plus sensibles aux variations de pH que ceux à base de tungstène, décomposeraient à partir de $\text{pH} = 1$. La stabilité relative en solution des hétéropolyanions de Keggin les plus connus est la suivante :

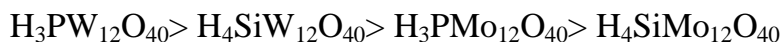


Les POMs avec des contre-ions de petit rayon (H^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ...) sont très solubles dans l'eau et les milieux polaires contrairement à ceux possédant des rayons plus volumineux (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ...).

I.2.3.2. Propriétés acides des polyoxométallates

Les hétéropolyacides de Keggin sont des acides de Brønsted plus forts que les acides minéraux (HCl , HClO_4 , HNO_3 ...). Leur force d'acidité est liée à la dispersion des charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et au niveau des liaisons $\text{M}-\text{O}_d$.

Les tungstates sont plus acides que les molybdates et la substitution d'un molybdène par un vanadium entraîne une diminution de l'acidité provoquée par l'augmentation de la charge négative de l'anion. La force d'acidité des hétéropolyacides varie comme suit:



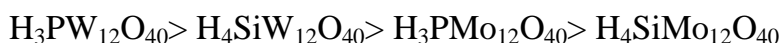
I.2.3.3. Propriétés redox des polyoxométallates

Les polyoxométallates ont un pouvoir oxydant lié à l'état d'oxydation élevé de Mo(VI) ou W(VI). Le pouvoir oxydant des hétéropolyacides varie dans le sens inverse de celui de la force d'acidité, ainsi, les molybdates sont plus oxydants que les tungstates et la substitution d'un molybdène par un vanadium entraîne une augmentation du pouvoir oxydant.

A l'état liquide comme à l'état solide, ils se réduisent facilement pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", tout en conservant leur structure.

I.2.3.4. Stabilité thermique des polyoxométallates

La stabilité thermique des POMs dépend de sa composition chimique. Les tungstates sont plus stables que les molybdates. Dans le cas des hétéropolyacides, la stabilité thermique varie comme suit:



Dans le cas des hétéropolysels, pour un hétéropolyanion donné ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{n-}}$), la stabilité thermique des sels diminue comme suit :

Cs⁺, Tl⁺, K⁺ > NH₄⁺ > La³⁺, Ce³⁺ > Mg²⁺ > Mn²⁺, Ca²⁺ > Cd²⁺, > Ni²⁺, Cu²⁺ > Co²⁺, Ba²⁺.

I.2.3.5. Propriétés catalytiques des polyoxométallates

L'utilisation des polyoxométallates en catalyse a connu un grand essor ces dernières décennies. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène et leurs propriétés acide et redox peuvent être modulées en fonction de leur composition et des conditions de la réaction. Par ailleurs, leur synthèse est facile et reproductible et en plus, ils ne sont ni toxiques ni corrosifs.

Il a été rapporté que les phosphomolybdates de type Keggin sont efficaces dans l'oxydation des alcanes tels que l'isobutane [18-20], propane [21-26], cyclohexane [27, 28], l'oxydation du propène en acroléine [29-31]. En catalyse homogène, des rendements élevés ont été obtenus dans la synthèse des hétérocycles en présence d'hétéropolyacides phosphotungstiques [32-38].

Références bibliographiques

- [1] A. Castellan, J.C.J. Bart and S. Cavallaro, *Catal. Today*, 9, (1991) 285-299.
- [2] A. Castellan, J.C.J. Bart and S. Cavallaro, *Catal. Today*, 9, (1991) 255-283.
- [3] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: En*, 9, (1996) 25.
- [4] T. Iwahama, K. Sjojyo, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Org. Proc. Res. & Develop*, 2 (1998) 255-260.
- [5] D. Bonnet, T. Ireland, E. Fachea, J.P. Simonato, *Green Chem.*, 8, (2006) 556–559.
- [6] H. Lü, W. Ren, P. Liu, S. Qi, W. Wang, Y. Feng, F. Sun, Y. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* 441, (2012) 136– 141.
- [7] P. Jin, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tanga, X. Wang, *Catal. Today*, 175, (2011) 619- 624.
- [8] W. Zhu, H. Li, X. He, Q. Zhang, H. Shu, Y. Yan, *Catal. Comm*, 9, (2008) 551-555.
- [9] G. Lapisardi, F. Chiker, F. Launay, J. P. Nogier, J.L. Bonardet, *Catal. Comm*, 5, (2004) 277-281.
- [10] G. Lapisardi, F. Chiker, F. Launay, J.P. Nogier, J.L. Bonardet, *Micro.Meso.Mat.* 78, (2005) 289-295.
- [11] M.N. Timofeeva, O.A. Kholdeeva, S.H. Jung, J.S. Chang, *Appl. Catal. A: Gen.* 345, (2008) 195-200.
- [12] S. Ren, Z. Xie, L. Cao, X. Xie, G. Qin, J. Wang, *Catal. Comm.*, 10, (2009) 464-467.
- [13] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, *Polyhedron*, 3, (1984) 607-610.
- [14] A. Shimizu, K. Tanaka, H. Ogawa, Y. Matsuoka, M. Fujimori, Y. Nagamori Hamachi, H. *Bull. Chem Soc Japan*, 10, (2003) 1993-2001.

- [15] S. A. Chavan, D. Srinivas, and P. Ratnasamy, *J. Catal*, 212, (2002) 39-45.
- [16] F. Cavania, L. Ferronia, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzinia, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Appl Catal, A: Gen*391, (2011) 118-124.
- [17] Chen, D. Yang, X. Zhou, H. He, J. Shiyou Huagong/Petro Tech, 6, (2010) 656-660.
- [18] M. Misono, *Catal. Rev*,29,(1987) 269- 667.
- [19] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev*, (1998) 98-171.
- [20] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev*,(1998) 98- 199.
- [21] C. Knapp, T. Ui, K. Nagai, N. Mizuno, *Catal. Today*, (2001) 71- 111.
- [22] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifirò, E. Etienne, *Catal. Today*, (2001) 71- 97.
- [23] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl Catal. A: Gen*,(2004) 259- 141.
- [24] W. Ueda, Y. Suzuki, W. Leen, S. Imaoka, *Stud. Surf. Sci. and Catal*, (1996) 101-1065.
- [25] K. Nowinska, M. Sopa, A. Waclaw, D. Suba, *Appl Catal. A: Gen*, (2002) 225- 141.
- [26] N. Dimitratos, J. C. Védrine, *Catal. Com*,(2006) 7- 811.
- [27] T. Mazari, C. Marchal-Roch, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Nat. Gas Chem*, 18,(2009) 319–324.
- [28] L. Dermeche, S. Hocine, M. M. Bettahar, C. Rabia, *Can. J. Chem. Eng.* 87, (2009).
- [29] T. Mazari, C. Roch, Marchal, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Nat. Gaz Chem*. 19,(2010) 54–60.
- [30] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, *React. Kinect. Catal, Lett.*79, (2003) 357-364.

- [31] S. Hocine, C. Rabia, M. Fournier, M. M. Bettahar, C. R. Chimie, 10, (2007) 637-643.
- [32] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, C. Rabia and E.M. Gaigneaux, Stud. Surf. Scie. Catal, 175, (2010) 665-669.
- [33] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, K. Bachari, C. Rabia and E.M. Gaigneaux, Micro. Meso. Mat, 130, (2010) 103-114.
- [34] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, B. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, C. R. Chimie. 15, (2012) 658-668.
- [35] M. Hedidi, S. M. Hamdi, T. Mazari, B. Boutemur, C. Rabia, F. Chemat and M. Hamdi Tetrahedron, 62, (2006) 5652-5655.
- [36] K. Ighilahriz, B. Boutemur, F. Chami, C. Rabia, M. Hamdi, S. M. Hamdi, Molecules, 13, (2008) 779-789.
- [37] R. Kaoua, N. Bennamane, S. Bakhta, S. Benadji, C. Rabia, B. Nedjar-Kolli, Molecules, 16, (2011) 92-99.
- [38] Y. Bentarzi, S. Benadji, N. Bennamane, C. Rabia, B. Nedjar-Kolli, Res. J. Pharm, Biol. Chem. Sci, (2013).

CHAPITRE II

Synthèse et Caractérisation des Polyoxométallates

Les hétéropolysels, $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ avec x variant de 0,25 à 1,5 ont été préparés par échange cationique à partir de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et du sulfate de métal.

La structure de Keggin, correspondant à l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ a été vérifiée par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF). La structure cristalline du sel a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX), l'état d'oxydation du molybdène ainsi que les différents transferts de charge ligand-métal par spectroscopie UV-Visible et leur comportement thermique par analyse thermique (ATG-DSC).

II.1. Synthèse des hétéropolysels

II.1.1. Synthèse de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $n\text{H}_2\text{O}$

La synthèse de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $n\text{H}_2\text{O}$ (noté HPMo_{12}) passe par celle de son sel disodique, $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$. Elle nécessite les 2 étapes suivantes:

- **première étape:** à une solution contenant 145,15 g (0,6 mole) de molybdate de sodium (Na_2MoO_4) dissous dans 210ml d'eau, sont ajoutés 4,1ml d'acide phosphorique concentré (75%) et 142ml d'acide perchlorique. Après refroidissement (réaction exothermique), un précipité se forme. Filtré puis séché à l'air, le précipité $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ pèse environ 95 g.

- **deuxième étape:** 95g de sel disodique, $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$, sont dissous dans 164 ml d'eau acidifiée avec 41,5 ml d'acide chlorhydrique à 37%. La solution est mise dans une ampoule à décanter avec 130 ml d'éther diisopropylique. Trois phases se forment, celle qui est dense contient l'éthérate de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Après récupération de cette phase, la solution est mise sous vide et sous agitation à température ambiante pour éliminer l'éther.

II.1.2. Synthèse des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

Les sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ (noté Ni_xPMo_{12}) ont été préparés en deux étapes. La première consiste à synthétiser le sel $Ba_xPMo_{12}O_{40}$ par précipitation à partir d'une solution d'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ et de l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$ dans des rapports stœchiométriques suivant l'équation 1. La seconde étape réside en la substitution des ions Ba^{2+} par les ions Ni^{2+} . Le sulfate de baryum précipite suivant l'équation 2. Après filtration, le filtrat est séché à 50 °C sous vide à l'aide d'un rota-vapeur. Il est ensuite récupéré tel quel sans lavage ultérieur. Les sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ sont solubles.



II.2. Caractérisation des hétéropolysels

II.2.1. Spectroscopie Infra Rouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour caractériser la structure primaire correspondant à l'anion de Keggin. Le spectre IR constitue une « empreinte digitale ». Ainsi, les bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons phosphore-oxygène et métal-oxygène de l'anion de Keggin sont situées dans le domaine spectral 1200-300 cm^{-1} . En accord avec Rocchiccioli-Deltcheff et coll [1], elles correspondent aux vibrations suivantes:

- déformation du squelette entre 500 et 300 cm^{-1} .
- phosphore-oxygène:
 - $\nu_{as} P - O_a$: 1060-1064 cm^{-1} .
- métal – oxygène :
 - $\nu_{as} M o - O_d$: 960-965 cm^{-1} .

- $\nu_{as} \text{Mo} - \text{O}_b - \text{Mo}$: 866-880 cm^{-1} (jonction par sommets).
- $\nu_{as} \text{Mo} - \text{O}_c - \text{Mo}$: 776-799 cm^{-1} (jonction par arrêtes).

La **figure II.1** montre la structure de Keggin avec les différents types d'oxygène (O_a , O_b , O_c et O_d) et les **figures II.2** et **II.3** montre les spectres IR de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et des sels $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ respectivement. Dans le **tableau II.1**, sont portées les fréquences des bandes de vibrations IR. Les sels $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présentent tous la structure de Keggin comme le montre les résultats de l'analyse par spectroscopie IR. Le **tableau II.1** montre qu'il n'y a pas de variation significative de fréquence correspondant aux différentes bandes de vibration IR entre les sels de nickel et l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ce résultat confirme que l'unité de Keggin, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, n'a pas été affectée par la substitution des protons l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par les ions Ni^{2+} quelque soit le nombre d'atome de nickel dans le solide.

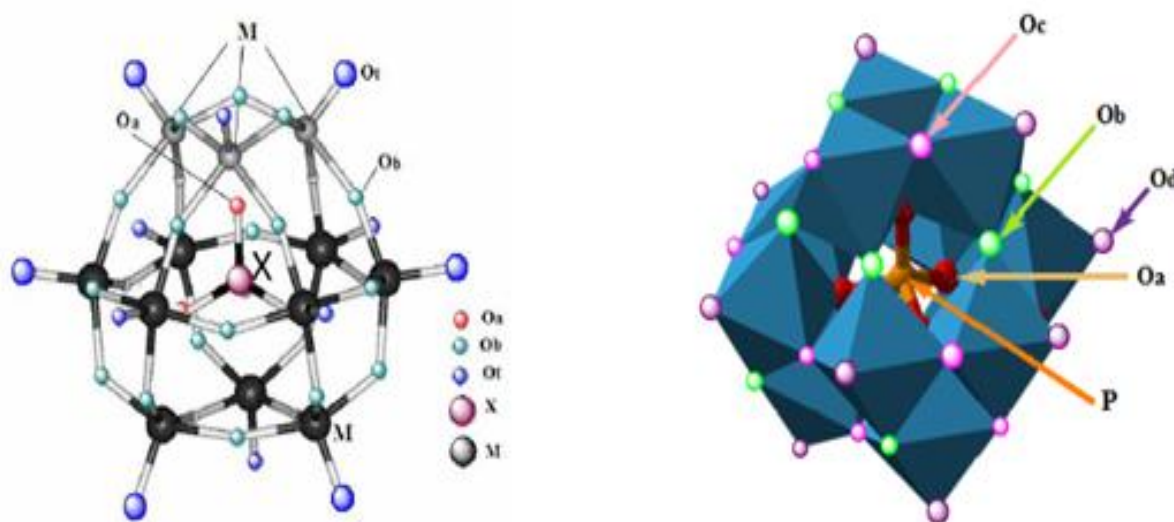


Figure II.1: Structure de l'hétéropolyanion de Keggin.

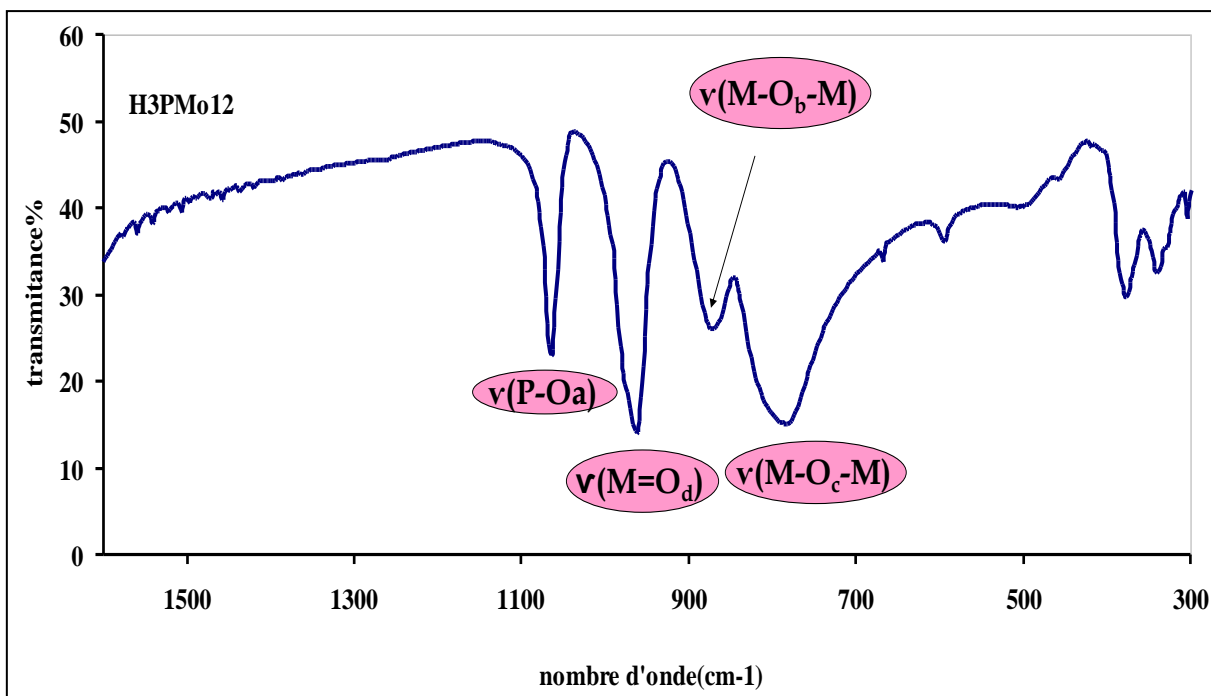


Figure II.2: Spectre IR de l'acide H₃PMo₁₂O₄₀.

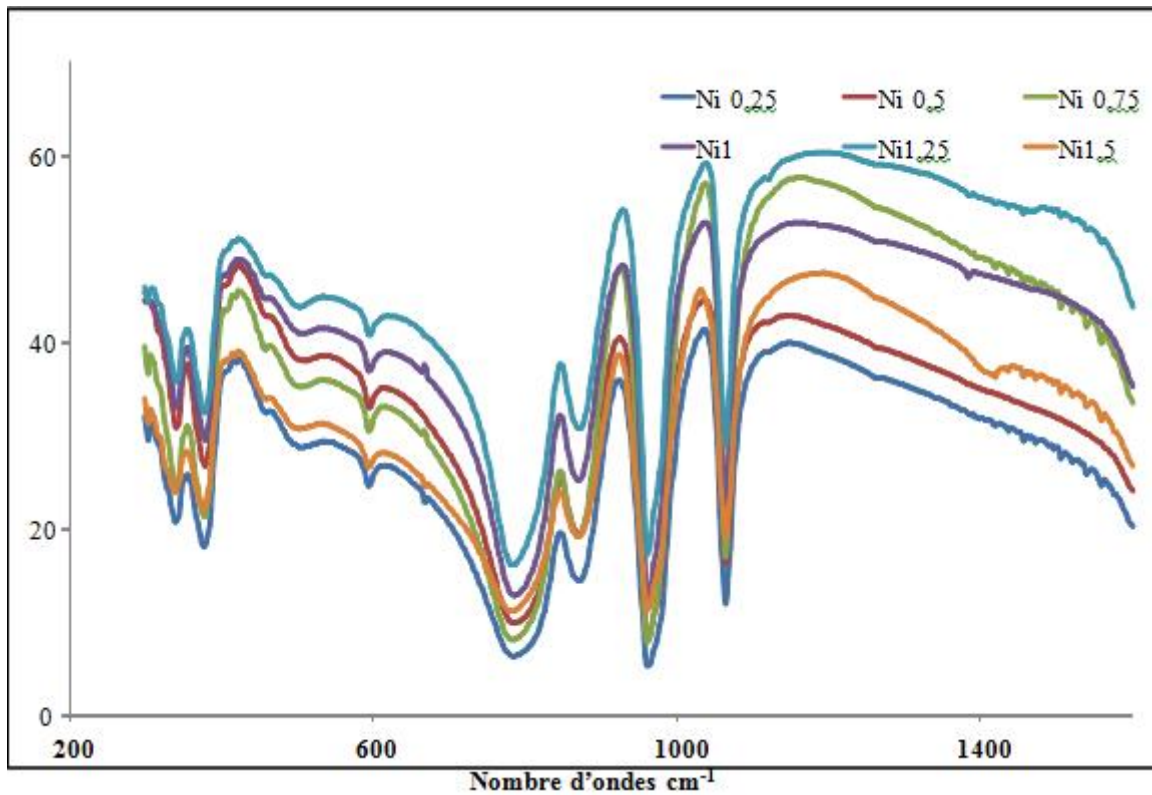


Figure II.3: Spectres IR des sels H_{3-2x}Ni_xPMo₁₂O₄₀.

Tableau II.1: Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR des solides $\text{H}_3\text{-}_{2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

$\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$	$\gamma(\text{P-Oa})$	$\gamma(\text{M=Od})$	$\gamma(\text{M-ObM})$	$\gamma(\text{M-Oc-M})$
X=0	1060	962	870	785
X=0,25	1060	964	875	787
X=0,5	1060	966	876	791
X=0,75	1060	964	876	791
X=1	1060	962	874	791
X=1,25	1060	964	877	791
X=1,5	1060	962	876	791

II.2.2. Spectroscopie UV-Visible

Dans l'étude des polyoxomolybdates par spectroscopie UV-Visible, il a été rapporté que la seule bande de transfert de charge oxygène–molybdène (VI) observée est située dans le domaine spectral 200-550nm [2-6]. Les spectres UV-Visible de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ et du sel $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$ (**figure II.4**) présentent cette large bande dans ce domaine spectral (200-550nm).

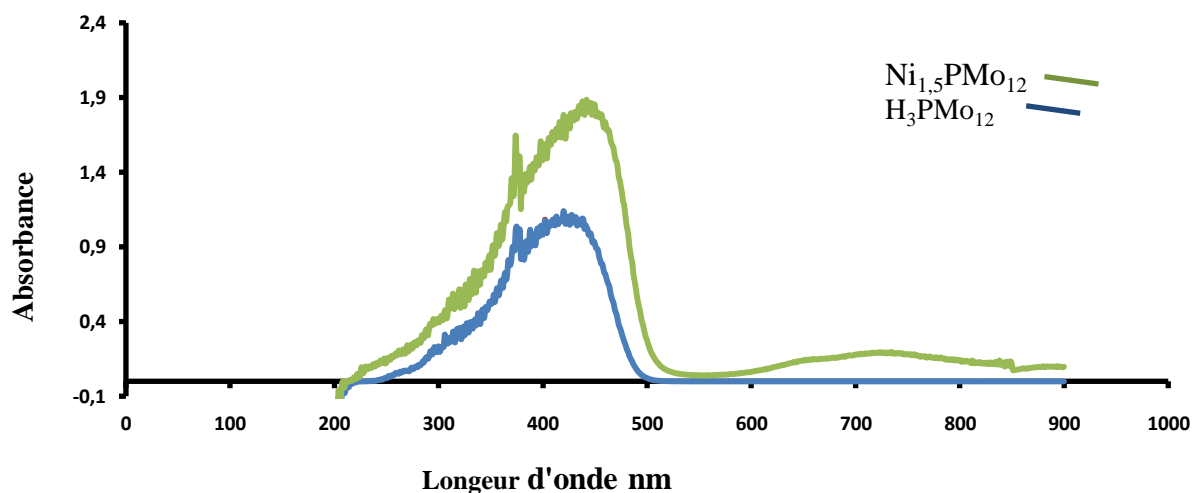


Figure II.4 : Spectres UV -Visible de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ et du sel $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$.

II.2.3. Diffraction des RX

Les résultats obtenus montrent que les diffractogrammes RX des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ (**figure II.5**) sont isotypes de celui de l'acide $H_3PMo_{12}, 13H_2O$ qui cristallise dans une structure triclinique. Ces résultats suggèrent que la substitution partielle ou totale des protons par l'ion du métal de transition nickel n'a pas affecté le réseau cristallin de l'acide H_3PMo_{12} .

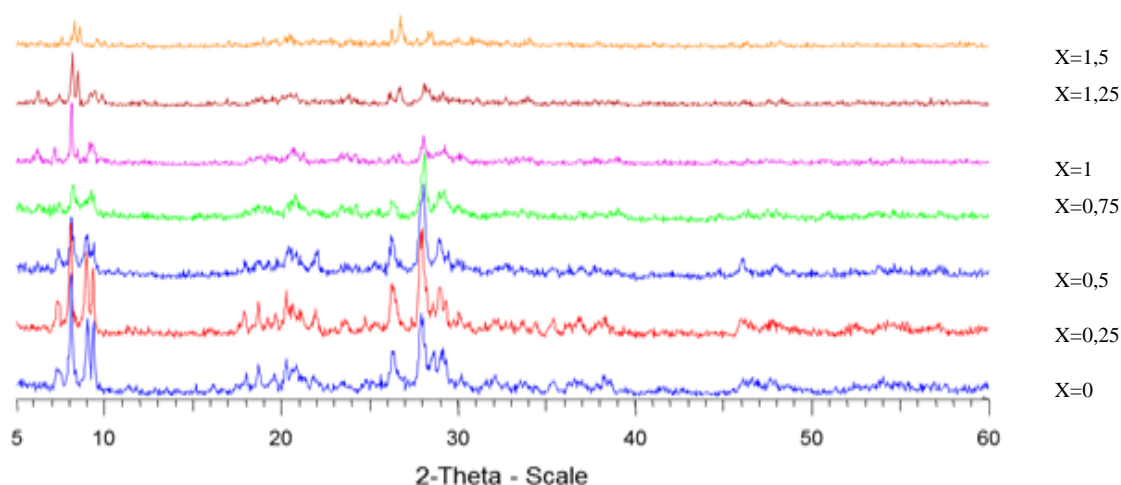


Figure II.5: Diffractogrammes RX des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

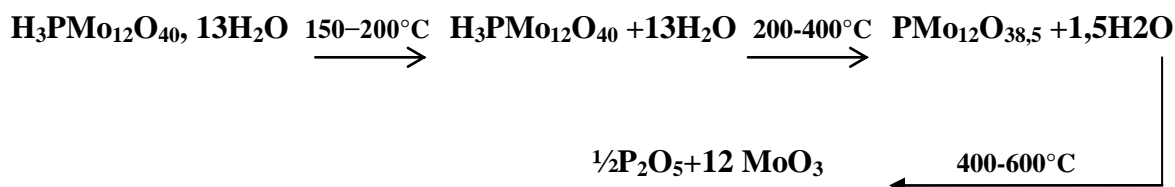
II.2.4. Analyse thermique ATG-DSC

La **figure II.6** présente le thermogramme TG et DSC de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$. La courbe TG présente plusieurs pertes de masse, dans les domaines de températures suivants:

- de la température ambiante à 140°C, l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ perd son eau de cristallisation,
- entre 150 et 240°C, il ya un palier correspondant à l'acide anhydre.
- entre 240 et 400°C, le solide perd son eau de constitution pour donner un anhydride. L'eau de constitution résulte de l'association des 3 protons de l'acide avec les atomes d'oxygène du polyanion.

- au-delà de 400°C, le polyanion se décompose en un mélange d'oxydes constitué de P₂O₅ et MoO₃.

Ces différentes étapes peuvent se traduire par les transformations suivantes :



Sur la courbe DSC, les pertes de masse se manifestent par la présence de pics endothermiques vers 60 et 90° C, attribuées au départ de l'eau de cristallisation et vers 350°C, à celle de l'eau de constitution. Le pic exothermique observé vers 440°C correspond à la décomposition de l'hétéropolyacide en oxydes.

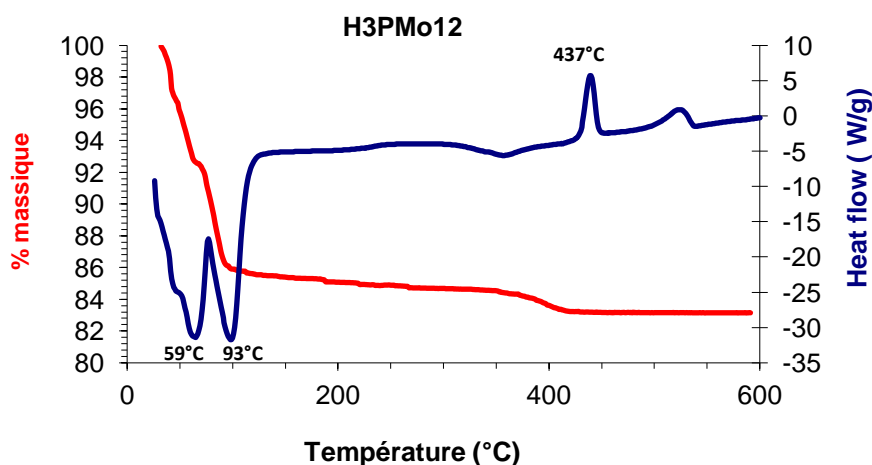


Figure II.6: Courbe TG-DSC de l'hétéropolyacide H₃PMo₁₂.

La figure II.7 présentent les thermogrammes TG et DSC de la série d'hétéropolysels H_{3-2x}Ni_xPMo₁₂O₄₀ (x : 0,25 -1,5). Les courbes TG des sels sont similaires à celle de l'hétéropolyacide avec des pertes de masses attribuée au départ des molécules d'eau d'hydratation et de constitution. Le tableau II.2 regroupe les

températures correspondant aux différentes pertes de masses des molécules d'eau et à la décomposition du POM.

Les résultats de l'analyse DSC montrent que la stabilité du sel dépend du coefficient stœchiométrique x . Pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,75, la décomposition du POM est observée entre 432 et 445°C, alors que pour des valeurs de x comprises entre 1 et 1,5, la décomposition du POM est observée entre 480 et 490°C. Ces résultats semblent indiquer que le sel est d'autant plus stable, que le nombre de proton dans le sel diminue. Le tableau II.2 résume les résultats de l'analyse thermique en présentant les températures des différentes pertes de masse des molécules d'eau et les températures de décomposition du POM en oxydes.

Le **tableau II.3** montre que les formules des sels obtenus expérimentalement sont en accord avec les formules théoriques des sels. Le nombre de proton a été calculé à partir du nombre de molécule d'eau de constitution déterminé par analyse thermique (TG).

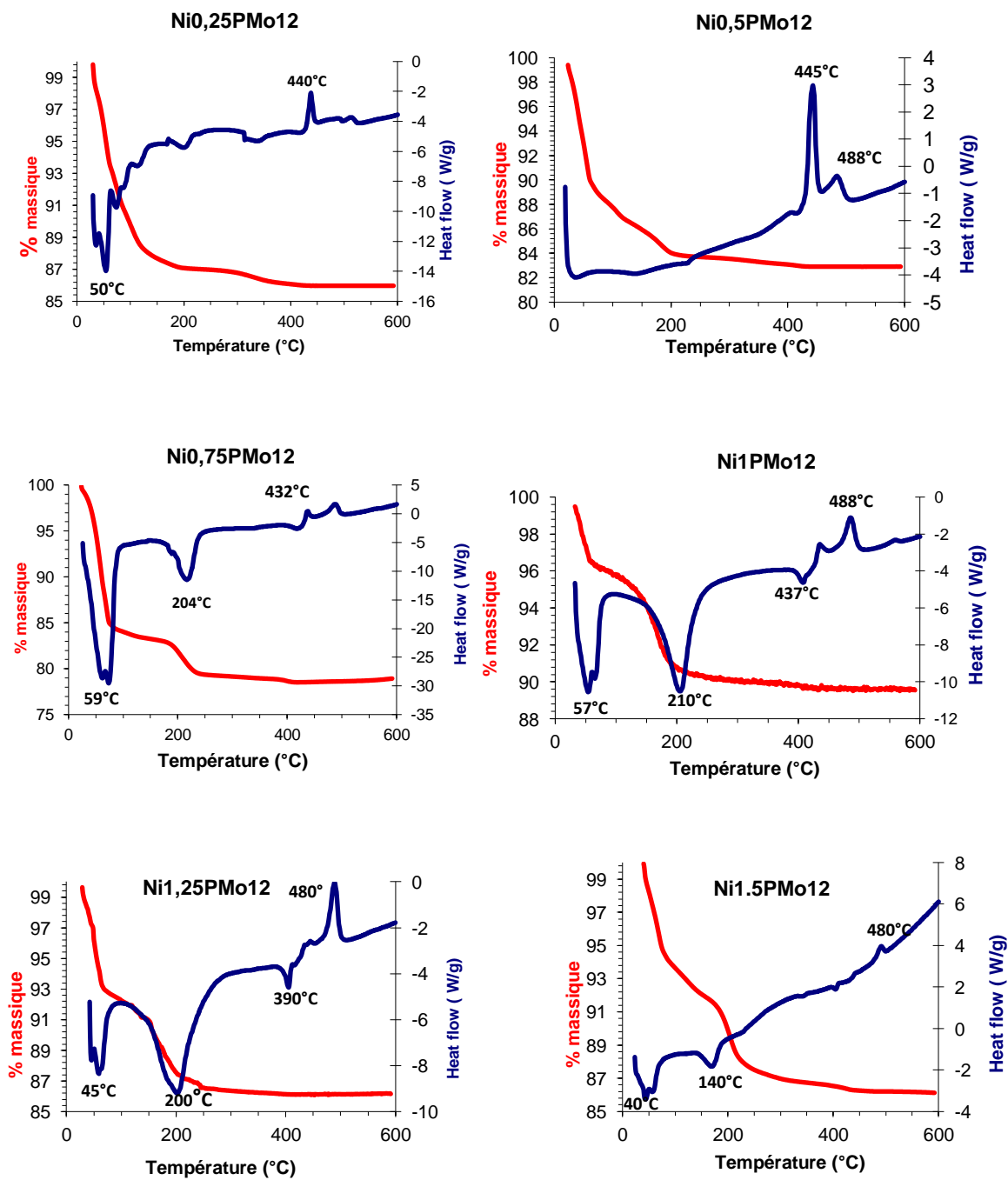


Figure II.7: Courbes TG-DSC des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$.

Tableau II.2: Résultats des analyses TG et DSC

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$	Température de départ de l'eau de cristallisation (°C)	Température de départ de l'eau de constitution (°C)	Température de décomposition (°C)
H_3PMo_{12}	140	240	437
$Ni_{0,25}PMo_{12}$	150	230	440
$Ni_{0,5}PMo_{12}$	125	220	445
$Ni_{0,75}PMo_{12}$	125	205	432
Ni_1PMo_{12}	100	200	488
$Ni_{1,25}PMo_{12}$	120	240	480
$Ni_{1,5}PMo_{12}$	115	230	480

Tableau II.3 : Comparaison entre les formules théoriques et les formules expérimentales des sels de Nickel.

Formule théorique	Formule expérimentale
$H_{3,00}Ni_{0,00}PMo_{12}O_{40}$	$H_{3,00}Ni_{0,00}PMo_{12}O_{40}$
$H_{2,50}Ni_{0,25}PMo_{12}O_{40}$	$H_{2,53}Ni_{0,23}PMo_{12}O_{40}$
$H_{2,00}Ni_{0,50}PMo_{12}O_{40}$	$H_{1,96}Ni_{0,52}PMo_{12}O_{40}$
$H_{1,50}Ni_{0,75}PMo_{12}O_{40}$	$H_{1,57}Ni_{0,71}PMo_{12}O_{40}$
$H_{1,00}Ni_{1,00}PMo_{12}O_{40}$	$H_{0,94}Ni_{1,03}PMo_{12}O_{40}$
$H_{0,75}Ni_{1,25}PMo_{12}O_{40}$	$H_{0,60}Ni_{1,20}PMo_{12}O_{40}$
$H_{0,00}Ni_{1,50}PMo_{12}O_{40}$	$H_{0,00}Ni_{1,50}PMo_{12}O_{40}$

II.3. Conclusion

La caractérisation physico-chimique des solides $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x=0-1,5$) par différentes techniques, a montré que :

- la position cationique du nickel ne perturbe pas la symétrie de l'anion de Keggin (présence des bandes de vibration IR caractéristiques de l'unité de Keggin, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$).
- les diffractogrammes des sels sont isotypes de celui de l'acide indiquant que le système cristallin est triclinique.
- la spectroscopie UV-visible a mis en évidence la bande de transfert de charge molybdène-oxygène caractéristique de l'état de valence VI du molybdène.
- l'analyse thermique a confirmé la formulation des solides. Lorsque le nombre d'ions de nickel est supérieur à 0,75 la stabilité du sel augmente.

Références bibliographiques

- [1] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank and R. Thouvenot, *Inorg. Chem*, 22, (1983) 207- 216.
- [2] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove; *Appl. Catal A: Gen*, (2004) 259-141.
- [3] F.Cavani, R. Mezzogori. A. Pigamo. F. Trifiro, *Chem. Eng. J*, 82, (2001) 33-42.
- [4] T. Mazari, C. Marchal-Roch, S.Hocine, N.Salhi, C.Rabia, *J. Nat. Gas Chem*, 18, (2009) 319–324
- [5] P.Botella, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, Y. Moreno, *Catal. Today*, 99, (2005) 51-57.
- [6] L. Dermeche, R. Thouvenot, S. Hocine and C.Rabia, *Inorg. Chem. Acta*, 362, (2009) 3896-3900.

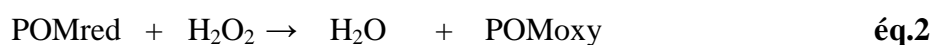
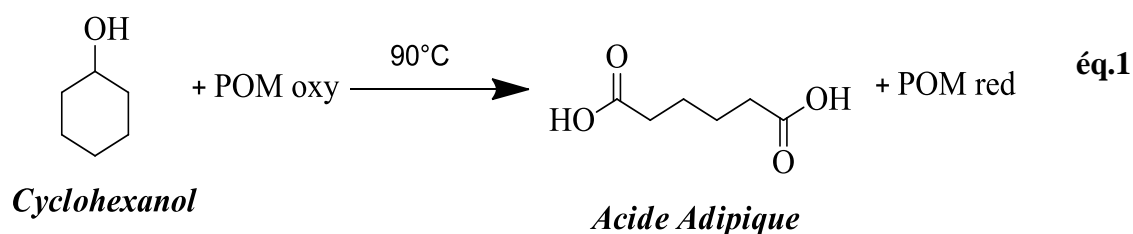
CHAPITRE III

***Réactivité Catalytique des
Polyoxométallates***

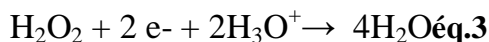
Les propriétés catalytiques des polyoxométallates, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0-1,5$), notés Ni_xPMo_{12} , ont été examinées dans la synthèse de l'acide adipique (AA) à partir du cyclohexanol (-ol), cyclohexanone (-one) ou du mélange cyclohexanol et cyclohexanone (-ol/-one) en présence d'eau oxygénée (30%) et en absence de solvant. L'oxydation du (-ol), (-one) ou (-ol/-one) conduit aux acides adipique, glutarique et succinique suivant des réactions parallèles. Seul l'acide adipique cristallise à froid. La pureté de ce dernier a été vérifiée par la mesure de son point de fusion ($152^{\circ}C$) et par l'enregistrement de son spectre IR. Il est à noter que ce travail a porté uniquement sur l'étude de la synthèse de l'acide adipique, les autres produits de la réaction ne sont pas pris en considération.

III.1. Test catalytique

La synthèse de l'acide adipique est basée sur celle décrite dans la littérature [1]. Le principe de la réaction consiste à oxyder le substrat (-ol, -one ou mélange (-ol/-one)) en acide adipique par le catalyseur. La réduction du catalyseur se manifeste par le passage de Mo(VI) de couleur jaune en Mo(V) de couleur bleu (**équation 1**). Cette couleur bleue est caractéristique des POMs réduits « hétéropolybleues ». Le POM réduit est ensuite oxydé par l'eau oxygénée qui à son tour se réduit en eau selon l'équation 2.



Cette méthode de synthèse, ne nécessite pas de solvant et les protons nécessaires à la réduction de H_2O_2 proviennent du catalyseur (équation 3). Le dispositif expérimental est schématisé sur la **figure III.1**



15 mmoles de substrat (-ol, -one ou -ol/-one) correspondant à un volume de 1,63ml pour le -ol et 1,58ml pour la -one et une masse m de catalyseur sont introduits dans un ballon à tricol muni d'un réfrigérant et placé dans un bain d'huile chauffé à 90°C . Le tout est mis sous agitation soit à 400 ou 800t/min. Après réduction du catalyseur, le mélange vire au bleu, couleur caractéristique des POMs réduits où le molybdène (VI) passe à l'état d'oxydation (V). On ajoute alors, H_2O_2 (30% V) par fraction de 1ml et sous agitation jusqu'à ce que le mélange reprenne sa couleur initiale, ce qui correspond à la réoxydation du catalyseur. On arrête alors d'ajouter H_2O_2 . Le mélange étant toujours sous agitation et si le réactif n'a pas totalement réagi, le catalyseur se réduit une seconde fois et pour le réoxyder on ajoute H_2O_2 comme précédemment et ainsi de suite. La fin de la réaction correspond à la disparition du bleuissement de la solution soit à la consommation totale du réactif. Le temps de la réaction est de 20h. Le mélange réactionnel transvasé dans un cristalliseur est mis au réfrigérateur à 4°C . L'acide adipique se dépose sous forme de cristaux blancs après environs une semaine. Après récupération, lavage avec une solution saturée en AA et séchage des cristaux à l'étuve (50°C), sa pureté est vérifiée par la mesure de son point de fusion (152°C) et par l'enregistrement de son spectre IR (**Fig.III.2.**). La bande de vibration IR intense située à 1700 cm^{-1} et celle large observée vers 3000 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons C=O et OH respectivement des acides.

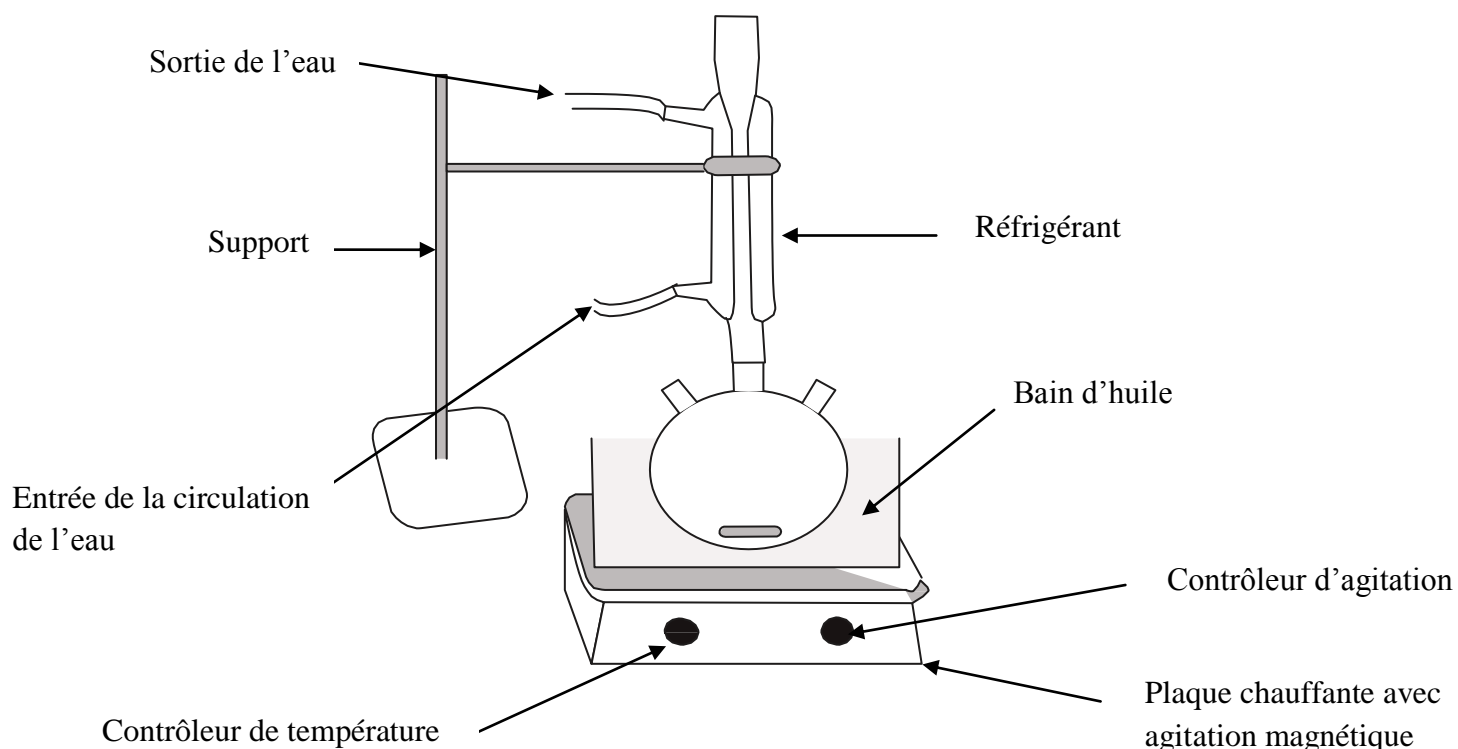


Figure III.1: Schéma du montage du test catalytique.

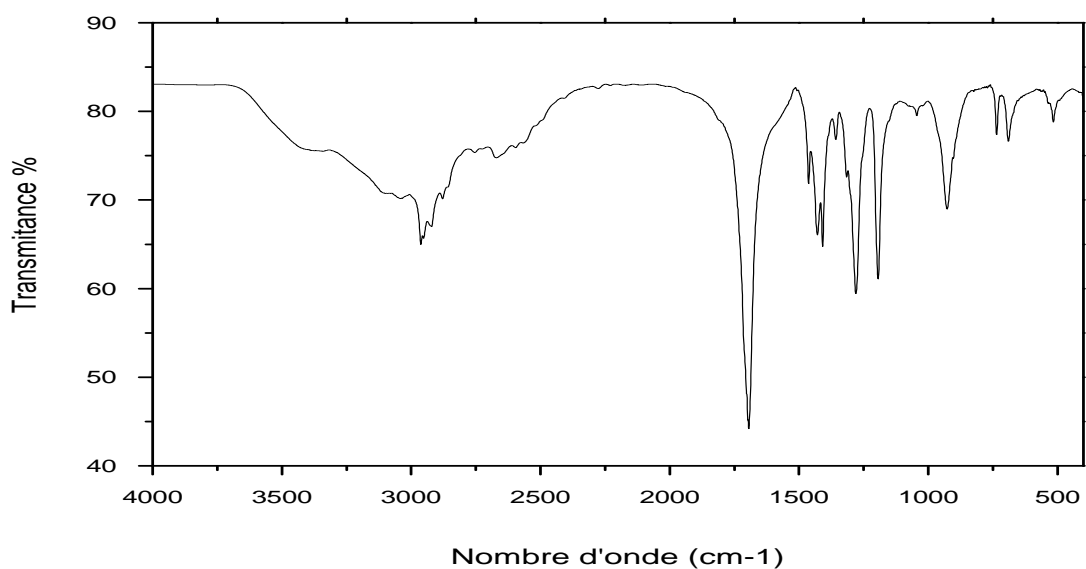


Figure III.2: Spectre IR de l'acide adipique.

Des essais préliminaires ont montré que la formation de l'AA n'a pas eu lieu à partir:

-du mélange (cyclohexanol et catalyseur) en absence de l'eau oxygénée.

-du mélange (cyclohexanol et H₂O₂) en absence de catalyseur.

L'ajout progressivement de l'eau oxygénée de façon à observer toutes les étapes oxydation et réduction du POM et de permettre le transfert de l'oxygène vers le cyclohexanol est nécessaire pour obtenir de meilleurs rendements en AA et contrôler le volume de H₂O₂ versé.

III.2.Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol

Dans la synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol, les effets de la masse du POM, de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel (400 et 800t/min) et de la valeur de x de H_{3-2x}Ni_xPMo₁₂O₄₀ (x = 0-1,5) sur le rendement en AA ont été examinés.

III.2.1. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique

L'étude de l'influence de la masse de catalyseur(0,063-0,250g) sur le rendement en AA a été réalisée avec le POM, H₃PMo₁₂en utilisant une vitesse d'agitation de 400t/min et un temps de réaction de 20h. Les résultats catalytiques, présentés dans le **tableau III.1**,montrent que les rendements en AA sont de 7,30 ; 13,34 et de 14,93% pour des masses du catalyseur de 0,063 ; 0,125 et 0,250g respectivement. Une augmentation de la masse du catalyseur d'un facteur de 2 (de 0,063 à 0,125g) a conduit à une augmentation en rendement en AA d'un facteur de l'ordre de 2 et lorsque la masse de catalyseur augmente une seconde fois d'un facteur de 2 (de 0,125 à 0,250g), la différence de rendement en AA n'est que de 1,69%. Ce résultat pourrait s'expliquer par une masse trop élevée du catalyseur par rapport à

la quantité de substrat. Pour les autres tests catalytiques, la masse de catalyseur sera fixée à 0,125g.

Tableau III.1 : Rendement en acide adipique en fonction de la masse de H_3PMo_{12} .

Masse de catalyseur (g)	0,063	0,125	0,250
Rendements (%) en AA	07,30	13,24	14,93

III.2.2. Effets du nombre d'atome de Ni dans $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ et de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel sur le rendement en acide adipique.

L'oxydation du cyclohexanol (-ol) a été réalisée à 90°C en utilisant une masse de catalyseur de 0,125g, un temps d'agitation de 20h et deux vitesses d'agitation 400 et 800t/min.

Les résultats du **tableau III.2**, montrent que le rendement en AA est fonction du nombre d'ions de nickel dans $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ et de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel. Il ressort de ce tableau, les observations suivantes:

- une agitation vigoureuse conduit à une augmentation du rendement en AA de 13,24 - 15,38% à 15,48 - 27,67%.
- $Ni_{0,25}PMo_{12}$ présente le rendement en AA le plus faible avec 7,76 et 15,48% pour les deux vitesses d'agitation 400 et 800 t/min,

- pour une vitesse d'agitation de 400t/min, le rendement en AA obtenu en présence de l'acide, H_3PMo_{12} , est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour des valeurs de x variant entre 0,5 et 1,5 (13-15 %),
- pour une vitesse d'agitation de 800t/min, $Ni_{0,75}PMo_{12}$ et $Ni_{1,5}PMo_{12}$ conduisent aux rendements les plus élevés avec 23,73 et 27,67% respectivement contre 15,48-18,24 pour les autres valeurs de x (0; 0,25; 0,5 ; 1 et 1,25).

Les résultats catalytiques obtenus indiquent que quelle que soit la vitesse d'agitation du mélange réactionnel, il n'y a aucun parallèle entre le rendement en AA et le nombre de proton de H_3PMo_{12} , substitué par les ions de nickel. Dans cette série $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$, $Ni_{1,5}PMo_{12}$ est celui qui est le plus actif dans l'oxydation du cyclohexanol en acide adipique. Ces résultats suggèrent que la substitution totale des protons de l'acide par les ions Ni^{2+} et une agitation vigoureuse favorise la formation de l'AA (27,67 % de rendement pour $Ni_{1,5}PMo_{12}$ contre 17,35% pour H_3PMo_{12}) montrant ainsi que l'introduction d'un maximum d'atome de nickel augmente la réductibilité du POM.

L'augmentation du rendement en AA avec la vitesse d'agitation est en accord avec les observations rapportées par certains travaux qui préconisent des vitesses d'agitation de 800 et 1000t/min pour la synthèse de l'AA [2, 3].

Tableau III .2: Rendements en acide adipique en fonction du nombre d'atome de Ni dans $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$ et de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel.

POM	Vitesse d'agitation 400t/min Rdt (%)	Vitesse d'agitation 800t/min Rdt (%)
H_3PMo_{12}	13,24	17,35
$Ni_{0,25}PMo_{12}$	7,76	15,48
$Ni_{0,5}PMo_{12}$	15,38	18,13
$Ni_{0,75}PMo_{12}$	14,15	23,73
Ni_1PMo_{12}	13,42	18,24
$Ni_{1,25}PMo_{12}$	13,31	16,33
$Ni_{1,5}PMo_{12}$	14,93	27,67

Conditions opératoires: Tréact: 90°C, mcat=0,125g, n-ol=15mmol, (V (-ol)=1,63ml), temps de réaction=20h.

III.3.Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone

L'oxydation de la cyclohexanone (-one) a été réalisée avec une vitesse d'agitation de 800t/min, une masse de catalyseur de 0,125g et un temps d'agitation de 20h.

Pour une étude comparative, le **tableau III.3** présente les rendements en AA obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone et celle du cyclohexanol en fonction de la valeur de x. Les résultats montrent deux séries de catalyseurs, celle qui favorise la formation de l'AA à partir de l'oxydation de la -one, comme dans le cas de $Ni_{0,25}PMo_{12}$ (33,46 contre 15,48%), $Ni_{0,5}PMo_{12}$ (24,00 contre 18,13%) et Ni_1PMo_{12} (20,15 contre 18,24%) et celle qui favorise la formation de l'AA à partir de

l'oxydation du -ol comme dans le cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (17,35 contre 16,32%), $\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$ (23,73 contre 18,70%), $\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$ (16,33 contre 14,59%) et $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$ (27,63 contre 24,81%).

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la valeur de x sur l'action catalytique du matériau, $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ainsi, l'introduction de 0,25 d'ions Ni dans le POM ($\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$) augmente fortement le rendement en AA à partir de la cyclohexanone avec 33,46 contre 16,32% pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ alors que l'introduction de 1,5 d'ions Ni dans le POM ($\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$) augmente fortement le rendement en AA à partir du cyclohexanol avec 26,50 contre 16,88% pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$.

La formation de l'AA est très sensible à la nature du substrat (-ol ou -one) et à la valeur du coefficient stœchiométrique. L'activation de la cyclohexanone en AA semble nécessiter plus de sites acides forts de Brønsted que des sites redox contrairement à l'activation du cyclohexanol en AA qui lui nécessite plus de sites redox que de sites acides. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la cyclohexanone est déjà le produit d'oxydation du cyclohexanol (ol→one) et que l'alcool (-ol) pour s'oxyder en acide (-ol→ -one→ AA) nécessite un pouvoir oxydant plus fort du catalyseur.

Tableau III.3 : Rendement en acide adipique en fonction du nombre du nombre d'ions Ni(II) dans $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ et de la nature du substrat.

POMs	Rdt (%) en AA à partir du ol	Rdt (%) en AA à partir de la one
$H_3PMo_{12}O_{40}$	17,35	16,32
$Ni_{0,25}PMo_{12}O_{40}$	15,48	33,46
$Ni_{0,5} PMo_{12}O_{40}$	18,13	24,00
$Ni_{0,75} PMo_{12}O_{40}$	23,73	18,70
$Ni_1 PMo_{12}O_{40}$	18,24	20,15
$Ni_{1,25} PMo_{12}O_{40}$	16,33	14,59
$Ni_{1,5} PMo_{12}O_{40}$	27,63	24,81

Conditions opératoires: Tréact: 90°C, mcat=0,125g, n-ol=15mmol, (V (-ol)=1,63ml), temps de réaction=20h.

III.4.Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone

Industriellement, la synthèse de l'acide adipique est réalisée à partir d'un mélange de 50% de -one et 50% de -ol. Pour étudier l'influence du rapport -one/-ol sur le rendement en AA, le catalyseur $Ni_{0,25}PMo_{12}$, qui conduit au rendement le plus élevé (33,46%) en AA, a été choisi.

L'oxydation du mélange (-one/-ol) a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles du -ol et de la -one. Le **tableau III.4** montre que l'ajout de l'alcool dans le mélange réactionnel diminue le rendement en AA. Ainsi, il passe de 33,46 à 27,37% lorsque 50% de cyclohexanol sont ajoutés à la cyclohexanone. Par ailleurs, pour des rapports -one/-ol de 90/10, 80/20 et 0/100, les rendements en AA sont similaires (~15%). Le rendement en AA le plus faible (6%) est observé avec un

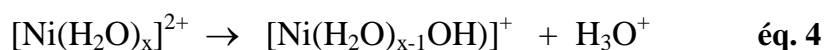
rapport de -one/-ol de 70/30. Les faibles rendements obtenus avec le mélange (-one/-ol) comparés à celui obtenu avec seulement la cétone montrent que l'alcool inhibe la formation de l'acide adipique. Ces observations ont déjà été signalées par d'autres auteurs dans la synthèse de l'AA à partir du mélange (-ol/-one) [4,5].

Tableau III.4 : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange -one/-ol en présence de Ni_{0,25}PMo₁₂.

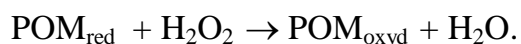
One/ol (%)	100/0	90/10	80/20	70/30	50/50	0/100
Rdt.(%) en AA	33,46	15,33	15,00	6,00	27,37	15,48

Conditions opératoires: Tréact: 90°C, mcat=0,125g, n-ol=15mmol, (V (-ol)=1,63ml), temps de réaction=20h.

L'ensemble des résultats catalytiques obtenus a montré que la synthèse de l'acide adipique, nécessite la présence du substrat et du catalyseur et que le peroxyde d'hydrogène, doit être ajouté après réduction du catalyseur. Ces observations indiquent que la formation de l'acide adipique met en jeu des sites acides et redox. Ainsi, le pouvoir oxydant du catalyseur est mis en évidence par le changement de couleur du jaune, vert ou marron (forme oxydée du POM) vers le bleu (forme réduite du POM) après la réaction d'oxydation du réactif. Le caractère acide du catalyseur est mis en évidence par la réduction de l'eau oxygénée qui intervient pour oxyder la phase réduite du POM (passage du bleu vers la couleur initiale) et qui nécessite la présence de protons. Dans le cas du catalyseur Ni_{1,5}PMo₁₂, les protons proviendraient de l'ion Ni(II) hydraté selon l'équation 4.



La synthèse de l'acide adipique ferait donc appel à un mécanisme similaire à celui de type Mars-van Krevelen (**Fig.III.3**). Dans ce mécanisme, il est admis que lors de l'oxydation d'un alcane par l'oxygène moléculaire en présence d'oxyde métallique comme catalyseur, il y a insertion d'un atome d'oxygène du réseau cristallin dans la molécule organique. Il y a donc réduction du catalyseur et réoxydation par l'oxygène de la phase gazeuse. Dans le cas de l'oxydation des alcools ou cétones en acides, l'oxygène proviendrait du POM, et le POM réduit récupérerait l'oxygène à partir de H_2O_2 selon le mécanisme suivant:



Mais, Il a été rapporté que la présence de H_2O_2 , en plus de sa fonction d'oxyder le POM, conduirait à la formation d'espèces « peroxo-POM_{ox} », espèce intermédiaire qui serait probablement l'espèce active dans la formation de l'acide AA [1].



Figure III.3: Cycle de Mars Van Krevelen.

III.5. Conclusion

L'activité catalytique de la série, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0-1,5$) a été examinée dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol (-ol), cyclohexanone (-one) et du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en acide adipique en présence d'eau oxygénée (30%) et en absence de solvant.

Les tests catalytiques des POMs, réalisés dans la synthèse de l'acide adipique ont montré que les conditions opératoires suivantes sont celles qui conduisent au rendement le plus élevé en acide adipique: une masse de catalyseur de 0,125g, une vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 800t/min et un temps d'agitation de 20h.

L'étude de l'influence de la valeur du coefficient x de $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0-1,5$) sur le rendement en AA a montré que $Ni_{1,5}PMo_{12}$, est le plus actif dans l'oxydation du -ol en AA avec 27,63% de rendement et $Ni_{0,25}PMo_{12}$, le plus actif dans l'oxydation de la -one en AA avec 33,46% de rendement. La présence de l'alcool dans l'oxydation de la cyclohexanone inhibe la formation de l'acide adipique.

Cette étude a montré l'efficacité des polyoxométallates, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$, dans la synthèse de l'acide adipique dans des conditions opératoires qui entrent dans le domaine de la « **chimie verte** » avec l'eau oxygénée comme oxydant qui conduit uniquement à l'eau comme sous-produit et en absence de solvant.

Références bibliographiques

[1]K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, Polyhedron,3, (1984) 607-610.

[2]W. Zhu, H. Li, He. Xiaoying, Qi. Zhang,Shu. Huoming, Yan. Yongsheng, Catal. Comm, 9, (2008) 551–555.

[3]S. Ren, Z. Xie, L. Cao, X. Xie, G. Qin, J. Wang, Catal.Comm,10,(2009) 464-467.

[4]S. A. Chavan, D. Srinivas, and P. Ratnasamy, J. Catal, 212,(2002)39–45.

[5]T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, C. Rabia,J. Mat. Scie. Eng. B,3(3),(2013) 146-152.

Conclusion

Générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation, caractérisation et propriété catalytique des hétéropolysels, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0,0-1,5$) dans l'oxydation directe du cyclohexanol, de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol-cyclohexanone en acide adipique en présence de l'eau oxygénée et en absence de solvant.

La caractérisation physico-chimique des solides $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x=0-1,5$) par différentes techniques, a montré que :

- la position cationique du nickel ne perturbe pas la symétrie de l'anion de Keggin (présence des bandes de vibration IR caractéristiques de l'unité de Keggin, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$).
- les diffractogrammes des sels sont isotypes de celui de l'acide indiquant que le système cristallin des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ est triclinique.
- la spectroscopie UV-visible a mis en évidence la bande de transfert de charge molybdène-oxygène caractéristique de l'état de valence VI du molybdène.
- l'analyse thermique a confirmé la formulation des solides. Lorsque le nombre d'ions de nickel est supérieur à 0,75, la stabilité du sel augmente.

L'activité catalytique de la série, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0-1,5$) a été examinée dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol (-ol), cyclohexanone (-one) et du mélange (-ol/-one) en acide adipique en présence d'eau oxygénée (30%) et en absence de solvant.

Les tests catalytiques des POMs, réalisés dans la synthèse de l'acide adipique ont montré que les conditions opératoires suivantes sont celles qui conduisent au rendement le plus élevé en acide adipique: une masse de catalyseur de 0,125g, une vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 800t/min et un temps d'agitation de 20h.

L'étude de l'influence de la valeur du coefficient x de $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ($x = 0-1,5$) sur le rendement en AA a montré que $Ni_{1,5}PMo_{12}$, est le plus actif dans l'oxydation du -ol en AA avec 27,63% de rendement et $Ni_{0,25}PMo_{12}$, le plus actif dans l'oxydation de la -one en AA avec 33,46% de rendement. La présence de l'alcool dans l'oxydation de la cyclohexanone inhibe la formation de l'acide adipique.

Annexe

I. Produits utilisés

Le **tableau 1** montre les produits utilisés dans notre préparation

Tableau 1: Les produits chimiques.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)	Masse molaire
Molybdate de sodium	$\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	FLUKA	99	205,19
Hydroxyde de baryum	$\text{Ba}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$	FLUKA	98	315,47
Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$	FLUKA	98	264,84
Cyclohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	FLUKA	98	100,16
Cyclohexanone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	MERCK	94	98,15
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	PANREAC	30	34
Thiosulfate de sodium	Na_2SO_4	FLUKA	98	158,11
acide phosphorique	H_3PO_4	MERCK	75	97,99
d'acide perchlorique	HClO_4	FLUKA	72	100,46
d'acide chlorhydrique	HCl	FLUKA	37	36,46

II. Technique de Caractérisation

II.1. Spectroscopie Infra Rouge (FTIR)

La spectroscopie infra rouge est la technique la plus utilisée en catalyse. En effet elle permet de caractériser et d'identifier les fonctions d'un produit catalytique. Les polyoxométallates présentent des bandes de vibration caractéristiques dans le domaine spectral $1200-500\text{cm}^{-1}$. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre à Transformée de Fourier de type Nicolet 550. Les échantillons à analyser ont été broyés dans KBr (2mg de sel pour 200mg de KBr) puis pressés sous forme de pastilles.

II.2. Spectroscopie UV-Visible

Cette technique permet de caractériser les différents transferts de charge ligand-métal au sein du solide. Elle permet aussi de déterminer le degré d'oxydation des éléments. Les spectres ont été enregistrés entre 170 et 800 nm, sur un spectromètre UV-Visible Proche IR, modèle Lambda 19, de chez Perkin Elmer. L'optique est constituée d'un double monochromateur à réseaux holographiques, de source tungstène/halogène et deutérium pré alignés.

La précision photométrique est de $-0,003 \text{ A}$ en UV-Visible, et la répétabilité en longueurs d'ondes (déviations standard) $-0,01 \text{ nm}$ en UV-Visible. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de balayages en longueur d'onde de 240 nm/ mn . Le spectromètre est équipé d'une sphère d'intégration, utilisée pour les mesures de réflectance diffuse.

II.3. Diffraction des Rayons X

La DRX est une technique qui permet d'identifier la structure cristalline d'un polyoxometallate. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de familles de plans hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg: $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$ où n est l'ordre de diffraction. Le diffractomètre utilisé est un SIEMENS D-5000 équipé d'une anticathode de cuivre K_{α} ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), un goniomètre automatique vertical, équipé d'un scintillateur NaI comme détecteur, un monochromateur courbe en graphite placé entre l'échantillon et le détecteur et un micro-ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 5 à 60° (2θ) avec un pas de $0,02^{\circ}$ (2θ) et une durée d'acquisition de 1 s par pas. Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel EVA.

II.4. Analyse thermique ATG-DSC

Le principe de cette technique consiste à mesurer la perte de masse d'un solide en fonction de la température. La Calorimétrie différentielle programmée (DSC) indique les changements d'états physicochimiques (la désorption de l'eau, la cristallisation des oxydes), tandis que l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de caractériser les transferts de matière (perte de masse, désorption de l'eau dans notre cas). Les analyses thermiques (TG et DSC) ont été réalisées sur des appareils de type TGA 2050 et DSC 2010, 626 Polarecord Metrohm respectivement avec des vitesses de montée en température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de l'ambiante jusqu'à 600°C sous oxygène.