

N° d'ordre : 10/2019 - D/CH

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Chimie



## THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en science

EN : Chimie

Option: Chimie Organique Appliqué

Par : M. TAHAR Adlane

Thème

**Activité catalytique des phosphomolybdates substitués de type Keggin dans la synthèse de l'acide adipique**

Soutenu publiquement le 02/07/2019, devant le Jury composé de:

M. A. SAADI	Prof à l'USTHB	Président
Mme C. RABIA	Prof à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme O. BENLOUNES	MCA à l'UMM Tizi Ouzou	Examinatrice
Mme A. BENAMAR	MCA à l'USTHB	Examinatrice
M. N. BENOSMANE	MCA à l'UMB Boumerdes	Examineur
M. S. KADOUCHE	MCA l'UMM Tizi Ouzou	Examineur

## Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) sous la direction du Professeur **Chérifa RABIA**.

J'adresse mes remerciements les plus distingués à Madame **Chérifa RABIA**, professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir dirigé ma thèse et avoir accepté de faire partie de son équipe de recherche. Je la remercie pour sa confiance, sa disponibilité permanente, ses conseils tant au niveau académique qu'humain où j'ai appris énormément de sa part. Je lui suis très reconnaissant.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur **A. SAADI**, professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de présider le jury. Je le remercie vivement et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame **O. BENLOUNES**, Maître de conférences A à l'UMM Tizi Ouzou et **N. BENOSMANE**, Maître de conférences A à l'UMB Boumerdes, pour leur présence et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Monsieur **S. KADOUCHE**, Maître de Conférences A à l'UMM Tizi Ouzou et Madame **A. BENAMAR**, Maître de Conférences A, à l'U.S.T.H.B, me font l'honneur d'être examinateurs de ma thèse, je les remercie vivement et qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

J'exprime mes vifs remerciements et toute ma reconnaissance à **S. MOUANNI**, **S. BENADJI**, **T. MAZARI**, **L. DERMECHE** et **M. MOUDJAHED**, pour ses aides précieuses, ses propositions et ses Assistance continues.

Je remercie également tous les membres de notre équipe chacun en son nom pour les discussions enrichissantes et pour l'esprit d'équipe qu'ils ont montré, ainsi que tous les membres du Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel et sans oublier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Je remercie également tous les membres de centre de recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC).

*Je tiens à remercier aussi tous mes collègues et amis en particulier, **LYES BRAHIM, AMINE, ABDELHAK et MADJID.***

## *Dédicace*

*À ma très chère femme, en témoignage de l'amour, du respect et de la gratitude que je lui porte, pour le soutien et l'aide qu'elle m'a apporté durant la préparation de cette thèse. Je leur dédie ce travail du fond de mon cœur.*

*À ma « petite princesse », ma fille Nada*

*À mes frères, mes sœurs, mes tantes, mes oncles, mes neveux et mes nièces, avec lesquels je partage mes souvenirs. À ma belle famille. Enfin à tous ceux qui m'ont aidé à mettre en valeur ce travail.*

# SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### PARTIE A

Introduction.....	4
I. Procédé de la production de l'acide adipique via l'acide nitrique.....	5
II. Procédé de la production de l'acide adipique via l'oxygène moléculaire.....	6
III. Procédé de la production de l'acide adipique via le peroxyde d'hydrogène.....	7
III.1 Réaction de Baeyer-Villiger.....	7
III.2 Epoxydation des alcènes.....	8
III.3 Synthèse de l'acide adipique.....	9
III.3.1 A partir de l'oxydation du cyclohexane.....	9
III.3.2 A partir de l'oxydation du cyclohexène.....	9
III.3.3 A partir de l'oxydation du cyclohexanone.....	10

### PARTIE B

I. Différentes classes d'hétéropolyanions.....	13
I.1 Structure de l'hétéropolyanion de type Keggin.....	14
I.2 Structure de l'hétéropolyanion de type Dawson.....	15
II. Structure des polyoxométallates.....	17
III. Propriétés des polyoxométallates.....	17

III.1 Propriétés redox .....	17
III.2 Propriétés acido-basiques.....	18
III.3 Propriétés thermiques.....	18
III.4 Propriétés catalytiques.....	18
III.4.1 Théorie de Misono sur le comportement catalytique des POMs.....	19
III.4.2 Comportement catalytique des POMs dans les réactions d'oxydation.....	19
Référence Bibliographique.....	22

## **CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES**

I. Synthèse des hétéropolysels.....	27
I.1 Synthèse de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ , $nH_2O$ .....	27
I.2 Synthèse des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	27
I.3 Synthèse des sels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	28
II. Caractérisation des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ et $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ (x : 0-1,25).....	28
II.1 Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge (FTIR).....	28
II. 1.1 Caractérisation FT-IR des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	30
II. 1.2 Caractérisation FT-IR des hétéropolysels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	32
II.2 Caractérisation par diffraction des RX.....	33
II. 2.1 Caractérisation DRX des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	33
II. 2.2 Caractérisation DRX des hétéropolysels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	33

II.3 Analyse thermique ATG-ATD.....	34
II.3.1 Caractérisation thermique des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	34
II.3.2 Caractérisation thermique des hétéropolysels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	37
III. Conclusion.....	39
Référence Bibliographique.....	40

### **CHAPITRE III : REACTIVITE CATALYTIQUE DES POOLYOXOMETALLATES**

I. Oxydation d'un substrat organique par les polyoxométallates.....	41
I.1 Principe.....	41
I.2 Test catalytique.....	42
II. Propriétés catalytiques de la série $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ (x : 0-1,25).....	44
II.1 Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de mass.....	44
II.2 Synthèse de l'acide adipique .....	50
II.2.1 Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en acide adipique.....	50
II.2.2 Influence du rapport catalyseur/cyclohexanone sur le rendement en acide adipique...	51
II.2.3 Influence de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique.....	52
II.2.4 Oxydation du mélange cyclohexanone/cyclohexanol.....	53
II.3 Analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC) des produits d'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol.....	55
III. Propriétés catalytiques de la série $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ (x : 0-1,25).....	64
III.1 Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).....	64

III.2 Production de l'acide adipique.....	66
III.2.1 Influence du rapport catalyseur/cyclohexanone sur le rendement en acide adipique..	66
III.2.2 Influence de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique.....	67
III.2.3 Oxydation du mélange cyclohexanone/ cyclohexanol.....	68
III.3 Analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC) des produits d'oxydation de la cyclohexanone.....	69
IV. Etude comparative.....	74
V. Chemin réactionnel.....	75
VI. Conclusion.....	76
Références Bibliographiques.....	78
Conclusion Générale.....	79

## ANNEXE

I. Produits utilisés.....	81
II. Techniques de Caractérisation.....	82
II.1. Spectroscopie Infra Rouge (FTIR).....	82
II.3 Analyse thermique ATG-ATD.....	82
III. Analyse par Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).....	83
III.1 Etalonnage.....	84
IV. Analyse par GCMS.....	86

<b>Figure I.1:</b> Projection du réseau cristallin de l'acide adipique sur le plan ( <i>ac</i> ) suivant l'axe b.....	4
<b>Figure I.2:</b> Différentes voies de formation de l'acide adipique.....	5
<b>Figure I.3:</b> Représentation d'un groupement trimétallique $M_3O_{13}$ et d'une structure de l'hétéropolyanion de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (isomère $\alpha$ ).....	14
<b>Figure I.4:</b> Représentations polyédriques des cinq isomères de l'hétéropolyanion $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ .....	15
<b>Figure I.5:</b> Représentations polyédriques de l'anion de Keggin $\alpha$ - $XM_{12}$ , l'anion $XM_9$ lacunaire et de l'anion de Dawson $X_2M_{18}$ .....	16
<b>Figure I.6:</b> Représentations polyédriques des isomères $\alpha$ et $\beta$ de l'hétéropolyanion $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ .....	16
<b>Figure II.1:</b> Structure de l'hétéropolyanion de Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ .....	29
<b>Figure II.2:</b> Spectre IR de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ .....	30
<b>Figure II.3:</b> Spectres IR des sels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	31
<b>Figure II.4:</b> Spectres IR des sels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	32
<b>Figure II.5:</b> Diffractogrammes RX de $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ , (a)x = 1,5; (b) x = 1,25 ; (c) x = 1 ; (d) x = 0,75 ; (e) x = 0,5; (f) x = 0,25 ; (g) x = 0.....	33
<b>Figure II.6 :</b> Diffractogrammes RX de $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ (a)x = 0 ; (b) x = 0,25 ; (c) x = 0,5 ; (d) x = 0,75 ; (e) x = 1 ; (f) x = 1,25 ; (g) x = 1,5.....	34
<b>Figure II.7:</b> Courbes TG-ATD de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ .....	35
<b>Figure II.8:</b> Thermogrammes TG-ATD des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	36
<b>Figure II.9:</b> Thermogrammes TG des hétéropolysels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	38
<b>Figure III.1:</b> Spectre IR de l'acide adipique.....	43
<b>Figure III.2:</b> Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $H_3PMo_{12}O_{40}$ .....	45
<b>Figure III.3:</b> Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $H_2Ni_{0,5}PMo_{12}O_{40}$ .....	46

<b>Figure III.4</b> : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $H_{0,5}Ni_{0,75}PMo_{12}O_{40}$ .....	47
<b>Figure III.5</b> : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $H_1Ni_1PMo_{12}O_{40}$ .....	48
<b>Figure III.6</b> : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange -one/-ol en présence de $H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}O_{40}$ .....	54
<b>Figure III.7</b> : Chromatogramme HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}O_{40}$ .....	55
<b>Figure III.8</b> : Chromatogrammes HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	56
<b>Figure III.9</b> : Chromatogrammes HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de cyclohexanol en présence de $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	57
<b>Figure III.10</b> : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $(NH_4)_1Ni_1PMo_{12}O_{40}$ .....	64
<b>Figure III.11</b> : Rendement en AA en fonction du rapport du mélange -one/-ol.....	68
<b>Figure III.12</b> : Chromatogramme HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $(NH_4)_1Ni_1PMo_{12}O_{40}$ .....	69
<b>Figure III.13</b> : Chromatogrammes HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .....	70

<b>Tableau II.1:</b> Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes de vibration IR des sels $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	31
<b>Tableau II.2:</b> Formules théorique et expérimentale des sels $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	37
<b>Tableau II.3:</b> Formules théorique et expérimentale des sels $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	39
<b>Tableau III.1:</b> Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	45
<b>Tableau III.2:</b> Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $\text{H}_2\text{Ni}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	46
<b>Tableau III.3:</b> Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $\text{H}_{0,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$ .....	47
<b>Tableau III.4:</b> Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $\text{H}_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	48
<b>Tableau III.5:</b> Nature des différents acides obtenu à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en fonction de la composition du POM.....	49
<b>Tableau III.6:</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et de la vitesse d'agitation .....	51
<b>Tableau III.7 :</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et du rapport catalyseur /cyclohexanone.....	52
<b>Tableau III.8:</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et de la nature du substrat.....	53
<b>Tableau III.9 :</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange one/ol en présence de $\text{H}_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	54
<b>Tableau III.10 :</b> Conversion et Sélectivités des produits en fonction de la nature du substrat et de la composition du polyoxométallate.....	61
<b>Tableau III.11:</b> Sélectivité et Rendement en AA en fonction de composition de la série $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	62
<b>Tableau III.12 :</b> Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	64
<b>Tableau III.13 :</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et du rapport catalyseur /cyclohexanone.....	66
<b>Tableau III.14 :</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition de la série $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de la nature du substrat.....	67

<b>Tableau III.15 :</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange-one/-ol en présence de $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	68
<b>Tableau III.16 :</b> Conversion et Sélectivités des produits en fonction de la composition de la série $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , dans l'oxydation de la cyclohexanone.....	72
<b>Tableau III.17 :</b> Sélectivité et Rendement en AA en fonction de composition de la série $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	73
<b>Tableau III.18 :</b> Rendement en AA en fonction de composition du POM.....	74

**POM** : Polyoxométallates

**AA** : Acide hexane-1,6-dioïque (acide adipique)

**AG** : Acide pentane-1,5- dioïque (acide glutarique)

**AS** : Acide butane-1,4- dioïque (acide succinique)

**AH** : Acides hexanoïque

**AHH** : Acide 6-hydroxy-hexanoïque

**ADH** : Acide 7-7-dimethoxy heptanoïque

**AMB** : Acide 2-méthyl butane-1,4- dioïque

**-ol** : Cyclohexanol

**-one** : Cyclohexanone

**-ol/-one** : Mélange Cyclohexanol et Cyclohexanone

**H<sub>3-2x</sub>Ni<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>** : H<sub>3-2x</sub>Ni<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

**(NH<sub>4</sub>)<sub>3-2x</sub>Ni<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>** : (NH<sub>4</sub>)<sub>3-2x</sub>Ni<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

**FT-IR**: Infrarouge à transformée de fourrier

**DRX** : Diffraction des rayons X

**ATG/ATD** : Analyses thermogravimétrique et calorimétrique

**HPLC** : chromatographie liquide à haute performance

**GC/MS** : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

**R<sub>AA</sub>(%)** : Rendement en acide adipique

**S (%)** : Sélectivité

**Conv. (%)** : Conversion

# **INTRODUCTION GENERALE**

Au cours de ces dernières décennies, une grande attention a été accordée au développement d'une oxydation catalytique en phase liquide, avec des oxydants respectueux de l'environnement, qui pourrait ainsi réduire l'utilisation de substances toxiques et dangereuses telles que les acides minéraux et organiques. Par ailleurs, l'oxydation en phase liquide nécessite généralement des conditions douces comparées à celles en phase gazeuse. Parmi les oxydants,  $H_2O_2$  et  $O_2$  sont les plus attrayants en raison de leur teneur élevée en espèces d'oxygène actives (100% pour l'oxygène moléculaire et 47% pour le peroxyde d'hydrogène) et leur réduction ne conduit pas à des sous produits néfastes.

Le peroxyde d'hydrogène, bien qu'il soit plus coûteux, est plus facile à manipuler comparé à l'oxygène moléculaire et à l'air.  $H_2O_2$  est utilisé dans les réactions d'oxydation de Baeyer-Villiger, des cétones et aldéhydes cycliques en remplacement des peracides tels que les acides perbenzoïque, m-chloroperbenzoïque, performique, peracétique et trifluoroacétique, composés hautement toxiques. Il est également utilisé en époxydation des alcènes en présence de différents solvants organiques tels que le chloroforme, acétonitrile et d'agent de transferts de charge tel que le bromure ou chlorure de cetylpyridinium.

L'utilisation des polyoxométallates (POMs), solides non polluants et non corrosifs, comme catalyseur, pourrait également contribuer au développement de procédé d'oxydation catalytique en phase liquide, plus propre. Les POMs sont des composés inorganiques dont les propriétés redox, acide et la solubilité peuvent être modulées en fonction de la composition chimique du POM et des besoins de la réaction. Parmi eux, les plus étudiés sont ceux de structure dite de Keggin et en plus, ceux à base de molybdène sont connus pour être des catalyseurs très efficaces dans des réactions d'oxydation, aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène.

Ainsi, la combinaison de POM comme catalyseur et  $H_2O_2$  comme oxydant, pourrait présenter un grand potentiel pour une synthèse plus propre de composés organiques oxygénés.

L'objectif de ce travail est de tester deux séries de polyoxométallates,  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ , sels solubles, et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ , sels insolubles, avec x variant entre 0 et 1,5; comme catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en phase liquide à 90°C en présence du peroxyde d'hydrogène, (30%). Aucun acide minéral ou organique n'a été ajouté au mélange réactionnel constitué uniquement du substrat et du catalyseur. Le peroxyde d'hydrogène intervient pour

oxyder le POM réduit par le substrat. Les deux séries de sels seront préparées et caractérisées par différentes techniques.

Parmi les produits d'oxydation tels que les acides hexanoïque, glutarique, succinique, 6-hydroxy hexanoïque, adipique, 7-7-dimethoxy heptanoïque et 2-méthyl butane-1,4-dioïque, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'acide adipique qui peut être séparé des autres produits par cristallisation à froid.

L'acide adipique est le principal précurseur du nylon 6,6. Industriellement, il est produit à partir de l'oxydation d'un mélange composé de cyclohexanol (50%) et cyclohexanone (50%), en présence d'acide nitrique en utilisant un catalyseur à base de V-Cu. Dans ce procédé, la réduction l'acide nitrique conduit à la formation d'oxydes d'azote dont le plus nocif est N<sub>2</sub>O, en plus d'être un gaz à effet de serre, il participe à la destruction de la couche d'ozone.

La thèse sera composée de trois chapitres :

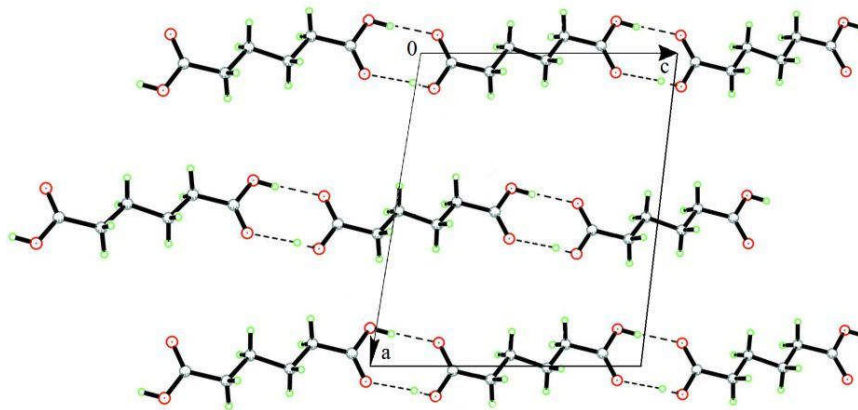
- le chapitre I portera sur une étude bibliographique constituée de deux parties. La partie A décrira les différents procédés utilisés pour la synthèse de l'acide adipique et la partie B définira et décrira les polyoxométallates de type Keggin ainsi que leurs propriétés acido-basique, redox et catalytiques,
- le chapitre II sera consacré à la préparation des deux séries de polyoxométallates. La série de sels solubles, H<sub>3-2x</sub>Ni<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> sera préparée par échange cationique à partir de l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et du sulfate de métal et la série de sels insolubles, (NH<sub>4</sub>)<sub>3-2x</sub>Ni<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> à partir des sels H<sub>3-2x</sub>Ni<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et de l'urée par voie sèche. Dans ce chapitre, les caractérisations physico-chimiques par spectroscopie infra-rouge, diffraction des rayons X et analyse thermique (TG et ATD) seront portées,
- le chapitre III portera sur l'oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en présence du peroxyde d'hydrogène et des deux séries de sels. Les conditions opératoires (temps de réaction, vitesse d'agitation et rapport molaire catalyseur/cyclohexanone) conduisant au rendement le plus élevé en acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanone seront déterminées. L'analyse des produits de l'oxydation de la cyclohexanone seront identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les produits de réaction tels les

acides hexanoïque, glutarique, succinique, 6-hydroxy hexanoïque, adipique, 7-7-dimethoxy heptanoïque seront quantifiés par chromatographie en phase liquide.

# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **PARTIE A : L'ACIDE ADIPIQUE**

L'acide adipique (AA) ou acide hexane-1,6-dioïque,  $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ , est un diacide carboxylique aliphatique inodore, se présentant sous forme de cristaux blancs. Il cristallise dans une structure monoclinique avec des paramètres,  $a = 7,3672 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,1492 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,0090 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 110,569^\circ$ . Le groupe de symétrie spatial est  $P_21/n$  et le réseau est de mode I, correspondant à 2 motifs par maille. Les molécules de l'acide adipique sont reliées par des liaisons hydrogène, formant ainsi de longues chaînes (Fig. I.1). Son point de fusion est de  $152^\circ\text{C}$ .



**Figure I.1** : Projection du réseau cristallin de l'acide adipique sur le plan  $(ac)$  suivant l'axe

Avec un taux de croissance annuel de l'ordre de 3%, la production mondiale de l'AA a atteint 3,5 millions de tonnes en 2014 [1]. 85% de la production ont été orientés vers la synthèse du Nylon 6,6, matériau particulièrement utilisé dans les industries automobile et textile et la différence vers la production de fibres et de résines [2–5].

Le Nylon 6,6, a été synthétisé pour la première fois vers les années 1930 par la compagnie américaine Dupont. C'est un polymère obtenu par polycondensation de l'acide adipique avec le 1,6-hexaméthylène diamine.

## I. Procédé de production de l'acide adipique via l'acide nitrique

L'acide adipique est industriellement produit par un procédé à deux étapes [6–8]. La première étape consiste en l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène de l'air, en un mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol, en l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol par l'hydrogène moléculaire ou en l'hydratation du cyclohexène en cyclohexanol. Le cyclohexane, phénol ou le cyclohexène peuvent être obtenus à partir de l'oxydation ou de l'hydrogénation du benzène. Dans la seconde étape, le mélange cyclohexanone et cyclohexanol ou le cyclohexanol, est oxydé en acide adipique, en présence de l'acide nitrique, comme oxydant et d'un catalyseur à base de cuivre et de vanadium (Cu-V-O). En plus de la formation de AA, il y a celle des autres produits tels que les acides succinique, glutarique et oxalique. La figure I.2 représente les différentes voies de formation de l'acide adipique. 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<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O). Les gaz NO, NO<sub>2</sub> sont recyclés pour former l'acide nitrique, alors que N<sub>2</sub>O, 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.

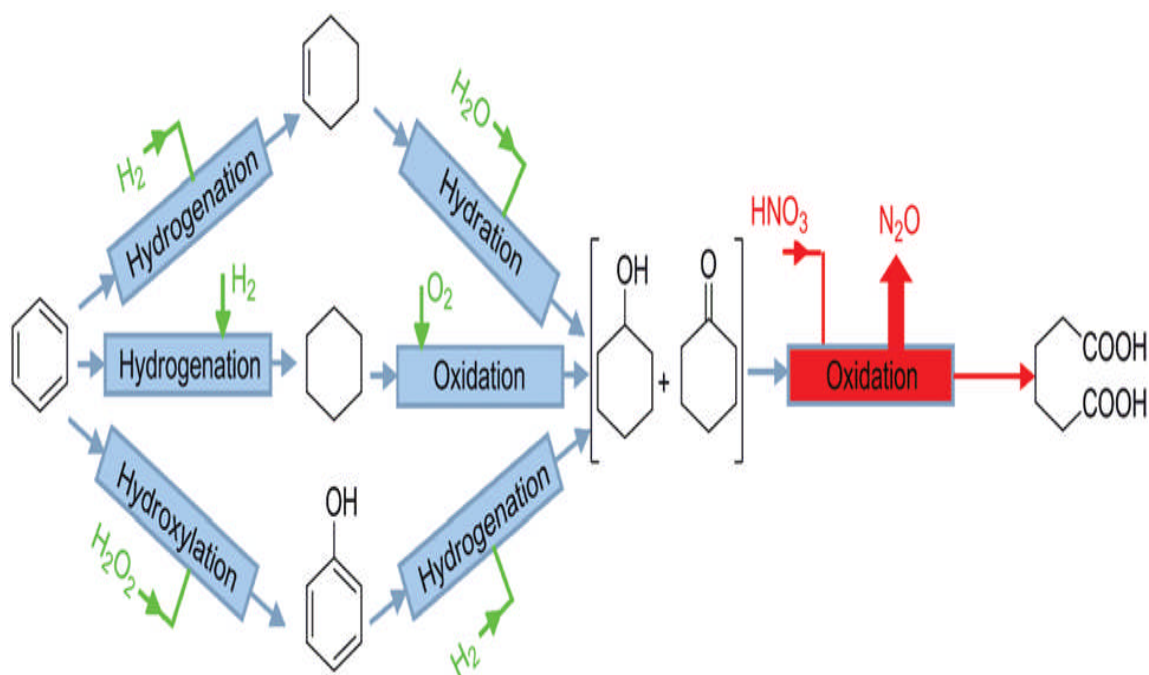


Figure I.2 : Différentes voies de formation de l'acide adipique

Au cours de ces dernières décennies, une grande attention a été accordée au développement de l'oxydation catalytique en phase liquide, avec des oxydants respectueux de l'environnement, qui pourraient ainsi réduire l'utilisation de substances toxiques et dangereuses telles que les acides minéraux ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ...) et organiques dérivés de l'acide benzoïque. Par ailleurs, l'oxydation en phase liquide nécessite généralement des conditions douces (faibles températures et pression atmosphérique) comparées à celles de la phase gazeuse. Parmi les oxydants,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$  sont les plus attrayants en raison de leur teneur élevée en espèces d'oxygène actives (100% pour l'oxygène moléculaire et 47% pour le peroxyde d'hydrogène) et leur réduction ne conduit pas à des sous produits néfastes.

## II. Procédé de production de l'acide adipique via l'oxygène moléculaire

La synthèse de l'AA à partir de l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire ou l'air, en utilisant une seule étape a été examinée par plusieurs auteurs.

Avec des complexes à base de cobalt ou de manganèse et des ligands organiques, N-hydroxyphthalimide, comme catalyseur, les rendements les plus élevés ont été obtenus avec le catalyseur à base de cobalt [9].

Bonnet et colls. ont également observé que les meilleurs rendements en AA ont été obtenus avec des systèmes à base de cobalt combinés à des acides carboxyliques comparés à ceux à base de manganèse [10]. Les acides carboxyliques 3,5-di-tert-butylbenzoïque, 4-tertbutylbenzoïque et 4-trifluorométhylbenzoïque ont été utilisés dans cette étude.

En présence de polyoxométallates de type Anderson, Lü et colls. ont montré que le système le plus actif a pour formule  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  [11].

La production de l'AA à partir de l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène moléculaire, en milieu acide acétique, a été examinée en présence de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2/\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  [12]. Des activités catalytiques et des sélectivités élevées ont été obtenues.

L'oxydation de la cyclohexanone par l'air à  $140^\circ\text{C}$  et sous forte pression (90 bars) a été étudiée sur des catalyseurs à base de carbone préparés à partir d'un polymère obtenu par polycondensation de résines phénoliques [13]. Cette étude, réalisée en fonction du temps, a montré que les acides adipique (C6), glutarique (C5) et succinique (C4) apparaissent simultanément, suggérant qu'ils sont principalement formés par rupture de la liaison C-C et

une perte de carbone provenant de la cyclohexanone dans le cas de la formation de C5 et C4. Les sous produits observés sont les acides acétique, fumarique et maléique. Par ailleurs, les auteurs ont observé que l'hydroxylation de la cyclohexanone a conduit au 2-hydroxy cyclohexanone, et que sa concentration diminue rapidement avec le temps, ce qui indiquerait que cette molécule serait l'intermédiaire dans la formation des acides C4 et C6. Il a été également montré que l'oxydation de la 2-hydroxy cyclohexanone, effectuée dans les mêmes conditions de réaction, a conduit aux acides glutarique, succinique et adipique avec des sélectivités 30; 15 et 10% respectivement. Les acides acétique et fumarique, qui apparaissent en début de réaction, sont probablement soient des produits primaires de réaction ou des produits issus de l'oxydation secondaire des diacides.

L'oxydation du cyclohexane en acide adipique par l'oxygène moléculaire réalisée à 140°C en utilisant Ti-Mn/silicate comme catalyseur a conduit à une conversion de l'ordre de 13% et une sélectivité en AA de 57% [14].

### III. Procédé de production de l'acide adipique via le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ , un puissant oxydant, en plus d'être facile à manipuler comparé à l'oxygène moléculaire et à l'air, est aussi connu pour son environnement propre en raison de sa réduction qui conduit uniquement à la formation de l'eau.  $H_2O_2$  est utilisé en oxydation des cétones, alcools et alcanes et en époxydation des alcènes.

#### III.1 Réaction de Baeyer-Villiger

Le peroxyde d'hydrogène a été utilisé dans les réactions d'oxydation de Baeyer-Villiger des cétones et aldéhydes cycliques, comme alternatifs aux peracides tels que les acides perbenzoïque, m-chloroperbenzoïque, performique, peracétique et trifluoroacétique, composés hautement toxiques [15–18].

Plusieurs travaux ont porté sur l'oxydation Baeyer-Villiger de la cyclohexanone par le peroxyde d'hydrogène en présence de solvants organiques et de catalyseur. Chen et colls. obtiennent comme principal produit,  $\epsilon$ -caprolactone en utilisant l'acétonitrile comme solvant et l'hydrotalcite comme catalyseur, l'acide adipique n'a pas été observé [19]. Steffen et colls. ont également obtenu  $\epsilon$ -caprolactone en utilisant l'acétate d'éthyle comme solvant et l'alumine comme catalyseur [20]. Scarso et colls. ont obtenu des caprolactones avec des rendements appréciables en présence de complexe de Pt (II) comme catalyseur et des liquides

ioniques comme solvant [21]. Jimenez-Sanchidrian et colls. ont obtenu également des caprolactones en utilisant le benzonitrile comme solvant et les hydrotalcites comme catalyseurs [22].

Cavani et colls. ont observé la formation de  $\epsilon$ -caprolactone, des acides 6-hydroxy hexanoïque et 6-oxo hexanoïque, et des traces d'acides glutarique et succinique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en utilisant le tert-butanol comme solvant en absence de catalyseur et en présence de silicate de titane, l'acide adipique se forme. Ils proposent un mécanisme radicalaire pour la formation de l'acide adipique et suggèrent que  $\epsilon$ -caprolactone serait le produit intermédiaire [23].

Ces différents travaux ont montré que l'oxydation Baeyer-Villiger de la cyclohexanone par le peroxyde d'hydrogène, en utilisant des catalyseurs et des solvants organiques, produits toxiques, conduit principalement à la formation de  $\epsilon$ -caprolactone.

### III.2 Epoxydation des alcènes

$H_2O_2$  a été également utilisé comme oxydant en époxydation des alcènes sous des conditions diphasiques, en présence de solvants organiques tels que le chloroforme [24, 25] et l'acétonitrile [26], et du bromure ou chlorure de cetylpyridinium [27] comme agents de transfert de charge et de catalyseur phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) ou phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Les polyoxométallates ont été trouvés être très efficaces pour l'époxydation des alcènes. La présence de centres redox et de sites acides de Lewis (W(VI) et Mo(VI)) confère aux polyoxométallates, une grande aptitude à catalyser les réactions d'oxydation en phases gazeuse et liquide. Le mélange réactionnel est constitué de l'alcène, peroxyde d'hydrogène, solvant et du catalyseur. Ce dernier se comporterait comme un précurseur des espèces peroxotungstates ou peroxomolybdates, espèces générées in situ par la réaction du polyoxométallate avec le peroxyde d'hydrogène. Les espèces peroxo pourraient être les espèces actives dans l'époxydation des alcènes.

### III.3 Synthèse de l'acide adipique

#### III.3.1 A partir de l'oxydation du cyclohexane

Dans le cas de l'oxydation du cyclohexane par le peroxyde d'hydrogène ou le tert-butyl hydroperoxide en utilisant l'acétonitrile comme solvant, A. C. Silva et colls. [28] ont montré que les complexes de cuivre (II) avec bis-(2-pyridylmethyl) amine sont actifs dans des conditions douces et conduisent au cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexyl hydroperoxide et à l'acide adipique.  $H_2O_2$  présente de meilleurs résultats comparé au tert-butyl hydroperoxide. Le rendement en acide adipique peut atteindre 69%.

#### III.3.2 A partir de l'oxydation du cyclohexène

Dans le cas de l'oxydation du cyclohexène, de nombreuses propositions ont été faites pour favoriser la formation de l'acide adipique dans des conditions douces (85-90°C, 8-20h).

Y. Deng et colls. [29] ont préparé des complexes peroxotungstates en mélangeant  $Na_2WO_4$ , un acide organique (oxalique, salicylique ou pentanedioïque) et  $H_2O_2$ . Il a été observé que, lorsque le peroxotungstate est complexé avec un acide organique, le système catalytique résultant présentait une capacité à transporter des espèces « oxygène » actives. Le meilleur rendement en AA a été obtenu avec le système catalytique peroxotungstate-acide oxalique.

W. Zhu et colls. [30] ont montré que les catalyseurs à base de polyoxométallates tungstique et molybdique de type tensioactif pouvaient agir comme agent de transfert de phase en formant des gouttelettes d'émulsion. Avec ces propriétés, des activités catalytiques élevées ont été observées.

P. Jin et colls. [31] ont observé une amélioration dans le rendement en AA, en ajoutant de l'acide sulfurique au mélange réactionnel composé de  $Na_2WO_4$ ,  $H_2O_2$  et cyclohexène. Il en est de même pour M. Vafaezadeh et colls. [32], en utilisant du tungstate d'ammonium supporté sur de la silice fonctionnalisée comme catalyseur en présence d'acide p-toluène sulfonique.

Le processus microémulsion a été également rapporté par d'autres auteurs. Comme tensio-actif, Philippe Blach et colls. [33] ont utilisé un mélange de chlorure de benzalkonium et de chlorure tetradecylbenzyltriméthylammonium et I. Quesada Penate et colls. [34], un

chlorure de stéaryl diméthyl benzyl ammonium. Des rendements élevés en AA ont été obtenus.

M. Shang et colls. [35] ont effectué la synthèse de AA en utilisant un mélange de deux phases, l'une constituée du cyclohexène et de l'agent de transfert de phase,  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{12})_3\text{N}]\text{HSO}_4$  (phase organique) et l'autre constituée de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (phase aqueuse). Avec ce procédé, le rendement en acide adipique atteint 63%.

Toutefois, bien que les rendements en acide adipique soient très appréciables, sa synthèse à partir de l'oxydation du cyclohexène en présence du peroxyde d'hydrogène, nécessite une addition de réactifs nocifs tels que les solvants organiques, les acides minéraux et organiques, tensio-actifs et des co-catalyseurs comme agents de transfert de phase, rend le processus moins respectueux de l'environnement.

### III.3.3 A partir de l'oxydation du cyclohexanone

Avec des hétéropolyacides, de formule  $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$  ( $x = 1$  et  $2$ ), il a été montré que l'utilisation de l'acide acétique conduit à une forte augmentation de la conversion de la cyclohexanone en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , comparée à la réaction effectuée uniquement en présence d'eau [36]. 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 tungstiques de type Dawson en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en absence de solvant organique, d'additif acide et d'agent de transfert de charge, permet d'atteindre un rendement de 14% en acide adipique [37].

L'oxydation d'un mélange cyclohexanone et cyclohexanol, en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  comme catalyseur, conduit à un rendement élevé en acide adipique. Il a été observé que l'utilisation de l'alcool tert-butyle ou de dioxane comme solvant diminuait considérablement le rendement en acide adipique [38].

K. Nomiya et colls. [39] ont utilisé le peroxyde d'hydrogène et les polyoxométallates (notés POMs) pour oxyder les alcools et les cétones en acides carboxyliques en adoptant un protocole à deux étapes. La première étape du processus consiste à oxyder le substrat organique par le POM qui se manifeste par un changement de couleur du jaune, couleur de la forme oxydée du POM correspondant à Mo (VI) (POMox) au bleu, couleur caractéristique de

la forme réduite du POM correspondant à Mo(V) (POMred). Dans la seconde étape, le peroxyde d'hydrogène est ajouté pour réoxyder le POM réduit qui se traduit par le passage du bleu au jaune. Le POM oxydé continue à réagir sur le substrat et ainsi de suite. La fin du cycle redox est atteinte lorsque le substrat est totalement consommé et/ou le catalyseur totalement réduit. Les avantages de cette méthode résident dans le fait que la réaction est réalisée en absence de solvant et l'acidité nécessaire à la réduction du peroxyde d'hydrogène peut provenir du POM ou des produits formés lors de la première étape du processus.

Ce protocole a été utilisé dans des travaux antérieurs pour l'oxydation de la cyclohexanone et/ou du cyclohexanol en acide adipique. Les catalyseurs testés sont des POMs substitués avec des métaux de transition,  $M_xPMO_{12}O_{40}$  (M: H, Ni, Co, Fe) [40],  $H_{3-2x}Co_xPMO_{12}O_{40}$  [41],  $H_{3-2x}Ni_xPMO_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMO_{12}O_{40}$ , [42] et des non métaux  $(NH_4)_xX_yPMO_{12}O_{40}$  (Sn, Sb ou Bi) [43] de type Keggin et  $\alpha$ - et  $\beta$ - $K_6P_2W_{18}O_{62}$ ,  $\alpha 1$ - et  $\alpha 2$ - $K_6P_2Mo_5W_{13}O_{62}$ ,  $\alpha$ - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$  et  $\alpha 1$ - $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$  de type Dawson [44]. Les POMs de type Dawson se sont avérés être plus efficaces que ceux de type Keggin. Dans ces travaux, seule la formation de l'acide adipique a été prise en considération. Ce produit peut être facilement séparé des autres produits de la réaction d'oxydation par cristallisation à froid. Ces différentes études ont montré que l'activité catalytique des POMs est élevée et que la formation de l'acide adipique est d'autant plus favorisée qu'il y a coexistence de couples redox Mo (VI)/Mo (V), Co (III)/Co (II), Sn (IV)/Sn (II) et Sb (V)/Sb (III). Par ailleurs, l'analyse du mélange réactionnel par RMN du  $^{31}P$  a mis en évidence la formation des espèces peroxy qui pourraient être les espèces actives dans la formation de l'acide adipique. Ces espèces peroxy sont générées in situ. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène oxyderait le POM réduit par le substrat et en même temps formerait des espèces peroxy (peroxy-POM).

Récemment une étude plus approfondie a porté sur les différentes étapes du comportement catalytique de l'hétéropolyacide,  $H_3PMO_{12}O_{40}$ , dans l'oxydation de la cyclohexanone par  $H_2O_2$  [45]. L'étude réalisée in situ a été suivie par spectroscopie RMN multinucléaire. En absence de  $H_2O_2$ , il a été montré que  $H_3PMO_{12}O_{40}$  se réduisait successivement en isomères  $\alpha$  et  $\beta$   $[PMO_{12}O_{40}]^{5-}$  ensuite en isomères  $\alpha$  et  $\beta$   $[PMO_{12}O_{40}]^{7-}$  en présence de la cétone. Au cours de ces processus de réduction, la cyclohexanone subit une auto-cétonisation catalysée par l'acidité du POM avant la réaction d'oxydation et entre temps la structure de Keggin se décomposerait progressivement, en présence du peroxyde d'hydrogène, pour former des complexes de type peroxy-molybdène et des complexes phosphomolydate peroxy,  $MoO(O_2)_2(H_2O)_2$ ,  $[PO_4(MoO(O_2)_2)_4]^{3-}$ ,  $(PMO_3O_m)^{n-}$  et

$[\text{PO}_4(\text{MoO}(\text{O}_2)_2)_2]^{2-}$ . Ce sont ces espèces qui seraient responsables de l'oxydation de la cyclohexanone en acides carboxyliques (acides adipique, succinique, glutarique..). La formation de ces espèces peroxy, ont déjà été mises en évidence par RMN du phosphore par plusieurs auteurs [25,46–48].

## **PARTIE B : LES POLYOXOMETALLATES**

L'étude des polyoxométallates (POMs) a commencé vers 1930 par la détermination de la structure de l'hétéropolyacide,  $H_3PW_{12}O_{40}$ , par Keggin [49], bien que le premier POM de formule  $(NH_4)_3PMO_{12}O_{40}$ , fut synthétisé par Berzelius en 1826 [50]. M. T. Pope (1983) a publié un ouvrage, considéré comme une référence, regroupant la préparation, la caractérisation et les propriétés des POMs [51].

L'application des polyoxométallates (POMs) recouvre plusieurs domaines de recherche tels que la médecine et la biochimie [52–56], science des matériaux [57–61], catalyse [62], électrocatalyse [63,64], photochimie et la photocatalyse [65–67]. Actuellement, plus de 80% des brevets concernent l'utilisation des POMs comme catalyseurs [68].

Les POMs ont une composition très variée et présentent différentes structures portant le nom de celui qui l'a résolue [69–71]. Les propriétés acido-basique, oxydo-réductrice et catalytique ont été décrites dans plusieurs revues. Les plus citées sont celles de Kozhevnikov [72], Misono et coll. [73,74], Steckan et coll.[75] et Hill et coll. [76,77].

Les polyoxométallates de formule  $N_z[X_xM_mO_y]$  avec X, un non métal appelé hétéroatome (X : P, Si, As, Ga..) et M, un atome de transition (M : Mo, W) sont des composés ioniques constitués d'un hétéropolyanion,  $[X_xM_mO_y]^{z-}$  et d'un contre ion (proton, cation métallique, ammonium...). La structure de l'hétéropolyanion est appelée structure primaire et celle du polyoxométallate, structure secondaire.

L'hétéropolyanion est obtenu par polycondensation d'oxoanions  $[MO_4]^{n-}$  en milieu acide en présence d'un hétéroatome. Le polyoxométallate peut être isolé sous forme d'acide appelé hétéropolyacide (HPA)  $H_z[X_xM_mO_y]$  ou sous forme de sels solubles  $N_z[X_xM_mO_y]$  (N : métaux de transition, Li, Na..) ou sous forme de sels insolubles (N: ammonium, K, Cs, ..) appelé hétéropolysel (HPS).

## I. Différentes classes d'hétéropolyanions

Les hétéropolyanions 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 :

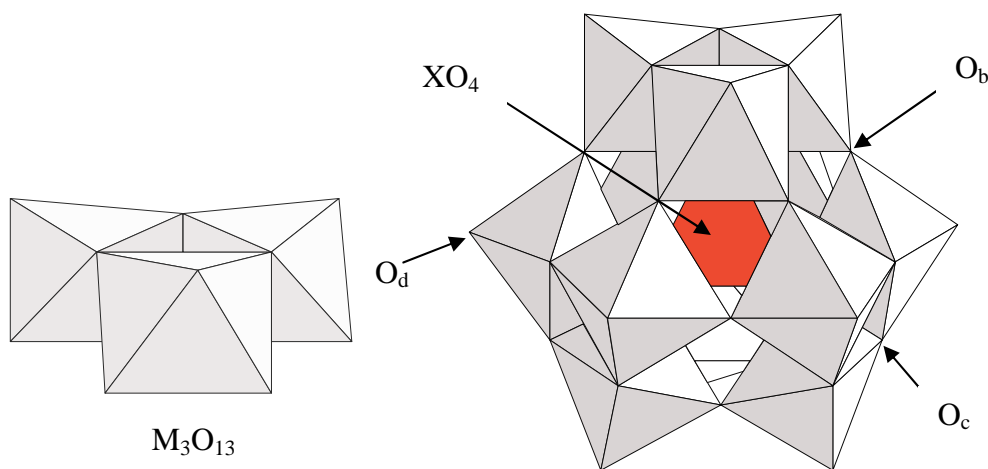
- la structure de Keggin (1934) correspondant à l'hétéropolyanion  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$
- la structure d'Anderson (1937) correspondant à l'hétéropolyanion  $[XM_6O_{24}]^{n-}$
- la structure de Dawson (1954) correspondant à l'hétéropolyanion  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$

### I.1 Structure de l'hétéropolyanion de type Keggin

L'hétéropolyanion,  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  (noté  $XM_{12}$ ) est constitué d'un assemblage de 4 groupements trimétalliques ( $M_3O_{13}$ ) autour d'un tétraèdre central  $XO_4$ , chaque groupement résulte de l'association de trois octaèdres  $MO_6$  par mise en commun d'arêtes. Dans l'anion  $XM_{12}O_{40}^{n-}$ , on distingue 4 types d'atomes d'oxygène (Fig. I.3) :

- 4 atomes d'oxygène,  $O_a$  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  $O_d$  terminaux, liés à un seul atome de métal M.

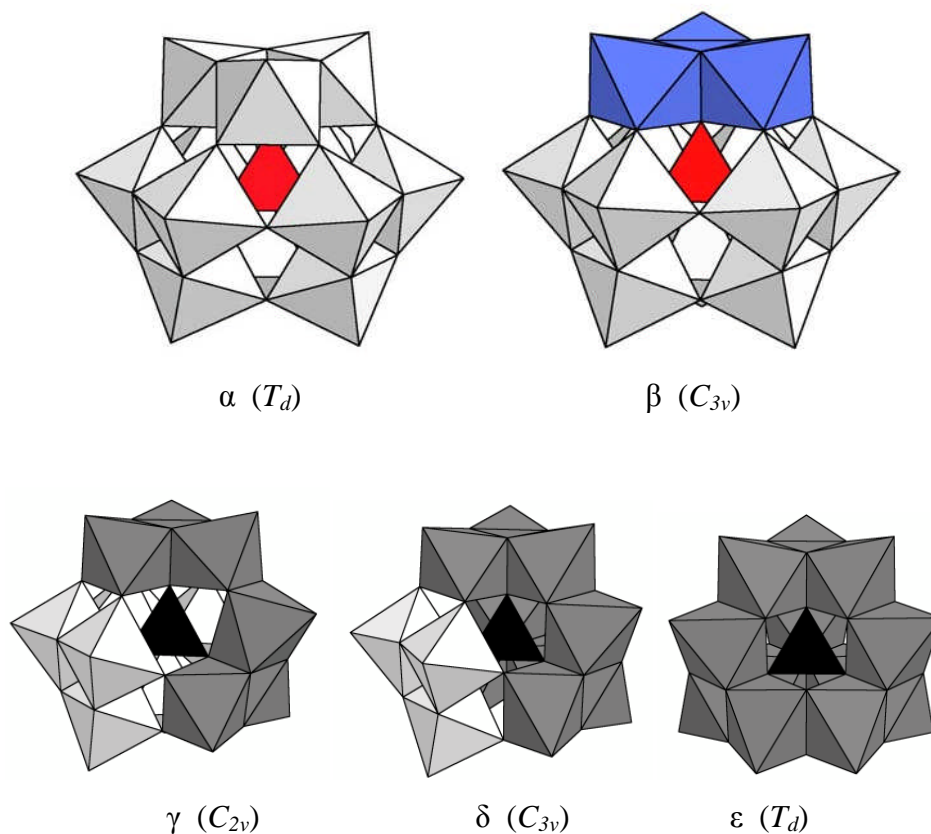
Les atomes d'oxygène  $O_b$  et  $O_c$  sont appelés oxygènes pontants et ceux correspondant à  $O_d$  oxygènes terminaux.



**Figure I.3** : Représentation d'un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$  et d'une structure de l'hétéropolyanion de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  (isomère  $\alpha$ )

Il existe différents isomères de l'anion  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  (Fig. I.4). L'anion de Keggin, de symétrie  $T_d$ , correspond à l'isomère  $\alpha$ . La rotation d'un angle de  $60^\circ$  d'un des groupements  $M_3O_{13}$  conduit à l'isomère  $\beta$  de symétrie  $C_{3v}$  et une rotation de  $60^\circ$  de deux groupements à la formation de l'isomère  $\gamma$  de symétrie  $C_{2v}$ . Il existe d'autres isomères ( $\delta$ ,  $\epsilon$ ) obtenus par rotation des autres groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ . L'isomère  $\beta$  se transforme en isomère  $\alpha$

par chauffage ou par évolution dans le temps. Seuls les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  ont pu être isolés et l'isomère  $\alpha$  étant le plus stable. Sur la figure I.4, les groupements en couleur sombre sont les octaèdres, partageant des arêtes, impliqués dans la formation des différents isomères.

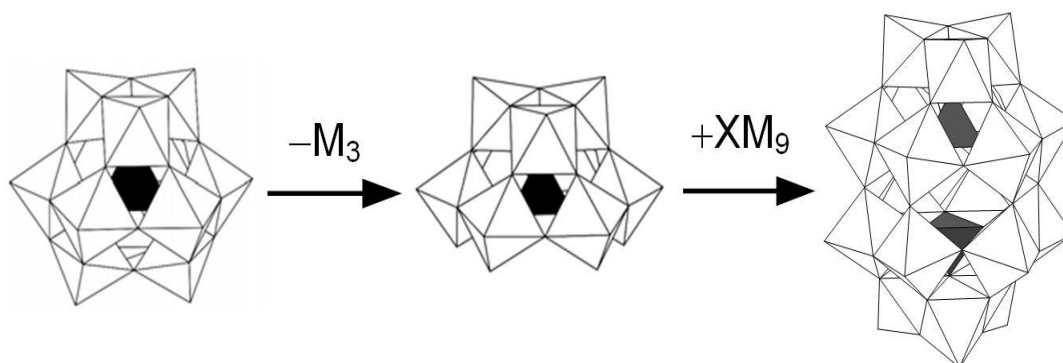


**Figure I. 4 :** Représentations polyédriques des cinq isomères de l'hétéropolyanion  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$

## I.2 Structure de l'hétéropolyanion de type Dawson

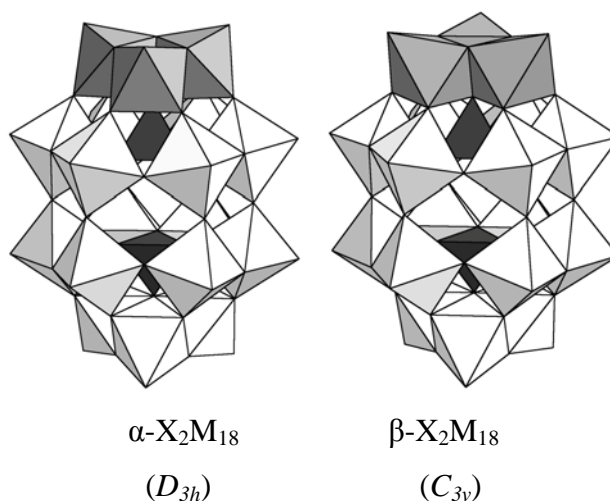
L'hétéropolyanion de Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$  (noté  $X_2M_{18}$ ) est composé de 2 groupements trimétalliques terminaux  $M_3O_{13}$  et des groupements dimétalliques  $M_2O_{10}$  constituant une double couronne. La structure globale de symétrie  $D_{3h}$  correspond à l'isomère  $\alpha$ . Les groupements  $M_3O_{13}$  et  $M_2O_{10}$  sont connectés les uns aux autres par des ponts  $\mu$ -oxo. La symétrie locale de tous les ions M(VI) est octaédrique. Cette structure peut être également décrite par la fusion de 2 demi-anions  $[XM_9O_{31}]^{3-}$  (noté  $XM_9$ ) (Fig. I.5). Chaque demi-anion correspond à un anion de Keggin lacunaire obtenu par un enlèvement d'un groupement

trimétallique  $M_3O_{13}$ . Les différents atomes d'oxygène sont notés de la même façon que ceux de l'hétéropolyanion de Keggin.



**Figure I.5** : Représentations polyédriques de l'anion de Keggin  $\alpha$ - $XM_{12}$ , l'anion  $XM_9$  lacunaire et de l'anion de Dawson  $X_2M_{18}$

Contrairement aux hétéropolyanions  $XM_{12}$ , dans le cas des hétéropolyanions  $X_2M_{18}$ , seuls deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont connus (Fig. I.6). L'isomère  $\alpha$  correspondant à la structure de Dawson présente une symétrie  $D_{3h}$  et l'isomère  $\beta$  une symétrie  $C_{3v}$ , résultant de la rotation d'un des deux groupements  $M_3O_{13}$  d'un angle de  $\pi/3$  [78].



**Figure I.6** : Représentations polyédriques des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  de l'hétéropolyanion  $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$

## II. Structure des polyoxométallates

Avec les hétéropolyanions de Keggin, lorsque le contre-ion est un cation de petit rayon tel que  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ , le polyoxométallate est hydraté et la structure dépend du nombre de molécules d'eau. Les hétéropolyacides, hydratés avec 13-15 molécules de  $H_2O$  à température ambiante, cristallisent dans un système triclinique. La déshydratation partielle de l'acide entraîne une diminution du volume de la maille et une augmentation de la symétrie du réseau en symétrie quadratique ou cubique. A l'état anhydre, la symétrie du réseau augmente et la structure de l'hétéropolyacide,  $H_nXM_{12}O_{40}$ , devient quadratique. Lorsque le cation est plus volumineux ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ...), la structure de l'hétéropolysel présente une grande symétrie et le réseau cristallin est cubique quel que soit le degré d'hydratation.

Dans le cas des polyoxométallates de type Dawson, la structure du sel 18-tungsto-2 phosphate,  $K_6P_2W_{18}O_{64}, 14H_2O$ , a été proposée par Wells en 1945 [79] en se basant sur les principes de Pauling, la structure l'anion de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , et celle déterminée par Dawson en 1953 concernant l'anion  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  [80]. La structure du sel  $K_6P_2W_{18}O_{64}, 14H_2O$ , a été affinée par D'Amour, vingt-trois ans plus tard [81] alors que la synthèse d'un composé phosphotungstique de type Dawson a été décrite pour la première fois par Kehrman en 1892 [82]. La maille est triclinique avec les paramètres suivants :  $a = 12,86 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,83 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,34 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 94,24^\circ$ ,  $\beta = 116,52^\circ$ ,  $\gamma = 115,36^\circ$ . Le groupe d'espace est  $P1^-$  et la maille contient deux unités.

## III. Propriétés des polyoxométallates

Les polyoxométallates ont des propriétés oxydo-réductrices analogues à celles des oxydes mais également des propriétés acido-basiques de type Brønsted ou Lewis. Ils ont l'avantage de pouvoir être utilisés aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide.

### III.1 Propriétés redox

Dans les polyoxométallates de type Keggin ou Dawson, l'élément M est dans son état d'oxydation le plus élevé (Mo (VI), W (VI)) qui correspond à une configuration électronique  $d^0$  et  $d^1$ , configuration permettant une réduction facile du POM sans que leur structure ne soit modifiée d'où la propriété de réservoir d'électrons [51,83,84]. Les molybdates sont connus pour leur pouvoir oxydant élevé d'où leur réduction facile conduisant à des composés bleus appelés "heteropoly-bleus". Ce comportement redox a incité les chercheurs à développer des

matériaux à base des polyoxométallates pour la fabrication des batteries notamment les électrodes [85–88].

Les propriétés redox des POMs dépendent de la nature des éléments constitutants. Ainsi, les molybdates sont plus oxydants que les tungstates, selon l'ordre décroissant suivant  $\text{PMo} > \text{SiMo} > \text{PW} > \text{SiW}$  [72] et la substitution d'un ou de plusieurs atomes de ces éléments (Mo et W) par le vanadium augmente le pouvoir oxydant du POM.

### III.2 Propriétés acido-basiques

Les hétéropolyacides (HPAs) sont des acides de Brønsted. Leur force d'acidité est plus élevée que celle des acides minéraux ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ...). Ceci est attribué à la forte dispersion des charges négatives à la surface de l'hétéropolyacide. Contrairement aux acides conventionnels (polyacides), tous les protons sont équivalents et très mobiles. Cependant en solution diluée ( $C < 10^{-2} \text{M}$ ), les HPAs, auront tendance à se décomposer.

Les propriétés acides des POMs dépendent également de la composition de l'hétéropolyacide. Ainsi, les tungstates sont plus acides que les molybdates et la substitution d'un ou de plusieurs atomes de ces éléments (Mo et W) par le vanadium diminue la force d'acidité du POM. Les POMs de type Keggin sont plus acides que les POMs de type Dawson. Les phosphates sont plus acides que leurs homologues silicates.  $\text{PW}_{12} > \text{PMo}_{12} > \text{SiW}_{12} > \text{GeW}_{12} = \text{P}_2\text{W}_{18}$  [89].

### III.3 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des POMs dépendent également de leur composition. La stabilité thermique suit l'ordre suivant :  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  [90]. Les hétéropolysels dont le rayon du contre-ion est volumineux ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...) sont plus stables que leur homologues acides. Les POMs de type Keggin,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , sont plus stables que leur homologue de type Dawson  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  [73].

### III.4 Propriétés catalytiques

Au cours de ces dernières décennies, la recherche a mis l'accent sur le développement de procédés catalytiques efficaces et respectueux de l'environnement. Les polyoxométallates (POMs), non polluants, non corrosifs et non odorants, sont des candidats qui répondent aux critères de la « chimie verte ». Leur efficacité est liée à leurs propriétés bifonctionnelles (acide

et redox) qui peuvent être modulées en fonction de la nature des éléments constitutifs et des besoins de la réaction. Les POMs ont également l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide, catalyse redox et en photocatalyse, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Parmi, les différentes classes des POMs, la plus étudiée en catalyse est celle ayant la structure de Keggin suivie de celle de Dawson.

#### III.4.1 Théorie de Misono sur le comportement catalytique des POMs

En catalyse hétérogène gaz-solide ou liquide-solide, les réactions ont lieu généralement à la surface du solide et/ou dans les pores, en présence des POMs, de nouvelles notions ont été introduites pour expliquer leur mode d'action. Selon Misono et coll [89,91], il existe trois types de réaction :

- réaction de surface (Surface – type), les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface du POM. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface spécifique. Généralement, elle est observée avec les sels insolubles ayant des surfaces spécifiques élevées ( $>100\text{m}^2/\text{g}$ ),
- réaction de cœur de type I (Bulk type I), les molécules du réactif diffusent dans le réseau du POM en se substituant aux molécules d'eau éliminées après prétraitement thermique du POM. Ceci entraîne une déformation du réseau cristallin, créant ainsi une phase appelée "phase pseudo-liquide". La réaction a lieu à l'intérieur du POM. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur. Généralement, elle est observée avec les acides et les sels solubles, ayant de faibles surfaces spécifiques ( $<10\text{m}^2/\text{g}$ ),
- réaction de cœur de type II (Bulk type II), les molécules du réactif restent à la surface du POM et, il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur. L'activité catalytique du POM est indépendante de la surface spécifique.

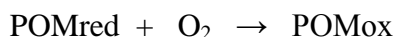
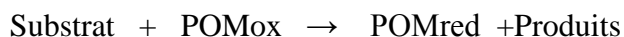
#### III.4.2 Comportement catalytique des POMs dans les réactions d'oxydation

Plusieurs auteurs ont décrit le comportement catalytique des POMs dans les réactions d'oxydation. Parmi eux, les POMs de type Keggin à base P/Mo, de couleur jaune, sont connus pour être des catalyseurs très efficaces dans les réactions d'oxydation en phases homogène et hétérogène [40–42,92–95].

Les polyoxométallates, substitués par des métaux de transition, peuvent présenter plusieurs sites actifs métalliques avec une multifonctionnalité telle que l'activation simultanée de l'oxydant ( $O_2$  ou  $H_2O_2$ ) et du substrats (alcane, alcènes, alcools, cétones...), stabilisation des intermédiaires de réaction, et transfert d'électrons et d'atomes d'oxygène conduisant ainsi à la formation de produits oxygénés tels que les époxydes, alcools, cétones et acides.

Les polyoxométallates phosphomolybdiques de couleur jaune-vert, se réduisent facilement pour former des espèces de valence mixte Mo(VI)/Mo(V), de couleur bleu, appelé « heteropoly blues » tout en conservant leur structure. Les espèces réduites (POMred) peuvent à leur tour, facilement s'oxyder pour redonner le POM de départ (POMox) avec un passage du bleu au jaune. Les POMs sont capables de subir plusieurs cycles réduction-oxydation sans se décomposer. Ainsi, leur stabilité et leur haute résistance aux conditions d'oxydation les rendent attractifs en oxydation de composés organiques.

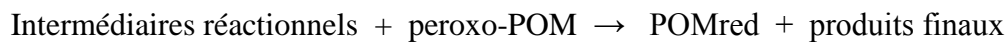
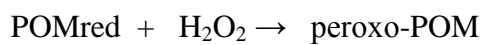
En phase gazeuse, le mécanisme admis est celui de Mars-Van-Krevelen. Dans ce mécanisme, il a été suggéré que lors de l'oxydation du substrat organique par l'oxygène moléculaire en présence d'un oxyde métallique (dans notre cas un POM) comme catalyseur, il y a une insertion d'un atome d'oxygène du réseau cristallin (catalyseur) dans la molécule organique et par conséquent, réduction du catalyseur. Ensuite, la ré-oxydation du catalyseur se produit par les atomes de l'oxygène moléculaire de la phase gazeuse. Le cycle catalytique pourrait se traduire par les équations suivantes :



En phase liquide, l'oxydation du substrat organique (alcane, alcène, alcool ou cétone) en composés oxygénés est généralement menée en présence de peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est un oxydant puissant, dont la réduction conduit uniquement à l'eau, d'où l'appellation « oxydant vert ». Par conséquent, la combinaison des deux composés, POM et  $H_2O_2$ , pourrait présenter un potentiel pour réaliser une synthèse «propre». En présence de POMs à base de molybdène (VI), l'oxydation catalytique en présence du peroxyde d'hydrogène, en phase homogène se déroule en deux étapes :

- la première étape a lieu entre le substrat organique (réducteur) et POM (oxydant) qui se manifeste par un changement de couleur du mélange réactionnel du jaune au bleu, à ce stade des intermédiaires réactionnels se forment;

- la deuxième étape correspond à l'oxydation du POM réduit par le peroxyde d'hydrogène et à la formation d'espèces peroxy-POM qui se manifeste par un changement de couleur du mélange réactionnel du bleu au jaune. Les espèces peroxy-POM oxydent à leur tour, les intermédiaires réactionnels en produits finaux. Cette seconde étape est l'étape déterminante. Le cycle catalytique pourrait se traduire par les équations suivantes :



La fin du cycle se manifeste lorsque le POMox ne se réduit plus indiquant que tout le substrat a été consommé.

**Référence Bibliographique :**

- [1] S. Ghosh, S.S. Acharyya, S. Adak, L.N.S. Konathala, T. Sasaki, R. Bal, *Green Chem.* 16 (2014) 2826.
- [2] R.A. Reimer, C.S. Slaten, M. Seapan, M.W. Lower, P.E. Tomlinson, *Environ. Prog.* 13 (1994) 134–137.
- [3] J.P. Oppenheim, G.L. Dickerson, U. by Staff, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2014) 1–27.
- [4] V.A. Stolyarova, Y.V. Pokonova, *Novyi Spravochnik Khimika Tekhnologa* 2 (2005) 1142.
- [5] A. Pavone, *Bio-Adpicaci, Process Economics Program IHS*, 2012.
- [6] A. Castellan, J.C.J. Bart, S. Cavallaro, *Catal. Today* 9 (1991) 255–283.
- [7] A. Castellan, J.C.J. Bart, S. Cavallaro, *Catal. Today* 9 (1991) 285–299.
- [8] F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 9 (1996) 25–64.
- [9] T. Iwahama, K. Sjojyo, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Org. Process Res. Dev.* 2 (1998) 255–260.
- [10] D. Bonnet, T. Ireland, E. Fache, J.-P. Simonato, *Green Chem.* 8 (2006) 556–559.
- [11] H. Lü, W. Ren, P. Liu, S. Qi, W. Wang, Y. Feng, F. Sun, Y. Wang, *Appl. Catal. Gen.* 441–442 (2012) 136–141.
- [12] S.A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 212 (2002) 39–45.
- [13] M. Besson, A. Blackburn, P. Gallezot, O. Kozynchenko, A. Pigamo, S. Tennison, *Top. Catal.* 13 (2000) 253–257.
- [14] G. Zou, W. Zhong, Q. Xu, J. Xiao, C. Liu, Y. Li, L. Mao, S. Kirk, D. Yin, *Catal. Commun.* 58 (2015) 46–52.
- [15] A.O. Terent'ev, M.M. Platonov, A.S. Kashin, G.I. Nikishin, *Tetrahedron* 64 (2008) 7944–7948.
- [16] S. Xu, Z. Wang, X. Zhang, X. Zhang, K. Ding, *Angew. Chem.* 120 (2008) 2882–2885.
- [17] G. Strukul, A. Varagnolo, F. Pinna, *J. Mol. Catal. Chem.* 117 (1997) 413–423.
- [18] M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornés, R. Jensen, L. Nemeth, *Chem. - Eur. J.* 8 (2002) 4708–4717.
- [19] C. Chen, J. Peng, B. Li, L. Wang, *Catal. Lett.* 131 (2009) 618–623.
- [20] R.A. Steffen, S. Teixeira, J. Sepulveda, R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. Chem.* 287 (2008) 41–44.
- [21] V. Conte, B. Floris, P. Galloni, V. Mirruzzo, A. Scarso, D. Sordi, G. Strukul, *Green Chem.* 7 (2005) 262–266.

- [22] C. Jimenez-Sanchidrian, J. Hidalgo, R. Llamas, J.R. Ruiz, *Appl. Catal. Gen.* 312 (2006) 86–94.
- [23] F. Cavani, K. Raabova, F. Bigi, C. Quarantelli, *Chem. - Eur. J.* 16 (2010) 12962–12969.
- [24] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3587–3593.
- [25] D.C. Duncan, R.C. Chambers, E. Hecht, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 681–691.
- [26] Y. Ding, Q. Gao, G. Li, H. Zhang, J. Wang, L. Yan, J. Suo, *J. Mol. Catal. Chem.* 218 (2004) 161–170.
- [27] Y. Ding, B. Ma, Q. Gao, G. Li, L. Yan, J. Suo, *J. Mol. Catal. Chem.* 230 (2005) 121–128.
- [28] A.C. Silva, T.L. Fernández, N.M.F. Carvalho, M.H. Herbst, J. Bordinhão, A.H. Jr, J.L. Wardell, E.G. Oestreicher, O.A.C. Antunes, *Appl. Catal. Gen.* 317 (2007) 154–160.
- [29] Y. Deng, Z. Ma, K. Wang, J. Chen, *Green Chem.* 1 (1999) 275–276.
- [30] W. Zhu, H. Li, X. He, Q. Zhang, H. Shu, Y. Yan, *Catal. Commun.* 9 (2008) 551–555.
- [31] P. Jin, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang, X. Wang, *Catal. Today* 175 (2011) 619–624.
- [32] M. Vafaezadeh, M.M. Hashemi, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 254–257.
- [33] P. Blach, Z. Böstrom, S. Franceschi-Messant, A. Lattes, E. Perez, I. Rico-Lattes, *Tetrahedron* 66 (2010) 7124–7128.
- [34] I.Q. Peñate, G. Lesage, P. Cognet, M. Poux, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 357–364.
- [35] M. Shang, T. Noël, Q. Wang, Y. Su, K. Miyabayashi, V. Hessel, S. Hasebe, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 454–462.
- [36] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Appl. Catal. Gen.* 391 (2011) 118–124.
- [37] D. Chen, H. Yang, H. Zhou, J. He, *Huagong Petrochem. Technol.* 39 (2010) 656–660.
- [38] Y. Usui, K. Sato, *Green Chem.* 5 (2003) 373–375.
- [39] K. Nomiya, *Polyhedron* 3 (1984) 607–610.
- [40] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, C. Rabia, *J. Mater. Sci. Eng. B* 3 (2013) 146–152.
- [41] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia, *Catal. Lett.* 143 (2013) 749–755.
- [42] A. Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C. Marchal-Roch, C. Rabia, *Catal. Lett.* 145 (2015) 569–575.

- [43] L. Mouheb, L. Dermeche, T. Mazari, S. Benadji, N. Essayem, C. Rabia, *Catal. Lett.* 148 (2018) 612–620.
- [44] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *J. Mol. Catal. Chem.* 414 (2016) 72–77.
- [45] D. Amitouche, M. Haouas, T. Mazari, S. Mouanni, R. Canioni, C. Rabia, E. Cadot, C. Marchal-Roch, *Appl. Catal. Gen.* 561 (2018) 104–116.
- [46] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J.M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4409–4415.
- [47] A.J. Bailey, W.P. Griffith, B.C. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 1833.
- [48] L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.M. Bregeault, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 871–878.
- [49] J.F. Keggin, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 144 (1934) 75–100.
- [50] J.J. Berzelius, *Ann. Phys.* 82 (1826) 369–392.
- [51] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1983.
- [52] C.L. Hill, G.-S. Kim, C.M. Prosser-Mccartha, D. Judd, 3 (1993) 263–275.
- [53] S. Ikeda, S. Nishiya, A. Yamamoto, T. Yamase, C. Nishimura, E. De Clercq, *Antivir. Chem. Chemother.* 5 (1994) 47–50.
- [54] J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd, R.F. Schinazi, *Chem. Rev.* 98 (1998) 327–358.
- [55] B. Krebs, *NARD AS1 Ser C* 459 (1995) 359.
- [56] S. Wang, W. Sun, Q. Hu, H. Yan, Y. Zeng, *Bioorg Med Chem Lett* 27 (2017) 2357.
- [57] E. Coronado, *Mol. Eng.* 3 (1993) 171–181.
- [58] J. Liu, Z. Chen, S. Chen, B. Zhang, J. Wang, H. Wang, B. Tian, M. Chen, X. Fan, Y. Huang, T.C. Sum, J. Lin, Z.X. Shen, *ACS Nano* 11 (2017) 6911–6920.
- [59] T. Yamase, *Chem. Rev.* 98 (1998) 307–326.
- [60] A. Muller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, *Chem Rev* 98 (1998) 239–271.
- [61] E. Coronado, C.J. Gómez-García, *Chem. Rev.* 98 (1998) 273.
- [62] I.V. Kozhevnikov, in: *Catal. Fine Chem. Synth. Catal. Polyoxometalates*, Wiley: Chichester, U.K., 2002.
- [63] J.E. Toth, F.C. Anson, *J. American Chemistry Soc.* 111 (1989) 2444–2451.
- [64] M. Blasco-Ahicart, J. Soriano-López, J.J. Carbó, J.M. Poblet, J.R. Galan-Mascaros, *Nat. Chem.* 10 (2017) 24.

- [65] C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, in: K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Eds.), *Photosensit. Photocatal. Using Inorg. Organomet. Compd.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993, pp. 307–330.
- [66] E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.* 18 (1989) 1.
- [67] J. He, H. Sun, S. Indrawirawan, X. Duan, M.O. Tade, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* 456 (2015) 15–21.
- [68] C.L. Hill, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1–2.
- [69] M.T. Pope, in: *Polyoxo Anions Synth. Struct.*, Wiley Blackwell (John Wiley & Sons) Elsevier Science, New York, 2004, pp. 635–678.
- [70] R. Contant, G. Herve, *ChemInform* 34 (2003).
- [71] J.J. Cruywagen, *Adv. Inorg. Chem.* 49 (2000) 127–181.
- [72] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171–198.
- [73] N. Mizuno, M. Misono, *Heterog. Catal.* 98 (1998) 199–217.
- [74] M. Misono, *Catal. Today* 100 (2005) 95–100.
- [75] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* 98 (1998) 219–238.
- [76] H. Lv, Y.V. Geletii, C. Zhao, J.W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D.G. Musaev, C.L. Hill, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7572–7589.
- [77] J.M. Sumliner, H. Lv, J. Fielden, Y.V. Geletii, C.L. Hill, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 635–644.
- [78] R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchart, J.-P. Ciabrini, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2916–2921.
- [79] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 1. ed, Oxford University Press, Oxford, 1945.
- [80] B. Dawson, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 113–126.
- [81] V.H. D'Amour, *Acta Crystallogr.* 32 (1976) 729–740.
- [82] F. Kehrman, *Z. Für Anorg. Chem.* 1 (1892) 423–441.
- [83] E. Cadot, M. Fournier, G. Herve, *Inorg Chem* 35 (1996) 282–288.
- [84] Y. Xu, H.-G. Zhu, H. Cai, X.-Z. You, *Chem. Commun.* (1999) 787–788.
- [85] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4918–4924.
- [86] Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Irle, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9042–9052.
- [87] M. Vasilopoulou, A.M. Douvas, L.C. Palilis, S. Kennou, P. Argitis, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6844–6856.

- [88] J. Hu, H. Diao, W. Luo, Y.-F. Song, *Chem. – Eur. J.* 23 (2017) 8729–8735.
- [89] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113.
- [90] I.V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. Chem.* 262 (2007) 86–92.
- [91] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 269–321.
- [92] L. Dermeche, S. Hocine, M.M. Bettahar, C. Rabia, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 614–619.
- [93] T. Mazari, C. Marchal.Roch, A. Saadi, C. Rabia, *Stud Surf Sci Catal* 174 (2008) 993–996.
- [94] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, K. Bachari, C. Rabia, E.M. Gaigneaux, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 103–114.
- [95] L. Saher, M. Makhloufi-Chebli, L. Dermeche, B. Boutemour--Khedis, C. Rabia, A.M.S. Silva, M. Hamdi, *Tetrahedron Lett.* 57 (2016) 1492–1496.

**CHAPITR II : PREPARATION ET  
CARACTERISATION DES  
POLYOXOMETALLATES**

La série  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  avec  $x$  variant de 0,25 à 1,5, a été préparée dans des rapports stœchiométrique par échange cationique en deux étapes, à partir de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et  $Ba(OH)_2$  (première étape) et  $Ba_{3/2}PMo_{12}O_{40}$  et  $NiSO_4$  (seconde étape). La série  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  a été préparée dans des rapports stœchiométrique à partir des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  et de l'urée par voie sèche.

La structure de Keggin, correspondant à l'anion  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  a été vérifiée par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF). La structure cristalline des sels a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) et leur comportement thermique et la confirmation des coefficients stœchiométrique par analyse thermique.

## I. Synthèse des hétéropolysels

### I.1 Synthèse de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, nH_2O$

La synthèse de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}, nH_2O$  (noté  $HPMo_{12}$ ) passe par celle de son sel disodique,  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ . Elle nécessite les 2 étapes suivantes:

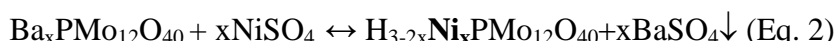
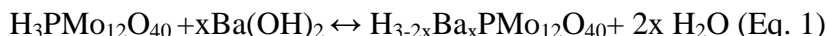
- **première étape:** à une solution contenant 145,15 g (0,6 mole) de molybdate de sodium ( $Na_2MoO_4$ ) dissous dans 210ml d'eau, sont ajoutés 4,1ml d'acide phosphorique concentré (75%) et 142ml d'acide perchlorique. Après refroidissement (réaction exothermique), un précipité se forme. Filtré puis séché à l'air, le précipité  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$  pèse environ 95 g.

- **deuxième étape:** 95g de sel disodique,  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ , 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  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Après récupération de cette phase, la solution est mise sous vide et sous agitation à température ambiante pour éliminer l'éther, ensuite l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  est mis dans un minimum d'eau. Après 24 h à froid, des cristaux jaunes sont récupérés.

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

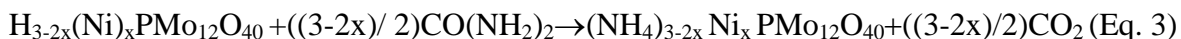
Les sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  avec  $x$  variant de 0,25 à 1,5 (noté  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$ ) ont été préparés en deux étapes. La première consiste à synthétiser le sel  $Ba_xPMo_{12}O_{40}$  à partir d'une solution d'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et de l'hydroxyde de baryum  $Ba(OH)_2$  dans des rapports stœchiométriques suivant l'équation (1), équation acide-base. La seconde étape

réside en la substitution des ions  $\text{Ba}^{2+}$  par les ions  $\text{Ni}^{2+}$ . 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.  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  sont des sels solubles.



### I.3 Synthèse des sels $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

La méthode de synthèse des sels  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (notés  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ ) consiste à broyer finement le sel  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$  et l'urée en respectant les coefficients stochiométriques selon l'équation (3). Le mélange solide subit des traitements thermiques sous un courant d'azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) avec un débit de 7 mL  $\text{min}^{-1}$ ; un premier palier à 150°C pendant 6h suivi d'un autre palier à 250°C pendant encore 6h. Après refroidissement, les sels ainsi obtenus sont de couleur jaune-vert [1].



## II. Caractérisation des hétéropolysels $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (x : 0-1,5)

Les deux séries de sels ont été caractérisées par spectroscopies Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie et analyse thermique (ATG-ATD).

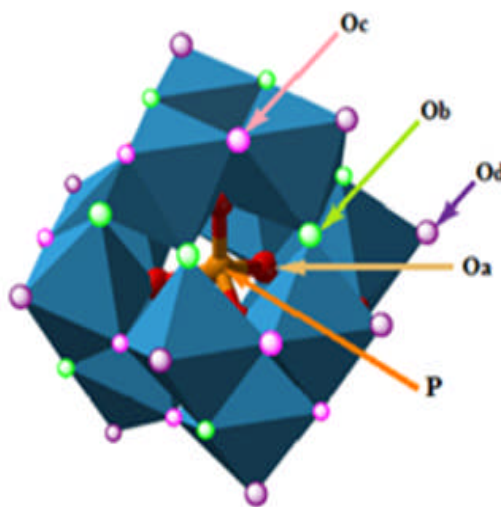
### II.1 Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour caractériser la structure primaire correspondant à l'anion de Keggin,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ . En accord avec Rocchiccioli-Deltcheff et coll.[2],

les différentes bandes de vibration sont les suivantes:

- déformation du squelette : P – O<sub>a</sub> – P : 500 -300 cm<sup>-1</sup>
- phosphore-oxygène:  $\nu_{as}P - O_a$ : 1060-1064 cm<sup>-1</sup>
- métal – oxygène :
  - $\nu_{as} Mo - O_d$ : 960-965 cm<sup>-1</sup>
  - $\nu_{as} Mo - O_b - Mo$  : 866-880 cm<sup>-1</sup> (jonction par sommets)
  - $\nu_{as} Mo - O_c - Mo$  : 776-799 cm<sup>-1</sup>(jonction par arrêtes)
  -

Les figures II. 1 et II. 2 montrent la structure de l'hétéropolyanion de Keggin [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> et le spectre IR de l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Ce dernier montre bien les différentes bandes de vibration,  $\nu_{as}P-O_a$ ,  $\nu_{as} Mo-O_d$ ,  $\nu_{as} Mo-O_b-Mo$ ,  $\nu_{as} Mo-O_c-Mo$  et celles correspondant à la déformation du squelette, caractéristiques de la structure de Keggin.



**Figure II.1** : Structure de l'hétéropolyanion de Keggin [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>

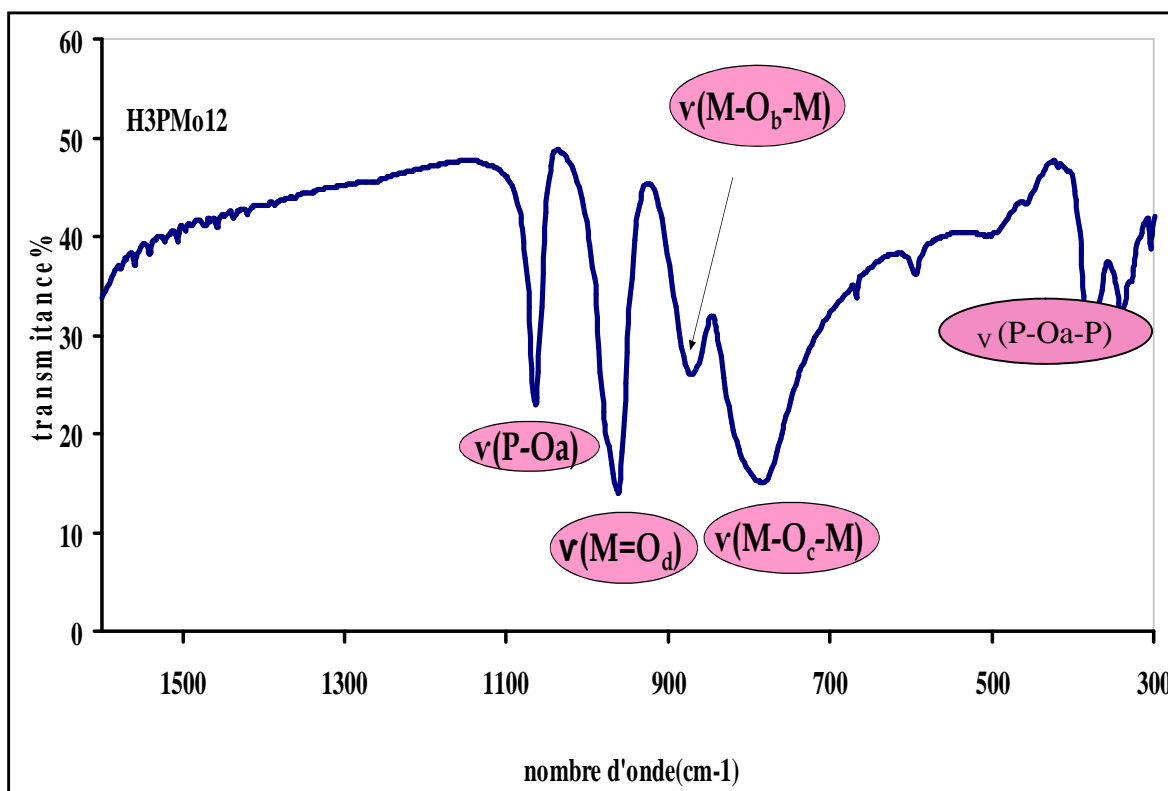
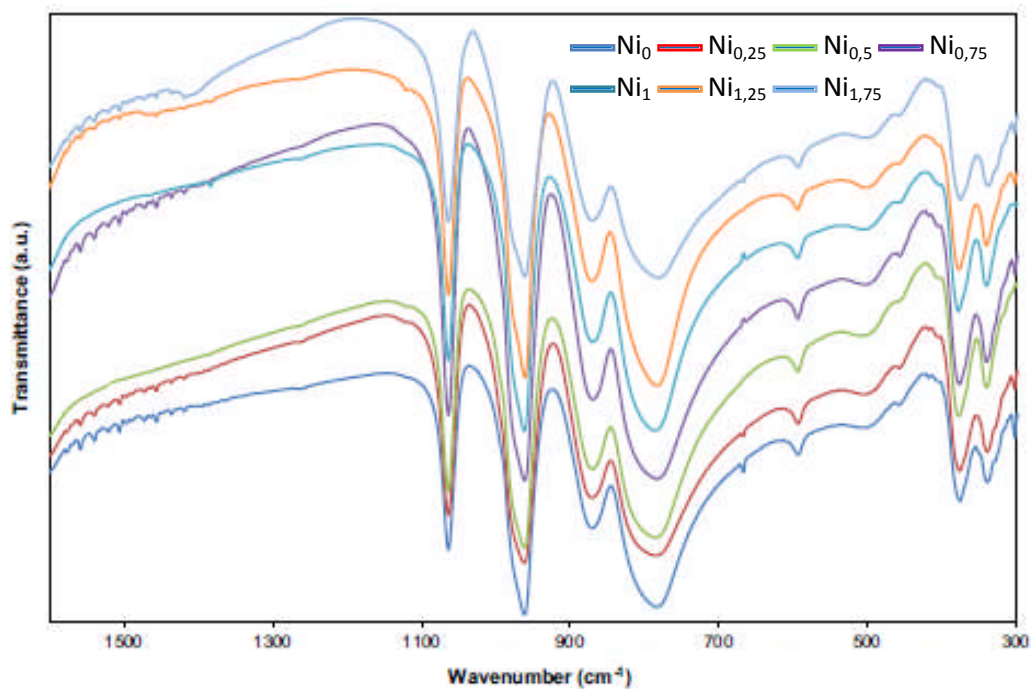


Figure II.2 : Spectre IR de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$

### II. 1.1 Caractérisation FT-IR des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

La figure II. 3 montre les spectres IR de la série des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ . Dans le tableau II.1, sont portées les fréquences des bandes de vibrations IR. Les sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$  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  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Ce résultat confirme que l'unité de Keggin,  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ , n'a pas été affectée par la substitution des protons de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  par les ions  $Ni^{2+}$ , quel que soit le nombre d'atome de nickel dans le solide.



**Figure II.3 :** Spectres IR des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

**Tableau II.1 :** Fréquences ( $cm^{-1}$ ) des bandes de vibration IR des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	$\nu_{as}P-O_a$	$\nu_{as}Mo-O_d$	$\nu_{as}Mo-O_b-Mo$	$\nu_{as}Mo-O_c-Mo$
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. 1.2 Caractérisation FT-IR des hétéropolysels $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les spectres IR des sels  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Fig. II. 4) montre la présence des bandes de vibration IR caractéristiques de la structure de Keggin dans la région spectrale  $1100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . La bande de vibration IR observée à  $1410\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux ions ammonium. Son intensité augmente avec la quantité de  $\text{NH}_4^+$ .

La comparaison entre les fréquences des bandes de vibration IR des deux séries de sels ne révèle pas une différence significative dans la région spectrale  $1100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  pour des valeurs de  $x < 0,75$ . Ce résultat montre que la structure de l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  n'a pas été modifiée. Pour  $X = 1,25$ , un épaulement apparaissant à  $904\text{ cm}^{-1}$  au niveau de  $\nu_{\text{as}}\text{ Mo-O}_b\text{-Mo}$ , suggère une modification de la symétrie de l'anion de Keggin avec probablement une diffusion du nickel vers le polyanion de Keggin.

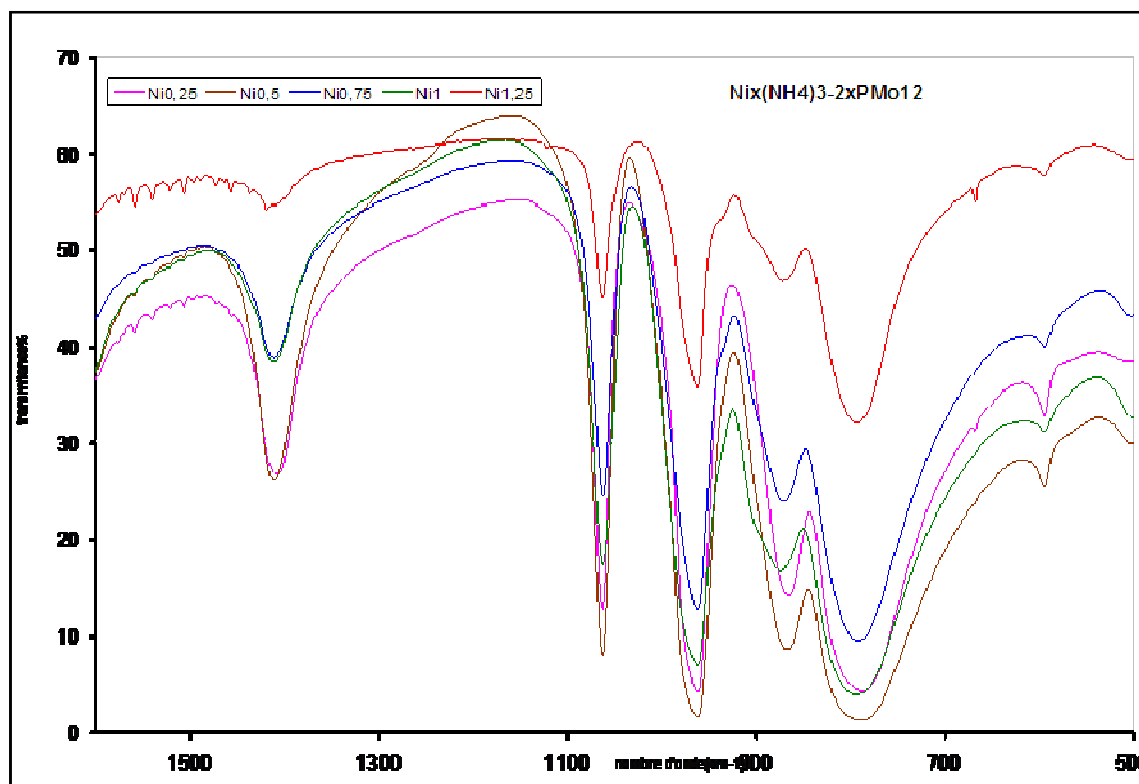


Figure II.4 : Spectres IR des sels  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

## II.2 Caractérisation par diffraction des RX

### II. 2.1 Caractérisation DRX des hétéropolysels $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

Les résultats obtenus montrent que les diffractogrammes RX des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  (Fig. 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  $H_3PMo_{12}$ .

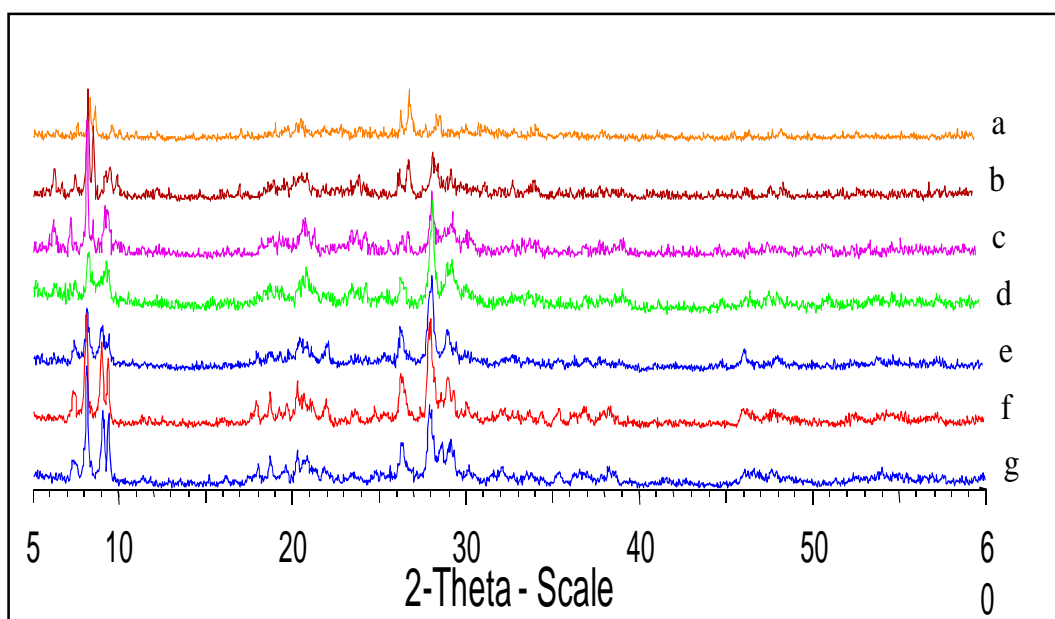


Figure II.5 : Diffractogrammes RX de  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ .

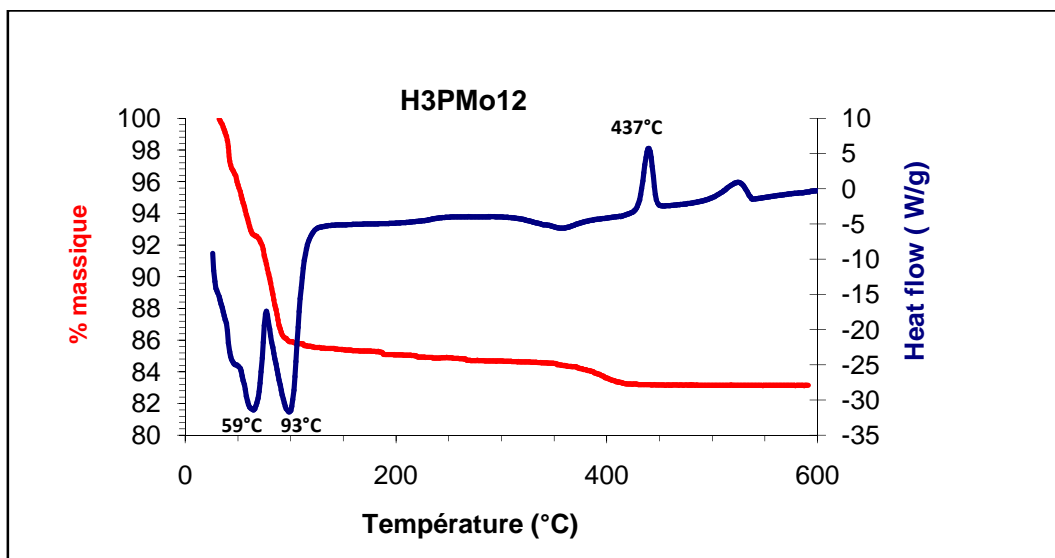
(a)  $x = 1,5$  ; (b)  $x = 1,25$  ; (c)  $x = 1$  ; (d)  $x = 0,75$  ; (e)  $x = 0,5$  ; (f)  $x = 0,25$  ; (g)  $x = 0$

### II. 2.2 Caractérisation DRX des hétéropolysels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

Les résultats obtenus montrent que les diffractogrammes RX de la série de sels  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  (Fig. II.6) sont isotypes de celui du sel  $(NH_4)_3PMo_{12}$  qui cristallise dans une structure cubique [3] pour des valeurs de  $x \leq 0,75$ . Ces résultats suggèrent que la substitution partielle ou totale des ions ammonium par l'ion du métal de transition, nickel n'a pas affecté le réseau cristallin du sel  $(NH_4)_3PMo_{12}$ . Une perte de cristallinité est observée pour des valeurs de  $x > 0,75$ . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie IR.



Les pertes de masse observées en TG, se manifestent en ATD, par la présence de pics endothermiques vers 60 et 90° C, attribuées au départ de molécule d'eau de cristallisation et vers 350°C, à celle de constitution. Le pic exothermique observé sur la courbe ATD, vers 440°C correspond à la décomposition de l'hétéropolyacide en oxydes ( $P_2O_5$  et  $MoO_3$ ).



**Figure. II.7 :** Courbes TG-ATD de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}, 13H_2O$

La figure II.8 présente les thermogrammes TG et ATD de la série d'hétéropolysels,  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  ( $x$  : 0,25- 1,5). Les courbes TG des sels sont similaires à celle de l'hétéropolyacide avec des pertes de masses attribuées au départ des molécules d'eau d'hydratation et de constitution.

Le tableau II.2 résume les résultats de l'analyse thermique (TG et ATD). La perte d'eau de cristallisation se situe dans l'intervalle de températures 25- 150°C et celle correspondant à l'eau de constitution dans l'intervalle de températures 230- 400°C. La température de décomposition du POM en oxydes déterminée par ATD montre 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 plus le nombre de proton diminue plus le sel est stable.

Le tableau II.2 montre que les formules des sels obtenus expérimentalement sont en accord avec les formules théoriques. Le nombre de proton par unité de Keggin a été calculé

à partir du nombre de molécule d'eau de constitution déterminé par analyse thermique (TG).

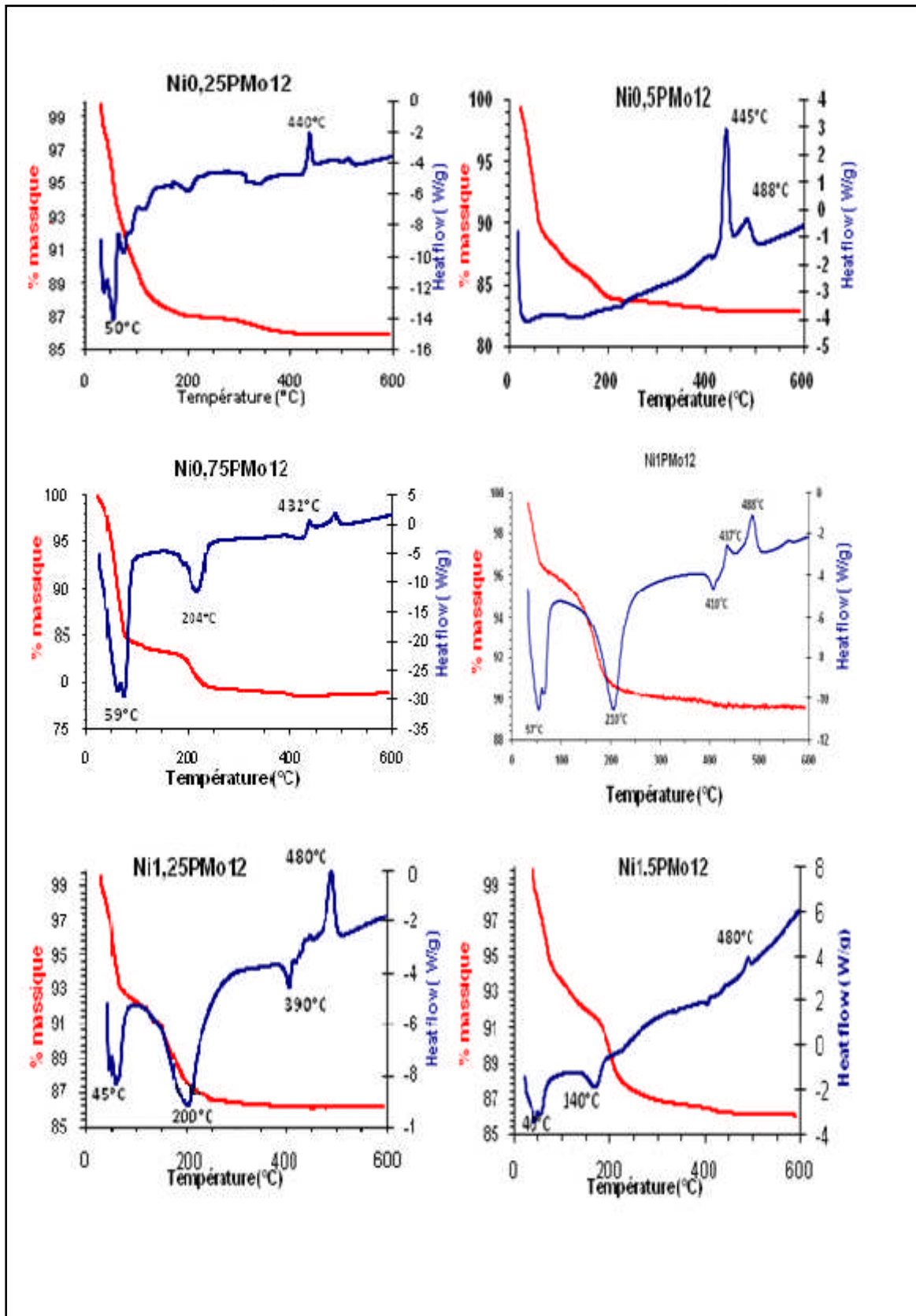


Figure II.8 : Thermogrammes TG-ATD des hétéropolysels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_4$

**Tableau II. 2** : Formules théorique et expérimentale des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ 

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.3.2 Caractérisation thermique des hétéropolysels $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

La figure II.9 présente les thermogrammes TG de la série  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  ( $x : 0,25 - 1,5$ ). Les courbes TG montrent deux pertes de masse distinctes. La première perte de masse est attribuée au départ des molécules d'eau d'hydratation entre la température ambiante et environ  $200^\circ C$ , suivie d'un pseudo-palier ou d'un palier correspondant au sel anhydre. La seconde perte de masse dans l'intervalle de températures  $240-500^\circ C$  correspond au départ de l'ammoniac,  $NH_3$  avec une  $\frac{1}{2}$  molécule d'eau ( $NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H_2O$ ). Cette perte de masse permet de calculer le nombre d'ions ammonium par unité de Keggin. Au-delà de  $460^\circ C$ , un palier est observé traduisant la formation d'oxydes provenant de la décomposition du sel ( $NiO$ ,  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$ ). Le tableau II. 3 montre que les coefficients stœchiométriques correspondant aux formules expérimentales sont en accord avec ceux des formules théoriques des sels  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ . Ces résultats indiquent que la méthode de préparation de ces sels est fiable.

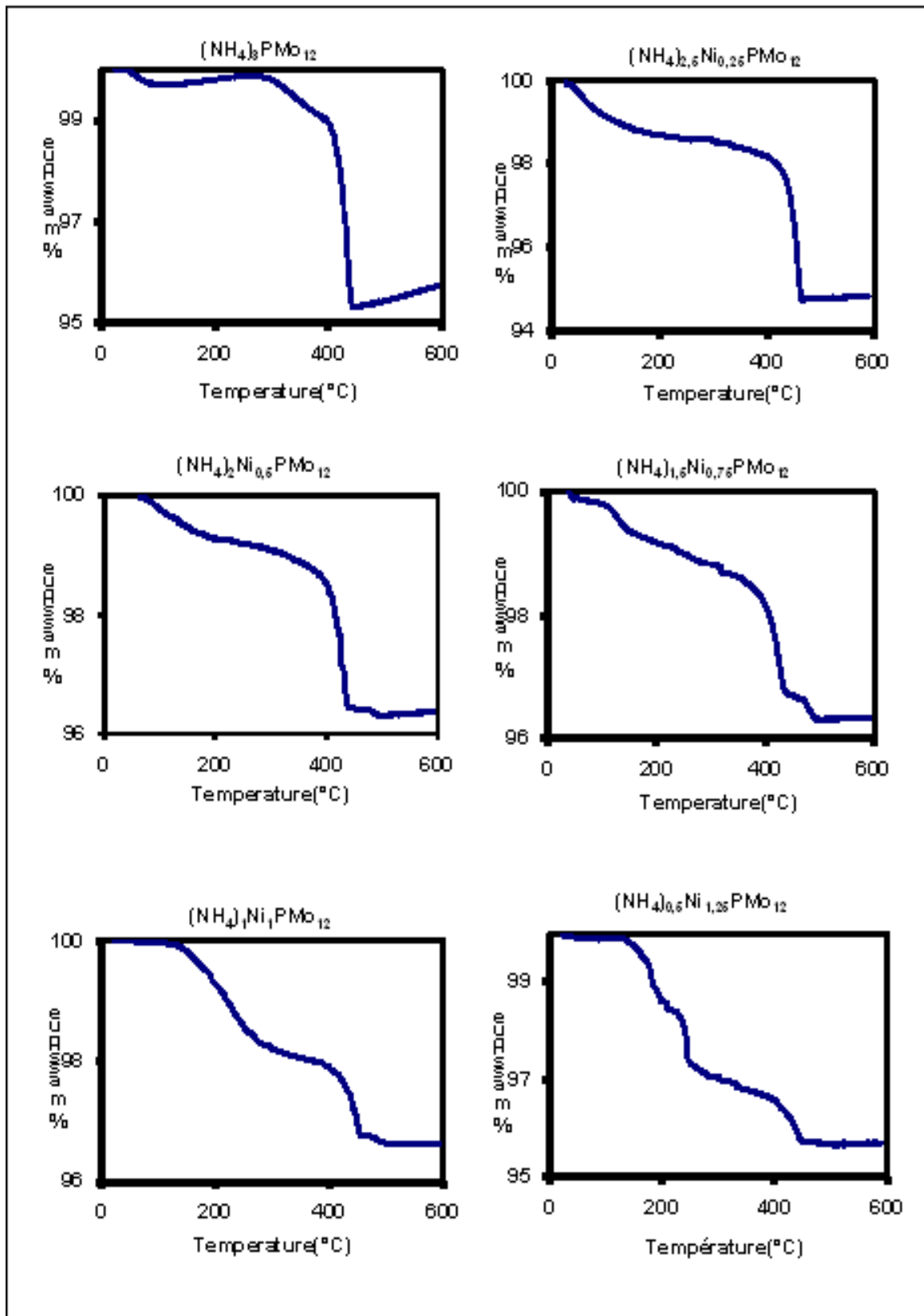


Figure II.9: Thermogrammes TG des hétéropolysels  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

**Tableau II. 3** : Formules théorique et expérimentale des sels  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 

Formule théorique	Nombre d'ions $\text{NH}_4^+$ /POM	Formule expérimentale
$(\text{NH}_4)_{3,0}\text{Ni}_{0,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	3,10	$(\text{NH}_4)_{3,10}\text{Ni}_{0,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$(\text{NH}_4)_{2,0}\text{Ni}_{0,50}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,99	$(\text{NH}_4)_{1,99}\text{Ni}_{0,49}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$(\text{NH}_4)_{1,0}\text{Ni}_{1,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	0,96	$(\text{NH}_4)_{0,96}\text{Ni}_{1,02}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2,53	$(\text{NH}_4)_{2,53}\text{Ni}_{0,24}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,56	$(\text{NH}_4)_{1,56}\text{Ni}_{0,72}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	0,60	$(\text{NH}_4)_{0,6}\text{Ni}_{1,20}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

### III. CONCLUSION

La série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec  $x$  variant de 0,25 à 1,5, a été préparée par échange cationique à partir de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du sulfate de métal et celle des sels  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à partir des sels  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et l'urée par voie sèche. Les deux séries ont été caractérisées par différentes techniques.

La caractérisation physico-chimique des sels  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 0-1,5$ ) a montré par spectroscopie IR la présence des bandes de vibration IR caractéristiques de l'unité de Keggin,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . La diffraction des rayons X a montré que les sels  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  cristallisent dans un système triclinique analogue à celui de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et les sels  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dans un système cubique analogue à celui du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . L'analyse thermique a permis de confirmer les coefficients stœchiométriques des deux séries de sels indiquant ainsi la fiabilité des méthodes de préparation.

**Référence Bibliographique**

[1] C. Julien. Rapport de stage de DEA ; Université de Versailles-Saint Quentin. (2001)11.

[2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank and R. Thouvenot, Inorg. Chem. 22, (1983) 207- 216.

[3] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, React. Kinect. Catal. Lett. 79, (2003) 357- 364.

**CHAPITR III : REACTIVITE  
CATALYTIQUE DES  
POLYOXOMETALLATES**

Les propriétés catalytiques des deux séries de polyoxométallates,  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  notée  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$  et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  notée  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$ , avec x variant entre 0 et 1,5, ont été examinées dans l'oxydation du cyclohexanol (-ol) et celles de la cyclohexanone (-one) et du mélange cyclohexanol et cyclohexanone (-ol/-one) en présence du peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ , (30%).

## I. Oxydation d'un substrat organique par les polyoxométallates

### I.1 Principe

Les polyoxométallates (POMs) phosphomolybdiques de type Keggin, de couleur jaune, couleur caractéristique des POMs à l'état oxydé, virent au bleu, couleur caractéristique des POMs à l'état réduit, en présence de composés organiques. Ce changement est attribué à la réduction de certains ions Mo(VI) en Mo(V) par conséquent à l'oxydation du substrat. Seule une fraction des ions de molybdène est impliquée dans le processus redox, généralement deux ions Mo(VI) subissent une réduction et le polyanion réduit (POMred) conserve la structure de Keggin. A ce stade, le processus est irréversible, pour le rendre réversible, il faut ajouter un oxydant puissant capable d'oxyder le POM.

Nomiya et Colls.[1], ont utilisé ce principe dans le processus d'oxydation du cyclohexanol et de la cyclohexanone. L'oxydant utilisé est le peroxyde d'hydrogène pour oxyder la phase réduite du POM. C'est un oxydant propre, sa réduction conduit uniquement à l'eau. Ainsi, le processus redox se déroule en deux étapes :

- la première étape consiste en l'oxydation du substrat par le POM. Ainsi la cyclohexanone ou cyclohexanol s'oxyde avec ouverture du cycle et insertion d'atomes d'oxygène. Le POM ( $[PMo_{12}^{VI}O_{40}]^{3-}$ ) se réduit avec probablement un départ d'atomes d'oxygène qui se traduit par un changement de couleur du jaune vers le bleu;
- la seconde étape, consiste en l'oxydation du POMred par  $H_2O_2$ , visualisée par le changement de couleur du bleu vers le jaune, couleur attribuée à la restitution du POM.

La fin du cycle est obtenue lorsque le POM ne se réduit plus par le substrat. L'étape limitante correspond au processus oxydation-réduction du catalyseur. Un cycle dure en moyenne 20h.

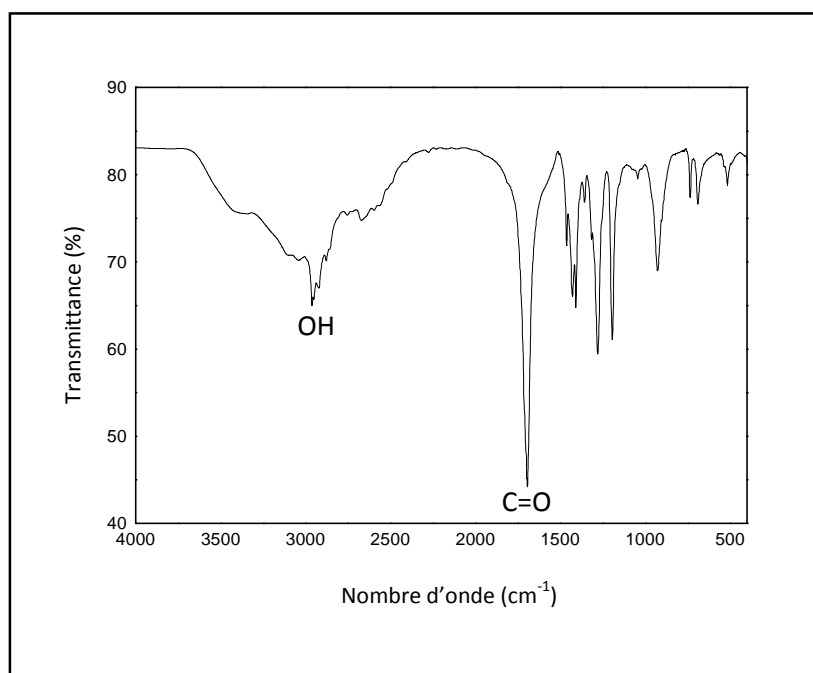
## I.2 Test catalytique

La méthode de synthèse de l'acide adipique (AA) est basée sur celle décrite par Nomiya et Colls.[1]. L'oxydation en phase liquide du cyclohexanol (-ol), de la cyclohexanone (-one) ou du mélange (-ol/-one) a été réalisée sous des conditions de reflux, en utilisant un ballon tri-col placé dans un bain d'huile chauffé à 90°C. Le mélange réactionnel constitué du substrat et une quantité donnée du catalyseur est mis sous agitation avec une vitesse de 800 tour/min. Dès que la solution change de couleur du jaune ou du vert clair au bleu foncé, on ajoute 1ml de peroxyde d'hydrogène (30%), la couleur initiale réapparaît. On arrête le versement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et on laisse sous agitation jusqu'à réapparition du bleu foncé et ainsi de suite. La fin de la réaction catalytique est observée lorsque le POM ne subit plus de réduction, indiquant que le substrat a complètement réagi. Le temps de la réaction avec les différents cycles dure 20h, temps nécessaire pour atteindre le maximum de rendement en acide adipique. Le mélange réactionnel est ensuite mis au réfrigérateur à 4°C pendant une nuit. L'acide adipique, un des produits d'oxydation, isolé sous forme de cristaux blancs est ensuite identifié par la mesure de son point de fusion (152°C) et par spectroscopie FT-IR (Fig. III.1). La bande de vibration IR intense située à 1700 cm<sup>-1</sup> et celle large observée vers 3000 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques des liaisons C=O et OH respectivement de l'acide adipique.

La concentration du peroxyde d'hydrogène aqueux (30%) a été vérifiée par dosage redox au permanganate de potassium avant son utilisation. Il est à noter qu'au-delà de 90°C, le peroxyde d'hydrogène peut se décomposer.

Le rendement en AA (%) est calculé comme suit:

$$R \text{ AA (\%)} = \text{masse de AA formé} \times 100 / \text{masse théorique de AA}$$



**Figure III.1** : Spectre IR de l'acide adipique

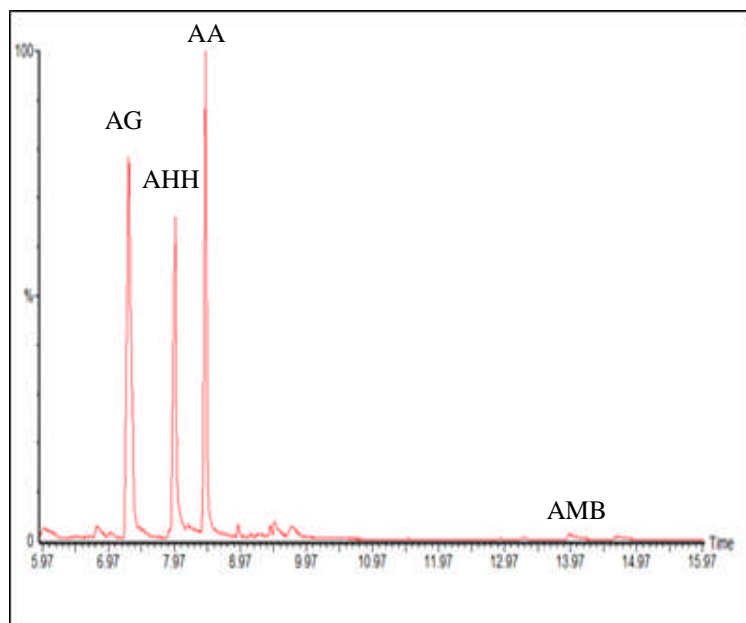
Des essais préliminaires ont montré que la formation de l'AA n'a pas eu lieu à partir :

- d'un mélange constitué de cyclohexanol et de catalyseur. Le POM a changé de couleur indiquant que le substrat s'est oxydé probablement en produits intermédiaires,
- d'un mélange constitué de cyclohexanol et  $H_2O_2$ . Le substrat a probablement réagi avec  $H_2O_2$ , mais rien ne permet de le montrer. Il a été rapporté que l'oxydation Baeyer-Villiger de la cyclohexanone par le peroxyde d'hydrogène conduirait à une caprolactone,
- d'un mélange réactionnel constitué de cyclohexanol, catalyseur, HCl et  $H_2O_2$  selon le protocole décrit précédemment bien qu'un milieu acide est nécessaire pour réaliser la réduction de  $H_2O_2$  en  $H_2O$ .

En conclusion, la synthèse de l'acide adipique doit répondre au protocole de Nomiya. L'eau oxygénée doit être ajoutée progressivement pour mieux contrôler l'étape d'oxydation du POMred par le substrat. Les protons intervenant dans la réduction de  $H_2O_2$  proviennent probablement des produits d'oxydation de la première étape ou du POM.

**II. Propriétés catalytiques de la série  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  (x : 0-1,5)****II.1 Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse**

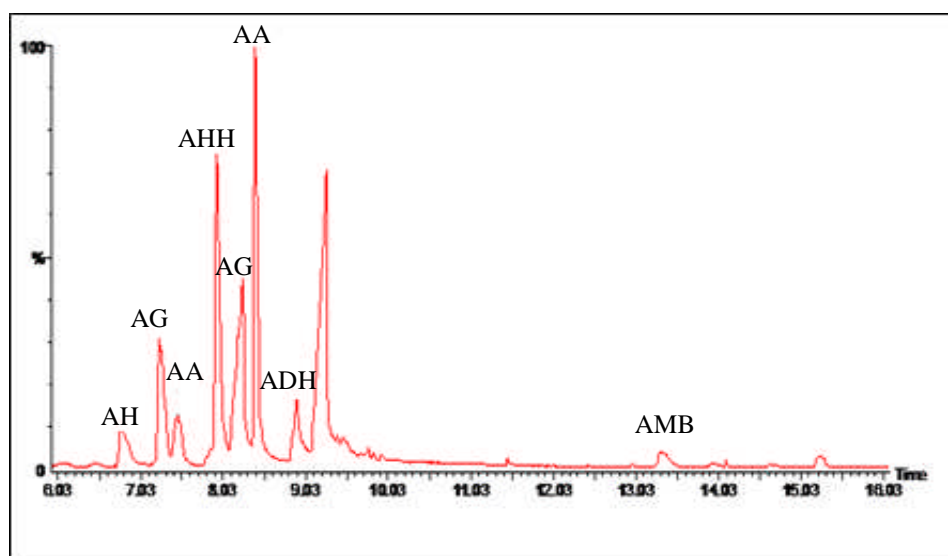
Les produits de réaction obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Figs.III.2-III.5 et tableaux III.1-III.5) sont les acides hexanoïque (noté AH), glutarique (noté AG), 6-hydroxy hexanoïque (noté AHH), adipique (noté AA), 7-7-diméthoxy heptanoïque (noté ADH) et 2-méthyl butane-1,4-dioïque (noté AMB).



**Figure III.2** : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_3PMo_{12}O_{40}$

**Tableau III.1** : Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_3PMo_{12}O_{40}$

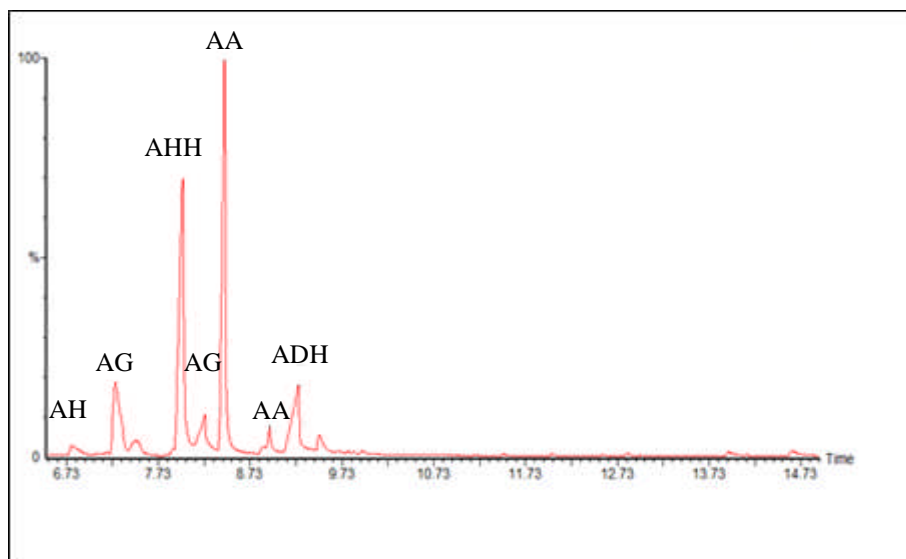
Tr (min)	Formule Brute	Nomenclature	Structure	Surface du pic (%)
7,31	$C_7H_{10}O_3$	Acide glutarique		41,98
7,99	$C_6H_{12}O_3$	Acide 6-hydroxy hexanoïque		27,25
8,45	$C_6H_{10}O_4$	Acide adipique		29,30
13,99	$C_6H_8O_4$	Acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque		1,47



**Figure III.3** : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_2Ni_{0,5}PMO_{12}O_{40}$

**Tableau III.2** : Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_2Ni_{0,5}PMO_{12}O_{40}$

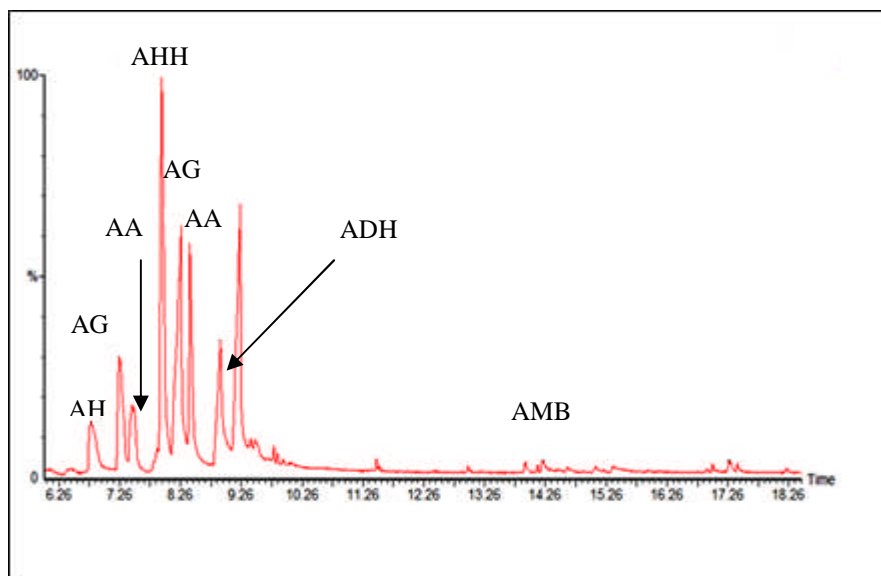
Tr (min)	Formule Brute	Nomenclature	Structure	Surface du pic (%)
6,83	$C_6H_{14}O_2$	Acide hexanoïque		5,46
7,28	$C_5H_{14}O_2$	Acide glutarique		3,43
7,95	$C_6H_{12}O_3$	Acide 6-hydroxy hexanoïque		24,65
8,42	$C_6H_{10}O_4$	Acide adipique		61,10
8,94	$C_9H_{18}O_4$	Acide 7,7-diméthoxy heptanoïque		2,06
13,99	$C_6H_8O_4$	Acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque		3,30



**Figure III.4** : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $\text{H}_{0,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

**Tableau III.3** : Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $\text{H}_{0,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$

Tr (min)	Formule Brute	Nomenclature	Structure	Surface du pic (%)
6,83	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	Acide hexanoïque		1,35
7,27	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_2$	Acide glutarique		17,71
8,00	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	Acide 6-hydroxy hexanoïque		33,36
8,46	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	Acide adipique		44,72
8,94	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4$	Acide 7,7-diméthoxy heptanoïque		2,86



**Figure III.5** : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_1Ni_1PMO_{12}O_{40}$

**Tableau III.4** : Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_1Ni_1PMO_{12}O_{40}$

Tr (min)	Formule Brute	Nomenclature	Structure	Surface du pic (%)
6,79	$C_6H_{14}O_2$	Acide hexanoïque		4,45
7,29	$C_5H_{14}O_2$	Acide glutarique		29,05
7,96	$C_6H_{12}O_3$	Acide 6-hydroxy hexanoïque		33,12
8,48	$C_6H_{10}O_4$	Acide adipique		29,03
8,92	$C_9H_{18}O_4$	Acide 7,7-diméthoxy heptanoïque		4,02
14,14	$C_6H_8O_4$	Acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque		0,33

Le tableau III.5 représente la nature des différents acides en fonction de la composition du POM. La formation de l'acide hexanoïque a été observée uniquement en présence des sels de nickel suggérant que la substitution partielle ou totale des protons par les atomes de nickel modifierait les propriétés redox du catalyseur. En revanche, les acides glutarique, 6-hydroxy hexanoïque et adipique ont été obtenus en présence de tous les matériaux catalytiques. La formation de l'acide 7,7-diméthoxy heptanoïque est favorisée lorsque le nombre d'atomes de nickel par unité de Keggin est supérieur à 0,25. L'acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque est observé en présence de  $H_3PMO_{12}O_{40}$ ,  $H_2Ni_{0,5}PMO_{12}$  et  $H_1Ni_1PMO_{12}O_{40}$ . Par ailleurs, ce dernier conduit au plus grand nombre de produits (6 contre 5) reflétant probablement un caractère plus oxydant du catalyseur induit par l'introduction d'un atome de nickel par unité de Keggin.

Les produits ont été quantifiés par analyse chromatographie en phase liquide (HPLC) à l'exception des produits, acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque et ceux dont les temps de rétention sont inférieurs à 6 min et/ou supérieurs à 18min. L'acide succinique a été observé et quantifié en HPLC.

**Tableau III.5 :** Nature des différents acides obtenu à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en fonction de la composition du POM

$H_3PMO_{12}O_{40}$	$H_2Ni_{0,5}PMO_{12}$	$H_{0,5}Ni_{0,75}PMO_{12}$	$H_1Ni_1PMO_{12}$
-Acide glutarique -Acide 6-hydroxy hexanoïque -Acide adipique - Acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque	-Acide hexanoïque -Acide glutarique -Acide 6-hydroxy hexanoïque -Acide adipique -Acide 7,7-diméthoxy heptanoïque  - Acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque	-Acide hexanoïque -Acide glutarique -Acide 6-hydroxy-hexanoïque -Acide adipique -Acide 7,7-diméthoxy heptanoïque	-Acide hexanoïque -Acide glutarique -Acide 6-hydroxy hexanoïque -Acide adipique -Acide 7,7-diméthoxy heptanoïque - Acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque

La première partie de cette étude sera réservée uniquement à la formation de l'acide adipique. Ce dernier est séparé des autres produits de la réaction par cristallisation à froid (4°C). Dans la seconde partie, la conversion du cyclohexanol et celle de la cyclohexanone ainsi que les sélectivités des différents produits formés en fonction de la composition du polyoxométallate seront examinées.

## II.2 Synthèse de l'acide adipique

Dans la synthèse de l'acide adipique (AA) à partir du cyclohexanol (-ol) et de la cyclohexanone (-one), les effets de la composition du POM, de la vitesse d'agitation, du rapport catalyseur/ substrat et de la nature du substrat sur son rendement ont été examinés.

### II.2.1 Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en acide adipique

L'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en acide adipique a été étudié dans l'oxydation du cyclohexanol avec un rapport molaire cat/-ol de  $1,11 \times 10^{-3}$ , en fonction de la composition du POM. Les résultats sont représentés dans le tableau III.6. Une augmentation de la vitesse d'un facteur de 2 (de 400 à 800t/min) conduit à une augmentation du rendement en AA de 3 à 12 %, quelle que soit la composition du POM. L'augmentation la plus importante est notée en présence de  $H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$ , avec un rendement en AA qui passe de 15 à 27%. Une agitation vigoureuse a déjà été préconisée par plusieurs auteurs [2–5].

Avec une vitesse d'agitation de 400t/min, les rendements en AA varient peu en fonction de la composition du POM (13-15%) à l'exception de  $H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$  qui conduit au rendement en AA le plus faible (8%). En revanche, avec une vitesse d'agitation de 800t/min, les rendements en AA les plus élevés ont été obtenus en présence de  $H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$  (24%) et de  $H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$  (27%). Avec les autres systèmes catalytiques les rendements en AA restent similaires (16-19%).

**Tableau III.6** : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et de la vitesse d'agitation

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	Rendement AA (%)	
	400t/min	800t/min
$H_3PMo_{12}$	13	17
$H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$	8	16
$H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$	15	18
$H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$	14	24
$H_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$	13	19
$H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$	13	16
$H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$	15	27

Conditions de réaction :  $T_{react} : 90^{\circ}C$ , temps de réaction : 20h,  $cat/-ol = 1,11 \times 10^{-3}$  ( 0,0625g de catalyseur et 30 mmoles de -ol).

### II.2.2 Influence du rapport catalyseur/cyclohexanone sur le rendement en acide adipique

Dans l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique, deux rapports  $cat/-one = 4,44 \times 10^{-3}$  correspondant à 0,125 g de catalyseur et 15 mmoles de substrat et  $cat/-one = 1,11 \times 10^{-3}$  correspondant à 0,0625 g de catalyseur et 30 mmoles de substrat ont été examinés. La vitesse d'agitation a été fixée à 800 t/min. Les rendements en acide adipique, pour les deux rapports, en fonction de la composition du POM sont représentés dans le tableau III.7.

Une augmentation du rapport  $cat/-one$  d'un facteur de 4 (de  $1,11 \times 10^{-3}$  à  $4,44 \times 10^{-3}$ ), conduit à une diminution du rendement en AA de 16-31% à 15-25%, quelle que soit la composition du POM. Ces résultats semblent suggérer qu'un excès de catalyseur défavoriserait la formation de AA au détriment des autres produits d'oxydation.

Pour un rapport  $cat/-one$  de  $1,11 \times 10^{-3}$ , les rendements en AA augmentent de 23 à 27% avec x de 0 à 0,5 et de 22 à 31% avec x de 0,75 à 1,5, excepté pour x égal à 1,25 ( $H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$ ), où le rendement en AA obtenu est le plus bas (16%). La même variation a

été observée avec le rapport cat/-one de  $4,44 \cdot 10^{-3}$ . Ainsi, les rendements en AA augmentent de 16 à 24% avec x de 0 à 0,5 et de 19 à 25% avec x de 0,75 à 1,5, excepté pour x égal à 1,25 ( $H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$ ), où le rendement en AA obtenu est le plus bas (15%). Le rendement en AA, le plus élevé a été obtenu avec le catalyseur  $H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$  pour les deux valeurs du rapport cat/-one (31% pour cat/-one =  $1,11 \cdot 10^{-3}$  et 25% pour cat/-one =  $4,44 \cdot 10^{-3}$ ).

**Tableau III.7** : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et du rapport catalyseur /cyclohexanone

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	Rendement AA (%)	
	cat/-one $1,11 \cdot 10^{-3}$	cat/-one $4,44 \cdot 10^{-3}$
$H_3PMo_{12}$	23	16
$H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$	26	21
$H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$	27	24
$H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$	22	19
$H_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$	29	20
$H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$	16	15
$H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$	31	25

Conditions de réaction : T<sub>react</sub> : 90°C, temps de réaction : 20h, cat/-one =  $4,44 \times 10^{-3}$  ( 0,125g de catalyseur et 15 mmoles de -one), cat/-one =  $1,11 \times 10^{-3}$  ( 0,0625g de catalyseur et 30 mmoles de -one).

### II.2.3 Influence de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique

L'oxydation de cyclohexanone et celle du cyclohexanol ont été réalisées avec un rapport, cat/-one de  $1,11 \cdot 10^{-3}$  et une vitesse d'agitation de 800t/min. Les résultats catalytiques sont représentés sur le tableau III.8. Les rendements en AA obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone sont supérieurs à ceux obtenus à partir de l'oxydation du cyclohexanol (23-31% contre 17-27%) à l'exception des valeurs de x égale à 0,75 ( $H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$ ) et de x égale à 1,25 ( $H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$ ) où les rendements en AA sont du même ordre de grandeur (22-24% et 16-16%, respectivement). Ces résultats sont cohérents avec le chemin réactionnel suivant : -ol → -one → AA, sachant que la cétone s'oxyde plus facilement que l'alcool.

Ces résultats montrent également que quelle que soit la nature du substrat, le rendement en AA, le plus élevé a été obtenu avec le catalyseur  $H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$  avec 27% à partir du -ol et 31% à partir du -one.

**Tableau III.8:** Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et de la nature du substrat

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	Rendement AA (%)	
	cyclohexanol	cyclohexanone
$H_3PMo_{12}$	17	23
$H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$	16	26
$H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$	18	27
$H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$	24	22
$H_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$	19	29
$H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$	16	16
$H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$	27	31

Conditions de réaction :  $T_{react} : 90^{\circ}C$ , temps de réaction : 20h,  $cat/-one = 1,11 \times 10^{-3}$ , vitesse d'agitation 800t/min

#### II.2.4 Oxydation du mélange cyclohexanone/cyclohexanol

L'oxydation du mélange (-ol/-one) a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles du -ol et de la -one en présence du catalyseur  $H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}O_{40}$ . Différents rapports de -one/-ol ont été examinés (-one/-ol: 100/0, 90/10, 80/20 70/30 50/50 et 0/100).

Les résultats obtenus dans cette étude (tableau III. 9 et figure III.6) montrent que l'ajout de l'alcool de 10 à 30% à la cétone conduit à une diminution du rendement en AA de 26% à 6%. Il reste du même ordre de grandeur (26-27%) lorsque le mélange cyclohexanol/cyclohexanone est équimolaire (50/50). Il est à noter que pour des rapports -one/-ol de 90/10, 80/20 et 0/100, les rendements en AA sont similaires (15-16%). Le rendement en AA le plus faible a été observé avec un rapport de 70/30 (6%).

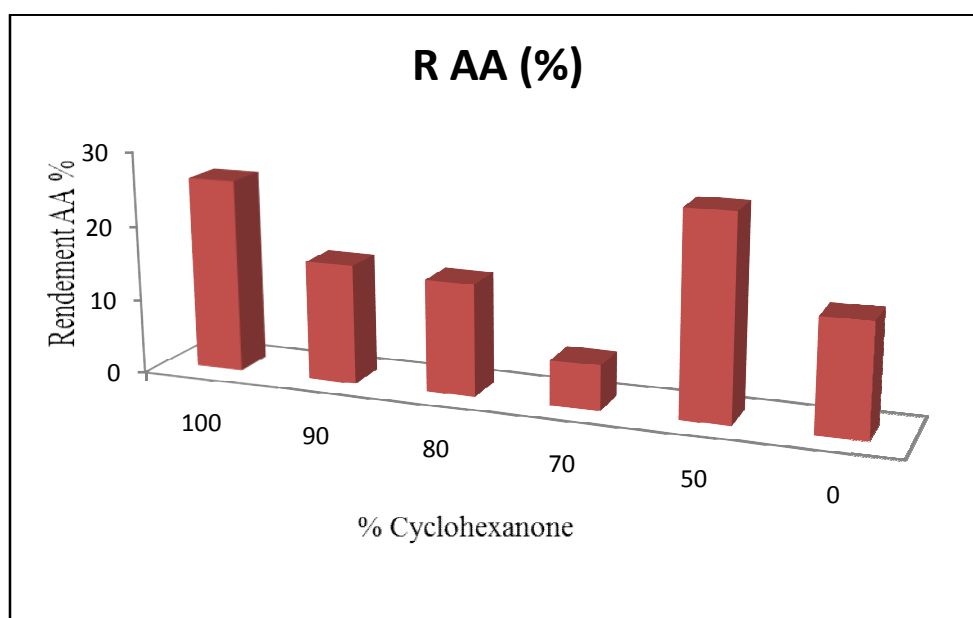
Le rapport -one/-ol de 50/50 qui conduit au rendement en AA le plus élevé (27%) est celui qui est utilisé dans le procédé industriel basé sur l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone par l'acide nitrique.

Les faibles rendements en AA (6-16%) obtenus avec le mélange (-one/-ol) correspondant à des rapports -one/-ol de 90/10; 80/20 et 70/30, comparés à celui obtenu avec seulement la -one (26%) ont déjà été signalées par d'autres auteurs dans la synthèse de l'AA à partir du mélange (-ol/-one) et méthyléthylcétone comme oxydant et des complexes à base de Co/Mn comme catalyseur [2] et dans nos travaux utilisant des polyoxométallates de type Keggin comme catalyseur [6–11]. Les auteurs ont suggéré que l'alcool inhiberait la formation de l'acide adipique. Ceci pourrait être attribué à la formation de liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène de la cyclohexanone et l'atome d'hydrogène de la fonction alcool du cyclohexanol, ce qui rendrait plus difficile l'oxydation des deux réactifs.

**Tableau III.9** : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange one/ol en présence de  $H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}O_{40}$

Rapport -one/-ol	100/0	90/10	80/20	70/30	50/50	0/100
Rendement AA (%)	26	16	15	6	27	16

Conditions de réaction :  $T_{react}$  : 90°C, temps de réaction : 20h,  $cat/-one = 1,11 \times 10^{-3}$ , vitesse d'agitation 800t/min

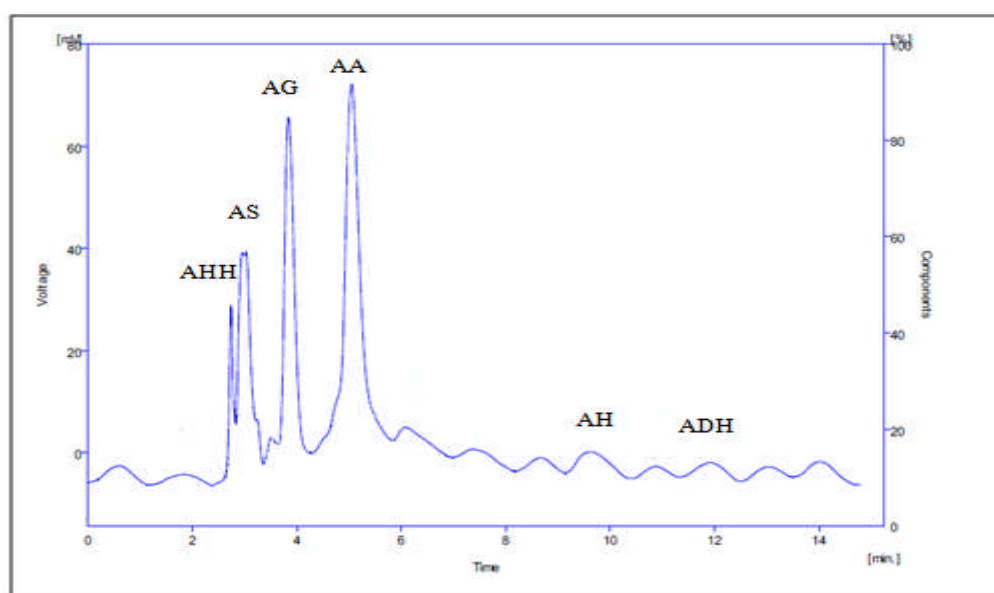


**Figure III.6** : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange -one/-ol en présence de  $H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}O_{40}$

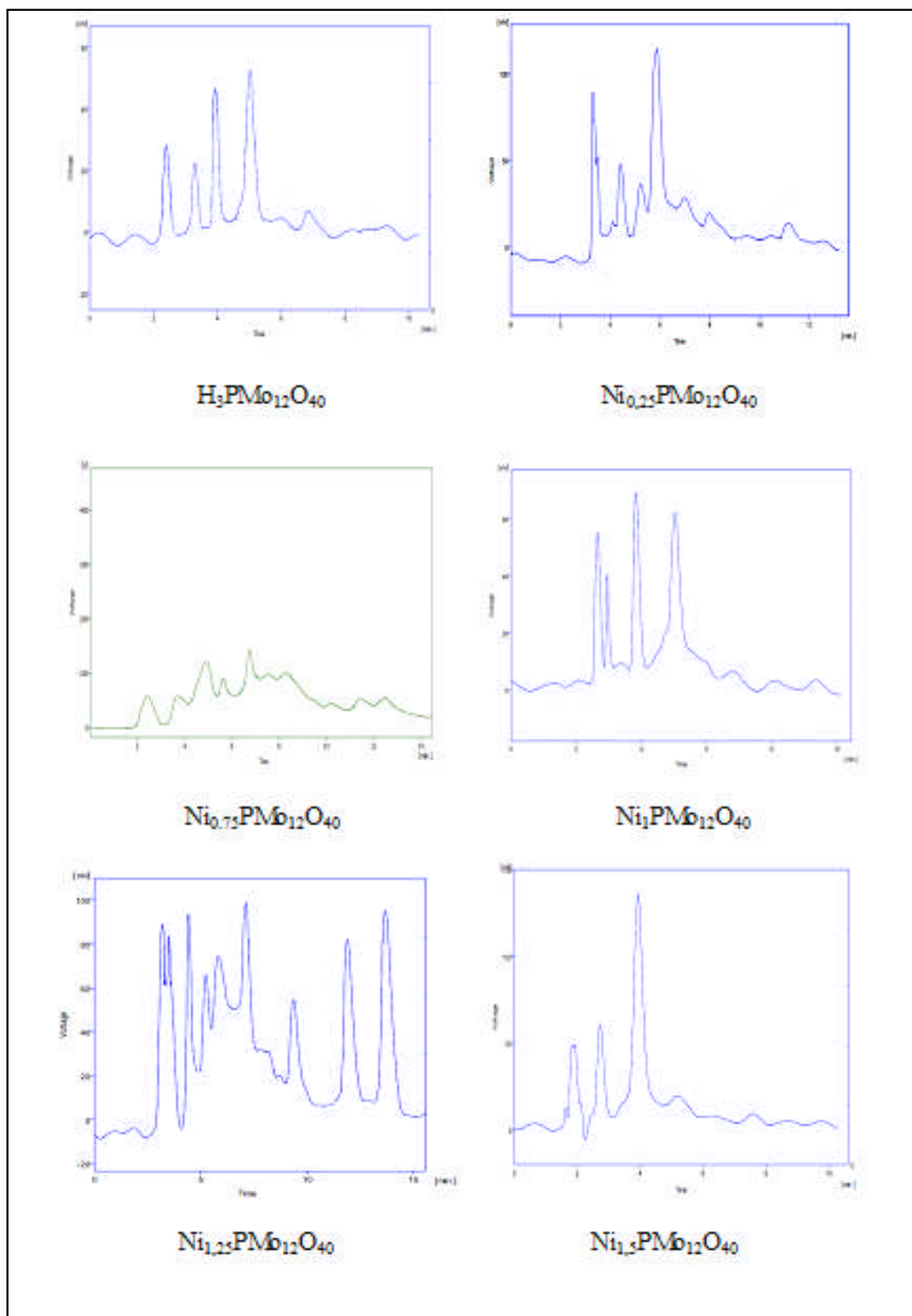
En conclusion, de cette première partie de l'étude sur les conditions opératoires, les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la vitesse d'agitation et le rapport catalyseur/substrat sur le rendement en acide adipique. Ainsi, une vitesse d'agitation de 800 t/min et un rapport de cat/-one de  $1,11 \cdot 10^{-3}$  sont préconisés pour favoriser la formation de AA. Par ailleurs, les résultats ont montré également que l'ajout du cyclohexanol à la cyclohexanone conduisait à une diminution du rendement en AA.

### II.3 Analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC) des produits d'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol

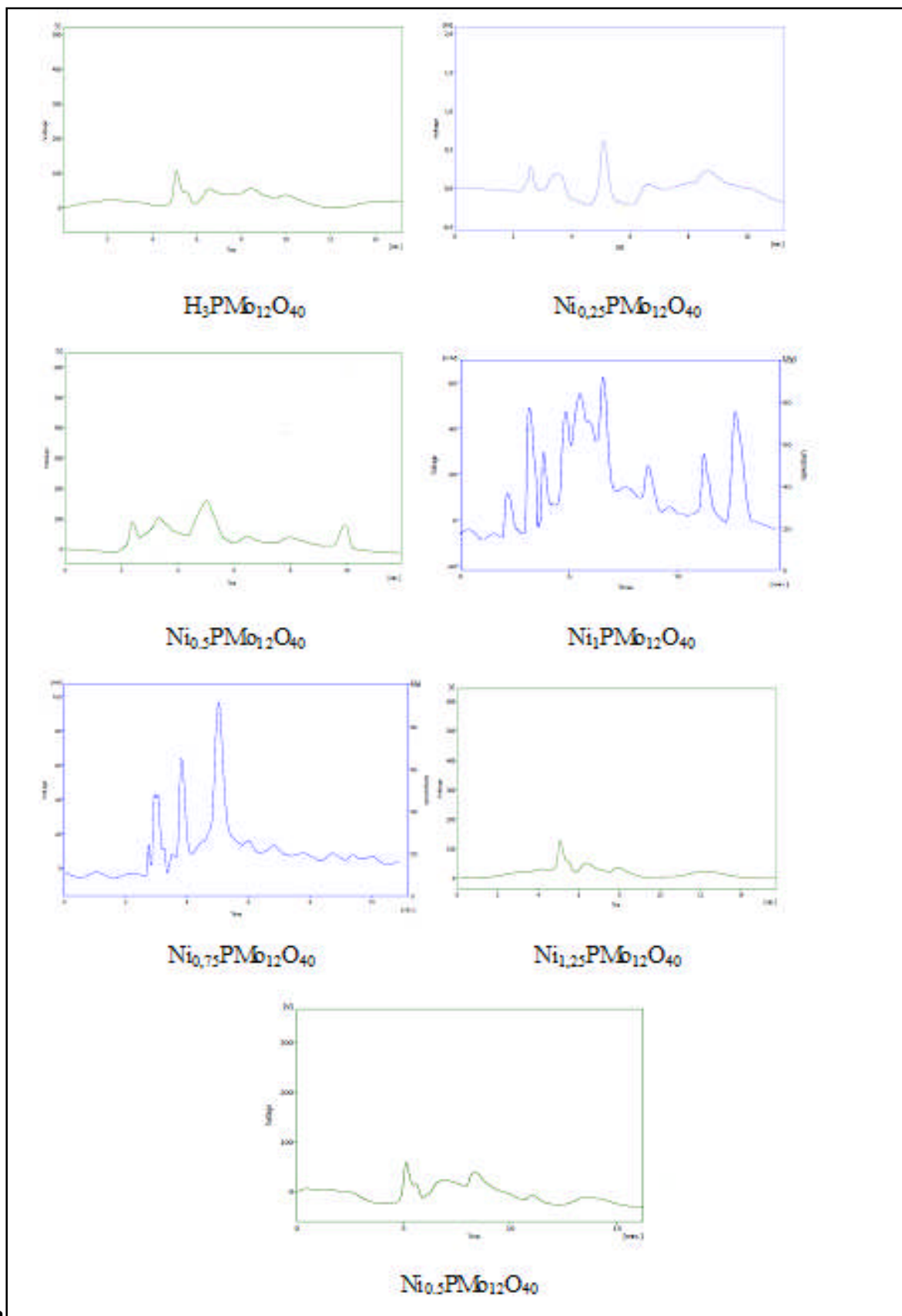
Les principaux produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone et de celle du cyclohexanol en présence de la série  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$  sont les acides adipique (AA), glutarique (AG), succinique (AS), 6-hydroxy hexanoïque (AHH), hexanoïque (AH) et 7,7-diméthoxy heptanoïque (ADH). Leur quantification a été réalisée par chromatographie en phase liquide (HPLC). Les produits non quantifiés ont été notés X. Il s'agit des produits non observés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, les quels ont probablement des temps de rétention inférieurs à 6min ou supérieurs à 18 min. La figure III.7 présente, à titre d'exemple un chromatogramme HPLC des produits obtenus et identifiés à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$  et les figures III.8 et III.9 ceux des différents produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone et celle du cyclohexanol respectivement en présence de tous les sels de la série  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$ .



**Figure III.7 :** Chromatogramme HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}O_{40}$



**Figure III.8 :** Chromatogrammes HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$



**Figure III.9 :** Chromatogrammes HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation cyclohexanol en présence de  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

Le tableau III.10 regroupe les performances catalytiques des POMs en fonction du nombre d'atomes de nickel par unité de Keggin et de la nature du substrat. L'ensemble des résultats obtenus a mis en évidence l'activité catalytique élevée des POMs avec une conversion pratiquement totale du substrat (96-99%). Tous les catalyseurs provoquent une rupture du cycle et une insertion d'atome d'oxygène conduisant à des composés plus oxygénés, monoacides (acides hexanoïque, 6-hydroxy hexanoïque et 7,7-dimethoxy heptanoïque) et diacides (acides adipique, glutarique et succinique). La formation de ces produits est sensiblement liée à la valeur de  $x$  et la nature du substrat.

En présence de l'acide  $H_3PMo_{12}$ , l'oxydation de l'alcool conduit principalement à l'acide hexanoïque avec 40% de sélectivité, suivi des acides adipique et succinique avec 20% de sélectivité pour chacun d'eux. L'acide glutarique a été obtenu avec uniquement 4% de sélectivité et les acides 6-hydroxy hexanoïque et 7,7-dimethoxy heptanoïque n'ont pas été observés. L'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  présente un comportement catalytique différent vis-à-vis de l'oxydation de la cétone. Ainsi, c'est l'acide adipique qui devient le produit majoritaire (45% de sélectivité), suivi de l'acide glutarique (21% de sélectivité) et de l'acide 6-hydroxy hexanoïque (14% de sélectivité). Les acides hexanoïque et succinique ont été obtenus avec 8 et 3% de sélectivité, respectivement.

L'introduction de 0,25atome de nickel par unité de Keggin ( $H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$ ) rend le catalyseur sélectif en acide adipique aussi bien à partir de l'oxydation du cyclohexanol (55% de sélectivité) que de celle de la cyclohexanone (55% de sélectivité) alors que les autres produits ont été obtenus avec des sélectivités totalement différentes. Ainsi, les acides glutarique et hexanoïque ont été obtenus avec 23 et 14% de sélectivité, respectivement, à partir de l'oxydation du cyclohexanol contre 7 et 1%, respectivement, à partir de l'oxydation de la cyclohexanone. En revanche, la formation des acides succinique et 6-hydroxy hexanoïque est plus favorisée avec 18 et 14% de sélectivité contre 0 et 7% de sélectivité, respectivement, à partir de l'oxydation de l'alcool. L'acide 7,7-dimethoxy heptanoïque n'est pratiquement pas observé avec les deux réactifs.

En présence de  $H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$ , chacun des acides, adipique, glutarique et 6-hydroxy hexanoïque a été obtenu avec des sélectivités du même ordre de grandeur (50-46%, 17-16% et 8%, respectivement) à partir de l'oxydation de l'alcool et celle de la cétone. Par contre, l'acide hexanoïque est plus favorisé à partir de l'oxydation du cyclohexanol avec 14% contre 4% de sélectivité à partir de l'oxydation de la cyclohexanone et l'inverse est observé avec

l'acide succinique (0 contre 9%). L'acide 7,7-diméthoxy -heptanoïque n'est pratiquement pas observé avec ce catalyseur.

En présence de  $H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$ , l'oxydation du cyclohexanol conduit principalement à la formation de l'acide adipique (49% de sélectivité) suivie de celles des acides succinique et glutarique (22 et 18% de sélectivité, respectivement) et 6-hydroxy hexanoïque (3% de sélectivité) alors que l'acide 6-hydroxy hexanoïque n'a pas été observé. L'oxydation de la cyclohexanone conduit également à l'acide adipique comme produit majoritaire (43% de sélectivité), mais suivi par les acides 6-hydroxy hexanoïque (22% de sélectivité), glutarique (15% de sélectivité) et 7,7-diméthoxy heptanoïque (7% de sélectivité) alors que l'acide succinique n'a pas été observé. L'acide hexanoïque n'est pratiquement pas observé dans les deux cas de réaction d'oxydation.

L'introduction d'un atome de nickel par unité de Keggin ( $H_1Ni_1PMo_{12}$ ) défavorise la formation de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol comparé aux autres sels de nickel (31 contre 42-56% de sélectivité) et favorise celle de l'acide 7,7-diméthoxy heptanoïque (22 contre 0% de sélectivité pour des valeurs de  $x < 1$ ). L'acide succinique est obtenu avec 19% de sélectivité et les acides 6-hydroxy hexanoïque et hexanoïque avec 1 et 6% de sélectivité, respectivement.  $H_1Ni_1PMo_{12}$  a un comportement catalytique différent vis-à-vis de l'oxydation de la cyclohexanone. Ainsi, en sa présence, les produits les plus favorisés sont les acides, adipique (42 contre 31% de sélectivité), glutarique (21 contre 4% de sélectivité) et 6-hydroxy hexanoïque (20 contre 6% de sélectivité) et les autres produits ont été obtenus avec 8% de sélectivité pour l'acide succinique et 4% de sélectivité pour l'acide hexanoïque.

$H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$  a un comportement catalytique particulier comparé aux autres POMs, vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexanol. Ainsi, il conduit aux sélectivités les plus élevées en acide adipique avec 56% contre 31-55% et en acide 7,7-diméthoxy heptanoïque avec 29% contre 0-22%. Les acides succinique, 6-hydroxy hexanoïque et hexanoïque n'ont pas été observés et l'acide glutarique a été obtenu avec 7% de sélectivité. En oxydation de la cyclohexanone, tous les produits ont été observés avec des sélectivités variant entre 5 et 25%. En présence de ce catalyseur, l'acide adipique a été obtenu avec la sélectivité la plus faible comparée à celle obtenue avec les autres POMs, quelle que soit la nature du substrat (25 contre 31-55 %).

En présence de  $H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$ , la distribution des produits dépend également de la nature du substrat. Ainsi, l'oxydation du cyclohexanol favorise la formation de l'acide adipique (42% de sélectivité) suivie de celles des acides hexanoïque (30% de sélectivité) et 7-7 dimethoxy heptanoïque (22% de sélectivité) et les autres acides, soit ils n'ont pas été formés (glutarique, succinique) soit ils sont à l'état de traces (6-hydroxy hexanoïque). L'oxydation de la cyclohexanone favorise plutôt la formation de l'acide glutarique (37% de sélectivité) suivie de celles des acides adipique (32% de sélectivité) et 6-hydroxy hexanoïque (14% de sélectivité) et les autres acides ont des sélectivités inférieures à 4%.

L'ensemble des résultats a montré que les POMs présentent une activité catalytique très élevée avec une conversion pratiquement totale aussi bien du cyclohexanol que de la cyclohexanone. Cette efficacité pourrait être expliquée par la dissolution du catalyseur dans le milieu réactionnel, rendant ainsi tous les sites catalytiques plus accessibles au substrat. La formation des différents produits est sensible aussi bien à la nature du substrat qu'à la composition du POM.

La sélectivité en AA la plus élevée a été obtenue avec  $H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$  (56%) à partir de l'oxydation du cyclohexanol. Cette formulation possède le plus faible nombre de proton par unité de Keggin (0,5) et un nombre de proton de Ni (1,25) proche de celui du sel totalement substitué (1,5). Cette combinaison semble présente des propriétés acide et oxydante favorable à la formation de l'acide adipique comparées aux autres formulations catalytiques.

Les sélectivités en acide hexanoïque les plus élevées ont été obtenues avec  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (40%), POM non substitué, et avec  $Ni_{1,5}PMo_{12}O_{40}$  (30 %) POM totalement substitué, à partir de l'oxydation du cyclohexanol. Ces résultats pourraient suggérer que la similitude entre les 2 POMs serait due à leur acidité de Bronsted dans le premier cas (trois protons) et de Lewis dans le second cas ( $Ni^{2+}$ ). Les deux acidités pourraient être équivalentes vis-à-vis de l'activation de la molécule du cyclohexanol.

La sélectivité en acide glutarique la plus élevée (37%) a été obtenue à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence du POM dont les protons de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  ont été totalement substitués. Ainsi, la formulation  $H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$  semble favoriser le craquage de la molécule de cyclohexanone probablement associé au caractère plus oxydant du POM.

La formation de l'acide 7,7-dimethoxy heptanoïque est favorisée lorsque la valeur de x est supérieure à 0,75 avec des sélectivités de 22-29% à partir de l'oxydation du cyclohexanol. Ces résultats pourraient suggérer que ces différentes compositions de POM favoriseraient en plus de l'ouverture du cycle, le craquage et la recombinaison des fragments.

En conclusion, il est difficile de trouver une relation entre les différentes formulations des catalyseurs, la formation des différents produits et la nature du substrat.

**Tableau III.10 :** Conversion et Sélectivités des produits en fonction de la nature du substrat et de la composition du polyoxométallate

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	Nature du substrat	Conv. (%)	Sélectivités (%)						
			AA	AG	AS	AHH	AH	ADH	X
$H_3PMo_{12}$	-ol	97	20	4	20	0	40	0	16
	-one	99	45	21	8	14	3	-	9
$H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$	-ol	97	55	23	0	7	14	0	1
	-one	99	55	7	18	14	1	1	12
$H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$	-ol	96	50	17	0	8	14	0	11
	-one	99	46	16	9	8	4	2	15
$H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$	-ol	99	49	18	22	3	1	0	7
	-one	99	43	15	0	22	0	7	13
$H_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$	-ol	97	31	4	19	6	1	22	17
	-one	99	42	21	8	20	4	-	5
$H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$	-ol	96	56	7	0	0	0	29	8
	-one	98	25	8	10	13	5	11	28
$H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$	-ol	94	42	0	0	3	30	22	3
	-one	99	32	37	0	14	3	-	14

Conditions de réaction : Treact : 90°C, temps de réaction : 20h, cat/substrat =  $1,11 \times 10^{-3}$ , vitesse d'agitation 800t/min

Le tableau III.11 représente les rendements en acide adipique obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone, en fonction de la composition du POM. Les rendements en AA calculés à partir de la sélectivité et la conversion de la cyclohexanone sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus à partir de la cristallisation (25-54 contre 16-29%) à l'exception du catalyseur,  $H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$ , où les rendements sont similaires (31-32%). Ces différences dans les rendements seraient probablement dues à la durée de la cristallisation qui demanderait un temps plus long.

Les POMs,  $H_3PMo_{12}$ ,  $H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$ ,  $H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$  et  $H_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$  présentent des rendements similaires (42-46%), inférieurs à celui obtenu avec  $H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$  (54%). Le rendement le plus faible a été observé avec  $H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$  (25%).

**Tableau III.11** : Sélectivité et Rendement en AA en fonction de composition de la série  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	Conv. (%)	S AA (%)	R AA <sub>cal</sub> (%)	R AA <sub>crist.</sub> (%)
$H_3PMo_{12}$	99	45	45	23
$H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$	99	55	54	26
$H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$	99	46	46	27
$H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$	99	43	43	22
$H_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$	99	42	42	29
$H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$	98	25	25	16
$H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$	99	32	32	31

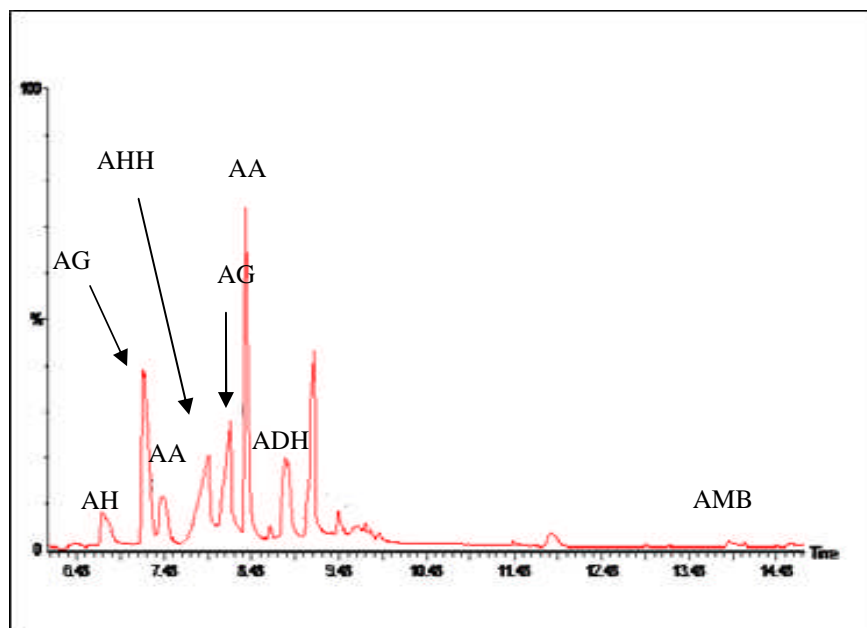
\* $RAA_{cal} = Conv. \times SAA/100$  et  $RAA_{crist} (\%) = m_{exp} AA \times 100/ m_{th} AA$

### III. Propriétés catalytiques de la série $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (x : 0-1,25)

Les propriétés catalytiques de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$  ont été examinées dans les réactions d'oxydation du cyclohexanol et de la cyclohexanone les mêmes conditions que celles de la série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ .

#### III.1 Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM)

Le chromatogramme CG-SM de la figure III.8 et le tableau III.12 montrent les produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et de  $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}$ , respectivement. Il s'agit des acides hexanoïque (noté AH), glutarique (noté AG), 6-hydroxy hexanoïque (noté AHH), adipique (noté AA), 6-hydroxy hexanoïque (noté AHH), 7-7-diméthoxy heptanoïque (noté ADH) et 2-méthyl butane-1,4-dioïque (noté AMB), même produits que ceux obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de la série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ .



**Figure III.10** : Chromatogramme GC-MS des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

**Tableau III.12** : Identification des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Tr (min)	Formule Brute	Nomenclature	Structure	Surface du pic (%)
6,78	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	Acide hexanoïque		5,75
7,28	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_2$	Acide glutarique		20,55
7,96	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	Acide 6-hydroxy hexanoïque		9,41
8,42	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	Acide adipique		52,82
8,92	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4$	Acide 7,7-diméthoxy heptanoïque		8,75
14,10	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	Acide 2-méthyl butane-1,4-dioïque		2,72

## III.2 Production de l'acide adipique

Les effets de la composition de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , du rapport catalyseur/substrat et la nature du substrat sur le rendement en acide adipique (AA) ont été examinés.

### III.2.1 Influence du rapport catalyseur/cyclohexanone sur le rendement en acide adipique

Deux rapports catalyseur/cyclohexanone,  $\text{cat}/\text{-one} = 4,44 \times 10^{-3}$  et  $\text{cat}/\text{-one} = 1,11 \times 10^{-3}$  ont été examinés dans l'oxydation de la cyclohexanone, en présence de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ . Les rendements en acide adipique, pour les deux rapports, en fonction de la composition du POM sont représentés dans le tableau III.13.

Une augmentation du rapport  $\text{cat}/\text{-one}$  d'un facteur de 4 (de  $1,11 \times 10^{-3}$  à  $4,44 \times 10^{-3}$ ), conduit à une diminution du rendement en AA de 33-45% à 22-35 %, quelle que soit la composition du POM. Ces résultats semblent suggérer qu'un excès de catalyseur défavoriserait la formation de AA au détriment des autres produits d'oxydation, résultats similaires à ceux obtenus avec la série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ .

Pour un rapport  $\text{cat}/\text{-one}$  de  $1,11 \times 10^{-3}$ , les rendements en AA diminuent de 39 à 33% avec une augmentation de la valeur de  $x$  de 0 à 0,75 et augmentent de 41 à 45% avec la valeur de  $x$  de 1 à 1,25. La même variation a été observée avec le rapport  $\text{cat}/\text{-one}$  de  $4,44 \times 10^{-3}$ . Ainsi, les rendements en AA diminuent de 31 à 24% avec une augmentation de la valeur de  $x$  de 0 à 0,75 et augmentent de 31 à 35% avec la valeur de  $x$  de 1 à 1,25, excepté pour  $x$  égal à 0,25 ( $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$ ), où le rendement en AA obtenu est le plus bas (22%). Une substitution totale des ions ammonium conduit à une réduction du rendement en AA de 39 à 31% pour  $\text{cat}/\text{-one} = 1,11 \times 10^{-3}$  et de 31 à 25% pour  $\text{cat}/\text{-one} = 4,44 \times 10^{-3}$ . Le rendement en AA, le plus élevé a été obtenu avec le catalyseur  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$  pour les deux valeurs du rapport  $\text{cat}/\text{-one}$  (45% pour  $\text{cat}/\text{-one} = 1,11 \times 10^{-3}$  et 35% pour  $\text{cat}/\text{-one} = 4,44 \times 10^{-3}$ ). Cette performance catalytique peut être attribuée au caractère faiblement acide du catalyseur (0,5 ion  $\text{NH}_4^+$  par unité de Keggin). La combinaison,  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$ , semble présenter un caractère acide et un caractère oxydant favorables à la formation de l'acide adipique.

**Tableau III.13** : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et du rapport catalyseur /cyclohexanone

$(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$	Rendement AA (%)	
	cat/-one $1,11 \cdot 10^{-3}$	cat/-one $4,44 \cdot 10^{-3}$
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	39	31
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$	34	22
$(\text{NH}_4)_{2,0}\text{Ni}_{0,50}\text{PMo}_{12}$	33	24
$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$	33	24
$(\text{NH}_4)_{1,0}\text{Ni}_{1,00}\text{PMo}_{12}$	41	31
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$	45	35
$\text{H}_0\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$	31	25

Conditions de réaction : Treact : 90°C, temps de réaction : 20h, cat/-one=  $4,44 \times 10^{-3}$  (0,125 g de catalyseur et 15 mmoles de -one), cat/-one=  $1,11 \times 10^{-3}$  (0,0625 g de catalyseur et 30 mmoles de -one).

### III.2.2 Influence de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique

L'oxydation de la cyclohexanone et celle du cyclohexanol ont été réalisées avec un rapport, cat/-one de  $1,11 \cdot 10^{-3}$  et une vitesse d'agitation de 800t/min en présence de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ . Les résultats catalytiques sont représentés sur le tableau III.14. Comme avec les résultats obtenus avec la série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , les rendements en AA obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone sont supérieurs à ceux obtenus à partir de l'oxydation du cyclohexanol (33-45% contre 4-17%). Ces résultats sont cohérents avec le chemin réactionnel suivant : -ol  $\rightarrow$  -one  $\rightarrow$  AA, sachant que la cétone s'oxyde plus facilement que l'alcool.

Les résultats du tableau III.14 montrent également que les rendements en AA obtenus à partir de l'oxydation du cyclohexanol avec  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$  sont similaires (15-17%), mais inférieurs à celui observé avec le sel totalement substitué  $\text{H}_0\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$  (27%). En revanche le rendement en AA obtenu avec ce dernier, à partir de l'oxydation de cyclohexanone est inférieur avec 31% contre 39 et 45% en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$ , respectivement. Ces résultats semblent indiquer que la formation de AA à partir de l'oxydation du cyclohexanol est plus favorisée en absence d'acidité de Bronsted.

**Tableau III.14 :** Rendements en acide adipique en fonction de la composition de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de la nature du substrat

$(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$	Rendement AA (%)	
	cyclohexanol	cyclohexanone
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	17	39
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$	7	34
$(\text{NH}_4)_{2,0}\text{Ni}_{0,50}\text{PMo}_{12}$	4	33
$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$	4	33
$(\text{NH}_4)_{1,0}\text{Ni}_{1,00}\text{PMo}_{12}$	4	41
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$	15	45
$\text{H}_0\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$	27	31

Conditions de réaction :  $T_{\text{react}} : 90^\circ\text{C}$ , temps de réaction : 20h,  $\text{cat}/\text{-one} = 1,11 \times 10^{-3}$ , vitesse d'agitation 800t/min

### III.2.3 Oxydation du mélange cyclohexanone/cyclohexanol

L'oxydation du mélange (-ol/-one) a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles du -ol et de la -one en présence du catalyseur  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$ . Différents rapports -one/-ol ont été examinés (-one/-ol:100/0, 75/25, 50/50, 25/75 et 0/100.)

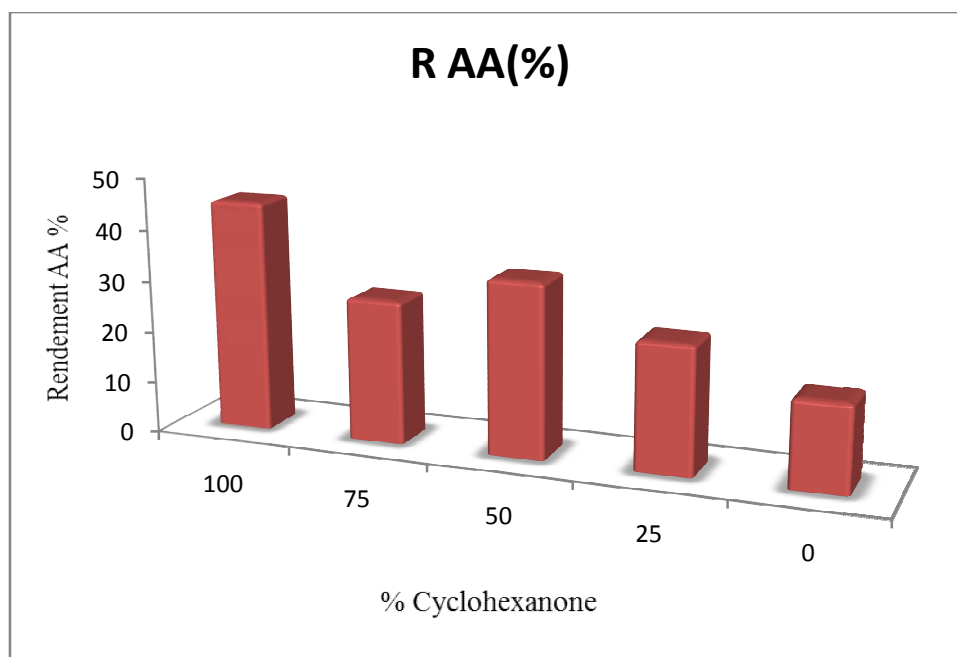
Les résultats obtenus dans cette étude (tableau III.15 et figure III.11) montrent qu'un ajout de 25 à 100% d'alcool à la cétone conduit à une diminution du rendement en AA de 45 à 15%, à l'exception du mélange équimolaire (-ol/-one = 50/50) où le rendement obtenu est le plus élevé (34%). Ce mélange est celui qui est utilisé dans le procédé industriel basé sur l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone par l'acide nitrique.

Les faibles rendements en AA (15-34%) obtenus avec un mélange (-one/-ol), comparés à celui obtenu avec uniquement la -one (45%) ont déjà été signalés dans d'autres travaux. Il semblerait que l'alcool inhiberait la formation de l'acide adipique [6-11]. Ceci pourrait être attribué à la formation de liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène de la fonction cétone de la cyclohexanone et l'atome d'hydrogène de la fonction alcool du cyclohexanol, par conséquent l'oxydation des deux réactifs deviendrait plus difficile.

**Tableau III.15** : Rendements en acide adipique en fonction de la composition du mélange -one/-ol en présence de  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Rapport -one/-ol	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Rendement AA (%)	45	28	34	25	15

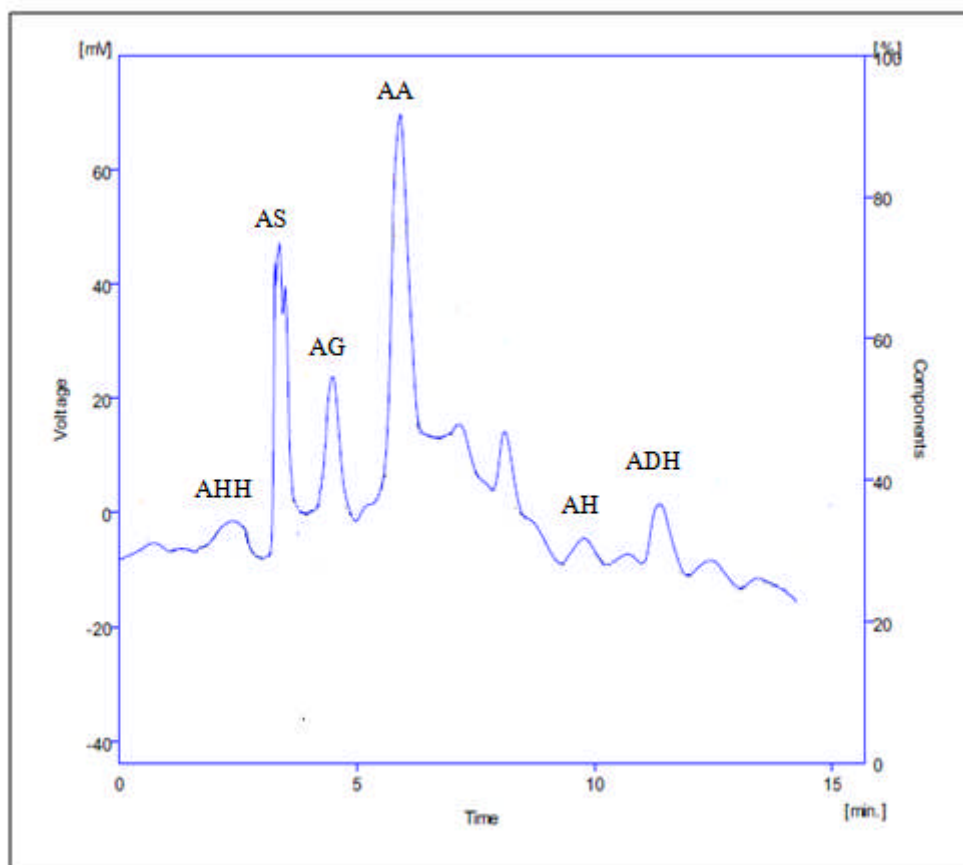
Conditions de réaction :  $T_{\text{react}} : 90^\circ\text{C}$ , temps de réaction : 20h,  $\text{cat}/\text{-one} = 1,11 \times 10^{-3}$ , vitesse d'agitation 800t/min



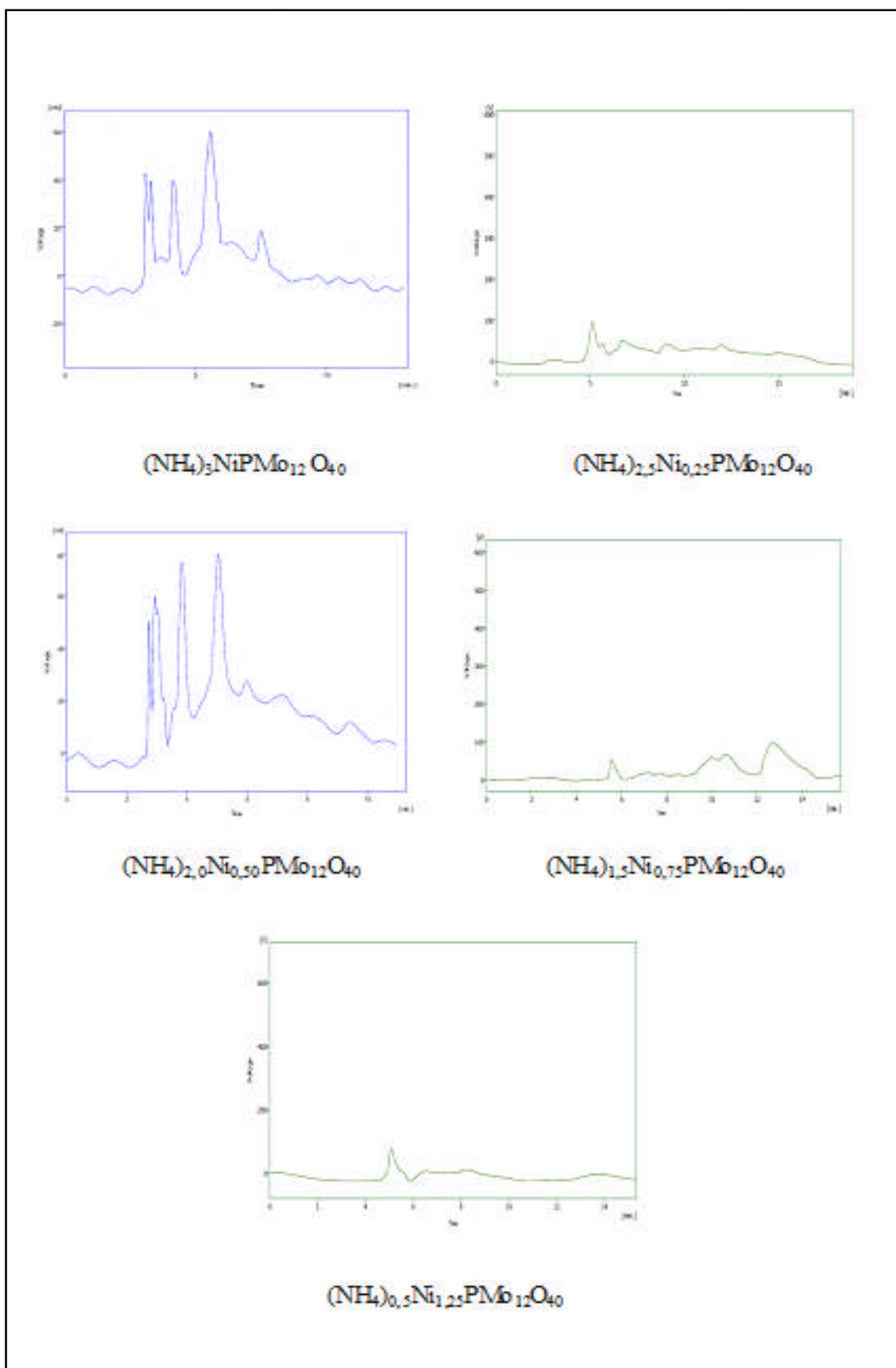
**Figure III.11** : Rendement en AA en fonction du rapport du mélange -one/-ol

### III.3 Analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC) des produits d'oxydation de la cyclohexanone

La série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$  a été testée uniquement dans l'oxydation de la cyclohexanone. Les produits de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase liquide. La figure III.10 présente un exemple de chromatogramme montrant les produits obtenus et identifiés en présence de  $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}$  et la figure III.11 ceux des produits obtenus en présence de tous les sels de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à partir de l'oxydation de la cyclohexanone. Il s'agit des acides adipique (AA), glutarique (AG), succinique (AS), 6-hydroxy hexanoïque (AHH), hexanoïque (AH) et 7,7-diméthoxy heptanoïque (ADH). Les produits non quantifiés ont été notés X.



**Figure III.12 :** Chromatogramme HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$



**Figure III.13 :** Chromatogrammes HPLC des produits obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le tableau III.16 regroupe les conversions et les sélectivités des produits observés avec la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , testée dans l'oxydation de la cyclohexanone. Les résultats obtenus montrent que les catalyseurs sont très actifs quelle que soit la valeur de  $x$  avec des conversions de 90% dans le cas de la formulation  $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$  et de 98-99% pour les autres formulations. Comme la réaction d'oxydation a lieu en milieu homogène, les sites actifs deviennent plus accessibles comparés à ceux d'une phase hétérogène.

L'acide adipique est le produit majoritaire avec 60-66% de sélectivité en présence de la série de sels d'ammonium à l'exception du sel  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$  où la sélectivité n'est que de 40%. Il est à noter qu'en absence des ions ammonium, la sélectivité en AA est la plus faible (32%). La sélectivité la plus élevée (66%) est obtenue avec la formulation  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$ , qui correspond au nombre d'ion ammonium par unité de Keggin le plus petit (0,5 contre 3). Ces résultats semblent donc indiquer qu'une très faible acidité de Bronsted favoriserait la formation de l'acide adipique.

L'acide glutarique est principalement observé en présence du sel totalement substitué avec 37% de sélectivité contre 7, 14 et 14% en présence de  $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{0,5}\text{PMo}_{12}$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ , respectivement. En présence des autres sels,  $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$ , et  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$ , sa formation n'a pas été observée. Ces résultats semblent suggérer que la formation de l'acide glutarique est plutôt favorisée lorsque le catalyseur ne possède pas de proton.

La sélectivité de l'acide succinique suit l'ordre suivant en fonction de la composition du POM :  $(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}$  (19%) >  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{0,5}\text{PMo}_{12}$  (14%) >  $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$  (9%)  $\approx$   $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (8%) >  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$  (2%). La formation de l'acide succinique n'a pas été observée lorsque  $x > 1,25$ .

L'acide 6-hydroxy hexanoïque est principalement observé en présence du catalyseur non substitué,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ , et du catalyseur le plus substitué,  $\text{H}_0\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$ , avec des sélectivités similaires 13-14%. Les autres systèmes catalytiques conduisent à des sélectivités inférieures à 7%.

L'acide hexanoïque est également observé avec une sélectivité de 14%, la plus élevée, en présence du catalyseur  $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$ . En présence des autres systèmes catalytiques, la sélectivité en acide hexanoïque reste inférieure à 5%.

L'acide 7,7-dimethoxy heptanoïque est le produit majoritaire obtenu en présence de  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$  avec 42% de sélectivité, sélectivité la plus élevée. Il est également obtenu en présence de  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$  avec une sélectivité de 25% et de  $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$  avec une sélectivité de 8%. En présence des autres systèmes, sa sélectivité est inférieure à 3%

Parmi, les sels testés dans l'oxydation de la cyclohexanone,  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$  est le catalyseur le plus sélectif, seuls deux produits identifiés ont été observés, les acides adipique (66% de sélectivité) et 7,7-dimethoxy heptanoïque (25% de sélectivité). Ces performances catalytiques suggèrent que cette formulation est celle qui présenterait une combinaison de propriétés acide et oxydante la plus adéquate pour la formation de l'acide adipique.

**Tableau III.16 :** Conversion et Sélectivités des produits en fonction de la composition de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , dans l'oxydation de la cyclohexanone

$(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$	Conv. (%)	Sélectivités (%)						
		AA	AG	AS	AHH	AH	ADH	X
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	98	60	14	8	13	1	2	2
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$	90	65	0	9	0	14	8	4
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{0,5}\text{PMo}_{12}$	99	62	14	14	4	4	0	2
$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$	99	40	0	2	6	4	42	6
$(\text{NH}_4)_1\text{Ni}_1\text{PMo}_{12}$	99	60	7	19	2	1	2	9
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$	99	66	0	0	0	0	25	9
$\text{H}_0\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}$	99	32	37	0	14	3	-	14

Conditions de réaction : Treact : 90°C, temps de réaction : 20h, cat/one=  $1,11 \times 10^{-3}$ , vitesse d'agitation 800t/min

Le tableau III.17 représente les rendements en acide adipique obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone, en fonction de composition de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ . Les rendements en AA calculés à partir de la sélectivité et la conversion de la cyclohexanone sont plus élevés que ceux obtenus à partir de la cristallisation (40-66 contre 33-45%). Ces différences dans les rendements en AA seraient probablement dues à la durée de la cristallisation qui demanderait un temps plus long. Les rendements en AA ( $\text{RAA}_{\text{cal}}$ ) sont du

même ordre de grandeur (59-66%) pour l'ensemble des sels de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$  à l'exception du sel  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$  qui conduit à un rendement en AA de 40%.

**Tableau III.17 :** Sélectivité et Rendement en AA en fonction de composition de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

$(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$	Conv. (%)	S AA (%)	R AA (%)	R crist. (AA (%))
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	98	60	59	39
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,25}\text{PMo}_{12}$	90	65	59	34
$(\text{NH}_4)_{2,0}\text{Ni}_{0,50}\text{PMo}_{12}$	99	62	62	33
$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$	99	40	40	33
$(\text{NH}_4)_{1,0}\text{Ni}_{1,00}\text{PMo}_{12}$	99	60	60	41
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$	99	66	66	45

\* $\text{RAA}_{\text{cal}} = \text{Conv.} \times \text{SAA} / 100$  et  $\text{RAA}_{\text{crist}} (\%) = m_{\text{exp}} \text{AA} \times 100 / m_{\text{th}} \text{AA}$

#### IV. Etude comparative

Le tableau III.18 résume les rendements en acide adipique obtenus avec les deux séries de POMs,  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$  et  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ . Les sels d'ammonium conduisent à des rendements en acide adipique plus élevés que ceux obtenus avec la série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$  avec 59-66% contre 25-54% à l'exception de  $\text{H}_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$  et  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Ni}_{0,75}\text{PMo}_{12}$  lesquels conduisent à des rendements du même ordre de grandeur (43 et 40% respectivement). Ces résultats suggèrent que la présence d'une faible acidité de Bronsted semble favoriser la formation de l'acide adipique. Cette dernière est d'autant plus favorisée que le nombre d'ions ammonium par unité de Keggin est petit. Ainsi, avec 0,5 ion ammonium ( $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$ ), 66% de rendement ont été obtenus, rendement le plus élevé.

Tableau III.18 : Rendement en AA en fonction de composition du POM

$H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	RAA <sub>cal</sub> (%)	$(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}$	RAA <sub>cal</sub> (%)
$H_3PMo_{12}$	45	$(NH_4)_3PMo_{12}$	59
$H_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$	54	$(NH_4)_{2,5}Ni_{0,25}PMo_{12}$	59
$H_{2,0}Ni_{0,5}PMo_{12}$	46	$(NH_4)_{2,0}Ni_{0,50}PMo_{12}$	62
$H_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$	43	$(NH_4)_{1,5}Ni_{0,75}PMo_{12}$	40
$H_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$	42	$(NH_4)_{1,0}Ni_{1,00}PMo_{12}$	60
$H_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$	25	$(NH_4)_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}$	66
$H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$	32	$H_0Ni_{1,5}PMo_{12}$	32

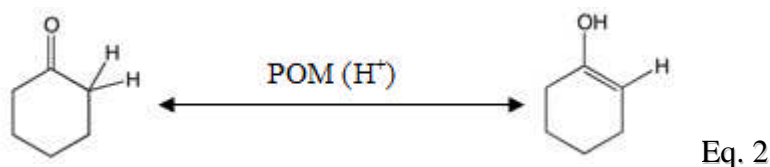
### V. Chemin réactionnel

En se basant sur le protocole de Nomiya et sur les données de la littérature, un chemin réactionnel peut être proposé.

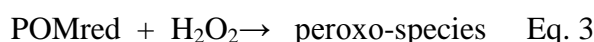
Le processus catalytique d'oxydation de la cyclohexanone par le peroxyde d'hydrogène en présence de POM est composé de trois étapes :

- la première étape correspond à l'oxydation du substrat par le POM qui se manifeste par un changement de couleur du jaune, couleur caractéristique du POM,  $\alpha[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ , à l'état oxydé (noté POMox), au bleu, couleur caractéristique du POM à l'état réduit (noté POMred). Il a été rapporté qu'en présence d'un agent réducteur, le POM,  $\alpha[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ , peut subir des réductions successives en conduisant à  $\alpha$  et  $\beta[PMo_{12}O_{40}]^{5-}$  et à  $\alpha$  et  $\beta[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$ . De plus, on peut supposer qu'un mécanisme de type Mars et Van Krevelen, dans lequel les atomes d'oxygène du POMox participent également au processus d'oxydation en donnant des POM lacunaires comme  $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$  et  $[PMo_9O_{34}]^{9-}$  avec perte d'atomes de molybdène et d'oxygène (noté POMlac) [12–14]. D'autre part, au cours de cette première étape, l'acidité Bronsted du POM intervient dans un équilibre tautomère cétone-

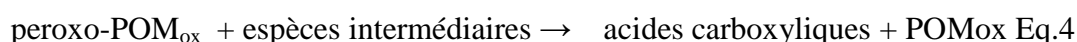
énol pour activer le substrat. Cette première étape du processus peut être traduite par les équations 1 et 2 qui pourraient avoir lieu simultanément.



- dans la deuxième étape, le peroxyde d'hydrogène oxyde le POM réduit et le POM lacunaire qui se manifeste par un changement de couleur du bleu au jaune. Il a été rapporté qu'en présence de peroxyde d'hydrogène, des espèces de peroxy comme  $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ ,  $\{\text{PMo}_3\text{O}_m\}^{n-}$  et  $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$  (noté peroxy-POM), sont formées comme l'a montré la spectroscopie RMN multi nucléaire [12–14]. Cette étape peut être traduite par l'équation 3 :



Pendant les 20h de réaction, les espèces peroxy-POM réagiraient avec certains produits de l'équation 1 pour former des produits finis dont l'acide adipique selon l'équation 4. Dans cette dernière étape, on peut aussi supposer, un autre mécanisme similaire à celui de Mars et Van Krevelen, où les atomes d'oxygène du peroxy-POM interviendraient dans l'oxydation des produits intermédiaires.



## VI. Conclusion

Les propriétés catalytiques des deux séries de polyoxométallates,  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  notée  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$  et  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  notée  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , avec x variant entre 0 et 1,5, ont été examinées dans l'oxydation du cyclohexanol et celles de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol et cyclohexanone en présence du peroxyde d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (30%).

Les produits de réaction obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone ou celle du cyclohexanol, identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont, quelle que soit la composition des deux séries, les acides hexanoïque,

glutarique, 6-hydroxy hexanoïque, adipique, 7-7-diméthoxy heptanoïque et le 2-méthyl pentanoïque. Les différents acides ont été quantifiés par chromatographie en phase liquide (HPLC) à l'exception de l'acide 2-méthyl pentanoïque. L'acide succinique n'a pas été observé en GC-MS mais observé et quantifié en HPLC ainsi que des produits, notés X, n'ont pas été quantifiés en HPLC.

L'étude des conditions opératoires, en prenant en considération uniquement la formation de l'acide adipique, séparé des autres produits de réaction par cristallisation à froid, a montré qu'une vitesse d'agitation de 800 t/min et un rapport de catalyseur/substrat de  $1,11 \cdot 10^{-3}$  sont préconisés pour favoriser la formation de AA. L'ajout du cyclohexanol à la cyclohexanone conduit à une diminution du rendement en AA.

L'ensemble des résultats a montré que les deux séries de POMs présentent une activité catalytique très élevée avec une conversion pratiquement totale aussi bien du cyclohexanol que de la cyclohexanone. La formation des différents produits est sensible aussi bien à la nature du substrat qu'à la composition du POM. La formation de l'acide adipique est plus favorisée en présence des sels d'ammonium de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , à partir de l'oxydation de la cyclohexanone (59-66% contre 25-54%). Dans la série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ , la sélectivité en AA la plus élevée a été obtenue avec  $\text{H}_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$  (56%) à partir de l'oxydation du cyclohexanol et dans la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}$ ,  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}$  (66%) à partir de l'oxydation de la cyclohexanone.

Dans le chemin réactionnel proposé, il a été admis qu'une réaction in situ entre le POM réduit par le substrat et le peroxyde d'hydrogène conduirait à des espèces peroxy-POM, espèces actives, lesquelles fourniraient des atomes d'oxygène pour la formation des acides carboxyliques.

**Références Bibliographiques :**

- [1] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, *Polyhedron* 3 (1984) 607–610.
- [2] S.A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 212 (2002) 39–45.
- [3] W. Zhu, H. Li, X. He, Q. Zhang, H. Shu, Y. Yan, *Catal. Commun.* 9 (2008) 551–555.
- [4] S. Ren, Z. Xie, L. Cao, X. Xie, G. Qin, J. Wang, *Catal. Commun.* 10 (2009) 464–467.
- [5] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Appl. Catal. Gen.* 391 (2011) 118–124.
- [6] Tassadit Mazari, Sihem Benadji, Adlane Tahar, Leila Dermeche, Chérifa Rabia, *J. Mater. Sci. Eng. B* 3 (2013).
- [7] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia, *Catal. Lett.* 143 (2013) 749–755.
- [8] A. Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C. Marchal-Roch, C. Rabia, *Catal. Lett.* 145 (2015) 569–575.
- [9] L. Mouheb, L. Dermeche, T. Mazari, S. Benadji, N. Essayem, C. Rabia, *Catal. Lett.* 148 (2018) 612–620.
- [10] S. Mouanni, T. Mazari, S. Benadji, L. Dermeche, C. Marchal-Roch, C. Rabia, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 13 (2018) 386.
- [11] S. Mouanni, T. Mazari, D. Amitouche, S. Benadji, L. Dermeche, C. Roch-Marchal, C. Rabia, *Comptes Rendus Chim.* (2019).
- [12] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzler, J.M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4409–4415.
- [13] D. Amitouche, M. Haouas, T. Mazari, S. Mouanni, R. Canioni, C. Rabia, E. Cadot, C. Marchal-Roch, *Appl. Catal. Gen.* 561 (2018) 104–116.
- [14] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *J. Mol. Catal. Chem.* 414 (2016) 72–77.

## **CONCLUSION GENERALE**

Dans le cadre de ce travail, deux séries de polyoxométallates,  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ , avec  $x$  variant entre 0 et 1,5 ; ont été préparées, caractérisées par différentes techniques et leur propriété catalytique a été examinée dans l'oxydation du cyclohexanol et celles de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol et cyclohexanone à  $90^\circ C$ , en présence du peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ , (30%).

La série de sels solubles,  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  a été préparée par échange cationique à partir de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et du sulfate de nickel et la série de sels insolubles,  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  à partir des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  et de l'urée par voie sèche.

La caractérisation physico-chimique des sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  a montré par spectroscopie IR, la présence des bandes de vibration IR caractéristiques de l'unité de Keggin,  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ . La diffraction des rayons X a montré que les sels  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  cristallisent dans un système triclinique analogue à celui de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et les sels  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  dans un système cubique analogue à celui du sel  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ . L'analyse thermique a permis de confirmer les coefficients stœchiométriques ( $x : 0 - 1,5$ ) des deux séries de sels indiquant ainsi la fiabilité des méthodes de préparation utilisées dans ce travail.

Les produits de réaction obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone ou celle du cyclohexanol, identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont, en présence des deux séries de sels, sont les acides hexanoïque, glutarique, 6-hydroxy hexanoïque, adipique, 7-7-diméthoxy heptanoïque et 2-méthyl butane-1,4-dioïque. Seuls, les acides hexanoïque, glutarique, succinique, 6-hydroxy hexanoïque, adipique, et 7-7-diméthoxy heptanoïque ont été quantifiés par chromatographie en phase liquide (HPLC).

L'étude des conditions opératoires, en prenant en considération uniquement la formation de l'acide adipique, séparé des autres produits de réaction par cristallisation à froid, a montré qu'une vitesse d'agitation de 800 t/min et un rapport de catalyseur/substrat de  $1,11 \cdot 10^{-3}$  sont préconisés pour favoriser la formation de l'acide adipique. L'ajout du cyclohexanol à la cyclohexanone a un effet négatif sur le rendement en acide adipique.

L'ensemble des résultats a montré que les deux séries de POMs présentent une activité catalytique très élevée avec une conversion pratiquement totale aussi bien du cyclohexanol

que de la cyclohexanone. La formation des différents produits est sensible à la nature du substrat et à la composition du POM. La formation de l'acide adipique est plus favorisée en présence des sels d'ammonium de la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , à partir de l'oxydation de la cyclohexanone (59-66% de rendement en acide adipique). Dans la série  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , la sélectivité en AA la plus élevée a été obtenue avec  $\text{H}_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (56%) à partir de l'oxydation du cyclohexanol et dans la série  $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , avec  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Ni}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (66%) à partir de l'oxydation de la cyclohexanone.

Dans le chemin réactionnel proposé, il a été admis qu'une réaction in situ entre le POM réduit par le substrat et le peroxyde d'hydrogène conduirait à la formation d'espèces peroxy-POM, espèces actives, lesquelles fourniraient des atomes d'oxygène aux produits intermédiaires pour former les acides carboxyliques, selon un mécanisme similaire à celui de Mars et Van Krevelen.

# **ANNEXE**

## I. Produits utilisés

Le **tableau 1** suivant résume les solvants et les produits utilisés dans notre préparation

**Tableau 1:** Les solvants et les produits

<b>Produit</b>	<b>Formule</b>	<b>Marque</b>	<b>Pureté (%)</b>	<b>Masse molaire</b>
Molybdate de sodium	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	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
Urée	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	FLUKA	99	60,05
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	$\text{H}_2\text{O}_2$	PANREAC	30	34
Thiosulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	FLUKA	98	158,11
acide phosphorique	$\text{H}_3\text{PO}_4$	MERCK	75	97,99
d'acide perchlorique	$\text{HClO}_4$	FLUKA	72	100,46
d'acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	FLUKA	37	36,46

## II. Techniques 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 sont broyés dans KBr (2mg de sel pour 200mg de KBr) puis pressés sous forme de pastilles.

### II.2 Diffraction des Rayons X

La DRX est une technique qui permet d'identifier la structure cristalline d'un polyoxométallate. 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  $\lambda$ ) 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  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ), 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  $60^{\circ}$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,02^{\circ}$  ( $2\theta$ ) et une durée d'acquisition de  $1$  s par pas.

### II.3 Analyse thermique ATG-ATD

Le principe de cette technique consiste à mesurer la perte de masse d'un solide en fonction de la température. ATD 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 (la désorption de l'eau, décomposition en oxydes). Les analyses thermique (TG et ATD) ont été réalisées sur des appareils de type

TGA 2050 et TDA 2010, 626 Polarecord Metrohm respectivement avec des vitesses de montée de température de 5°C/min de l'ambiante jusqu'à 600°C sous oxygène.

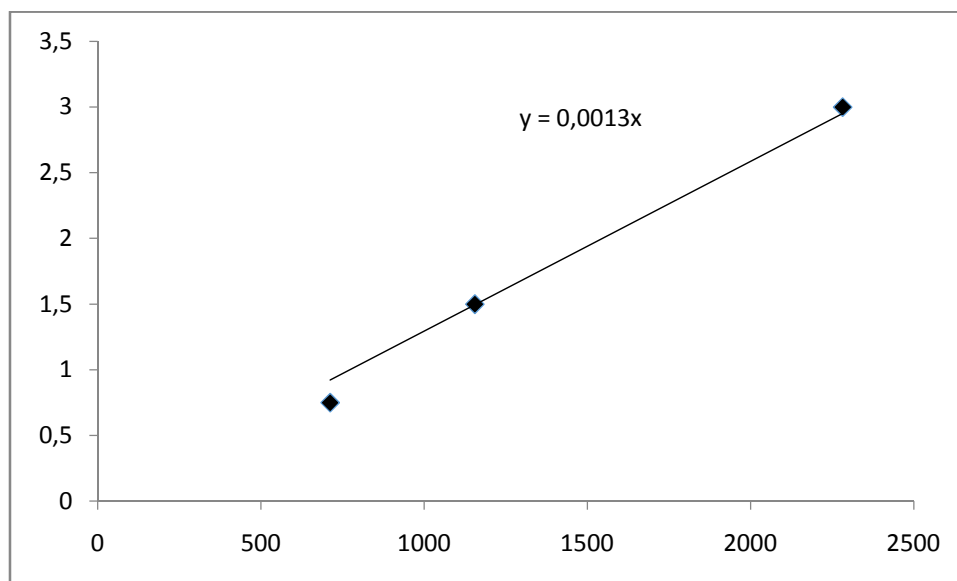
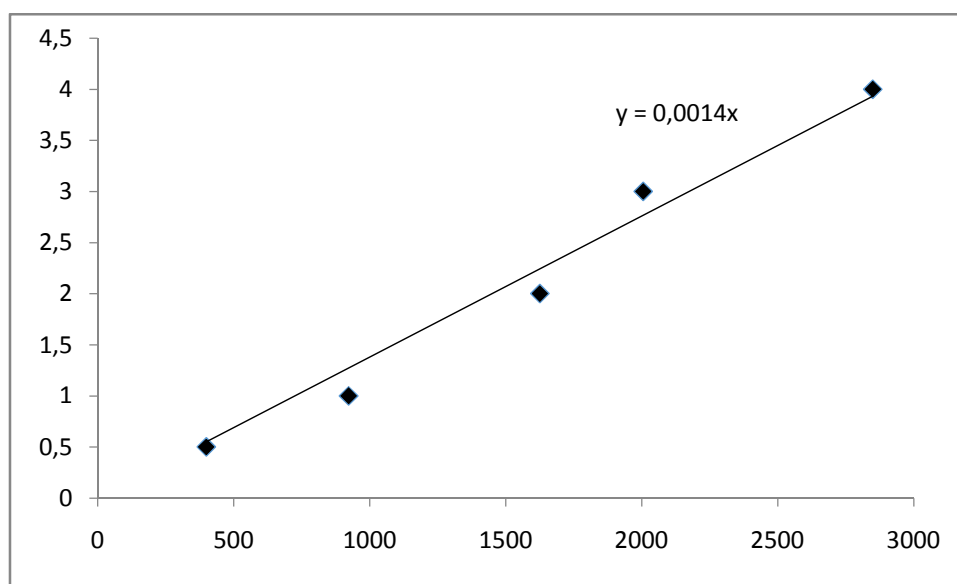
### III. Analyse par Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) :

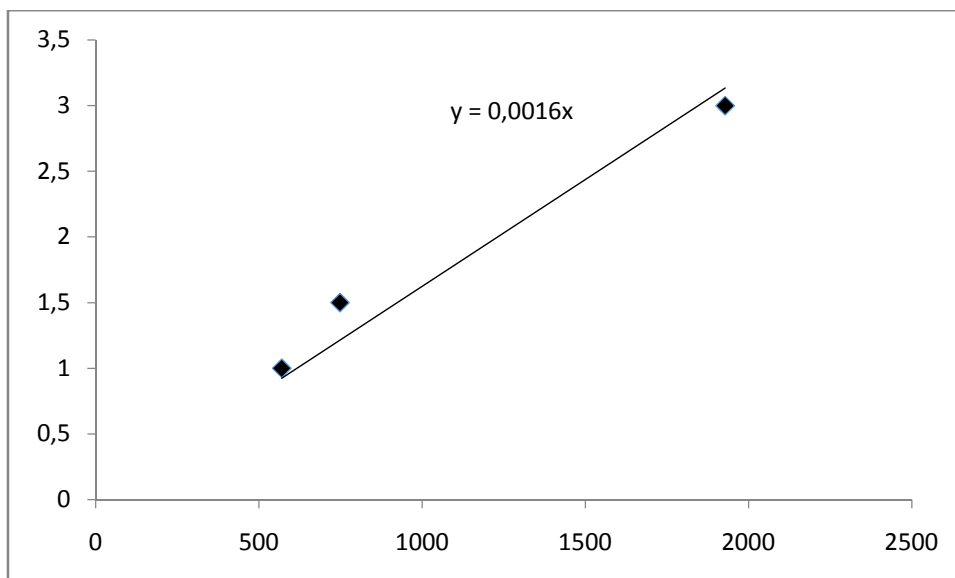
La chromatographie en phase liquide est une technique analytique très polyvalente et puissante. Son principe est de séparer des composés en solution (soluté) dans un solvant. Ce dernier est introduit dans la phase mobile qui s'interagisse avec la phase stationnaire. Le mélange à analyser est transporté dans la colonne. En sortie de la colonne grâce à un détecteur les différents solutés sont caractérisés par un pic.

Dans notre étude, on s'intéresse à la chromatographie de partage en utilisant un appareil utilisé est un chromatographe HPLC YL9100 équipé d'un détecteur UV-Vis et est piloté par le logiciel YL Clarity. La séparation des produits de réaction a été réalisée dans les conditions suivantes (Tableau 2) :

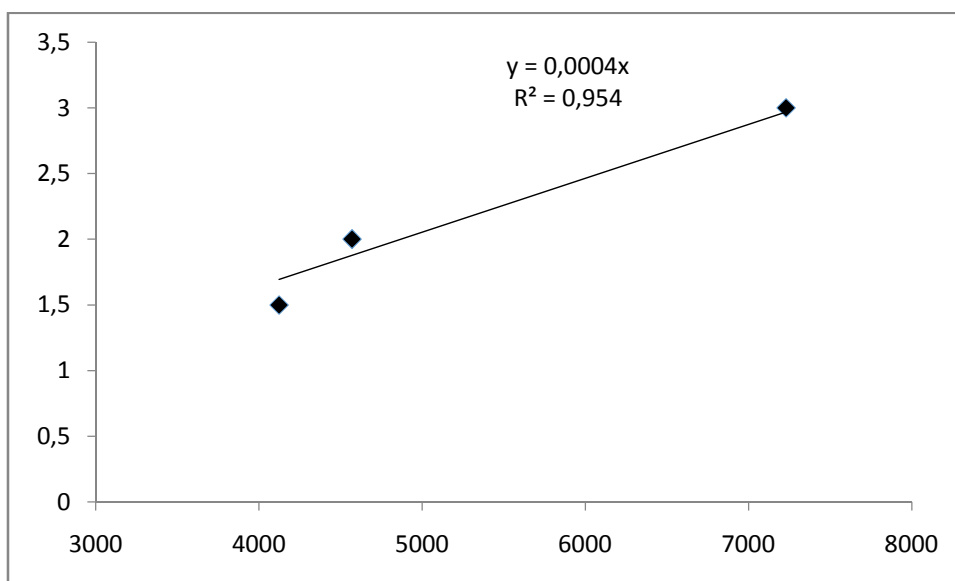
**Tableau 2:** Conditions d'analyses

Colonne	TRACER EXCEL 120 ODSB-C18 (25 cm x 4,6 mm, taille de particule 5 $\mu\text{m}$ )
Température de la colonne	30°C
Débit de la phase mobile	1 ml/min
Phase stationnaire	C18 greffée
Phase mobile	30% du méthanol dans un tampon d'acétate d'ammonium 5 mM (pH 3,3)
Détecteur UV-Vis à Longueur d'onde	210 nm
Quantité injectée	20 $\mu\text{l}$
Temps d'analyse	10-15 m

**III.1 Etalonnage :****Figure 1 : Droite d'étalonnage de l'Acide Adipique****Figure 2 : Droite d'étalonnage de l'Acide Glutarique**



**Figure 3 : Droite d'étalonnage de l'Acide Succinique**



**Figure 4 : Droite d'étalonnage de la Cyclohexanone**

#### IV. Analyse par GCMS :

La chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse et de quantification des composés organiques.

Le système GC-MS est de type Clarus 500 perkin elmer. L'injection des échantillons estérifiés a été réalisée dans les conditions suivantes (Tableau 3) :

**Tableau 3** : Conditions d'analyses

Colonne	hp-5MS (30 m 0.25 mm, épaisseur du film 0,25 $\mu$ m)
Phase stationnaire	(5%-phényl)-95% diméthylpolysiloxane
Le gradient de température du four	70°C pendant 3 minutes, rampe : 15°C/min jusqu'à 280°C, isotherme de 2 minutes à 280 °C
Gaz vecteur	Hélium pure
Débit de l'hélium	1ml/min
Température de l'injecteur	250°C
Injecteur	split 20 :1
Volume injecté	0,5 $\mu$ l
Mode d'analyse	Scan (de 34 à 400)
Solvant	Méthanol
Délai du solvant	3 minutes
Température de l'interface	280°C
Type d'ionisation	Impact électronique
Intensité du filament	70 ev
Type de l'analyseur de masse	Quadripôle
Température du quadripôle	150°C
Température de la source	250°C