

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B) - ALGER
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : MOUDJAHED Mohammed

Sujet

**PREPARATION, CARACTERISATION ET
REACTIVITE DES POLYOXOMETALLATES DE
TYPE DAWSON**

Soutenu publiquement le 8 Décembre 2012, devant le jury composé de :

Mr H. MEGHEZZI	Professeur, à l'U.S.T.H.B	Président
Mme C. RABIA	Professeur, à l'U.S.T.H.B	Directeur de mémoire
Mr A. BAALIOUAMER	Professeur, à l'U.S.T.H.B	Examineur
Mme F. BALI	Maître de Conférences A, à l'U.S.T.H.B	Examineur
Mlle L. DERMECHE	Maître de Conférences B, à l'U.M.M.T.O	Invité

Dédicace

A mes chers parents qui ont dévoué leur vie et à leur immense patience pour garantir un environnement familial très agréable à moi et à mes frères et pour tous les sacrifices qui ont été faits pour nous accompagner tout au long de notre parcours. Je leur dédie ce travail du fond de mon cœur.

Je n'oublierai jamais mes grands-parents, mes frères, mes tantes, mes oncles et mes cousins avec lesquels je partage mes souvenirs.

Que Dieu les garde tous.

Mohammed

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 (USTHB) sous la direction du Professeur C. RABIA.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Madame C. RABIA, professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et d'avoir accepté de m'encadrer en proposant un sujet très intéressant. Je la remercie pour sa confiance et ses qualités humaines, j'ai vraiment de la chance de l'avoir comme encadreur. Je lui suis très reconnaissant.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur H. MEGHEZZI, professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de présider le jury. Je le remercie vivement et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. BAALIOUAMER, professeur à l'USTHB et à Madame F. BALI, Maître de Conférences (A) à l'USTHB, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et faire partie du jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mademoiselle L. DERMECHE, Maître de Conférences (B) à l'UMMTO, pour son aide précieuse et son assistance continue.

Je remercie de tout cœur tous les membres de l'équipe chacun en son nom ainsi que tous les membres du Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel pour l'aide qu'ils m'ont apportée, tant au niveau matériel que moral et pour tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Abréviations :

AA : Acide Adipique

AG : Acide Glutarique

AS : Acide Succinique

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermique Gravimétrique

BET : Brenauer-Emmet-Teller

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Ol : Cyclohexanol

One : Cyclohexanone

POM : Polyoxométallates

R: Rendement

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

UV-Vis : Ultra-Violet Visible

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction aux polyoxométallates.....	2
I.1. Différentes classes des polyoxométallates.....	2
I.2. Structure des hétéropolyanions.....	3
I.2.1. Structure de Keggin.....	3
I.2.2. Structure de Dawson.....	4
I.3. Structure des polyoxométallates.....	5
I.4. Propriétés des polyoxométallates.....	6
I.4.1. Propriétés redox.....	6
I.4.2. Propriétés acido-basiques.....	7
I.5. Réactivité catalytique.....	7
II. Acide Adipique.....	8
II.1 Caractéristiques de l'acide adipique.....	8
II.2 Production industrielle de l'acide adipique.....	9
II.3 Propositions de synthèse de l'acide adipique.....	10
Références bibliographiques.....	13

CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATIONS

I. Préparation.....	16
I.1 Synthèse de α, β - $[K_6P_2W_{18}O_{62}]$	16
I.2 Synthèse de α - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$	17
I.3 Synthèse de α_1 - $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$	18
II. Techniques de caractérisation.....	20
II.1. Surface spécifique.....	20
II.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R).....	20

II.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	20
II.4. Spectroscopie UV-Visible	20
II.5. Analyse thermique (ATG - ATD)	21
III. Caractérisation des POMs.....	21
III.1 Surface spécifique	21
III.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R).....	21
III.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	23
III.4. Spectroscopie UV-Visible	26
III.5. Analyse thermique (ATG - ATD).....	28
IV. Conclusion.....	31
Références bibliographiques	32
.....	

CHAPITRE III : REACTIVITE

.....	
I. Principe de la synthèse de l'acide adipique.....	33
II. Description du test catalytique de la synthèse de l'acide adipique.....	33
III. Tests préliminaires.....	35
IV. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol.....	37
IV.1. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique.....	37
IV.2. Effet de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel sur le rendement en acide adipique.....	38
IV.3. Effet de la composition du POM sur le rendement en acide adipique.....	38
IV.4. Durée de vie du catalyseur.....	39
V. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone.....	40
VI. Caractérisation des POMs après réaction.....	41
VII. Conclusion	43
Références bibliographiques.....	45
.....	

CONCLUSION GENERALE

.....	
Conclusion générale	46
.....	

ANNEXE

.....	
Dosage d'une solution d'eau oxygénée par KMnO_4	48
I- Principe du dosage.....	48
II- Manipulation.....	49
III- Résultats.....	49
.....	
Liste des figures.....	51
Liste des tableaux.....	53

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'acide adipique (AA) est l'un des produits chimiques les plus importants. Il est principalement utilisé dans la production de fibres, résines en polyamide et notamment du nylon-6, 6. La préparation industrielle de l'acide adipique utilise l'oxydation d'un mélange de cyclohexanone et / ou cyclohexanol, par l'acide nitrique (50 - 60 %). Ce dernier conduit à la formation de HNO_2 et à celle des gaz NO_x (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_5). HNO_2 , NO_2 et NO sont réinjectés dans le milieu réactionnel pour régénérer l'acide nitrique mais les autres gaz ventilés vers l'extérieur, contribuent à la pollution de l'atmosphère et à l'effet de serre.

Pour contourner ces inconvénients et développer des procédés de synthèse de l'AA respectueux de l'environnement, plusieurs propositions ont été publiées. L'objectif de ces travaux de recherche est de substituer l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif par l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène, oxydants faisant partie du domaine de la "chimie verte".

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des polyoxométallates de type Dawson, solides non polluants, non toxiques et non corrosifs comme catalyseurs et à l'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans la synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol- cyclohexanone. La réaction aura lieu en phase liquide et en absence de solvant.

Les polyoxométallates (POMs) sont des matériaux de composition très variée dont les propriétés qui relèvent de la chimie inorganique, peuvent être modulées en fonction de la nature des éléments constituants. En plus de leurs propriétés oxydoréductrices analogues à celles des oxydes, les POMs possèdent des propriétés acido-basiques. Ils ont l'avantage de pouvoir être utilisés aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide.

Le présent manuscrit est constitué de trois chapitres, dans le premier, l'étude bibliographique sera exposée, le second sera consacré à la préparation et à la caractérisation des polyoxométallates type Dawson de formule α , β - $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, α - $\text{K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$, et α_1 - $\text{K}_7\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$. Le dernier chapitre regroupera les résultats catalytiques correspondant à la synthèse de l'acide adipique.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction aux polyoxométallates

L'application des polyoxométallates (POMs) recouvre plusieurs domaines de recherche tels que la médecine, la biochimie, l'électrochimie, la chimie analytique et en particulier le domaine de la catalyse. Actuellement, plus de 80% des brevets concernent l'utilisation des POMs comme catalyseurs [1]. Ce sont des matériaux de composition très variée dont les propriétés qui relèvent de la chimie inorganique, peuvent être modulées en fonction de la nature des éléments constitutants. L'étude de leurs propriétés acido-basique, oxydo-réductrice et catalytique ont fait l'objet de plusieurs revues [2-4].

I.1. Différentes classes des polyoxométallates

Avec des degrés d'oxydation élevés (nombre d'oxydation >4), le métal de transition tend à s'entourer de ligands ayant un fort caractère donneur d'électrons (O^{2-}). Ainsi, la forme la plus courante en milieux aqueux est l'**oxoanion** $[MO_4]^{n-}$ ($n=1 ; 2$ ou 3). Avec la première série des éléments de transition, on trouve les vanadates $[VO_4]^{3-}$, les chromates $[CrO_4]^{2-}$, les manganates $[MnO_4]^{2-}$ et les permanganates $[MnO_4]^-$. Dans les autres séries des éléments de transition, les plus importants sont les molybdates $[MoO_4]^{2-}$, et tungstates $[WO_4]^{2-}$. Par polycondensation des oxoanions $[MO_4]^{n-}$ en milieu acide on obtient des **isopolyanions** $[M_mO_y]^{z-}$. Par exemple, le chromate donne par acidification en milieux aqueux le bichromate : $[CrO_4]^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCrO_4^- + H_2O$ et $2HCrO_4^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

Le processus de polycondensation peut intégrer en faible proportion un non métal, appelé hétéroatome et conduire à la formation d'un **hétéropolyanion**, $[X_xM_mO_y]^{z-}$. Ce dernier peut être isolé soit sous forme d'acide si le contre-ion est un proton (H^+) dans ce cas le polyoxométallate est appelé hétéropolyacide ($H_z[X_xM_mO_y]$), soit sous forme de sel si le contre-ion est un cation métallique ou cation organique, le polyoxométallate est alors appelé hétéropolysel ($N_n[X_xM_mO_y]$). Les polyoxométallates les plus connus et les plus étudiés incorporent le molybdène ou tungstène comme atome de coordination (M) et silicate, Si(IV), phosphate, P(V), ou arséniate, As (V) comme hétéroatome (noté X).

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.2. Structure des hétéropolyanions

I.2.1. Structure de Keggin

L'hétéropolyanion, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (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 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, on distingue 4 types d'atomes d'oxygène (Fig. I.1) :

- 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 oxygène pontant et ceux correspondant à O_d oxygènes terminaux.

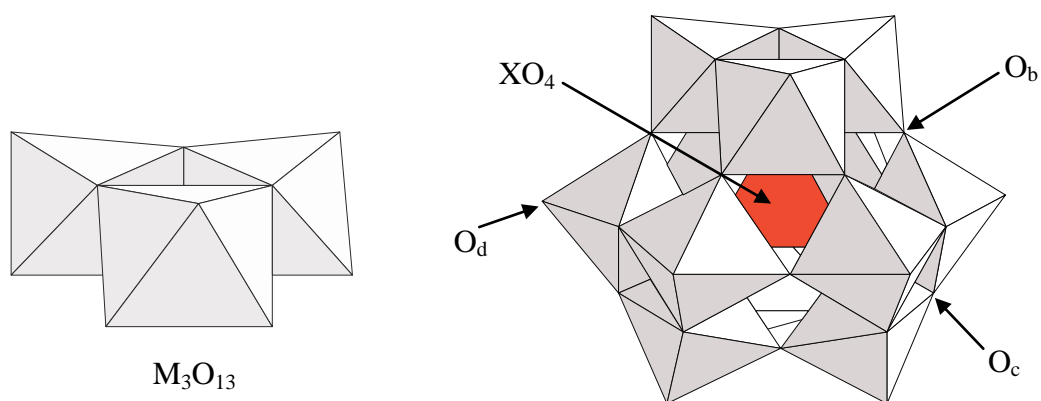


Figure I.1: Représentation d'un groupement trimétallique M_3O_{13} et structure de l'hétéropolyanion de Keggin $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (isomère α)

Il existe différents isomères de l'anion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (Fig. I.2). L'anion de Keggin, de symétrie T_d , correspond à l'isomère α . La rotation d'un angle de 60° d'un des groupements M_3O_{13} conduit à l'isomère β de symétrie C_{3v} et une rotation de 60° de deux groupements à la formation de l'isomère γ de symétrie C_{2v} . Il existe d'autres isomères (δ , ϵ) obtenus par rotation des autres groupements trimétalliques M_3O_{13} . L'isomère β se transforme en isomère α par chauffage ou par évolution dans le temps. Seuls les isomères α et β ont pu être isolés et l'isomère α étant le plus stable. Sur la figure I.2, les groupements en couleur sombre sont les octaèdres, partageant des arêtes, impliqués dans la formation des différents isomères.

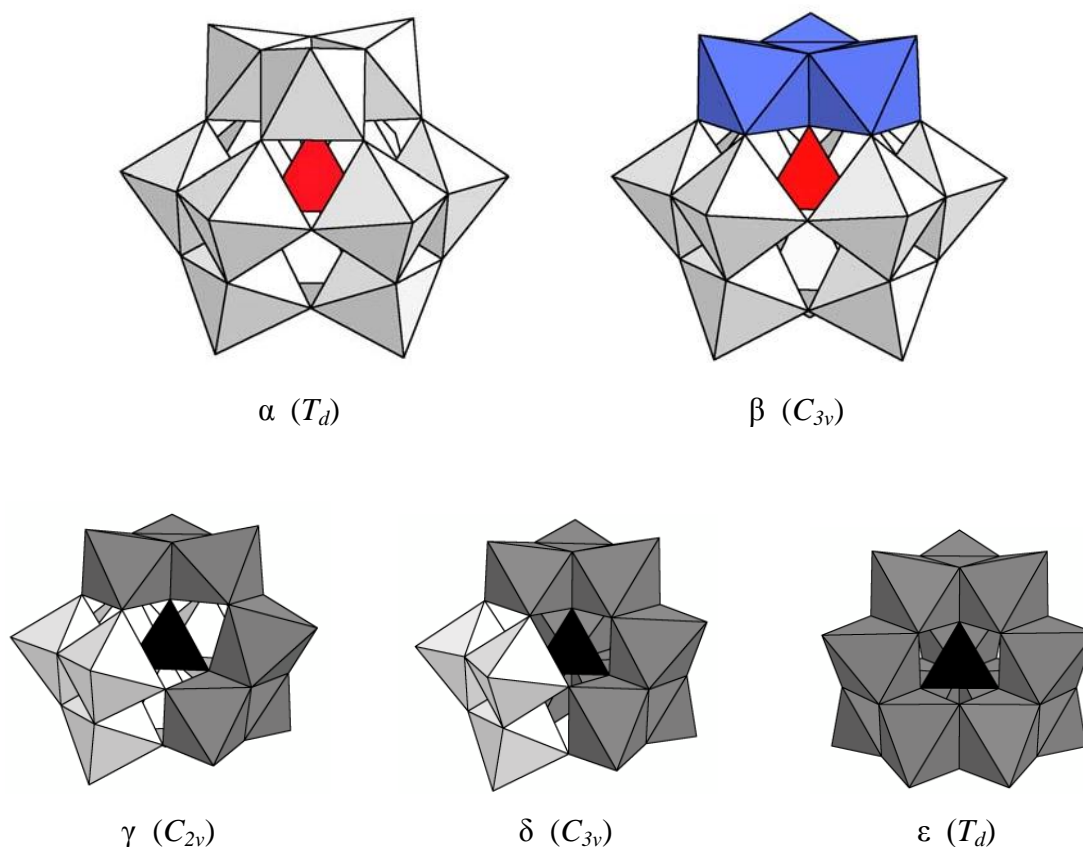


Figure I. 2 : Représentation polyédrique des cinq isomères de l'hétéropolyanion $XM_{12}O_{40}^{n-}$

I.2.2. Structure de 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 α . Les groupements M_3O_{13} et M_2O_{10} sont connectés les uns aux autres par des ponts μ -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.3). 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.

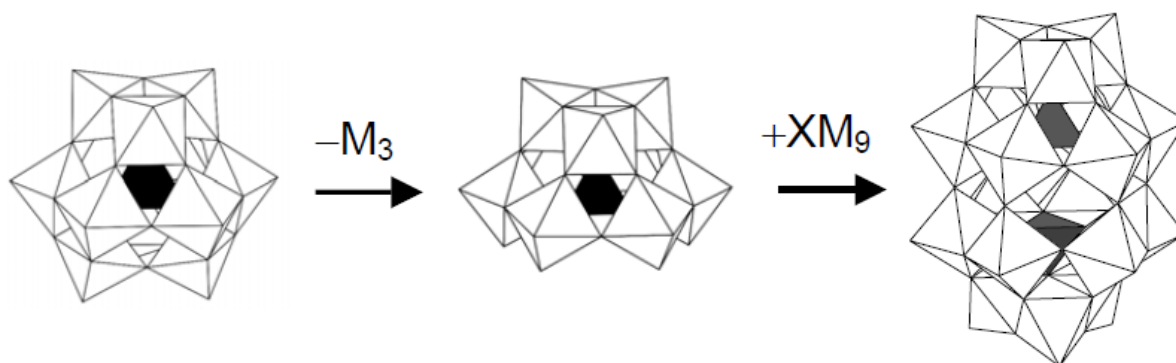


Figure I.3 : Représentations polyédriques de l'anion de Keggin $\alpha\text{-XM}_{12}$, l'anion XM_9 lacunaire et de l'anion de Dawson X_2M_{18}

Contrairement aux hétéropolyanions XM_{12} , dans le cas des hétéropolyanions X_2M_{18} , seuls deux isomères α et β sont connus (Fig. I.4). L'isomère α correspondant à la structure de Dawson présente une symétrie D_{3h} et l'isomère β une symétrie C_{3v} résultant de la rotation d'un des deux groupements M_3O_{13} d'un angle de $\pi/3$ [5].

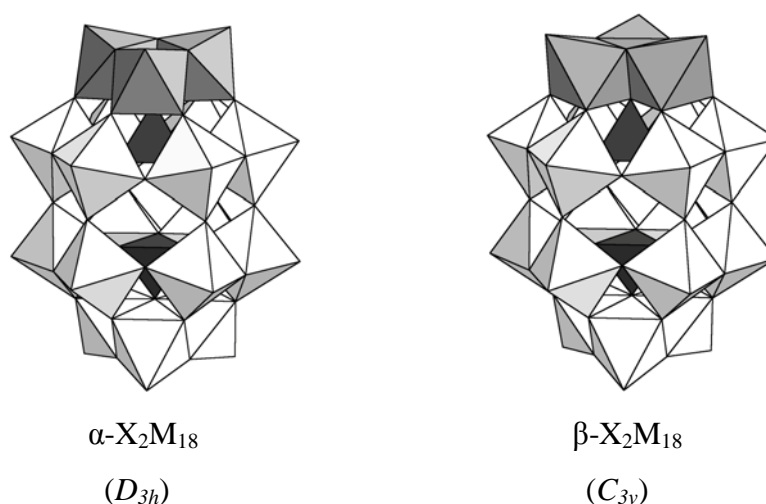


Figure I.4 : Représentation polyédrique des isomères α et β de l'hétéropolyanion $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$

I.3. Structure des polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des solides ioniques constitués d'hétéropolyanions, de contre-ions et de molécules d'eau d'hydratation. Généralement, la structure de l'hétéropolyanion est appelée structure primaire et celle du polyoxométallate structure secondaire. Cette dernière dépend de la nature du contre-ion et du nombre de molécules d'eau d'hydratation.

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'hétéropolyacide présente une grande symétrie et le réseau cristallin est cubique quelque soit le degré d'hydratation.

Dans le cas des polyoxométallates de type Dawson, la structure du sel 18-tungsto-2 phosphate, $K_6P_2W_{18}O_{64} \cdot 14H_2O$, a été déterminée par Dawson en 1953 [6] affinée par D'Amour vingt-trois ans plus tard [7]. Ainsi, la maille est triclinique avec les paramètres suivant : $a = 12,86 \text{ \AA}$, $b = 14,83 \text{ \AA}$, $c = 22,34 \text{ \AA}$; $\alpha = 94,24^\circ$, $\beta = 116,52^\circ$, $\gamma = 115,36^\circ$. Le groupe d'espace est $P1^-$ et la maille contient deux unités.

I.4. Propriétés des polyoxométallates

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

I.4.1. Propriétés redox

Dans les polyoxométallates de types 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 . Cette configuration montre que M(VI) aura tendance à accepter facilement des électrons externes. Ce qui explique qu'à l'état liquide comme à l'état solide, les POMs sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", sans que leur structure ne soit modifiée d'où la propriété de réservoir d'électrons [8-10].

Les propriétés redox des POMs dépendent de la nature des éléments constituants. Ainsi, les molybdates sont plus oxydants que les tungstates et la substitution d'un ou de

plusieurs atomes de ces éléments (Mo et W) par le vanadium augmente le pouvoir oxydant du POM.

I.4.2. Propriétés acido-basiques

Les hétéropolyacides sont des acides de Brønsted. Leur force d'acidité est plus élevée que celle des acides minéraux (HCl, HClO₄, HNO₃...). 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.

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 leur homologue silicate. $PW_{12} > PMo_{12} > SiW_{12} > GeW_{12} = P_2W_{18}$ [11].

I.5. Réactivité catalytique

L'une des applications les plus remarquables des POMs est la catalyse. La présence simultanée des propriétés acide et oxydante les rend actifs aussi bien en catalyse acide qu'en catalyse redox. Les matériaux les plus connus et dont l'application en catalyse est la plus importante sont ceux de Keggin suivis de loin par ceux de Dawson.

Les POMs de type Keggin se sont avérés être actifs dans les réactions suivantes:

- oxydation de l'eau en oxygène moléculaire en utilisant l'énergie solaire [12,13],
- oxydation en phase liquide de l'isobutyraldéhyde en acide isobutyrique en présence de H₂O₂ [14],
- activation des liaisons C-H des hydrocarbures [15],
- réaction des alcools avec la cyclohexènone selon le mécanisme d'addition de Michael [16],
- déshydrogénation oxydante du cyclohexane [17,18],
- oxydation du propane en acroléine [19-21],
- oxydation du propène en acroléine [22-24].

Les POMs de type Dawson ont été testés dans les réactions suivantes:

- synthèse en phase gazeuse de l'ETBE (Ethyl-tert-Butyl Ether) à partir de l'éthanol et de l'isobutène [25],
- hydroxylation du phénol avec du peroxyde d'hydrogène [26],
- synthèse de l'acide diphenolique par une réaction de condensation du phénol avec l'acide lévulinique [27],
- oxydation du cyclohexane en présence de peroxyde d'hydrogène [28],
- oxydation du méthanol [29].

II. Acide Adipique

II.1. Caractéristiques de l'acide adipique

L'acide hexane-1,6-dioïque, $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$, appelé acide adipique (AA), est le composé de base pour la production de fibres et de résines en polyamide, notamment le nylon (6,6-polyamide) [30,31]. AA se présente sous forme de cristaux blancs. Sa structure est monoclinique avec les paramètres suivants: $a=7,3672 \text{ \AA}$, $b=5,1492 \text{ \AA}$, $c=10,0090 \text{ \AA}$ et $\beta = 110,569^\circ$. Le groupe de symétrie spatial est $P2_1/n$ et le mode de réseau correspond à 2 motifs par maille ($Z = 2$). Les molécules de l'acide adipique sont reliées par l'intermédiaire des liaisons hydrogène, formant ainsi de longues chaînes (Fig. I.5) [32]. Son point de fusion est de 152°C .

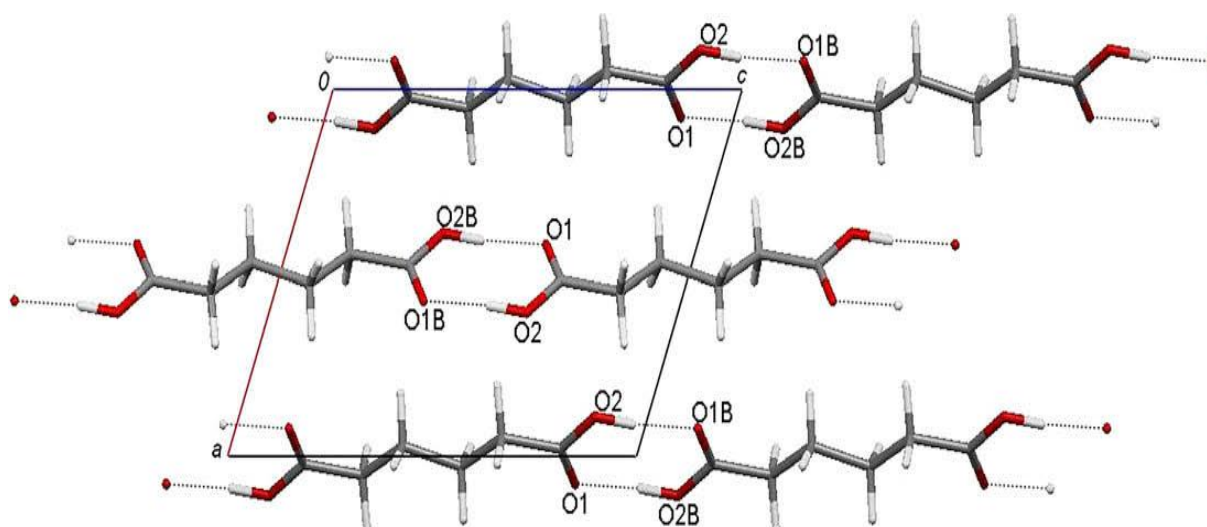


Figure I.5 : Projection du réseau cristallin de l'acide adipique sur le plan (ac) suivant l'axe b

II.2. Production industrielle de l'acide adipique

La production en AA peut atteindre les 3 millions de tonnes par an. Actuellement, la croissance annuelle de la production de l'AA est de l'ordre de 3% [33-36]. Plus que 90% d'AA sont produits au niveau mondial à partir de l'oxydation du cyclohexanol, ou de l'oxydation d'un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone, avec de l'acide nitrique (Fig. I.6).

Le processus industriel est composé de deux étapes; la première correspond soit à:

- l'oxydation du cyclohexane en un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone en utilisant comme oxydant l'oxygène (O_2) de l'air.
- l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol en présence d'hydrogène.
- l'hydratation du cyclohexène en cyclohexanol en présence de molécules d'eau.

Les réactifs, cyclohexane, cyclohexène et phénol peuvent être obtenus à partir de l'hydrogénation ou de l'oxydation du benzène.

Dans la seconde étape du processus, le mélange cyclohexanol – cyclohexanone ou le cyclohexanol est oxydé en acide adipique en présence d'un excès de HNO_3 à 50-60% et d'un catalyseur Cu/V. Le rendement atteint 95% et les sous-produits sont les acides glutarique (AG) et succinique (AS).

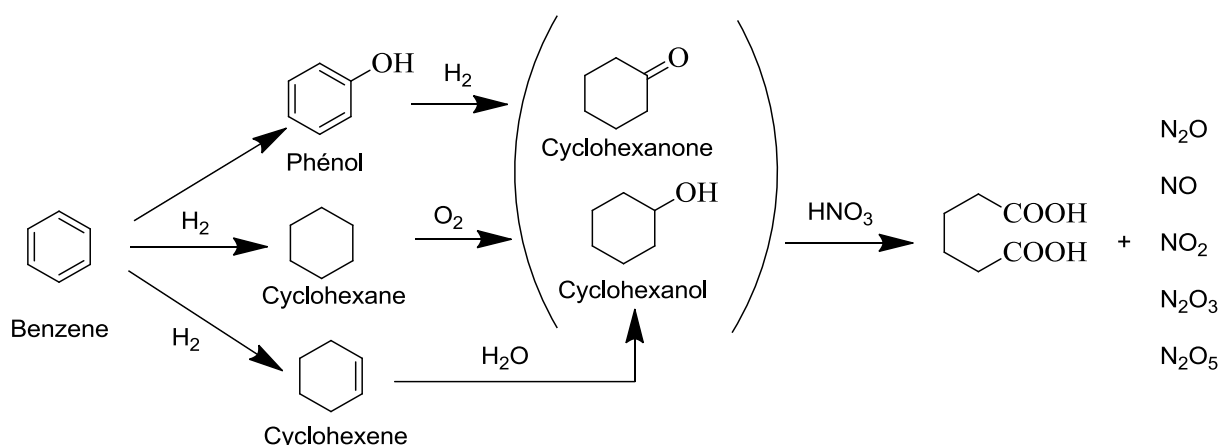


Figure I.6 : Procédés industriels pour l'obtention de l'acide adipique

Ce procédé conduit en plus de la formation d'AA à celles des oxydes d'azote (NO_x : NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_5) en quantités considérables [37,38]. Parmi eux, l'oxyde nitreux, N_2O , est produit avec une proportion équivalente à celle de l'acide adipique (1 mole de N_2O pour 1 mole d'AA), soit un dégagement de gaz de 700 000t/an. Il a été démontré que N_2O

participe à la destruction de la couche d'ozone et à l'effet de serre et son effet potentiel dans le réchauffement de la planète est de 310 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone, CO₂ [39]. Ainsi, la production de l'acide adipique est une source de pollution anthropique causée par N₂O dont sa contribution représente 5-10% de la pollution de l'atmosphère [40].

Cette méthode d'oxydation en deux étapes a été développée durant les années 1940s mais plusieurs améliorations technologiques ont été adoptées en introduisant des catalyseurs pour diminuer la consommation en acide nitrique et en réinjectant dans le milieu réactionnel HNO₂, NO₂ et NO pour régénérer l'acide nitrique.

II.3. Propositions de synthèse de l'acide adipique

Pour contourner ces inconvénients et développer des procédés respectueux de l'environnement pour la fabrication de l'AA, plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature. L'objectif de ces travaux de recherche est de substituer l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif par l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène, oxydant faisant partie du domaine de la "chimie verte".

Fujitani et coll. ont examiné l'oxydation du cyclohexène par H₂O₂ à 61% en présence d'un catalyseur à base de tungstène. Dans ces conditions, le rendement en AA atteint 61% et les sous-produits sont l'acide glutarique (AG) et le cyclohexanediol (Diol) [41].

Oguchi et coll. ont obtenu 62% de rendement en AA et 18% en diol en oxydation du cyclohexène en présence de H₂O₂ à 35% en utilisant le tert-butanol comme solvant et l'acide tungstique comme catalyseur [42].

Sato et coll. ont obtenu 93% de rendement en AA en oxydation du cyclohexène, en absence du solvant organique, en utilisant [CH₃(n-C₈H₁₇)₃N]HSO₄ comme agent de transfert de phase, H₂O₂ à 30% comme oxydant et Na₂WO₄·2H₂O comme catalyseur [43].

Laylin et coll. ont développé une méthode de synthèse de l'AA, basée sur l'oxydation du cyclohexanol en milieu aqueux basique en utilisant une électrode en NiOOH. Un rendement de 47% est obtenu. L'électrosynthèse à deux étapes a été également étudiée avec l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone (75% rendement) dans une première étape et l'oxydation du cyclohexanone en acide adipique (52% rendement) dans une seconde étape. Les acides glutarique et succinique ont été obtenus avec un rendement de ≈ 10% [44].

Kanjina et coll. ont testé 2 séries de phosphotungstates de type Keggin et de formule $[(n-C_4H_9)_4N]_4H[PW_{11}M(H_2O)O_{39}]$ (M : Ni, Co, Mn) et $[(n-C_4H_9)_4N]_{3+x}[PW_{12-x}V_xO_{40}]$ en oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone en présence de peroxyde d'hydrogène. 98% de rendement en cyclohexanone sont obtenus après 5 h de réaction à 90°C avec le catalyseur $[(n-C_4H_9)_4N]_4H[PW_{11}Ni(H_2O)O_{39}]$. Avec la seconde série, il a été constaté que l'activité catalytique décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de vanadium (V) [45].

L'oxydation du cyclohexanol par l'air à 150°C, sous une pression de 5 MPa en présence de platine supporté sur du charbon (Pt/C: 5,4 %) a conduit à 50% de sélectivité en acide adipique avec 100% de conversion [46]. Les principaux sous-produits sont les acides glutarique (AG) et succinique (AS).

Une autre méthode de synthèse de l'AA à partir du caprolactam (CL) et de H₂O₂ (30%) a été rapportée par Druzhinina et coll. La réaction a été réalisée à une température de 90-98°C et un rapport molaire de H₂O₂/CL = 5/1. Les rendements en AA atteignent 93-96%. L'inconvénient de ce processus est l'ajout d'acide sulfurique à la fin de la réaction suivie d'une réaction d'hydrolyse pour récupérer les cristaux de l'AA [47].

Nomiya et coll. [48] ont testé des sels de tétrabutylammonium des hétéropolyacides, H₃PMo₁₂O₄₀ et H₃PW₁₂O₄₀, dans l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone et l'oxydation de cette dernière en acide adipique en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les auteurs ont montré qu'en absence de H₂O₂, le catalyseur réagit d'une façon stœchiométrique et non catalytique et en sa présence d'une façon catalytique. Dans ce procédé, le cyclohexanol et la cyclohexanone ont été oxydés par le POM et l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'hétéropolyanion, qui passe ainsi du bleu (phase réduite) au jaune (phase oxydée).

Le tableau I.1 présente quelques exemples de méthodes de synthèse de l'acide adipique (AA) à partir du cyclohexanol (Ol) et/ou de la cyclohexanone (One) en utilisant l'air comme agent oxydant et des catalyseurs solides. Dans ces procédés, l'influence de la nature du solvant (eau, acide acétique, acide trifluoroacétique, acétonitrile et méthanol) sur le rendement en AA a été examinée. Des conversions élevées ont été obtenues (97-100%) avec des sélectivités en AA variant entre 21 et 94%.

Tableau I.1: Méthodes de synthèse de l'acide adipique

Catalyseur	Réactif	Solvant, T (°C)	Conv.	Sel. AA %	Réf.
Pt/Charbon	Ol	H ₂ O, 150°C	100	5	[49]
Pt/Charbon/monolith	One	H ₂ O, 140°C	100	21	[50]
Mn(OAc) ₂ /Co(OAc) ₂	Ol/One	CH ₃ COOH, 70°C	100	77	[51]
Mn(OAc) ₂	One	CH ₃ COOH/CF ₃ COOH, 65°C	99,8	75	[52]
Mn(NO ₃) ₂ /Co(NO ₃) ₂	One	CH ₃ COOH + HNO ₃ , 40°C	97,5	93,4	[53]
H ₇ PMo ₈ V ₄ O ₄₀	One	CH ₃ COOH/H ₂ O, 70°C	99	51	[54]
H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	One	CH ₃ CN/CH ₃ OH, 60°C	98	55	[55]
Co/Mn Cluster	One	CH ₃ COOH/ H ₂ O, 100°C	97,6	86,6	[56]

Références bibliographiques :

- 1- C. L. Hill, Chem. Rev., (1998), 98(1), 1.
- 2- T. Okuhara, M. Misono, Adv. Catal., (1996), 41, 113.
- 3- N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev., (1998), 98, 199.
- 4- M. Misono, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. IIC: Chim. Chem., (2000), 3, 471–475.
- 5- R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier ; Inorg. Chem., (1977), 16, 2916.
- 6- B. Dawson, Acta. Crystallogr., (1953), 6, 113.
- 7- H. D'Amour, Acta. Crystallogr. (1976), sect.B, 32, 7729.
- 8- E. Cadot, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé, Inorg. Chem., (1996), 35, 282.
- 9- Y. Xu, H. G. Zhu, H. Cai, X. Z. You, Chem. Commun., (1999), (9), 787.
- 10- M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin. (1983).
- 11- T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Adv. Catal. Rel. Subj., (1996), 49, 113.
- 12- A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, Journal of American Chemical Society, (2008), 130:5006.
- 13- Y. V. Geletii, C. Besson, Y. Hou, Q. S. Yin, D. G. Musaev, D. Quinero, R. Cao, K. I. Hardcastle, A. Proust, P. Kogerler, C. L. Hill, Journal of American Chemical Society, (2009), 131:17360.
- 14- Ji Hu, Robert C. Burns Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 184 (2002) 451–464.
- 15- O. Benlounes, S. Cheknoun, S. Mansouri, C. Rabia, S. Hocine. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, (2011), 42, 132–137.
- 16- T. Kengaku, Y. Matsumoto, K. Na, M. Misono, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (1998), 134, 237–242.
- 17- S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, React. Kinect. Catal. Lett., (2003), 79(2), 357–364.
- 18- S. Hocine, C. Rabia, M. Fournier, M. M. Bettahar, C. R. Chimie, (2007), 10, 637–643.
- 19- T. Mazari, C. Marchal-Roch, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia , J. Nat. Gas Chem., (2009), 18, 319–324.
- 20- L. Dermeche, S. Hocine, M. M. Bettahar, C. Rabia, , Can. J. Chem. Eng., (2009), 87.

- 21- T. Mazari, C. Roch .Marchal, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Nat. Gaz Chem.*, (2010), 19, 54–60.
- 22- S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, *Stud. Surf. Scie. Catal.*, (2010), 175, 665–669.
- 23- S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, K. Bachari, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, *Micro. Meso. Mat.*, (2010), 130, 103–114.
- 24- S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, *Stud. Surf. Scie. Catal.*, (2010), 175, 665–669.
- 25- J. Pozniczek, A. Lubanska, A. Micek-Ilnicka, D. Mucha, E. Lalik, A. Bielanski *Applied Catalysis A: General*, (2006), 298, 217–224.
- 26- J. Yu, P. Yang, Y. Yang, T. Wu, J. R. Parquette, *Catalysis Communications*, (2006), 7, 153–156.
- 27- X. Yu, Y. Guo, K. Li, X. Yang, L. Xu, Y. Guo, J. Hu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2008), 290, 44–53.
- 28- S. Jing, Z. Wang, W. Zhu, J. Guan, G. Wang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, (2006), 89(1), 55–61.
- 29- L. Dermeche, N. Salhi, S. Hocine, R. Thouvenot, C. Rabia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2012), 356, 29– 35.
- 30- V. A. Stolyarova, Yu. V. Pokonova, *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa*, (2005), 2, 1142.
- 31- A. Castellan, J. C. J. Bart, S. Cavallaro, *Catalysis Today*, (1991), 9, 237.
- 32- H. T. Flakus, A. Tyl, M. Jablonska, *Chemical Physics*, (2009), 364, 76–89.
- 33- U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires, *Appl. Catal.*, (2001), A 211, 1–17.
- 34- F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem.*, (2009), 2, 508–534.
- 35- F. Cavani, S. Alini, in: F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, *Sustainable Industrial Chemistry*, (2009), 367–425.
- 36- F. Cavani, *J Chem Technol Biotechnol*, (2010), 85, 1175–1183.
- 37- M. H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science*, (1991), 251, 932.
- 38- G. Bellusi, C. Perego, *Kluwer Academic*, (2000), 4, 4.
- 39- The Kyoto Protocol, United Nations Framework Convention on Climate Change, COP 3 Kyoto, Japan, December 11, (1997).

- 40- F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental*, (1996), 9, 25.
- 41- T. Fujitani, M. Nakazawa, Japanese Patent 63– 093746 (1988).
- 42- T. Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa, *Chem. Lett.*, (1989), 18, 857.
- 43- K. Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, *Science*, (1998), 281, 1646.
- 44- B. V. Lyalin, V. A. Petrosyan, *Russian Chemical Bulletin “International Edition”*, (2004), 53(3), 688–692.
- 45- W. Kanjina, W. Trakarnpruk, *Silpakorn University Science & Technology Journal*, (2009), 3(1), 7–12.
- 46- J.C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis A: General*, (1996), 135, L7–L11.
- 47- Yu. A. Druzhinina, I. L. Glazko, S.V. Levanova, *Neftekhimiya*, (2009), 49(5), 436–440.
- 48- K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, *Polyhedron*, (1984), 3(5), 607–610.
- 49- M. Besson, F. Gauthard, B. Horvath, P. Gallezot, *Journal of Physical Chemistry B*, (2005), 109, 2461–2467.
- 50- E. Crezee, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today*, (2001), 69, 283–290.
- 51- Besson, A. Shimizu, K. Tanaka, H. Ogawa, Y. Matsuoka, M. Fujimori, Y. Nagamori, H. Hamachi, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (2003), 76, 1993–2001.
- 52- M. Constantini, L., Krumenacker, FR Patent 2, (1983), 541, 993.
- 53- C. Fumagalli, F. Minisci, R. Pirola, WO Patent, (2001), 01/87, 815.
- 54- A. Atlamsani, J.M. Brégeault, M. Ziyad, *Journal of Organic Chemistry*, (1993), 58, 563–5665.
- 55- J. M. Brégeault, E. A. Bassam, J. Martin, US Patent (1991), 4, 983, 767.
- 56- S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis*, (2002), 212, 39–45.

CHAPITRE II

PREPARATION
ET
CARACTERISATION

Les polyoxométallates de type Dawson de formule α , β - $K_6P_2W_{18}O_{62}$, α - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$, et α_1 - $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ notés α, β - P_2W_{18} , $P_2Mo_6W_{12}$ et $P_2Mo_5VW_{12}$ respectivement ont été préparés selon les méthodes citées dans la littérature [1,2].

Les POMs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse qui permettent de vérifier :

- par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF), la structure de Dawson, correspondant à l'anion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$,
- par RMN du ^{31}P , la pureté des POMs,
- par spectroscopie UV-Visible, les différents transferts de charge ligand-métal,
- par ATG et ATD, la stabilité thermique.

La surface spécifique des POMs a été déterminée par la méthode BET.

I. Préparation

I.1. Synthèse de α , β - $[K_6P_2W_{18}O_{62}]$

250g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ dissous dans 500ml d'eau et 210ml de H_3PO_4 (85%) sont mis à ébullition à reflux pendant 4 h. La solution initialement incolore, vire de plus en plus au jaune. Après ajout de 100g de NH_4Cl à la solution refroidie à température ambiante, un précipité se forme. Il est récupéré par filtration sous vide et ensuite dissout dans 600ml d'eau. Le sel précipite une seconde fois par ajout de 100g de NH_4Cl . Le précipité est récupéré par filtration sous vide et ensuite dissout dans 250ml d'eau à une température de 45°C. La solution est mise dans un cristalliseur à l'air libre. Après 5 jours, des cristaux verts de l'isomère β - P_2W_{18} apparaissent. Après récupération de ces cristaux, on ajoute 40g de KCl au filtrat. Un précipité vert pâle se dépose. Il est dissout dans 250ml d'eau chaude (80°C). Après 4-5h, un sel blanc sous forme d'aiguilles et de formule α - $K_4P_5W_{30}O_{110}$, se dépose. Après élimination de ce sel par filtration, le filtrat est mis à ébullition pendant 10min, 25g de KCl sont ensuite ajoutés, le chauffage à ébullition sert à convertir le reste de l'isomère β en α .

L'isomère $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ se dépose sous forme de précipité de couleur vert pâle. Il est récupéré après 2 jours de séchage à température ambiante.

I.2. Synthèse de $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$

La synthèse de $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$ nécessite 2 étapes:

- première étape: synthèse de $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]$, 24 H_2O

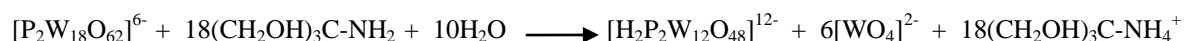
Les solutions suivantes sont préparées comme suit :

- solution (A): 83 g ($1,7 \cdot 10^{-2}$ mol) de $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ sont dissous dans 300ml d'eau distillée (utiliser un bécher de 1 litre),

- solution (B): 48,4g (0,4mol) de tris (hydroxyméthyl) amino méthane sont dissous dans 200ml d'eau,

- solution (C): 55,3g (0,4mol) de K_2CO_3 sont dissous dans 200ml d'eau.

Le mélange constitué de la solution (B) et de la solution (A) est mis sous agitation pendant 30min, 80g de KCl sont ensuite ajoutés, suivis de la solution (C). Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à apparition d'un précipité blanc. Après filtration et séchage sous vide, le précipité est lavé deux fois avec 50 ml d'éthanol, sous vide. Le sel 12-tungsto-2-phosphate de potassium de formule $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]$ est récupéré et séché pendant 3 jours à température ambiante. L'équation mise en jeu est la suivante:



- seconde étape: synthèse de $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$

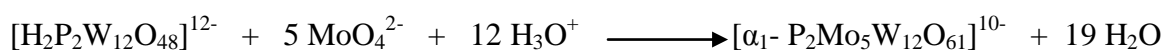
20g de $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]$ sont ajoutés à un mélange composé de 250ml de chlorure de lithium saturé, 5ml d'acide chlorhydrique 1M et 30ml d'une solution molaire de molybdate de lithium. Le mélange est mis sous agitation pendant 30min; ensuite 60ml d'acide chlorhydrique 1M sont ajoutés. Le pH doit être compris entre 4 et 5. 50ml de HCl 1M sont à nouveau ajoutés suivis de 50g de chlorure de potassium. Un précipité jaune orangé se forme. Après filtration, le précipité est dissout dans 50ml de HCl 10^{-2} M. Le sel $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$ cristallise à froid après plusieurs jours.

I.3. Synthèse de α_1 - $\text{K}_7\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$

La synthèse de α_1 - $\text{K}_7\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$ nécessite 2 étapes:

- première étape: synthèse de α - $\text{K}_9\text{LiP}_2\text{Mo}_5\text{W}_{12}\text{O}_{61}$

40g de $\text{K}_{12}\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}$ sont ajoutés à un mélange constitué de 500ml de chlorure de lithium 1M, 10ml d'acétate de lithium 4M et 10ml d'acide acétique 4M. Le mélange est mis sous agitation jusqu'à dissolution de $\text{K}_{12}\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}$. Ensuite, 50ml de molybdate de lithium 1M et 100ml de HCl 1M sont ajoutés à la solution précédente sous agitation. Après obtention d'une solution (mélange homogène), 220ml de KCl saturé sont ajoutés pour précipiter le sel α - $\text{K}_9\text{LiP}_2\text{Mo}_5\text{W}_{12}\text{O}_{61}$. Le précipité blanc filtré puis lavé avec du KCl 1M et du méthanol est séché à la température ambiante. L'équation mise en jeu est la suivante:



- seconde étape: synthèse de α_1 - $\text{K}_7\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$

33g (7,5mol) de α_1 - $\text{K}_9\text{Li}[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{W}_{12}\text{O}_{61}]$ sont ajoutés à un mélange constitué de 150ml de LiCl 1M, 15ml de NaVO_3 0,5M et 20 ml de HCl concentré (d=1,19). Après agitation, 30g de KCl sont ajoutés. Le sel α_1 - $\text{K}_7\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$ rougeâtre, précipite. Il est récupéré après filtration et séchage.

La figure II.I montre les différentes étapes de synthèse des POMs α - $\text{K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$ et α_1 - $\text{K}_7\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$.

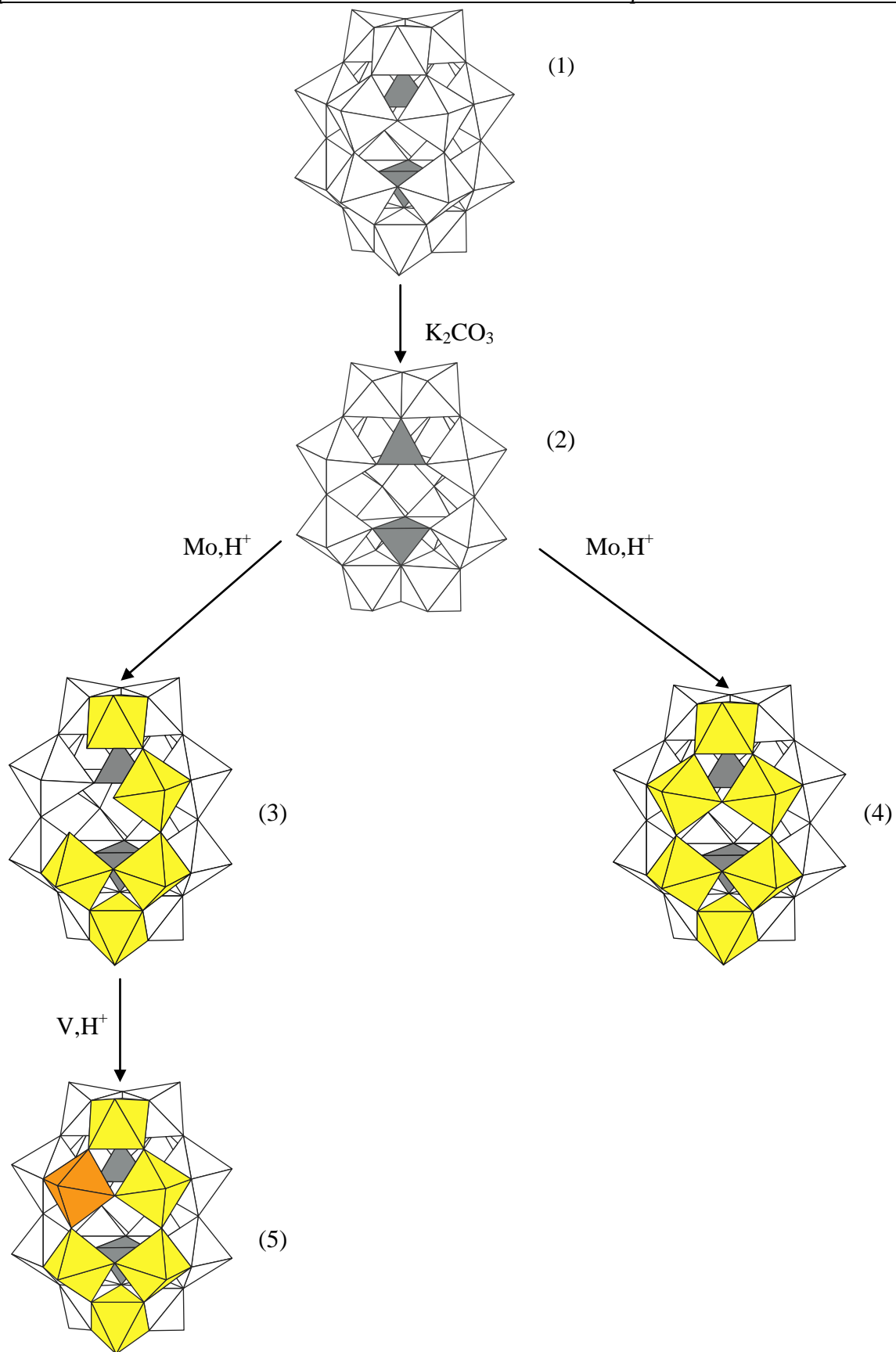


Figure II.1 : Schéma de synthèse des différents POMs à partir de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ (1) : $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$ (2), $\alpha 1\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{W}_{12}$ (3), $\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}$ (4) et $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}$ (5)

II. Techniques de caractérisation

Les POMs ont été caractérisés par BET, spectroscopies IR, RMN du phosphore et UV-Visible et ATG et ATD.

II.1. Surface spécifique

La mesure des surfaces spécifiques a été faite par la méthode B.E.T à la température de l'azote liquide en utilisant un appareil Micrometrics ASAP 2020 V1.05 G. Avant chaque mesure d'adsorption et de désorption, les échantillons ont été dégazés à $T=150^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures. Les surfaces spécifiques ont été déterminées en exploitant la partie linéaire de l'équation BET.

II.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R)

Les spectres ont été enregistrés sur deux spectrophotomètres IR à transformée de Fourier, FTIR-8400-shimadzu et Bruker Vector 22 FT-IR. Le domaine de balayage s'étale de 4000 à 400 cm^{-1} . Les échantillons ont été broyés dans du KBr à raison de 1mg de sel pour 200mg de KBr.

II.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'analyse par RMN du phosphore (^{31}P NMR) des hétéropolysels permet de vérifier leur pureté. L'analyse des échantillons en phase solide a été réalisée sur un spectromètre Avance DSX 400, Bruker, en utilisant un porte échantillon (rotor) de 4mm de diamètre et une vitesse de 6000tours/sec . H_3PO_4 est pris comme référence. La RMN du phosphore en solution a été effectuée sur un spectromètre Avance 400, Bruker, calibré avec une solution H_3PO_4 85%.

II.4. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres ont été enregistrés entre $180\text{-}900\text{nm}$, sur un spectromètre UV-Vis-proche IR, modèle Varian Cary 5E, Software. Les échantillons ont été analysés à l'état solide sur un porte échantillon en teflon (PTFE) de $1,5\text{cm}$ de diamètre.

II.5. Analyse thermique (ATG - ATD)

Les analyses thermiques gravimétrique et différentielle ont été effectuées simultanément sur une thermo balance 2960 SDT. Le chauffage de l'échantillon est réalisé jusqu'à 700°C, sous un flux d'air, avec un débit de 100ml/min et une montée en température de 5°C/min. La masse de l'échantillon, placé dans un creuset en platine, est de 25-70mg.

III. Caractérisation des POMs

III.1. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des POMs de type Dawson sont très faibles (1-2m²/g). Elles sont similaires à celles des hétéropolyacides de type Dawson, H₆P₂W₁₈O₆₂ [3].

III.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (F.T.I.R)

La figure II.2 montre les spectres IR de α -P₂W₁₈, P₂Mo₆W₁₂ et α 1-P₂Mo₅VW₁₂.

En spectroscopie IR, l'hétéropolyanion de type Dawson [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, constitué de deux unités [PW₉O₃₁]³⁻ correspondant à l'anion lacunaire de Keggin, a été identifié par quatre bandes de vibration caractéristiques dans le domaine de 770-1100 cm⁻¹ [22]. En plus de ces bandes de vibration, plusieurs épaulements ou petites bandes ont été observés pour les hétéropolyanions substitués, P₂Mo₆W₁₂ et α 1-P₂Mo₅VW₁₂. Les bandes de vibration P-O_a et M=O_d (M : W, Mo ou V) apparaissent dans les domaines 1084-1100 cm⁻¹ et 945-970 cm⁻¹ respectivement. Les bandes des groupements inter M-O_b-M et des groupements intra M-O_c-M apparaissent vers 908-910 cm⁻¹ et 779-782 cm⁻¹ respectivement. En plus de ces quatre bandes IR, une autre bande est observée aux alentours de 530 cm⁻¹ correspondant à la vibration δ (P-O_a). La substitution des atomes de W par ceux de Mo n'entraîne aucun effet sur les bandes de vibration IR du polyanion de Dawson, alors qu'une perturbation importante est observée quand le vanadium est introduit dans l'unité de Dawson. Comme le montre le spectre IR de α 1-P₂Mo₅VW₁₂ (Fig. II.2c), deux épaulements apparaissent à 1140 et 1100 cm⁻¹ sur la bande de vibration P-O_a et une autre à 1012 cm⁻¹ sur la bande de vibration M=O_d.

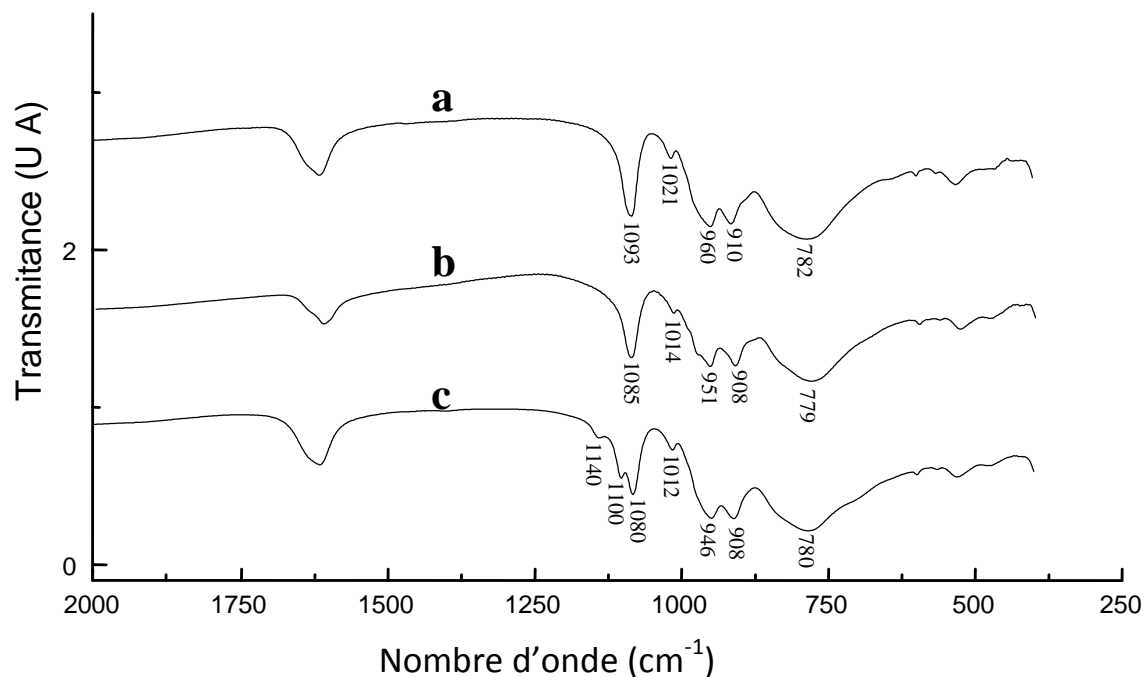


Figure II.2: Spectres IR de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ (a), $\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}$ (b) et $\alpha 1\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}$ (c)

Le tableau II.1 présente les fréquences des bandes de vibration des isomères α et $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$. La différence entre les deux isomères réside dans les valeurs des fréquences des bandes de vibration phosphore-oxygène et des bandes des groupements inter $\text{M-O}_b\text{-M}$ et intra $\text{M-O}_c\text{-M}$. Ainsi, $\nu_s(\text{P-O}_a)$ apparaît à 1093 et 1087 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{M-O}_b\text{-M})$ à 910 et 923 cm^{-1} et $\nu_s(\text{M-O}_c\text{-M})$ à 782 et 791 cm^{-1} pour $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$ respectivement.

Tableau II.1 : Fréquences des bandes de vibration (cm^{-1}) des isomères α et $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$.

POMs	$\nu_s(\text{P-O}_a)$	$\nu_{as}(\text{P-O}_a)$	$\nu_{as}(\text{M=O}_d)$	$\nu_{as}(\text{M-O}_b\text{-M})$	$\nu_s(\text{M-O}_c\text{-M})$
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$	1093	1021(épaulement)	960	910	782
$\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$	1087	1021(épaulement)	960	923	791

III.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

En spectroscopie RMN du P^{31} , les valeurs des déplacements chimiques dépendent de la composition et des positions relatives des atomes de W, Mo et V dans la structure du polyanion (Tableau II.2, Figures II.3, II.4, II.5 et II.6). Comme déjà signalés par Contant et coll. [5], quand les deux demi-anions $[PW_9O_{31}]^{3-}$ sont identiques, les espèces symétriques montrent un seul signal, et quand elles ne le sont pas, deux signaux sont observés.

Pour α - P_2W_{18} et α - $P_2Mo_6W_{12}$, seul un pic est observé à -12,51 et -9,51 ppm respectivement en accord avec l'équivalence des deux demi-anions, $[PW_9O_{31}]^{3-}$ et $[PW_6Mo_3O_{31}]^{3-}$ respectivement. L'isomère β - P_2W_{18} , contrairement à l'isomère α - P_2W_{18} , présente 2 signaux à -11,02 et -11,79 ppm indiquant la non symétrie des deux demi-anions $[PW_9O_{31}]^{3-}$. Il en est de même pour α - $P_2Mo_5VW_{12}$, où deux déplacements chimiques à -9,73 et -10,01 ppm sont observés.

Le tableau II.3 présente les valeurs des déplacements chimiques du P^{31} et les pourcentages des isomères α et β - P_2W_{18} . L'intégration des pics montre que dans l'isomère α - P_2W_{18} , il y a 10,15% de β - P_2W_{18} , et dans l'isomère β - P_2W_{18} , 3,00% de α - P_2W_{18} . Il est à noter que dans l'isomère β - P_2W_{18} , l'intégration des 2 signaux de P^{31} est équivalente avec 47,48% pour celui situé à -11,02ppm et 49,52% pour celui situé à -11,79ppm.

Tableau II.2 : Valeurs des déplacements chimiques des POMs.

POM	δ (ppm)	
	P1	P2
α - P_2W_{18}	-12,51	-12,51
β - P_2W_{18}	-11	-11,8
$P_2W_{12}Mo_6$	-9,51	-9,51
$P_2W_{12}Mo_5V$	-9,73	-10,01

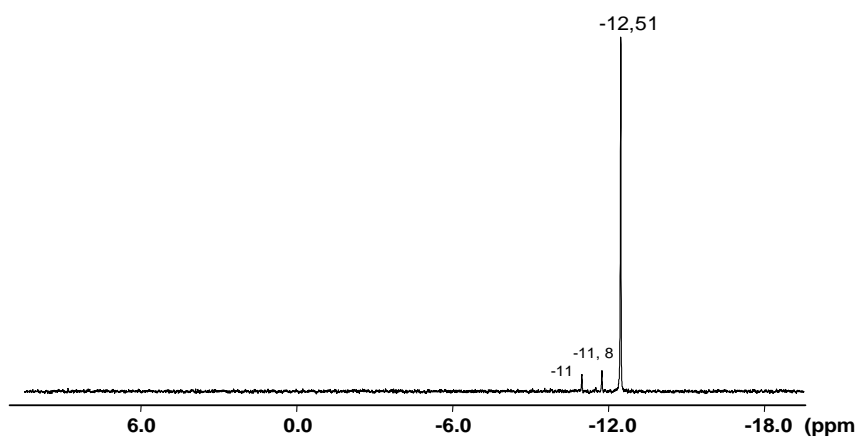


Figure II.3: Spectre RMN ^{31}P de $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

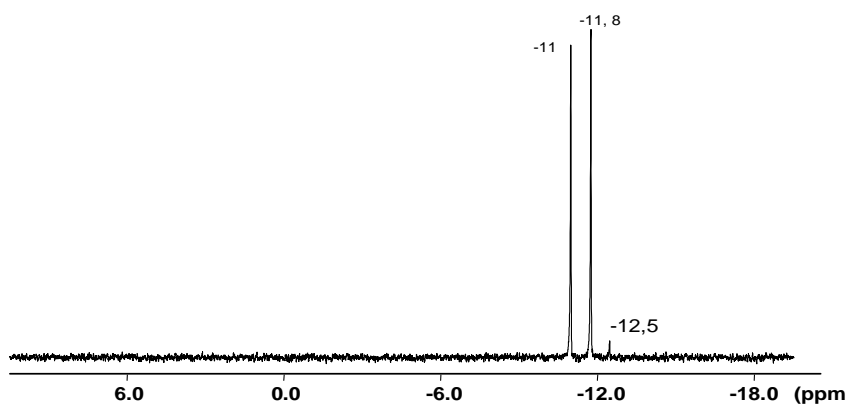


Figure II.4: Spectre RMN ^{31}P de $\beta\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

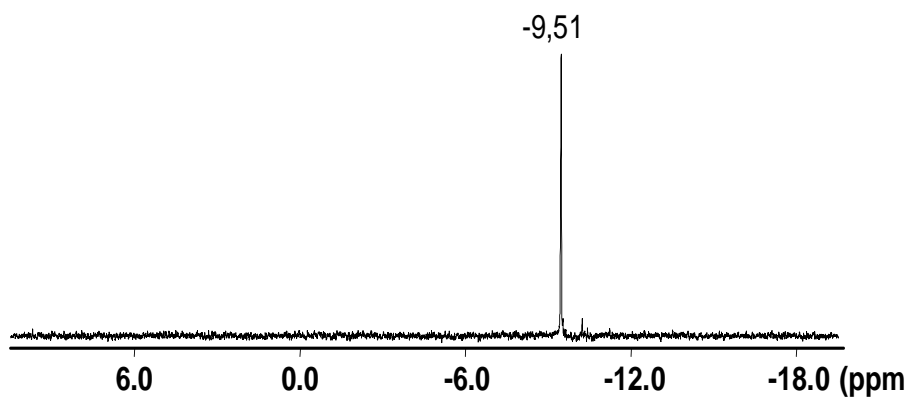


Figure II.5: Spectre RMN ^{31}P de $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$

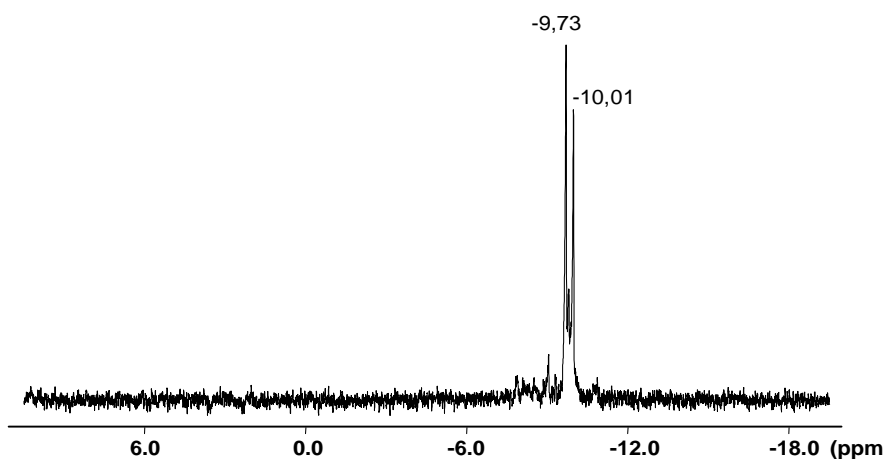


Figure II.6: Spectre RMN ^{31}P de $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$

Tableau II.3: Valeurs des déplacements chimiques du P^{31} et pourcentages des isomères α et $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$.

POMs	$\delta(\text{ppm})$	Pourcentage (%)
$\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$	-12,51	89,85
	-11,79 et -11,02	10,15
$\beta\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$	-11,02	47,48
	-11,79	49,52
	-12,51	3

La Figure II.7 montre la représentation polyédrique de la structure Dawson du polyanion, $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et la numérotation des atomes métalliques selon les recommandations de l'IUPAC. L'hétéropolyanion de Dawson est constitué de 2 groupements trimétalliques terminaux M_3O_{13} numérotés de 1 à 3 et de 16 à 18 et de groupements dimétalliques M_2O_{10} arrangés dans une double couronne numérotés de 4 à 15. La structure globale de symétrie D_{3h} correspond à l'isomère α . Les groupements M_3O_{13} et M_2O_{10} se connectent par l'intermédiaire des ponts $\mu\text{-oxo}$. La symétrie locale de tous les ions $\text{W}(\text{VI})$, $\text{Mo}(\text{VI})$ et $\text{V}(\text{V})$ est octaédrique.

En se basant sur les résultats de la spectroscopie RMN du tungstène, vanadium et phosphore, Contant et coll. [5] ont numéroté les positions des atomes de molybdène et vanadium dans l'hétéropolyanion mixte $P_2Mo_6W_{12}$ et $\alpha 1-P_2Mo_5VW_{12}$ de Dawson comme suit:

1,4,9,10,15,16- $P_2Mo_6W_{12}$ et 1,9,10,15,16-4- $P_2Mo_5VW_{12}$ respectivement.

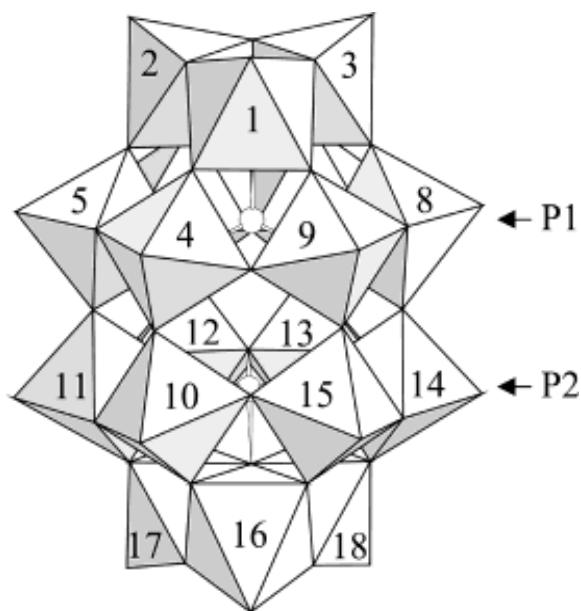


Figure II.7: Représentation polyédrique de la structure Dawson du polyanion, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et numérotation des atomes métalliques selon les recommandations de l'IUPAC

III.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis (Figures II.8, II.9) montre que les hétéropolyanions de Dawson présentent une forte bande d'absorption constituée de plusieurs petites bandes dans le domaine des longueurs d'onde 200-650 nm associée au transfert de charge ligand-métal (TCLM), oxygène-M (M : W(VI), Mo(VI) et V(V)). Les bandes situées dans le domaine 255 - 275 nm sont attribuées aux liaisons M-O-M (M : W, Mo et V). L'élargissement de la bande et son déplacement vers les hautes longueurs d'onde de 350 à 420 nm sont liés au volume du contre-ion. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [6-9] qui suggèrent que la présence de plusieurs bandes dans les spectres UV-Vis d'un composé de type Keggin ou de type Dawson résulte de l'effet de plusieurs paramètres tels que la présence de différents atomes d'oxygène (O_a , O_b , O_c et O_d), la symétrie locale, la symétrie globale, la polarisabilité et le volume du contre-ion. Une augmentation du volume du polyanion ou une augmentation

de l'effet polarisant et/ou la diminution de volume du contre-ion conduisent à l'élargissement et au décalage de la bande d'absorption vers le domaine Infra-rouge. Il a été aussi rapporté que l'élargissement de la bande peut être attribué à l'existence des interactions entre les polyanions. La largeur de la bande d'absorption varie comme suit : $\alpha 1\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12} > \text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12} > \alpha\text{-P}_2\text{W}_{18} \sim \beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$. L'introduction de vanadium dans la structure du polyanion augmente sa charge négative, par conséquent le volume du contre-ion augmente avec le nombre d'atomes de potassium, ce résultat est en accord avec les données de la littérature [9].

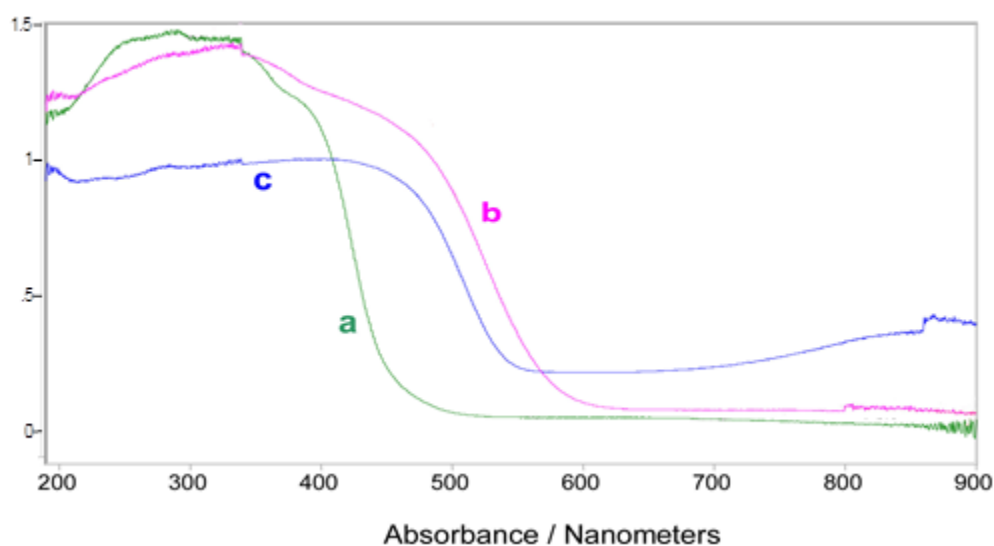


Figure II.8: Spectres UV-Vis de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ (a), $\alpha 1\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}$ (b) et $\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}$ (c)

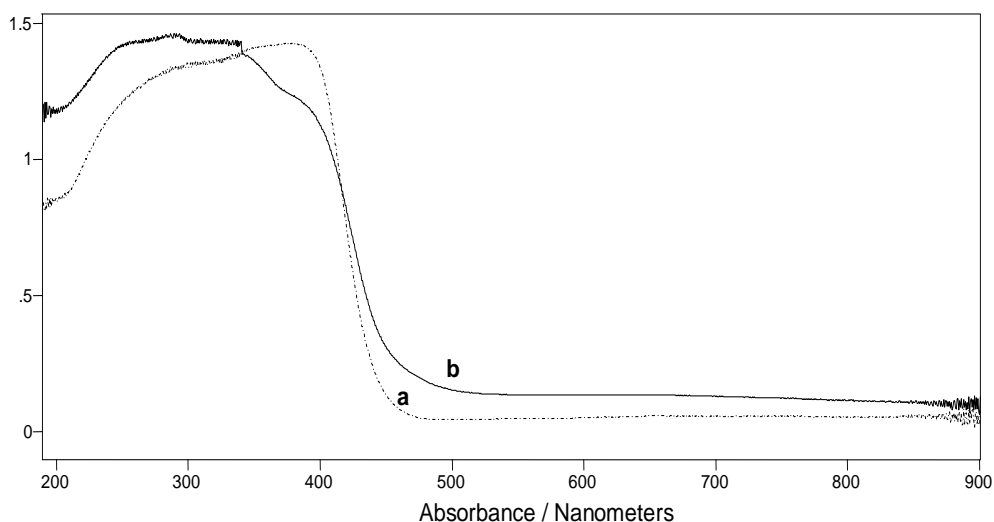


Figure II.9: Spectres UV de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ (a) et de $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$ (b)

III.5. Analyse thermique (ATG - ATD)

La stabilité thermique des POMs a été examinée par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD).

La courbe de TG de α -P₂W₁₈ (Figure II.10) montre une très faible perte de masse (~ 1%) en dessous de 200°C, attribuée au départ de l'eau physisorbée et entre 200-500°C, aucune autre perte de masse n'a été observée. La courbe de TG de β -P₂W₁₈ (Figure II.11) montre une très faible perte de masse continue jusqu'à 500°C (~ 2%) attribuée également au départ de l'eau physisorbée. Sur le diagramme ATD, deux pics endothermiques sont observés avec des maximums à 61 et 105°C, associés à la perte de masse observée en TG pour le sel α -P₂W₁₈ et à 110°C pour l'isomère β . Aucun signal exothermique qui pourrait refléter la décomposition des 2 POMs en oxydes n'est observé avant 500°C. Ce résultat montre que les 2 sels α et β -P₂W₁₈ sont stables au moins jusqu'à 500°C.

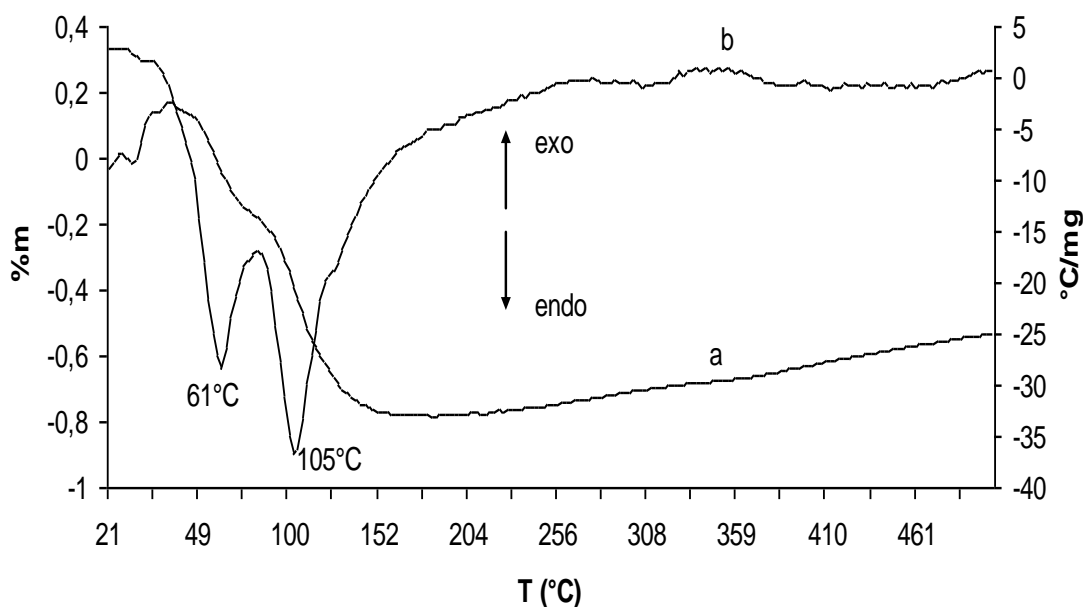


Figure II. 10: Diagrammes ATG (a) et ATD (b) de α -P₂W₁₈

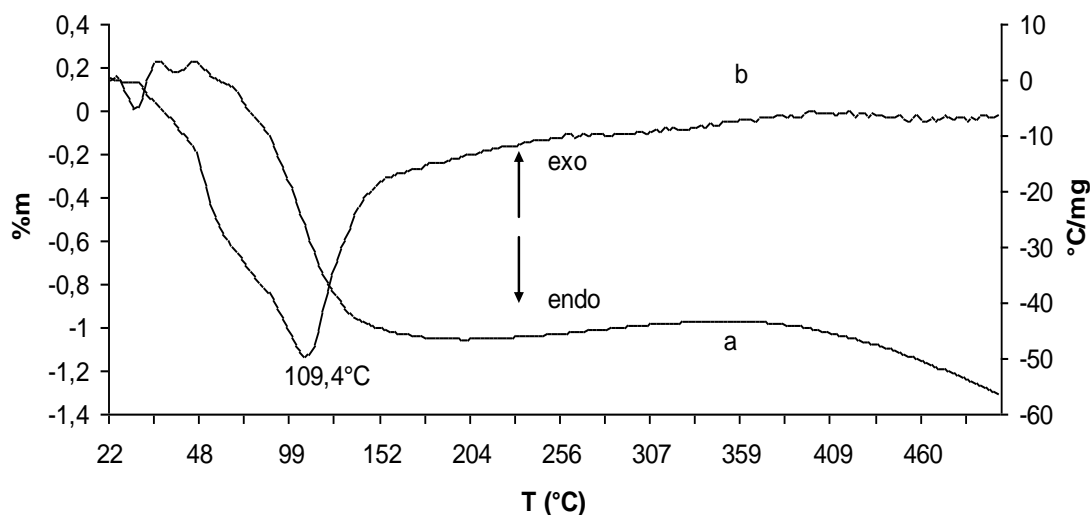


Figure II.11: Diagrammes ATD-ATG de β - P_2W_{18}

La courbe TG de $P_2Mo_6W_{12}$ (Figure II.12(1)) est similaire à celle de α - P_2W_{18} avec aussi une faible perte en masse ($\sim 1\%$) en dessous de 200°C . Sur la courbe ATD, les deux pics endothermiques observés aux environs de 110 et 140°C sont associés à la perte des molécules d'eau. Le pic exothermique de faible intensité observé vers 240°C pourrait être attribué à un changement isomérique. La décomposition du sel, $P_2Mo_6W_{12}$ a lieu vers 490°C indiquant que la substitution des atomes de W de l'unité P_2W_{18} de Dawson par des atomes de Mo réduit la stabilité thermique du solide.

Le diagramme ATD de $P_2Mo_5VW_{12}$ (Figure II.12(2)) montre un large pic endothermique avec un maximum à 86°C , associé au départ de l'eau physisorbée et un large signal exothermique attribué à la décomposition de $P_2Mo_5VW_{12}$ avec un maximum à 430°C . Un autre petit pic exothermique résultant probablement de la cristallisation exothermique des oxydes de P_2O_5 , WO_3 , MoO_3 et V_2O_5 est observé vers 460°C . Dans le diagramme TG de ce sel, seulement une perte en masse continue ($\sim 2\%$), a eu lieu principalement en dessous de 200°C .

L'analyse ATD montre que la stabilité thermique des POMs de Dawson diminue comme suit: α - $P_2W_{18} = \beta$ - $P_2W_{18} \gg P_2Mo_6W_{12} > P_2Mo_5VW_{12}$. Ces résultats suggèrent que le changement de symétrie du polyanion montré par RMN du P^{31} , liée à la substitution des

atomes de W par ceux du molybdène et/ou du vanadium conduit à une réduction de la stabilité thermique des POMs.

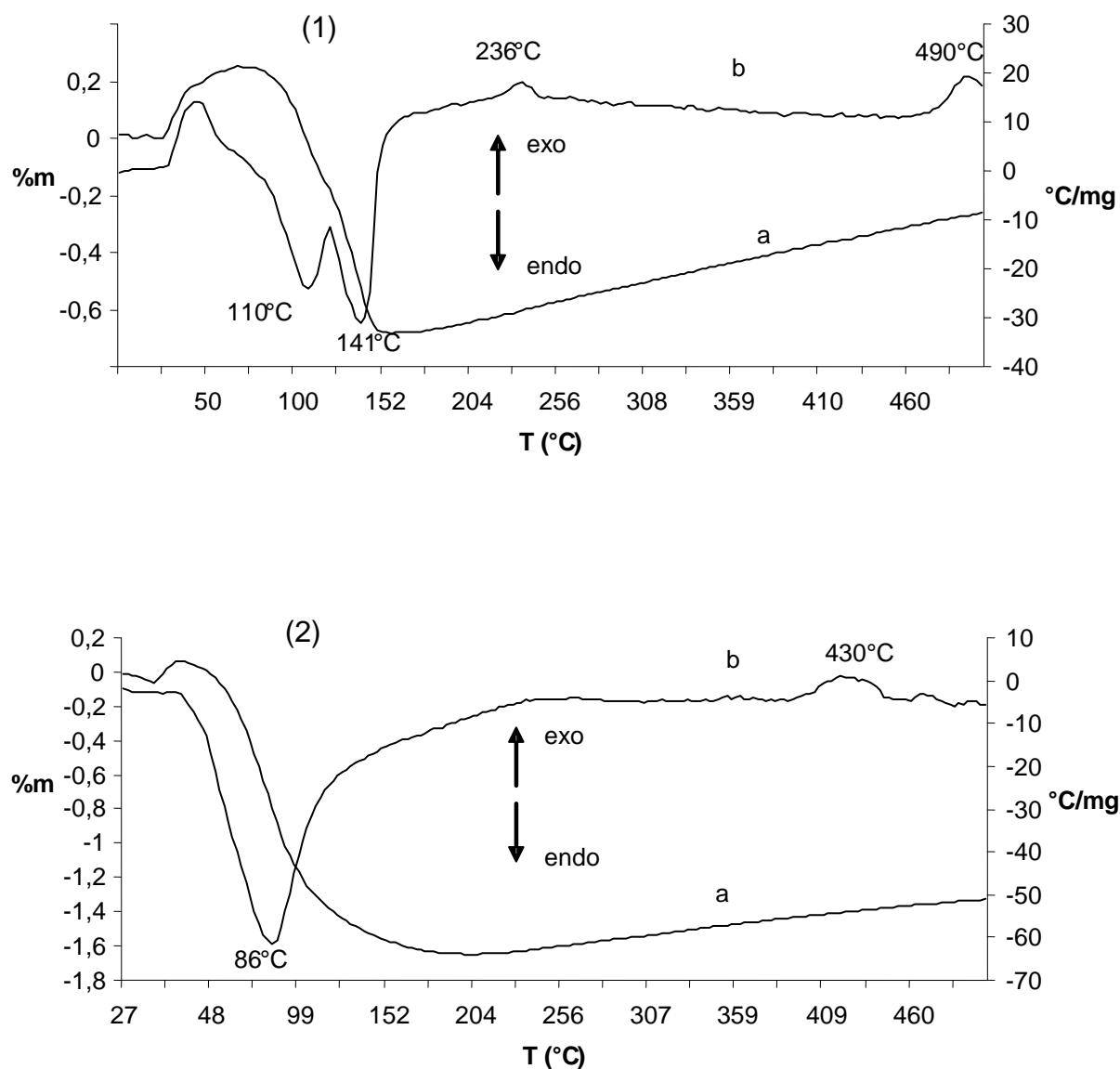


Figure II. 12: Diagrammes ATG (a) et ATD (b) de $P_2Mo_6W_{12}$ (1) et $P_2Mo_5VW_{12}$ (2)

IV. Conclusion

Les caractérisations physico-chimiques des POMs, $\alpha,\beta\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$ et $\alpha\text{1.K}_7\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$ ont conduit aux résultats suivants:

- l'analyse BET a montré que les surfaces spécifiques des POMs de Dawson sont très faibles.
- l'Infra-Rouge a montré que les POMs présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson.
- la RMN du P^{31} a montré que les valeurs des déplacements chimiques dépendent de la composition et des positions relatives des atomes de W, Mo et V dans le polyanion de Dawson.
- la spectroscopie UV-Vis a montré que les hétéropolyanions de Dawson présentent une forte bande d'absorption associée au transfert de charge oxygène-M (M : W(VI), Mo(VI) et V(V)).
- l'analyse thermique a montré que la substitution des atomes de W par ceux du molybdène et/ou du vanadium conduit à une réduction de la stabilité thermique des POMs ($\text{P}_2\text{W}_{18} \gg \text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12} > \text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}$).

Références bibliographiques

- 1- R. Contant, J. P. Ciabrini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1981), 43, 1525.
- 2- A. P. Ginsberg, *Inorganic syntheses*, (1990), 27, 105–107.
- 3- S. Shikata, T. Okuhara, M. Misono, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1996), 100, 49–59.
- 4- C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *Spectrosc. Lett.*, (1979), 12(2), 127–138.
- 5- R. Contant, M. Abbessi, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, (2004), 43, 3597–3604.
- 6- F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, *Chem. Eng. J.*, (2001), 82, 33–42.
- 7- T. Mazari, C. Marchal-Roch, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Natural Gas Chemistry*, (2009), 18, 319–324.
- 8- L. Dermeche, R. Thouvenot, S. Hocine, C. Rabia, *Inorg. Chim. Acta.*, (2009), 362, 3896–3900.
- 9- T. Mazari, C. Marchal-Roch, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Natural Gaz Chemistry*, (2010), 19, 54–60.

CHAPITRE III

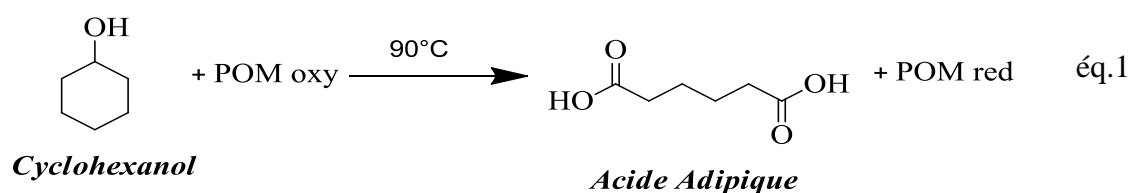
REACTIVITE

Etude des propriétés catalytiques des polyoxométallates de type Dawson

Les propriétés catalytiques des polyoxométallates de type Dawson, α - P_2W_{18} , β - P_2W_{18} , α - $P_2Mo_6W_{12}$ et α - $P_2Mo_5VW_{12}$, ont été examinées dans l'oxydation du cyclohexanol (-ol), de la cyclohexanone (-one) et du mélange cyclohexanol et cyclohexanone (-ol/-one) en présence de H_2O_2 (30%). L'oxydation de ces substrats conduit aux acides adipique, glutarique et succinique suivant des réactions parallèles. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la formation de l'acide adipique (AA) qui est séparé des autres produits par cristallisation à froid.

I. Principe de la synthèse de l'acide adipique

Le principe de la réaction consiste à oxyder l'alcool ou la cétone (réducteur) en acide adipique par le catalyseur (oxydant) selon l'équation 1. Les éléments susceptibles de se réduire sont: $W(VI) \rightarrow W(V)$, $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$ et/ou $V(V) \rightarrow V(IV)$ du POM phosphotungstique, phosphomolybdique ou phosphovanadomolybdique. Le rôle de l'eau oxygénée est d'oxyder le catalyseur réduit (POM red.), la réduction de H_2O_2 conduit uniquement à la formation de l'eau selon l'équation 2.



II. Description du test catalytique de la synthèse de l'acide adipique

La méthode expérimentale adoptée est basée sur celle décrite dans la littérature [1]. 15 mmoles de substrat (-ol, -one ou -ol/-one) correspondant à un volume de 1,63ml pour le -ol et 1,58ml pour la -one, une masse m de catalyseur et 3ml d'eau oxygénée pour faire dissoudre le catalyseur, sont introduits dans un ballon à tricol muni d'un réfrigérant et placé dans un bain d'huile chauffé à 90°C . Le tout est mis sous agitation soit à 400 ou 800t/min (Fig.III.1).

Après réduction du catalyseur, le mélange vire au bleu, couleur caractéristique des POMs réduits où le molybdène (VI) passe à l'état d'oxydation (V). On ajoute alors, H_2O_2 (30% V) par fraction de 1ml et sous agitation jusqu'à ce que le mélange reprenne sa couleur initiale, ce qui correspond à la réoxydation du catalyseur (soit environs 1ml/2h). On arrête alors d'ajouter H_2O_2 . Le mélange étant toujours sous agitation et si le réactif n'a pas totalement réagi, le catalyseur se réduit une seconde fois et pour le réoxyder on ajoute H_2O_2 comme précédemment et ainsi de suite. La fin de la réaction correspond à la disparition du bleuissement de la solution soit à la consommation totale du réactif. Le temps de la réaction est de 20h. Le mélange réactionnel transvasé dans un cristalliseur est mis au réfrigérateur à 4°C . L'acide adipique se dépose sous forme de cristaux blancs récupérés après environ une semaine. Après récupération, lavage avec une solution saturée en AA et séchage des cristaux à l'étuve (50°C), sa pureté est vérifiée par la mesure de son point de fusion (152°C) et par l'enregistrement de son spectre IR (Fig.III.2). La bande de vibration IR intense située à 1700 cm^{-1} et celle large observée vers 3000 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et OH respectivement des acides.

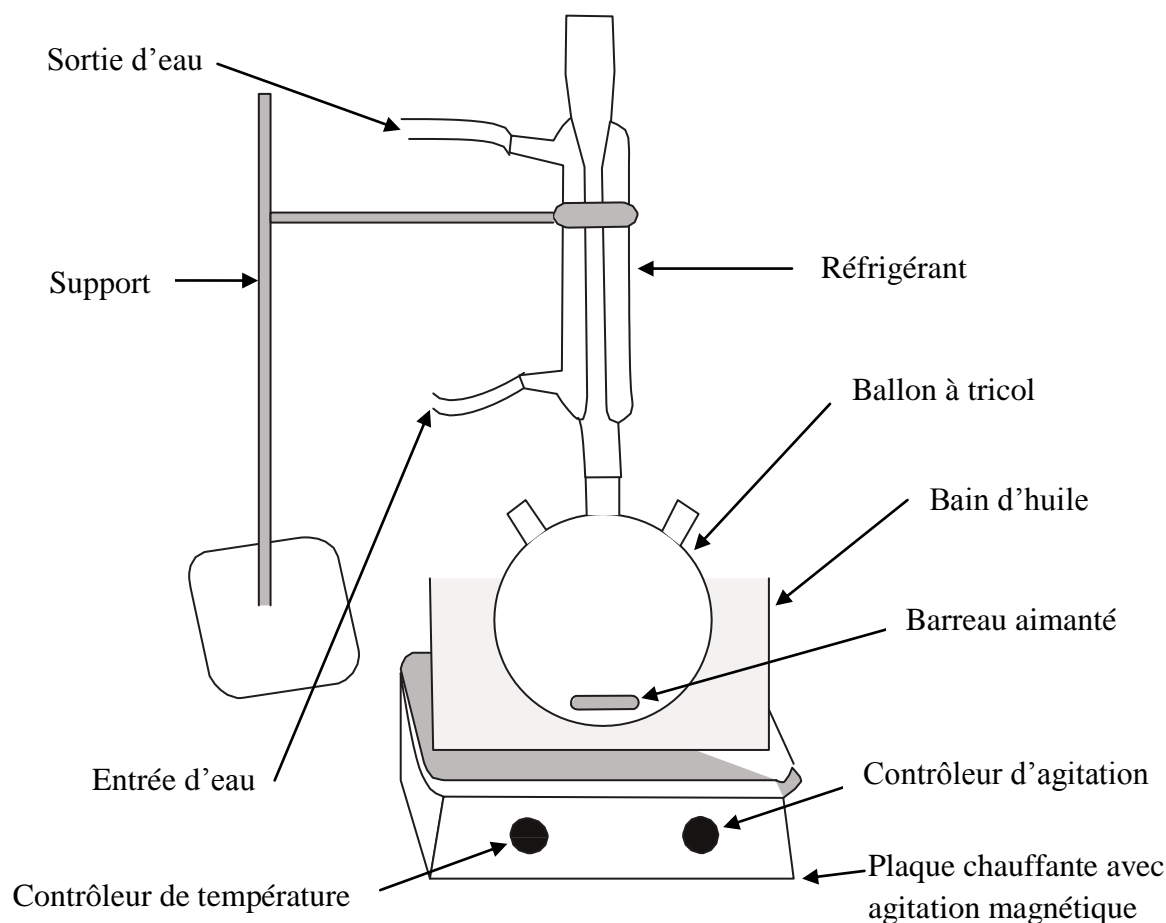


Figure III.1: Schéma du montage du test catalytique

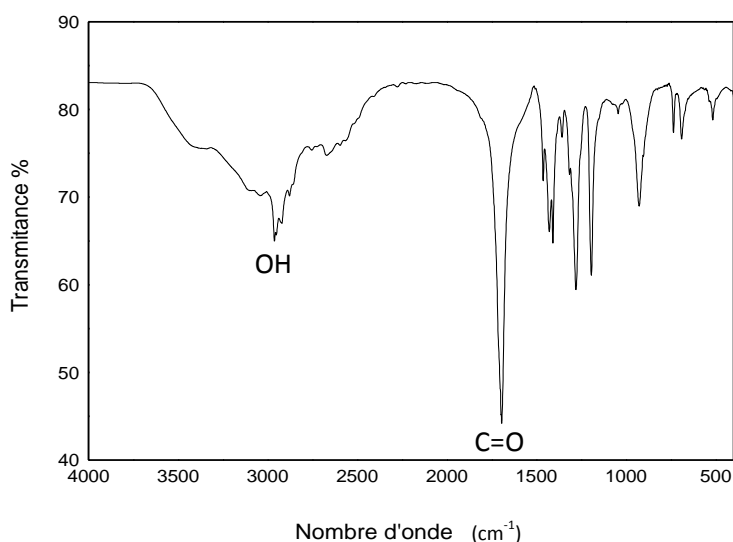


Figure III.2: Spectre IR de l'acide adipique

III. Tests préliminaires

Des tests préliminaires ont été effectués pour déterminer les conditions optimales pour atteindre un bon rendement en AA.

- 1^{er} Test

Le mélange réactionnel constitué de 1,63ml de cyclohexanol, de 0,125g de catalyseur, $P_2W_{12}Mo_6$ et 8ml d'eau distillée est mis sous agitation (400 t/min) pendant 20h en absence de l'eau oxygénée. Bien qu'un changement de couleur du jaune vers le bleu foncé, traduisant la réduction du catalyseur, ait été observé, il n'y a pas eu formation de l'AA. Probablement que les autres acides (glutarique et/ou succinique) se sont formés. Il est à noter la persistance de deux phases non miscibles, aqueuse et organique.

- 2^{ème} Test

Le mélange réactionnel constitué de 1,63ml de cyclohexanol et de 9ml de H_2O_2 ajoutés par fraction est mis sous agitation (400 t/min) pendant 20h en absence de catalyseur, $P_2W_{12}Mo_6$. Dans ces conditions, l'AA ne s'est pas également formé.

- **3^{ème} Test**

La formation de l'AA n'a pas également eu lieu à partir d'un mélange réactionnel constitué de (-ol + P₂W₁₂Mo₆ (0,063g) + 20,5 ml HCl (37%)) en présence de H₂O₂ selon le protocole décrit précédemment, bien que certains travaux préconisent l'utilisation d'un acide parce que la réduction de H₂O₂ fait intervenir des protons ($H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$) [2]. Dans nos conditions, les protons proviendraient probablement des acides (glutarique et /ou succinique) formés lors de l'oxydation du cyclohexanol.

- **4^{ème} Test**

La formation de l'AA n'a pas également eu lieu à partir d'un mélange constitué du catalyseur, P₂W₁₂Mo₆ et H₂O₂ (30%), auquel on ajoute le substrat, cyclohexanol. Un changement de couleur a été observé après ajout de l'eau oxygénée traduisant la réduction de P₂W₁₂Mo₆ par H₂O₂. Par conséquent, le cyclohexanol ne pouvait pas s'oxyder en AA en absence d'oxydant. Ce résultat montre l'importance de l'ordre des ajouts des différents réactifs.

- **5^{ème} Test**

Le mélange réactionnel constitué de 1,63ml de cyclohexanol, de 0,125g de catalyseur, P₂W₁₂Mo₆ est mis sous agitation (400 t/min). Le tableau III.1 montre le rendement en AA obtenu en fonction du volume de H₂O₂ ajouté par fraction de 0,5 et 10ml/h avec un temps de réaction de 20 et 41h respectivement. Le meilleur rendement en AA est obtenu avec un débit de 0,5ml/h après 20heures de réaction (56,16 contre 19,41%). Ces résultats indiquent qu'un excès de H₂O₂ inhibe la réaction d'oxydation du cyclohexanol en AA.

Tableau III.1 Rendement en acide adipique en fonction du volume de H₂O₂ et du temps de réaction

Volume de H ₂ O ₂ (ml)	Temps de réaction (h)	Masse de l'AA (g)	R (%)
30 (~10ml/h)	41	0,425	19,41
9 (0,5 ml/h)	20	1,230	56,16

Les différents tests préliminaires montrent que la synthèse de l'AA nécessite la présence du cyclohexanol et celle du catalyseur $P_2W_{12}Mo_6$ et l'eau oxygénée doit être ajoutée progressivement à raison de 0,5ml/h. Le temps de réaction a été fixé à 20h.

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

Les effets de la masse du catalyseur, de la vitesse d'agitation (400 et 800t/min) du mélange réactionnel sur le rendement en AA ont été examinés avec le POM, $P_2W_{12}Mo_6$.

IV.1. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique

L'étude de l'influence de la masse de catalyseur (0,032-0,250g) sur le rendement en AA a été réalisée avec une vitesse d'agitation de 400t/min et un temps de réaction de 20h. Les résultats catalytiques sont représentés sur le tableau 3. Une augmentation de la masse du catalyseur de 0,032 à 0,250g conduit à une augmentation en rendement en AA de 16,07 à 58,90%. Il est à noter que lorsque la masse de catalyseur augmente d'un facteur de 2 en passant ainsi de 0,125 à 0,250g, la différence de rendement en AA n'est que de l'ordre de ~2%, alors que, lorsque la masse de catalyseur passe de 0,063 à 0,125g, le rendement en AA augmente d'un facteur supérieur à 2 (de 25,94 à 56,16%). Ces résultats pourraient suggérer que la quantité de substrat n'est pas suffisante pour réduire totalement 0,250g du POM. Le volume de H_2O_2 augmente avec la masse de catalyseur de 6 à 10ml à l'exception de celles de 0,063 et 0,125g où le même volume a été consommé (9ml).

Ces résultats montrent que les masses de catalyseur de 0,125 et 0,250g conduisent à des rendements en AA du même ordre de grandeur (56,16-58,90%), par conséquent pour la suite des tests, la masse du catalyseur sera fixée à 0,125g.

Tableau III.2 : Rendement en acide adipique en fonction de la masse de $P_2W_{12}Mo_6$

Masse (g)	H_2O_2 (ml)	Masse de l'AA (g)	R (%)
0,032	6	0,352	16,07
0,063	9	0,568	25,94
0,125	9	1,230	56,16
0,250	10	1,290	58,90

IV.2. Effet de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel sur le rendement en acide adipique.

Le mélange réactionnel constitué de 1,63ml de cyclohexanol, de 0,125g de catalyseur, $P_2W_{12}Mo_6$, est mis sous agitation avec une vitesse de 400 ou 800t/min pendant 20h. Le volume de H_2O_2 ajouté est de 9ml. Le tableau III.3 indique que la vitesse d'agitation n'a pas un grand effet sur le rendement en AA. L'augmentation d'un facteur de 2 de la vitesse de l'agitation du mélange réactionnel (de 400 à 800t/min) ne conduit qu'à une augmentation de rendement en AA de l'ordre de 3% (58,90 contre 56,16%) bien que plusieurs travaux préconisent une agitation vigoureuse du mélange réactionnel [2- 5].

Tableau III.3 : Rendement en acide adipique en fonction de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel.

vitesse d'agitation (t/min)	Masse de l'AA(g)	R (%)
400	1,230	56,16
800	1,290	58,90

IV.3. Effet de la composition du POM sur le rendement en acide adipique

Les résultats catalytiques obtenus avec $P_2W_{12}Mo_6$ ont montré que le meilleur rendement (~59%) est atteint avec les conditions opératoires suivantes: une masse de catalyseur de 0,125g, un volume de H_2O_2 de 9ml, un temps de réaction de 20h et une vitesse d'agitation de 800 t/min. Le tableau III.4 montre l'influence de la composition du POM sur le rendement en AA avec ces conditions opératoires. Il ressort de ce tableau les observations suivantes:

- $P_2W_{12}Mo_6$ conduit au rendement en AA le plus élevé, 58,90 contre 11,19; 5,70 et 4,57% pour $P_2W_{12}Mo_5V$, β - P_2W_{18} et α - P_2W_{18} respectivement,
- β - P_2W_{18} et α - P_2W_{18} ont des comportements catalytiques similaires et semblent être indépendant de la symétrie de l'anion de Dawson.

Les faibles rendements obtenus avec les deux isomères de P_2W_{18} peuvent s'expliquer par le faible pouvoir oxydant de W comparé à celui de Mo. La substitution d'un atome de Mo par un atome de V dans le $P_2W_{12}Mo_6$ entraîne une diminution du rendement en AA de

58,90 à 11,19% bien que le pouvoir oxydant de V soit supérieur à celui de Mo. La présence du vanadium favoriserait la formation des autres acides succinique et glutarique. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés par certains auteurs [2].

Tableau III.4 : Rendement en acide adipique en fonction de la composition du POM

POM	Masse de l'AA (g)	R (%)
$P_2W_{12}Mo_6$	1,290	58,90
$P_2W_{12}Mo_5V$	0,245	11,19
α - P_2W_{18}	0,100	4,57
β - P_2W_{18}	0,125	5,70

IV.4. Durée de vie du catalyseur

Des tests catalytiques ont été effectués pour vérifier l'activité des POMs après 20h de réaction. Après récupération des cristaux de l'acide adipique, 1,63ml du cyclohexanol ont été ajoutés au filtrat et son oxydation a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires avec 9ml de H_2O_2 , un temps de réaction de 20h et une vitesse d'agitation de 800t/min. Le tableau III.5 présentant les résultats obtenus avec les différents catalyseurs montre une désactivation du POM après le 1^{er} cycle, à l'exception de α - P_2W_{18} . Ce dernier reste actif et conduit à un rendement en AA similaire à celui correspondant au 1^{er} cycle avec 5,02% de rendement en AA. Ces résultats soulignent l'influence de la symétrie de l'anion de Dawson, P_2W_{18} . Ainsi l'isomère α est plus actif que l'isomère β avec 9,59% de rendement en AA contre 5,70% après 2 cycles de tests catalytiques.

Tableau III.5: R (%) en AA après le 1^{er} et 2^{ème} cycle en fonction de la composition du POM

POM	R (%) 1 ^{er} cycle	R (%) 2 ^{ème} cycle	Somme des R (%)
$P_2W_{12}Mo_6$	56,16	0,91	57,07
$P_2W_{12}Mo_5V$	11,20	traces	11,20
α - P_2W_{18}	4,57	5,02	9,59
β - P_2W_{18}	5,7	0,00	5,70

V. Synthèse de l'AA à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone

L'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone à différents pourcentages a été réalisée en présence de $P_2W_{12}Mo_6$ (0,125g). Le nombre de mole substrat est fixé à 15 mmol (nbr.mole ol + nbr mole de one = 15 mmol), la vitesse d'agitation à 800t/min et la durée de réaction à 20h. L'ajout de H_2O_2 est fixé à 9ml à raison de 1ml/2h. Les 4 premiers changements de couleur ont été rapides et l'intervalle de temps de l'ajout de H_2O_2 est de 30 à 60min. Ensuite, la réduction du catalyseur devient beaucoup plus lente et l'ajout de H_2O_2 se faisait toutes les 2h. Le tableau III.6 présente les rendements en AA obtenus à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone à différents pourcentages.

Tableau III.6 : Rendements en AA obtenus à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone à différents pourcentages sur $P_2W_{12}Mo_6$

Ol (%)	One (%)	Masse de l'AA (g)	R (%)
100	0	1,290	58,90
90	10	0,920	42,01
80	20	1,140	52,05
70	30	1,050	47,95
60	40	1,000	45,66
50	50	1,500	68,49
40	60	1,120	51,14
30	70	1,110	50,68
20	80	1,110	50,68
10	90	0,910	41,55
0	100	1,280	58,45

Il ressort du tableau III.6, les observations suivantes:

- l'oxydation du cyclohexanol ou de la cyclohexanone en AA conduit à des rendements équivalents avec 58,90 et 58,45% respectivement, inférieurs à celui du mélange

ol (50%)/ one (50%) qui est de 68,49%.

- avec des pourcentages de 90-60% en alcool et 10-40% en cétone ou 10-40% en alcool et 90-60% en cétone, les rendements en AA sont du même ordre de grandeur 42-52% et 40-51% respectivement.

Ces résultats suggèrent qu'un mélange équimoléculaire d'alcool et de cétone conduit au rendement le plus élevé. Ce qui est en accord avec les conclusions rapportées par plusieurs auteurs qui préconisent un mélange de 50 % en ol et 50 % en one pour obtenir un bon rendement en AA.

VI. Caractérisation des POMs après réaction

Le tableau III.7 et les figures III.3, III.4, III.5 et III.6 présentent les résultats de la spectroscopie RMN du ^{31}P des différents POMs avant et après oxydation du cyclohexanol. Les déplacements chimiques après réaction ont été mesurés sur un autre appareil. Dans le cas des systèmes P/W, les 2 pics caractéristiques des 2 isomères α et β P_2W_{18} sont observés indiquant que la structure du POM n'a pas subi une modification significative. En revanche, pour les systèmes P/W/Mo et P/W/Mo/V, les résultats de la RMN du ^{31}P montrent des déplacements chimiques différents de ceux avant réaction. Ainsi, un seul signal est observé à -0,22 et -0,49 ppm pour P/W/Mo et P/W/Mo/V respectivement, suggérant l'apparition d'une nouvelle espèce chimique qui pourrait être attribuée à l'espèce active « peroxy-POM_{ox} ». Cette dernière serait favorable à la formation de l'acide adipique.

Tableau III.7: Résultats de l'analyse par RMN du ^{31}P avant et après oxydation du cyclohexanol sur les différents POMs

POM	$\delta(\text{ppm})$ du POM avant réaction		$\delta(\text{ppm})$ du POM après réaction*	
	P1	P2	P1	P2
$\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{V}$	-9,73	-10,01	-0,49	
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$	-12,51	-12,51	-13,12	-13,12
$\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$	-11	-11,77	-11,80	-12,61
$\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$	-9,51	-9,51	-0,22	

*déplacements chimiques mesurés sur un autre appareil.

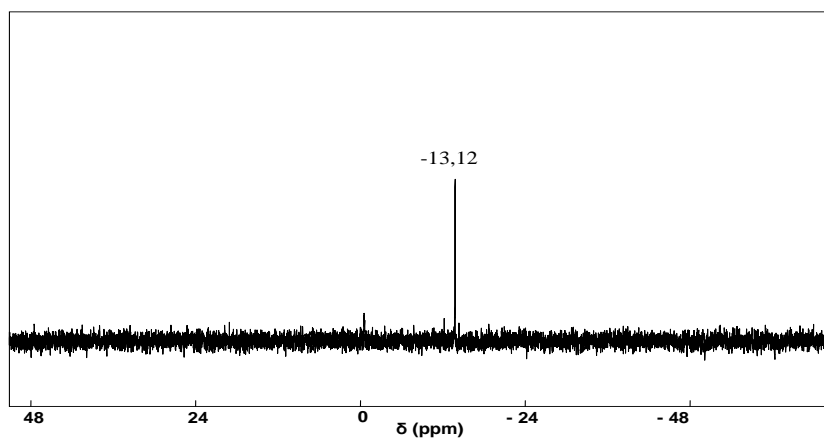


Figure III.3: Spectre RMN ^{31}P du POM $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

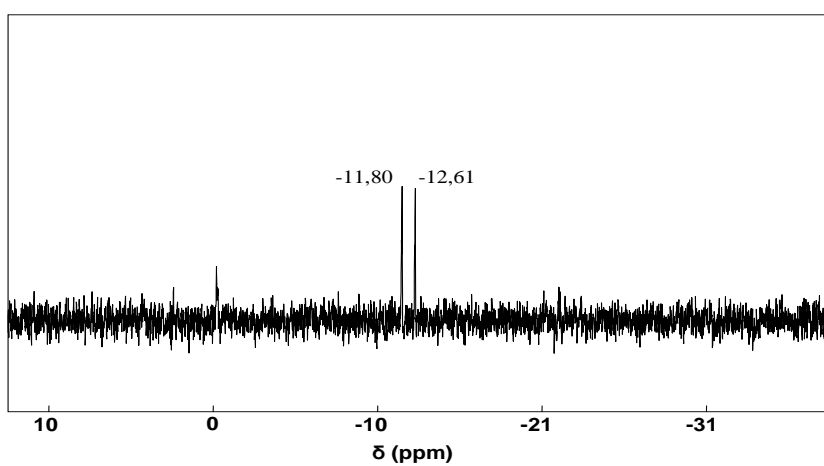


Figure III.4: Spectre RMN ^{31}P du POM $\beta\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

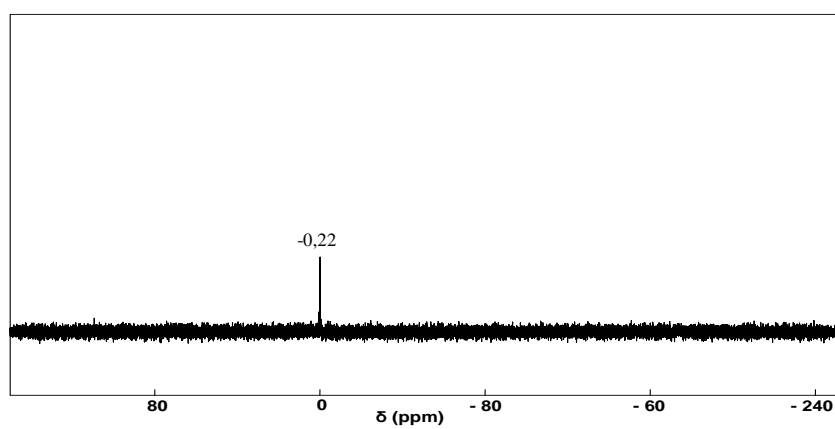


Figure III.5: Spectre RMN ^{31}P du POM $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$

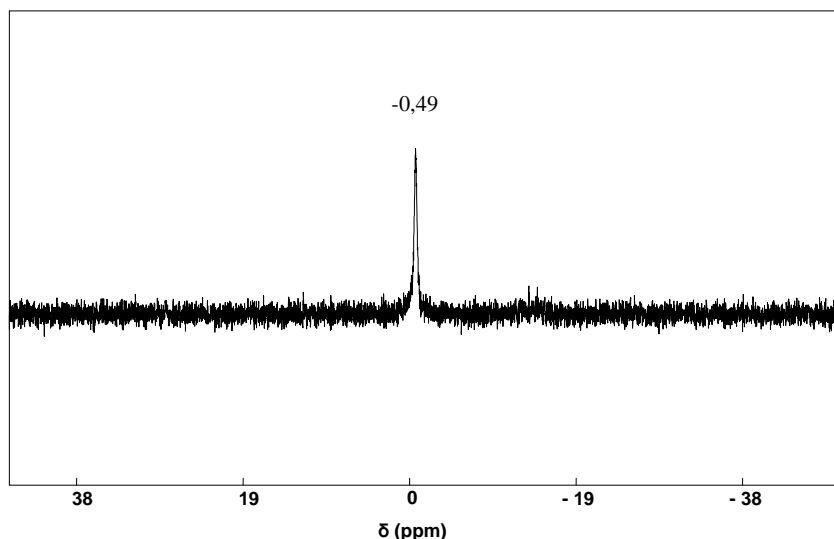


Figure III.6: Spectre RMN ^{31}P du POM $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$

Les essais préliminaires ont montré que la formation de l'AA n'a pas eu lieu à partir du mélange (cyclohexanol et catalyseur) en absence de l'eau oxygénée et du mélange (cyclohexanol et H_2O_2) en absence de catalyseur. Ces observations pourraient suggérer comme rapportés par certains auteurs que la présence de H_2O_2 , en plus de sa fonction d'oxyder le POM, conduirait en même temps à la formation d'espèces « peroxy-POM_{ox} » qui seraient probablement les sites actifs dans la formation de l'acide AA comme suggérée par l'analyse RMN du ^{31}P [5]. Dans le cas du système P/W/Mo/V, le vanadium avec son pouvoir oxydant très élevé se comporterait comme un ion libre et décomposerait l'eau oxygénée et les espèces actives « peroxy-POM_{ox} » seraient en nombre réduit contrairement au système P/W/Mo. L'absence de Mo et de V dans le système P/W rend le catalyseur beaucoup moins réductible d'où 40h de réaction pour obtenir un rendement de l'ordre de 10%.

VII. Conclusion

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

L'étude de l'influence de la composition du POM sur le rendement en AA a montré que $P_2W_{12}Mo_6$ conduit au rendement en AA le plus élevé, 58,90 contre 11,19; 5,70 et 4,57% pour $P_2W_{12}Mo_5V$, β - P_2W_{18} et α - P_2W_{18} respectivement. β - P_2W_{18} et α - P_2W_{18} ont des comportements catalytiques similaires et semblent être indépendant de la symétrie de l'anion de Dawson. L'oxydation du cyclohexanol ou de la cyclohexanone en AA conduit à des rendements équivalents avec 58,90 et 58,45% respectivement, inférieurs à celui du mélange cyclohexanol (50%)/ cyclohexanone (50%) qui est de 68,49%.

La spectroscopie RMN du ^{31}P des systèmes P/W/Mo et P/W/Mo/V, après oxydation du cyclohexanol a montré l'apparition d'une nouvelle espèce chimique présentant un seul signal dont le déplacement chimique est différent de celui avant réaction qui pourrait être attribuée à l'espèce active « peroxy-POM_{ox} », favorable à la formation de l'acide adipique.

Références bibliographiques:

- 1- K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, *Polyhedron*, (1984), 3(5), 607-610.
- 2- F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Appl. Catal. A: General*, (2011), 391, 118-124.
- 3- S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis*, (2002), 212, 39-45.
- 4- W. Zhu, H. Li, X. He, Q. Zhang, H. Shu, Y. Yan, *Catal. Comm.*, (2008), 9, 551-555.
- 5- S. Ren, Z. Xie, L. Cao, X. Xie, G. Qin, J. Wang., *J. Catal. Comm.*, (2009), 10, 464–467.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des polyoxométallates de type Dawson de formule $K_6P_2W_{18}O_{62}$ (isomères α et β), $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$ (isomère α) et $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ (isomère α_1) comme catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol-cyclohexanone en acide adipique en présence de peroxyde d'hydrogène en phase liquide. Les POMs ont été caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF), RMN du ^{31}P , spectroscopie UV-Visible et analyse thermique (ATG et ATD). La surface spécifique des POMs a été déterminée par la méthode BET.

Les caractérisations physico-chimiques ont montré que les surfaces spécifiques des POMs de Dawson sont très faibles. Les analyses spectrométriques IR et UV-Vis ont mis en évidence les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson et une forte bande d'absorption associée au transfert de charge oxygène-M (M : W(VI), Mo(VI) et V(V)) respectivement. En RMN du ^{31}P , les valeurs des déplacements chimiques dépendent de la composition et des positions relatives des atomes de W, Mo et V dans le polyanion de Dawson. L'analyse thermique a montré que la substitution des atomes de tungstène par ceux du molybdène et/ou du vanadium conduit à une réduction de la stabilité thermique des POMs ($P_2W_{18} \gg P_2Mo_6W_{12} > P_2Mo_5VW_{12}$).

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

L'étude de l'influence de la composition du POM sur le rendement en AA a montré que $P_2W_{12}Mo_6$ conduit au rendement en AA le plus élevé, 58,90 contre 11,19; 5,70 et 4,57% pour $P_2W_{12}Mo_5V$, β - P_2W_{18} et α - P_2W_{18} respectivement. β - P_2W_{18} et α - P_2W_{18} ont des comportements catalytiques similaires et semblent être indépendants de la symétrie de l'anion de Dawson. L'oxydation du cyclohexanol ou de la cyclohexanone en AA conduit à des rendements équivalents avec 58,90 et 58,45% respectivement, inférieurs à celui du mélange cyclohexanol (50%)/cyclohexanone (50%) qui est de 68,49%.

La spectroscopie RMN du ^{31}P des systèmes P/W/Mo et P/W/Mo/V, après oxydation du cyclohexanol a montré l'apparition d'une nouvelle espèce chimique présentant un seul

signal dont le déplacement chimique est différent de celui avant réaction qui pourrait être attribuée à l'espèce active « peroxy-POM_{ox} », favorable à la formation de l'acide adipique.

Cette étude a montré l'efficacité des polyoxométallates de type Dawson, solides non toxiques, non polluants et non corrosifs comparés à l'acide nitrique dans la synthèse de l'acide adipique dans des conditions opératoires douces avec l'eau oxygénée comme agent oxydant du catalyseur qui conduit uniquement à l'eau comme sous-produit. C'est un procédé qui peut entrer dans le domaine de la « chimie verte ».

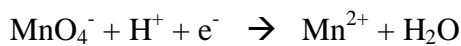
ANNEXE

Dosage d'une solution d'eau oxygénée par KMnO_4

I- Principe du dosage

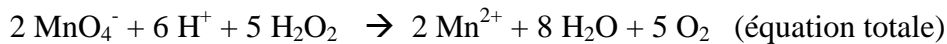
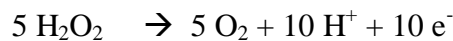
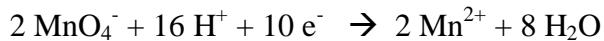
L'ion permanganate MnO_4^- est un oxydant (espèce chimique susceptible de capter des électrons).

Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est le couple ion permanganate MnO_4^- /ion manganèse Mn^{2+} , selon la demi-équation, en milieu acide :



Violet incolore

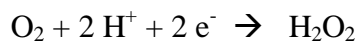
Les ions permanganates MnO_4^- réagissent avec l'eau oxygénée H_2O_2 en tant que réducteur selon la réaction :



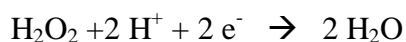
On détecte l'équivalence grâce à la persistance de la couleur violette de l'ion permanganate.

L'eau oxygénée a pour formule brute H_2O_2 . Elle peut se comporter :

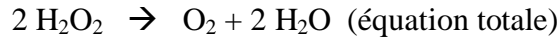
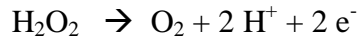
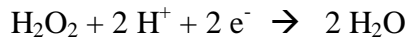
a) Comme un réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$:



b) Comme un oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

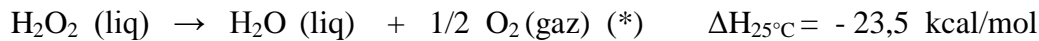


Dans une solution d'eau oxygénée, il peut donc y avoir décomposition de l'eau oxygénée (on parle de dismutation), car l'eau oxygénée est à la fois oxydant et réducteur :



L'eau oxygénée ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) utilisé est toujours mis à l'abri de la lumière et de la chaleur car il est facilement dégradable. Donc un dosage de l' H_2O_2 doit être performé pour bien vérifier sa concentration.

L' H_2O_2 se dégrade (se réduit) en eau (H_2O) selon l'équation totale déjà obtenue avec dégagement de chaleur (réaction exothermique)



II- Manipulation:

-Prélever $V_1=10\text{ml}$ d'une solution d'eau oxygénée diluée à 100 fois de concentration molaire C_1 .

-Ajouter 20ml d'eau distillée puis 10 ml d'acide sulfurique concentré.

-On commence à faire le dosage avec une solution du permanganate de potassium avec une concentration $C_2 = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

III- Résultats:

A l'équivalence, $5/2 \times n(\text{MnO}_4^-)_E = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (**)$

or $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C_1 \times V_1$ et $n(\text{MnO}_4^-)_E = C_2 \times V_E$

l'équation (**) devient: $5/2 \times C_2 \times V_E = C_1 \times V_1$

On trouve $C_1 = 5/2 \times (C_2 \times V_E / V_1)$

Pour $V_E = 17,28 \text{ mL}$ on obtient $C_1 = 5/2 \times (2.10^{-2} \times 17,28.10^{-3} / 10.10^{-3})$

$\Rightarrow C_1 = 8,64.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La solution avait été diluée 100 fois, par conséquent $C_0 = 8,64.10^{-2} \times 100 = 8,64 \text{ mol.L}^{-1}$

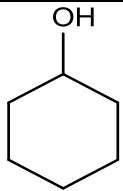
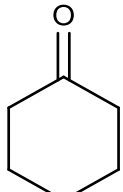
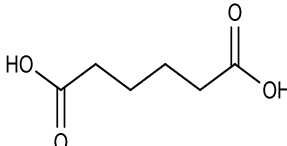
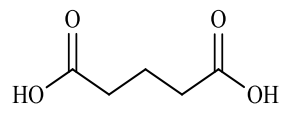
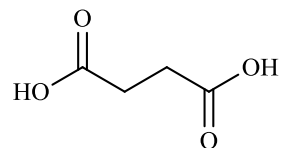
Selon l'équation (*), 1 mole de H_2O_2 donne $1/2$ mole de $\text{O}_2 \Rightarrow n(\text{O}_2) = 8,64/2 = 4,32 \text{ mole.L}^{-1}$

Selon la loi des gaz parfaits, 1 mole d'un gaz correspond à 22,4 L

Donc, $V(O_2) = 4,32 \times 22,4 \text{ L} = 97 \text{ L}$ or la solution de H_2O_2 (30% V) est 100V, dans ce cas là la solution de peroxyde d'hydrogène utilisée est presque fraîche.

Il est à noter que 1V d'une solution de H_2O_2 (30%) libère 100V de O_2 par décomposition.

Tableau 1: Composés organiques et leurs caractéristiques*

Nom et formule	Structure développée	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³)
Cyclohexanol C ₆ H ₁₂ O		26	161	0,96
Cyclohexanone C ₆ H ₁₀ O		-28	155	0,95
Acide Adipique C ₆ H ₁₀ O ₄		152	337	1,36
Acide Glutarique C ₅ H ₈ O ₄		98	303	1,43
Acide Succinique C ₄ H ₆ O ₄		188	235	1,57

* Handbook of Chemistry and Physics, 89th Ed, 2009

Liste des Figures

Figure I.1: Représentation d'un groupement trimétallique M_3O_{13} et structure de l'hétéropolyanion de Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-}$ (isomère α).....	3
Figure I. 2: Représentation polyédrique des cinq isomères de l'hétéropolyanion $XM_{12}O_{40}^{n-}$	4
Figure I.3 : Représentations polyédriques de l'anion de Keggin α - XM_{12} , l'anion XM_9 lacunaire et de l'anion de Dawson X_2M_{18}	5
Figure I.4 : Représentation polyédrique des isomères α et β de l'hétéropolyanion $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$	5
Figure I.5 : Projection du réseau cristallin de l'acide adipique sur le plan (ac) suivant l'axe b	8
Figure I.6 : Procédés industriels pour l'obtention de l'acide adipique	9
Figure II.1 : Schéma de synthèse des différents POMs à partir de α - P_2W_{18} (1) : α - P_2W_{12} (2), $\alpha 1$ - $P_2Mo_5W_{12}$ (3), $P_2Mo_6W_{12}$ (4) et $P_2Mo_5VW_{12}$ (5)	19
Figure II.2: Spectres IR de α - P_2W_{18} (a), α - $P_2Mo_6W_{12}$ (b) et $\alpha 1$ - $P_2Mo_5VW_{12}$ (c).....	22
Figure II.3: Spectre RMN ^{31}P de α - $K_6P_2W_{18}O_{62}$	24
Figure II.4: Spectre RMN ^{31}P de β - $K_6P_2W_{18}O_{62}$	24
Figure II.5: Spectre RMN ^{31}P de α - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$	24
Figure II.6: Spectre RMN ^{31}P de α - $K_6P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$	25
Figure II.7: Représentation polyédrique de la structure Dawson du polyanion, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et numérotation des atomes métalliques selon les recommandations de l'IUPAC.....	26
Figure II.8: Spectres UV-Vis de α - P_2W_{18} (a), $\alpha 1$ - $P_2Mo_5VW_{12}$ (b) et α - $P_2Mo_6W_{12}$ (c).....	27
Figure II.9: Spectres UV de α - P_2W_{18} (a) et de β - P_2W_{18} (b).....	27

Figure II. 10: Diagrammes ATG (a) et ATD (b) de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$	28
Figure II.11: Diagrammes ATD-ATG de $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$	29
Figure II. 12: Diagrammes ATG (a) et ATD (b) de $\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}$ (1) et $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}$ (2).....	30
Figure III.1: Schéma du montage du test catalytique	34
Figure III.2: Spectre IR de l'acide adipique	35
Figure III.3: Spectre RMN ^{31}P du POM $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	42
Figure III.4: Spectre RMN ^{31}P du POM $\beta\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	42
Figure III.5: Spectre RMN ^{31}P du POM $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}\text{O}_{62}$	42
Figure III.6: Spectre RMN ^{31}P du POM $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}\text{O}_{62}$	43

Liste des tableaux

Tableau I.1: Méthodes de synthèse de l'acide adipique	12
Tableau II.1 : Fréquences des bandes de vibration (cm^{-1}) des isomères α et β - P_2W_{18}	22
Tableau II.2 : Valeurs des déplacements chimiques des POMs	23
Tableau II.3: Valeurs des déplacements chimiques du P^{31} et pourcentages des isomères α et β - P_2W_{18}	25
Tableau III.1 Rendement en acide adipique en fonction du volume de H_2O_2 et du temps de réaction	36
Tableau III.2 : Rendement en acide adipique en fonction de la masse de $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$	37
Tableau III.3 : Rendement en acide adipique en fonction de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel	38
Tableau III.4 : Rendement en acide adipique en fonction de la composition du POM	39
Tableau III.5: Rendements en acide adipique après le 1 ^{er} et 2 ^{ème} cycle en fonction de la composition du POM	39
Tableau III.6 : Rendements en AA obtenus à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol et cyclohexanone à différents pourcentages sur $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$	40
Tableau III.7: Résultats de l'analyse par RMN du ^{31}P avant et après oxydation du cyclohexanol sur les différents POMs	41
Tableau 1: Composés organiques et leurs caractéristiques	50