

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT LMD

Spécialité: Chimie

Option: Chimie des Matériaux et de l'Environnement

Présenté par :

M^{elle} AMITOUICHE Dabbia

Thème

Etude des propriétés catalytiques des phosphomolybdates substitués de structure Keggin en réaction d'oxydation en phase homogène. Application en synthèse de l'acide adipique

Soutenu le 19 février 2019 devant le jury composé de :

Mr SAHMOUNE	Amar	Professeur	UMMTO	Président
Mme MAZARI	Tassadit	MCA	UMMTO	Rapporteur
Mme ROCH.MARCHAL	Catherine	Professeur	U.Versailles	Co-rapporteur
Mr SOUALAH	Ahcene	Professeur	U.Bejaia	Examineur
Mme HIKEM	Djamila	MCA	UMMTO	Examineur
Mme DERMECHE	Leila	Professeur	UMMTO	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce travail;

À Ma mère Malika, source inépuisable de patience et de sacrifice.

*En témoignage brut d'années de sacrifices, d'encouragement et de prières,
pourras-tu peut être trouver dans ce travail le fruit de tes peines et de tes efforts.*

*Quoique je puisse dire, je ne pourrais t'exprimer ma profonde reconnaissance.
Puisse Dieu tout puissant, te préserve et t'accorde santé, longue vie et bonheur éternel.*

À Mes sœurs et frères

Les combattants et combattantes, et mes anges gardiens.

Fatiha, Fadila, Mbarka, Ahmed, Lynda, Sabrina, Ahcene, Hocine et Mohamed-Arezki.

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon amour et ma profonde reconnaissance pour votre
soutien chacun à sa façon.*

À toutes mes nièces et neveux

Liza, Kenza, Anais, Ania, Lina, Mohamed, Massi, Salsabile, Ghilas, Younes et la petite Aline.

À tous mes beaux frères et belles sœurs

Saïd, Hamide, Rabah et Tassadit.

À mon très cher père

*Une personne combattante, cultivée, croyante, patiente, généreuse,
passionnée par les études, malgré qu'elle ne possède pas de diplômes,
souriante même en moments difficiles*

*Je te remercie pour ta compréhension et pour ton soutien et encouragement au long
de toutes ces années.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond
amour*

Certes la mort nous sépare un moment, mais elle nous réunit à la fin

Je souhaite que le bon Dieu t'offre le meilleur des paradis et le bonheur et la sérénité.

Et à toutes les personnes que j'aime.

Remerciements

Je voudrai tout d'abord remercier le bon Dieu, tout-puissant de m'avoir accordé la force et la volonté pour achever cette thèse.

J'adresse mes remerciements les plus distingués à ma directrice de thèse Madame Tassadit Mazari, Maitre de conférences A à l'UMMTO. Je ne saurais suffisamment la remercier pour avoir su allier compétences scientifiques et qualités humaines; je lui suis reconnaissante pour son soutien et ses encouragements tout au long de la préparation de cette thèse.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de thèse de: Monsieur Amar Sahmoune, Professeur à l'UMMTO, je tiens à le remercier d'avoir accepté de présider ce jury, Monsieur Ahcene Soualah, Professeur à l'Université de Bejaia et Madame Djamila Hikem, Maitre de conférences A à l'UMMTO, je leur suis très reconnaissante d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent chaleureusement à Madame Leila Dermèche, Professeur à l'UMMTO, présente dans ce jury, et Madame Sihem Benadji Maitre de conférences A à l'USTHB pour leur aide précieuse et leurs encouragements.

Je ne saurai comment remercier Madame le Professeur Cherifa Rabia du Laboratoire de Chimie du Gaz naturel de l'USTHB, de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir suivi de très près l'avancement de mes travaux de thèse. Un grand merci à vous madame

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au directeur de de L'institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant ma période de stage de longue durée (Bourse PNE)

Que Madame Catherine ROCH-MARCHAL, Professeur à l'Université de Versailles, trouvera ici la reconnaissance qu'elle mérite pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé au sein de son équipe, pour ses orientations, ses encouragements, les discussions fructueuses qu'elle me réservait souvent,... . Merci pour votre co-encadrement et merci pour votre présence dans ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Mohamed Haous, HDR à l'ILV, pour m'avoir initié à la technique RMN et qui m'a fait profiter de ses connaissances dans ce domaine. Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité lors de la réalisation des mesures et la simulation des spectres. Merci pour tout, votre présence le jour de ma soutenance aurait apporté un grand plus.

Je remercie vivement le Professeur Emmanuel Cadot, responsable de l'équipe solide moléculaire à l'ILV pour sa sympathie, son accueil et sa générosité.

J'ai eu la chance de rencontrer et de travailler avec des gens formidables durant ces années de thèse et je tiens à les remercier chaleureusement: Ammar, Sihem, Ibtissam, Abdonour, Riad et Mohamed au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel à l'USTHB; Liza, Fatima, Lynda, Noureddine, Ghilas, Razika et Ouardia à l'Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou; Nicolas, Herène et Quentin à l'ILV; ainsi que Katia, Penda, Ayssata, Depeek, Moh-eddine, Thiziri et Nadia que j'ai rencontré à St Quentin-en-Yvelines qui ont rendu mon séjour en France tellement court et agréable.

Je remercie également tous les membres des laboratoires avec qui j'ai travaillé chacun en son nom, sans oublier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

A Propos de la Thèse

Collaborations

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, à l'USTHB, Alger en Algérie en collaboration avec l'Institut Lavoisier de Versailles à l'Université de Versailles-St Quentin-en-Yvelines en France.

- La synthèse des sels acides a été effectuée au laboratoire des travaux pratiques de Chimie organique au Département de Chimie, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- La synthèse des sels d'ammonium et la réactivité de tous les solides préparés ont été réalisés au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel à l'USTHB.
- Les études préliminaires et l'optimisation des conditions opératoires de la réaction ont été effectuées en collaboration avec M^{elle} Sihem Mouanni, Docteur à l'USTHB.
- Toutes les caractérisations ainsi que les études spectroscopiques ont été accomplies à l'ILV, Versailles.
- Les études RMN solide et le suivi in-situ des réactions ont été effectués avec l'aide de Mohammed Haouas à ILV.

Financement

La bourse d'étude a été financée par le programme National exceptionnel (PNE) du Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien.

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

Chapitre I: Repères bibliographiques

A. LES POLYOXOMETALATES (POMs)

<i>I. DEFINITION.....</i>	<i>3</i>
<i>II. HISTORIQUE.....</i>	<i>3</i>
<i>III. CLASSIFICATION STRUCTURELLE DES POMs.....</i>	<i>4</i>
<i>III.1. Isopolyanions (IPAs).....</i>	<i>4</i>
<i>III.2. Hétéropolyanions (HPAs).....</i>	<i>5</i>
<i>III.3. POMs Géants.....</i>	<i>5</i>
<i>IV. POLYOXOMETALATES DE TYPE KEGGIN.....</i>	<i>6</i>
<i>IV.1. Structure primaire.....</i>	<i>7</i>
<i>IV.2. Structure secondaire et tertiaire</i>	<i>7</i>
<i>IV.3. Dérivés de l'anion de Keggin.....</i>	<i>9</i>
<i>IV.3.1. Des Isomères</i>	<i>9</i>
<i>IV.3.2. Des lacunaires</i>	<i>10</i>
<i>IV.3.3. Des substitués</i>	<i>10</i>
<i>a. Substitution cationique des protons.....</i>	<i>11</i>
<i>b. Substitution anionique de groupement métallique (Mo, W,)</i>	<i>11</i>
<i>IV.3.4. Des capés.....</i>	<i>12</i>
<i>IV.3.5. Des réduits</i>	<i>13</i>
<i>IV.3.6. Complexes peroxométalliques</i>	<i>13</i>
<i>a. Formation des complexes peroxométalliques</i>	<i>14</i>
<i>b. Facteurs Influensant la formation des complexe péroxometalliques.....</i>	<i>15</i>
<i>c. Complexes peroxométalliques en catalyse</i>	<i>16</i>
<i>V. PROPRIETES DES POMS.....</i>	<i>16</i>
<i>V.1. Stabilité des hétéropolyanions</i>	<i>16</i>
<i>a. Stabilité des HPAs en solution</i>	<i>16</i>
<i>b. Stabilité thermique des hétéropolyanions.....</i>	<i>17</i>
<i>V.2. Propriétés acides.....</i>	<i>17</i>
<i>V.3. Propriétés oxydo-réductrices.....</i>	<i>18</i>
<i>VI. APPLICATIONS DES POLYOXOMETALATES.....</i>	<i>18</i>
<i>VI.1. Application en Biologie et en médecine.....</i>	<i>19</i>

VI.2. Application en catalyse	19
a. Catalyse homogène	19
b. Catalyse hétérogène.....	20
VII. LES POMS DANS LES REACTIONS D'OXYDATION	21
VIII. MECANISME DE MARS-VAN-KREVELEN	22

B. L'ACIDE ADIPIQUE

I. DEFINITION	23
II. PROPRIETES	23
III. PRODUCTION.....	24
III.1. Procédé industriel.....	24
III.2. Procédés de substitution	26
III.2.1. Production de l'AA à partir du cyclohexane	27
III.2.2. Production de l'AA à partir du cyclohexène	27
III.2.3. Production de l'AA à partir de la cyclohexanone et/ou du cyclohexanol.....	28

Chapitre II : Préparations et Caractérisations

PREPARATION ET CARACTERISATION DES SELS $H_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,50$) et $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,25$)

I. ELABORATION DES MATERIAUX	31
I.1. Préparation des sels acides $H_{3-2x}Zn_xPMO_{12}O_{40}$ ($x= 0-1,50$).....	31
I.2. Préparation des sels mixtes ammonium/Zinc $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMO_{12}O_{40}$ ($x= 0-1,25$).....	32
II. CARACTERISATION DES SOLIDES.....	33
II.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	34
II.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	36
II.3. Spectroscopie Ultraviolet visible	38
II.4. Diffraction des rayons X.....	39
II.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
II.6. Analyse thermique (ATG).....	42
III. CONCLUSION	45

Chapitre III: Réactivité

REACTIVITE DES SELS $H_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,50$) et $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,25$)

DANS LA REACTION DE PRODUCTION DE L'ACIDE ADIPIQUE

I. PROCEDURE CATALYTIQUE.....	49
II. RESULTATS PRELIMINAIRES.....	49
III. EFFET DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LE RENDEMENT EN ACIDES ADIPIQUE	50
III.1. Effet de mode d'ajout de l'oxydant H_2O_2	51
III.2. Effet de la composition du POM.....	54
III.3. Effet de la masse du catalyseur	56
III.4. Effet de la quantité du substrat.....	58
III.5. Effet du temps de réaction.....	59
III.6. Effet de l'ajout de l'alcool à l'acétone	61
IV. REUTILISATION DU CATALYSEUR	62
V. ROLE DE H_2O_2	63
VI. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TEST CATALYTIQUE	65
VII. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES DES PRODUITS DE REACTION	66
VII.1. Pureté de l'acide adipique	66
VII.2. Identification des sous produits de la réaction	68
VIII. Conclusion.....	72

Chapitre IV: Cinétique et mécanisme

I. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	74
II. ETUDE DES ETATS CHIMIQUES DU CATALYSEUR (REDUITS ET PEROXO).....	75
II.1. Identification des espèces réduites du POM $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	75
II.1.1. Synthèses des dérivés réduits de l'anion de Keggin.....	76
II.1.2. Caractérisation des dérivés réduits de l'anion de Keggin	76
II.1.2.1. RMN ^{31}P	76
II.1.2.2. UV-visible	77
II.1.3. Evolution des espèces réduites du système $H_3PMo_{12}O_{40}$	78
II.1.3.1. Suivi in situ par RMN ^{31}P	78
II.1.3.2. Suivi in situ par UV-vis.....	79
II.2. Identification des espèces peroxy dérivés de l'anion de Keggin	80

II.2.1. Identification des espèces peroxy dérivés de l'anion de Keggin par RMN ³¹ P.....	80
II.2.2. Identification des espèces peroxy dérivés de l'anion de Keggin par RMN ⁹⁵ Mo	82
II.2.3. Identification des espèces peroxy dérivés de l'anion de Keggin par RMN ¹⁷ O	83
II.3. Conclusion.....	84
III. SUIVI PAR RMN ³¹ P DE L'ETAT DU CATALYSEUR AU COURS DE LA PROCEDURE CATALYTIQUE D'OXYDATION DE LA -ONE.....	85
III.1. Premières étapes de la réduction	85
III.2. Effet de l'ajout de H ₂ O ₂	86
III.3.Effet de l'ajout de l'eau.....	89
IV. EXAMEN SPECTROSCOPIQUE (RMN ¹ H) DU COMPORTEMENT DU SUBSTRAT (-ONE)	90
IV.1. Activation du substrat	90
IV.2. Effet de l'ajout de H ₂ O ₂ sur l'évolution du substrat.....	91
IV.3. Mise en évidence de la réaction de tautomérie	92
V. PROPOSITION DE MECANISME D'OXYDATION DE LA CYCLOHEXANONE EN ACIDE ADIPIQUE PAR H ₂ O ₂ EN PRESENCE DU POM.....	93
VI. CONCLUSION	95
PARTIE EXPERIMENTALE	
A. SYNTHÈSE DES SELS DE TBA (ESPECES REDUITES).....	96
A.1.TBA ₄ H [α-PMO ₁₂ O ₄₀], abbreviation TBA ₄ H {α-II}.....	96
A.2.TBA ₃ H ₄ [α-PMO ₁₂ O ₄₀] abbreviation TBA ₃ H ₄ {α-IV}.....	96
A.3.TBA ₃ H ₄ [β-PMO ₁₂ O ₄₀] abbreviation TBA ₃ H ₄ {β-IV}.....	96
B. CONDITIONS OPERATOIRES DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES.....	96
Conclusion générale.....	98

Annexe

Résumé

Liste des Abréviations

Abréviation	Noms
POMs	Polyoxométalates
HPCs	hétéropolycomposés
HPAs	Hétéropolyanions
DMF	Diméthylformamide
AA	Acide Adipique
-One	Cyclohexanone
-Ol	Cyclohexanol
RR	Rendement
RMN	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
CP	Polarisation croisée
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ATR	Réflectance totale atténuée
UV-vis	Spectroscopie UV-visible
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
ATG	Analyse thermogravimétrique
SM	Spectroscopie de masse
COSY	Spectroscopie de corrélation
TBA	Tétraabutylammonium
TBABr	Tétraabutylammonium bromide
éq	équivalent

Liste des Figures

Chapitre I:

Figure I.1: Illustration des trois modes de coordination octaédrique [MO ₆]	3
Figure I.2: Représentation polyédrique de certaines structures isopolyanioniques	4
Figure I.3: Représentation polyédrique des structures d'heteropolyanions les plus connues	5
Figure I.4 : Quelques structures de POMs moins connues	5
Figure I.5: Représentation de POMs géants et de l'unité pentagonale	6
Figure I.6: Différentes représentations de la structure de Keggin	7
Figure I.7: Structure secondaire (a) et structure tertiaire (b) des hétéropolyacides	8
Figure I.8: Structure secondaire de [Zn (DMF) ₆] ₂ [SiW ₁₂ O ₄₀].2H ₂ O	8
Figure I.9: Représentation des différents isomères de la structure de Keggin	9
Figure I.10: Représentation polyédrique de trois POMs lacunaires	10
Figure I.11: Représentation polyédrique et atomique d'un Keggin mono-substitué par un métal	12
Figure I.12: Représentation du polyoxoanion de type Keggin bi-antimoine capé (PMo ^V ₇ Mo ^{VI} ₅ O ₄₀ Sb ₂ ^{III}) ⁴⁻	12
Figure I.13: Complexe peroxometallique mononucléaire	14
Figure I.14: Processus de formation des espèces peroxy	14
Figure I.15: Structure de certaines complexes peroxométalliques	14
Figure I.16: Stratégies de préparation de matériaux hétérogènes à base de POM	21
Figure I.17: Procédé industriel de synthèse de l'acide adipique	25
Figure I.18: Mécanisme de destruction de la couche d'ozone par le N ₂ O	25
Figure I.19: Certaines voies de production de l'AA	26
Figure I.20: Oxydation du cyclohexène en acide adipique	28

Chapitre II:

Figure II.1: Spectres RMN ³¹ P des sels acides H _{3-2x} Zn _x	34
Figure II.2: Spectres RMN solide ¹ H	35
Figure II.3: Spectres RMN solide ³¹ P	35
Figure II.4: Spectres RMN solide ³¹ P{ ¹ H} CP	36
Figure II.5: Spectres FT-IR des sels H _{3-2x} Zn _x	36
Figure II.6: Spectres FT-IR des sels (NH ₄) _{3-2x} Zn _x	37
Figure II.7: Spectres UV des sels acides H _{3-2x} Zn _x	38
Figure II.8: Spectres UV Solide des sels de (NH ₄) _{3-2x} Zn _x	39

Figure II.9: Diffractogramme RX de l'acide H_3PMO_{12}	40
Figure II.10: Diffractogrammes RX des sels $H_{3-2x}Zn_x$	40
Figure II.11: Diffractogrammes RX des sels $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$	41
Figure II.12: Images à microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
Figure II.13: Courbes ATG des sels acides $H_{3-2x}Zn_x$	44
Figure II.14: Courbes ATG des sels $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$	44

Chapitre III:

Figure III.1: Dispositif expérimental de synthèse de l'AA.....	49
Figure III.2: Effet du mode d'ajout de l'eau oxygénée sur le rendement en AA.....	51
Figure III.3: Spectre RMN 1H des produits de la réaction obtenus par le mode d'ajout direct.....	52
Figure III.4: Spectre RMN 1H des produits de la réaction obtenues par le mode d'ajout séquencé.....	52
Figure III.5: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité du catalyseur $H_{0,00}Zn_{1,50}$	56
Figure III.6: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité du catalyseur $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$	57
Figure III.7: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité du substrat, en présence du système $H_{0,00}Zn_{1,50}$	58
Figure III.8: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité de substrat en présence du système $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$	59
Figure III.9: Variation du rendement en AA en fonction du temps de réaction.....	60
Figure III.10: Spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel sans ajout d' H_2O_2	64
Figure III.11: Spectres RMN 1H du mélange réactionnel sans ajout d' H_2O_2	64
Figure III.12: Spectres RMN ^{31}P du filtrat de la réaction réalisée en présence de $(NH_4)_{1,5}Zn_{0,75}/(D_2O)$	65
Figure III.13: Spectres IR-TF d'AA.....	66
Figure III.14: Spectres RMN 1H de l'AA.....	67
Figure III.15: Spectres RMN 1H du filtrat de la réaction catalysée par $H_{0,00}Zn_{1,50}$	68
Figure III.16: Spectres RMN ^{13}C du filtrat de la réaction catalysée par $H_{0,00}Zn_{1,50}$	68
Figure III.17: Spectres RMN COSY (1H - 1H) du filtrat de la réaction catalysée par $H_{0,00}Zn_{1,50}$	69

Figure III.18: Spectre SM du Filtrat de la réaction catalysée par $H_{0,00}Zn_{1,50}$ en mode positif.....	69
---	----

Chapitre IV:

Figure IV.1: Spectres RMN ^{31}P des dérivés de l'anion de Keggin.....	76
Figure IV.2: Spectres UV-Visible des dérivés de l'anion de Keggin.....	77
Figure IV.3: Evolution de l'anion Keggin $\{\alpha-0\}$ en dérivés réduits $\{\alpha-II\}$ et $\{\beta-IV\}$ à 70°C en fonction du temps suivie par RMN ^{31}P	78
Figure IV.4: Etude cinétique par UV-Vis de l'évolution du système $\{\alpha-0\}$ vers ses dérivés réduits $\{\alpha-II\}$ et $\{\alpha-IV\}$ à température ambiante sous l'effet de l'hydrazine.....	79
Figure IV.5: Spectres RMN ^{31}P de l'anion de Keggin $[PMo_{12}]^{3-}$ avant et après addition de H_2O_2	80
Figure IV.6: Spectres RMN ^{95}Mo de l'anion de Keggin $[PMo_{12}]^{3-}$ avant et après l'ajout de H_2O_2	81
Figure IV.7: Spectres RMN ^{17}O de l'anion de Keggin $[PMo_{12}]^{3-}$ avant et après ajout de H_2O_2	82
Figure IV.8: Evolution des spectres RMN ^{31}P de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ dans la -one en fonction du temps.....	85
Figure IV.9: Suivi par RMN ^{31}P de l'évolution du $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ durant les 3 périodes	87
Figure IV.10: Evolution du spectre RMN ^{31}P de l'anion Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ résolue dans le temps dans la cyclohexanone (6 mM) à 55 °C sur une période de 20 h, après addition de 0,5 ml de H_2O_2 à la fin d'une première période de 20 h à 55°C (montré en Figure IV.8).....	87
Figure IV.11: RMN ^{31}P de l'anion Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ résolue dans le temps dans la cyclohexanone (6 mM) à 55 °C sur une période de 44 h, après addition de 0,5 ml de H_2O_2 au bout d'une seconde période de 20 h à 55 °C après ajout de 0,5 ml de H_2O_2 (illustré en Figure IV.10) après une première période de 20 h à 55 °C.....	88
Figure IV.12: Suivi par RMN ^{31}P de l'évolution du $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ durant les 2 périodes dans D_2O	90
Figure IV.13: Evolution des spectres RMN 1H de la cyclohexanone en fonction du temps dans le milieu réactionnel (POM+One).....	91
Figure IV.14: Evolution des spectres RMN 1H de la cyclohexanone en fonction du temps dans le milieu réactionnel(POM+One+ H_2O_2).....	92
Figure IV.15: Evolution des spectres RMN 1H de la cyclohexanone en fonction du temps dans le milieu réactionnel (POM+One+ D_2O).....	92

Liste des Tableaux

Chapitre I:

Tableau I.1: Complexes peroxométalliques dérivés de l'anion de Keggin $H_3[PM_{12}O_{40}]$ avec $M=Mo$ ou W	15
Tableau I.2: Les données physiques de l'acide adipique.....	24
Tableau I.3: Comparaison entre différents oxydants.....	26

Chapitre II:

Tableau II.1: Quantités des précurseurs utilisées pour la synthèse des hétéropolysels $H_{3-2x}Zn_x$	32
Tableau II.2: Quantités des précurseurs utilisées pour la synthèse des sels $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$	33
Tableau II.3: Fréquences des bandes de vibrations IR (cm^{-1}) des solides $H_{3-2x}Zn_x$	37
Tableau II.4: Fréquences des bandes de vibrations IR (cm^{-1}) des solides $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$	38
Tableau II.5: Résultats de l'analyse thermique des sels $H_{3-2x}Zn_x$	43
Tableau II.6: Résultats de l'analyse thermique des sels d'ammonium $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$	43

Chapitre III:

Tableau III.1: Résultats des analyses RMN 1H et ^{13}C obtenus via les deux modes d'ajouts de l'oxydant (RMN 300 MHZ/Acétone deutérée).....	53
Tableau III.2: Effet de la composition du POM sur le rendement en acide adipique.....	54
Tableau III.3: Comparaison des résultats de certains travaux réalisés pour la synthèse de l'acide adipique.....	61
Tableau III.4: Rendements en AA en fonction de la composition du mélange -one/-ol.....	62
Tableau III.5 : Réutilisation du système $(NH_4)_{1,5}Zn_{0,75}$	63
Tableau III.6: Identification des produits d'oxydation de la cyclohexanone en présence de $H_{0,00}Zn_{1,50}$ par RMN 1H , RMN ^{13}C , RMN COSY 1H - 1H et SM.....	71

Chapitre IV:

Tableau IV.1: Résultats RMN en solution aqueuse des espèces principales formées lors de la transformation de $H_3 [PMO_{12}O_{40}]^{3-}$ en présence d'un agent réducteur ou oxydant.....	84
--	----

Introduction Générale

La composition de l'atmosphère a subi des changements considérables depuis le début du développement industriel et l'explosion démographique du 20^{ème} siècle. Depuis, les considérations environnementales sont au cœur des préoccupations sociétales, dont la problématique est de savoir comment soutenir une population toujours grandissante tout en préservant notre patrimoine naturel pour les générations futures. C'est la définition même du concept du développement durable, ayant conduit à la naissance de la chimie verte. Cette nouvelle discipline dite chimie de l'environnement est devenue un axe stratégique de recherche qui vient pour compléter l'expertise déjà existante dans les autres domaines. De nos jours, les recherches environnementales développées combinent travaux de laboratoire, approche de terrain et modélisation théorique couvrant un large spectre de thématiques fondamentales et appliquées dont la production propre de l'acide adipique(AA).

En effet, la synthèse verte de l'AA est d'importance capitale pour de nombreuses raisons. Avec une capacité de production globale supérieure à 3,5 millions de tonnes par an et comme précurseur primaire pour la fabrication du nylon 6,6, des plastiques polyuréthanes, des résines synthétiques et également comme additif alimentaire, l'AA est un intermédiaire clé pour l'industrie. Toutefois, sa production conventionnelle est basée sur l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en présence d'un excès d'acide nitrique (50-60%) comme oxydant et d'un système catalytique, Cu (II)/NH₄VO₃. Ce processus souffre en plus de la corrosion, de l'émission inévitable de N₂O (300 Kg de N₂O par tonne d'AA), conduisant ainsi au réchauffement planétaire et à la destruction de la couche d'ozone. Par conséquent, de nombreux efforts ont été consacrés au développement de procédés plus efficaces et plus respectueux de l'environnement pour la production industrielle de ce monomère.

Notre approche s'inscrit dans ce contexte. Ainsi, nous nous proposons de synthétiser de l'acide adipique via l'oxydation de la cyclohexanone en présence de polyoxometallates (POMs), solides non polluants, non toxiques et non corrosifs comme catalyseurs propres et du peroxyde d'hydrogène comme oxydant vert, ne générant que de l'eau comme produit de réduction, en absence de solvant, de co-catalyseur et d'agent de transfert de phase. De telles conditions sont en accord avec le concept de la chimie verte.

Dans cette étude des polyoxometallates (POMs) de structure de Keggin à base de zinc de formule H_{3-2x}Zn_xPMo₁₂O₄₀ (H_{3-2x}Zn_x) (avec x: 0-1,5) et leurs homologues ammonium (NH₄)_{3-2x}Zn_xPMo₁₂O₄₀(NH₄)_{3-2x}Zn_x) (avec x: 0-1,25) ont été préparés, caractérisés et testés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique (AA) à partir de l'oxydation la

cyclohexanone et/ou de celle du cyclohexanol en phase liquide à 90°C, en utilisant H₂O₂ (30%). Le processus catalytique de l'oxydation a été examiné in situ par RMN multinucléaire (³¹P, ⁹⁵Mo, ¹⁷O). Une étude cinétique corrélative par UV-Visible a été réalisée en parallèle. De plus, l'examen de la recyclabilité des matériaux a été réalisé. En fin de réaction, l'identification des produits et sous produits de cette dernière est effectué par voie spectroscopique via la RMN ¹H, ¹³C, ¹H-¹H (COSY), et la SM.

Ce manuscrit de thèse se présente en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux aperçus bibliographiques sur les deux axes principaux de cette étude à savoir : les matériaux polyoxometalliques (POMs) et l'acide adipique.

- Le second chapitre est réservé aux préparations et aux caractérisations des solides.

- La réactivité catalytique des matériaux dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique ainsi que l'identification des produits et sous produits de cette réaction ont fait l'objet du 3ème chapitre.

- Enfin, l'étude mécanistique par voies spectroscopiques (RMN multinucléaire, et Uv visible) est présentée dans le dernier chapitre.

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I: Repères bibliographiques

A. LES POLYOXOMETALLATES (POMs)

Ces dernières années, la chimie des POMs continue d'attirer de plus en plus l'attention des chercheurs en raison de leur diversité structurale ainsi que leurs remarquables propriétés physico-chimiques (acido-basiques et redox). Ce qui leur permet de couvrir un large domaine d'application tel que l'analyse chimique, la science des matériaux, la biochimie, la médecine et notamment la catalyse.

I. DEFINITION

Les polyoxométallates (POMs) ou les hétéropolycomposés (HPCs) sont des solides cristallins, non toxiques et inodores de masses molaires élevées (2 à 4 Kg/mol).¹ Ce sont des composés ioniques constitués d'hétéropolyanions (HPAs), de contre-ion (H_3O^+ , alcalins, alcalinoterreux, métaux de transition, des groupements organiques,...) et de molécules d'eau d'hydratation.² Les hétéropolyanions de formule générale $[\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{q-}$, compris les isopolyanions $[\text{M}_y\text{O}_z]^{p-}$, sont des clusters d'oxydes de métaux de transition, obtenus par polycondensation d'oxoanions $[\text{MO}_x]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V} \dots$) en milieu acide. M est un atome addenda à haut degré d'oxydation et X l'atome central ou l'hétéroatome, de coordination tétraédrique ou octaédrique. Les addendas forment avec les ligands oxo O^{2-} des polyèdres de coordination de type $[\text{MO}_y]$ (plus rarement des tétraèdres ou des pentaèdres) autour d'un ou de plusieurs atomes centrales.^{3,4,5} La formation des POMs résulte de l'association de ces polyèdres par des sommets, arrêtes ou plus rarement par des faces (Figure I.1).³

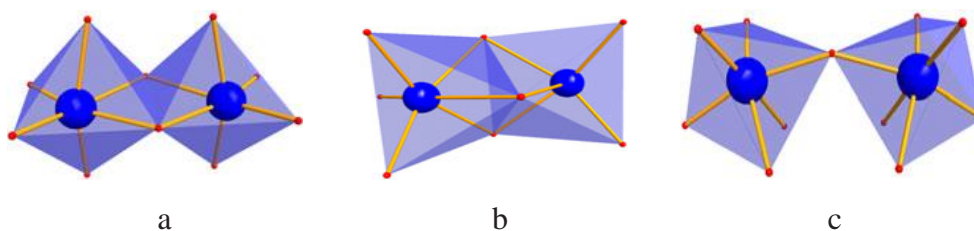


Figure I.1: Illustration des trois modes de coordination octaédrique $[\text{MO}_6]$

a) par arrêtes, b) par faces et c) par sommets M : en bleu, O : en rouge

¹ Monge J.A, Trautwein G, Martínez M.C.R (2011) Solid State Sci 13: 30.

² Okuhara T, Kasai A, Hayakawa N, Yoneda Y, Misono M (1983) J Catal 83: 121.

³ Herrmann S (2015) Springer 1.

⁴ Zhdanov A.A, Shuvaeva O.V (2015) J Anal Chem 70: 757.

⁵ Zammel D, Nagazi I, Haddad A (2015) J Clust Sci 26: 1693.

II. HISTORIQUE

En 1826, Berzelius a préparé le premier HPC, le 12-phosphomolybdates d'ammonium de formule $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ce précipité jaune a été synthétisé par l'ajout de molybdates d'ammonium à l'acide phosphorique.⁶ Néanmoins, la résolution structurale de ces nouveaux matériaux nécessitait d'avantage de méthodes analytiques que celles disponibles au 19^{ème} siècle. Ainsi, ce n'est qu'en 1933, que le chimiste J. F. Keggin a pu isoler par diffraction des rayons X, la première structure des POMs dite structure de Keggin. Depuis, la synthèse des polyanions s'est développée de façon remarquable et de nouvelles structures ont été découvertes.

III. CLASSIFICATION STRUCTURELLE DES POMs

III.1. Isopolyanions (IPAs)

Egalement appelés isopolyoxométallates $[\text{M}_y\text{O}_z]^{p-}$, les IPAs sont des oxydes composés uniquement de centres métalliques « M » identiques et d'atomes d'oxygène. Ils sont généralement obtenus par acidification de l'ion tétraoxométallate utilisé comme précurseur. Les isopolyoxométallates sont formés par simple connexion d'octaèdres $\{\text{MO}_6\}$ et possèdent des structures comprenant entre six et douze centres métalliques. L'exemple d'isopolyanions le plus connu est les POMs de type Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{p-}$ $\{\text{M}_6\}$, c'est la plus petite structure décrite. Cependant, il existe aussi d'autres formes moins compactes telles que le décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ou le paratungstate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ ^{7,8} (Figure I.2). Ces composés sont en général moins stables que leurs homologues hétéropolyanions. Certains d'entre eux présentent une densité de charge élevée à leur surface, ce qui leur confère un caractère basique prononcé.⁸

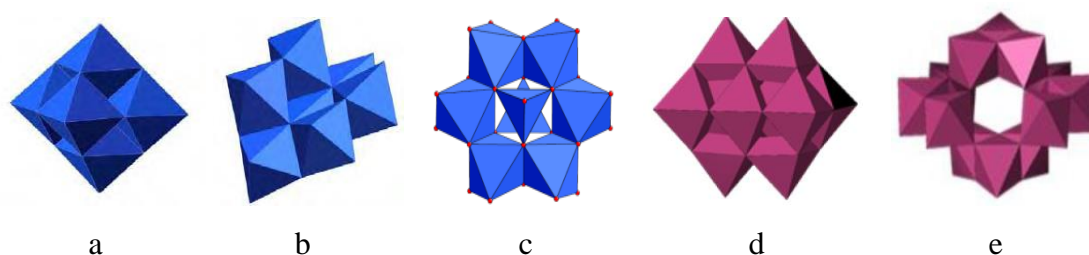


Figure I.2: Représentation polyédrique de certaines structures isopolyanioniques

a) $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$; b) $[\text{M}_7\text{O}_{24}]^{n-}$; c) $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; d) $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ et e) $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$

⁶ Ueda T, Nambu J, Yokota H, Hojo M (2009) Polyhedron 28: 43.

⁷ Gunaratne K.D.D, Prabhakaran V, Johnson G.E, Laskin J (2015) J Am Soc Mass Spectrometry 26: 1027.

⁸ Bossoh A.M (2017) Thèse doctorat Sciences chimiques, Université Paris-sud.

III.2. Hétéropolyanions (HPAs)

De formule générale $[X_xM_yO_z]^{q-}$, ils comprennent, en plus de l'atome métallique et des atomes d'oxygène, un ou plusieurs hétéroatomes X.⁷ Ainsi, l'HPA contient une forte proportion d'atomes de métal de transition (atome addenda) et une proportion beaucoup plus faible d'hétéroatomes.

Les POMs les plus répandus sont les polyoxotungstates et les polyoxomolybdates de type Lindqvist, Anderson, Keggin, Preyssler et Dawson (Figure I.3).^{7,9}

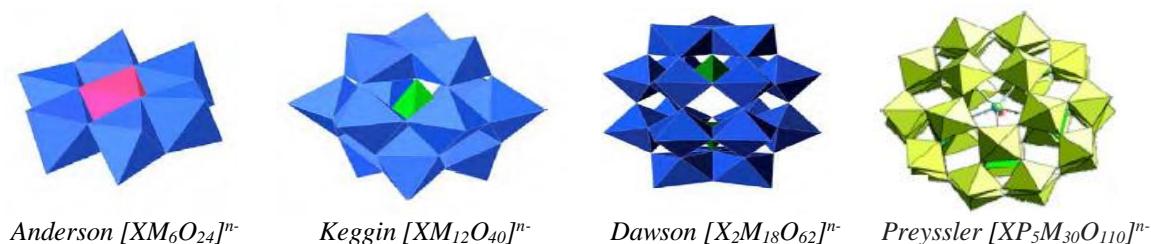


Figure I.3: Représentation polyédrique des structures d'hétéropolyanions les plus connues

Il existe aussi d'autres familles de POMs qui possèdent des architectures moins connues. Néanmoins, leurs propriétés sont très prometteuses (Figure I.4).^{9,10}

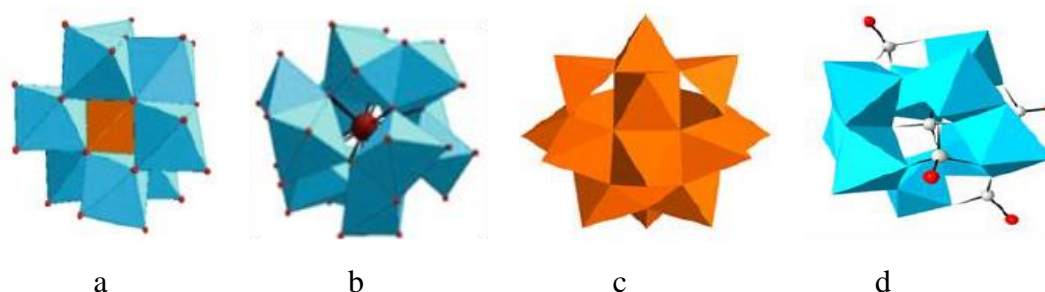


Figure I.4 : Quelques structures de POMs moins connues
a) Allman-Waugh; b) Dexter-Silverton $[(UO_{12})Mo_{12}O_{30}]^{8-}$; c) polyoxovanadate $[V_{18}O_{42}(X)]^{12-}$; d) polyoxoniobates $[H_3Nb_9P_5O_{41}]^{9-}$

III.3. POMs Géants

En plus des petites structures "habituelles", les polyoxomolybdates peuvent aussi former des structures complexes possédant jusqu'à plusieurs centaines de centres métalliques. En effet, il est possible de combiner des fragments de POMs pour obtenir des structures de plus en plus grandes avec de nouvelles propriétés. Les POMs géants les plus connues sont les

⁹ Garcia-Lopez E.I, Marci G, Palmisano L (2016) Heterogeneous Photocatalysis 63.

¹⁰ Salomon M.W (2016) Thèse doctorat en Sciences chimiques, Université Paris-Saclay.

POMs de type Keplérate tel que le nanoball $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]$ (abrégé $\{\text{Mo}_{132}\}$), un autre exemple bien connu est la roue géante $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-}$ (abrégé $\{\text{Mo}_{154}\}$ et surnommé *blue wheel*) et le plus gros polyoxomolybdate à avoir été synthétisé possède plusieurs centaines de centres métalliques $[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$ (abrégé $\{\text{Mo}_{368}\}$ et surnommé *blue lemon* ou *Hedgehog*) (Figure I.5).^{11,12,10} En effet, tous les POMs géants peuvent être décrits comme l'assemblage d'unités pentagonales par divers ligands. Ces unités sont formées par un atome central de coordinence 7 (en géométrie bipyramide à base pentagonale) connecté par ses arêtes à cinq atomes de coordinence 6 (en géométrie octaédrique) (Figure I.5d).¹⁰

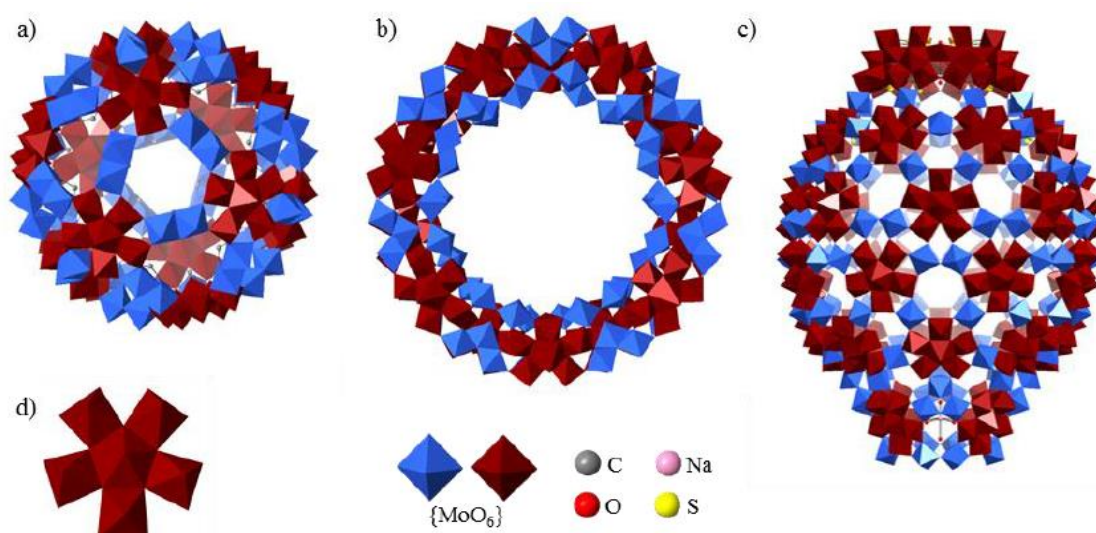


Figure I.5: Représentation de POMs géants et de l'unité pentagonale

a) Keplérate $\{\text{Mo}_{132}\}$, b) $\{\text{Mo}_{154}\}$, c) $\{\text{Mo}_{368}\}$. d) unité pentagonale

Dans le cadre de ce travail, seules des POMs de structure Keggin seront étudiés.

IV. POLYOXOMETALLATES DE TYPE KEGGIN

En chimie des POMs, la structure de l'hétéropolyanion $[\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{q-}$ est appelée structure primaire et celle constituée de l'hétéropolyanion, du contre-ion et des molécules d'eau d'hydratation, structure secondaire. Les structures secondaires se condensent en petites particules de plusieurs dizaines de nanomètres pour former la structure tertiaire.

¹¹ Rezaeifard A, Jafarpour M, Haddad R, Tavallaeei H, Hakimi M (2015) J Clust Sci 26: 1439.

¹² Ostroushko A.A, Tonkushina M.O (2016) J Phys Chem 90: 436.

IV.1. Structure primaire

L'hétéropolyanion de Keggin (KU), $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (noté XM_{12}) est constitué d'un assemblage de 4 groupements trimétalliques (M_3O_{13}) autour d'un tétraèdre central XO_4 , Figure I.6.¹³ Chaque groupement M_3O_{13} , résulte de l'association de trois octaèdres MO_6 par mise en commun d'arêtes.

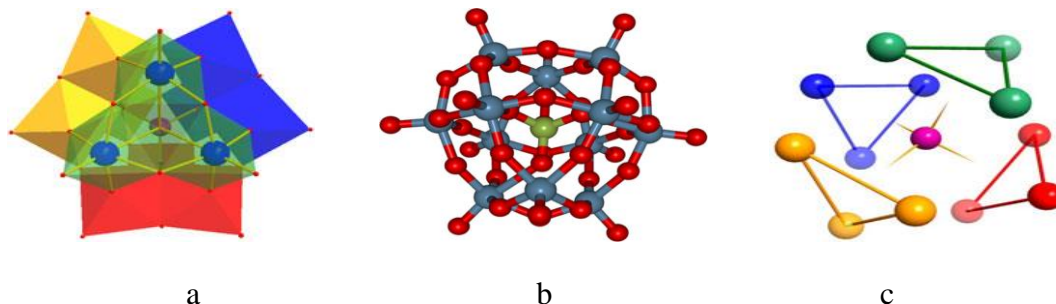


Figure I.6: Différentes représentations de la structure de Keggin

a) polyédrique, b) atomique, c) représentation de la symétrie T_d

Dans l'anion $XM_{12}O_{40}^{n-}$, on distingue 4 types d'atomes d'oxygène notés O_a , O_b , O_c et O_d qui occupent quatre positions différentes (Figure I.6).

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents,
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène, notés O_d , reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).¹⁴

IV.2. Structure secondaire et tertiaire

La structure secondaire du POM dépend de la nature du contre-ion (cation) et peut évoluer avec le degré d'hydratation. Les POMs peuvent, dans une large majorité des cas, cristalliser sous forme d'acides ou de sels alcalins. Lors de leur cristallisation, ces composés maintiennent leur structure en s'entourant de plusieurs molécules d'eau ou de solvant, qui sont nécessaires à la cohésion du cristal. Les protons des hétéropolyacides fortement hydratés

¹³ Langpape M, Millet J.M.M (2000) Appl Catal A: Gen 200: 89.

¹⁴ Rinfray C (2014) Thèse doctorat en chimie moléculaire, Université pierre et marie curie.

existent sous forme d'ions oxonium H_5O_2^+ ou H_9O_4^+ , liés à 4 hétéropolyanions voisins par des liaisons hydrogènes en présence des oxygènes terminaux (O_d).^{15,9}

Il existe une autre structure dite tertiaire. Elle est relative aux propriétés physiques des HPAs, qui englobe plusieurs facteurs comme la taille des particules, la dimension des pores ou encore la distribution des protons dans le matériau (Figure I.7).¹⁶

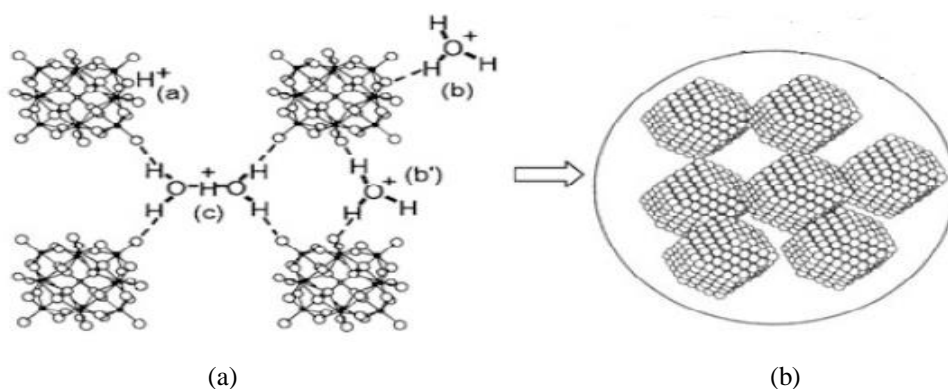


Figure I.7: Structure secondaire (a) et structure tertiaire (b) des hétéropolyacides

Sur la Figure I.8 suivante est représenté un exemple de structure secondaire d'un silicotungstate à contre ion zinc de formule $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁷

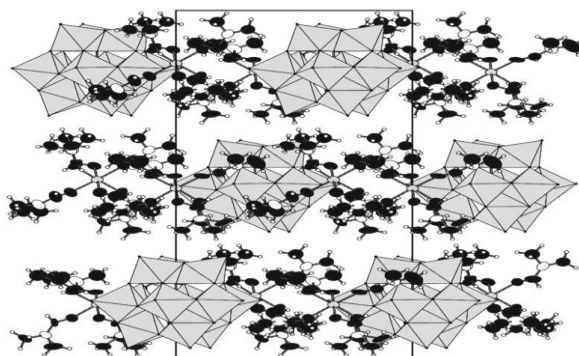


Figure I.8: Structure secondaire de $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

¹⁵ Mizuno N, Katamura K, Yoneda Y, Misono M (1983) J Catal 83:384.

¹⁶ Hueber D (2015) Thèse de Doctorat en chimie organique, Université Strasbourg.

¹⁷ Udalova L.I, Adonina S.A, Abramov P.A, Korolkov I.V, Sokolov M.N (2017) Koordinatsionnaya Khimiya 43: 352.

IV.3. Dérivés de l'anion de Keggin

De nombreux types de polyoxométallates de structure Keggin ont été synthétisés et caractérisés depuis la première préparation d'hétéropolyanion :

IV.3.1. Des isomères

L'isomérisation des POMs a été étudiée expérimentalement et théoriquement. Nous indiquons à titre indicatif qu'il existe des isomères pour les HPAs de Keggin, de Dawson, et d'Anderson, et des isomères pour les IPAs de Lindqvist. Ainsi, l'anion de Keggin possède cinq isomères $\alpha(T_d)$, $\beta(C_{3v})$, $\gamma(C_{2v})$, $\delta(C_{3v})$ et $\varepsilon(T_d)$ (Figure I.9).¹⁸

- L'isomère α possède une symétrie T_d , et donc quatre axes de rotation d'ordre 3. Les arrêtes libres de chaque triade (M_3O_{13}) sont pontantes entre deux groupements différents.
- Les isomères β , γ , δ et ε sont obtenus par rotation d'un angle $\pi/3$ (60°) des groupements trimétalliques M_3O_{13} , autour des axes C_3 .¹⁹ Il est important de noter que l'instabilité de ces derniers isomères est liée à la répulsion de Coulomb attribuable à la diminution des distances M-M de ces structures de Keggin.²⁰ L'isomère β (C_{3v}) présente un mode de liaison différent entre les entités trimétalliques car une de ses triades a formellement tourné de 60° et les arrêtes libres de celle-ci sont alors pontantes entre deux sommets d'un même groupement. Cependant, l'isomère γ de type tungstène a été synthétisé et isolé auparavant, et peu d'études ont rapporté la synthèse et la caractérisation de l'isomère ε -Keggin.²¹

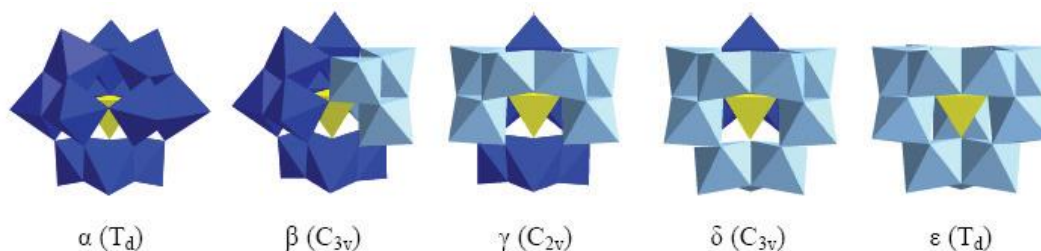


Figure I.9: Représentation des différents isomères de la structure de Keggin

¹⁸ Jallet M.V (2015), Thèse de doctorat en Chimie moléculaire, Université Pierre et Marie Curie.

¹⁹ Schaming D (2010), Thèse doctorat en Chimie physique, Université paris-sud.

²⁰ Çalişkan G.T (2012), Thèse doctorat en Chimie Organométallique et de Coordination, Université de Toulouse.

²¹ Mansouri S (2014), Thèse doctorat en Chimie des matériaux, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

IV.3.2. Des lacunaires

Les POMs de type Keggin saturés ont tendance à perdre un ou plusieurs groupes (MO_6) avec $\text{M} = \text{Mo}$ ou W , en augmentant le pH, ou par condensation des oxanions et hydrolyse contrôlé de la solution pour donner des POMs lacunaires tels que les dérivés monovacants $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ notés $\{\text{XM}_{11}\}$ ($[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{SiM}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, ... etc.); divacants $[\text{XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ notés $\{\text{XM}_{10}\}$ ou trivacants $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ $\{\text{XM}_9\}$ (Figure I.10).^{3,22}

La formation de ces espèces lacunaires est réversible, une acidification du milieu redonne l'espèce complète. Les atomes d'oxygène au bord de la lacune sont particulièrement riches en électrons, et ont par conséquent un fort caractère nucléophile. Un composé monolacunaire se comporte comme un ligand pentadentate, où le site vacant est constitué de cinq donneurs d'oxygène dans un arrangement pyramidal. Ce dernier est parfaitement adapté pour accepter un ligand $[\text{ML}]^{n+}$ dans une géométrie pseudo-octaédrique avec ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 , la pyridine, etc.). Par ailleurs, des ions métalliques peuvent être incorporés aux sites vacants de ces anions lacunaires pour former des polyoxométallates substitués par un métal.^{3,17,6,23}

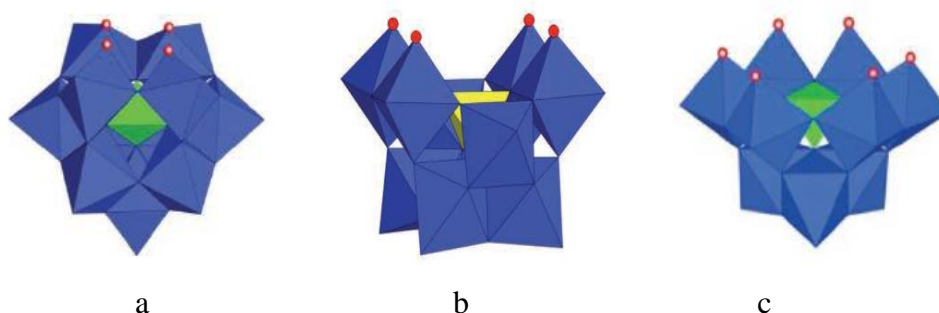


Figure I.10: Représentation polyédrique de trois POMs lacunaires

a) Monolacunaire $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, b) Bilacunaire $[\text{XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$, c) Trilacunaire $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$

IV.3.3. Des substitués

Une des particularités des POMs tels que le $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, est la possibilité de moduler leurs propriétés acide et rédox par substitution partielle ou totale des protons du contre ion par d'autres éléments à savoir : des métaux de transition, des ions ammonium, des cations organiques ou mixtes..., pour obtenir des hétéropolysels. Ou par substitution anionique d'un ou de deux atomes de molybdène de l'anion de Keggin par d'autres éléments de transition ou par des groupements organométalliques ou organiques.

²² Kuznetsova N.J, Detusheva L.G, Kuznetsova L.I, Fedotov M.A, Likhoholov V.A (1996) J Mol Catal A: Chem 114: 131.

²³ Herrmann S (2015) Springer 21.

a. Substitution cationique des protons

Selon la littérature, on distingue deux groupes d'hétéropolysels :

• **Sels du groupe A**

Les contre-ions de ces sels sont des métaux de petite taille (Co^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} ...), entourés de molécules d'eau de cristallisation, ils sont ainsi fortement solubles dans l'eau. Leur structure cristallographique dépend du degré d'hydratation comme dans le cas des hétéropolyacides. Les solides hydratés avec peu de molécules d'eau (< 6 molécules d'eau par unité de Keggin) ont généralement une structure triclinique.^{24,25} Les surfaces spécifiques des sels de ce groupe sont très faibles.

• **Sels du groupe B**

Pour le groupe B, les contre-ions sont de gros cations (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ...) conduisant à des sels peu solubles. Leur structure de symétrie cubique est très stable et leur surface spécifique est plus importante ($100\text{--}200 \text{ m}^2/\text{g}$).²⁵ La substitution des protons est généralement totale et le cation occupe la place des ions (H_5O_2^+). Ces sels cristallisent donc sans eau d'hydratation ni eau de constitution, de ce fait, leur structure secondaire est stabilisée.²⁶

b. Substitution anionique du groupement métallique (Mo, W,....)

Il est possible d'incorporer ou de greffer des métaux de transitions (tels que V (V), Fe (III) et Al (III)), des lanthanides, des organométalliques ou des groupes organiques dans le POM vacant «lacunaire» (Figure I.11).^{27,28} Pour ce faire, la première étape consiste à retirer un ou plusieurs octaèdres métalliques de l'HPA de départ (le POM initial) afin de générer les espèces dites lacunaires.³ Il est important de rappeler que dans un cluster non lacunaire, c'est-à-dire la structure plénière, la charge négative est délocalisée sur l'ensemble des 40 oxygène du POM, alors que dans un POM lacunaire, les atomes d'oxygène sont plus nucléophiles et donc plus réactif vis-à-vis des groupes organiques et inorganiques électrophiles. En conséquence, les groupes lacunaires comportent un ou plusieurs sites de fixation.⁹

Les POMs substitués par des métaux de transition sont les plus utilisés en catalyse. Bien que beaucoup d'attention aient été dirigée vers la préparation et l'application de ce genre de POMs, la détermination de leurs mécanismes de formation reste encore très ambiguë.

²⁴ Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Salhi N, Cadot E, Rabia C (2013) Catal Lett 143: 749.

²⁵ Mazari-Hachi T, Hocine S, Salhi N, Saadi A, Rabia C (2009) J Algerian Chem Soc 19 (2): 139.

²⁶ Tahar A, Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Marchal-Roch C, Rabia C (2014) Catal Lett 145: 569.

²⁷ Ueda T, Toya T, Hojo M (2004) Inorg Chim Acta 357: 59.

²⁸ Lu Y.k, Xu J.N, Cui X.B, Jin J, Shi S.Y, Xu J.Q (2010) Inorg Chem Commun 13: 46.

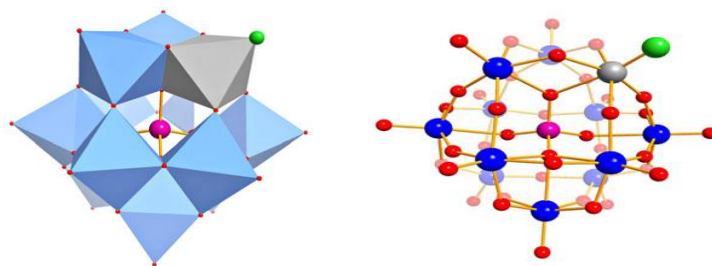


Figure I.11: Représentation polyédrique et atomique d'un Keggin mono-substitué par un métal

IV.3.4. Des capés

Récemment, plusieurs complexes dans lesquels les ions hétérométalliques coordonnés aux POMs via des atomes d'oxygène terminaux ont été rapportés. Ce comportement est particulièrement typique des éléments les plus oxophiles. Les complexes de ce type sont souvent synthétisés en utilisant des solvants organiques donneurs qui peuvent compléter la sphère de coordination de l'hétéroatome.¹⁷ Par ailleurs, il a été montré que ce type de coordination est possible pour certains métaux si la charge de POM est relativement élevée, en particulier pour les espèces $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ et pour certains polyoxoniobates et polyoxotantates. Jusqu'à présent, un grand nombre de POMs de Keggin capés ont été rapportés, tels que les bi-, les tri-, les tetra- ainsi que la structure hexa-plafonnée. A titre d'exemple, Lu et coll²⁸, ont élaboré un POM phosphomolybdique de Keggin à bi-antimoine (capé de deux atomes de Sb^{III} sur deux faces opposées $\{\text{Mo}_4\text{O}_4\}$), Figure I.12. D'autre part, Ueda et coll ont étudié les conditions de formation des complexes AsVMo_{11} et $\text{AsV}_2\text{Mo}_{10}$.²⁹

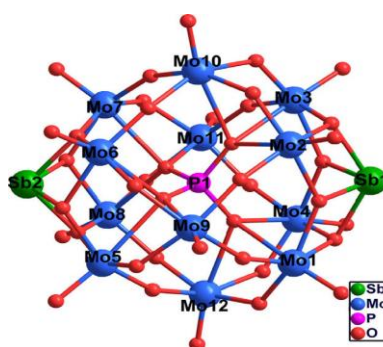


Figure I.12: Représentation du polyoxoanion de type Keggin bi-antimoine capé
 $(\text{PMo}^{\text{V}}_7\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{40}\text{Sb}_2^{\text{III}})^{4-}$

²⁹ Ueda T, Wada K, Hojo M (2001) Polyhedron 20: 83.

IV.3.5. Des réduits

Au sein des POMs, les cations métalliques sont à leur plus haut degré d'oxydation. C'est pour cette raison qu'ils peuvent être facilement réduits lors d'échanges redox sans que leur structure ne soit altérée. Les espèces molybdiques ou tungstiques présentent la particularité d'un changement de couleur qui tire vers le bleu « heteropolyblues » ou vers le marron « heteropolybrowns » respectivement après réduction. Cette couleur résulte des transitions d-d et des transitions d'intervalence. Il est à noter que ces hétéropolyanions peuvent également être photo-réduits en présence d'alcools et de divers substrats organiques.^{30,31}

IV.3.6. Complexes peroxométalliques

Les composés peroxydiques tel que l'hydroperoxyde d'alkyle, le dioxygène et le peroxyde d'hydrogène^{32,33} sont largement utilisés comme oxydants pour les composés organiques. Parmi ces oxydants, le peroxyde d'hydrogène est le plus adéquat sur le plan environnemental, engendrant uniquement l'eau comme sous-produit. Toutefois, son utilisation est toujours accompagnée par un catalyseur afin de renforcer son caractère oxydant. Parmi ces catalyseurs, ceux à base de métaux de transition (Mo^{VI} et W^{VI}) sont ceux qui ont attirés plus l'attention des chercheurs. En effet, ces derniers conduisent à la formation de complexes peroxométalliques (Figure I.13)³², oxydants stœchiométriques ou catalytiques efficaces pour des substrats organiques.³⁴ Le principe de ces oxydations consiste en un transfert d'atomes d'oxygène du composé péroxométallique vers le substrat organique.^{22,33,35} Une des caractéristiques attrayantes de ces oxydants est leur polyvalence, ils sont ainsi capables d'oxyder des alcènes, des alcools, des cétones, du soufre, des dérivés du phosphore et de l'azote et même des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, ils peuvent même assurer des oxydations radicalaires.³² Quant aux espèces peroxy-POM, la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'acide tungstique ou molybdique, et divers types de polyoxométalates, a été étudiée par plusieurs techniques physico-chimiques (spectroscopie RMN, UV, IR, Raman et IP).

³⁰ Youn M, Kima H, Jung J.C, Songa I.K, Barteau K.P, Barteau M (2005) J Mol Catal A: Chem 241: 227.

³¹ Ermolenko L, Giannotti C (1996) J Mol Catal A: Chem 114: 87.

³² Conte V, Furia F.D, Moro S (1996) J phys Org Chem 9: 329.

³³ Furia F.D, Modena G (1985) Rev Chem Inter 6: 51.

³⁴ Dengel A.C, Griffith W.P (1989) polyhedron 8: 1371.

³⁵ Aubry C, Chottard G, Platzner N, Brtgeault J.M, Thowenot R, Chauveau F, Huet C, Ledonl H (1991) Inorg Chem 30: 4409.

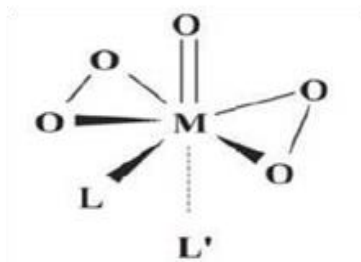


Figure I.13: Complexe peroxometallique mononucléaire

($M = Cr, Mo, W, Re; L/L' = H_2O, Me, \dots$)

a. Formation des complexes peroxométalliques

Les complexes peroxométalliques se forment par l'action des composés peroxydiques (soit l'hydrogène peroxyde ou alkyl hydroperoxydes.....) sur le molybdène (VI) ou le tungstène (VI), selon le processus présenté en Figure I.14. Cette réaction est bien décrite dans le cas des métaux d^0 . Elle peut conduire à la formation de complexes monomériques (Figure I.13) ou polymériques (Figure I.15) à base de tungstène ou de molybdène, et contenant des ligands oxo et peroxy.^{36,18}

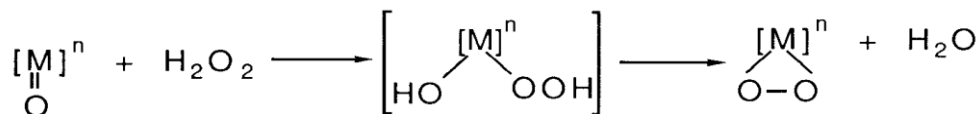


Figure I.14: Processus de formation des espèces peroxy

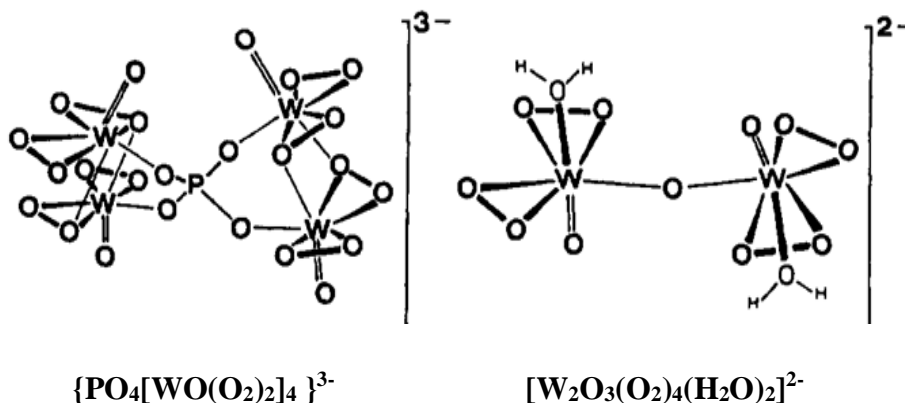


Figure I.15: Structure de certaines complexes peroxométalliques

Par ailleurs, il a été prouvé par plusieurs auteurs, en se basant sur des données spectroscopiques en solution (UV, IR, Raman, Spectroscopie RMN ^{31}P , ^{95}Mo et ^{183}W) que

³⁶ Bregeault J.M, Thouvenot R, Zoughebi S, Salles L, Atlamani A, Duprey E, Aubry C, Robert F, Chottard G (1994) Studies in surface Science and Catalysis 82: 571.

les anions dodécatingstique- (ou molybdique) de Keggin, $H_3[PM_{12}O_{40}]$, se décomposent en présence de H_2O_2 pour donner, le véritable catalyseur actif en réaction, les complexes peroxométalliques "PM₄" ($[PM_4O_m]^{α-}$), "PM₃" ($[PM_3O_n]^{β-}$), "PM₂" ($[PM_2O_p]^{γ-}$), "PM₁" ($[PMO_q]^{δ-}$) et $[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (M = Mo, W), etc . Certaines espèces sont présentées dans le tableau I.1, en précisant leurs déplacements chimiques en RMN ($^{31}P/^{95}Mo/^{183}W$).^{32,35,36}

Tableau I.1: Complexes peroxométalliques dérivés de l'anion de Keggin $H_3[PM_{12}O_{40}]$ avec M=Mo ou W

Composé	^{31}P (ppm)	$^{95}Mo/^{183}W$
$[MoO(O_2)_2(galact)]^{2-}$	/	-220
$[WO(O_2)_2(galact)]^{2-}$	/	-462
$[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$	/	-697
$[PW_4O_m]^{α-}$	-3,5	-667
$[PW_3O_n]^{β-}$	-1,5	-668
$[PW_2O_p]^{γ-}$	-0,3	-676
$[PWO_q]^{δ-}$	+0,3	-675

b. Facteurs influençant la formation des complexes peroxométalliques

La formation des complexes peroxy dépend de plusieurs paramètres tels que : la nature du solvant, du métal, du ligand, du pH de la phase aqueuse,... etc. Ainsi, les complexes peroxy, en solution aqueuse, se forment facilement par addition du peroxyde d'hydrogène aux acides de molybdène (VI) ou de tungstène (VI), etc.³⁵ Leur concentration est liée à la concentration en H_2O_2 , au temps de réaction et à la valeur du pH du mélange réactionnel.³⁷ A titre d'exemple, le peroxométallique mononucléaire $[MoO(O_2)_2(H_2O)_2]$ se forme dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (10-30%) à pH 2-4.³⁸

Egalement, le métal joue un rôle déterminant dans la structure du complexe (sa géométrie, ses états d'oxydation et l'accessibilité des orbitales). Ainsi, les composés peroxocomplexes du vanadium présentent une plus grande polyvalence dans les structures par rapport à celle du molybdène et du tungstène. Les peroxy molybdiques et tungstiques sont homologues et caractérisés par un centre MO_4^+ (M = Mo, W). Les ions métalliques montrent un nombre de coordination de sept, avec une structure proche du bipyramidal pentagonal.³⁹

Le choix du ligand L a une influence directe sur la stabilité du complexe peroxy $[MoO(O_2)_2L(H_2O)]$. Plusieurs classes de ligand ont été étudiés tels que : les pyridines, les N-oxydes de

³⁷ Su H, Yang C (2014) Chines J Catal 35: 1224.

³⁸ Wahl G, Kleinhenz D, Schorm A, Sundermeyer J, Stowasser R, Rummey C, Bringmann G, Fickert C, Kiefer W (1999) Chem Eur J 5: 11.

³⁹ Ramos M.L, Justino L.G, Burrows H.D (2011) Dalton Trans 40: 4374.

pyridine, les pyrazoles, l'oxyde de triphénylphosphine (OPPh₃), le Diméthylformamide (DMF), l'hexaméthylphosphoramidate (HMPA), ect.^{38,39}

c. Complexes peroxométalliques en catalyse

Les complexes peroxocomplexes de métaux de configuration d⁰, notamment ceux de V (V), Mo (VI) et W (VI) sont connues comme oxydants sélectifs pour une variété de composés organiques et inorganiques. En effet, plusieurs auteurs ont rapporté l'efficacité des complexes peroxométalliques, (tels que (PO₄(MO(O₂)₂)₄)³⁻, M = W, Mo) dans l'oxydation de l'alcool benzylique³⁷, l'époxidation des oléfines⁴⁰, l'oxydation des alcynes⁴¹, la cétonisation d'alcools et de diols et le clivage oxydatif du 1,2-diols et oléfines⁴², etc. De manière générale, la réactivité des peroxocomplexes diminue dans l'ordre suivant W > Mo > V. Toutefois, il est important de noter que la formation de certaines espèces peroxo tel que le (PW₄) à partir du POM (PW₁₂) s'avère être un processus réversible.⁴³

V. PROPRIETES DES POMs

Les principales propriétés des POMs sont décrites ci-dessous.

V.1. Stabilité des hétéropolyanions

a. Stabilité des HPAs en solution

La stabilité des POMs de structure Keggin en solution dépend de nombreux paramètres tels que la nature du solvant, le pH, la concentration des espèces et la température. Du fait de leur grande ionicité, les POMs possèdent l'avantage de pouvoir être solubles en milieux aqueux et organiques, en fonction de leurs contre-ions et la nature du solvant.⁴⁴ Ces solides sont stables en solution à pH acide, cependant en solution aqueuse diluée ils ont tendance à se décomposer pour former des espèces lacunaires.^{3,24} Cette stabilité varie avec la nature de l'atome central et décroît selon l'ordre suivant : Si ≡ Ge > P >> As et favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels tels que H₂SO₄, H₃PO₄, ... etc.³³

Les hétéropolyanions réduits sont stables à des pH plus élevés que les composés non réduits correspondants. En effet, leur charge négative plus grande fait augmenter leur basicité et limite leur hydrolyse. Ils sont en revanche souvent moins stables en milieu acide.²¹

⁴⁰ Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K (2005) Coord Chem Rev 249: 1944.

⁴¹ Ishii Y, Sakata Y (1990) J Org Chem 55: 5545.

⁴² Ishii Y, Yamawaki K, Ura T, Yamada H, Yoshida T, Ogawa M (1988) J Org Chem 53: 3581.

⁴³ Zhang S, Zhao G, Gao S, Xi Z, Xu J (2008) J Mol Catal A: Chem 289: 22.

⁴⁴ Alcañiz-Monge J, Trautwein G, Román-Martínez M.C (2011) Solid State Sci 13: 30.

b. Stabilité thermique des hétéropolyanions

La stabilité thermique des hétéropolyanions est une donnée essentielle pour leur utilisation en catalyse. A l'état solide, cette stabilité dépend de la composition et de la nature de l'ion métallique et de celle de l'hétéroatome. L'étude thermique des HPAs à l'état solide a été suivie par de nombreuses méthodes, telle que la DRX à différentes températures. Cette dernière montre que la structure cristalline des HPAs dépend du nombre de molécules d'eau d'hydratation. Ainsi, plus le degré d'hydratation de l'HPA est élevé plus la symétrie de la structure est grande.³⁶ Les POMs peuvent avoir plusieurs degrés d'hydratation, allant jusqu'à 30 molécules d'eau par hétéropolyanion conduisant ainsi à un réseau cubique. Les composés fortement hydratés ne sont pas stables à température ambiante, ils évoluent vers des hydrates plus stables, en général à 13 ou 14 H₂O et le réseau devient triclinique.⁴⁵ Cette eau (eau de cristallisation ou d'hydratation) peut être éliminée généralement entre la température ambiante et 250°C⁴⁶ alors que l'eau de constitution provenant de la combinaison des ions H⁺ et l'oxygène du réseau peut être éliminée entre 250 et 350°C. Au-delà, l'acide se décompose en oxydes MoO₃ et P₂O₅.²¹

Les hétéropolyacides, ayant des protons comme contre ion, sont thermiquement moins stables. Ainsi, la stabilité thermique des acides de structure de Keggin diminue dans l'ordre suivant: H₃PW₁₂O₄₀> H₃SiW₁₂O₄₀> H₃PMo₁₂O₄₀> H₃SiMo₁₂O₄₀.⁹ Cette stabilité peut être renforcée par la formation de sels appropriés et varie en fonction de la nature du contre ion comme suit: Cs⁺, Ti⁺, K⁺> NH₄⁺> La³⁺, Ce³⁺> Mg²⁺> Mn²⁺, Ca²⁺> Cd²⁺, H⁺> Ni²⁺, Cu²⁺> Co²⁺, Ba²⁺.⁴⁷

V.2. Propriétés acides

Les hétéropolyacides de type Keggin sont des acides de Brønsted plus forts que les acides minéraux conventionnels HX(X: Cl, Br, I) et les oxacides (H₂SO₄, HNO₃).^{48,7} De plus, ils ont l'avantage d'être non-volatils, peu odorants et facilement conditionnables. La densité de charge est majoritairement partagée entre le métal M et les atomes d'oxygène terminaux (Od). Par conséquent, la charge électronique est faible à la surface du polyanion.²¹ Comme il n'y a pratiquement pas de localisation de charges, les protons subissent une faible attraction et il en résulte une forte acidité de Brønsted due à la présence des protons hydratés dans le solide.⁴⁹

⁴⁵ Marosi L, Areán C.O (2003) J Catal 213: 235.

⁴⁶ Marchal-Roch C, Millet J.M.M (2001) C R Acad Sci Paris, Chim / Chem 4: 321.

⁴⁷ Mamoru A.I (1982) Appl Catal 4: 246.

⁴⁸ Mylonas A, Hiskia A, Papaconstantinou E (1996) J Mol Catal A: Chem 14: 191.

⁴⁹ Andrieu I (1997) Thèse de doctorat en Spectrochimie, Université des sciences et technologies de lille.

L'acidité dépend peu de la nature de l'hétéroatome et beaucoup plus de celle du métal.⁵⁰ Celle de Bronsted peut être contrôlée par la substitution des protons par des cations métalliques. L'ordre de l'acidité pour les acides de Keggin est le suivant: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.²¹

V.3. Propriétés oxydo-réductrices

Dans les POMs, les métaux M (M= W, Mo, V,...) se présentent dans leur état d'oxydation le plus élevé (d^0 ou d^1). Ces derniers se lient aux oxygènes O^{2-} , ce qui leur confère une structure à caractère ionique. La charge globale de ces anions dépend de l'hétéroatome X (formellement P^{5+} , Al^{3+} , I^{7+} ...), et du métal. Ces clusters peuvent échanger d'une façon réversible un grand nombre d'électrons sans modification de leur géométrie.^{3,37} Une étude des propriétés redox des HPAs de structure $\text{H}_n\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ (X= P, As, Ge, Si) a rapporté que les potentiels d'oxydoréduction de ces composés augmentent dans le sens de l'augmentation de l'électronégativité de l'hétéroatome X: $\text{Si} < \text{Ge} < \text{P} < \text{As}$.^{3, 6,9} De plus, de nombreuses études ont mis l'accent sur l'effet du contre ion sur les performances catalytiques du POM. Ainsi, l'utilisation de fer Fe (III), vanadyl VO(II), antimoine Sb (III), nickel Ni (II), ou cobalt Co (II), etc comme contre-cation modifie les propriétés redox de l'HPA. Un échange d'électrons se produit entre ces métaux à différents états d'oxydation et le Mo (VI et V).^{51, 52} Cette capacité de réduction des POMs est très utile pour leur application en tant que photocatalyseurs dans les processus de photodégradation des polluants.⁹

VI. APPLICATIONS DES POLYOXOMETALLATES

Il en résulte de la diversité de propriétés des POMs une diversité d'applications. Ainsi, au cours des dernières décennies, les POMs ont suscité un intérêt grandissant pour la chimie analytique, la catalyse^{53,45}, la photocatalyse^{54,48}, la biologie¹² et la médecine⁵⁵ et sont de nouveaux matériaux d'intérêt pour la science des matériaux^{3,56},... etc. Les applications technologiques de ces matériaux sont très intéressantes mais la concrétisation de ces potentialités sur le plan industriel semble une perspective à plus longue échéance. Parmi les nombreuses applications des hétéropolycomposés, la catalyse est le secteur d'utilisation le

⁵⁰ Mizuno N, Misnot M (1997) Mol Sci 2: 84.

⁵¹ Dermeche L, Thouvenot R, Hocine S, Rabia C (2009) Inorg Chim Acta 362: 3896.

⁵² Mazari T, Marchal-Roch C, Hocine S, Salhi N, Rabia C (2009) J Nat Gas Chem 18: 319.

⁵³ Jing F, Katryniok B, Bordes-Richard E, Paul S (2013) Catal Today 203: 32.

⁵⁴ Ermolenko L, Giannotti C (1996) J Mol Catal A: Chem 114: 87.

⁵⁵ Mirzaei M, Eshtiagh-Hosseini H, Arefian M, Akbarnia F, Miri F, Edalatkar-Moghadam S, Shamsipur M (2015) J Iran Chem Soc 12:1191.

⁵⁶ Wei H, Teo B, Chakraborty A, Kayal S (2017) Appl Therm Eng 120: 453.

plus important. Actuellement, la plus grande demande de brevet au sujet des polyoxométallates est liée à la catalyse.

VI.1. Application en biologie et en médecine

De nombreux sels de polyoxométalliques sont biologiquement actifs. Particulièrement, ceux à base de molybdène et de vanadium sont très sélectifs vis-à-vis de certaines enzymes (phosphatase, déshydrogénase, isomérase).⁵⁷ De nouvelles molécules telles que $K_6P_2W_{18}$, $H_6P_2W_{18}$, $K_6P_2W_{12}MO_6$ et $H_6P_2W_{12}MO_6$ ont prouvé une activité inhibitrice remarquable par rapport à deux souches bactériennes, *Staphylococcus aureus* et *Echerichia coli*.⁵⁸ De plus, les HPAs de type Keggin $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ ont montré leur efficacité comme catalyseurs pour l'oxydation de 2-méthyl-1-naphthol (MN) par le dioxygène en vitamine K (2-méthyl-14-naphthoquinone ou menadione).⁵⁹

Des propriétés médicales ont été reconnues pour différents POMs notamment dans le cadre des travaux sur le VIH. Ainsi, des tests in vivo chez l'homme ont été effectués. Des études sur les propriétés anti-tumorales, anti-biotiques et insulino-mimétiques démontrent également l'intérêt des POMs dans ce domaine.^{11,60,61} On peut aussi greffer des substrats biologiques sur les POMs pour des cibles particulières.⁶²

VI.2. Application en catalyse

Les POMs de type Keggin possédant des propriétés acido-basique et redox simultanément sont des catalyseurs très efficaces pour les deux types de la catalyse acide et redox.^{51,45} Ils peuvent aussi être utilisés en phase homogène et en phase hétérogène. Dans les années 1970-80, de nouveaux processus catalytiques industriels utilisant les hétéropolycomposés ont été développés et commercialisés.

a. Catalyse homogène

La plupart des HPAs sont solubles en milieux aqueux ou organique, leur stabilité est plus importante à un pH acide.

En solution les POMs sont actifs dans des réactions acides et rédox telles que :

- L'hydratation du propène au propane-2-ol²¹;

⁵⁷ Fiorani G, Saoncella O, Kaner P, Altinkaya S.A, Figoli A, Bonchio M, Carraro M (2014) *J Clust Sci* 25: 839.

⁵⁸ Zabat N, Djaghri B, Abbessi M (2014) *Sensors & Transducers* 27: 354.

⁵⁹ Matveev K.I, Odyakov V.F, Zhizhina E.G (1996) *J Mol Catal A: Chem* 114: 151.

⁶⁰ Amanchi S.R, Patel A, Das S.K (2014) *J Chem Sci* 126: 1641.

⁶¹ Li X, Gao C, Jiang Y.Z, Li X.K (2015) *Rare Metals* 34(2): 137.

⁶² Knopf B.H (2015) Habilitation en Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, Université Pierre et Marie Curie.

- L'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique (MAA)¹³;
- La formation d'acétal à partir de la cyclohexanone ou du 1,2-butandiol⁶³;
- L'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire sous énergie solaire⁶⁴;
- L'oxydation de l'isobutyraldéhyde en acide isobutyrique en présence de H₂O₂⁶⁵;
- La déshydrogénation oxydante du cyclohexane^{66,67};
- L'oxydation sélective de la méthacroléine en acide méthacrylique⁶⁸;
- L'hydrolyse de la cellulose en isosorbide⁶⁹;
- Oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone et l'oxydation sélective de l'éthylbenzène en acétophénone⁷⁰;
- L'époxydation des alcènes avec de l'H₂O₂^{71,72};

b. Catalyse hétérogène

Du point de vue pratique, la catalyse hétérogène est généralement préférée en raison de la séparation facile du catalyseur, de l'amélioration de transfert de masse et de la diffusion sur les sites actifs. Différentes voies permettant d'hétérogénéiser les espèces actives du POM et les immobiliser par adsorption, échange d'ions, encapsulation, substitution, ...etc, ont été proposées (Figure I.16).⁹

Ainsi, les POMs sont aussi efficaces en catalyse hétérogène à savoir :

- l'estérification et la décomposition des esters⁷³ ;
- l'alkylation et l'acylation²¹ ;
- l'activation des liaisons C-H des hydrocarbures⁷⁴;
- l'oxydation des alcanes^{51,54,75} , et des alcènes^{76,77,78} ;

⁶³ Sato S, Sagara K, Furuta H, Nozaki F (1996) J Mol Catal A: Chem 114: 209.

⁶⁴ Sartorel A, Carraro M, Scorrano G, Zorzi R.D, Geremia S, Daniel N.D.M, Bernhard S, Bonchio M (2008) J Am Chem Soc 130: 5006.

⁶⁵ Hu J, Burns R.C (2002) J Mol Catal A: Chem 184: 451.

⁶⁶ Hocine S, Rabia C, Bettahar M.M, Fournier M (2003) React Kinect Catal Lett 79(2): 357.

⁶⁷ Hocine S, Rabia C, Fournier M, Bettahar M.M (2007) C R Chimie 10: 637.

⁶⁸ Zhou L, Wang L, Zhang S, Yan R, Diao Y (2015) J Catal 329: 431.

⁶⁹ Beeck B.O, Geboers J, Vyver S.V, Lishout J.V, Snelders J, Huijgen W.J.J, Courtin C.M, Jacobs P.A, Sels B.F (2013) Chem Sus Chem 6: 199.

⁷⁰ Kanjina W, Trakarnpruk W (2010) J of Metals, Materials and Minerals 20(2): 29.

⁷¹ Venturello C, Alneri E, Ricci M (1983) J Org Chem 48: 3831.

⁷² Mirzaee M, Bahramian B, Ashrafian A, Amoli A (2018) Appl Organometal Chem 32(2): 4011.

⁷³ Du Pont P, Lefebvre F (1996) J Mol Catal A:Chem 114: 299.

⁷⁴ Benlounes O, Cheknoun S, Mansouri S, Rabia C, Hocine S (2011) J Taiwan Inst Chem Eng 42: 132.

⁷⁵ Mizuno N, Suh D.J, Han W, Kudo T (1996) J Mol Catal A: Chem 114: 309.

⁷⁶ Yokota T, Fujibayashi S, Nishiyama Y, Sakaguchi S, Ishii Y (1996) J Mol Catal A: Chem 114: 113.

⁷⁷ Busca G, Cavani F, Etienne E, Finocchio E, Galli A, Selleri G, Trifirb F (1996) J Mol Catal A: Chem 114: 343.

⁷⁸ Benadji S, Eloy P, Léonard A, Su B.L, Rabia C, Gaigneaux E.M (2010) Stud Surf Sci Catal 175: 665.

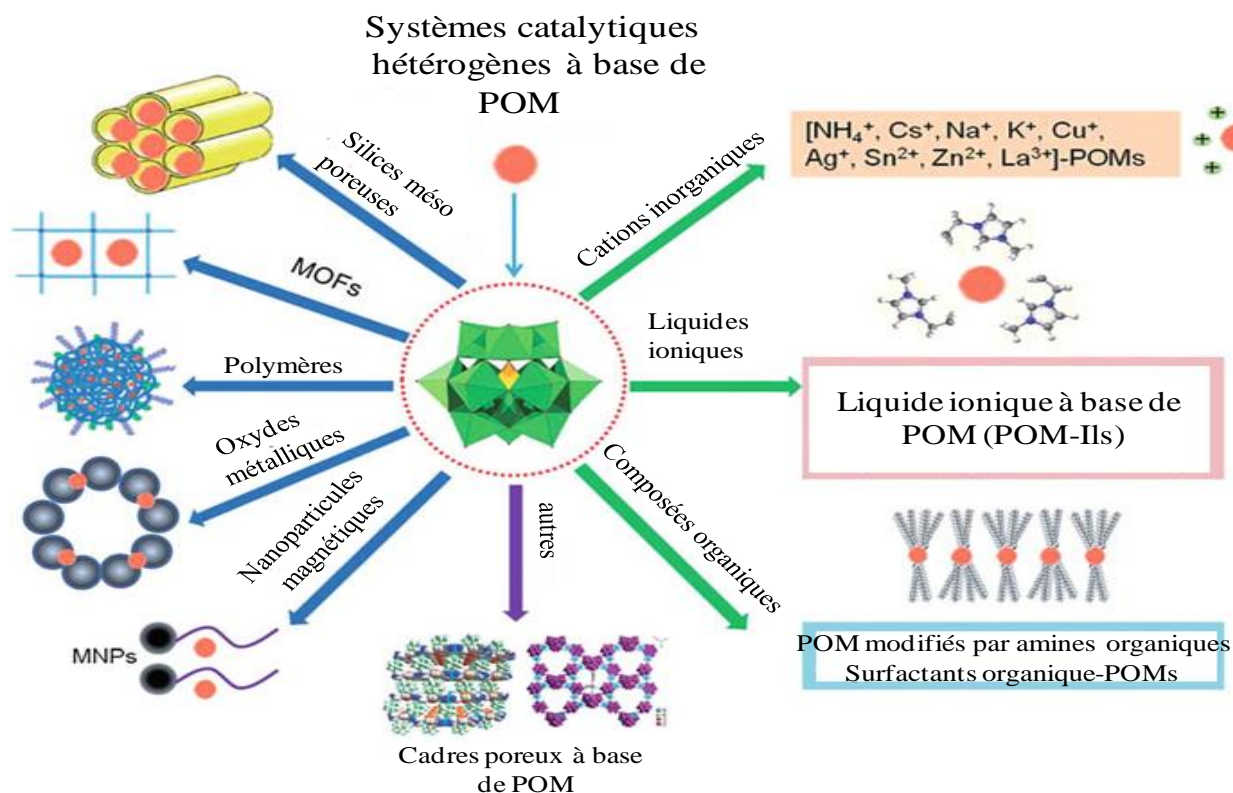


Figure I.16: Stratégies de préparation de matériaux hétérogènes à base de POM

Comme l'objectif principale de ce projet de thèse est l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique en présence de composés polyoxometalliques comme catalyseurs, il serait intéressant de connaître les différents modes d'action d'un POM dans les réactions d'oxydation.

VII. LES POMS DANS LES REACTIONS D'OXYDATION

Les phosphomolybdates (P/Mo) ou les phosphovanadomolybdates (P/Mo-V) de structure Keggin sont connus pour être des candidats potentiels dans les réactions d'oxydation que ce soit en phase homogène ou en phase hétérogène.^{79,80} De plus, une des spécificités des POMS molybdiques est le changement de couleur du jaune à l'état oxydé (Mo^{VI}) vers le bleu à l'état réduit (Mo^V), ce qui permet un suivi visuel du processus réactionnel. Ils ont aussi la particularité de subir plusieurs cycles de réduction-oxydation sans se décomposer. Ainsi, leur stabilité et leur haute résistance aux conditions d'oxydation les rendent attractifs en oxydation de composés organiques.

⁷⁹ Mazari T, Marchal-Roch C, Saadi A, Rabia C (2008) Stud Surf Sci Catal

⁸⁰ Saher L, Makhloufi-Chebli M, Dermeche L, Boutemour-Khedis B, Rabia C, Silva A.M.S, Hamdi M (2016) Tetrahedron letters 57(13): 1492.

Il est également possible d'améliorer les propriétés acides et rédox du POM par substitution cationique ou anionique avec des métaux de transition. Ainsi, les matériaux formés présentent plusieurs sites actifs métalliques avec une multifonctionnalité. Ils sont capables d'activer simultanément l'oxydant (O_2 ou H_2O_2) et le substrat (alcanes, alcènes, alcools, cétones...), de stabiliser les intermédiaires de réaction, et de transférer des électrons et des atomes d'oxygène nécessaires à la formation de produits oxygénés tels que les époxydes, les alcools, les cétones et les acides. C'est le cas de notre réaction.

VIII. MECANISME MARS-VAN-KREVELEN

Il est généralement admis qu'en présence des POMs, les réactions d'oxydation en phase gazeuses suivent le mécanisme 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 POM comme catalyseur, il y a une insertion d'un atome d'oxygène du réseau cristallin du POM dans la molécule organique et par conséquent, réduction du catalyseur. Ensuite, la réoxydation du POM se produit par les atomes de l'oxygène moléculaire de la phase gazeuse. Le cycle catalytique continue ainsi jusqu'à conversion totale du substrat.

En phase liquide, l'oxydation des substrats organiques, en particulier les alcools et cétones en composés oxygénés est généralement menée en présence de peroxyde d'hydrogène. Ce dernier, oxydant vert, puissant est le préféré des industriels. Sa réduction conduit uniquement à l'eau comme sous produit. De plus, les POMs se sont avérés être de bons catalyseurs pour ce genre de substrats en combinaison avec H_2O_2 . En conséquence, l'association ou la combinaison POM- H_2O_2 est considérée comme une des alternatives propre et efficaces aux oxydants conventionnels, toxiques et corrosifs.

B. L'ACIDE ADIPIQUE

I. DEFINITION

L'acide hexane-1,6-dioïque, $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$, appelé acide adipique (AA), est un diacide carboxylique. Il est principalement utilisé pour la production du nylon (6,6-polyamide), de résines, de polyesters et de polyuréthanes. AA est également utilisé comme régulateur de l'acidité de nombreux aliments et peut être trouvé dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques, les gélatines, les lubrifiants, les engrais, les adhésifs, les insecticides, le papier et les cires.⁸¹ La production d'AA a atteint les 3 millions de tonnes par an. Actuellement, la croissance annuelle est de l'ordre de 3%.⁸² Le marché mondial de l'acide adipique a été évalué approximativement à 6 milliards de dollars par an^{83,84}, il est aussi classé parmi les dix premiers piliers de la chimie industrielle.⁸⁵

II. PROPRIETES

Le monomère d'acide adipique se présente sous forme de cristaux blancs de structure monoclinique avec les paramètres de maille suivants: $a=7,3672 \text{ \AA}$, $b=5,1492 \text{ \AA}$, $c=10,0090 \text{ \AA}$ et $\beta = 110,569^\circ$.⁸⁶ Il est facilement soluble dans les solvants organiques comme les alcools légers ($\text{C}_1\text{-C}_4$), l'acétone, le 1,4-dioxane et l'acide acétique.⁴ Par contre, il est peu soluble dans l'eau. Les températures d'ébullition et de fusion de l'acide adipique sont de 337°C et 152°C respectivement.⁵³ Les différentes données physiques de l'acide adipique sont illustrées dans le tableau I.2.

⁸¹ Vyver S.V, Roman-Leshkov Y (2013) Catal Sci Tech 3: 1465.

⁸² Cavana F, Ferronia L, Frattini A, Lucarelli C, Mazzinia A, Raabovaa K, Alini S, Accorinti P, Babinib P (2011) Appl Catal A: Gen 391: 118.

⁸³ Schuchardt U, Cardoso D, Sercheli R, Pereira R, Da Cruz R.S, Guerreiro M.C, Mandelli D, Spinace E.V, Pires E.L (2001) Appl Catal A: Catal 211: 1.

⁸⁴ Deng Y, Ma L, Mao Y (2016) Biochem Eng J 105(A): 16.

⁸⁵ Vafaezadeh M, Hashemi M.M, Shakourian-Fard M (2012) Catal Commun 26: 54.

⁸⁶ Bortolini, Di Furia F.D, Modena G, Seraglia R (1985) J Org Chem 50: 2688.

Tableau I.2: Les données physiques de l'acide adipique⁸⁷

	Données physiques
État physique et apparence	Solide sous forme d'une poudre cristalline blanche
pH	3,2 à 25 °C
Point de fusion	152 °C
Point d'ébullition	337,5 °C
Densité	1,36 g/cm ³ à 25 °C
Densité de vapeur	5,04 (part apport à l'Air)
Pression de vapeur	9,7 Pa à 18,50 °C
Solubilité	23 g/L dans l'eau à 25 °C

III. PRODUCTION

III.1. Procédé industriel

Le procédé industriel de production de l'AA est constitué de deux étapes (Figure I.17). La première correspond soit à l'oxydation du cyclohexane en un mélange du cyclohexanol et de la cyclohexanone en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant, soit à l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol en présence d'hydrogène ou bien à l'hydratation du cyclohexène en cyclohexanol. Les réactifs: cyclohexane, cyclohexène et phénol peuvent être obtenu à partir de l'hydrogénation ou de l'oxydation du benzène. Dans la seconde étape du procédé, le mélange cyclohexanol/cyclohexanone ou le cyclohexanol est oxydé en acide adipique en présence d'acide nitrique (50–60%) comme oxydant et d'un catalyseur à base de cuivre et de vanadium (Cu/V).⁸⁸ En effet, en présence d'un excès d'acide nitrique concentré, le cyclohexanol ou la cyclohexanone peut se transformer en acide adipique avec des rendements de 78% et 50% respectivement. Le rendement en AA a été amélioré à 95% en utilisant le mélange cyclohexanol-cyclohexanone (KA-oil) tout en diminuant la consommation en HNO₃.⁸⁸ L'inconvénient de ce procédé est la réduction stœchiométrique de HNO₃ en oxydes d'azote (NO_x: NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₅) et en oxyde nitreux (N₂O), ce dernier représente environ 5-8% du l'émissions anthropiques de N₂O, soit un dégagement de gaz de 700 000t/an. L'émission de ce gaz (N₂O) est la contrainte majeure de ce processus, en effet, il est considéré comme un gaz à effet de serre 310 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone d'une part. D'autre part, le protoxyde d'azote, thermodynamiquement instable avec un temps

⁸⁷ OECD SIDS, UNEP PUBLICATIONS (2004) N°:124-04-9

⁸⁸ Chavan S.A, Srinivas D, Ratnasamy P (2002) J Catal 212: 39

de demi-vie de 120 à 150 ans, il atteint facilement la stratosphère et attaque l’ozone stratosphérique (Figure I.18) participant ainsi à la destruction de la couche d’ozone.^{82,89,90} Au totale, la production de l’acide adipique représente 5 à 10% de la pollution de l’atmosphère.

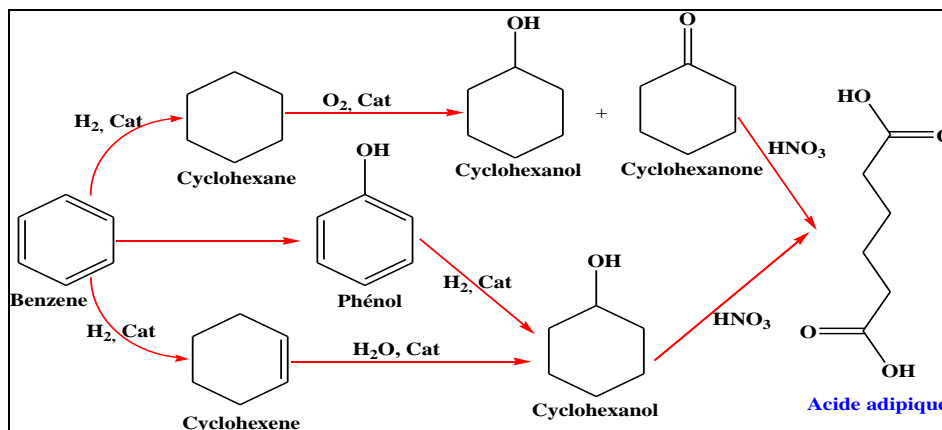


Figure I.17: Procédé industriel de synthèse de l’acide adipique

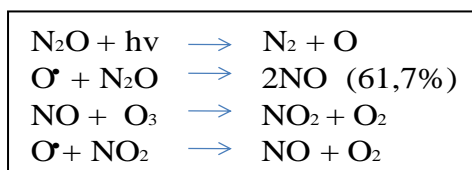


Figure I.18: Mécanisme de destruction de la couche d’ozone par le N₂O

Afin de contourner ces inconvénients, le développement d’un procédé industriel respectueux de l’environnement pour la production de l’acide adipique est d’une urgence capitale. Ainsi, au cours de ces dernières années, plusieurs voies de substitution ont été proposées en remplaçant l’acide nitrique par des oxydants verts et en utilisant des systèmes catalytiques propres et efficaces.

Dans le Tableau I.3 une comparaison entre différents oxydants en termes de caractère vert (sous produits engendrés, efficacité et prix) est illustrée.⁹

⁸⁹ Shang M, Noël T, Wang Q, Su Y, Miyabayashi K, Hessel V, Hasebe S (2015) Chem Eng J 260: 454.

⁹⁰ Rahman A, Mupa M, Mahamadi M (2016) Catal Lett 146: 788.

Tableau I.3: Comparaison entre différents oxydants

Oxydant	Sous produits	Efficacité (%)	Pris (€/Kg)
O ₂	H ₂ O /aucun	50	35
H ₂ O ₂	H ₂ O	47	63
CH ₃ C(O)OOH	CH ₃ COOH	27	390
t-BuOOH	t-BuOH	22	150
NaClO	NaCl	21	16
Pyridine-N-Oxide	Pyridine	17	450
KMnO ₄	MnO ₂ +H ₂ O	10	89
PhIO	PhI	7	/

Dans un contexte de chimie verte, les deux oxydants qui peuvent remplacer l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif et ainsi éviter la production de N₂O dans le processus de production de l'AA, sont le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et l'oxygène moléculaire. Toutefois, le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus utilisé. Il n'est pas cher, facile à manipuler et le produit de sa décomposition (réduction) est l'eau.

III.2. Procédés de substitution

Au cours des dernières années, des recherches approfondies ont été menées pour développer des itinéraires de production propre d'acide adipique. Une variété de matières premières fossiles avec de nouveaux oxydants, catalyseurs, et des conditions de réaction ont été exploitées pour améliorer la réaction et éviter les éléments de pollution de l'environnement. La Figure I.19 présente certaines voies de synthèse de l'AA.

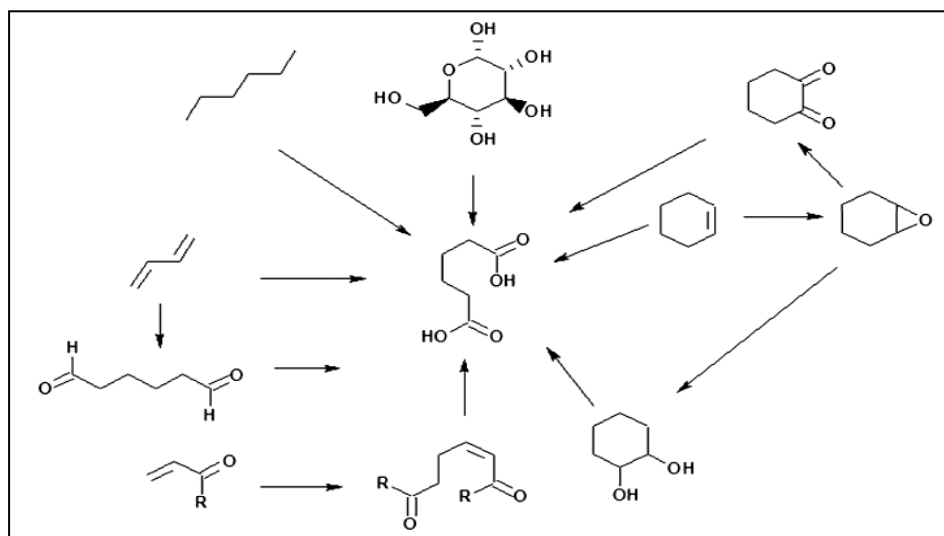


Figure I.19: Quelques voies de production de l'AA⁹¹

⁹¹ Glaser J.A (2016) Clean Techn Environ Policy 18: 983–989.

III.2.1. Production de l'AA à partir du cyclohexane

Plusieurs voies de production de l'AA à partir du cyclohexane, ont été développées en utilisant de l'oxygène moléculaire ou du peroxyde d'hydrogène.^{84,92,93,94,95} Les catalyseurs utilisés sont à base des métaux de transition de type Mn(II)/Co(II)/N-hydroxyphthalimide⁹¹, Mn(II)/Co(II)/acides carboxyliques lipophiles ou acide-4-tert-butylbenzoïque⁹², Mn dopé au titane silicalite de structure (HTS)⁹⁶, N-hydroxyphthalimide (NHPI) combiné à Mn(acac)₂ ou Co(OAc)₂⁹⁷...

En utilisant l'ozone comme oxydant et en absence de catalyseur et de solvant, Hwang et coll.⁹⁸ ont obtenus 75% de rendement en AA sous irradiation UV à température ambiante et à pression atmosphérique. Avec le même oxydant (O₃), et un complexe de scorpionate de fer (III) [FeCl₂{k³-HC(pz)₃}] (pz=pyrazol-1-yl) comme catalyseur, en présence de pyrazine (Hpca)(acide carboxylique)⁹⁹, 96% en AA ont été isolés.

En utilisant un catalyseur hétéropolyanionique de structure Andeson, [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₆Mo₇O₂₄, et de l'oxygène moléculaire O₂¹⁰⁰, Lü et coll. ont obtenu une sélectivité en AA de 87%.

III.2.2. Production de l'AA à partir du cyclohexène

L'utilisation du cyclohexène comme substrat pour la production d'AA a attiré beaucoup d'attention au cours des 15 dernières années, compte tenu de la disponibilité accrue du cyclohexène par hydrogénation de benzène, ou par déshydrogénation du cyclohexane.

Oguchi et coll.¹⁰¹ ont obtenus 62% en AA en présence de H₂O₂ (35%), du tert-butanol comme solvant et H₃PW₁₂O₄₀ comme catalyseur.

Sato et coll.¹⁰² ont obtenu 93% de rendement en AA, en absence de solvant organique, en utilisant [CH₃(*n*-C₈H₁₇)₃N]HSO₄ comme agent de transfert de phase, H₂O₂ (30%) et Na₂WO₄, 2H₂O (Figure I.20).

⁹² Yu K.M.K, Hummeida R, Abutaki A, Tsang S.C (2006) Catal Lett 111: 51.

⁹³ Bonnet D, Ireland T, Fachea E, Simonato J.P (2006) Green Chem 8: 556.

⁹⁴ Schuchardt U, Carvalho W.A, Spinacé E.V (1993) Syn Let 10: 713.

⁹⁵ Mazzi A, Paul S, Cavani F, Wojcieszak R (2018) ChemCatChem 10(17): 3680.

⁹⁶ Chavan S, Srinivas D, Ratnasamy P (2002) J Catal 212: 39.

⁹⁷ Iwahama T, Syojyo K, Sakaguchi S, Ishii Y (1998) Org Process Res Dev 2: 255.

⁹⁸ Hwang K.C, Sagadevan A (2014) Science 346: 1495.

⁹⁹ Ribeiro A.P.C, Martins L.M.D.R.S, Pombeiro A.J.L (2017) Green Chem. 19: 1499.

¹⁰⁰ Lü H, Ren W, Liu P, Qi S, Wang W, Feng Y, Sun F, Wang Y (2012) Appl Catal A: Gen 441-442: 136

¹⁰¹ Oguchi T, Ura T, Ishii Y, Ogawa M (1989) Chem Lett 18: 857.

¹⁰² Sato K, Aoki M, Noyori R.A (1998) Science 281: 1646.

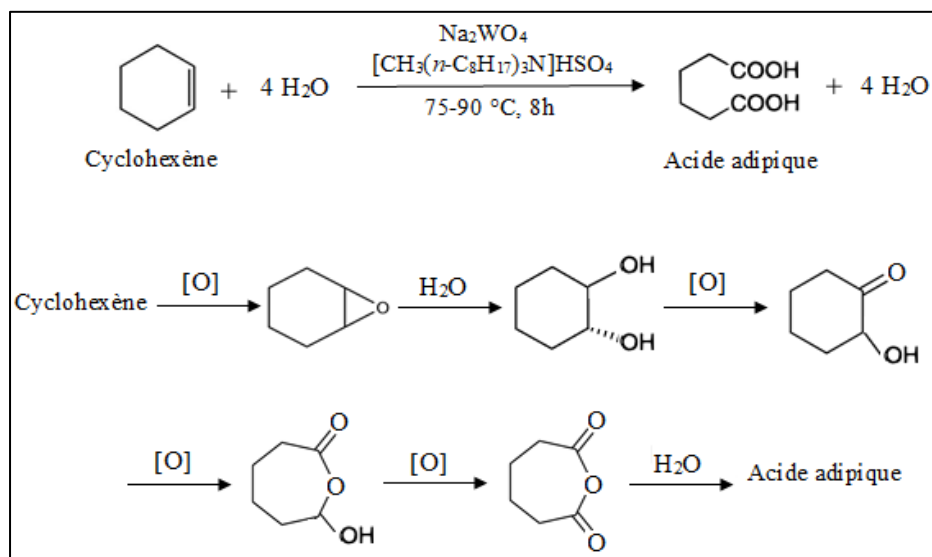


Figure I.20: Oxydation du cyclohexène en acide adipique

Lingyanqui, a mis au point un système catalytique réutilisable, en présence de H_2O_2 à 30%¹⁰³, qui a produit d'excellents rendements en AA.

Alcañiz-Monge¹⁰⁴ a démontré que les POMs $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{FePM}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, $[\text{CoPM}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, $[\text{NiPM}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, $[\text{PM}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ ($\text{M} = \text{W}$ ou Mo) sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation du cyclohexène en AA en utilisant le peroxyde d'hydrogène (30%) comme oxydant.

Fujitani et coll¹⁰⁵ ont obtenu 61% de rendement en AA en présence d'un catalyseur à base de tungstène et de H_2O_2 .

Cheng et coll¹⁰⁶ ont étudié la réaction en présence d'un système mésoporeux oxotungstène-silice (WSBA-15) et H_2O_2 à 30%. 30% d'AA ont été obtenus après 13 h de réaction à 85 °C.

III.2.3. Production de l'AA à partir de la cyclohexanone et /ou du cyclohexanol

Cavani a étudié la réactivité catalytique des polyoxométallates de type Keggin P / Mo / V de composition $\text{H}_3 + x\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x = 1$ et 2) dans l'oxydation de la cyclohexanone en phase liquide sous différentes conditions.¹⁰⁷ Diverses études montrent que cette réaction se

¹⁰³ Lingyan M, Shangru Z, Zuchen S, Feng Z, Zuoyi X, Qingda A (2015) *Microp Mesop Mat* 204: 123.

¹⁰⁴ Alcañiz-Monge J, Trautwein G, Garcia-Garcia A (2014) *J Mol Catal A: Chem* 394: 211.

¹⁰⁵ Fujitani T, Nakazawa M (1988) *JP* 63093746.

¹⁰⁶ Cheng C.Y, Lin K.J, Prasad M.R, Fu S.J, Chang S.Y, Shyu S.G, Sheu H.S, Chen C.H, Chuang C.H, Lin M.T (2007) *Catal Commun* 8: 1060.

¹⁰⁷ Cavani F, Etienne E, Mezzogori R, Pigamo A, Trifirò F (2001) *Catal Lett* 75: 1.

compose de six étapes, impliquant trois types de réactions d'oxydation (époxydation des oléfines, oxydation de l'alcool, oxydation de Baeyer- Villiger (Schéma I.1)) et deux réactions hydrolytiques.

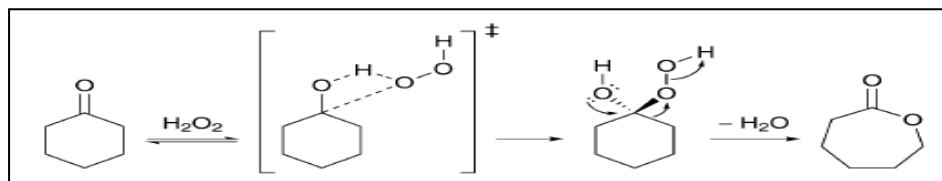


Schéma I.1: Oxydation de Baeyer-Villiger

Nomiya et coll ¹⁰⁸ ont étudié des sels de tétrabutylammonium des hétéropolyacides, $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_3PW_{12}O_{40}$, dans l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone et l'oxydation de cette dernière en acide adipique en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Ainsi, le cyclohexanol et la cyclohexanone ont été oxydés par le POM et l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite du POM.

J.C. Béziat et coll ¹⁰⁹ ont examiné l'oxydation du cyclohexanol par l'air en présence d'un catalyseur platine supporté sur du charbon. 50% de rendement est atteint dans ces conditions.

Sato et coll ¹¹⁰ ont étudié l'oxydation du cyclohexanol avec du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (30%) en utilisant l'acide tungstique, H_2WO_4 , comme catalyseur et un temps de réaction de 20h à 90°C. Le rendement obtenu est de l'ordre de 90%.

C.Rabia et coll. ont étudié plusieurs familles de POMs de type Keggin et Dawson dans l'oxydation de la cyclohexanone et/du cyclohexanol en AA en présence de H_2O_2 sans solvant ni agent de transfert de phase et dans des conditions très douces. En conséquence, ils ont obtenu des rendements variant de 32-75% en AA sur des catalyseurs de type Keggin de formule $H_{3-2x}Co_xPMo_{12}O_{40}$ ²⁵, $M_xPMo_{12}O_{40}$ (M=Ni, Co ou Fe)¹¹¹, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ et $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ ²⁷, $(NH_4)_xH_yM_zPMo_{12}O_{40}$ (M= Fe, Co ou Ni) ¹¹² et $(NH_4)_xA_yPMo_{12}O_{40}$ (A = Sb, Bi ou Sn).¹¹³ En présence des matériaux de structure Dawson, $K_6P_2W_{18}O_{62}$, $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$, $K_6P_2Mo_5W_{13}O_{62}$ et $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ les rendements en AA atteignent 69%.¹¹⁴

¹⁰⁸ Nomiya K, Miwa M, Sugaya Y (1984) Polyhedron 3(5): 607.

¹⁰⁹ Béziat J.C, Besson M, Gallezot P (1996) Appl Catal A: Gen 135: L7.

¹¹⁰ Usui Y, Sato K (2003) Green Chem 5: 373.

¹¹¹ Mazari T, Tahar A, Benadji S, Dermeche L, Rabia C (2013) J Mater Sci & Eng B 3: 146.

¹¹² Mouanni S, Mazari T, Benadji S, Dermeche L, Marchal-Roch C, Rabia C (2018) BRE C 13: 386.

¹¹³ Mouheb L, Dermeche L, Mazari T, Benadji S, Essayem N, Rabia C (2018) Catal Lett 148: 612.

¹¹⁴ Moudjahed M, Dermeche L, Benadji S, Mazari T, Rabia C (2016) J Mol Catal A: Chem 414: 72.

Après synthèse des diverses voies de production de l'AA proposées dans cette revue bibliographique, en particulier les travaux de notre équipe (C. Rabia et coll), notre choix s'est porté sur les POMs de structure Keggin substitués comme catalyseurs et le peroxyde d'hydrogène comme oxydant pour une production propre en AA avec 0% N₂O, en absence de solvant, de co-catalyseur et d'agent de transfert de phase.

Chapitre II: Préparation et Caractérisation

**PREPARATION ET CARACTERISATION DES SELS $H_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,50$)
et $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,25$)**

Les polyoxometallates (POMs) ont suscité un très grand intérêt en catalyse en raison de leur polyvalence, essentiellement liée à la possibilité d'ajuster leurs propriétés (redox, acido-basiques et catalytiques) par la modification de la nature et de la proportion relative des différents éléments qui les constituent.

La stratégie de synthèse choisie dans cette étude est l'échange cationique entre les protons de l'hétéropolyacide ($H_3PMo_{12}O_{40}$) et des cations zinc et /ou ammonium (Zn^{2+} et /ou NH_4^+). Ainsi, deux séries de POMs ont été élaborées. La première, à contre ion simple de formule $H_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ notée $H_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,50$), a été préparée par la méthode de substitution cationique basée sur la précipitation du sulfate de baryum. Son homologue, la série mixte de type ammonium/zinc, $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ notée $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,25$), a été ensuite synthétisée par voie sèche à partir d'un mélange mécanique entre l'urée et les sels de la première série, suivi d'un traitement thermique sous flux d'azote (transformation du reste des protons en des ions ammonium). Après synthèse, l'ensemble des matériaux préparés ont été caractérisés par diverses techniques d'analyse physico-chimiques (RMN ^{31}P , FT-IR, UV-vis, DRX, ATG) dans le but de vérifier leur pureté et de confirmer ainsi la fiabilité des méthodes de synthèses utilisées.

I. ELABORATION DES MATERIAUX

I.1. Préparation des sels acides $H_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ ($x= 0-1,50$)

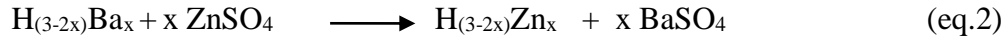
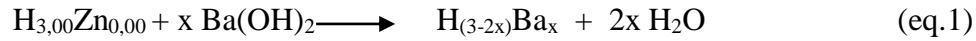
L'hétéropolyacide de base (non substitué), $H_3PMo_{12}O_{40}$ ou $H_{3,00}Zn_{0,00}$ a été préparé selon la méthode classique¹ dite éthérate. Les hétéropolysels de composition $H_{3-2x}Zn_x$ (avec $x= 0,25 -1,50$) ont été synthétisés par un procédé d'échange cationique en deux étapes.^{2,3} En premier lieu, les sels $H_{3-2x}Ba_xPMo_{12}O_{40}$ ont été synthétisés par addition de $Ba(OH)_2$ à une solution aqueuse de $H_3PMo_{12}O_{40}$ dans des rapports stœchiométriques (eq.1, échange de protons par Ba^{2+}), suivi de l'addition stœchiométrique de sulfate de zinc $ZnSO_4$, entraînant la précipitation de $BaSO_4$ qui est éliminé par filtration dans la seconde étape (eq.2, échange de Ba^{2+} par Zn^{2+}). Après filtration, la solution d'hétéropolysel résultante a été évaporée à sec à

¹ Tsigdinos G.A (1974) Ind Eng Chem Prod Res Dev 13: 267.

² Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Salhi N, Cadot E (2013) Catal Lett 143: 749.

³ Marchal-Roch C, Julien C, Moisan J.F, Leclerc-Laronze N, Liu F.X, Herve G (2004) Appl Catal A : G 278 (1): 123.

50°C pour récupérer le solide $H_{(3-2x)}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ sous forme d'une poudre. Il est à noter que ces sels sont solubles.



Sur le Tableau II.1, sont reportées les différentes proportions des réactifs utilisées en fonction du degré de substitution du cation Zn^{2+} (x), calculés sur la base de 4 gramme d'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ (quantité introduite au départ).

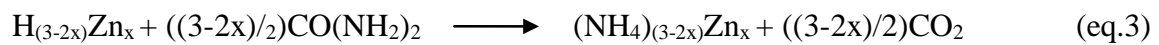
Tableau II.1: Quantités des précurseurs utilisées pour la synthèse des hétéropolysels $H_{3-2x}Zn_x$

$H_{3-2x}Zn_x$	$Ba(OH)_2$ (g)	$ZnSO_4$ (g)
x=0,25	0,153	0,139
x=0,50	0,306	0,279
x=0,75	0,459	0,418
x=1,00	0,612	0,558
x=1,25	0,765	0,697
x=1,50	0,918	0,838

I.2. Préparation des sels mixtes ammonium /zinc $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ (x= 0-1,25)

La préparation des sels mixtes $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ ($(NH_4)_{3-2x}Zn_x$) passe également par deux étapes dont le principe consiste à substituer les protons des sels acides $H_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ par des ions ammonium. Dans la première étape, un mélange mécanique de sel acide $H_{3-2x}Zn_x$ avec l'urée, selon les rapports stœchiométriques désirés, est très finement broyé dans un mortier. Dans la seconde étape, la poudre est transférée dans un réacteur pour subir un traitement thermique sous flux d'azote (débit de 7ml/min) en deux paliers: un premier palier de 6h à 150°C, suivi d'un second palier de même durée à 250°C et enfin un retour à température ambiante. Les sels ainsi obtenus ont l'aspect d'une poudre très fine et homogène de couleur jaune-verdâtre très claire.³ Ces sels sont insolubles.

L'équation bilan est la suivante (eq.3):



De même pour les sels d'ammonium, les masses des précurseurs calculées sur la base de 3g d'hétéropolysel $H_{3-2x}Zn_x$, sont reportées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2: Quantités des précurseurs utilisées pour la synthèse des sels $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$

$(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$	$((3-2x)/2)\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{g})$
x=0,00	0,131
x=0,25	0,122
x=0,50	0,085
x=0,75	0,055
x=1,00	0,052
x=1,25	0,023

II. CARACTERISATION DES SOLIDES

Après synthèse, l'ensemble des matériaux préparés ont été analysés par plusieurs techniques de caractérisations dans les conditions suivantes :

Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Nicolet 6700 FT-IR, en utilisant la technique ATR sur diamant.

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés entre 200 et 800 nm sur un spectrophotomètre Cary 5000 Variant dans une cellule de quartz.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DXR) ont été enregistrés avec un diffractomètre Siemens D5000 utilisant un rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). L'indexation des lignes de diffraction (raies) et l'identification de phase ont été effectuées à l'aide du logiciel Highscore plus.

La morphologie moléculaire a été déterminée en utilisant la microscopie électronique à balayage ESEM x L30.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur un appareil de type TGA/DSC, Star System Metertoledo avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 600°C sous flux d'oxygène.

Les spectres RMN ^{31}P des sels acides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$ (avec $x=0-1,50$) ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker Avance 300, en préparant des solutions de 100 mg de solide dans 0,5 ml Dioxane/ D_2O (solvant).

L'analyse RMN solide ^1H , ^{31}P et Polarisation croisée ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ CP des sels d'ammonium, $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$ et $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$ est réalisée sur un spectromètre Bruker Avance 500 MHz.

II.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^{31}P des sels acides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$, Figure II.1, montrent la présence de l'unique pic caractéristique du phosphore de l'anion de Keggin $\alpha_0\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à -3,13 ppm pour tous les sels. En effet, les ions Zn^{2+} , de nature diamagnétique, ne modifient pas le champ magnétique perçu par l'anion de Keggin.

Ces résultats indiquent la conservation de la structure α_0 quel que soit le degré de substitution des protons par les cations Zn^{+2} d'une part, et confirme la fiabilité de la méthode d'échange cationique suivie lors de l'élaboration de ces systèmes, d'autre part.

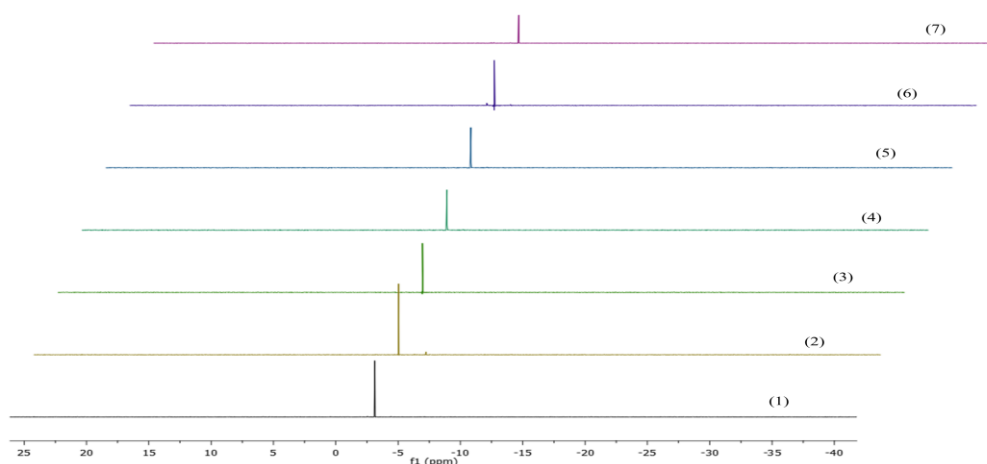


Figure II.1: Spectres RMN ^{31}P des sels acides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$

(1)- $\text{H}_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $\text{H}_{2,50}\text{Zn}_{0,25}$, (3)- $\text{H}_{2,00}\text{Zn}_{0,50}$, (4)- $\text{H}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, (5)- $\text{H}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}$, (6)- $\text{H}_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$, (7)- $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$

Pour les sels d'ammonium insolubles $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$, seul le sel totalement substitué en ammonium, $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, et le sel à moitié substitué, $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, ont été caractérisés par RMN solide ^1H , ^{31}P et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CP (polarisation croisée). Ainsi, le spectre RMN ^1H du sel mixte $\text{NH}_4\text{-Zn}$ (Figure II.2 (2)), montre la présence d'un seul signal, sous forme d'un large pic intense, caractéristique de l'eau entre 4,7-5,2 ppm, attribué à l'eau d'hydratation. De plus, deux autres pics de moindre intensité à 6,1 ppm (9% d'intensité totale) et 6,8 ppm (1% d'intensité totale) ont été enregistrés pour le sel d'ammonium neutre (Figure II.2 (1)). Ils correspondraient respectivement aux protons $\text{H}_2\text{O-NH}_4$ de surface en échange et aux protons de l'ion ammonium. Ces résultats mettent l'accent sur la capacité d'absorption de l'eau par les sels d'ammonium non conservés à l'abri de l'humidité. En effet, il est à rappeler que ces derniers ont été préparés par voie sèche et ont subi des traitements thermiques à 150°C et à 250°C. En-conséquence, à l'issue de leur préparation ils doivent être déshydratés.

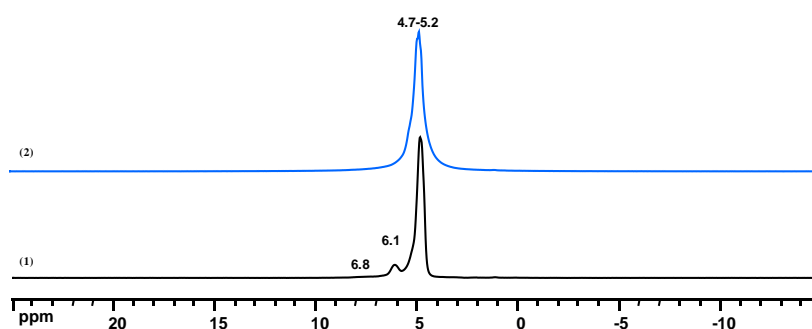


Figure II.2: Spectres RMN solide ^1H

(1)- $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$

Les résultats des analyses RMN solide ^{31}P et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CP, Figures II.3 et II.4 respectivement, montrent la présence du pic caractéristique du phosphore de l'anion de Keggin⁴ à -4,4 ppm pour les deux sels. De plus, un autre signal vers -3,7 ppm est observé sur le spectre du solide contenant du zinc. Ceci indique la présence d'une seconde espèce à base de phosphore avec un environnement différent. Il est intéressant de signaler que le signal de ce dernier à -3,7 ppm n'apparaît pas sur le spectre enregistré en mode CP, ce qui pourrait amener à penser que cette espèce est dépourvu de protons ou suffisamment éloignée d'une source de protons. En effet, l'efficacité du transfert de polarisation dépend de l'interaction dipolaire entre le phosphore et les protons environnants qui s'estompent fortement avec l'augmentation des distances interatomiques P-H. Ainsi, le signal à -4,4 ppm est attribué à l'anion Keggin entouré d'ammonium et celui à -3,7 ppm à l'anion Keggin à proximité du Zn uniquement comme contre-cation. Cette séparation de phase est due au fait que les solides n'étaient pas conservés à l'abri de l'humidité.

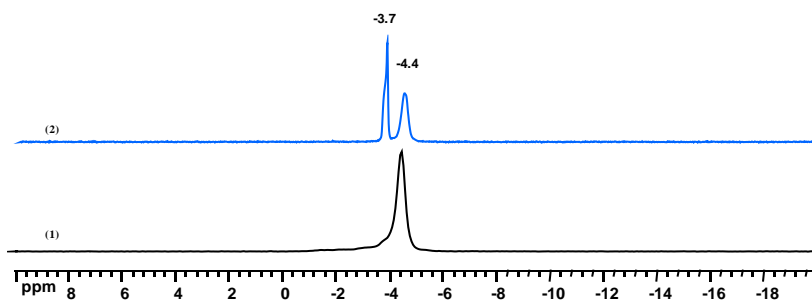
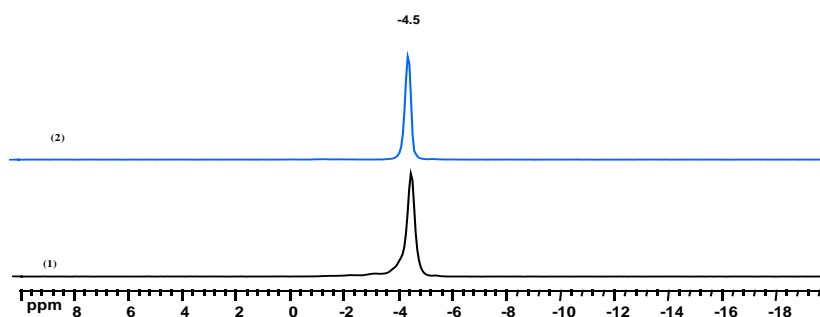


Figure II.3: Spectres RMN solide ^{31}P

(1)- $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$

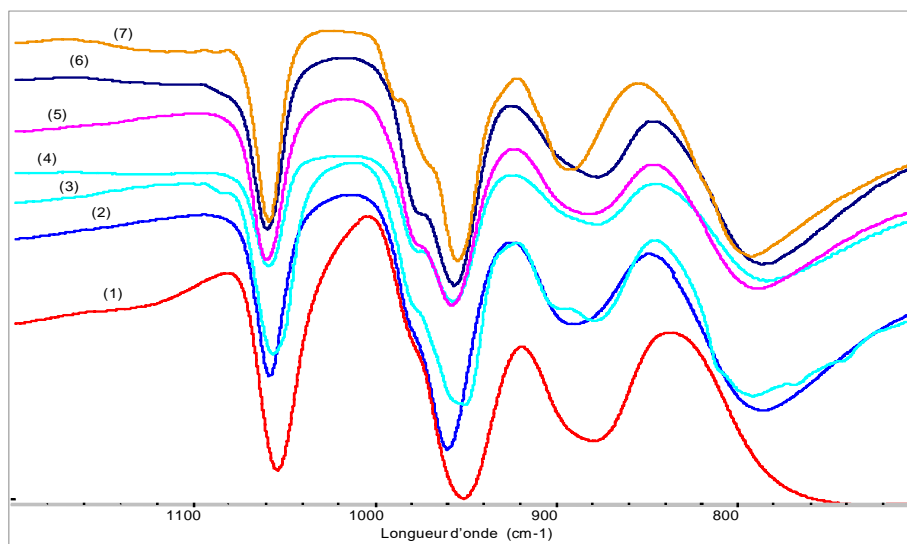
⁴ Dermeche L, Thouvenot R, Hocine S, Rabia C (2009) Inorg Chem Acta 362: 3896.


Figure II.4: Spectres RMN solide $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CP

 (1)- $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$

II.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les résultats des analyses FT-IR des solides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$ (Figure II.5 et le Tableau II.3), montrent la présence des bandes de vibrations caractéristiques des différentes liaisons métal-oxygène et phosphore-oxygène de la structure de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Ainsi, les fréquences enregistrées à $1056\text{-}1059\text{ cm}^{-1}$, $951\text{-}960\text{ cm}^{-1}$, $878\text{-}892\text{ cm}^{-1}$ et $752\text{-}792\text{ cm}^{-1}$ sont assignées respectivement aux vibrations asymétriques de P-O_a (O_a : oxygène du tétraèdre PO_4), $\text{Mo} = \text{O}_t$ (O_t oxygène terminal), $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ (O_b : oxygène ponté de deux triades différentes) et $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ (O_c : oxygène ponté d'une même triade).^{5,6}


Figure II.5: Spectres FT-IR des sels $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$

 (1)- $\text{H}_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $\text{H}_{2,50}\text{Zn}_{0,25}$, (3)- $\text{H}_{2,00}\text{Zn}_{0,50}$, (4)- $\text{H}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, (5)- $\text{H}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}$, (6)- $\text{H}_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$, (7)- $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$

⁵ Shea J, Fub Z, Lia J, Zeng B, Tang S, Wub w, Zhaob H, Yinb D, Kirkba S.R (2016) Appl Catal B: Env 182: 392.

⁶ Mazari T, Benadji S, Tahar A, Dermeche L, Rabia C (2013) J Mater Sci Eng B 3: 146.

Tableau II.3: Fréquences des bandes de vibrations IR (cm^{-1}) des solides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$

$\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$	$\nu(\text{P-O}_a)$	$\nu(\text{M=O}_d)$	$\nu(\text{M-O}_b\text{-M})$	$\nu(\text{M-O}_c\text{-M})$
$x=0,00$	1053	951	878	752
$x=0,25$	1058	960	891	786
$x=0,50$	1056	951	878	791
$x=0,75$	1059	957	879	783
$x=1,00$	1059	957	882	787
$x=1,25$	1059	956	877	786
$x=1,50$	1059	955	892	792

Quant aux spectres FT-IR des sels mixtes ammonium-zinc (Figure II.6), en plus des bandes de vibrations caractéristiques de l'anion de Keggin, une bande supplémentaire associée aux déformations angulaires des ions ammonium est observée vers $1402\text{-}1411\text{ cm}^{-1}$.⁴ L'intensité de cette dernière, augmente avec la teneur en ammonium. Les spectres des sels mixtes pour $x=0,75$, $1,00$ et $1,25$ montrent des épaulements vers 1120 , et 890 cm^{-1} . Ce qui peut s'expliquer par le fait d'avoir d'une part le sel d'ammonium et d'autre part bien séparer les sels de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

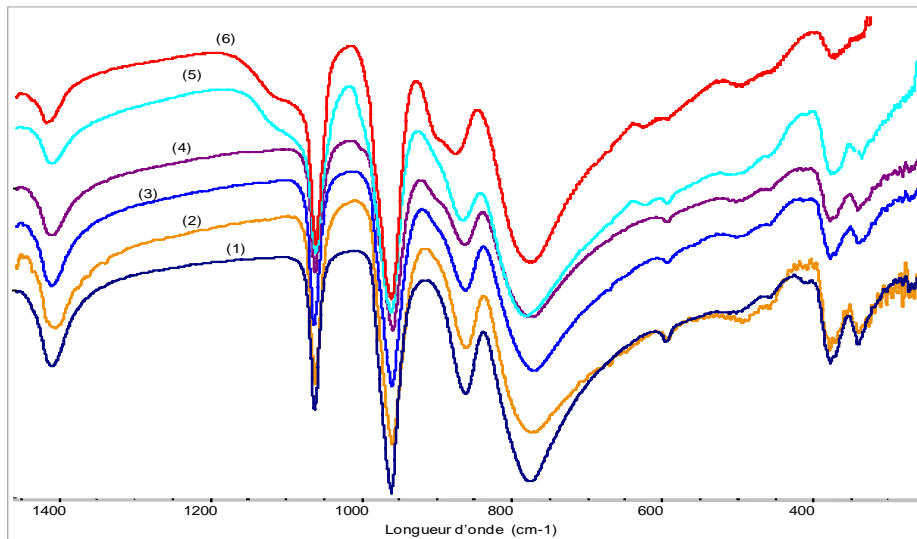


Figure II.6: Spectres FT-IR des sels $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$

(1)- $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $(\text{NH}_4)_{2,50}\text{Zn}_{0,25}$, (3)- $(\text{NH}_4)_{2,00}\text{Zn}_{0,50}$, (4)- $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, (5)- $(\text{NH}_4)_{1,00}\text{Zn}_{1,00}$,
(6)- $(\text{NH}_4)_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$

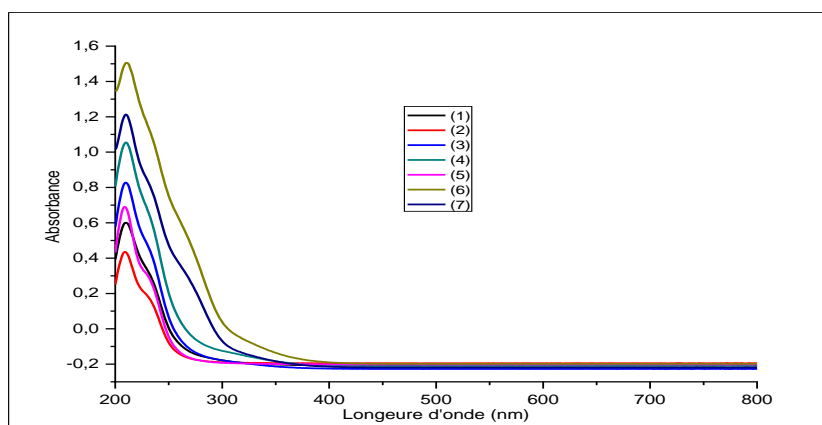
Tableau II.4: Fréquences des bandes de vibrations IR (cm^{-1}) des solides $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$

x	$\delta(\text{NH}_4)$	$\nu(\text{P-O}_a)$	$\nu(\text{M=O}_d)$	$\nu(\text{M-O}_b\text{-M})$	$\nu(\text{M-O}_c\text{-M})$	$\delta(\text{P-O}_a)$
x=0,00	1403	1060	955	855	735	606
x=0,25	1405	1061	959	861	774	595
x=0,50	1411	1061	959	861	770	595
x=0,75	1411	1061	959	862	774	595
x=1,00	1411	1061	959	864	779	597
x=1,25	1417	1060	958	872	775	597

Ces résultats indiquent qu'indépendamment de la nature du cation, métal et/ou ammonium, la structure de l'anion de Keggin est conservée après substitution cationique. Ce résultat est attendu vu que la symétrie de l'anion est en fonction de ses constituants uniquement.

II.3. Spectroscopie Ultraviolet visible (solide et liquide)

La spectroscopie UV-Visible semble être une technique très appropriée pour distinguer les propriétés électroniques (le degré d'oxydation) du molybdène de l'anion de Keggin. Sur les spectres UV-Vis des sels $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$ en solution (Figure II.7), une large bande d'absorption, sous forme de deux composantes, entre 210 et 230 nm, attribuée au transfert de charges de l'oxygène vers le molybdène (VI)⁷ est observée sur l'ensemble des spectres. De plus, une troisième composante apparaît vers 270 nm en présence des solides à $x = 1,25$ et $x = 1,50$.

**Figure II.7:** Spectres UV des sels acides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$ en solution

(1)- $\text{H}_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $\text{H}_{2,50}\text{Zn}_{0,25}$, (3)- $\text{H}_{2,00}\text{Zn}_{0,50}$, (4)- $\text{H}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, (5)- $\text{H}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}$, (6)- $\text{H}_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$, (7)- $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$

⁷ Mazari T, Roch-Marchal C, Hocine S, Salhi N, Rabia C (2010) J Nat Gas Chem 19: 54.

De même les spectres UV-visible (solide) des sels mixtes $\text{NH}_4^+ \text{Zn}^{2+}$ (Figure II.8) présentent une large bande d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde de 200-450 nm. Cette dernière est constituée de trois composantes (200-250, 270-350 et 400-450 nm) ayant différentes énergies, associées aux transferts de charges ligand-métal de l'oxygène au Mo (VI) dans l'anion de Keggin. Plusieurs auteurs ont suggéré que la présence de plus d'une bande dans le spectre UV de composés de type Keggin est liée aux différents oxygènes du POM et aux transitions de transfert de charges inter-anioniques.^{4,8}

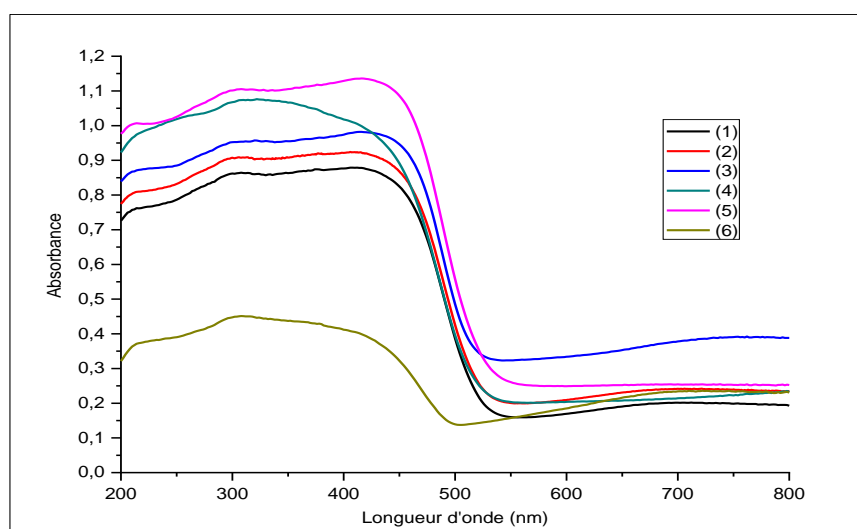


Figure II.8: Spectres UV Solide des sels de $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$
 (1)- $(\text{NH}_4)_{2,50}\text{Zn}_{0,25}$, (2)- $(\text{NH}_4)_{2,00}\text{Zn}_{0,50}$, (3)- $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, (4)- $(\text{NH}_4)_{1,00}\text{Zn}_{1,00}$, (5)- $(\text{NH}_4)_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$,
 (6)- $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$

II.4. Diffraction des rayons X

Les résultats de l'analyse structurale des solides préparés, par diffraction des rayons X, sont regroupés sur les Figures II.9, II.10 et II.11. Ainsi, pour l'acide de référence $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, les raies les plus importantes sont localisées aux valeurs de 2θ suivantes: 7,92; 8,90; 9,30; 27,78; 28,36 et 29,00°, caractéristiques d'une structure triclinique (Figures II.9).^{9,10} Les diffractogrammes des sels acides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$ ($x < 1,50$) de la Figure II.10, sont semblables à celui de l'acide correspondant $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, indiquant que la substitution partielle des protons de l'acide par des ions zinc n'affecte pas le système cristallin du POM. Cependant, le diffractogramme du sel totalement substitué ($x=1,50$), traité par le logiciel

⁸ Cavani F, Etienne E, Mezzogori R, Pigamo A, Trifirò F (2001) Catal Lett 75: 1.

⁹ D'amour H, Allmann R (1976) Z Kristallogr Kristallgeom Kristallphys Kristallchem 1: 143.

¹⁰ Shimizu S, Ichihashi H, Nagai K (1986) U S Patent 4: 565.

HighScore Plus, présente une structure tétragonale avec les paramètres de maille suivants:
 $a = b = 15 \text{ \AA}$, $c = 18 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$.¹¹

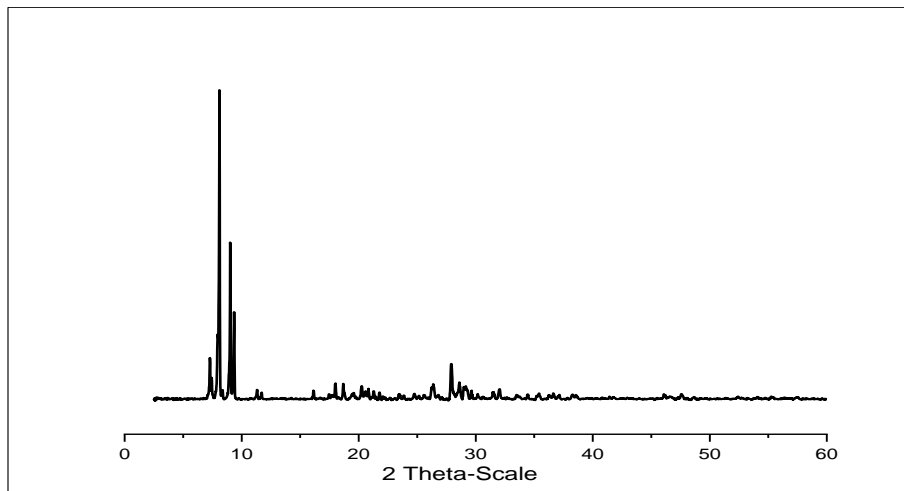


Figure II.9: Diffractogramme RX de l'acide H₃PMo₁₂

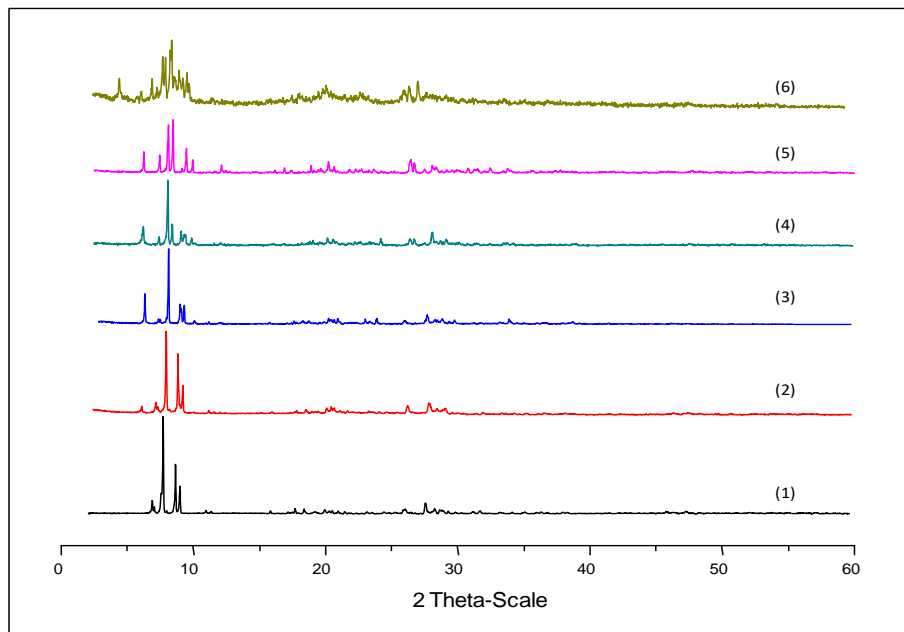


Figure II.10: Diffractogrammes RX des sels H_{3-2x}Zn_x

(1)- H_{2,50}Zn_{0,25}, (2)-H_{2,00}Zn_{0,50}, (3)-H_{1,50}Zn_{0,75}, (4)-H_{1,00}Zn_{1,00}, (5)-H_{0,50}Zn_{1,25}, (6)-H_{0,00}Zn_{1,50}

Quant aux diffractogrammes de la série mixte (NH₄)_{3-2x}Zn_x avec $x=0,25 - 0,75$ (Figure II.11), ils sont similaires à celui du sel d'ammonium non substitué au zinc (NH₄)_{3,00}Zn_{0,00}, qui cristallise dans une structure cubique.¹¹ En revanche, les composés ayant plus de zinc ($x = 1-1,25$) affichent une perte de cristallinité et d'autres pics apparaissent en

¹¹ Rodriguez-Almelo L.M, Rousseau G, Mialane P, Marrot J, Draznieks C.M, Ruiz-Salvador A, Li S, Liu R, Zhang G, Keita B, Dolbecq A (2012) Dalton trans 41: 9989.

plus dans leurs diffractogrammes correspondants. Par RMN du phosphore, la présence de deux environnements différents avaient été observés pour le sel $x=0,75$. Il est possible de suggérer qu'il y a séparation de phase avec d'un côté des domaines cristallins de sels d'ammonium, et d'autre part des domaines cristallins de sel de zinc. Cette observation confirme les résultats de l'analyse des sels d'ammonium par RMN et IR (les deux sels $H_{0,00}Zn_{1,50}$ et $(NH_4)_{0,50}Zn_{1,25}$ possèdent un réseau cristallin tétragonal (Figure II.11 et II.10).

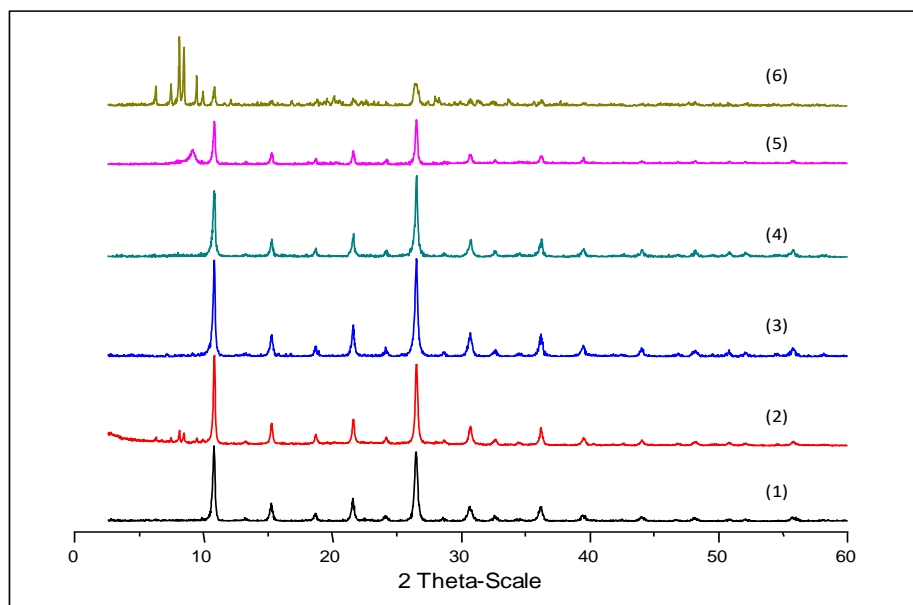


Figure II.11: Diffractogrammes RX des sels $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$
 (1)- $(NH_4)_{3,00}Zn_{0,00}$, (2)- $(NH_4)_{2,50}Zn_{0,25}$, (3)- $(NH_4)_{2,00}Zn_{0,50}$, (4)- $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$, (5)- $(NH_4)_{1,00}Zn_{1,00}$, (6)- $(NH_4)_{0,50}Zn_{1,25}$

II.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure II.12 présente les images de microscopie électronique à balayage (MEB) prises sur quelques solides des deux séries élaborées. La morphologie de l'acide de base H_3PMo_{12} est très lisse avec des cavités poreuses régulières par contre les solides $H_{2,50}Zn_{0,25}$, $H_{0,00}Zn_{1,50}$, $(NH_4)_{0,50}Zn_{1,25}$, et $(NH_4)_{2,50}Zn_{0,25}$ sont une sorte d'assemblage de nanoparticules. En outre, le sel d'ammonium $(NH_4)_{3,00}Zn_{0,00}$ présente un aspect de chou-fleur comme il a été déjà rapporté.¹²

¹² Benlounes O, Mansouri S, Rabia C, Hocine S (2008) J Nat Gas Chem 17: 309.

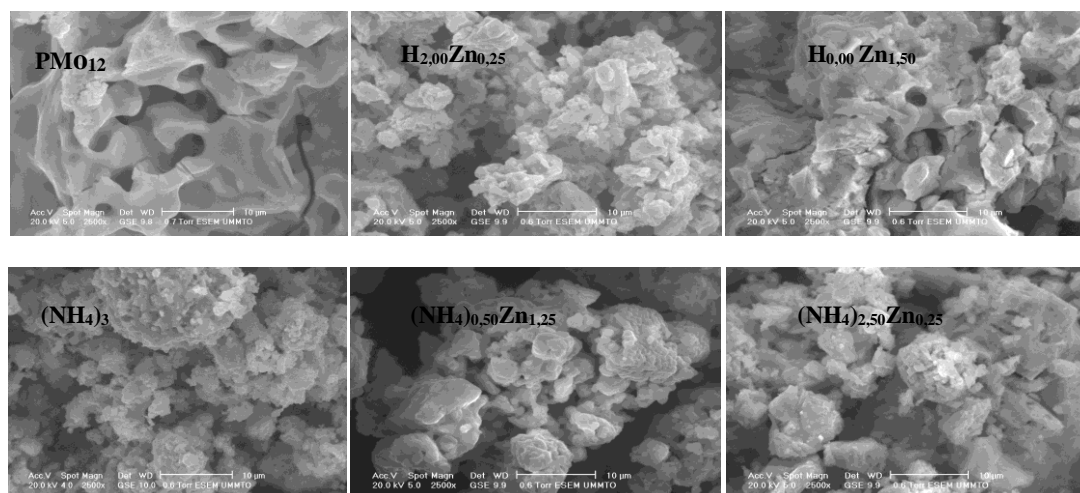


Figure II.12: Images à microscopie électronique à balayage (MEB)

II.6. Analyse thermique (ATG)

Le comportement thermique et la stœchiométrie des solides ont été déterminés par analyse thermogravimétrique (Tableaux II.5- II.6 et Figures II.13-II.14). Les courbes TG des solides présentent plusieurs pertes de masse distinctes. Concernant les sels acides $H_{3-2x}Zn_x$, la première perte attribuée à la désorption des molécules d'eau d'hydratation est observée entre 65 et 120°C (8 à 17 molécules d'eau). Elle est suivie juste après par le départ des molécules d'eau de coordination ou d'hydratation du cation métallique s'il y'a lieu, avant 180°C (ces deux premiers paliers sont souvent fusionnés). La troisième perte correspondant au départ des molécules d'eau de constitution, résultant de la combinaison des protons avec des atomes d'oxygène du solide, est observée dans la gamme de températures 180-240°C. Suite à cette perte le degré de substitution (x) peut être vérifié et par conséquent la stœchiométrie du solide. Ainsi, le nombre de molécules d'eau de constitution est relatif aux nombres de protons du POM anhydre d'où la valeur de x (le nombre de protons = $3-2x$). Le dernier palier vers 430-480°C, correspond aux oxydes issus de la décomposition des sels.

Pour le sel d'ammonium, le départ de molécules d'eau d'hydratation se limite à 1,5. La structure cristalline de ce sel montre qu'il est anhydre, par conséquent les molécules d'eau sont adsorbées en surface.

Concernant les sels mixtes ammonium-zinc $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$, les résultats de l'analyse thermique par ATG sont en accord avec ceux obtenus par RMN solide 1H qui ont révélé la présence d'eau d'hydratation (absorbé après préparation, conséquence du caractère hydrophile des cations Zn^{2+}). Ce qui suggère une première perte d'eau d'hydratation (1 à 4 molécules d'eau) vers 100°C. Le départ des molécules d'eau de coordination s'est produit autour de 200°C, et le

départ des ions ammonium s'accompagne de la perte d'eau de constitution ($\text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) est observé dans la plage de 350-500°C correspondant également à la transformation en oxyde.

Les coefficients stœchiométriques calculés par ATG sont proches de ceux théoriques, indiquant la fiabilité des méthodes de synthèse utilisées dans ce travail. En outre, il est remarquable que la décomposition en oxyde s'effectue à plus haute température si les protons sont remplacés par des ions Zn^{2+} , pour les sels $\text{NH}_4^+/\text{Zn}^{2+}$, les cations ammonium stabilisent les sels plus que les cations Zn^{2+} . Au final, on peut conclure que la stabilité thermique est proportionnelle au degré de substitution des ions zinc ou ammonium, indiquant ainsi l'effet bénéfique de la substitution cationique sur la stabilité thermique des HPA.

Tableau II.5: Résultats de l'analyse thermique des sels $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$

Formule théorique	Formule déduite Du l'ATG	Nombre de molécules d'eau d'hydratation	Température de décomposition (°C)
$\text{H}_{3,00}\text{Zn}_{0,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{3,13}\text{Zn}_{0,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	8	430
$\text{H}_{2,50}\text{Zn}_{0,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{2,45}\text{Zn}_{0,27}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	12	440
$\text{H}_{2,00}\text{Zn}_{0,50}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1,68}\text{Zn}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	9	445
$\text{H}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1,51}\text{Zn}_{0,74}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	14	452
$\text{H}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1,04}\text{Zn}_{0,98}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	13	475
$\text{H}_{0,50}\text{Zn}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{0,58}\text{Zn}_{1,21}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	15	478
$\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{0,22}\text{Zn}_{1,39}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	17	482

Tableau II.6: Résultats de l'analyse thermique des sels d'ammonium $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$

Formule théorique	Nombre de molécules d'eau d'hydratation	Nombre de (NH_4) /HPA	Température de décomposition (°C)
$(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,5	3,12	504
$(\text{NH}_4)_{2,50}\text{Zn}_{0,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2	2,60	508
$(\text{NH}_4)_{2,00}\text{Zn}_{0,50}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2,5	2,08	495
$(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	5	1,48	498
$(\text{NH}_4)_{1,00}\text{Zn}_{1,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	7,5	1,04	493
$(\text{NH}_4)_{0,50}\text{Zn}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	8	0,52	489

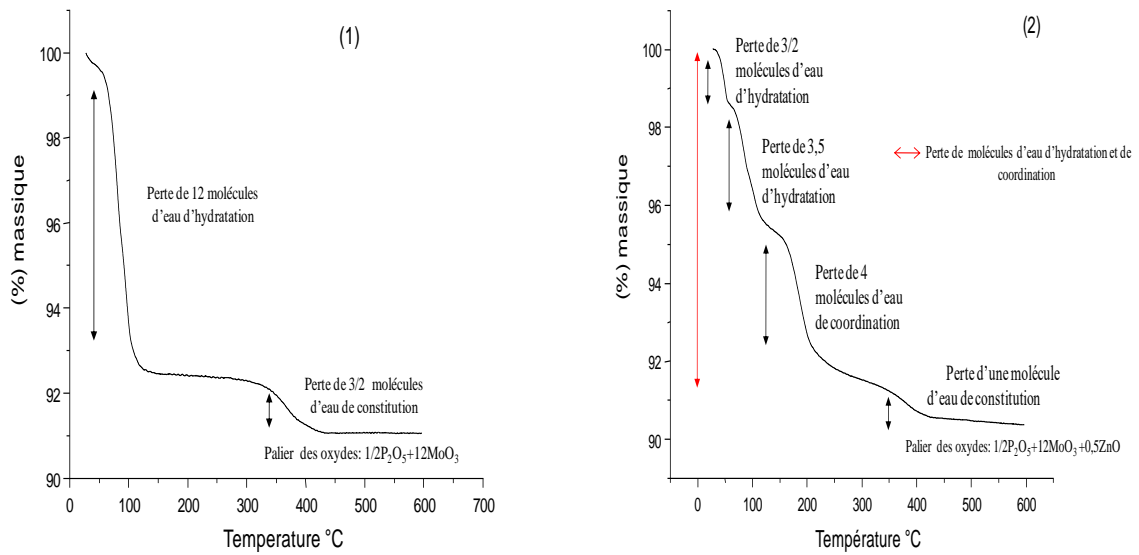


Figure II.13: Courbes ATG des sels acides $H_{3-2x}Zn_x$

(1)- $H_{3,00}Zn_{0,00}$, (2)- $H_{2,00}Zn_{0,50}$

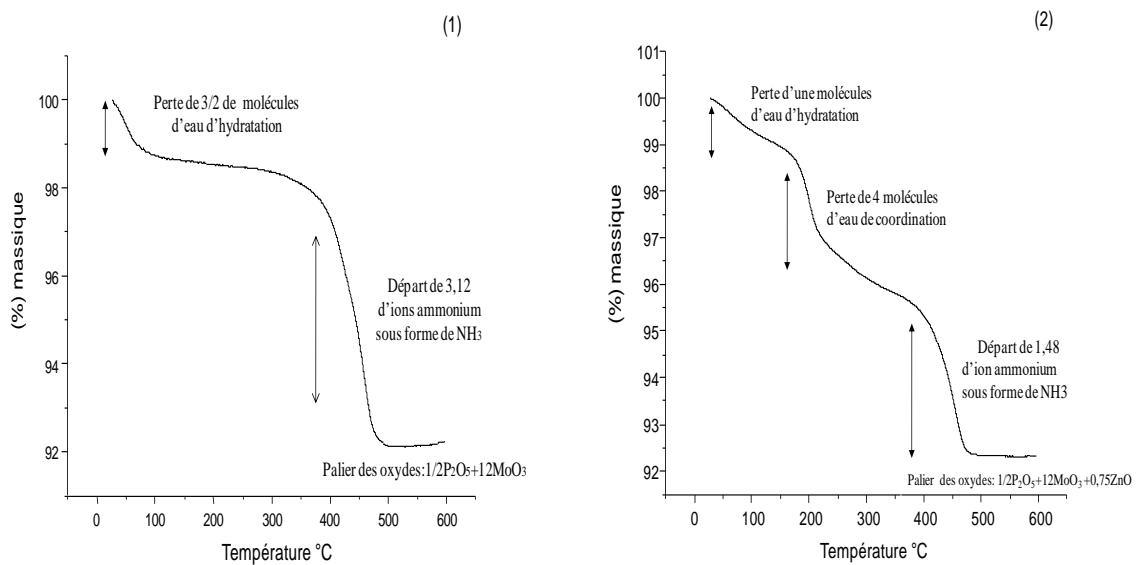


Figure II.14: Courbes ATG des sels $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$

(1)- $(NH_4)_{3,00}Zn_{0,00}$, (2)- $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$

III. CONCLUSION

Au terme de ce second chapitre, deux séries de POMs de structure Keggin, à base de zinc, de formules $H_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ et $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ notées respectivement $H_{3-2x}Zn_x$ et $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,50$) ont été élaborées. Pour la série des sels acides ($H_{3-2x}Zn_x$), la méthode de synthèse suivie est l'échange cationique. Les sels mixtes ammonium-Zn, $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$, ont été préparés par voie sèche. Les résultats des analyses physico-chimiques (RMN 1H et ^{31}P , IR, UV liquide, UV solide, MEB, DRX et ATG) ont confirmé la pureté des solides préparés ainsi que la fiabilité des méthodes de synthèses utilisées.

Ainsi :

- La spectroscopie FT-IR, a montré que l'ensemble des solides ont conservé la structure de l'anion de Keggin indépendamment de la nature et de la teneur du contre ion (Zn et/ou NH_4)
- La spectroscopie UV-Visible a montré la présence d'une large bande de transfert de charge, métal-oxygène (Mo(VI)-O), sous forme de deux ou trois composantes, dans le domaine spectral 200-500 nm pour tous les sels.
- L'analyse DRX a mis en évidence l'effet de la teneur en cation Zn^{2+} sur le réseau de cristallisation des sels. Ainsi, les sels acides avec $x < 1,50$ cristallisent dans un système triclinique, isotype de celui de l'acide de référence non substitué H_3PMo_{12} . Cependant, le sel totalement substitué au zinc ($x=1,50$) présente une structure tétragonale. Les sels mixtes ammonium-zinc ($x=0,25-0,75$) cristallisent dans un système cubique analogue à celui du $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$. Au-delà, de cette valeur de x (pour des teneurs en zinc plus importantes), une ségrégation de phase apparaît.
- L'analyse thermogravimétrique par ATG, en plus d'avoir confirmé la stœchiométrie des solides, met l'accent sur la nature hydrophobe des sels d'ammonium ainsi que le caractère hydrophile des cations Zn^{2+} d'une part. D'autre part, les résultats de cette analyse confirment l'effet bénéfique de la substitution cationique en particulier par les ions ammonium sur la stabilité du POM.
- L'analyse par RMN ^{31}P des sels acides a confirmé la pureté des sels, validant une nouvelle fois la fiabilité de la méthode d'échange cationique.
- La combinaison des résultats des analyses par RMN ^{31}P , 1H et par polarisation croisée a également mis en évidence l'hydrophobicité des sels mixtes ammonium-zinc exposés à l'humidité de l'air.

Dans une démarche de développement d'une alternative propre et efficace au processus de synthèse industrielle de l'acide adipique, nous nous proposons dans le chapitre suivant d'évaluer les propriétés catalytiques des POMs synthétisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol et/ ou de la cyclohexanone en acide adipique dans des conditions plus respectueuses de l'environnement.

Chapitre III: Réactivité

**REACTIVITE DES SELS $H_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,50$) et $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,25$)
DANS LA REACTION DE PRODUCTION DE L'ACIDE ADIPIQUE**

L'acide adipique (AA) est un composé essentiel pour l'industrie, sa capacité de production ne cesse d'augmenter d'année en année au cours des dernières décennies.^{1,2} Le procédé conventionnel de production de l'AA par réactions d'oxydations en deux étapes a été développé pendant les années 1940.² Depuis, plusieurs améliorations technologiques ont été adoptées avec des résultats plus au moins satisfaisants sur le plan énergétique, qualité finale du produit, sécurité et impact environnemental. Toutefois, l'exploration de nouvelles voies de synthèse alternatives au processus industriel, limitant les rejets d'oxydes d'azote, est un défi pour la chimie moderne.

Dans ce contexte, nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'évaluation des propriétés catalytiques des POMs préparés en chapitre II, dans la synthèse propre de l'acide adipique, en utilisant l'eau oxygénée comme oxydant vert, dans des conditions douces sans solvant.

En effet, les POMs ont montré leur efficacité dans la synthèse d'AA en utilisant généralement du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire comme oxydant. Plusieurs auteurs ont examinée cette approche en jouant sur le catalyseur, l'oxydant, ou d'autres paramètres de réaction.^{3,4,5} La recherche dans ce domaine est encore très active, et différentes options et stratégies alternatives ont actuellement été tentées. Dans des travaux antérieurs, menés au le laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de l'USTHB, sous la direction du Professeur C.Rabia^{6,7,8,9}, une nouvelle méthodologie à été développée dans ce sens. Elle consiste en un ajout séquencé d'un volume de peroxyde d'hydrogène (30%) à chaque fois que le système catalytique (le catalyseur POM) présentait un changement de couleur du jaune (couleur du Mo(VI), état oxydé) au bleu (couleur du Mo(V), état réduit).

En adoptant cette nouvelle méthodologie, les deux séries de catalyseurs $H_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,50$) et $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$ ($x= 0-1,25$) préparées ont été examinées dans la réaction de production de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone (-one) et/ou du cyclohexanol(-

¹ Lesbani A, Fitriliana F, Mohadi R (2015) Indones J Chem 15(1): 64.

² Cavani F, Ferroni L, Frattini A, Lucarelli C, Mazzini A, Raabova K, Alini S, Accorinti P, Babini P (2011) Appl Catal A: G 391:118.

³ Hongying L, Wanzhong R, Pengfei L, Shixue Q, Wenhua W, Yongmei F, Fengxin S, Yuanwei W (2012) Appl Catal A: G 441– 442: 136.

⁴ Lingyan M, Shangru Z, Zuchen S, Feng Z, Zuoyi X, Qingda A (2015) Microp Mesop Mater 204: 123.

⁵ Shubo J, Zhenlü W, Wanchun Z, Jingqi G, Guojia W (2006) React Kinet Catal Lett 89.

⁶ Tahar A, Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Marchal-Roch C, Rabia C (2014) Catal Lett 145: 569.

⁷ Moudjahed M, Dermeche L, Benadji S, Mazari T, Rabia C (2016) J M Catal A: Chem 414: 72.

⁸ Mouanni S, Mazari T, Benadji S, Dermeche L, Marchal-Roch C, Rabia C (2018) Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 13 (2): 386.

⁹ Mouheb L, Dermeche L, Mazari T, Benadji S, Essayem N, Rabia C (2018) Catal Lett 148: 612.

ol) en présence de peroxyde d'hydrogène (30%) et en absence de solvant et d'agent de transfert de phase à 90°C. La réaction d'oxydation a été suivie in situ par résonance magnétique multinucléaire et par spectroscopie UV-visible afin de tracer une séquence réactionnelle appropriée à ce nouveau protocole, le détail de cette étude mécanistique fera l'objet du chapitre IV.

Ainsi, dans cette présente étude l'effet de plusieurs paramètres sur le rendement en AA ont été examinés à savoir :

- le mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène ;
- la composition du POM ;
- la quantité du catalyseur ;
- la quantité du substrat ;
- le rapport alcool/cétone (cyclohexanol/cyclohexanone) ;
- le temps de la réaction ;
- la durée de vie du catalyseur ;

L'identification de l'acide adipique et des autres produits de cette réaction ainsi que l'examen de leur pureté a été effectué par l'association des méthodes spectroscopiques suivantes :

- la spectroscopie Infra Rouge FT-IR, réalisée sur un spectrophotomètre Nicolet 6700 FT-IR (ATR) ;
- la résonance magnétique nucléaire RMN à une dimension (^{31}P , ^{13}C , ^1H) ou à deux dimensions (COSY (^1H - ^1H)), effectuée sur des spectromètres Bruker Avance 300 ou 400 MHz.
- la spectrométrie de masse (SM) en mode positif et négatif, effectuée par infusion avec des dilutions de 100 ou 1000, on utilisant le méthanol comme solvant.

Avant d'entamer cette étude, il est important de rappeler le principe de la procédure catalytique suivie dans ce projet de thèse ainsi que quelques résultats basiques, des études préliminaires, déjà accomplies. De plus, il est important de signaler que le choix du zinc comme contre ion est basé sur les résultats d'une étude antérieure sur l'effet de la nature du contre ion métallique sur le rendement en AA.

I. PROCEDURE CATALYTIQUE

L'oxydation de la cyclohexanone ou du mélange cyclohexanol/cyclohexanone a été effectuée selon la procédure catalytique décrite dans la littérature.¹⁰ Ainsi, dans un ballon de 50 mL munit d'un condenseur à reflux, placé dans un bain d'huile à température contrôlée, un mélange de cyclohexanone (a mmol) et du catalyseur cible (b%) sont introduits ensemble et chauffé sous agitation (1000 tr/min) à 90 °C (Figure III.1). Le principe de la réaction consiste à oxyder le substrat (-one,-ol ou -ol/-one) par le catalyseur (POM). Après réduction de ce dernier, la couleur du mélange vire alors du jaune au bleu (couleur caractéristique du POM réduit Mo (V)). Ensuite, H₂O₂ (30%) est ajouté pour restaurer l'état oxydé (VI) de Mo caractérisé par le retour à la couleur initiale jaune. Cette séquence est répétée plusieurs fois après chaque changement de couleur. La fin de la réaction est observée lorsque le POM n'est plus réduit, elle correspond à la consommation totale du réactif. L'acide adipique est récupéré après cristallisation à froid pendant 3 à 4 nuits sous forme de cristaux blancs, lavé par une solution saturée en AA, puis séché à 50°C pendant quelques heures, son rendement est calculé par la relation suivante:

$$R_{AA}\% = (\text{masse expérimentale en AA} / \text{masse théorique de l'AA}) \times 100\%$$



Figure III.1: Dispositif expérimental de synthèse de l'AA

II. RESULTATS PRELIMINAIRES

Avant de passer à l'évaluation des propriétés catalytiques des solides préparés dans les réactions de production de l'acide adipique, il est impératif de signaler quelques résultats

¹⁰ Nomiya K, Miwa M, Sugaya Y (1984) Polyhedron 3: 607.

préliminaires de base, obtenus dans le cadre de ce projet et dans nos travaux antérieurs sur lesquelles nous nous sommes basées avant d'entamer cette étude.^{6-9,11,12}

- La formation de l'AA n'a pas eu lieu à partir des mélanges :
substrat + catalyseur en absence du peroxyde d'hydrogène,
substrat + H₂O₂ en absence du catalyseur,
 - De plus, l'ajout de H₂O₂ au début de réaction en une seule étape n'est pas favorable à la formation d'AA (ce paramètre est revérifié dans le cadre de cette étude).
 - L'ajout progressif du peroxyde d'hydrogène de façon à observer toutes les étapes d'oxydation et de réduction du POM et pour permettre le transfert de l'oxygène vers le substrat et/ou vers le POM est nécessaire pour obtenir de meilleurs rendements en AA.
 - La réoxydation du POM se fait après ajout de H₂O₂ (passage de la couleur bleu des réduits (Mo(V) vers le jaune des oxydés (Mo(VI))).
- Les paramètres optimaux, conduisant au rendement le plus élevé en acide adipique sont les suivants :
 - ❖ une vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 1000 tr/min ;
 - ❖ un ajout de H₂O₂ par fraction de 0,5 ml après chaque réduction du catalyseur ;
 - ❖ un temps de réaction de 20 heures ;
 - ❖ une température de réaction de 90°C afin d'éviter la décomposition de H₂O₂ ;
 - ❖ une concentration en H₂O₂ de 30% ;
 - ❖ une masse du catalyseur de 0,03 g ;
 - ❖ une quantité du substrat (one ou ol/one) de 30 mmol ;

Il est à signaler que ces études préliminaires ont été réalisées en présence de l'acide phosphomolybdique H₃PMo₁₂O₄₀ en utilisant des plaques chauffantes muni d'agitateur magnétique à réglage électronique et l'ajout de l'eau oxygénée s'effectue par seringue. Un rendement en acide adipique de 33% a pu être isolé dans ces conditions optimisées.

III. EFFETS DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LE RENDEMENT EN ACIDE ADIPIQUE

L'influence de plusieurs paramètres réactionnels sur le rendement en acide adipique obtenu via l'oxydation de la cyclohexanone (Schéma III.1) en présence des POMs préparés dans les conditions optimales a été recherchée dans ce travail.

¹¹ Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Salhi N, Cadot E, Rabia C (2013) Catal Lett 143: 749.

¹² Mazari T, Tahar A, Benadji S, Dermeche L, Rabia C, Mater J (2013) Sci Eng B 3: 146.

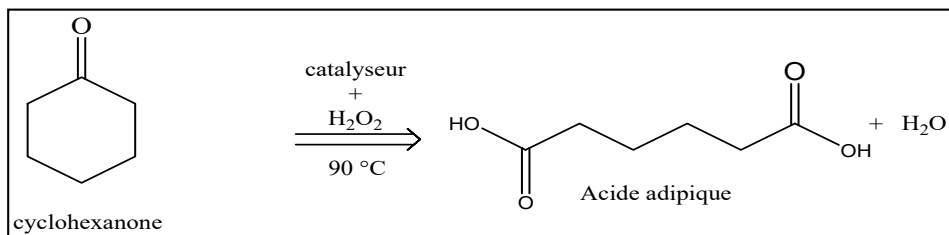


Schéma III.1: Oxydation de la cyclohexanone en acide adipique

III.1. Effet du mode d'ajout de l'oxydant H_2O_2

Comme déjà signalé auparavant, ce paramètre est déjà considéré dans nos travaux antérieurs. Il a été repris dans ce travail de manière plus approfondie, suivi d'une analyse par RMN proton et carbone afin d'identifier l'acide adipique, produit essentiel de cette réaction, et certains autres sous produits.

Ainsi, afin de confirmer lequel des modes d'ajout de H_2O_2 est le plus performant, deux réactions d'oxydation de la cyclohexanone en présence du catalyseur de référence, système $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, ont été lancées dans les conditions optimales précédentes.

- Pour la première, un volume de 8 ml d' H_2O_2 (30%) est ajouté dès le début de la réaction.
- Pour la deuxième, 0,5 ml de peroxyde d'hydrogène (30%) sont ajoutés séquentiellement après chaque réduction du POM qui se manifeste par un bleuissement du mélange réactionnel.

Après réactions, les mélanges réactionnels sont conservés à froid durant trois à quatre nuits. L'acide adipique récupéré est lavé, séché puis pesé et son rendement est calculé par la relation précédente. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme sur la Figure III.2.

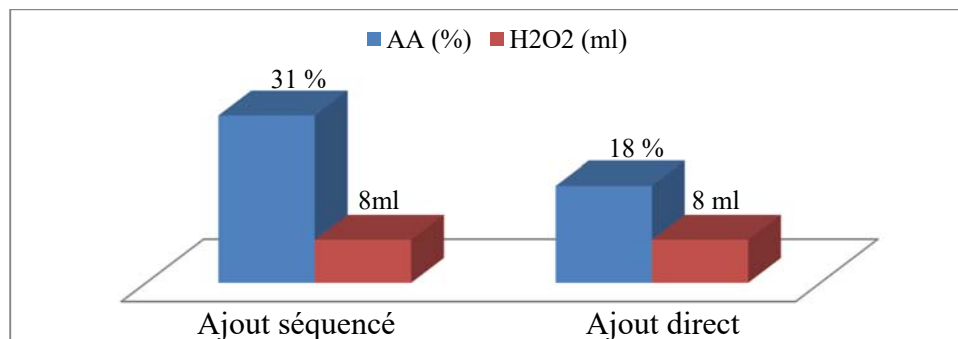


Figure III.2: Effet du mode d'ajout de l'eau oxygénée sur le rendement en AA

($T_{\text{réact}}$: 90 °C, m_{cat} : 0,03 g, n_{one} : 30 mmol, Vitesse: 1000 Tr/min, t : 20 h)

En accord avec nos résultats antérieurs ⁶⁻⁹, il en ressort que l'ajout fractionné d'eau oxygénée est plus favorable pour la formation de l'AA que l'ajout direct. Ainsi, le rendement obtenu en acide adipique est nettement supérieur avec la méthode d'ajout séquencé, puisque, 31% de rendement ont été obtenus contre pratiquement la moitié (18%) dans le cas initial (ajout direct). Par ailleurs les milieux réactionnels ont été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C pour déterminer et comparer les produits formés dans les deux processus de réaction. La procédure adoptée est la prise d'un échantillon du mélange réactionnel juste après test catalytique (avant la cristallisation de l'AA) et de l'analyser par voie spectroscopique RMN.

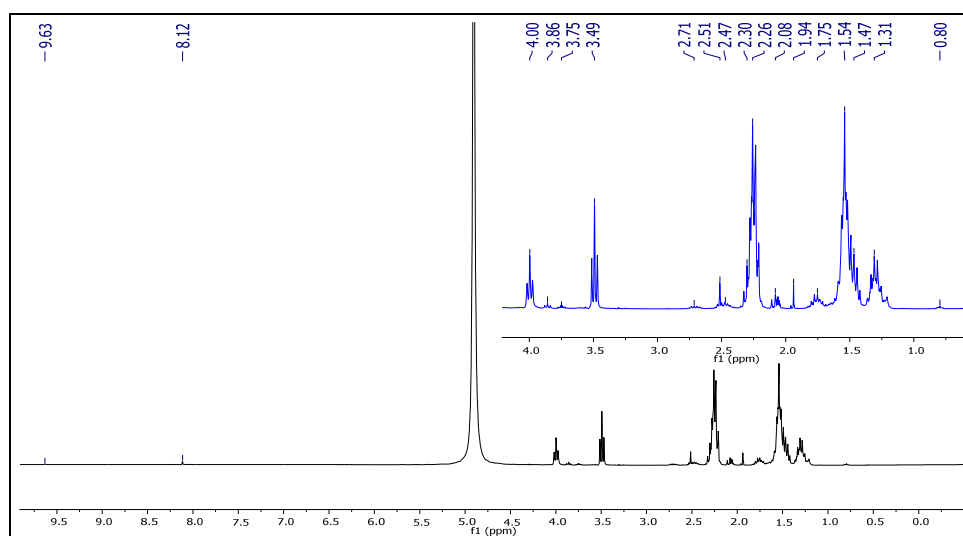


Figure III.3: Spectre RMN ¹H de mélange réactionnel obtenu par le mode d'ajout direct

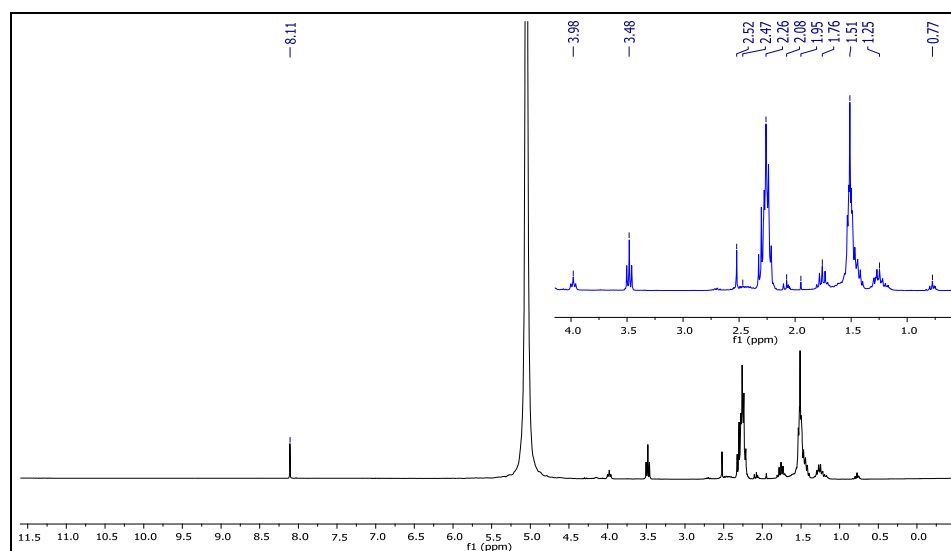

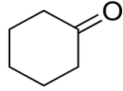
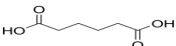
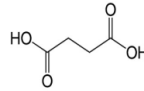

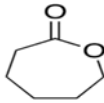
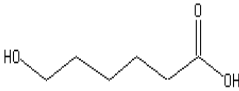



Figure III.4: Spectre RMN ¹H de mélange réactionnel obtenue par le mode d'ajout séquencé

La comparaison des spectres RMN ^1H (Figure III.3 et III.4) montre que quelque soit le mode d'ajout de l'oxydant, pratiquement, les mêmes pics apparaissent aux mêmes déplacements chimiques juste avec des intensités différentes. Ceci indique la formation de mêmes produits de réaction dans les deux cas. Les pics relatifs à l'acide adipique sont observés à 1,54 et 2,26 ppm. Le pic apparaissant vers 2,08 ppm est attribué au solvant acétone utilisé (indiquant la présence de quelques traces de protons dans le solvant $\text{C}_3\text{HD}_5\text{O}$), tandis que le pic le plus intense vers 5 ppm est caractéristique des protons de l'eau, formée après réduction du peroxyde d'hydrogène (8ml d' H_2O_2). Les sous produits de réaction identifiés à partir d'autres déplacements chimiques (spectres RMN ^1H (Figure III.3) et ^{13}C (Figure 15 en Annexe)) sont illustrés sur le Tableau III.1. En termes d'intensités, les sous produits de réactions formés sont en proportions plus élevées en ajout direct qu'en ajouts séquencés. On peut conclure ainsi, que les deux méthodes ont le même processus de synthèse, mais l'ajout direct favorise plus la formation des sous produits de réaction.

Tableau III.1: Résultats des analyses RMN ^1H et ^{13}C obtenus via les deux modes d'ajouts de l'oxydant (RMN 300 MHz/Acétone deutérée).

Nomenclature des composés	Formule Brute	structure	RMN ^1H (ppm)	RMN ^{13}C (ppm)
Acétone	$\text{C}_3\text{HD}_5\text{O}$	—	2,08(qt)	30,27 (hpt) 211,93(s)
Eau	H_2O		5,05 (s)	/
Cyclohexanone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$		Masqué	Trace de: 25,41 27,73 42,25 216,15
Acide Adipique	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$		1,54 (qt) 2,26 (t) 9,63(s)	24,99 34,34 177,25
Acide Succinique	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$		2,51 (s)	20,85 33,70 175,29
Di acétyl	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$		1,94(s)	23,31 205,91

Caprolactone	$C_6H_{10}O_2$		1,47(qt)	25,15
			1,75(qt)	26,02
			2,30(qt)	28,85
			2,71(t)	34,53
			4,00(t)	65,23
				177,36
Acide 6-hydroxyhexanoïque	$C_6H_{12}O_3$		1,31 (qt)	25,36
			1,47 (qt)	25,91
			2,30 (qt)	32,58
			2,47 (t)	34,68
			3,49 (t)	62,36
				177,61
Methyl-cyclobutane	C_5H_{10}		0,80(s)	14,58
			Masqué	18,64
			Masqué	30,27
			2,47 (t)	42,87

s (singulet); t (triplet); qt (quintuplet); hpt (heptuplet)

III.2. Effet de la composition du POM

Dans un premier temps, cette étude a été entamée par l'évaluation du rendement en AA en fonction de la composition des systèmes à base de zinc, sels acide $H_{3-2x}Zn_x$ et sels d'ammonium $(NH_4)_{3-2x}Zn_x$, dans les conditions opératoires optimisées.

Il est à rappeler que les sels acides $H_{3-2x}Zn_x$ sont solubles dans le milieu réactionnel, tandis que, les sels d'ammonium ne le sont pas, ils le deviennent graduellement avec l'ajout de l'eau oxygénée.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.2 suivant :

Tableau III.2: Effet de la composition du POM sur le rendement en acide adipique

$H_{3-2x}Zn_x$	R_{AA} (%)	$(NH_4)_{3-2x}Zn_x$	R_{AA} (%)
$H_{3,00}Zn_{0,00}$	33	$(NH_4)_{3,00}Zn_{0,00}$	56
$H_{2,50}Zn_{0,25}$	38	$(NH_4)_{2,50}Zn_{0,25}$	58
$H_{2,00}Zn_{0,50}$	40	$(NH_4)_{2,00}Zn_{0,50}$	60
$H_{1,50}Zn_{0,75}$	44	$(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$	63
$H_{1,00}Zn_{1,00}$	47	$(NH_4)_{1,00}Zn_{1,00}$	37
$H_{0,50}Zn_{1,25}$	46	$(NH_4)_{0,50}Zn_{1,25}$	27
$H_{0,00}Zn_{1,50}$	57		

Conditions: T réact: $90^\circ C$, Temps de réaction= 20 h, m_{cat} = 0,03g, $n-one$ = 30 mmol, Agitation= 1000 Tr/min

Il ressort de Tableau III.3 les principaux points suivants :

- l'ensemble des solides examinés est actif dans cette réaction d'oxydation de la -one en AA avec des rendements variant de 27 à 63%.
- à l'exception du système $(\text{NH}_4)_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$ qui présente un rendement de 27% , tous les systèmes substitués soit au Zn ou mixte $\text{NH}_4\text{-Zn}$ sont plus performant (40-63% en AA) que l'acide de référence $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (33% en AA), mettant ainsi l'accent sur l'effet bénéfique de la substitution cationique.
- pour la série des sels acides $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$, le rendement en AA augmente de manière graduelle en fonction du degré de la substitution des protons de l'acide par les ions Zn^{2+} . Ainsi, le rendement en AA passe de 33% pour $x=0$ à 57% pour $x=1,5$ (substitution totale).
- pour la série des sels d'ammonium mixte $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$, le rendement en AA passe par un maximum de 63% pour $x=0,75/(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, puis diminue progressivement pour atteindre 27% pour $x=1,25/(\text{NH}_4)_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$.
- d'une manière générale, les sels d'ammonium conduisent à des meilleurs rendements en AA que leurs homologues acides pour des valeurs de $x \leq 0,75$. Un tel comportement été déjà observé dans l'une de nos études antérieures sur les sels mixtes ammonium-nickel.⁶

Ainsi, les bonnes performances catalytiques de ces systèmes peuvent être attribuées au caractère multifonctionnel de ces matériaux (acidité et pouvoir oxydant) comme rapporté par d'autres auteurs¹³, confirmant ainsi que la formation de l'AA est très sensible aux sites acide et redox simultanément. En effet, l'une des propriétés particulières des POMs est leur capacité de céder un certain nombre d'électrons sans se décomposer. Ce processus est de nature réversible. Or, le POM peut regagner ses électrons perdus (la totalité ou quelques' uns) avec une simple réoxydation comme dans le cas de cette réaction, la réoxydation se fait après ajout de H_2O_2 . D'autre part, la substitution cationique par le zinc conduirait probablement à la formation de nouveaux couples rédox (Zn^{2+}/Zn ; $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$) d'où un échange électronique important dans le milieu réactionnel. Ainsi, avec l'addition de H_2O_2 plusieurs espèces peroxy-POM se formeraient, conduisant ainsi à de bons rendements en acide adipique. Le détail de ce processus mécanistique sera exposé en chapitre 4. Autrement dit, ces systèmes catalytiques substitués sont dotés de l'acidité nécessaire pour la réduction du peroxyde d'hydrogène et le clivage des liaisons carbone-carbone de la cyclohexanone, et du pouvoir oxydant essentiel pour l'oxydation des atomes de carbone terminaux.^{14,15}

¹³ Dermeche L, Thouvenot R, Hocine S, Rabia C (2009) Inorg Chim Acta 362: 3896.

¹⁴ Vafaezadeh M, Hashemi M.M, Shakourian-Fard M (2012) Catal Commun 26: 54.

Il est à noter que la quantité de l'eau oxygénée consommée par ces tests catalytiques est entre 4 à 8 ml par test.

Comme les systèmes $H_{0,00}Zn_{1,50}$ et $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$, se sont avérés les plus performants en terme de rendement en AA avec 57 et 63% respectivement, l'influence des autres paramètres réactionnels sera étudiée en présence de ces deux systèmes.

III.3. Effet de la masse du catalyseur

Différents pourcentages ou masses de catalyseurs ont été étudiés: 1, 2, 3,4, 5,6,7 et 8 % correspondant respectivement à 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15, 0,18 et 0,21 g. Les tests catalytiques ont été effectués dans les conditions optimisée à savoir: 30 mmol de α -one, 20 h de réaction, 1000 tr/min de vitesse d'agitation en utilisant du H_2O_2 (30%) comme oxydant, en présence de $H_{0,00}Zn_{1,50}$ et $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$ comme catalyseurs à 90 °C.

Les résultats obtenus en termes de rendement en acide adipique sont résumés sur les Figures III.5 et III.6.

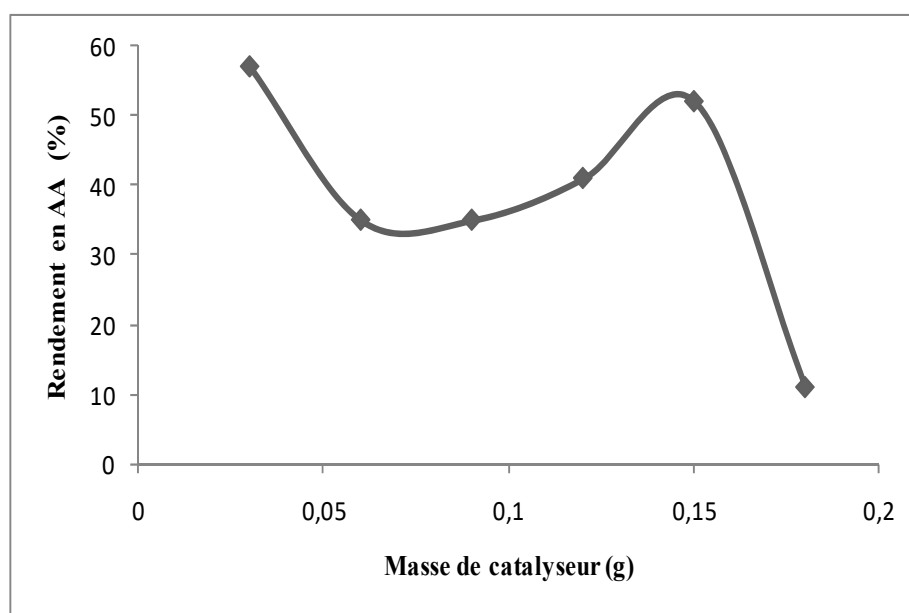
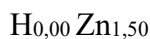


Figure III.5: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité du catalyseur



Conditions: $T_{réact}$: 90°C, Temps de réaction= 20 h, n -one= 30 mmol, Agitation= 1000 Tr/min

¹⁵ Zou G, Zhong W, Xu Q, Xiao J, Liu C, Li Y, Mao L, Kirk S, Yin D (2015) Catal Commun 58: 46.

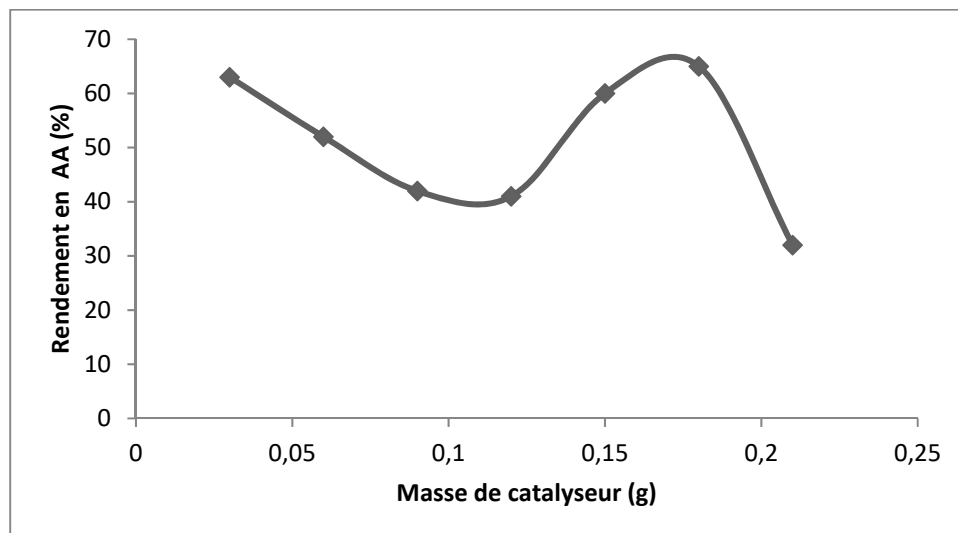


Figure III.6: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité du catalyseur $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$

Conditions: $T_{\text{réact}}$: 90°C, Temps de réaction= 20 h, n_{one} = 30 mmol, Agitation= 1000 Tr/min

Ces résultats (Figures III.5 et III.6.) montrent que la variation du rendement en AA en fonction de la masse du système catalytique passe par deux maximums, un vers les faibles masses et un autre vers les masses supérieures.

Ainsi, en présence du sel totalement substitué en zinc ($\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$), 57% d'AA sont obtenus pour 0,03g de catalyseur, au-delà de cette masse le rendement en AA diminue de presque la moitié, il passe ainsi à 35% pour le double ou le triple de cette masse (0,06 et 0,09g). Toutefois, pour des masses supérieures (0,12 et 0,15 g), le rendement grimpe pour atteindre un autre maximum de 52% (0,15g). Au-delà, on assiste à une chute brusque du rendement en AA de 52 à 11% pour 0,21 g (5%) du catalyseur, soit une baisse de 41%.

En présence du sel mixte $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, le premier maximum de 63% en AA est également observé pour 0,03g du système catalytique, de même, la formation en AA diminue graduellement avec l'augmentation de la quantité du catalyseur pour atteindre un minimum de 41% pour 0,12g. Au-delà, le rendement augmente pour atteindre les 65% à 0,18g du catalyseur puis chute de nouveau jusqu'à 32% pour la masse de 0,21g.

Les bons rendements obtenus pour 0,03g du catalyseur indiquent que cette quantité du POM, se traduisant par le nombre de sites actifs disponibles, semble être largement suffisante pour une bonne formation d'AA à partir de l'oxydation de 30 mmol de cyclohexanone. Quant aux chutes importantes observées pour les grandes masses de 0,21g, en présence des deux systèmes, elles pourraient être attribuées au phénomène dit de «réaction inhibitrice du

catalyseur». En effet, des fortes concentrations en catalyseur peuvent conduire à la chélation entre ces derniers, entraînant ainsi l'immersion des sites actifs.^{16,17}

D'après ces résultats et suivant une démarche économique, 0,03g du catalyseur est considérée comme la masse optimale pour la suite de cette étude.

III.4. Effet de la quantité du substrat

La synthèse de l'acide adipique dans ces conditions opératoires est également explorée en variant la quantité du substrat (15, 30, 45, 60 et 75 mmol), en présence des deux systèmes les plus actifs $H_{0,00}Zn_{1,50}$ et $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$.

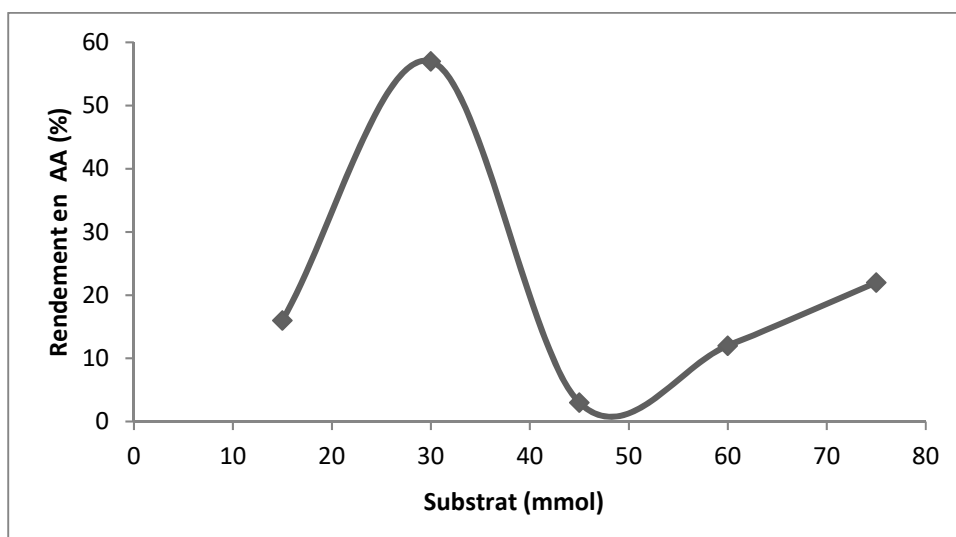


Figure III.7: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité du substrat, en présence du système $H_{0,00}Zn_{1,50}$

Conditions: $T_{réact}$: 90°C, Temps de réaction= 20 h, m_{cat} = 0,03g, Agitation= 1000 Tr/min

¹⁶ Lü H, Ren W, Liu P, Qi S, Wang W, Feng Y, Sun F, Wang Y (2012) Appl Catal A: G 441.

¹⁷ Andrieu I (1997) Thèse Doctorat en Spectrochimie, l'Université des sciences et technologies de Lille.

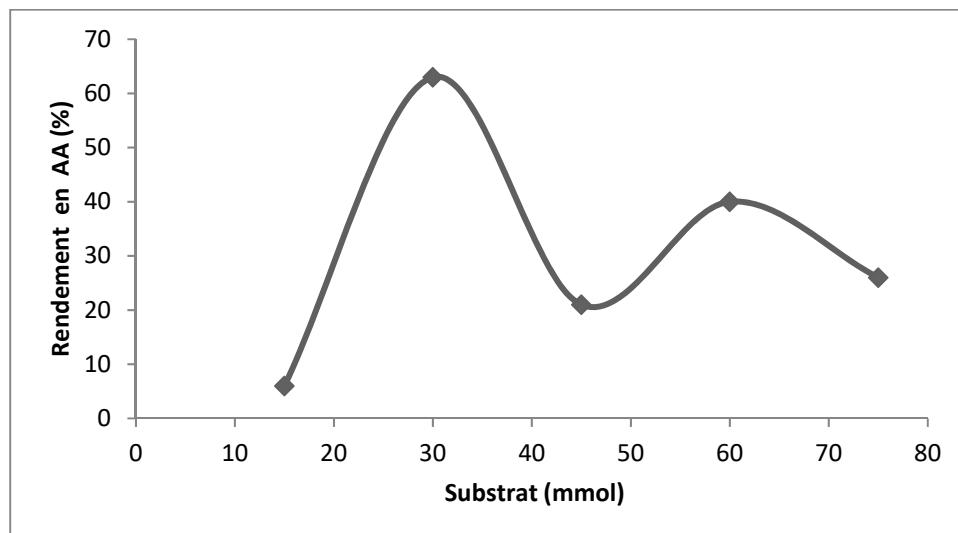


Figure III.8: Rendement en acide adipique en fonction de la quantité de substrat en présence du système $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$

Conditions: T réact: 90°C, Temps de réaction= 20 h, $m_{\text{cat}}= 0,03\text{g}$, Agitation= 1000 Tr/min

L'examen des résultats obtenus (Figure III.7 et III.8), montre que le rendement en AA est sensible à la quantité du substrat.

Ainsi :

- pour des faibles quantités de cyclohexanone, 15 mmol, le rendement en AA n'est que de 16 et 15% en présence du sel de zinc et du sel mixte ammonium -zinc respectivement. Ceci est probablement dû au fait qu'avec 15 mmol de -one, le milieu serait en surplus de catalyseur (0,03g), d'où d'éventuelles réactions secondaires, la réaction passerait du stade catalytique au stœchiométrique.
- indépendamment de la nature du sel, le maximum d'AA (57 et 63 %) est obtenu avec 30 mmol de -one. Ainsi, ce rapport 0,03g de catalyseur/30 mmol de cyclohexanone semble être le plus adéquat pour une meilleure production en AA.
- au-delà de 30 mmol, pour des rapports ou quantités supérieurs, le rendement en acide adipique diminue. Une quantité plus importante en cyclohexanone favoriserait les autres acides carboxyliques (succinique ou autre) ainsi que d'autres produits secondaires.

III.5. Effet du temps de réaction

Sur la Figure III.9 sont résumés les résultats de la variation de la formation de l'acide adipique en fonction du temps de la réaction. Ce paramètre est étudié en présence du sel mixte $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, en prenant 10 h comme intervalle de temps et en gardant les autres

paramètres fixes (0,03 g de catalyseur, 30 mmol de substrat). Il est important de signaler que pour chaque temps de réaction, un test catalytique à part est effectué.

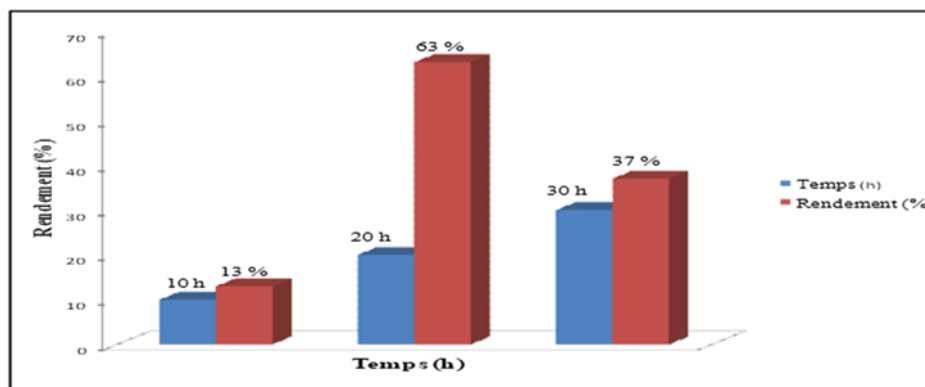


Figure III.14: Variation du rendement en AA en fonction du temps de réaction

Conditions: T réact: 90°C, m_{cat}= 0,03g, n-one= 30 mmol, Agitation= 1000 Tr/min

Ces résultats montrent que la formation de l'acide adipique n'est que de 13% en 10 h de réaction. Toutefois, le rendement en ce dernier augmente rapidement, il se multiplie ainsi par 4 en 10 h de plus pour atteindre 50% à 20 heures de réaction. Au-delà, pour 10 heures de plus, le rendement en AA diminue d'environ 10% à 30 heures de réactions.

Ainsi, le faible rendement obtenu en 10 h, peut s'expliquer par le fait qu'à 10 h de réaction, le nombre d'espèces actives formées n'est pas assez consistant, conséquence du non consommation totale ou de la non conversion totale de la cyclohexanone d'une part. D'autre part, à 10 h de réaction, certaines intermédiaires de la formation de l'AA n'auront pas le temps de se transformer en ce dernier. De t'elles observations ont-été déjà signalé dans nos travaux antérieurs¹⁸ et affirmée par HPLC. De plus, il a été rapporté par d'autres auteurs que l'oxydation de la cyclohexanone est de type Baeyer-Villiger, cette réaction conduit à plusieurs produits comme le 6-hydroxyhexanoïque, l'acide hexanoïque, le 1-méthyl hexanedioate et les lactones, suggérés comme intermédiaires dans la formation de l'acide adipique.^{19,20}

Le bon rendement obtenu à 20 h de réaction, peut s'expliquer par le fait qu'à 20 h toute la cyclohexanone s'est converti comme indiqué par la non apparition du bleuissement du mélange réactionnel et confirmé par l'absence presque totale du signal RMN ¹H de la -one sur les spectres enregistrés après réaction. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus dans nos

¹⁸ Mouanni S (2018) Thèse Doctorat en chimie, USTHB.

¹⁹ Copaux H (1909) An Chim 17: 217.

²⁰ Rodriguez-Albelo L.M, Rousseau G, Mialane P, Marrot J, Mellot-Draznieks C, Ruiz-Salvador A.R, Li S, Liu R, Zhang G, Keita B, Dolbecq A (2012) Dalton trans 33: 9799.

travaux antérieures ^{6,9,11,12} et avec ceux rapportés par d'autres auteurs ^{19,20,21}, comme il est illustré sur le tableau III.3.

Tableau III.3: Comparaison des résultats de certains travaux réalisés pour la synthèse de l'acide adipique

Catalyseur	Réactif	Oxydant, T (°C)	Temps (h)	R.AA (%)	Réf.
H ₂ WO ₄ /TS-1	Cyclohexane	H ₂ O ₂ , 90°C	14	80	22
WSBA-15	Cyclohexène	H ₂ O ₂ , 85°C	13	30	23
H ₂ WO ₄	Ol	H ₂ O ₂ , 90°C	20	90	21
H _{3-2x} Co _x PMo ₁₂ O ₄₀	Ol et/ou One	H ₂ O ₂ , 90°C	20	52 à 75	11
M _x PMo ₁₂ O ₄₀ (M=Ni, Co ou Fe)	Ol et/ou One	H ₂ O ₂ , 90°C	20	12 à 31	12
H _{3-2x} Ni _x PMo ₁₂ O ₄₀ et (NH ₄) _{3-2x} Ni _x PMo ₁₂ O ₄₀	Ol et/ou One	H ₂ O ₂ , 90°C	20	33 à 45	6
(NH ₄) _x H _y M _z PMo ₁₂ O ₄₀ (M= Fe, Co ou Ni)	One	H ₂ O ₂ , 90°C	20	14 à 40	8
(NH ₄) _x A _y PMo ₁₂ O ₄₀ (A = Sb, Bi ou Sn)	One	H ₂ O ₂ , 90°C	20	42 à 57	9
K ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ , K ₆ P ₂ Mo ₆ W ₁₂ O ₆₂ , K ₆ P ₂ Mo ₅ W ₁₃ O ₆₂ et K ₇ P ₂ Mo ₅ VW ₁₂ O ₆₂	Ol et/ou One	H ₂ O ₂ , 90°C	20	5 à 59	7

La baisse de rendement observé à 30 h de réaction, est peut être du à la transformation d'acide adique ou à sa décomposition.

III.6. Effet de l'ajout de l'alcool à l'acétone

Comme la voie traditionnelle de synthèse de l'acide adipique est basée sur l'oxydation d'un mélange de cyclohexanone et/ou de cyclohexanol par l'acide nitrique^{24,25}, il nous a semblé intéressant d'examiner l'influence du rapport du mélange -ol/-one (ajout de l'alcool à

²¹ Usui Y, Sato K (2003) Green Chem 5: 373.

²² Dai J, Zhong W, Yi W, Liu M, Mao L, Xu Q, Yin D (2016) Appl Catal B: Environmental 192: 325.

²³ Cheng C.Y, Lin K.J, Prasad M.R, Fu S.J, Chang S.Y, Shyu S.G, Sheu H.S, Chen C.H, Chuang C.H, Lin M.T (2007) Catal Commun 8: 1060.

²⁴ Vafaezadeh M, Hashemi M.M, Shakourian-Fard M (2012) Catal Commun 26: 54.

²⁵ Zou G, Zhong W, Xu Q, Xiao J, Liu C, Li Y, Mao L, Kirk S, Yin D (2015) Catal Commun 58: 46.

la cétone) sur le rendement en AA dans nos conditions optimales, en présence du système $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$ (63%) (Schéma 2). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.4.

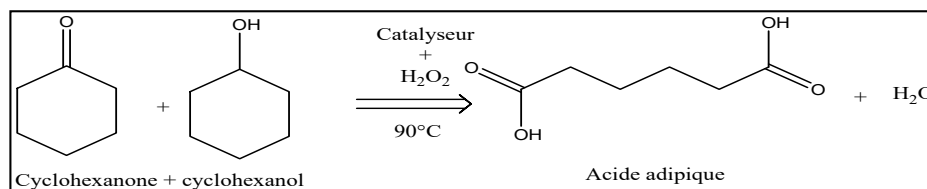


Schéma 2: Réaction d'oxydation du mélange -one/-ol en AA

Tableau III.4: Rendements en AA en fonction de la composition du mélange -one/-ol

(-one/-ol) %	Rendement en AA %
100/0	63
75/25	35
50/50	32
25/75	15
0/100	00

Conditions: $T_{\text{réact}} = 90^\circ\text{C}$, Temps de réaction = 20 h, $m_{\text{cat}} = 0,03\text{g}$, $n(-\text{one}/-\text{ol}) = 30\text{ mmol}$, Agitation = 1000 Tr/min

Il en ressort de ce tableau que contrairement au procédé industriel où le mélange -ol/-one est très actif vis-à-vis de la production de l'acide adipique (avec environ 95% de rendement), dans nos conditions opératoires, l'ajout du cyclohexanol à la cyclohexanone semble être défavorable à la formation de l'AA. Ainsi, le rendement en AA baisse graduellement avec l'augmentation de la quantité de l'alcool ajouté, il passe ainsi de 63 à 0% lorsque l'ajout de l'alcool au mélange passe de 0 à 100%. En présence du mélange équimolaire (50/50) seulement 32% en AA ont été isolés, soit la moitié de la valeur initiale obtenue avec la cyclohexanone seule (63%). Ces observations rejoignent celles déjà rapportées dans la littérature ^{6,8,26,27}, préconisant l'effet négatif de l'ajout de l'alcool à la cétone sur l'oxydation de cette dernière dans nos conditions réactionnelles. Des travaux antérieurs ont déjà montré que cette observation (diminution de rendement avec l'ajout de -Ol) est due à la formation de liaisons hydrogène entre le groupe C=O de la cétone et l'hydrogène du

²⁶ Chavan S.A, Srinivas D, Ratnasamy P (2002) J Catal 212: 39.

²⁷ Sato K, Aoki M, Noyori R.A (1998) Science 281: 1646.

groupe C-OH du cyclohexanol, ce qui rend difficile l'oxydation de la -one du mélange. Par conséquent, l'alcool inhibe la synthèse de l'acide adipique.

Toutefois, il est important de signaler que malgré l'absence de formation de l'AA en présence de l'alcool seul, la réaction de son oxydation ou sa conversion a eu lieu (un changement de couleur du catalyseur a été observé), probablement en intermédiaires réactionnels.

IV. REUTILISATION DU CATALYSEUR

La durée de vie du catalyseur a aussi été abordée dans ce projet. En effet, après récupération de l'acide adipique par cristallisation à froid, il s'est avéré que le filtrat de couleur jaune (couleur du POM oxydé (MoVI)) vire vers le bleu vert, après quelques temps (couleur du POM réduit (Mo(V))). Ceci indique que le POM est toujours actif, résultat confirmé par la valeur du pH inférieure à 2. Il nous a donc semblé intéressant d'examiner la stabilité du catalyseur dans nos conditions opératoires. Ainsi, une nouvelle quantité de 30 mmol de cyclohexanone est ajoutée au filtrat récupéré du premier cycle de 20 h, puis la réaction a été relancée dans les mêmes conditions pendant trois cycles supplémentaires.

Le pH, un des facteurs les plus importants pour la stabilité des précurseurs est contrôlé à l'aide d'un pH-mètre calibré. Les résultats obtenus en présence du sel mixte $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Zn}_{0,75}$ sont résumés dans le Tableau III.5 suivant :

Tableau III.5 : Réutilisation du système $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Zn}_{0,75}$

Cycle	pH	R _{AA} %
1 ^{er} cycle	/	63
2 ^{em} cycle	1,80	52
3 ^{em} cycle	1,88	21
4 ^{em} cycle	1,92	07

Conditions: T_{réact}: 90°C, Temps de réaction= 20 h, n_{subst} = 30mmol, Agitation= 1000 Tr/min.

Ces résultats montrent que le système catalytique ne perd que 10% de son activité au bout du 2^{em} cycle, le rendement en AA passe ainsi de 63 à 52%, mettant ainsi en évidence la bonne stabilité du système catalytique après 40 heures de réaction. Après 20 h de réaction supplémentaire, soit 60 h de réaction, il en perd 30% de plus, le rendement en AA atteint les 21%. Au bout du quatrième et dernier cycle (80 heures), 7% d'AA seulement ont été isolés, indiquant que le POM est presque inactif.

A partir de ces observations, on peut suggérer que cette baisse de rendement est due à plusieurs paramètres: i) diminution de l'acidité du sel après chaque réduction de H₂O₂ qui nécessite la présence des protons, ii) diminution du pouvoir oxydant des sites actifs et iii) le milieu réactionnel devient plus dilué après plusieurs réductions de H₂O₂ en eau ainsi que la perte du catalyseur après chaque récupération de l'AA formé par filtration. En conclusion, le sel (NH₄)_{1,5}Zn_{0,75} présente des performances catalytiques remarquables et peut être réutilisé au moins 4 fois avec des temps de réaction de 20 h avant de perdre son efficacité totale (80 heures).

Dans ce qui suit des analyses par RMN ³¹P et ¹H ont été réalisées sur certains mélanges réactionnels afin de mieux comprendre le principe de formation de l'acide adipique via ce nouveau protocole et de déterminer les espèces actives. De plus, un examen spectroscopique (FT-IR et/ou RMN) a été effectué afin d'analyser et de vérifier la pureté de l'acide adipique formé et de déterminer les autres produits de la réaction (sous produits).

V. ROLE DE H₂O₂

Une étude par RMN du phosphore et RMN du proton a été réalisée en présence d'acide de départ H₃PMo₁₂O₄₀ afin de mieux comprendre le rôle de l'eau oxygénée dans ce protocole de production de l'acide adipique via l'oxydation de la cyclohexanone en sa présence conjointe avec le POM. Pour ce faire, un test catalytique a été effectué dans les mêmes conditions opératoires optimisées au début de cette étude, sans ajout de H₂O₂.

Une réduction du POM se traduisant par le changement de couleur du jaune au bleu foncée à été observée. L'analyse RMN ³¹P du mélange réactionnel, en utilisant CD₃CN comme solvant, révèle la présence des espèces réduites {α-IV}/[PMo₁₂O₄₀]⁷⁻, {α-II}/[PMo₁₂O₄₀]⁵⁻ et {β-IV}/[PMo₁₂O₄₀]⁷⁻ vers -4, -5,8, et -12,4 ppm respectivement (Figure III.10). Ces espèces seront étudiées en détail dans le chapitre suivant. Cependant, l'analyse par RMN ¹H (du même mélange réactionnel) montre l'absence de pics relatifs à l'AA et la conservation des pics de la cyclohexanone du départ. Néanmoins, un très faible pic apparaît vers 5,5 ppm correspondant à la cyclohex-2-ène-1-one formée sous l'effet des protons du POM (Figure III.11), d'où la réduction de ce dernier. Ces résultats indiquent, que malgré la réduction du POM, l'AA ne s'est pas formé en absence de H₂O₂. En effet, il a été reporté par plusieurs auteurs^{28,29,30} et confirmé dans ce travail en chapitre IV ³¹ que l'action de l'eau oxygénée sur

²⁸ Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K (2005) Coord Chem Rev 249: 1944.

les espèces réduites $\{\alpha\text{-IV}\}$, $\{\alpha\text{-II}\}$ et $\{\beta\text{-IV}\}$ conduit à la formation de nouvelles espèces de nature peroxy-POM. Ces dernières, se sont avérés être à l'origine de la formation de l'acide adipique.

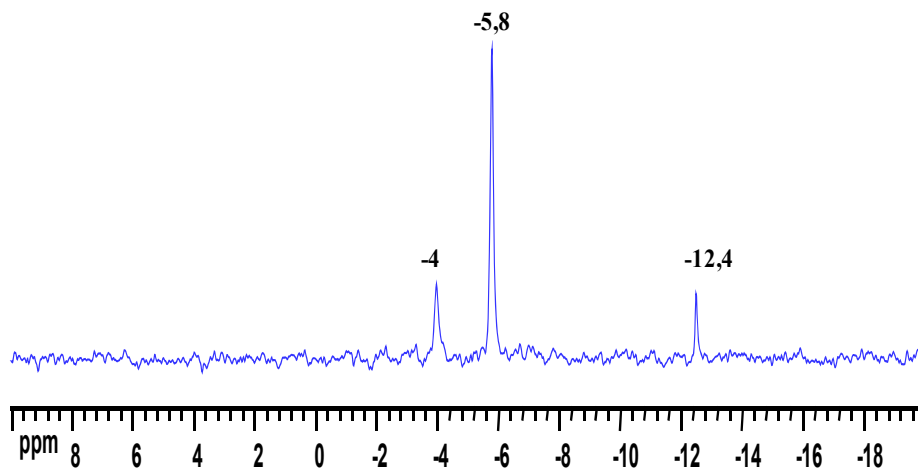


Figure III.10: Spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel sans ajout d' H_2O_2

30 mg $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ + 3 mL cyclohexanone 90°C/ CD_3CN (mélange réactionnel bleu foncé)

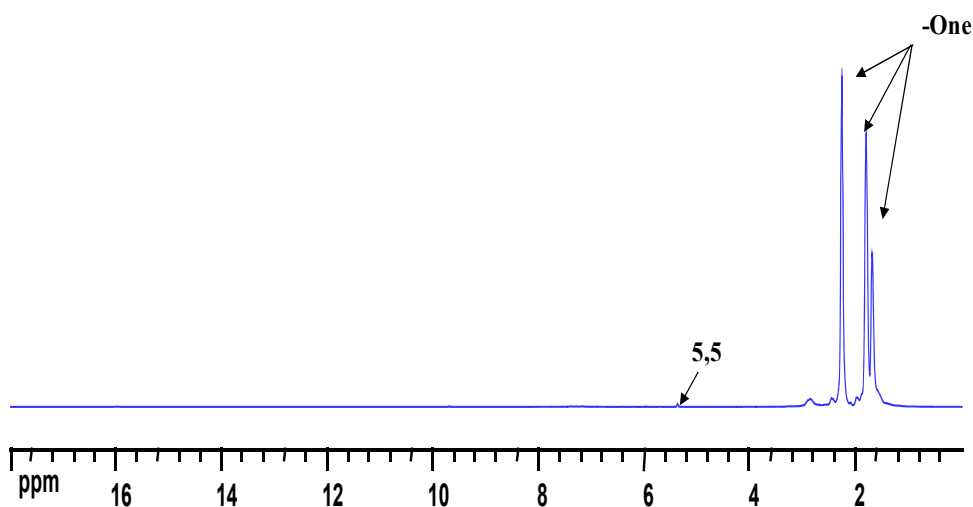


Figure III.11: Spectres RMN ^1H du mélange réactionnel sans ajout d' H_2O_2

30 mg $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ + 3 mL cyclohexanone 90°C/ CD_3CN (mélange réactionnel bleu foncé)

VI. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TEST CATALYTIQUE

Pour déterminer les espèces présentes dans les filtrats après réaction (autrement dit l'état du catalyseur), une analyse par RMN ^{31}P (Figure III.12) a été effectuée sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz en utilisant des tubes RMN standard et en fixant le volume d'échantillon à 0,5 ml dans D_2O comme solvant. Le filtrat choisit est celui de la

²⁹ Ishii Y, Sakata Y (1990) J Org Chem 55: 5545.

³⁰ Ishii Y, Yamawaki K, Ura T, Yamada H, Yoshida T, Ogawa M (1988) J Org Chem 53: 3581.

³¹. Amitouche D, Haouas M, Mazari T, Mouanni S, Canioni R, Rabia C, Cadot E, Marchal-Rocha C (2018) Appl Catal A-Gen 56: 104.

réaction d'oxydation de la α -one en présence du sel mixte $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$. Ce filtrat a été analysé une fois réduit, après quelques jours (apparition de la couleur bleu) (Figure III.12 (1)), puis après ajout de 0,5 ml de H_2O_2 , un autre spectre de l'espèce oxydé est enregistré (Figure III.12 (2)).

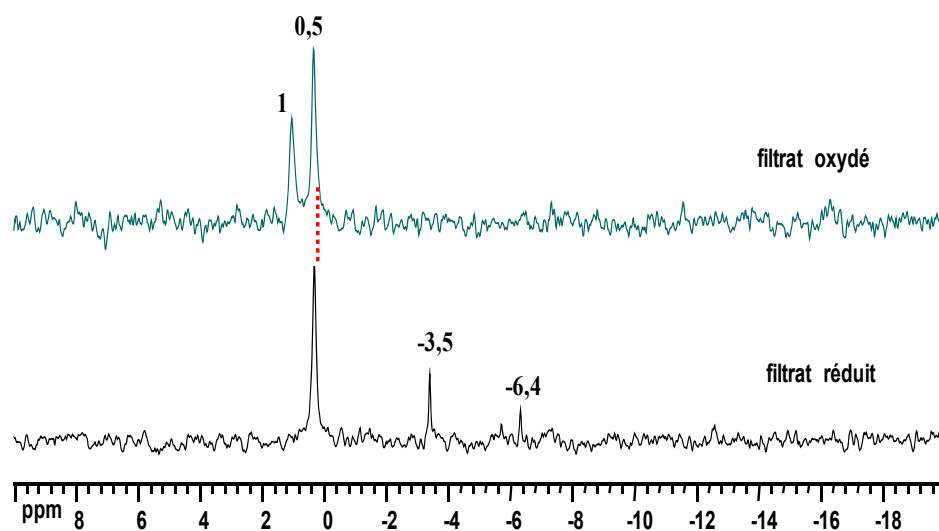


Figure III.12: Spectres RMN ^{31}P du filtrat de la réaction réalisée en présence de $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Zn}_{0,75}/(\text{D}_2\text{O})$

Ainsi, le spectre RMN ^{31}P du filtrat réduit, montre la présence de trois espèces de différentes natures, déjà observées en présence de l'acide $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ (chapitre IV). Le pic le plus intense à 0,5 ppm correspond à l'espèce lacunaire $[\text{PMO}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. Le pic à -3,5 ppm est caractéristique de l'espèce initiale de l'anion de Keggin $\{\alpha\text{-0}\}/[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et celui à -6,4 ppm correspond à l'espèce réduite responsable de la couleur bleu $\{\alpha\text{-II}\}/[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.²² En revanche, sur le spectre du filtrat oxydé enregistré après ajout de 0,5 ml H_2O_2 , seule l'espèce lacunaire est conservée (0,5 ppm), les deux autres $\{\alpha\text{-0}\}$ et $\{\alpha\text{-II}\}$ se transforment en espèce oxydé vers 1 ppm de nature peroxy-POM ((PMO_2) ou (PMO_3)).³² Ces dernières sont considérées comme étant les espèces actives pour la production de l'acide adipique via ce nouveau procédé (voir détail en chapitre IV).

VII. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES DES PRODUITS DE REACTION

VII.1. Pureté de l'acide adipique

La pureté de l'acide adipique, produit principale de cette réaction a été vérifiée par : mesure de son point de fusion (152°C), spectroscopie Infra Rouge (FT-IR) et RMN ^1H .

³² Kuznetsova L.I, Kuznetsova N.I, Maksimovskaya R.I, Koshcheeva O.S, Utkin V.A (2013) Kinet Catal 54: 420.

Ainsi, une mesure du point de fusion est réalisée après chaque isolation de l'acide adipique, les résultats obtenus sont en parfait accord avec le point de fusion de l'AA commercial.

La Figure III.13, montre qu'indépendamment du catalyseur POM utilisé, les spectres de l'acide adipique formé dans cette étude sont superposables à celui de l'AA commercial.

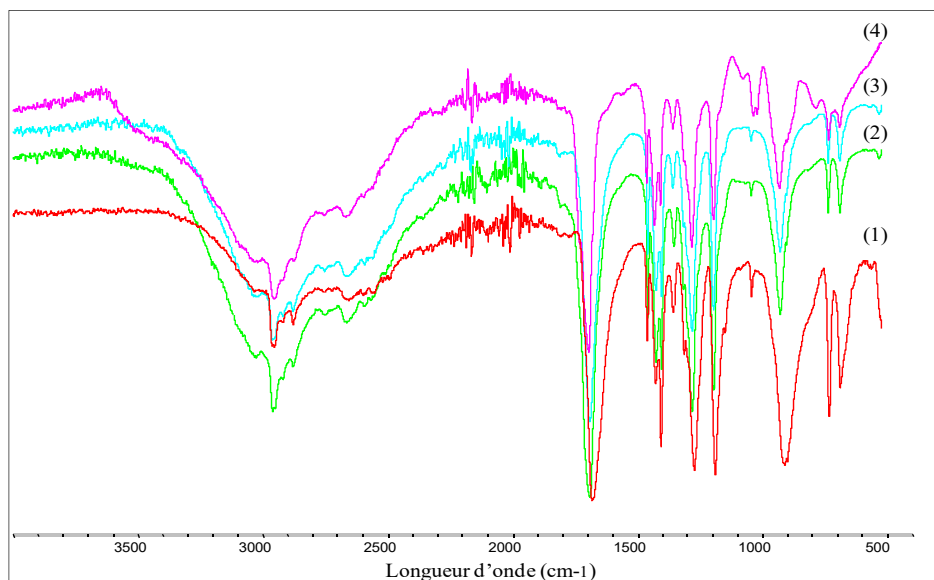


Figure III.13: Spectres IR-TF d'AA

(1) AA-commerciale ; (2) AA- $H_3PMo_{12}O_{40}$; (3) AA- $H_{0,00}Zn_{1,50}$; (4) AA- $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$

Ils présentent tous les bandes de vibrations caractéristiques aux différentes liaisons -C-H, C=O, -CH₂-, C-O à 2950, 1686, 1403 et 1190 cm⁻¹ respectivement.

Les spectres RMN ¹H correspondants sont représentés sur la Figure III.14. L'acide adipique COOH(CH₂)₄COOH possède trois pics caractéristiques en RMN ¹H, deux pics vers 1,65 et 2,33 ppm correspondants aux deux groupements méthyle -CH₂- et le troisième à 10,48 ppm correspond au proton acide du groupement carboxylique -COOH. Le pic du solvant acétone deutérée apparaît vers 2,06 ppm. La comparaison des spectres RMN ¹H, montre que l'acide adipique synthétisé présente exactement les mêmes pics caractéristiques de l'acide adipique commercial.

Ces résultats confirment la pureté de l'acide adipique synthétisé, permettant ainsi la validation de ce nouveau processus.

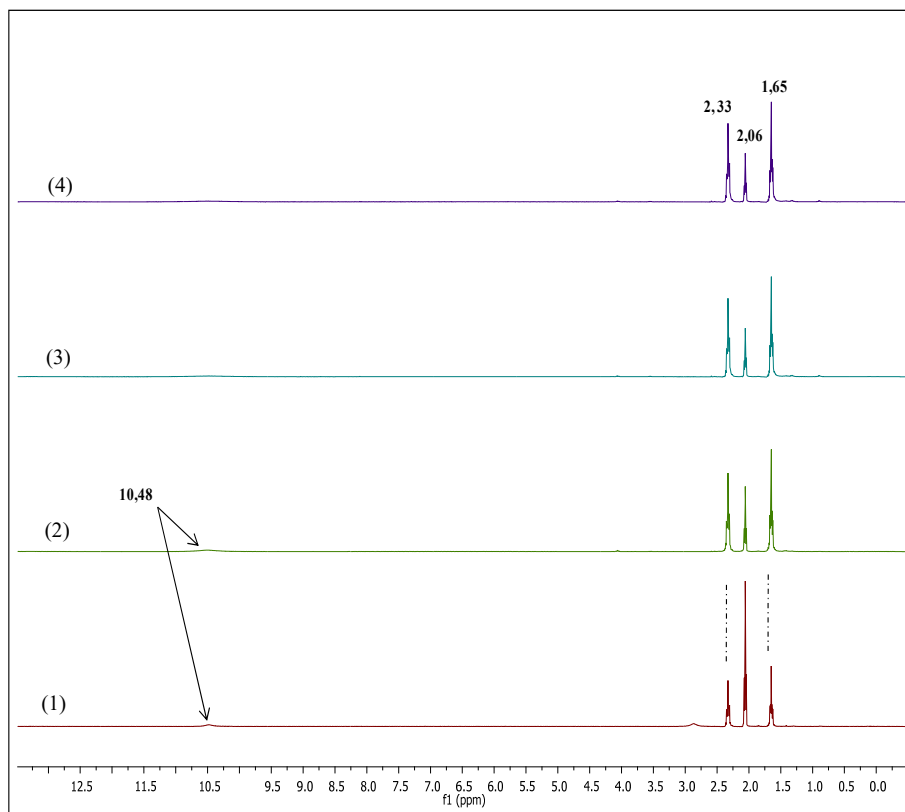


Figure III.14: Spectres RMN ^1H de l'AA

(1) AA-commercial; (2) AA- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; (3) AA- $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$; (4) AA- $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$

VII.2. Identification des sous produits de la réaction

L'analyse des sous produits formés via ce protocole de production de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone, en présence des systèmes catalytiques à base de zinc, de type sel acide $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou sel d'ammonium $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de H_2O_2 (30%) comme oxydant, a été effectué par voie spectroscopique. Ainsi, les filtrats récupérés après filtration de l'AA ont été principalement analysés par RMN ^1H , ^{13}C et COSY et par spectrométrie de masse SM. La combinaison des résultats de ces diverses analyses a permis de compléter la liste des sous produits déjà supposés au départ à savoir l'acide glutarique (AG) et l'acide succinique (AS). A titre d'exemples les analyses réalisées sur le filtrat de la réaction catalysée par le sel $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$ sont représentés sur les Figures III.15-III.18 suivantes.

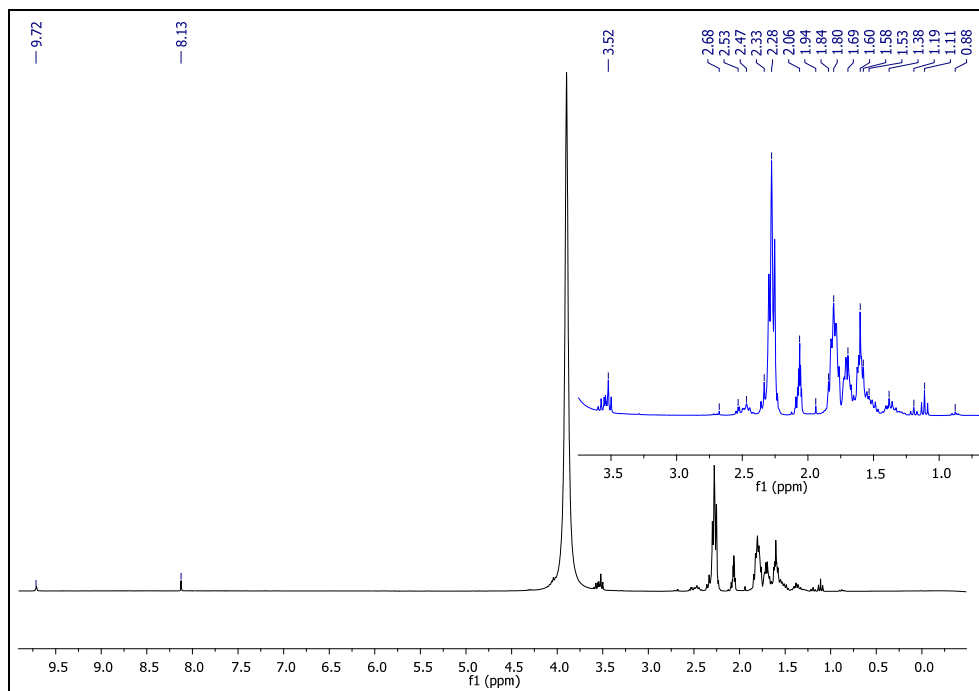


Figure III.15: Spectres RMN ^1H du filtrat de la réaction catalysée par $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$

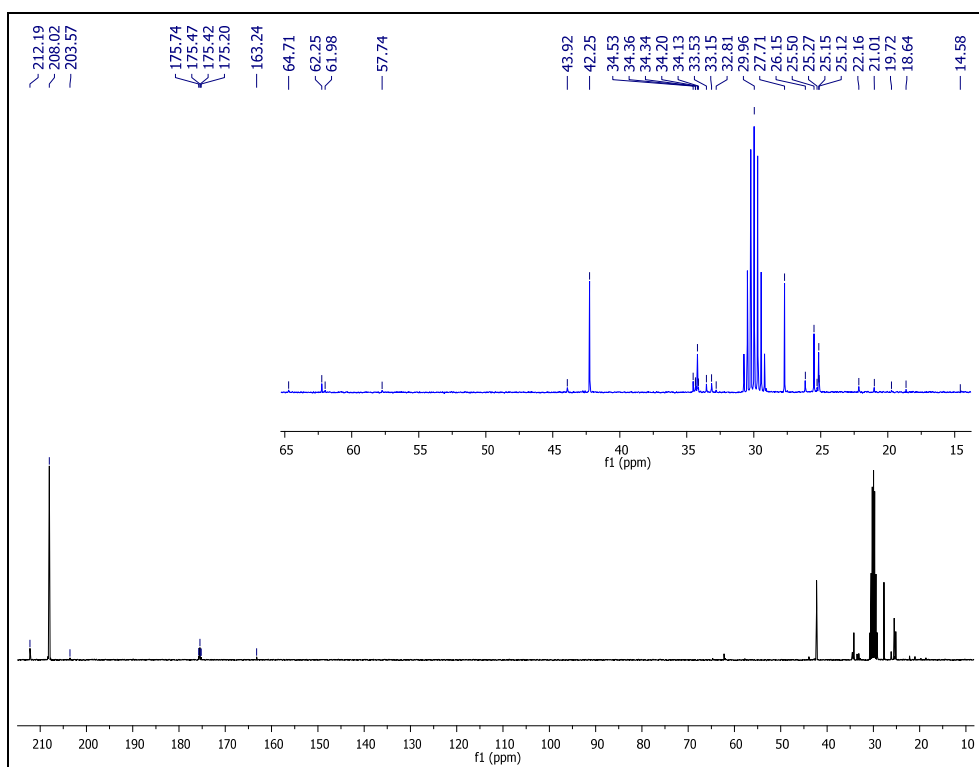


Figure III.16: Spectres RMN ^{13}C du filtrat de la réaction catalysée par $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$

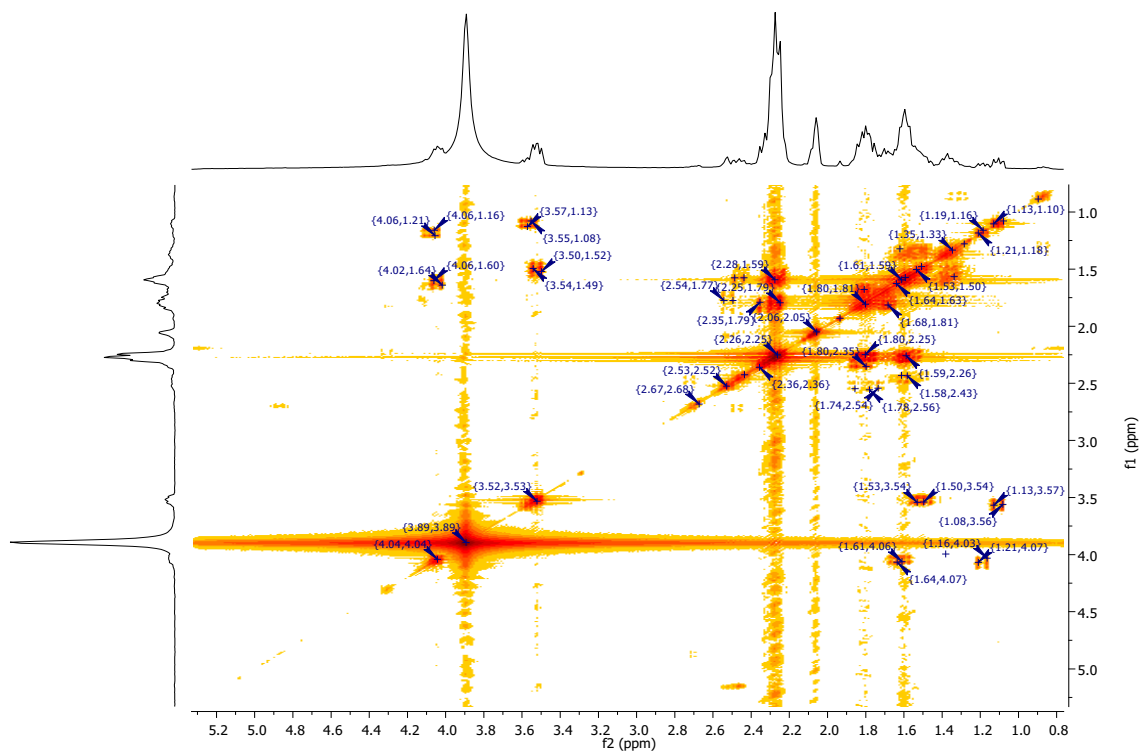


Figure III.17: Spectres RMN COSY (^1H - ^1H) du filtrat de la réaction catalysée par $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$

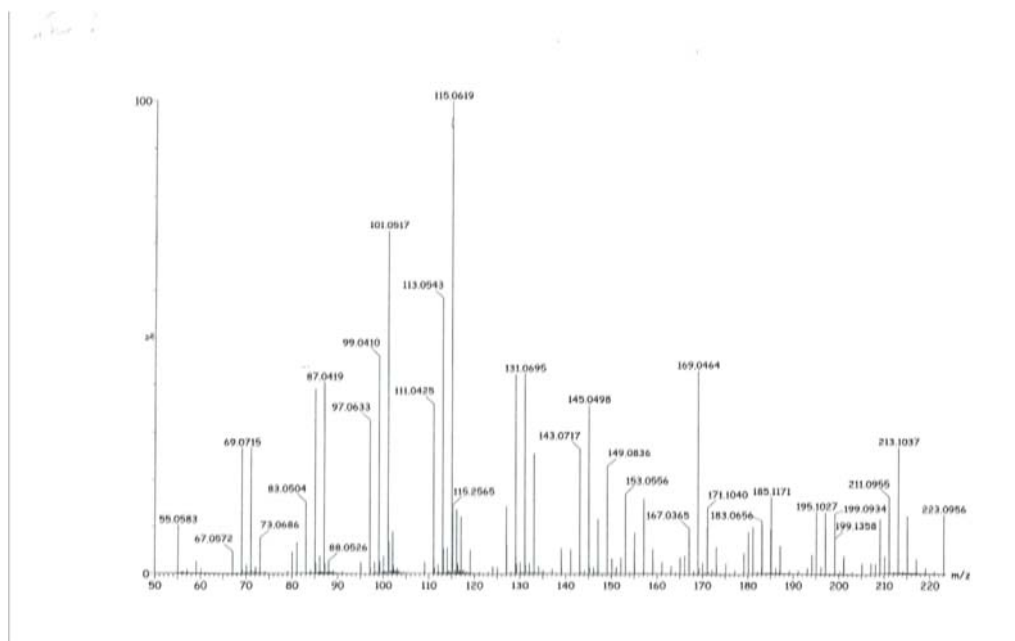

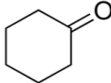
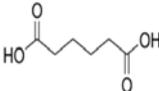
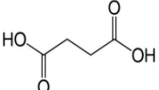
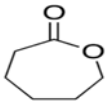
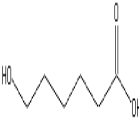

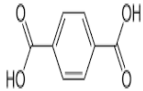
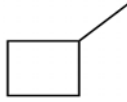
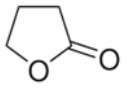


Figure III.18: Spectre SM du Filtrat de la réaction catalysée par $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$ en mode positif

Les divers produits ainsi identifiés sont regroupés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6: Identification des produits d'oxydation de la cyclohexanone en présence de $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$ par RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN COSY ^1H - ^1H et SM.

Composés	Formule	Structure	RMN	RMN	RMN	SM
	Brute		Proton	Carbone	COSY	
			^1H (ppm)	^{13}C (ppm)	^1H - ^1H	(m/z)
Acétone	$\text{C}_3\text{HD}_5\text{O}$	-	2,06 (qt)	29,96 (hpt)	2,05	/
			208,02 (s)			
Eau	H_2O		3,89 (s)		3,89	
Cyclohexanone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$		1,69 (qt)	25,50	1,68	~ 99,0410
			1,80 (qt)	27,71	1,80	
			2,28 (t)	42,25	2,26	
Acide Adipique	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$		1,60 (qt)	25,15	1,59	~145,0498
			2,33 (t)	34,20	2,36	
			9,72(s)	175,47		
Acide Succinique	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$			21,01		~115
			2,68 (s)	33,15	2,68	
				175,42		
Caprolactone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$			25,12	1,16	~115
				26,15	1,21	
			Masqués	29,08	1,61	
				34,36	1,64	
				64,71	4,04	
Acide hydroxyhexanoïque	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$		1,11 (qt)	25,27	1,08	~131,0695
			1,19 (qt)	25,27	1,13	
			Masqué (qt)	32,81	1,51	
			Masqué (t)	34,53	1,53	
			3,52 (t)	62,25	3,52	
		175,74				
Diacétyl	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$		1,93(s)	25,09	1,93	~ 87,0419
				203,57		

Acide Téréphthalique	$C_8H_6O_4$		8,12 (s)	<i>invisible</i> <i>invisible</i> 163,24	/	~169,0464
Methyl-cyclobutane	C_5H_{10}		0,88 (t) Masqué Masqué 2,43 (t)	14,58 18,64 29,96 43,92	0,87 1,28 1,58 2,43	~ 69,0715
Butyrolactone	$C_4H_6O_2$		Masqué 2,54 (t) Masqué	19,72 29,96 57,74 64,71	1,85 2,54 4,30	~ 83,0504

s (singulet); *t* (triplet); *q* (quintuplet); *hpt*(heptuplet)

Il est à signaler que d'autres sous produits de réaction peuvent exister dans le filtrat mais vu sa nature très dilué, ces produits peuvent être masqués.

VIII. CONCLUSION

Les propriétés catalytiques des polyoxometallates, phosphomolybdiques, synthétisés $H_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ et $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMo_{12}O_{40}$ ($x= 0-1,50$) ont été examinées dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone et/ou du cyclohexanol en acide adipique en phase liquide, en présence du peroxyde d'hydrogène (30%) et en absence de solvant et d'agent de transfert de phase à 90°C.

Les tests préliminaires ont montré l'importance de suivre l'ordre des différentes étapes de la procédure catalytique pour favoriser la formation de l'acide adipique. Ainsi, les conditions opératoires optimales conduisant au rendement le plus élevé en acide adipique sont les suivantes: ajout séquentiel de l'eau oxygénée à raison de 0,5 ml / réduction de Mo(VI) en Mo(V), temps de réaction de 20 h, une vitesse d'agitation de 1000 tours/min pour un rapport molaire catalyseur/cyclohexanone de 0,03 g/30 mmol de –one.

L'étude spectroscopique par RMN 1H et ^{13}C a mis l'accent sur l'effet positif de l'ajout séquentiel de l'eau oxygénée sur la formation de l'acide adipique. En effet, l'ajout direct favorise plutôt la formation des sous produits.

L'effet de la composition du POM sur le rendement en AA, a montré que l'ensemble des systèmes substitués au zinc de nature sel acide ou sel d'ammonium sont actifs pour la production propre de l'acide adipique via l'oxydation de la –one avec des rendements variant de 27 à 63% d'une part. D'autre part les sels d'ammonium se sont avérés plus performants.

Les formulations qui conduisent aux meilleurs rendements en AA sont : $H_{0,00}Zn_{1,5}$ avec 57% de la série des sels acides et $(NH_4)_{1,50}Zn_{0,75}$ avec 63% de la famille des sels mixtes ammonium-zinc.

La variation des paramètres réactionnels en présence des systèmes les plus actifs des deux séries a confirmé une nouvelle fois la fiabilité des conditions optimales déjà obtenues lors de l'étude préliminaire à savoir 0,03 g du catalyseur, 30 mmol de α -one et 20 heures de réaction.

L'ajout de l'alcool (cyclohexanol) à la cétone (cyclohexanone) s'est avéré défavorable pour la formation de l'acide adipique dans ces conditions opératoires. Ce dernier inhibe l'oxydation de la cétone par formation de liaisons hydrogène entre le groupe C=O et l'hydrogène du groupe C-OH du cyclohexanol.

L'étude de la stabilité (réutilisation) du sel $(NH_4)_{1,5}Zn_{0,75}$ a montré que ce dernier présente des performances catalytiques remarquables et peut être réutilisé au moins 4 fois avec des temps de réaction de 20 h avant de perdre son efficacité totale (80 heures).

L'étude spectroscopique par RMN proton et phosphore a mis en évidence l'absence des espèces actives de nature peroxy en absence de l'eau oxygénée. En effet, sans ajout de H_2O_2 dans le milieu réactionnel, seules les espèces réduites et lacunaires sont présentes. En conséquence, la formation des composés oxygénés (AA) n'est pas observée. On peut conclure ainsi que les espèces actives « peroxyPOMox » sont à l'origine de la formation des produits oxygénés dont l'AA.

La caractérisation par RMN ^{31}P des catalyseurs après test catalytique, a permis d'identifier les diverses espèces présentes dans les filtrats à l'état oxydé (peroxy-POM) et à l'état réduit (α -0 et α -II).

La pureté de l'acide adipique synthétisé a été confirmée par RMN proton, spectroscopie infra rouge et par mesure de son point de fusion (152 °C). Ce qui permet de valider ce nouveau processus de production de l'AA.

Les principaux sous produits de cette réaction identifiés par combinaisons des analyses spectroscopiques RMN 1H , ^{13}C et COSY et par spectrométrie de masse SM sont :

L'acide succinique, l' ϵ caprolactone, l'acide hydroxyhexanoïque, le diacétyle, le Methylcyclobutane et la butyrolactone.

Après confirmation de l'efficacité des solides à base de zinc dans la production propre de l'acide adipique, l'étape suivante et réservée à l'étude mécanistique par voies spectroscopiques afin de résoudre une partie de l'énigme relative au mode d'action du système POM-H₂O₂ dans ce genre de réaction d'oxydation de substrats organiques.

Chapitre IV: Cinétique et mécanisme

Les remarquables performances catalytiques des POMs associées à leur caractère multifonctionnel (capacité d'activer simultanément les oxydants et les substrats, pouvoir stabilisant des intermédiaires réactionnels, facilité du transfert d'oxygène et d'électrons, super acidité)^{1,2} ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de travaux de recherche depuis plusieurs décennies déjà. Néanmoins, un long parcours reste encore à explorer afin de tracer des voies mécanistiques précises en présence des POMs dans le but de comprendre avec exactitude leur mode d'action et d'envisager leur exploitation à grandes échelles.

Dans le cadre des réactions d'oxydations, des études antérieures ont révélé différents mécanismes d'oxydation de substrats organiques catalysés par des POMs. Les voies de réaction étaient dépendantes des conditions opératoires et des systèmes catalytiques.^{3,4} À cet égard, diverses approches expérimentales pour l'étude des systèmes catalytiques dans des conditions de travail ont été développées, en particulier, des méthodes spectroscopiques.^{5,6}

Dans ce contexte, nous nous proposons dans le présent chapitre de montrer l'efficacité des méthodes spectroscopiques, spécifiquement la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie UV-Visible pour l'élaboration de séquences réactionnelles (mécanismes). Ainsi, nous allons essayer de tracer un mécanisme réactionnel adéquat à la réaction d'oxydation de la cyclohexanone par H₂O₂ en acide adipique en présence des POMs (réaction étudiée en chapitre III). Pour ce faire, le système catalytique choisi est l'hétéropolyacide de référence H₃PMo₁₂O₄₀.

I. PROCEDURE EXPERIMENTALE

La démarche expérimentale suivie est la suivante :

- En premier, une identification des différents états chimique de l'anion de Keggin, réduits ou peroxos (oxydés) a été réalisée au moyen d'une étude *in situ* par RMN et UV-Vis dans un milieu aqueux ou H₂O/Dioxane afin de déterminer toutes les formes catalytiques du catalyseur qui peuvent exister au cours de la réaction d'oxydation de la -one en AA par H₂O₂.
- Puis, l'évolution de l'état chimique de H₃[PMo₁₂O₄₀]³⁻ au cours de la procédure catalytique est étudiée *in situ* au moyen de la spectroscopie RMN multinucléaire ³¹P. Ainsi, les premiers états de réductions, puis la formation des espèces peroxy sous

¹ Lu H.Y, Ren W.Z, Liu P.F, Qi S.X, Wang W.H, Feng Y.M, Sun F.X, Wang Y.W (2012) Appl Catal A-Gen 441: 136.

² She J.L, Fu Z.H, Li J.W, Zeng B, Tang S.P, Wu W.F, Zhao H.H, Yin D.L, Kirk S.R (2016) Appl Catal B-Environ 18: 392.

³ Bregeault J.M, Vennat M, Salles L, Piquemal J.Y, Mahha Y, Briot E, Bakala P.C, Atlamsani A, Thouvenot R, Mol J (2006) Catal A-Chem 250: 17.

⁴ Neumann R, Khenkin A.M (2006) Chem Commun 25: 29.

⁵ Chavan S.A, Srinivas D, Ratnasamy P (2002) J Catal 212: 39.

⁶ Shi H, Lercher J.A, Yu X.Y (2015) Catal Sci Technol 5: 3035.

l'effet de l'ajout de H_2O_2 et enfin l'effet de la présence d'eau sur l'état du catalyseur ont été mis en évidence.

- De plus, l'évolution du substrat (cyclohexanone) au cours de la réaction (en fonction du temps) a été également effectuée au moyen de la spectroscopie RMN ^1H (en présence du POM seul et en présence du POM+ H_2O_2). La forme activée (céto-énol) de la -one est mise en évidence après un échange Deutérium/Proton (D/H) entre la cyclohexanone et le D_2O . Enfin, le rôle du POM dans l'activation du substrat est aussi considéré.
- Au final, la synthèse des différents résultats de toutes ces étapes a conduit à une mise au point (suggestion) d'une séquence réactionnelle adéquate (mécanisme) au processus catalytique de l'oxydation de la -one en acide adipique en présence de la matrice POM- H_2O_2 .

II. ETUDE DES ETATS CHIMIQUES DU CATALYSEUR (REDUITS ET PEROXO)

Afin d'identifier les différents états du catalyseur, une étude préliminaire de la réduction de l'anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ a été réalisée en solution combinant les spectroscopies RMN et UV-Vis. En outre, le comportement en solution du catalyseur POM en présence de H_2O_2 a également été étudié par spectroscopie RMN multinucléaire. Ces études visent à identifier et caractériser les différentes formes du POM au cours de l'oxydation catalytique de la cyclohexanone par le peroxyde d'hydrogène.

II.1. Identification des espèces réduites du POM $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

L'isomère le plus stable de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, dans son état oxydé, est la forme α (notée $\{\alpha\text{-0}\}$) de symétrie tétraédrique T_d . Il a été montré qu'il est possible de former successivement un dérivé réduit à 2-électrons (noté $\{\alpha\text{-II}\}$), suivi d'un dérivé réduit à 4-électrons (noté $\{\alpha\text{-IV}\}$). Ce dernier subit une évolution structurelle vers un isomère plus stable (noté $\{\beta\text{-IV}\}$) de symétrie C_{3v} . La présence des états réduits $\{\alpha\text{-II}\}$, $\{\alpha\text{-IV}\}$ et $\{\beta\text{-IV}\}$ ont déjà été rapportés dans la littérature par Yamase et al en 2000⁷ et plus récemment par Maksimovskaya.⁸

En se basant sur les données RMN ^{31}P des composés $\{\alpha\text{-II}\}$ et $\{\beta\text{-IV}\}$, il nous a semblé important de synthétiser des dérivés réduits de l'anion de Keggin pour la suite de cette étude.

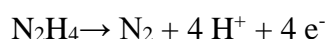
⁷ Ishikawa E, Yamase T (2000) Bull Chem Soc Jpn 73: 641.

⁸ Maksimovskaya R.I, (2013) Polyhedron 65: 54.

Il est important de signaler que la synthèse des espèces réduites de l'anion de Keggin a déjà été réalisée au préalable par R.Canioni et C.Roch Marchal⁹ dans le cadre de travaux antérieur. Toutefois, de nouvelles synthèses ont été élaborées pour ce présent travail.

II.1.1. Synthèse des dérivés réduits de l'anion de Keggin

La synthèse a été réalisée en solubilisant l'acide $H_3[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ dans un mélange eau/dioxane en présence d'hydrazine, utilisé comme agent réducteur capable de fournir quatre électrons selon l'équation suivante:



Les dérivés réduits ont été ensuite isolés du milieu réactionnel par précipitation avec le cation tétrabutylammonium (TBA).⁹ Les espèces réduites synthétisées sont : $TBA_4H [\alpha-PMo_{12}O_{40}]$, $TBA_3H_4 [\alpha-PMo_{12}O_{40}]$ et $TBA_3H_4 [\beta-PMo_{12}O_{40}]$ notées respectivement $TBA_4H\{\alpha-II\}$, $TBA_3H_4\{\alpha-IV\}$ et $TBA_3H_4\{\beta-IV\}$.

Le détail des synthèses des composés réduits est donné dans la partie expérimentale.

II.1.2. Caractérisation des dérivés réduits de l'anion de Keggin

II.1.2.1. RMN ^{31}P

L'analyse RMN ^{31}P des dérivés synthétisés a été réalisée avant précipitation des divers sels de TBA dans un mélange équimolaire eau/dioxane, Figure IV.1.

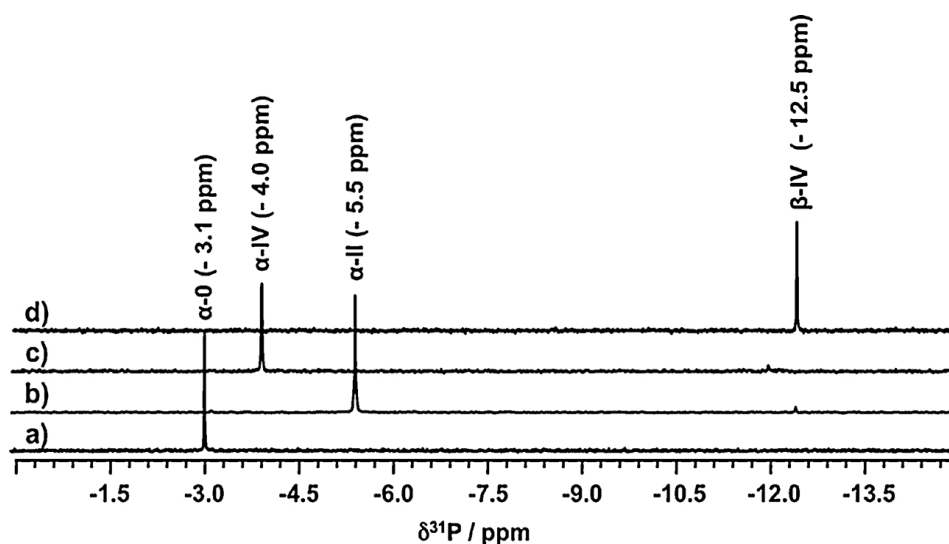


Figure IV.1: Spectres RMN ^{31}P des dérivés de l'anion de Keggin

(a) $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ { $\alpha-0$ }, (b) $[PMo_{12}O_{40}]^{5-}$ { $\alpha-II$ }, (c) $[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$ { $\alpha-IV$ }, (d) $[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$ { $\beta-IV$ }

⁹ Canioni R (2010) Thèse de doctorat en chimie inorganique, Versailles-St Quentin en Yvelines.

Ces résultats indiquent que l'ion oxydé $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}\{\alpha-0\}$ présente un pic caractéristique à -3,1 ppm. En revanche, sa réduction à 2 électrons provoque un important changement de déplacement chimique à -5,5 ppm, caractéristique d'un blindage du noyau ^{31}P . L'introduction de deux autres électrons supplémentaires $\{\alpha-IV\}$ provoque un déblindage du phosphore ($\delta = -4,0$ ppm), tandis que l'isomérisation de l'ion $\{\alpha-IV\}$ à $\{\beta-IV\}$ a un effet opposé entraînant l'apparition d'un pic à -12,5 ppm. En conclusion, la réduction de l'ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ provoque un blindage du noyau ^{31}P et une augmentation de la charge du polyanion qui génère des acidités faibles responsables de la protonation du POM. Ainsi, la variation dans le déplacement chimique du noyau du phosphore pourrait être dû à deux effets antagonistes : i) un blindage associé à l'introduction d'électrons dans la structure du POM, et ii) un déblindage résultant de la protonation. De plus, l'isomérisation qui se traduit par une variation significative du déplacement chimique vers des valeurs négatives, provoque en outre une modification structurale associée à un abaissement de la symétrie et une modification dans la distribution des électrons 4d en conséquence une modification de l'acidité.

II.1.2.2. UV-visible

Les spectres UV-Vis du système de départ $\{\alpha-0\}$ et des dérivés réduits $\{\alpha-II\}$, $\{\alpha-IV\}$ et l'isomère $\{\beta-IV\}$ sont présentés sur la Figure IV.2.

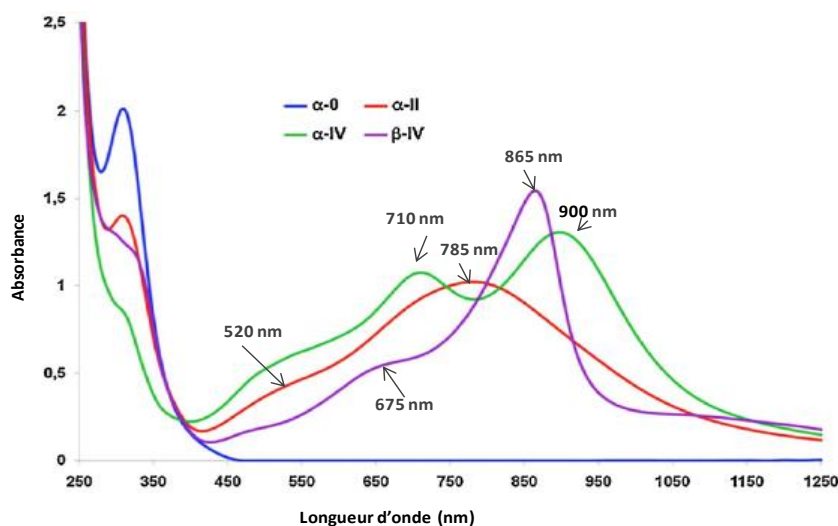


Figure IV.2: Spectres UV-Visible des dérivés de l'anion de Keggin

Ces résultats montrent la présence de la bande de transfert de charge O-Mo(VI) sur l'ensemble des systèmes (oxydé et réduit) aux alentours de 350 nm. De plus, en présence des systèmes réduits, d'autres bandes bien distinctes apparaissent vers les plus grandes longueurs d'ondes, caractéristiques des molybdènes réduits.

Après identification et caractérisation des espèces réduites, dérivées de l'anion de Keggin, l'étape suivante et l'examen de leur évolution dans le temps. Pour ce faire un suivi *in situ* par RMN ^{31}P et par UV-vis a été réalisé.

II.1.3. Evolution des espèces réduites du système $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

II.1.3.1. Suivi *in situ* par RMN ^{31}P

L'évolution de l'espèce POM, en présence de l'hydrazine à 70°C (pour former les réduits), en fonction du temps a été contrôlée par spectroscopie RMN ^{31}P . Juste avant l'analyse RMN ^{31}P , 1,5 équivalent d'hydrazine a été ajouté à 60 mM de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ dans une solution D_2O / dioxane (50/50). Les spectres ont été enregistrés toutes les 10 min pendant 5 h. L'intégration des différents pics donne un aperçu de l'évolution de ces espèces au fil du temps et permet de déterminer leur distribution en fonction du temps, Figure IV.3.

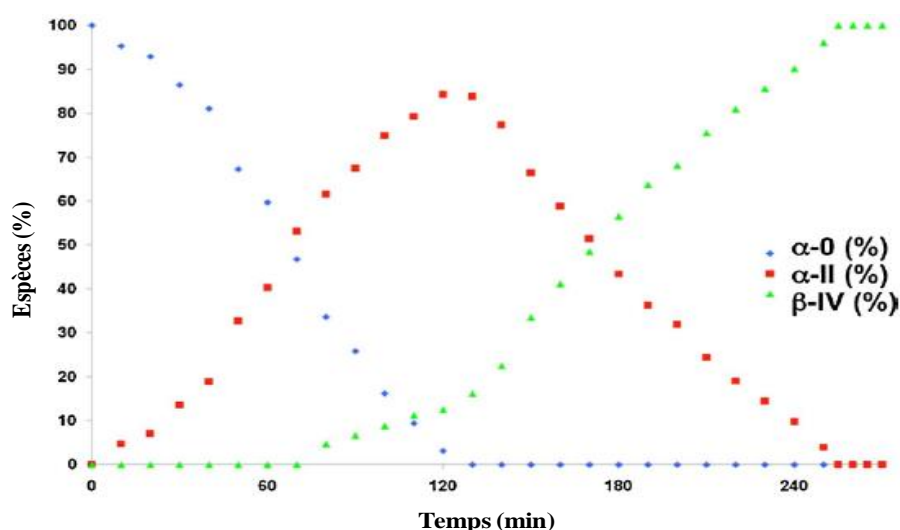


Figure IV.3 : Evolution de l'anion Keggin $\{\alpha-0\}$ en dérivés réduits $\{\alpha-II\}$ et $\{\beta-IV\}$ à 70°C en fonction du temps suivie par RMN ^{31}P

Les résultats obtenus montrent la disparition du signal à $-3,1$ ppm, caractéristique de l'espèce oxydée $\{\alpha-0\}$, au bout des deux premières heures et l'apparition progressive du signal à $-5,45$ ppm attribué à l'espèce réduite à deux électrons $\{\alpha-II\}$, suivi du signal de l'isomère réduit à quatre électrons $\{\beta-IV\}$ ($\delta = -12,5$ ppm). Ce dernier apparaît clairement comme le produit final après 4,5 h de réaction, alors que l'espèce $\{\alpha-II\}$ n'est qu'un intermédiaire avec un maximum à 2 h. Il est à signaler que le signal du dérivé non isomérisé $\{\alpha-IV\}$ à $\delta = -4,0$ ppm n'a pas été observé, indiquant ainsi l'absence de cette espèce. En effet, dans ces conditions opératoire à $T = 70^\circ\text{C}$, le processus d'isomérisation est trop rapide et se

déroule quasi simultanément avec la formation du composé $\{\alpha\text{-IV}\}$. Le chauffage accélère considérablement la réaction, conduisant au dérivé le plus stable qui est l'anion $\{\beta\text{-IV}\}$.

II.1.3.2. Suivi *in situ* par UV-vis

Une étude cinétique *in situ* a été effectuée par UV-Visible afin de confirmer et/ou de compléter l'étude réalisée par RMN ^{31}P , permettant ainsi de vérifier les différents phosphomolybdates formés en solution, en présence d'agent réducteur (l'hydrazine), Figure IV.4. Cette étude a été réalisée sur un axe de temps de 66 heures à température ambiante (27°C).

Ainsi, la courbe enregistrée à $t = 0\text{h}$, correspond au spectre électronique de l'acide de départ $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\{\alpha\text{-0}\}$ avant l'addition de l'hydrazine. Ce dernier présente uniquement les bandes de transfert de charge $\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ à 200 et 312 nm (la couleur de la solution est jaune). Au cours du temps, de larges bandes d'absorption sont observées dans les domaines du visible et du proche infrarouge, entre 400 et 1200 nm indiquant la réduction de l'ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Elles correspondent aux transitions électroniques d'intervallence $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$ responsables de la couleur bleu foncé de la solution. Cette réduction se traduit par la croissance rapide des bandes à 520 et 785 nm. Le maximum observé à 785 nm est typique des dérivés réduits à deux électrons $\{\alpha\text{-II}\}$. Alors que, la formation du dérivé à quatre électrons $\{\alpha\text{-IV}\}$ prend plus de temps et entraîne une diminution de l'absorbance de la bande vers 785 nm en faveur de deux nouvelles bandes à 710 et 900 nm. Quant au dérivé isomérisé $\{\beta\text{-IV}\}$, il n'a pas été observé, vu que son processus de formation à température ambiante est trop lent.

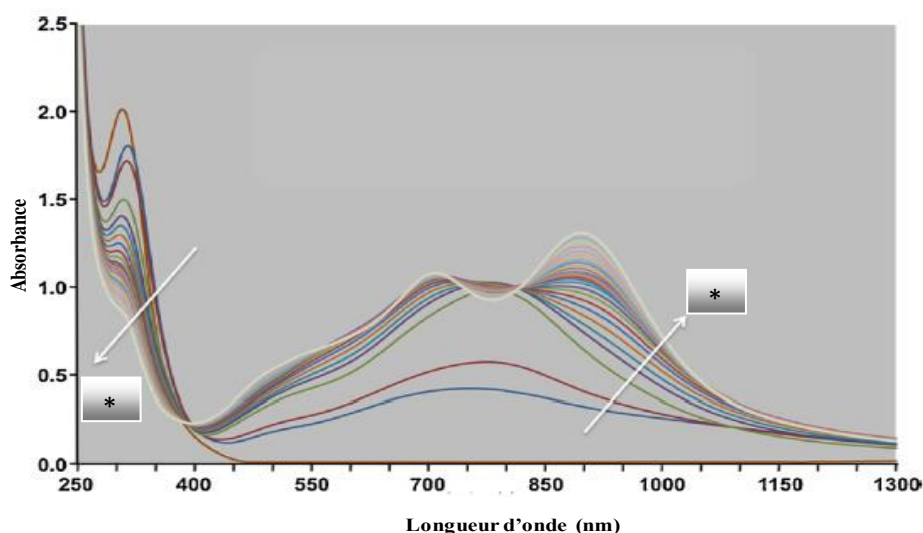


Figure IV.4: Etude cinétique par UV-Vis de l'évolution du système $\{\alpha\text{-0}\}$ vers ses dérivés réduits $\{\alpha\text{-II}\}$ et $\{\alpha\text{-IV}\}$ à température ambiante (27°C) sous l'effet de l'hydrazine
*Les flèches indiquent la direction de l'évolution de spectres en fonction du temps

Après avoir identifié, synthétisé, caractérisé et étudié l'évolution des espèces réduites du POM, l'étape suivante sera consacrée aux espèces peroxy-POM susceptibles d'être formées sous l'effet de l'ajout de H_2O_2 à l'anion de Keggin. Ces espèces seront identifiées en milieu H_2O/D_2O , au moyen de spectroscopies multinucléaires RMN ^{31}P , ^{95}Mo et ^{17}O .

II.2. Identification des espèces peroxy dérivés de l'anion de Keggin

En présence du peroxyde d'hydrogène, les POMs se décomposent habituellement en complexes de type peroxy à base de métallate (tungstate ou molybdate).^{10,11,12,13,14} Par exemple, les trois principales espèces peroxy-tungstates identifiées par couplage scalaire $^2J(^{31}P-^{183}W)$ sont $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, $\{PW_3O_m\}^{n-}$, et $\{PO_4[WO(O_2)_2]_2\}^{2-}$, notées PW_4 , PW_3 , et PW_2 respectivement.^{13,15,16,17} De telles espèces sont connues pour jouer un rôle clé dans de nombreuses réactions d'oxydation de substrats organiques.^{18,19} En présence des POMs molybdiques, des complexes similaires de peroxomolybdates sont formés.

II.2.1. Identification des espèces peroxy dérivées de l'anion de Keggin par RMN ^{31}P

Afin d'étudier l'effet du peroxyde d'hydrogène sur l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$, une série de spectres RMN ^{31}P a été enregistrée sur une solution de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (58 mM) contenant diverses quantités de H_2O_2 (2, 6, et 26 équivalents) en milieu H_2O/D_2O (Figure IV.5).

¹⁰ Katsoulis D.E (1998) Chem Rev 98: 359.

¹¹ Alcaniz-Monge J, Trautwein G, Garcia-Garcia A (2014) J Mol Catal A-Chem 394: 211.

¹² Kholdeeva O.A, Maksimovskaya R.I (2007) J Mol Catal A-Chem 262: 7.

¹³ Dengel A.C, Griffith W.P, Parkin B.C (1993) J Chem Soc-Dalton Trans 2683.

¹⁴ Ivanchikova I.D, Maksimchuk N.V, Maksimovskaya R.I, Maksimov G.M, Kholdeeva O.A (2014) ACS Catal 4: 2706.

¹⁵ Duncan D.C, Chambers R.C, Hecht E, Hill C.L (1995) J Am Chem Soc 117: 681.

¹⁶ Kuznetsova L.I, Kuznetsova N.I, Maksimovskaya R.I, Koshcheeva O.S, Utkin V.A, Kinet (2013) Catal 54: 420.

¹⁷ Salles L, Aubry C, Thouvenot R, Robert F, Doremieuxmorin C, Chottard G, Ledon H, Jeannin Y, Bregeault J.M (1994) J M Inorg Chem 33: 871.

¹⁸ Kuznetsova L.I, Kuznetsova N.I, Maksimovskaya R.I, Aleshina G.I, Koscheeva O.S, Utkin V.A (2011) Catal Lett 141: 1442.

¹⁹ Meng L.Y, Zhai S.R, Sun Z.C, Zhang F, Xiao Z.Y, An Q.D (2015) Micro Meso Mat 204: 123.

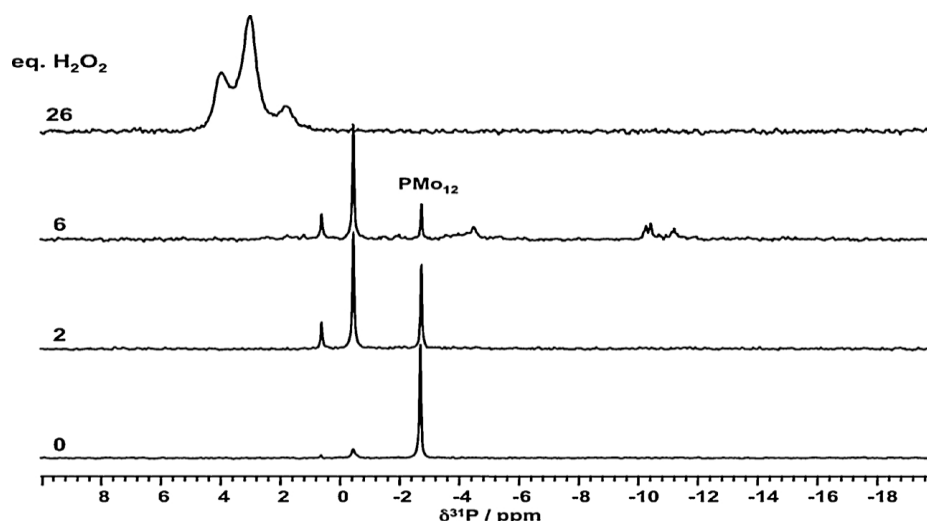


Figure IV.5: Spectres RMN ^{31}P de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}]^{3-}$ avant et après addition de H_2O_2 , à température ambiante

Les résultats de cette analyse montrent que :

- le spectre du POM de départ (système $\{\alpha-0\}$) présente le signal caractéristique du phosphomolybdate de Keggin à $-2,7$ ppm. Après addition de 2 éq de H_2O_2 , deux nouvelles résonances apparaissent progressivement à $-0,5$ et $0,6$ ppm, assignées aux espèces lacunaires $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ et $[\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ respectivement.⁸
- Une addition supplémentaire de H_2O_2 (6 et 26 éq), conduit à la conversion de tous les signaux de départ (ceux des lacunaires et celui du $\{\alpha-0\}$) en trois nouvelles résonances larges à $3,9$, $3,0$ et $1,8$ ppm. Elles pourraient être attribuées respectivement aux complexes peroxomolybdates suivants : $\{\text{PO}_4 [\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, $\{\text{PMo}_3\text{O}_m\}^{n-}$, et $\{\text{PO}_4 [\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$ (PMo_4 , PMo_3 et PMo_2), similaires à PW_4 , PW_3 et PW_2 . Ces dernières ont montré des résonances à $3,5$, ~ 2 et $0,4$ ppm dans des solutions d'acétonitrile.¹⁶ De tels observations, indiquent la décomposition progressive de l'anion de Keggin en présence du peroxyde d'hydrogène et la formation de nouveaux complexes peroxy comme cité dans la littérature.^{18,20} Néanmoins, il a été rapporté que la formation des complexes peroxy tungstatiques est un processus réversible. Ainsi, ils peuvent être transformés de nouveaux en dérivés de Keggin²¹, résultat d'un réarrangement structurel réversible du catalyseur au cours de processus catalytique.

²⁰ Wang H.F, Hu R.B, Yang Y.F, Gao M.D, Wang Y.J (2015) Catal Commun 70: 6.

²¹ Chen H, Dai W.L, Yang X.L, Gao R.H, Cao Y, Li H.X, Fan K.N (2006) Appl Catal A: Gen 309: 62.

II.2.2. Identification des espèces peroxy dérivées de l'anion de Keggin par RMN ^{95}Mo

Pour caractériser d'avantage les espèces présentes dans la solution aqueuse de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ en présence du peroxyde d'hydrogène, des analyses par RMN ^{95}Mo ont été menés pour les mêmes solutions utilisées en RMN ^{31}P et les spectres obtenus sont présentés sur la Figure IV.6.

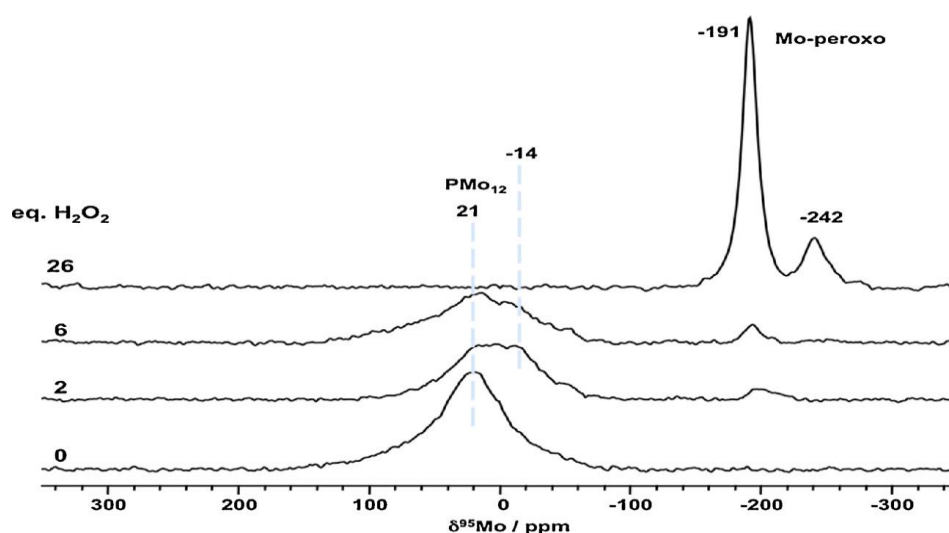


Figure IV.6: Spectres RMN ^{95}Mo de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}]^{3-}$ avant et après l'ajout de H_2O_2 , à température ambiante

Ces résultats montrent que :

- le spectre initial de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}]^{3-}$, présente un large signal caractéristique à 21 ppm.²²
- Après addition de deux ou six équivalents de H_2O_2 , un large épaulement à -14 ppm et une nouvelle résonance à -191 ppm apparaissent. Le premier pourrait être attribué au Keggin lacunaire $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, tandis que le second est attribué au complexe peroxomolybdate $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ selon Talsi et al.²³
- En présence d'un excès de H_2O_2 (26 éq), seuls les signaux des espèces peroxomolybdates sont observés. Un signal principale à -191 ppm accompagné d'une autre résonance moins intense à -242 ppm. Ces deux signaux correspondraient à des environnements assez similaires autour du centre Mo tels que les PMo_n ($n = 3, 4$) observés en RMN ^{31}P .

À partir des données RMN ^{31}P et ^{95}Mo , il apparaît clairement que les principales espèces peroxy à base de molybdène produites sont $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, PMo_4 , PMo_3 et PMo_2 .

²² Fedotov M.A, Maksimovskaya R.I (2006) J Struct Chem 47: 952.

²³ Talsi E.P, Shalyaev K.V, Zamaraev K.I (1993) J Mol Catal 83: 347.

II.2.3. Identification des espèces peroxy dérivées de l'anion de Keggin par RMN ^{17}O

L'analyse par RMN ^{17}O , Figure IV.7, a été réalisée dans les mêmes conditions que les analyses RMN précédentes (^{31}P et ^{95}Mo).

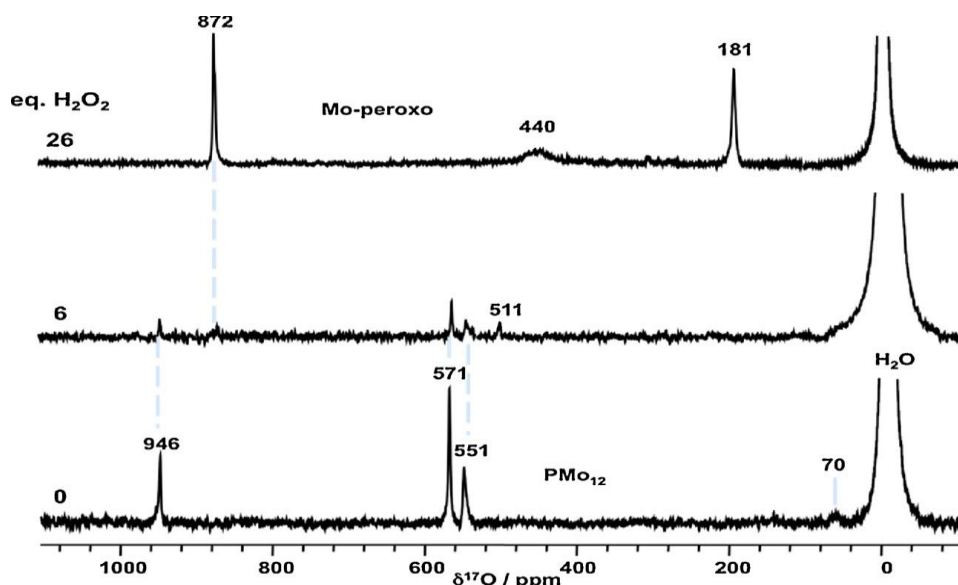


Figure IV.7: Spectres RMN ^{17}O de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}]^{3-}$ avant et après ajout de H_2O_2
A température ambiante

La Figure IV.7 montre que :

- Le spectre du composé de départ présente les quatre signaux caractéristiques de la structure de l'anion de Keggin à 70, 551, 571 et 946 ppm affectés respectivement aux oxygènes O_a , O_b , O_c et O_d .²⁴
- L'addition d'un excès du peroxyde d'hydrogène (26 éq) conduit à la disparition des pics de l'anion de départ et à l'apparition de nouvelles résonances, correspondant aux espèces peroxy formées. Ainsi, les signaux observés à 878 ppm et à 440 ppm sont caractéristiques du complexe peroxy-molybdène $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ en accord avec les résultats de la RMN ^{95}Mo .²³ Le signal à 181 ppm est attribué à H_2O_2 , visible lorsque ce dernier est utilisé en excès.
- Le spectre intermédiaire, après addition de 6 éq. H_2O_2 , présente des signaux de l'anion de Keggin $\{\alpha\text{-0}\}$ et ceux des espèces peroxy.
- L'absence du signal de l'espèce lacunaire, peu symétrique $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ est probablement lié à la dispersion des sites O

²⁴ Kazansky L.P, Mc Garvey B.R (1999) Coord Chem Rev 188: 157.

II.3. Conclusion

Cette étude préliminaire a permis d'identifier les principales espèces phosphomolybdates réduites formées à partir de l'anion de Keggin $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ dans des conditions de réduction et les espèces molybdates et peroxomolybdates formées en condition d'oxydation avec H_2O_2 .

Le Tableau IV.1 résume leur caractérisation RMN en comparaison avec la littérature. Ces données spectroscopiques serviront de référence pour identifier les principales espèces catalytiques actives dans le processus d'oxydation séquentielle de la cyclohexanone par le peroxyde d'hydrogène en présence du POM qui seront présentés dans les prochaines sections.

Tableau IV.1: Résultats RMN en solution aqueuse des espèces principales formées lors de la transformation de $H_3[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ en présence d'un agent réducteur ou oxydant.

Composé	^{31}P	^{95}Mo	^{17}O
<i>POM initial</i>			
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ { α -0}	-3,1 ^a	21	70; 551; 571; 946
<i>Espèces réduites</i>			
$[PMo_{12}O_{40}]^{5-}$ { α -II}	-5,5 ^a		514; 525; 900 ^b
$[PMo_{12}O_{40}]^{5-}$ { β -II}	-6,6 ^c		
$[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$ { α -IV}	-4,0 ^a		
$[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$ { β -IV}	-12,5 ^a	307 ^c	70; 453; 515; 548; 555; 906; 929 ^c
<i>Espèces peroxy</i>			
$MoO(O_2)_2(H_2O)_2$		-191	440; 872
$PO_4[MoO(O_2)_2]_4^{3-}$ { PMo_4 }	3,5	-242	181
$PMo_3O_m^{n-}$ { PMo_3 }	2,0		
$PO_4[MoO(O_2)_2]_2^{2-}$ { PMo_2 }	0,4		

a) Dans une solution 50:50 eau/dioxane.

b) Référence.²⁴

c) Référence.⁸

Dans ce qui suit, le suivi des états du catalyseur phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) se fera au cours de la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en AA. Une étude similaire à la précédente sera ainsi réalisée à l'état réactionnel(en pleine activité catalytique).

III. SUIVI PAR RMN ^{31}P DE L'ETAT DU CATALYSEUR AU COURS DE LA PROCEDURE CATALYTIQUE D'OXYDATION DE LA -ONE

III.1. Premières étapes de réduction

En absence du peroxyde d'hydrogène, le comportement de l'hétéropolyacide $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ dans la cyclohexanone a été examiné par analyse RMN ^{31}P . Ainsi, une solution contenant 30 mg de ce dernier dans 3 ml de la cyclohexanone a été maintenu à 55 °C sur une période de 20 h pendant les mesures RMN. L'évolution des spectres en fonction du temps est montrée sur la Figure IV.8.

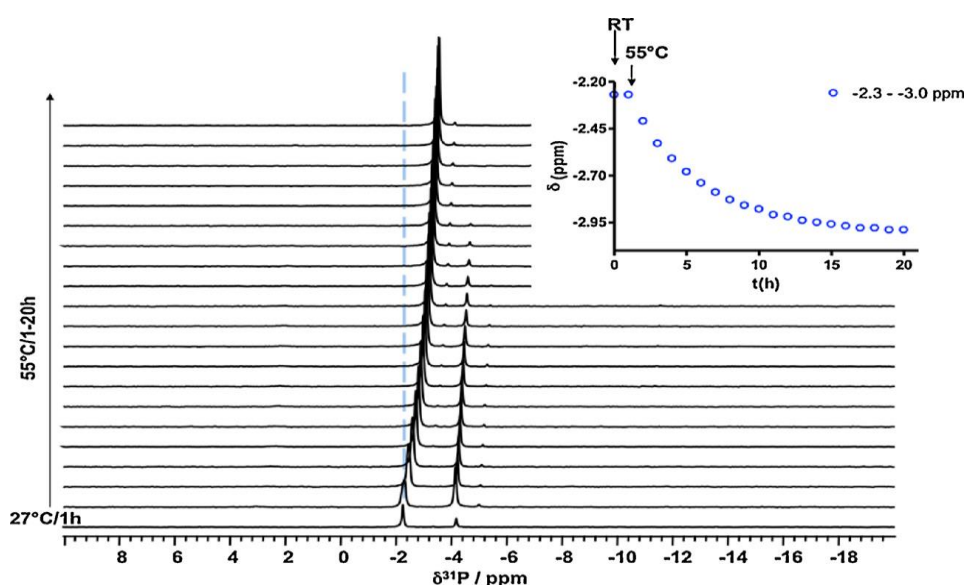


Figure IV.8: Evolution des spectres RMN ^{31}P de $\text{H}_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ dans la -one en fonction du temps, $T=55^\circ\text{C}$

Encart : changement en déplacement chimique de la résonance principale (-2,3 - -3,0 ppm)

Il en ressort de cette figure les principales observations suivantes :

- Le spectre de la solution du départ (dans la première heure) présente un signal principal à -2,3 ppm, correspondant au POM oxydé $\{\alpha\text{-0}\}$ et un petit signal secondaire à environs -4,1 ppm, qui pourrait être lié aux deux électrons de l'espèce réduite $\{\alpha\text{-II}\}$ (début de la réduction du POM).
- Le petit signal (-4,1 ppm) augmente avec l'augmentation de la température puis diminue jusqu'à disparition complète après un temps de chauffage prolongé.
- Le signal principal à -2,3 ppm est progressivement déplacé vers -3,0 ppm après 20 h de chauffage. Cette observation est interprétée comme le résultat d'un échange rapide

d'interconversion entre deux espèces distinctes, très probablement $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\alpha\text{-0}\}$ et $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ $\{\alpha\text{-IV}\}$ basé sur les déplacements chimiques observés.

Discussion

Les différences entre les déplacements chimiques des espèces, $\{\alpha\text{-0}\}$, $\{\alpha\text{-II}\}$ et $\{\alpha\text{-IV}\}$ de 1-1,5 ppm entre la section précédente (étude préliminaire) et cette présente étude (en milieu réactionnel dans la *one*) sont expliquées par l'effet du solvant ou du milieu (cyclohexanone contre aqueux pur ou mélange de solutions aqueuse-dioxane). De plus, l'apparence séquentielle de ces signaux est également cohérente avec l'ordre de blindage précédemment établi, $\delta \{\alpha\text{-0}\} < \delta \{\alpha\text{-IV}\} < \delta \{\alpha\text{-II}\}$. La réduction du POM est confirmée par le changement de couleur de l'échantillon du jaune (POM oxydé de départ) en bleu sombre à la fin de l'expérience, après 20 h à 55 °C. Un tel phénomène apparu beaucoup plus rapidement dans la cyclohexanone que dans l'eau confirmant l'interaction entre le catalyseur et le substrat.

La deuxième différence remarquable est le processus d'échange rapide entre $\{\alpha\text{-0}\}$ et $\{\alpha\text{-IV}\}$. Cette espèce réduite à quatre électrons est favorisée à haute température et devrait être obtenue à partir de l'espèce réduite à deux électrons $\{\alpha\text{-II}\}$. En effet, lors d'un test supplémentaire sans chauffage, la conversion complète de $\{\alpha\text{-0}\}$ en $\{\alpha\text{-II}\}$ est observée après 2,5 h à 27 °C (Figure 19 en annexe). Alors que, la transformation de l'espèce $\{\alpha\text{-II}\}$ en $\{\alpha\text{-IV}\}$ n'est observée qu'après 15h sous chauffage à 55°C. Ces observations justifient l'attribution du signal à -3 ppm à l'espèce $\{\alpha\text{-IV}\}$ dans cette section.

III.2. Effet de l'ajout de H₂O₂

De même, les cycles d'oxydation et de réduction du système $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ont été suivi par l'analyse RMN ³¹P en fonction du temps. Afin de mieux visualiser les différents changements, cette analyse est partagée en 3 périodes.

- La première période, de 20 heures à 55 °C, consiste en une réduction du $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\alpha\text{-0}\}$ (30 mg) par la cyclohexanone (3 ml), durant laquelle un changement de coloration du jaune au bleu à été observé.
- La seconde période, également de 20 heures à 55 °C, consiste en ajout de 0,5 ml de H₂O₂ au mélange précédent (*one*+POM (période 1)).
- La troisième période, de 44 heures à 55°C, consiste en un second ajout de 0,5 ml de H₂O₂ au mélange de la seconde période.

La Figure IV.9 montre les spectres RMN ^{31}P au début et à la fin de chaque période. Les séries complètes des spectres RMN de chaque période en fonction du temps sont données en Figure 20 et 21.

Notons que $t=0\text{h}$ fait référence au début de la mesure RMN après environ 1 h de la préparation de l'échantillon.

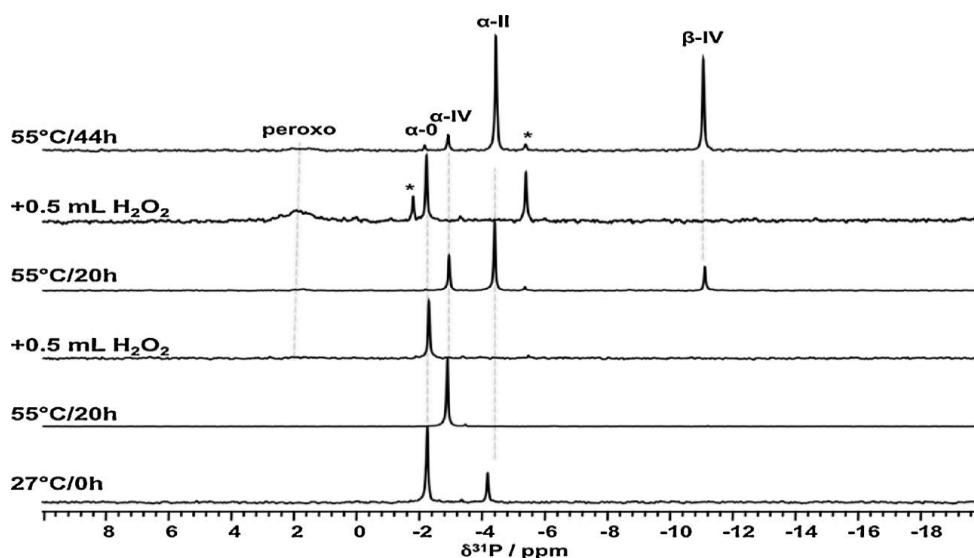


Figure IV.9: Suivi par RMN ^{31}P de l'évolution du $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ durant les 3 périodes, $T=55^\circ\text{C}$

(*) Indique la décomposition en espèces non identifiées (inconnue) probablement lacunaire du POM.

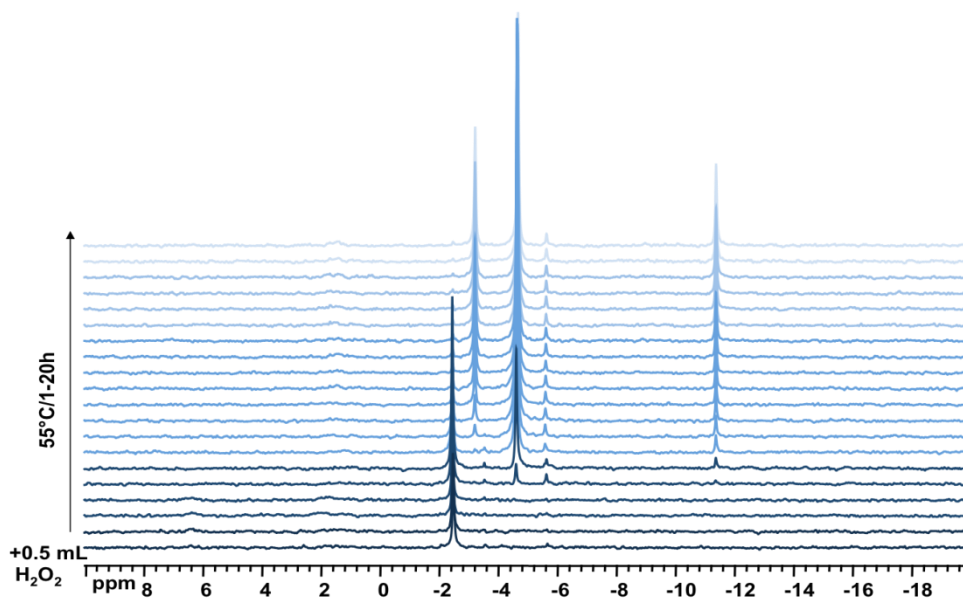


Figure IV.10: Evolution du spectre RMN ^{31}P de l'anion Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ résolue dans le temps dans la cyclohexanone (6 mM) à 55°C sur une période de 20 h, après addition de 0,5 ml de H_2O_2 à la fin d'une première période de 20 h à 55°C (montré en Figure IV.8)

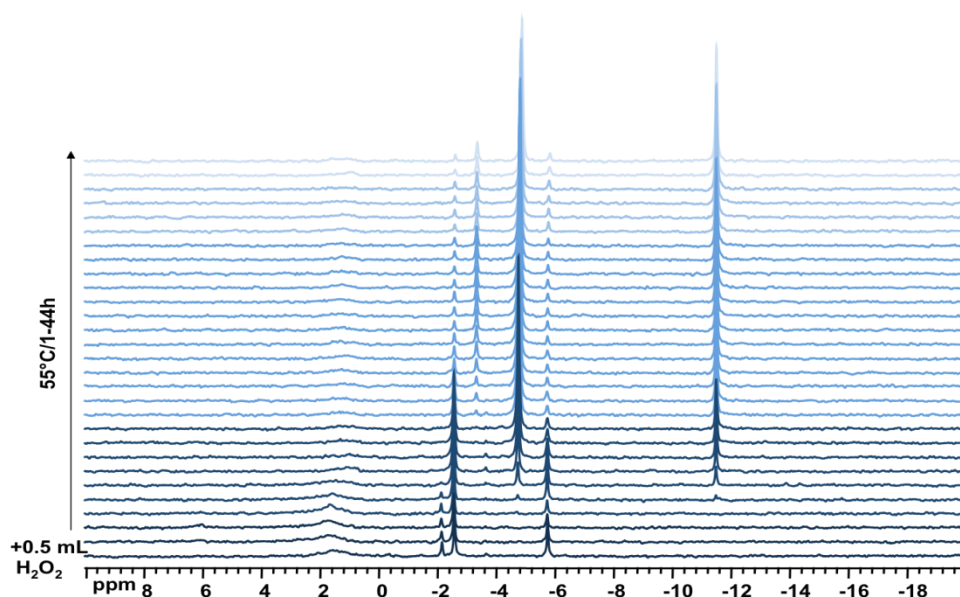


Figure IV.11: RMN ^{31}P de l'anion Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ résolue dans le temps dans la cyclohexanone (6 mM) à 55 °C sur une période de 44 h, après addition de 0,5 ml de H_2O_2 au bout d'une seconde période de 20 h à 55 °C après ajout de 0,5 ml de H_2O_2 (illustré en Figure IV.10) après une première période de 20 h à 55 °C

Les observations qui peuvent être tirées de la Figure IV.9 sont :

- Le spectre du début de la première période est caractérisé comme vu précédemment par des signatures d'espèces $\{\alpha\text{-0}\}$ et $\{\alpha\text{-II}\}$ (-2,3 et -4,1 ppm, respectivement). Après 20 h à 55 °C, l'espèce principale restante est le composé réduit à quatre électrons $\{\alpha\text{-IV}\}$ (-3,0 ppm).
- Au début de la deuxième période, l'addition de H_2O_2 récupère le signal initial vers -2,3 ppm de la forme oxydée du départ $\{\alpha\text{-0}\}$. Après réaction à 55 °C pendant 20 h, les espèces réduites $\{\alpha\text{-II}\}$ et $\{\alpha\text{-IV}\}$ réapparaissent de nouveau accompagnées de l'isomère $\{\beta\text{-IV}\}$. Il est important de noter que cette dernière espèce $\{\beta\text{-IV}\}$ n'est apparue qu'après l'intervention de l'eau dans l'oxydation de la cyclohexanone (formée suite à la réduction de H_2O_2). De plus, en présence d'eau, les deux espèces $\{\alpha\text{-0}\}$ et $\{\alpha\text{-IV}\}$ coexisteront lors d'un échange chimique lent.
- La deuxième addition de H_2O_2 à la fin de cette deuxième période qui correspond au début de la 3^{ème}, a conduit à la conversion de toutes les espèces réduites, non seulement en POM oxydé $\{\alpha\text{-0}\}$, mais également en certains produits de décomposition et en complexes peroxy caractérisés par des signaux dans la plage 2-3 ppm.

Les proportions des espèces oxydées et réduites sont déterminées à partir de l'intégration par résonance magnétique nucléaire des signaux (voir Figure 20 en annexe).

Discussion

Les observations tirées de l'analyse RMN évolutive durant les trois périodes précédentes peuvent s'expliquer comme suit :

- A la fin de la première période (réduction par la cyclohexanone), la dominance de l'espèce { α -IV} confirme que cette dernière est issue de la conversion des deux espèces { α -II} et { α -0}. De plus, la réduction de l'intensité du signal (-25%) indiquerait la présence d'autres espèces à base de phosphore non détectées, probablement des intermédiaires paramagnétiques avec une ou trois réductions d'électrons.
- Au cours de la seconde période (addition de 0,5 ml de H₂O₂), la récupération des espèces oxydées { α -0} n'est pas quantitative. 20% seulement de la quantité initiale est observée. La fraction restante (non détectée), correspond probablement aux espèces paramagnétiques. Après 5 h à 55°C (Figure IV.10), la première espèce réduite formée est { α -II} suivi plus tard par { α -IV} et { β -IV}. Quant à la quantité d'espèces peroxy formée, elle est très petite par rapport au temps de réaction.
- Après la seconde addition de H₂O₂ (période III), des observations similaires ont eu lieu, à savoir, la formation d'une grande quantité d'espèces non détectées, la régénération d'espèces oxydées { α -0}, et aussi l'apparition d'espèces peroxy en quantité significative. Ces dernières diminuent rapidement avec le temps pour donner l'espèce { α -0}, qui diminue à son tour quelques heures plus tard en faveur de la formation d'espèces réduites.

III.3. Effet de l'ajout de l'eau

Afin de prévoir l'effet de l'eau sur l'évolution de l'état du catalyseur au cours de la réaction, une autre série d'expériences similaires a été réalisée dans le D₂O. Ainsi, 300 mg de H₃[PMo₁₂O₄₀] sont dissous dans un mélange de 2,5 ml de D₂O et 0,5 ml de cyclohexanone.

Le système devient biphasique. Pour ce paramètre, seules deux périodes sont réalisées : une première, correspondant à la réduction par la cyclohexanone (16,5 heures à 55°C) et une seconde (17,5 h à la même température) après ajout de 0,5 ml de H₂O₂.

Les résultats des analyses RMN ³¹P sont exposés sur la Figure IV.12. (La série complète des spectres relatifs aux deux périodes est illustrée sur les Figures 21 et 22 en Annexe).

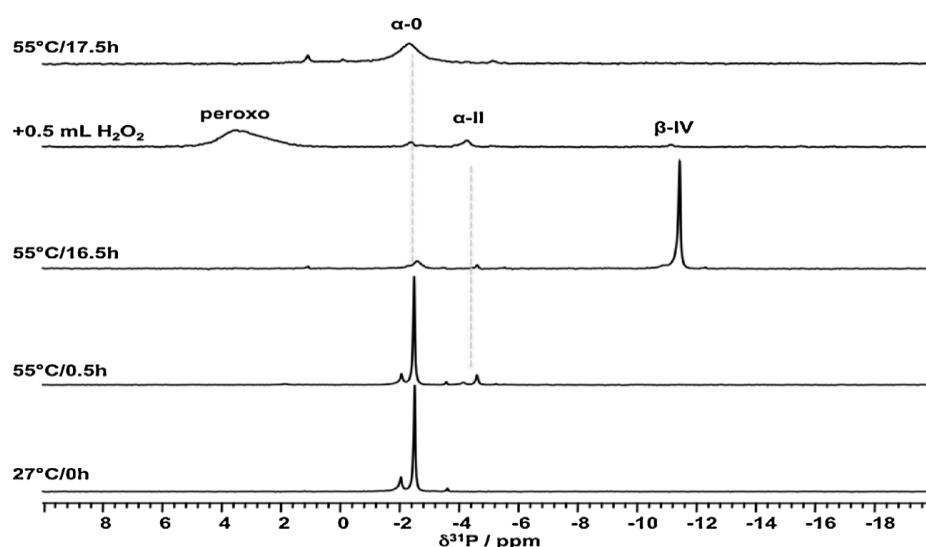


Figure IV.12: Suivi par RMN ^{31}P de l'évolution du $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ durant les 2 périodes dans D_2O , $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$

D'après la Figure IV.12, on constate que les mêmes espèces ont été formées en présence de D_2O . Néanmoins, le signal de l'espèce $\{\alpha\text{-IV}\}$ n'a pas été détecté. Les signaux d'espèces $\{\alpha\text{-0}\}$, $\{\alpha\text{-II}\}$, et $\{\beta\text{-IV}\}$ sont apparus doublés en raison des deux environnements différents, phases aqueuse et organique. Toutefois, il est intéressant de noter, la formation des espèces réduites à quatre électrons $\{\beta\text{-IV}\}$ dans la première période de réduction sans observer les espèces intermédiaires $\{\alpha\text{-IV}\}$. Une observation similaire a été observée dans un système aqueux pur (voir Figure IV.8), où la transition $\{\alpha\text{-IV}\} \rightarrow \{\beta\text{-IV}\}$ était trop rapide pour être détectée. On pourrait donc conclure que l'isomère $\{\alpha\text{-IV}\}$ est stabilisé en phase organique. Un autre point important à signaler est la facilité de formation des espèces peroxy lors de l'addition de H_2O_2 dans ce milieu biphasique. Ceci indique que les espèces peroxy sont plus favorisées dans un milieu aqueux que dans un milieu organique.

IV. EXAMEN SPECTROSCOPIQUE (RMN ^1H) DU COMPORTEMENT DU SUBSTRAT (-ONE)

IV.1. Activation du substrat

Le comportement du substrat pendant la réaction catalytique a été vérifié par analyse RMN ^1H en parallèle avec la RMN ^{31}P . Un diagramme d'empilement de spectres RMN ^1H d'une solution de 30 mg de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ dans 3 ml de cyclohexanone est présenté sur la Figure IV.13, montrant son évolution spectrale en fonction du temps à $55\text{ }^\circ\text{C}$.

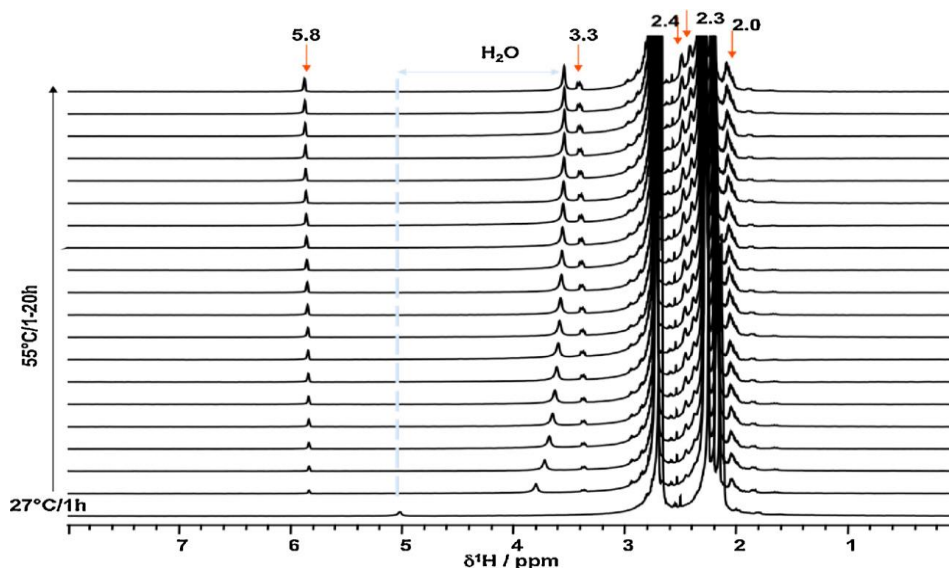


Figure IV.13: Evolution des spectres RMN ^1H de la cyclohexanone en fonction du temps dans le milieu réactionnel (POM+One), $T=55\text{ }^\circ\text{C}$

Les spectres sont caractérisés par les trois résonances dominantes de la cyclohexanone comprises entre 2,2 et 2,8 ppm et un signal d'eau résiduelle du catalyseur. Lorsque la température passe de 27 à 55 $^\circ\text{C}$, les signaux subissent un changement important d'environ 5 à 3,8 ppm. De plus, juste après le chauffage, de nouvelles résonances apparaissent et augmentent avec le temps à 2,0 ; 2,3 ; 2,4 ; 3,3 et 5,8 ppm. Le signal à 5,8 ppm est situé dans la plage de résonance caractéristique des protons éthyléniques, ce qui permet d'attribuer les nouvelles résonances à la forme énol tautomérique de la cyclohexanone. Une telle tautomérie entre la cyclohexanone et la forme énolique a déjà été rapportée dans la littérature. Les auteurs ont suggéré que cette tautomérie est l'étape d'activation de la cyclohexanone pour son oxydation.^{25,26} Toutefois, il est à noter que sur la période de 20 heures à 55 $^\circ\text{C}$, aucune autre résonance ^1H que celles des keto-enol, tautomères de la cyclohexanone, n'a été détectée.

IV.2. Effet de l'ajout de H_2O_2 sur l'évolution du substrat

L'addition de 0,5 ml de H_2O_2 au milieu réactionnel précédent (POM+One), Figure IV.14, conduit à l'apparition de nouveaux signaux en RMN ^1H à 1,2; 1,6; 3,9 et 10 ppm, comme indication de la formation de produits catalytiques. En particulier, la faible résonance (signal) déblindée à environ 10 ppm pourrait représenter des protons d'acides carboxyliques (observables en phase organique). Ceci indiquerait que la réaction d'oxydation de la

²⁵ Cavani F, Ferroni L, Frattini A, Lucarelli C, Mazzini A, Raabova K, Alini S, Accorinti P, Babini P (2011) Appl Catal A-Gen 391: 118.

²⁶ Zou G.Q, Zhong W.Z, Mao L.Q, Xu Q, Xiao J.F, Yin D.L, Xiao Z.S, Kirk S.R, Shu T (2015) Green Chem 17: 1884.

cyclohexanone est amorcée seulement après l'addition du peroxyde d'hydrogène et que le POM seul n'est pas capable de couper la liaison C-C du substrat organique dans ces conditions.

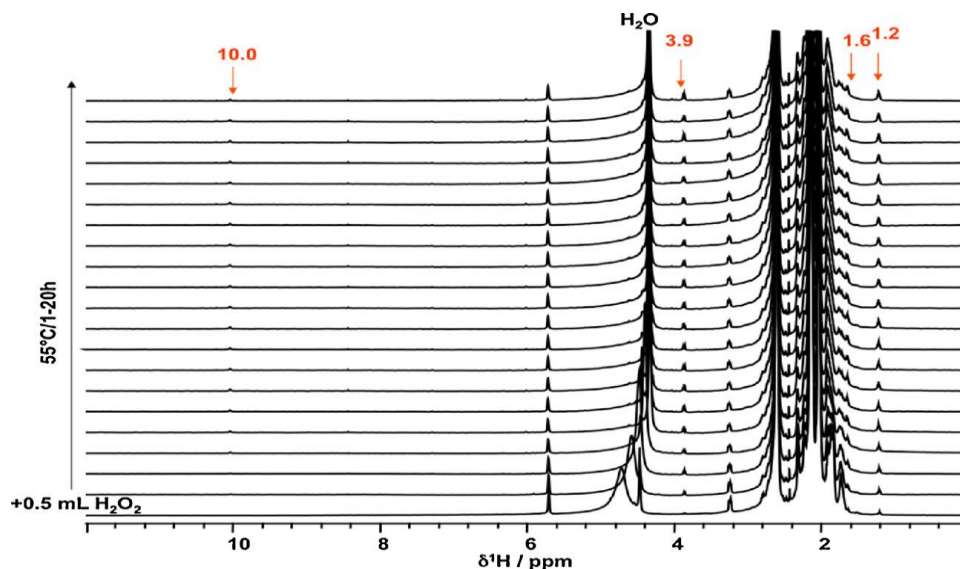


Figure IV.14: Evolution des spectres RMN ^1H de la cyclohexanone en fonction du temps dans le milieu réactionnel (POM+One+H₂O₂), T=55 °C

IV.3. Mise en évidence de la réaction de tautomérie

Pour mettre en évidence la réaction de tautomérie, un test d'échange proton/ deutérium (H/D) a été effectué et suivi *in situ* par RMN ^1H . Ainsi, un mélange constitué de 30 mg de H₃ [PMo₁₂O₄₀] + 0,5 ml de cyclohexanone + 2,5 D₂O est chauffé à 55 °C sur une période de 17,5 h, Figure IV.15.

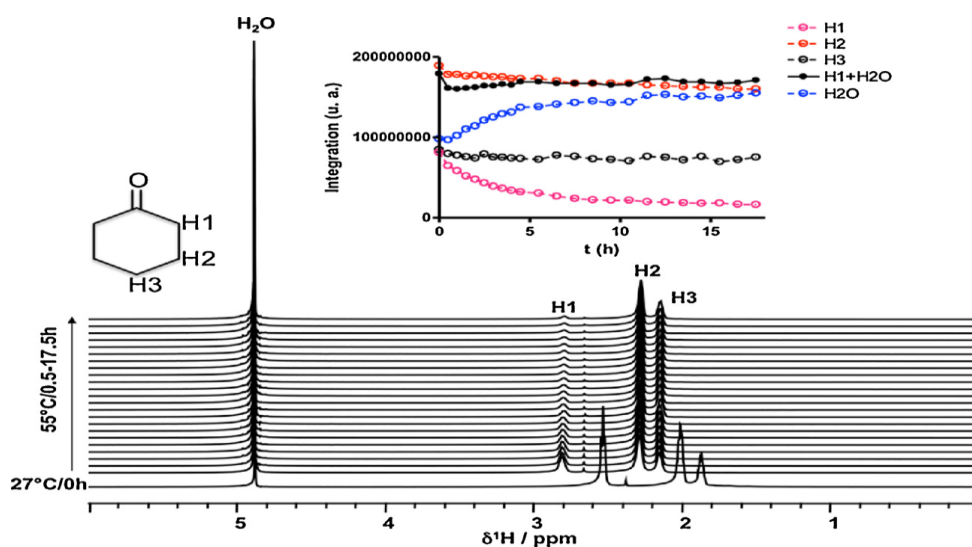


Figure IV.15: Evolution des spectres RMN ^1H de la cyclohexanone en fonction du temps dans le milieu réactionnel (POM+One+D₂O), T=55 °C

Les résultats de l'analyse RMN ^1H montrent uniquement un changement d'intégration des signaux initiaux suite à la substitution H/D (absence de nouvelles résonances). Ainsi, sur le spectre initial, les trois pics de résonances de la cyclohexanone, du champ plus bas au plus haut H1, H2 et H3 (position α , β et γ respectivement) sont observés, en plus du signal de l'eau à 4,8 ppm. En augmentant la température, tous les signaux de la cyclohexanone se déplacent vers les faibles champs. L'intensité du signal du H1 (position α) diminue, et simultanément le signal de l'eau augmente. Quant à l'intensité des autres protons, elle reste presque constante. Ce ci est une indication claire de l'échange H/D entre le deutérium de l'eau et le H1 de la cyclohexanone. Un tel processus nécessite un équilibre tautomérique pour expliquer la labilité du proton H1 dans la molécule selon le processus élaboré dans le schéma IV.1

Cependant, cet équilibre tautomérique est catalysé par le proton acide du POM. En effet, quand la même expérience est conduite en absence du POM (0,5 ml de cyclohexanone + 2,5 D_2O (Figure 25 en Annexe)), aucune réaction d'échange H / D ne s'est produite sur une période de 18h à 55 °C. Ce résultat met l'accent sur la nécessité du POM comme source de protons acides pour activer le substrat.

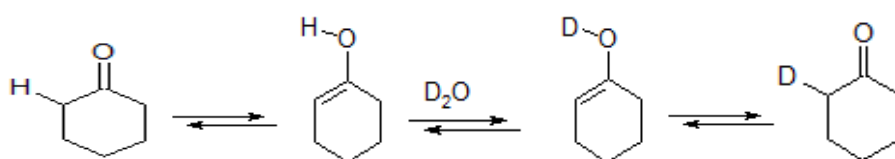


Schéma IV.1: Tautomérie céto-énolique dans la cyclohexanone et échange régiosélective H/D

V. PROPOSITION DE MECANISME D'OXYDATION DE LA CYCLOHEXANONE EN ACIDE ADIPIQUE PAR H_2O_2 EN PRESENCE DU POM

En se basant sur les résultats obtenus tout au long de cette étude, nous proposons le mécanisme suivant (schéma IV.2) pour la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique par l'eau oxygénée, en présence d'un POM ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) comme catalyseur, dans des conditions respectueuses de l'environnement.

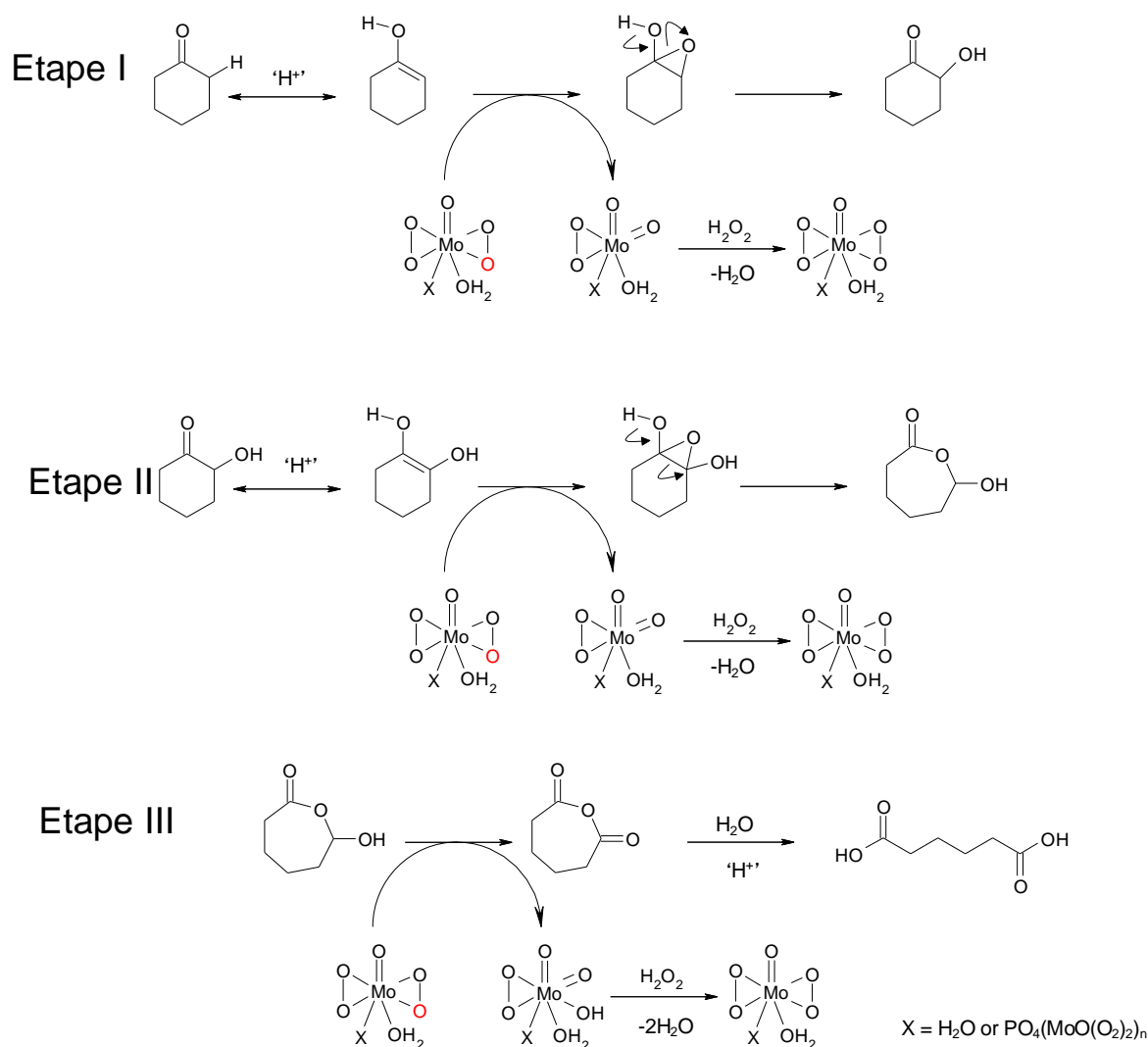


Schéma IV.2: Mécanisme proposé pour l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique par une espèce peroxomolybdique

*La charge formelle sur le complexe peroxo Mo est omise pour des raisons de simplicité.

La première étape consiste en l'activation de la cyclohexanone par tautomérie en forme énolique. Cette dernière subit facilement une oxydation en 2-hydroxycyclohexanone par un complexe de type peroxomolybdate. L'équilibre de la tautomérie est accéléré par l'action acide de l'hétéropolyacide, $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, qui facilite la réaction d'oxydation subséquente par l'intermédiaire d'un dérivé de type « epoxy ». Le catalyseur peroxo est régénéré dans sa forme la plus stable par le peroxyde d'hydrogène. Comme il a été démontré par nos expériences RMN ^{31}P *in situ*, les espèces peroxomolybdates sont formées *in situ* pendant la décomposition de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ par H_2O_2 en solution aqueuse,

et avaient également été suggérées comme espèces actives dans des études antérieures.²⁷ Dans les dernières étapes, les espèces intermédiaires subiraient une oxydation supplémentaire conduisant probablement à l'anhydride adipique, qui peut être facilement hydrolysé en AA. Cette proposition mécanistique est similaire au mécanisme proposé dans une étude semblable de l'oxydation du cyclohexène en acide adipique en présence de tungstates fonctionnalisés.²⁸ Néanmoins, des recherches et des approfondissements supplémentaires sont nécessaires pour déterminer avec exactitude la nature des intermédiaires réactionnels et révéler la structure précise des espèces catalytiques actives de type peroxy.

VI. CONCLUSION

Le comportement catalytique de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ dans l'oxydation de la cyclohexanone par H_2O_2 a été étudié *in situ* par spectroscopie RMN multinucléaire.

Les spectres RMN du catalyseur, en pleine réaction, en fonction du temps ont été enregistrés à température modérée afin de surveiller les premières étapes du processus catalytique.

En l'absence d'agent oxydant (H_2O_2), le POM est réduit en α - $[PMo_{12}O_{40}]^{5-}$ en premier puis en α - $[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$ et finalement s'isomérisé en β - $[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$. Au cours de ce processus, la cyclohexanone n'est pas soumise à une oxydation importante, mais juste à une tautomérisation céton-énolique catalysée par l'acidité de Brønsted du POM. Cet équilibre tautomère peut être considéré comme une étape clé pour l'activation du substrat pour la réaction d'oxydation.

Sous l'effet du peroxyde d'hydrogène la structure de Keggin se décompose progressivement en espèces lacunaires d'abord, puis vers des complexes de molybdène de type peroxy, y compris les complexes peroxophosphomolybdate PMo_n ($n = 3, 4$). Ces espèces sont responsables de la conversion oxydante de la cyclohexanone en acides carboxyliques.

Un mécanisme en trois étapes est proposé pour expliquer l'oxydation successive de la cyclohexanone par les espèces peroxomolybdates.

Au final, cette étude a fourni certes des informations utiles sur le changement d'état du catalyseur au cours du processus réactionnel, mais une prospection plus approfondie est nécessaire pour produire le scénario complet, en particulier en ce qui concerne la fraction RMN non observée des espèces paramagnétiques.

²⁷ Moudjahed M, Dermeche L, Benadji S, Mazari T, Rabia C (2016) J Mol Catal A: Chem. 414: 72.

²⁸ Vafaezadeh M, Hashemi M.M (2014) Catal Commun 43: 169.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. SYNTHESSES DES SELS DE TBA (ESPECES REDUITES)

A.1. TBA_4H [α - $PMo_{12}O_{40}$] noté $TBA_4H\{\alpha-II\}$

Dans un Ballon, on mélange 5 ml d'une solution eau / dioxane 50/50 (v / v) de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ($C = 6,0 \cdot 10^{-2}$ M) avec 600 μ l d'une solution d'hydrazine ($C = 0,53$ M). Le rapport molaire $H_3[PMo_{12}O_{40}] : N_2H_4$ a été fixé à 1:1. Le mélange a été agité pendant 24 heures à une température ambiante et le produit a ensuite été isolé sous la forme d'un précipité de sel TBA après l'ajout de 587 mg de TBABr (1,8 mmol).

A.2 TBA_3H_4 [α - $PMo_{12}O_{40}$] noté $TBA_3H_4\{\alpha-IV\}$

Dans un ballon, on mélange 5 ml d'une solution eau / dioxane 50/50 (v / v) de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ($C = 6,0 \cdot 10^{-2}$ M) avec 600 μ l d'une solution d'hydrazine ($C = 0,53$ M). Le rapport molaire $H_3[PMo_{12}O_{40}] : N_2H_4$ a été fixé à 1:1. Le mélange a été agité pendant 45 h et le produit a ensuite été isolé sous la forme d'un précipité de sel TBA après l'ajout de 440 mg de TBABr (1,35 mmol).

A.3 TBA_3H_4 [β - $PMo_{12}O_{40}$] noté $TBA_3H_4\{\beta-IV\}$

Dans un ballon, on mélange 5 ml d'une solution eau / dioxane 50/50 (v / v) de $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ($C = 3,0 \cdot 10^{-2}$ M) avec 109 μ l d'une solution d'hydrazine ($C = 2,06$ M). Le rapport molaire $H_3[PMo_{12}O_{40}] : N_2H_4$ a été fixé à 1:1,5. Le mélange a été chauffé à 70 °C sous agitation pendant 3 h et le produit a ensuite été isolé sous la forme d'un précipité de sel TBA après ajout de 220 mg de TBABr (0,68 mmol).

B. CONDITIONS OPERATOIRES DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 500 MHz en utilisant des tubes RMN 10 mm standard et en fixant le volume de l'échantillon à 3 mL.

Les spectres RMN ^{31}P ont été enregistrés avec 32 nombre d'acquisition, 1 s de temps d'acquisition, 51 s de délai de relaxation et 15 μ s de longueur d'impulsion ($\pi/2$ angle de basculement).

Les spectres RMN ^{17}O ont été enregistrés avec une accumulation d'environ 2000000 acquisition, 0,02 s de temps d'acquisition, 0,1 s de délai de relaxation et 10 μ s de longueur d'impulsion ($\pi/2$ angle de basculement).

Les spectres RMN de ^{95}Mo ont été effectués en utilisant environ. 16000 acquisition, 0,2 s de temps d'acquisition, 0,1 s de délai de relaxation et 3 μs de longueur d'impulsion ($\pi/12$ angle de basculement). Les déplacements chimiques ont été référencés à des étalons externes ($\delta = 0$ ppm) qui sont le tétraméthylsilane pour ^1H , 85wt% de H_3PO_4 pour ^{31}P , H_2O pour ^{17}O et 2 M de Na_2MoO_4 en solution aqueuse pour ^{95}Mo .

Les expériences à température variable ont été menées en utilisant une unité de température Eurotherm comprise entre 30 et 70 °C et la valeur réelle de la température dans le tube a été étalonnée en utilisant le protocole d'éthylène glycol rapporté dans la littérature.²⁹

Les spectres UV-Vis ont été mesurés sur un spectrophotomètre Lambda 19 Perkin Elmer dans une cellule de quartz de 0,1 cm. Pour Surveiller la formation des espèces réduites en fonction du temps, une solution de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ initialement oxydée dans un mélange d'eau/dioxane 50/50 (v / v) est préparée, puis un équivalent d'hydrazine est ajoutée. Les spectres électroniques ont été enregistrés toutes les 2 h sur 66 h de temps total de mesure.

²⁹ Ammann C, Meier P, Merbach A.E (1982) J Magn Reson 46: 319.

Conclusion générale

Annexe

I. COURBES ATG DES SOLIDES PREPARES

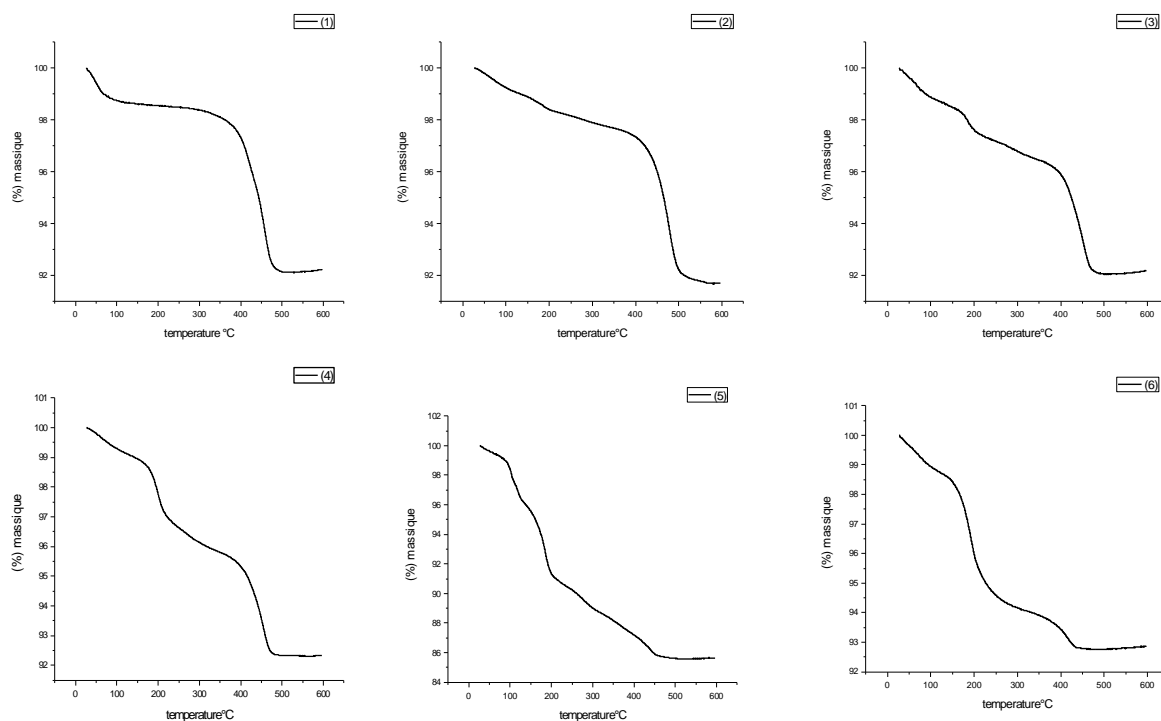


Figure 1: Courbes ATG des sels $(\text{NH}_4)_{3-2x}\text{Zn}_x$

(1)- $(\text{NH}_4)_{3,00}\text{Zn}_{0,00}$, (2)- $(\text{NH}_4)_{2,50}\text{Zn}_{0,25}$, (3)- $(\text{NH}_4)_{2,00}\text{Zn}_{0,50}$, (4)- $(\text{NH}_4)_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, (5)- $(\text{NH}_4)_{1,00}\text{Zn}_{1,00}$, (6)- $(\text{NH}_4)_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$

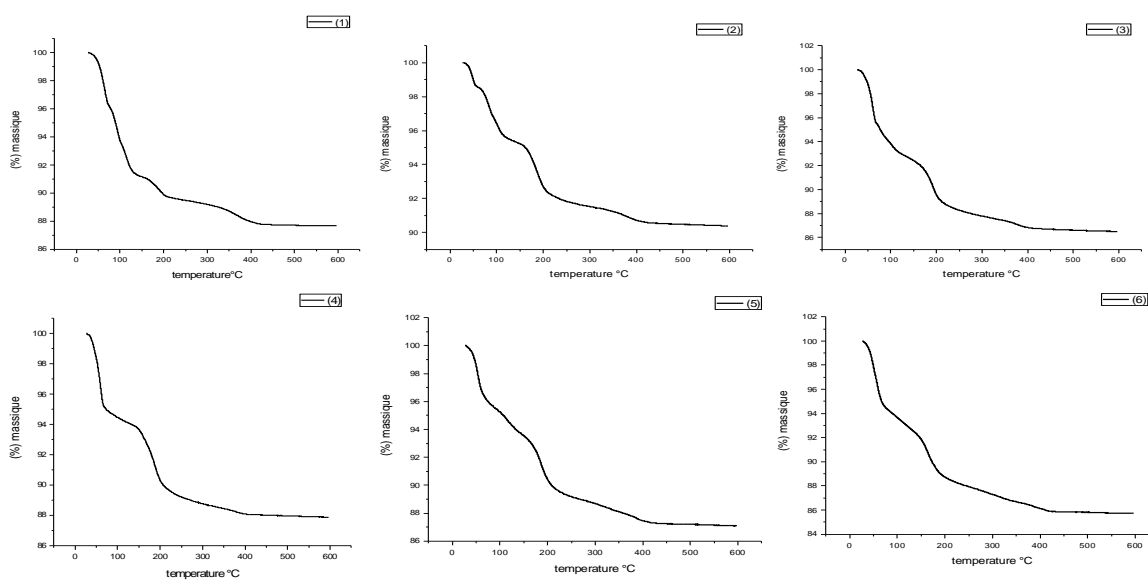


Figure 2: Courbes ATG des sels $\text{H}_{3-2x}\text{Zn}_x$

(1)- $\text{H}_{2,50}\text{Zn}_{0,25}$, (2)- $\text{H}_{2,00}\text{Zn}_{0,50}$, (3)- $\text{H}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}$, (4)- $\text{H}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}$, (5)- $\text{H}_{0,50}\text{Zn}_{1,25}$, (6)- $\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$

II. DONNEES RMN DES REACTIFS ET DE QUELQUES PRODUITS DE REFERENCE

Tableau 1: Déplacements chimiques des produits commerciaux utilisés comme références pour l'identification des produits de réaction (RMN 300 MHZ/ Acétone deutérée)

Composés	RMN Proton (ppm)	RMN Carbone (ppm)
Acetone deutérée	2,06(qt)	29,84 (hpt) 206 (s)
Acide Oxalique	6,09 (s)	160,20
Acide Malonique	3,39 (s) 10,98 (s)	41,36 168,51
Acide Succinique	2,61 (s) 10,69 (s)	20,93 33,18 174,35
Acide Glutarique	1,87 (qt) 2,39 (t) 10,56 (s)	36,45 40,25 171,96 173,77
Acide Adipique	1,65 (qt) 2,33 (t) 10,48 (s)	25,11 33,83 174,39
Cyclohexanone	1,74 (qd) 1,82 (qt) 2,27 (t)	25,63 27,72 42,29 210,26

s (singulet); t (triplet); qd (quadruplet); qt (quintuplet); hpt (heptuplet)

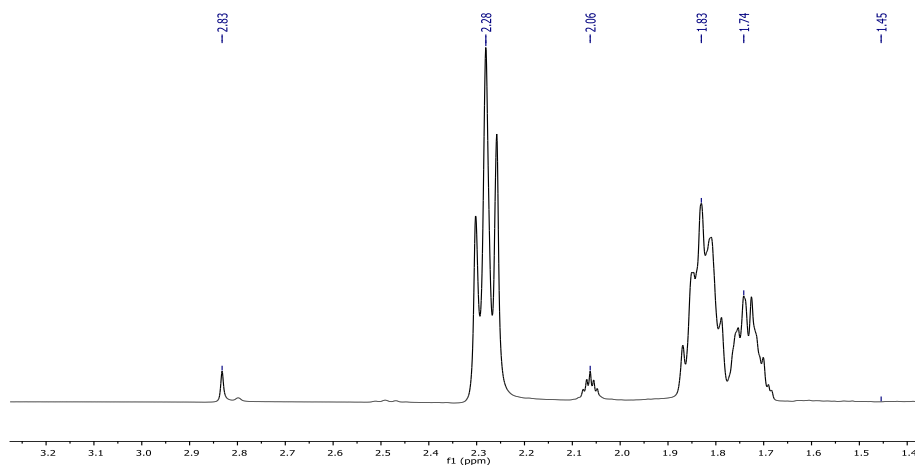


Figure 3: Spectre RMN ^1H de la cyclohexanone

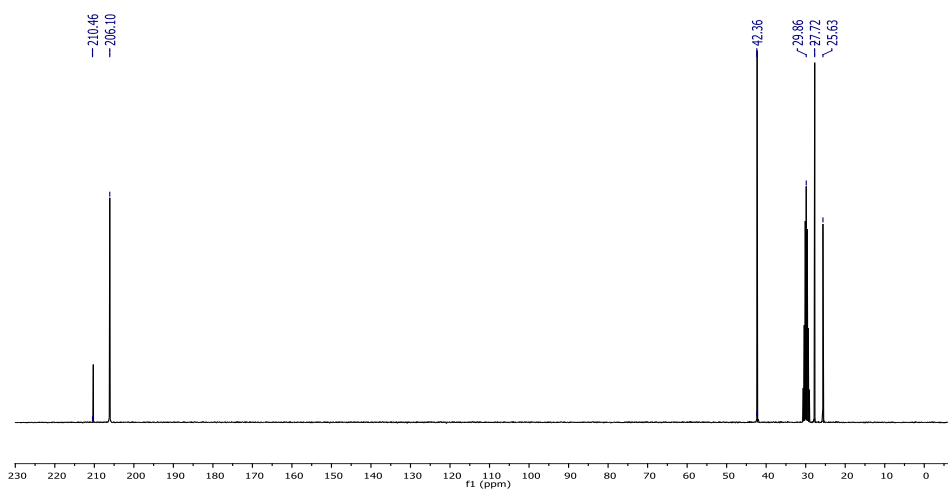


Figure 4: Spectre RMN ^{13}C de la cyclohexanone

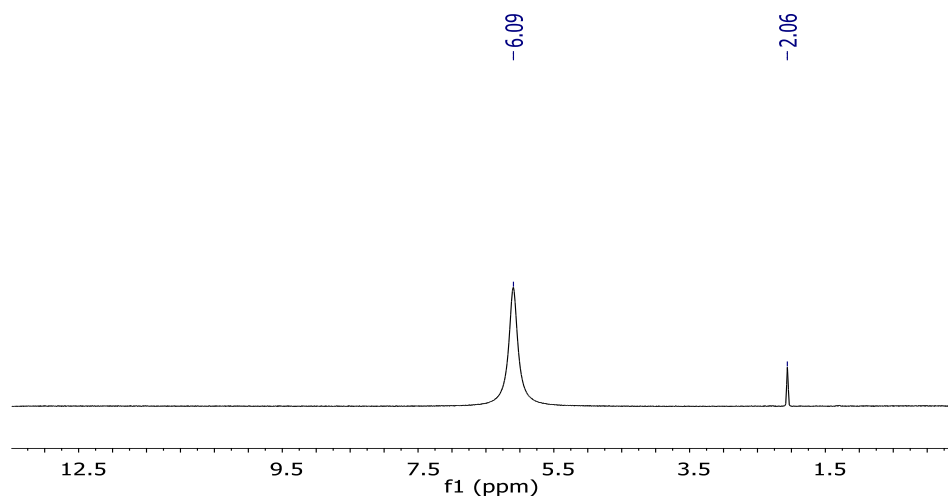


Figure 5: Spectre RMN ^1H de l'acide oxalique

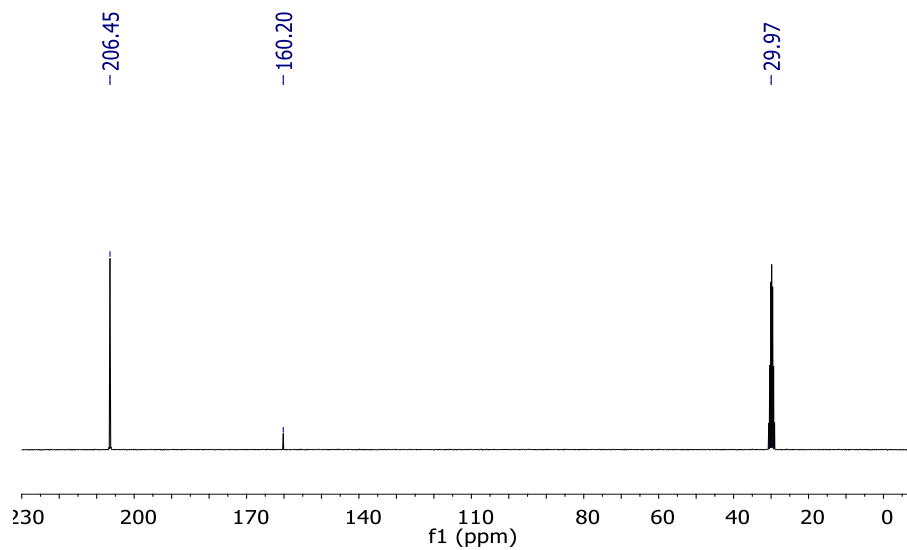


Figure 6: Spectre RMN ^{13}C de l'acide oxalique

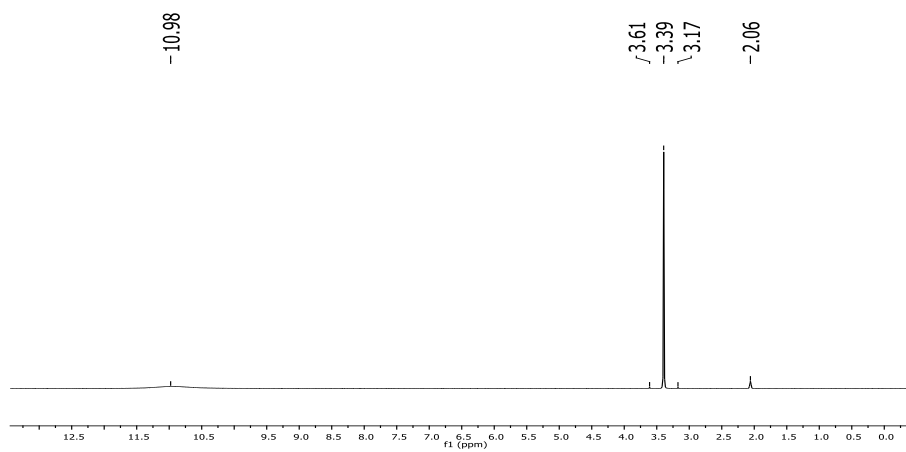


Figure 7: Spectre RMN ^1H de l'acide malonique

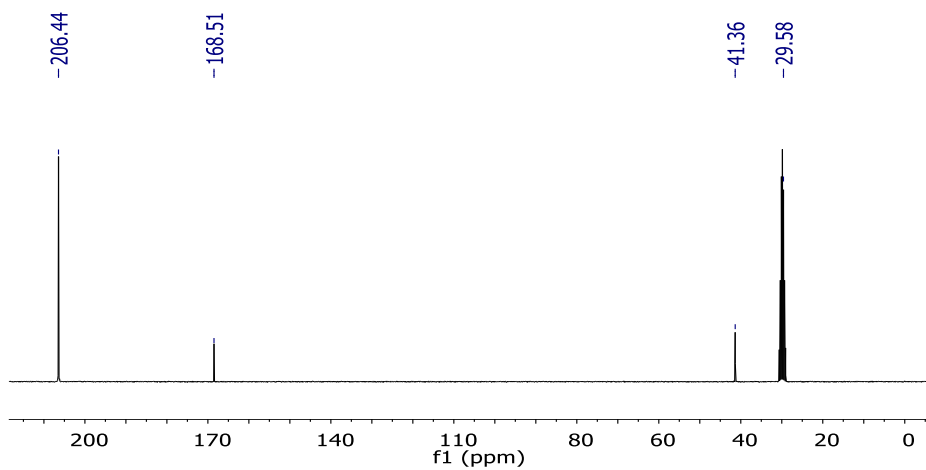


Figure 8: Spectre RMN ^{13}C de l'acide malonique

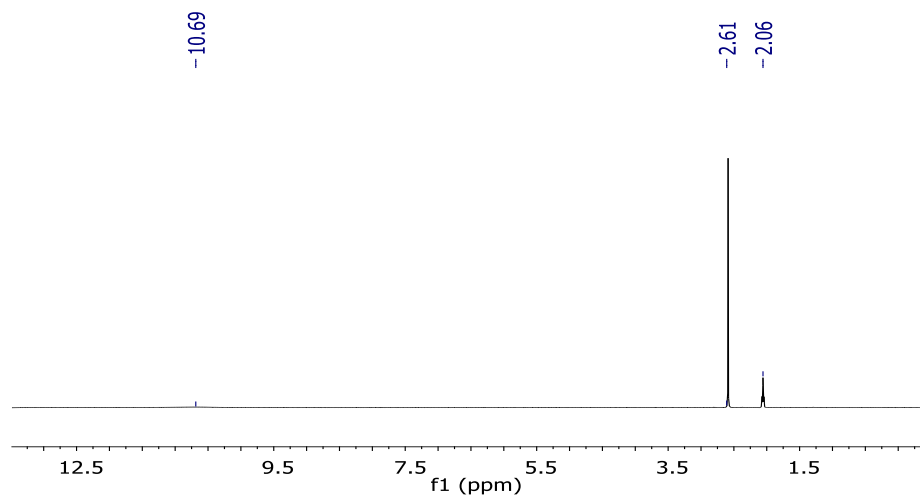


Figure 9: Spectre RMN ^{13}C de l'acide succinique

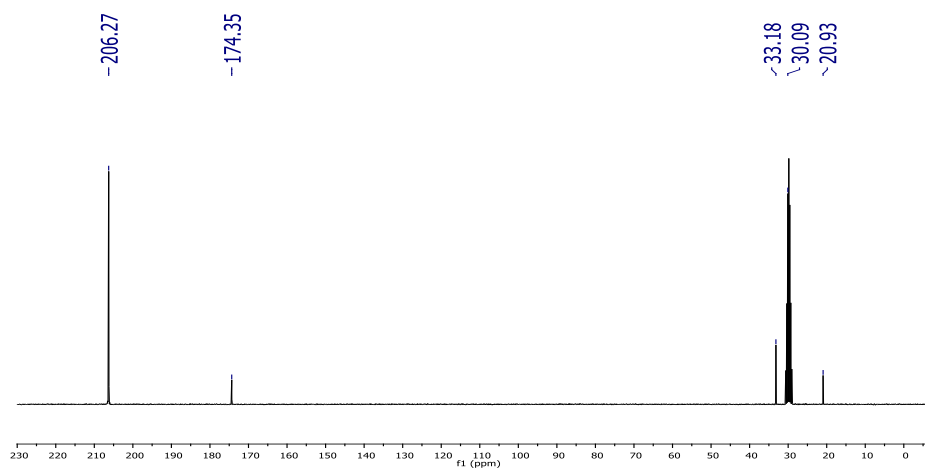


Figure 10: Spectre RMN ^{13}C de l'acide succinique

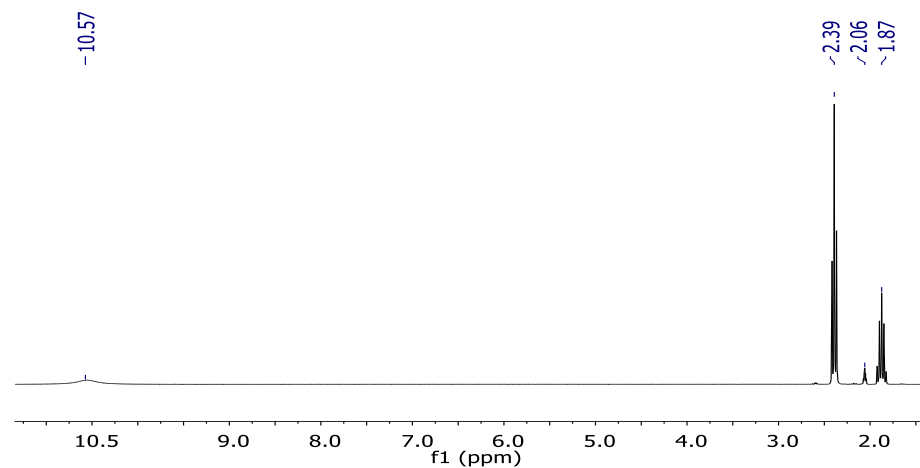


Figure 11: Spectre RMN ^1H de l'acide glutarique

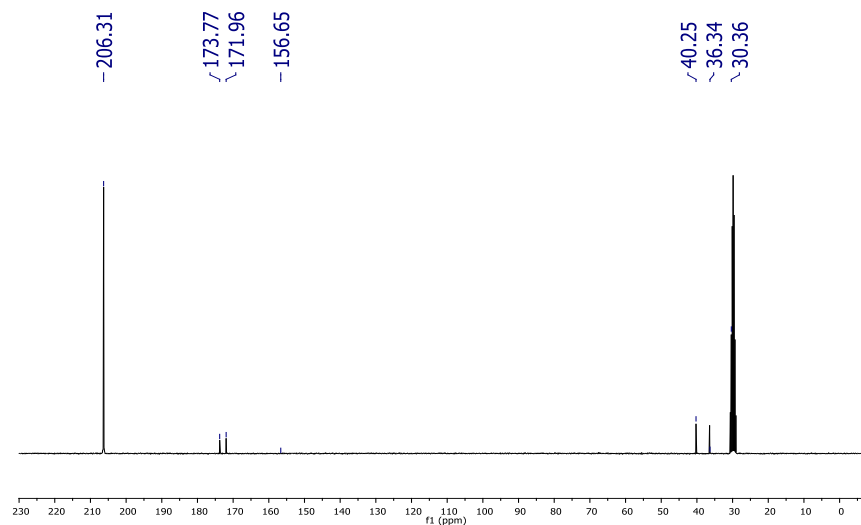


Figure 12: Spectre RMN ^{13}C de l'Acide glutarique

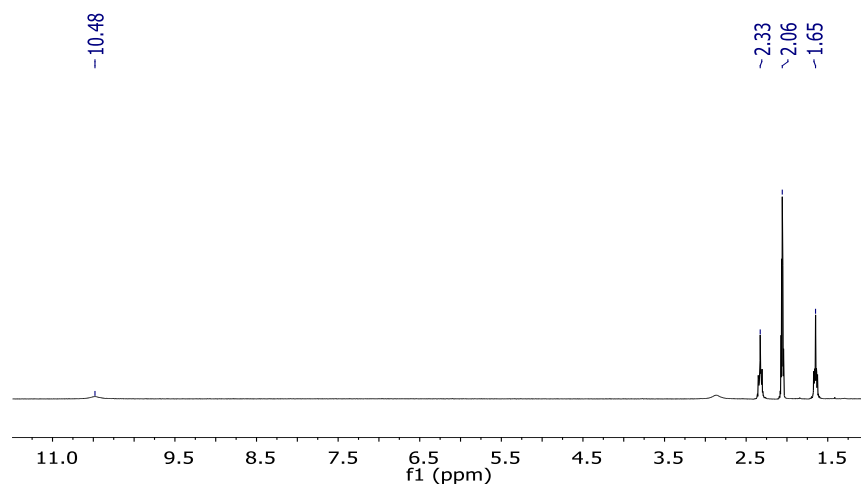


Figure 13: Spectre RMN ^1H de l'acide adipique

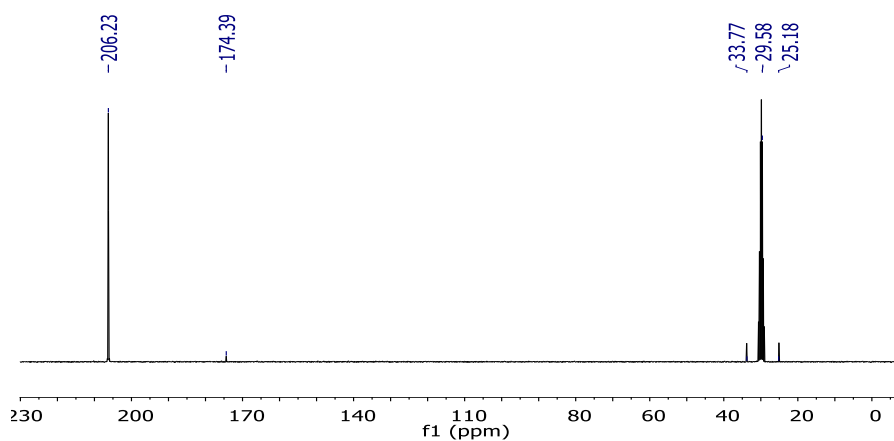


Figure 14: Spectre RMN ^{13}C de l'acide adipique

II. DONNEES SPECTRSCOPIQUES DE QUELQUES MELANGES REACTIONNELS

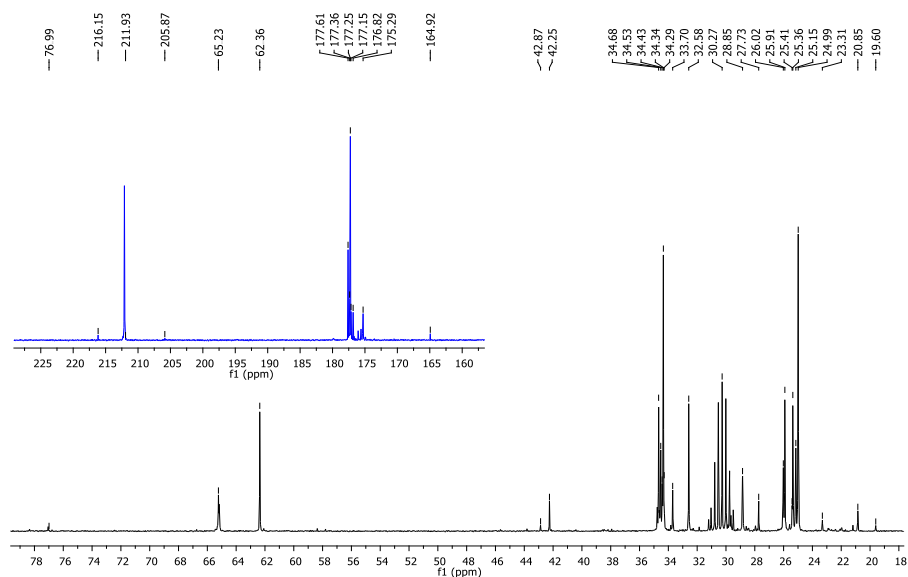


Figure 15: Spectre RMN ^{13}C du mélange réactionnel obtenu par le mode d'ajout direct

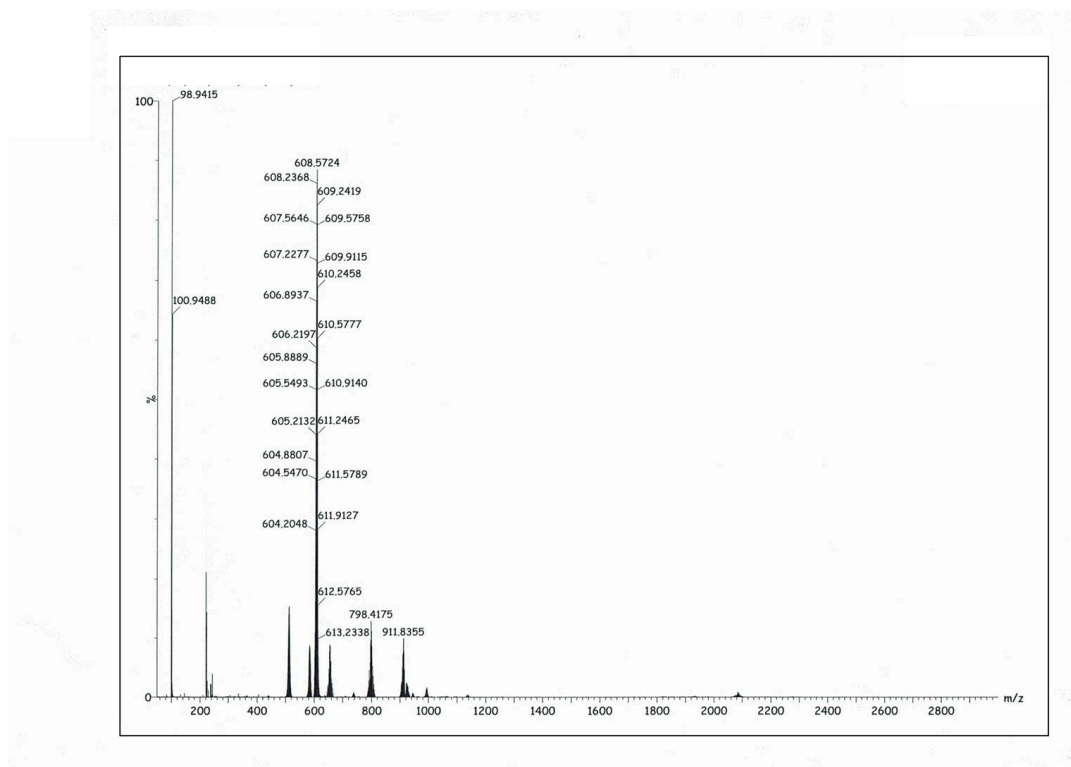


Figure 16: Spectre SM du blanc ($\text{H}_{0,00}\text{Zn}_{1,50}$)/(-One) en mode négatif

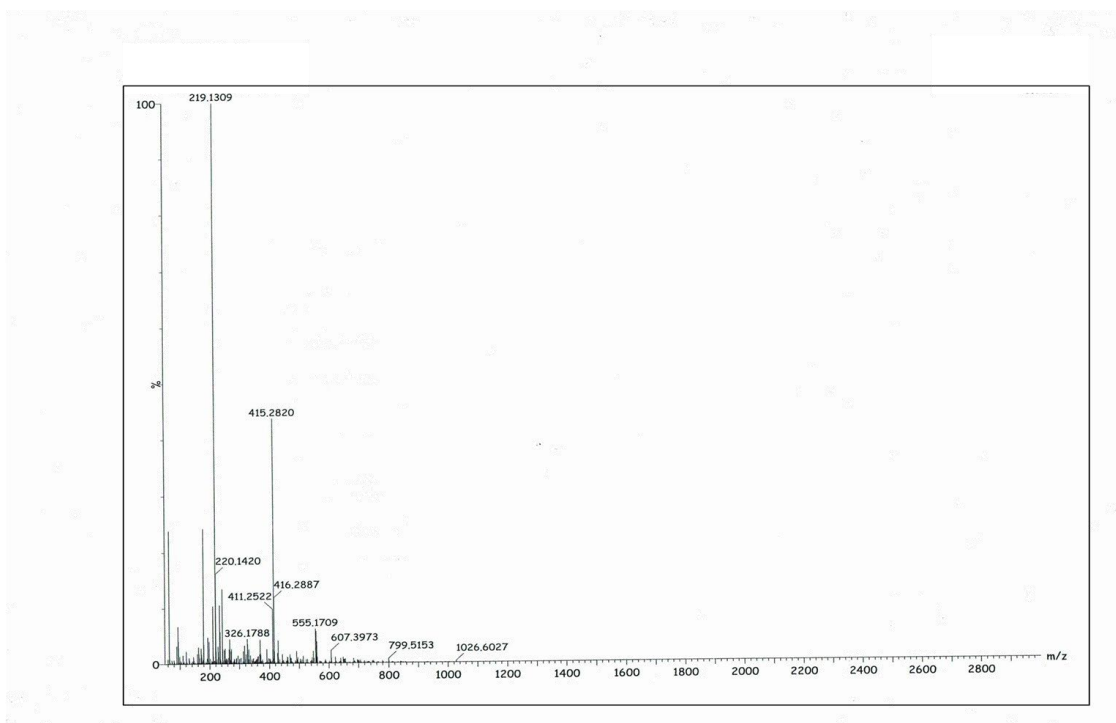


Figure 17: Spectre SM du blanc ($H_{0,00}Zn_{1,50}$)/(-One) en mode positif

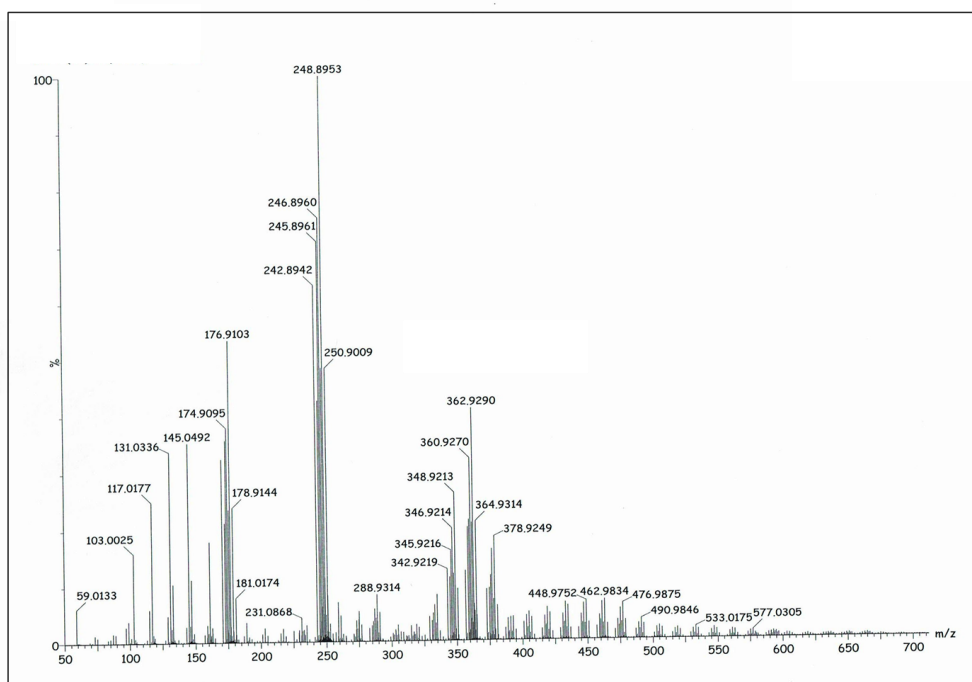


Figure 18: Spectre SM du Filtrat de la réaction catalysée par $H_{0,00}Zn_{1,50}$ en mode positif

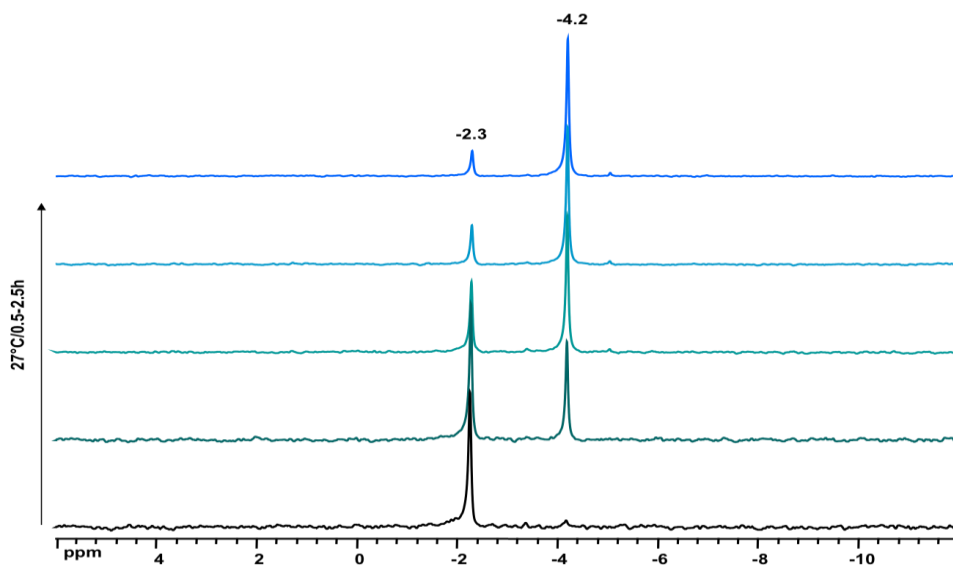


Figure 19: Evolution du spectre RMN ^{31}P de l'anion Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ dans la cyclohexanone (6 mM) à 27 °C durant une période de 2,5 h

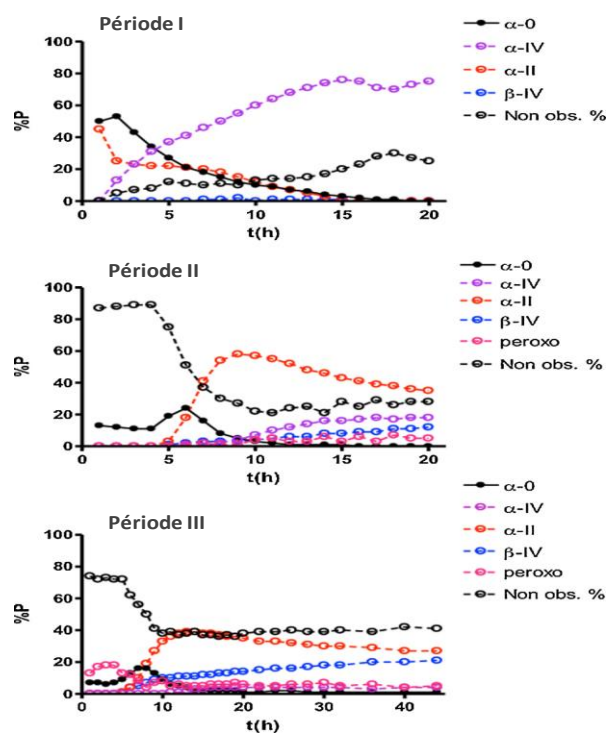


Figure 20: Répartition des espèces à base du phosphore d'après la RMN ^{31}P durant les 3 périodes.

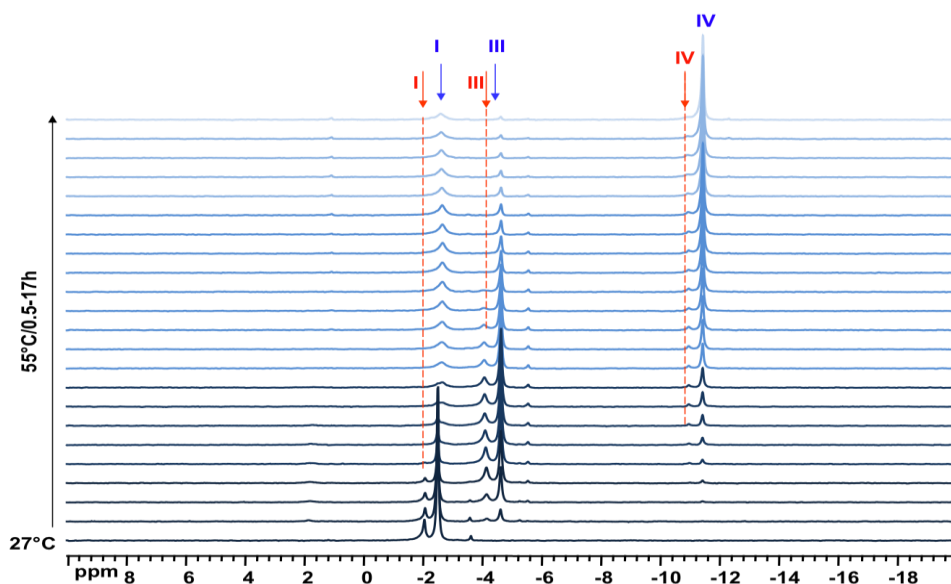


Figure 21: RMN ^{31}P de l'anion Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ résolue dans le temps dans un mélange D_2O -cyclohexanone v: v 5: 1 (58 mM) à 55 °C sur une période de 17 h. En raison du système biphasique, toutes les résonances (I, III et IV) apparaissent doublées, pour les espèces en phase aqueuse (bleu) et en phase organique (rouge)

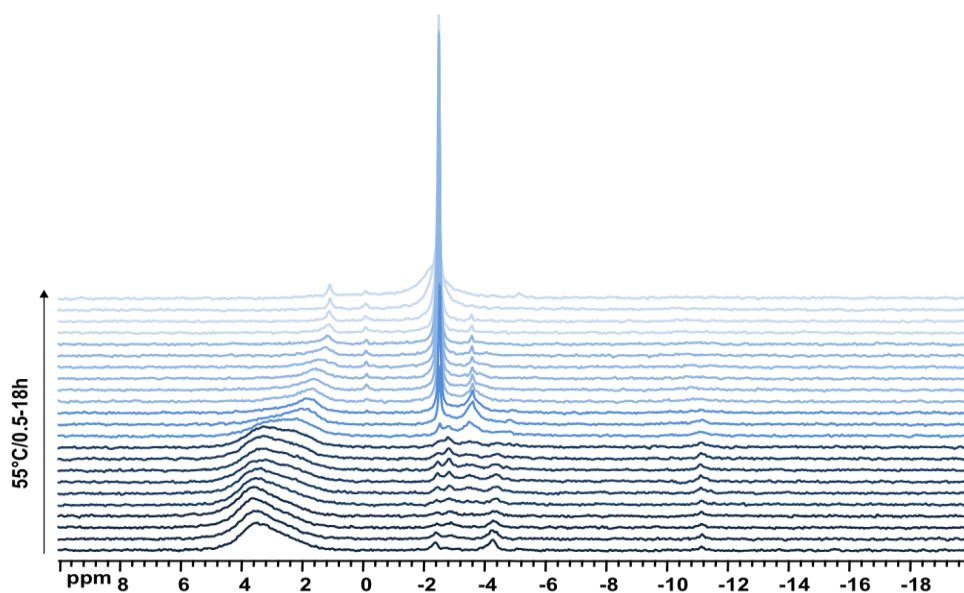


Figure 22: RMN ^{31}P de l'anion Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ résolue dans le temps dans un D_2O -cyclohexanone 5:1 v: v (58 mM) à 55 °C sur une période de 18 h, après addition de 0,5 ml de H_2O_2 à la fin d'une première période de 17 h à 55 °C (voir Figure 21)

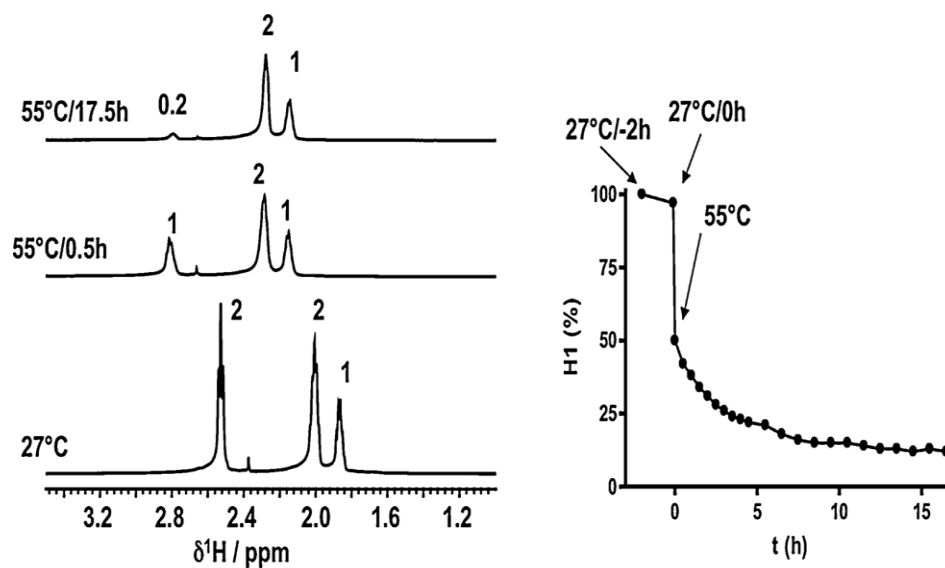


Figure 23: Gauche: Spectres RMN ^1H choisis de la cyclohexanone dans le mélange de 30 mg de H_3 [$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$] + 2,5 ml de D_2O + 0,5 ml de cyclohexanone. Droite : Evolution de l'intensité du signal H1 en fonction du temps à 55 °C.

Le nombre au dessus de chaque signal indique l'intensité relative.

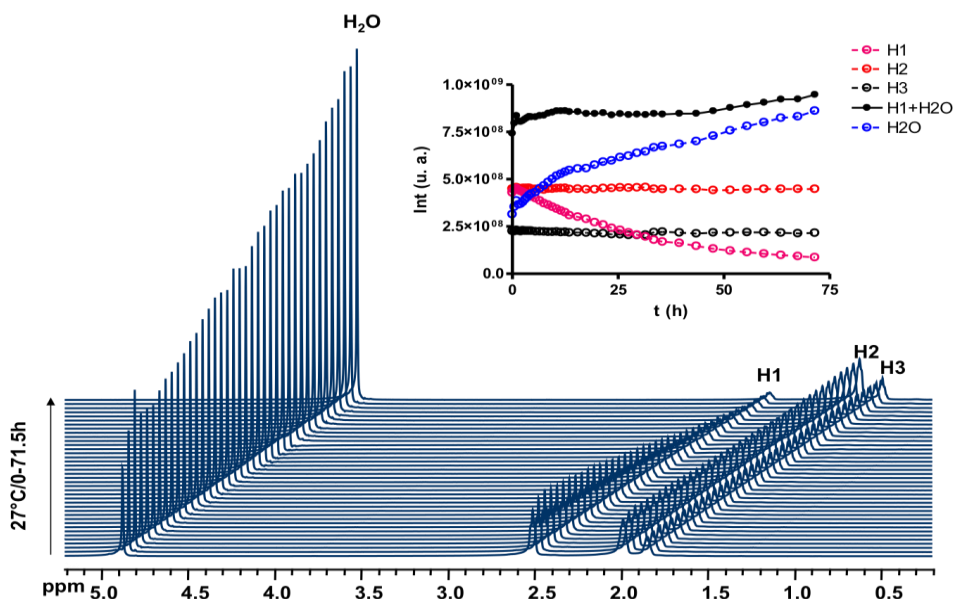


Figure 24: RMN ^1H résolue dans le temps d'un mélange de 30 mg de H_3 [$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$] + 2,5 ml de D_2O + 0,5 ml de cyclohexanone à 27 °C sur une période de 71,5 h.
Encart: Evolution de l'intensité du signal de H1, H2, H3, H_2O et H1 + H_2O .

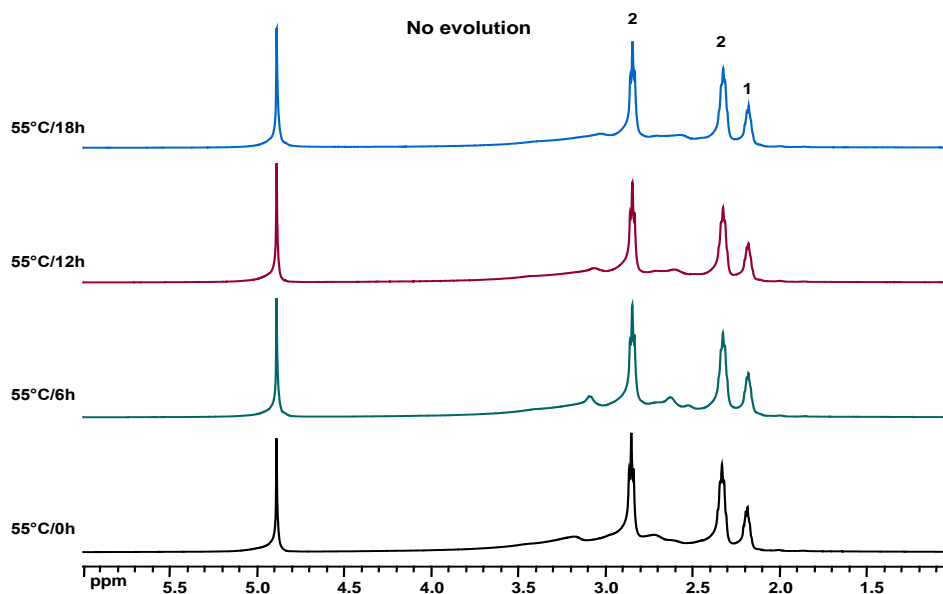


Figure 25: Spectre RMN ^1H *in situ* à 55 ° C d'un mélange de 2,5 ml de D_2O + 0,5 ml de cyclohexanone pendant différents temps

Les chiffres sur les signaux du haut représentent l'intensité relative de chaque signal



The primary stages of polyoxomolybdate catalyzed cyclohexanone oxidation by hydrogen peroxide as investigated by *in situ* NMR. Substrate activation and evolution of the working catalyst

Dahbia Amitouche^{a,b,c}, Mohamed Haouas^{a,*}, Tassadit Mazari^{b,c}, Sihem Mouanni^{b,c}, Romain Canioni^a, Chérifa Rabia^{b,c}, Emmanuel Cadot^a, Catherine Marchal-Roch^a

^a Institut Lavoisier de Versailles, CNRS UMR 8180, Univ. Versailles Saint Quentin, Université Paris-Saclay, 45 av. des Etats-Unis, 78035 Versailles cedex, France

^b Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), BP 32, El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algeria

^c Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri (UMMTO), 15000 Tizi Ouzou, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Nuclear magnetic resonance
Operando
spectroscopy
Multinuclear NMR
Phosphomolybdate polyanions

ABSTRACT

The catalytic process of cyclohexanone oxidation by hydrogen peroxide was investigated using *in situ* NMR spectroscopy in real working conditions. The behavior of the Keggin heteropolyacid $H_3PMo_{12}O_{40}$, used as a model catalyst, was explored before and after adding the oxidant agent. This study revealed the evolution pathways to different reduced states of $H_3PMo_{12}O_{40}$ and its reversible transformation into peroxomolybdate complexes. These latter were identified as the active species for the adipic acid formation, while the acid function of the catalyst was found important for the substrate activation via ketonic-enolic tautomerism. The oxidative mechanism of the cyclohexanone was described through three successive steps to produce adipic acid.

1. Introduction

The worldwide demand for clean chemical processes has expanded greatly in recent decades [1]. Intense efforts have therefore been devoted to the development of catalytic systems employing benign reagents with respect to the environment [2]. The utilization of green oxidants, such as oxygen (or air) or hydrogen peroxide (H_2O_2), together with environmentally friendly solvents, such as water, is of particular interest in catalytic oxidation processes [3–9]. H_2O_2 is particularly attractive reagent not only due to its high contents of active oxygen species, but also because its reduction leads only to water as by-product [10].

Adipic acid is of a great interest in the manufacture of various commercially valuable products such as nylon-6,6 and polyamide [11–13]. The current industrial procedure of its production is based on two-step process [14], where cyclohexane is first oxidized in presence of air to a mixture of cyclohexanol and cyclohexanone (first step), which is further oxidized to adipic acid by nitric acid (second step). During this process, the used nitric acid causes the N_2O emission, which is obviously an undesired byproduct [15,16]. Other efficient ecologically friendly catalysts are therefore needed to replace nitric acid.

Polyoxometalates (POMs) consisting of a large family of anionic metal–oxygen nanoscopic clusters [17–20] have especially received

much attention in the area of the oxidation catalysis because of their strong oxidative efficiency beside their strong Brønsted and Lewis acidities [21,22]. In particular, molybdenum based POMs have been shown to be effective catalysts for green oxidations using H_2O_2 or O_2 [23–27]. The remarkable catalytic activities of POMs could be related to the multifunctional character of the active sites at their surface. For instance, their ability to activate simultaneously the substrate and oxidant is well recognized by stabilizing reaction intermediates, and facilitating oxygen or multi-electron transfer [26–31]. Although catalytic performance of POMs is widely studied and in some cases well established, there is still a lack of rational and systematic use of knowledge. The need for kinetic and mechanistic studies is obvious to shed light on the intimate mechanisms of oxidative transformation.

Previous studies revealed different mechanisms of organic substrates oxidation catalyzed by POMs and reaction pathways were found to be dependent on reaction conditions and catalytic systems [32–34]. In this respect, diverse experimental approaches for the investigation of the catalytic behavior of material under working conditions were developed, in particular, spectroscopic methods [35–37]. Among these techniques, NMR spectroscopy is considered to be one of the most informative, since it allows following the fate of both reactant and catalyst during the time course of the reaction [38–40]. Furthermore, it offers the possibility to obtain quantitative results on the

* Corresponding author.

transformations of the substrates and thus permits to study reaction kinetics *in situ* [41].

In this study, the early stages of cyclohexanone oxidative conversion, in presence of the Keggin type phosphomolybdate anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, are investigated *in situ* by means of multinuclear (^{95}Mo , ^{31}P , ^{17}O , and ^1H) NMR spectroscopy. The evolution of the chemical state of $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ during the catalytic cycle is revealed as well as the activated form of the substrate allowing to suggest a general mechanism of the catalytic process. The initial experimental conditions (substrate and catalyst concentrations, solvent, amount of H_2O_2 , etc.) have found to affect greatly the stability of the catalyst and its evolution.

2. Experimental section

2.1. Chemicals and materials

1,4-Dioxane (99.5%, Sds), $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), H_3PO_4 (85 wt% in water, Merck), $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5% Sigma-Aldrich), H_2O_2 (30 wt% in water, Sigma-Aldrich), D_2O (99.90% D, euriso-top), cyclohexanone (99.0%, Prolabo), and tetrabutylammonium bromide (99.0%, Acros Organics), were used as obtained from commercial suppliers. Hydrogen peroxide concentration was verified by potassium permanganate titration.

2.2. Physical methods

2.2.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) and UV-Vis spectroscopies

FT-IR spectra were recorded on a 6700 FT-IR Nicolet spectrophotometer, using diamond ATR technique. UV-Vis spectra were measured on a Lambda 19 Perkin Elmer spectrophotometer in 0.1 cm quartz cell. To monitor formation of the reduced species as a function of time, a solution of the initial oxidized $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in 50/50 (v/v) water/dioxane mixture is prepared and then one equivalent of hydrazine is added. The electronic spectra were recorded every 2 h over 66 h of total measurement time.

2.2.2. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy

Spectra were recorded on a Bruker Avance 500 MHz spectrometers using standard 10 mm NMR tubes and fixing sample volume to 3 mL. Typically, ^1H NMR spectra were obtained accumulating 8 scans and using 1 s acquisition time, 15 s relaxation delay, and 24 μs pulse length ($\pi/2$ flip angle). ^{31}P NMR spectra were recorded with 32 numbers of scans, 1 s acquisition time, 51 s relaxation delay, and 15 μs pulse length ($\pi/2$ flip angle). The ^{17}O NMR spectra were recorded with an accumulation of ca. 2000000 scans, 0.02 s acquisition time, 0.1 s relaxation delay, and 10 μs pulse length ($\pi/2$ flip angle). ^{95}Mo NMR spectra were run using ca. 16000 scans, 0.2 s acquisition time, 0.1 s relaxation delay, and 3 μs pulse length ($\pi/12$ flip angle). Chemical shifts were referenced to external standards ($\delta = 0$ ppm) that are Tetramethylsilane for ^1H , 85 wt% H_3PO_4 for ^{31}P , H_2O for ^{17}O , and 2 M Na_2MoO_4 aqueous solution for ^{95}Mo . The variable temperature experiments were conducted using a Eurotherm temperature unit within the range 30–70 °C, and the actual temperature in the tube was calibrated using ethylene glycol protocol reported in the literature [42]. Various *in situ* experimental conditions were investigated and some typical experiments were as follows: i) m $\text{PMo}_{12} + 3$ mL $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$; ii) m $\text{PMo}_{12} + 3$ mL cyclohexanone/ H_2O_2 ; iii) m $\text{PMo}_{12} + 0.5$ mL cyclohexanone + 2.5 mL $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$; where $m = 30$ or 300 mg. These experiments were conducted for two different temperatures, namely 27 °C or 55 °C. D_2O was introduced only when it is possible in aqueous phase, while in neat cyclohexanone system no lock was used.

2.3. Syntheses of the Keggin phosphomolybdate and its reduced derivatives

The compound $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ was prepared as described by Courtin [43]. FT-IR/ cm^{-1} (Diamond ATR, ATR correction applied):

1064 (P-O_a), 961 (Mo = O_i), 869 (Mo-O_b-Mo), 786 (Mo-O_c-Mo). The control of kinetic parameters (temperature and time) is essential for the selective isolation of the reduced derivatives. These parameters are determined according to preliminary kinetics studies (see section 3.2.1). The optimal conditions for formation and isolation of the corresponding tetrabutylammonium (TBA) salts are as follow.

2.3.1. $\text{TBA}_4\text{H}[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, abbreviated $\text{TBA}_4\text{H}\{\alpha\text{-II}\}$

In a flask, 5 mL of a 50/50 (v/v) water/dioxane solution of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ($C = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M), is mixed with 600 μL of a hydrazine solution ($C = 0.53$ M). The molar ratio $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]:\text{N}_2\text{H}_4$ was fixed to 1:1. The mixture was stirred for 24 h at room temperature and the product was then isolated as a TBA salt precipitate after adding 587 mg of TBABr (1.8 mmol). FT-IR/ cm^{-1} (Diamond ATR, ATR correction applied): 1059 (P-O_a), 954 (Mo = O_i), 857 (Mo-O_b-Mo), 794 (Mo-O_c-Mo).

2.3.2. $\text{TBA}_3\text{H}_4[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ abbreviated $\text{TBA}_3\text{H}_4\{\alpha\text{-IV}\}$

In a flask, 5 mL of a 50/50 (v/v) water/dioxane solution of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ($C = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M), is mixed with 600 μL of a hydrazine solution ($C = 0.53$ M). The molar ratio $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]:\text{N}_2\text{H}_4$ was fixed to 1:1. The mixture was stirred for 45 h at room temperature and the product was then isolated as a TBA salt precipitate after adding 440 mg of TBABr (1.35 mmol). FT-IR/ cm^{-1} (Diamond ATR, ATR correction applied): 1059 (P-O_a), 951 (Mo = O_i), 876 (Mo-O_b-Mo), 799 – 768 (Mo-O_c-Mo).

2.3.3. $\text{TBA}_3\text{H}_4[\beta\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ abbreviated $\text{TBA}_3\text{H}_4\{\beta\text{-IV}\}$

In a flask, 5 mL of a 50/50 (v/v) water/dioxane solution of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ($C = 3.0 \cdot 10^{-2}$ M), is mixed with 109 μL of a hydrazine solution ($C = 2.06$ M). The molar ratio $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]:\text{N}_2\text{H}_4$ was fixed to 1:1.5. The mixture was heated at 70 °C under stirring for 3 h and the product was then isolated as a TBA salt precipitate after adding 220 mg of TBABr (0.68 mmol). FT-IR/ cm^{-1} (Diamond ATR, ATR correction applied): 966 – 952 (Mo = O_i).

In the solid state, the derivatives $\text{TBA}_4\text{H}\{\alpha\text{-II}\}$ and $\text{TBA}_3\text{H}_4\{\alpha\text{-IV}\}$ are not stable and undergo slow reoxydation, as shown by their color change to green after few weeks. The $\{\beta\text{-IV}\}$ compound appears however much more stable over time.

2.4. Catalytic reaction

The adipic acid synthesis was carried out according to procedure of previous studies [44,45]. The oxidation of cyclohexanone in homogeneous phase was performed under reflux at 90 °C. A POM color change from yellow to blue green (characteristic color for intervalence transfert between Mo^{V} and Mo^{VI}) is observed. Then, 0.5 mL of hydrogen peroxide (30%) was added to restore the Mo^{VI} oxidation state of the catalyst, characterized by yellow color. This sequence is repeated after each color change until there is no more change of color. At that moment, the reaction end is reached and the POM catalyst is no longer reduced. The resultant homogeneous mixture was cooled at 4 °C overnight to isolate adipic acid by cold crystallization and its identification was made by means of FT-IR and NMR spectroscopy and also its characteristic melting point at 152 °C.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic tests

Some catalytic tests were conducted in order to search for the reaction conditions of the liquid-phase cyclohexanone oxidation to adipic acid by hydrogen peroxide. It is emphasized that the adipic acid synthesis requires both presence of substrate and catalyst, and hydrogen peroxide must be added gradually after each reduction of the catalyst by the substrate. In this work, the effects of catalyst/substrate molar ratio, solvent presence and reaction time on adipic acid yield

Table 1
Adipic acid yield (%) as a function of reaction conditions.^a

Reaction time (h)	Catalyst weight (mg)	Substrate amount (mmol)	Solvent	Adipic acid yield (%) ^b
reaction time effect				
8	30	30	none	23
14	30	30	none	31
20	30	30	none	43
26	30	30	none	36
catalyst weight effect				
20	30	30	none	43
20	60	30	none	36
20	90	30	none	41
20	120	30	none	39
substrate amount effect				
20	30	15	none	21
20	30	30	none	43
20	30	45	none	35
20	30	60	none	33
20	30	75	none	22
solvent effect ^c				
20	30	30	none	43
20	30	30	CH ₃ COOH	17
20	30	30	CH ₃ CN	32
20	30	30	CH ₃ OH	0
20	30	30	CHCl ₃	0

^a Fixed reaction conditions: reaction temperature = 90 °C, agitation rate = 1000 rpm, amount of successive addition of H₂O₂ (30 wt%) = 0.5 ml.

^b based on weight of isolated product.

^c volume of solvent = 3.16 mL (equal to volume of substrate for 30 mmol).

were examined.

Table 1 summarizes the adipic acid yield obtained for the different reaction conditions studied. The highest yield recorded was obtained after 20 h reaction at 90 °C using 30 mg of catalyst in 3.16 mL (30 mmol) cyclohexanone. Increase of the catalyst loading or decrease of the substrate amount reduced the product yield. However, an optimum catalyst/substrate ratio of 30 mg for 30 mmol was found for the highest adipic acid yield. Finally, presence of organic solvent inhibited the catalytic reaction.

In summary, these preliminary catalytic tests allowed identifying the optimum reaction conditions with H₃PMo₁₂ catalyst. The best results were obtained using H₃PMo₁₂/cyclohexanone molar ratio of 5 · 10⁻⁴ corresponding to a catalyst mass of 30 mg and substrate amount of 30 mmol, after 20 hours of reaction under agitation in solvent free medium. The next sections will be devoted to determine the evolution of the catalyst and to study the course of the reaction at molecular level.

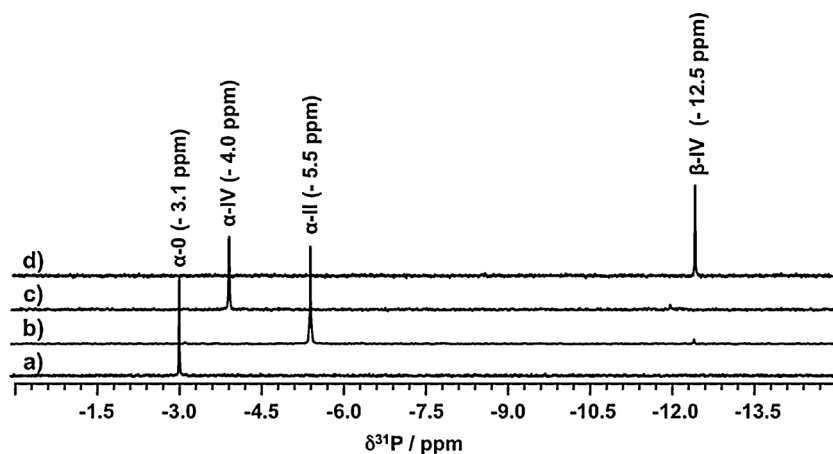


Fig. 1. Room temperature (27 °C) ³¹P NMR spectra in 50:50 D₂O:dioxane solutions of a) the oxidized Keggin anion [PMo₁₂O₄₀]³⁻ {α-0}, and reduced derivatives b) [PMo₁₂O₄₀]⁵⁻ {α-II}, c) [PMo₁₂O₄₀]⁷⁻ {α-IV}, and d) [PMo₁₂O₄₀]⁷⁻ {β-IV}: a) 60 mM of H₃[PMo₁₂O₄₀]; b) after addition of 1 eq. N₂H₂ to the POM solution in a) and 24 h room temperature stirring; c) after addition of 1 eq. N₂H₂ to the POM solution in a) and 45 h room temperature stirring; d) after addition of 1.5 eq. N₂H₂ to the POM solution in a) and 3 h stirring at 70 °C.

3.2. The chemical states of the catalyst

In order to identify the different states of the catalyst, a preliminary study of the reduction of the [PMo₁₂O₄₀]³⁻ anion was carried out in solution combining NMR and UV-Vis spectroscopies. Furthermore, the solution behavior of the POM catalyst in presence of H₂O₂ was also studied by means of multinuclear NMR spectroscopy. These studies aim to identify and characterize the different forms of the POM for the catalytic oxidation of cyclohexanone by hydrogen peroxide.

3.2.1. Reduced species of POMs

The most stable isomer of the anion [PMo₁₂O₄₀]³⁻, in its oxidized state, is the α form (denoted {α-0}) of T_d symmetry. A preliminary electrochemical study showed that it was possible to successively form a 2-electron reduced derivative (denoted {α-II}), followed by a 4-electron reduced derivative (denoted {α-IV}). This latter then underwent a structural evolution toward a more stable isomer (denoted {β-IV}) of C_{3v} symmetry. This isomerization results from the formal rotation of 60° of a trimeric group {Mo₃O₁₃}, probably associated with a minimization of the coulombic repulsions within the polyanionic structure. Experimentally, during the electrolysis, we observed a decomposition of the reduced POM above 4 electrons in pH conditions of the study.

In 2000, Yamase et al. have described the photoreduction process of an aqueous solution of H₃[α-PMo₁₂O₄₀] at pH = 2 by methanol [46]. They were able to isolate and record the structures of the derivatives {α-II} and {β-IV} by single crystal X-ray diffraction and to follow the evolution of the reaction by ³¹P NMR. More recently, Maksimovskaya studied the electron-transfer reactions in molybdophosphate heteropoly blues using ³¹P NMR, revealing one-, two-, and four-electron reduced [PMo₁₂O₄₀]ⁿ⁻ species in aqueous solutions [47].

Based on the ³¹P NMR chemical shifts of the compounds {α-II} and {β-IV}, their syntheses were optimized in order to isolate these reduced derivatives. In this work, the reduced derivatives syntheses were carried out by solubilizing the H₃PMo₁₂O₄₀ acid in a water/dioxane medium in the presence of hydrazine, used as a reducing agent capable of supplying four electrons according to the following equation: N₂H₄ → N₂ + 4 H⁺ + 4 e⁻. The reduced derivatives were isolated from the reaction medium by precipitation with tetrabutylammonium cation. The saturated salt solutions in water/dioxane before precipitation were analyzed by ³¹P NMR. These spectra are presented in Fig. 1.

The oxidized ion, [PMo₁₂O₄₀]³⁻ {α-0}, has a characteristic resonance at -3.1 ppm. Its reduction to 2 electrons causes a significant change in chemical shift at -5.5 ppm, characteristic of a shielding of the ³¹P nucleus. The introduction of two other additional electrons (α-IV) results in phosphorus deshielding (δ = -4.0 ppm), while the isomerization of the {α-IV} ion to {β-IV} has an opposite effect resulting in the appearance of a peak at -12.5 ppm. In conclusion, the reduction of

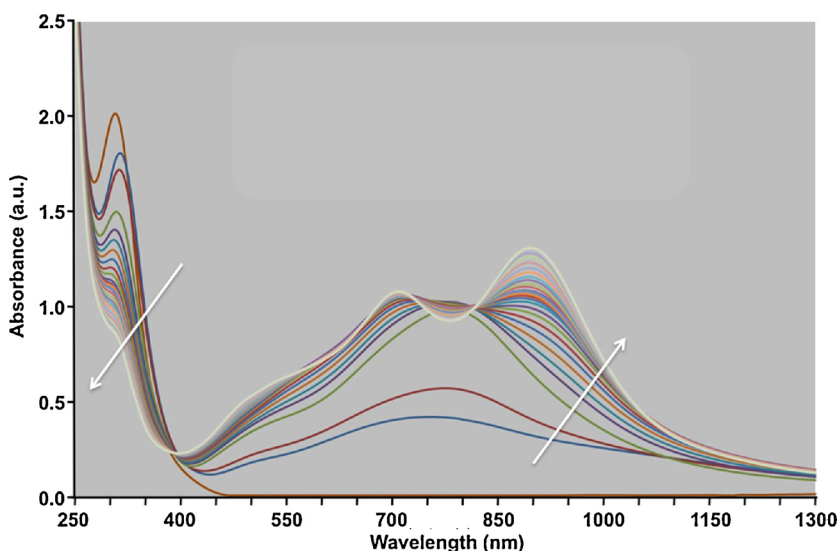


Fig. 2. UV-Vis kinetics monitoring the transformation of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\alpha\text{-0}\}$ into their reduced derivatives, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ $\{\alpha\text{-II}\}$ and $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ $\{\alpha\text{-IV}\}$ at room temperature under the effect of hydrazine. The measurements start immediately after addition of 1 eq. N_2H_2 to 0.6 mM of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in 50:50 H_2O :dioxane solution over a period of 66 h at 27 °C. The arrows indicate the direction of evolution of spectra with time.

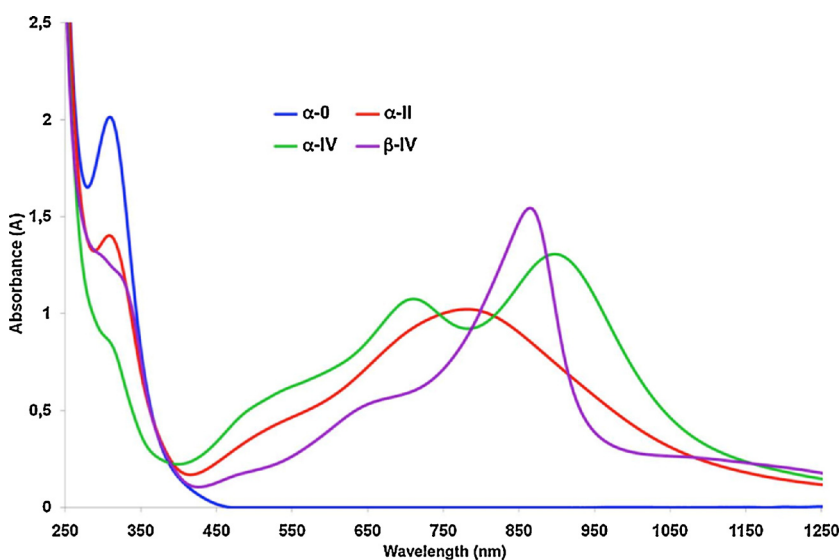


Fig. 3. Room temperature (27 °C) UV-Vis spectra in 50:50 H_2O :dioxane solutions of the parent $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\alpha\text{-0}\}$ and the isolated reduced derivatives, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ $\{\alpha\text{-II}\}$, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ $\{\alpha\text{-IV}\}$, and $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ $\{\beta\text{-IV}\}$. $\{\alpha\text{-0}\}$: 0.6 mM of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$; $\{\alpha\text{-II}\}$: after addition of 1 eq. N_2H_2 to the $\{\alpha\text{-0}\}$ solution and 24 h room temperature stirring; $\{\alpha\text{-IV}\}$: after addition of 1 eq. N_2H_2 to the $\{\alpha\text{-0}\}$ solution and 45 h room temperature stirring; $\{\beta\text{-IV}\}$: after addition of 1.5 eq. N_2H_2 to the $\{\alpha\text{-0}\}$ solution and 3 h stirring at 70 °C.

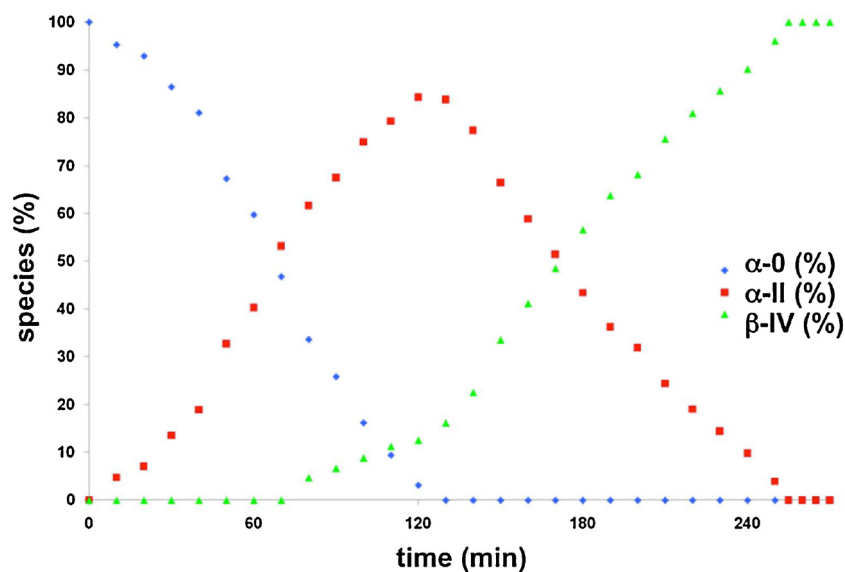


Fig. 4. Evolution of the oxidized Keggin anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\alpha\text{-0}\}$ toward reduced derivatives $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ $\{\alpha\text{-II}\}$ and $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ $\{\beta\text{-IV}\}$ at 70 °C as a function of time as measured by ^{31}P NMR. The measurements start immediately after addition of 1.5 eq. N_2H_2 to 60 mM of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in 50:50 D_2O :dioxane solution.

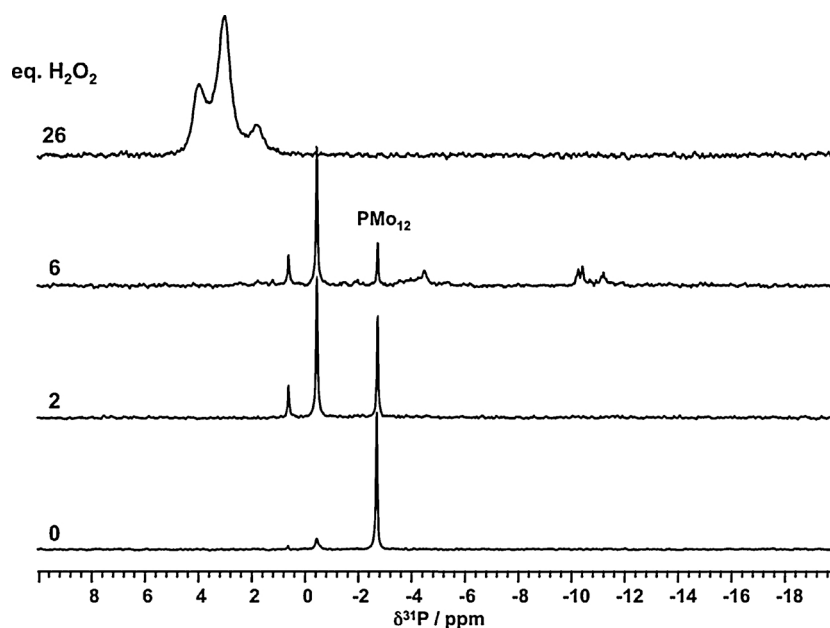


Fig. 5. ^{31}P NMR spectra of the Keggin anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (58 mM) in the presence of 0, 2, 6, and 26 equivalents of H_2O_2 .

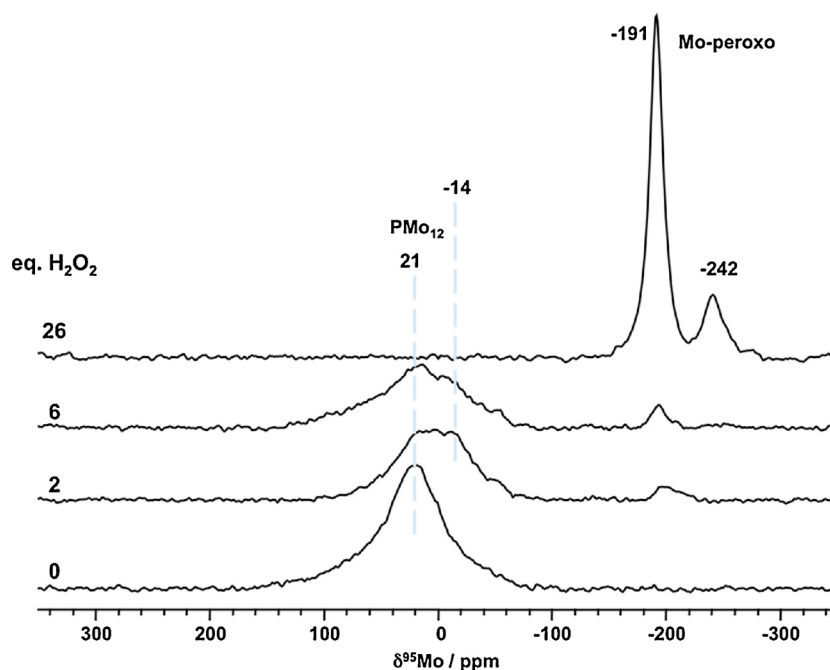


Fig. 6. ^{95}Mo NMR spectra of the Keggin anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (58 mM), before and after adding 2, 6, and 26 equivalents of H_2O_2 .

the ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ causes a shielding of the ^{31}P nucleus and an increase in the charge of the polyanion that generates weak acidities responsible of the POM protonation. Thus, the variation in the chemical shift of the phosphorus core could be due to two antagonistic effects: i) a shielding associated with the introduction of electrons into the POM framework, and ii) a deshielding resulting from the protonation and therefore the change in the acidity strength. Moreover, the isomerization that results in a significant variation of the chemical shift towards negative values, causes besides a structural modification associated with a lowering of the symmetry, a modification of the 4d electrons distribution and therefore acidity modification.

UV-Vis study was carried out to further characterize the different phosphomolybdate species formed in solution in presence of reducing agent. The curve of $t = 0$ h in Fig. 2 corresponds to the electronic

spectrum of the starting acid $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ $\{\alpha\text{-0}\}$ before addition of hydrazine. It does not absorb in the visible. The bands at 200 and 312 nm are attributed to $\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ charge transfer. However, these bands are wide enough and intense to allow a weak absorption at the visible limit, thus giving a yellow color. On the other hand, the broad absorptions observed in the visible and near-infrared domains, between 400 and 1200 nm during the reduction of the $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ion, are due to $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$ intervalence electronic transitions responsible for the dark blue color of the solution. This is therefore a direct evidence of the reduction of POM. The addition of hydrazine to the starting yellow solution of the POM instantly causes a blue-green color characteristic of the reduction of the polyanion. The reduction results in the rapid growth of the bands at 520 and 785 nm. The maximum observed at 785 nm is typical of the reduced two-electron derivative $\{\alpha\text{-II}\}$. The

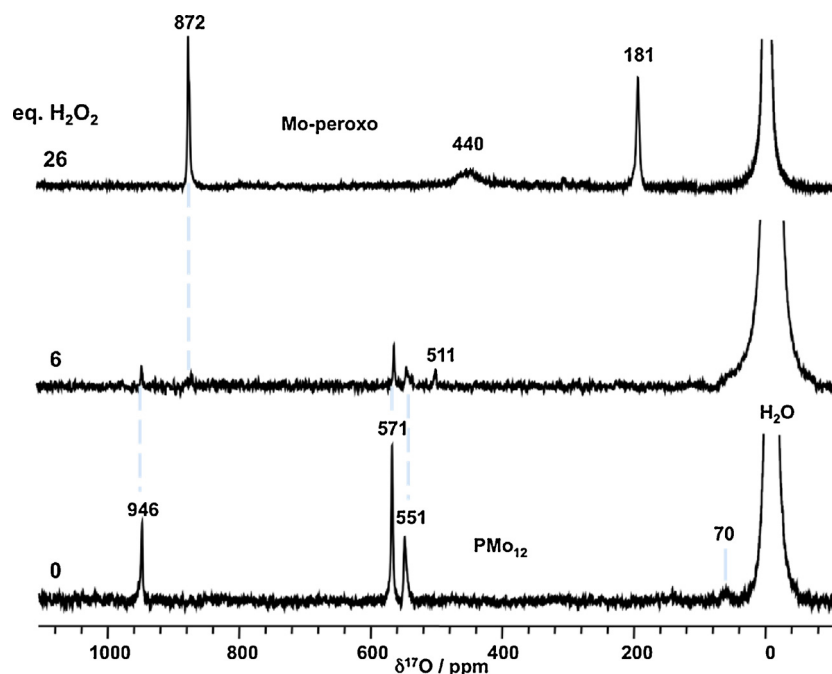


Fig. 7. ^{17}O NMR spectra of the Keggin anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (58 mM), before and after adding 6, and 26 equivalents of H_2O_2 .

Table 2

NMR data (δ / ppm) in aqueous solution of main species formed upon transformation of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in presence of reducing or oxidant agent.

Compound	^{31}P	^{95}Mo	^{17}O
<i>Initial POM</i>			
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ { α -0}	-3.1 ^a	21	70; 551; 571; 946
<i>Reduced species</i>			
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ { α -II}	-5.5 ^a		514; 525; 900 ^b
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ { β -II}	-6.6 ^c		
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ { α -IV}	-4.0 ^a		
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ { β -IV}	-12.5 ^b	307 ^c	70; 453; 515; 548; 555; 906; 929 ^c
<i>Peroxo species</i>			
$\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$		-191	440; 872
$\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4^{3-}$ { PMo_4 }	3.5	-242	
$\text{PMo}_3\text{O}_m^{n-}$ { PMo_3 }	2.0		
$\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2^{2-}$ { PMo_2 }	0.4		

^a In 50:50 water:dioxane solution.

^b From reference [60].

^c From reference [47].

formation of the four-electron derivative { α -IV} takes longer time and results in a decrease in the absorbance of the 785 nm band in favor of two new bands at 710 and 900 nm. The formation of the isomerized four-electron derivative { β -IV} at room temperature is too slow and was not observed in this experiment. Its electronic spectrum could nevertheless be recorded from the synthesis solution described in experimental part 2.2.3 after verification by ^{31}P NMR.

UV-Vis of the oxidized parent { α -0} and the isolated reduced derivatives, as two-electrons { α -II}, four electrons { α -IV}, and isomer four electrons { β -IV}, are also recorded and the spectra are superimposed in Fig. 3. The isomerization to { β -IV} results in the decrease of the absorption located at 710 nm, the growth of the maximum observed at 900 nm, as well as the lowering of the wavelengths of these characteristic bands by approximately 35 nm relative to that observed with its α -isomer counterpart { α -IV}.

The evolution of the POM species in the presence of hydrazine, as a function of time at 70 °C, was then monitored by means of ^{31}P NMR spectroscopy. Just before ^{31}P NMR analysis, 1.5 equivalents of hydrazine was added to 60 mM $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in D_2O /dioxane (50/50)

solution. Spectra were recorded every 10 min during 5 h, total reaction time. The integration of the different peaks, now identified, gives an overview of the evolution of these species over time and allows determination of their distribution as a function of time (Fig. 4).

The obtained results show disappearance of the signal at -3.1 ppm, characteristic of the oxidized species { α -0} during the first two hours and the appearance of a signal at -5.45 ppm assigned to the two electrons reduced species { α -II} followed by that of the isomerized four-electron derivative { β -IV} ($\delta = -12.5$ ppm). This latter appears clearly as the final product after 4.5 h of reaction, whereas the { α -II} species is an intermediate with a maximum amount at ca. 2 h. In this study, the non-isomerized four-electron derivative { α -IV} ($\delta = -4.0$ ppm) was not observed. Under the conditions of the experiment ($T = 70$ °C), the isomerization process is too fast and proceeds quasi simultaneously as soon as the compound { α -IV} is formed. Reduction of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ by hydrazine is a relatively slow process. Heating significantly accelerates the reaction leading to the most stable 4-electron derivative that is { β -IV} anion. The latter no longer accepts electrons and when left in the presence of hydrazine, it decomposes as indicated by the appearance of a resonance peak due to phosphate ions.

3.2.2. Peroxo species

In the presence of hydrogen peroxide, POMs usually decompose into peroxo-based metalate (tungstate or molybdate) complexes [21,23,29,32,48–50]. In the case of phosphotungstate-peroxo complexes, the three main species identified by ^{31}P NMR using the scalar coupling $^2J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ were $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, $\{\text{PW}_3\text{O}_m\}^{n-}$, and $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$, denoted PW_4 , PW_3 , and PW_2 respectively [48,49,51,52]. Such species are known to play a key role in many oxidation reactions of organic substrates [53,54]. With molybdenum-based POM catalysts, similar peroxomolybdate complexes were also suggested as intermediate active species [24].

In order to investigate the hydrogen peroxide action on the catalyst, H_2O_2 was progressively added to an aqueous solution of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (58 mM). After each H_2O_2 addition, the solution was analyzed by ^{31}P NMR. The series of ^{31}P NMR spectra is presented in Fig. 5. The spectrum of the initial POM exhibits the characteristic signal of the Keggin phosphomolybdate at -2.7 ppm. Upon addition of two equivalents of H_2O_2 , two new resonance peaks appeared at -0.5 and 0.6 ppm assigned

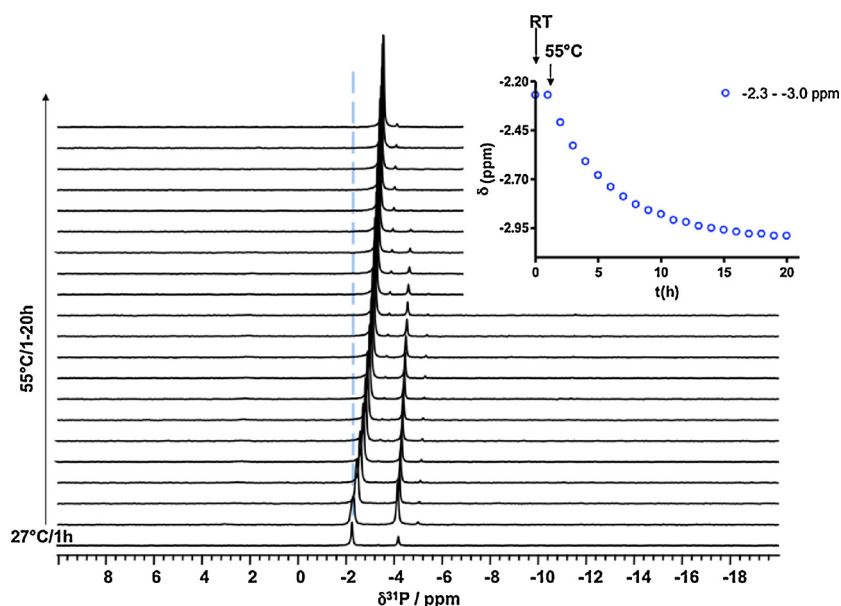


Fig. 8. Time-dependent ^{31}P NMR of a mixture of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 3$ mL cyclohexanone at 55°C over a period of 21 h. Inset: Change in chemical shifts of main resonance (-2.3 - -3.0 ppm).

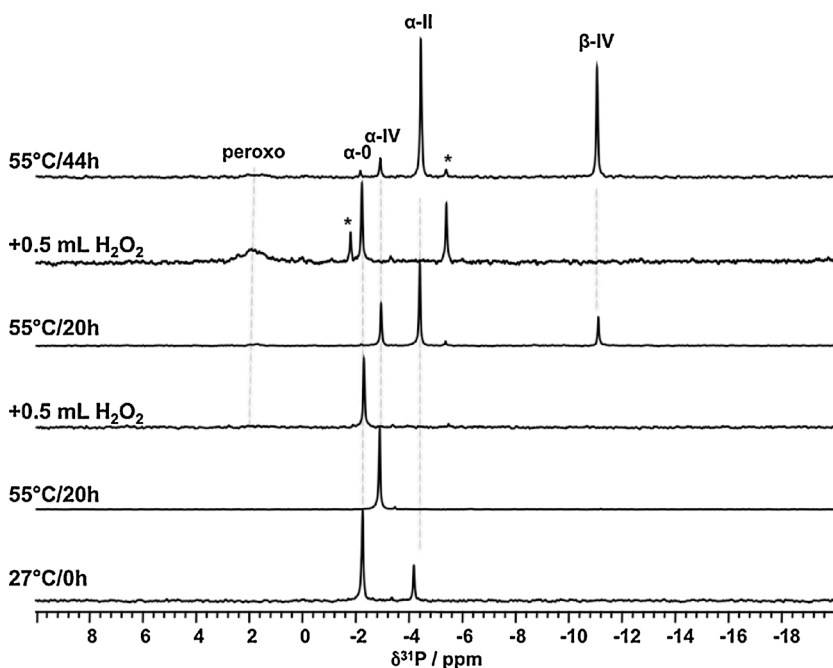


Fig. 9. Representative ^{31}P NMR of a mixture of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 3$ mL cyclohexanone at 55°C over a first period of 20 h, followed by a subsequent addition of 0.5 mL H_2O_2 over a period of 20 h at 55°C , and then a second addition of 0.5 mL H_2O_2 over a period of 44 h at 55°C . Note that $t = 0$ h refers to NMR measurement starting after ca. 1 h of sample preparation. Asterisks (*) indicates unknown decomposition products, possibly lacunary Keggin POMs.

to lacunary POMs $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ and $[\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, respectively [47]. Further addition of H_2O_2 (26 equivalents) led to the disappearance of all the previous signals and the appearance of three main broad resonances at 3.9, 3.0, and 1.8 ppm that could be attributed to peroxomolybdate complexes, respectively, $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ (PMo_4), $\{\text{PMo}_3\text{O}_m\}^{n-}$ (PMo_3), and $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$ (PMo_2), similar to PW_4 , PW_3 , and PW_2 respectively. These latter showed peaks at 3.5, ~ 2 , and 0.4 ppm in acetonitrile solutions [51]. Such results are fully consistent with progressive decomposition of the Keggin POM in presence of hydrogen peroxide and formation of novel peroxy complexes as discussed in the literature [24,53,55]. Nonetheless, peroxy tungstate complexes also showed ability to transform into Keggin derivative during oxidation of cyclopentene with aqueous H_2O_2 [56]. This would indicate reversible structural rearrangement of the catalyst during the catalytic processes.

To further characterize the species present in the aqueous solution of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in presence of hydrogen peroxide, ^{95}Mo NMR spectra were recorded for the same solutions used in ^{31}P NMR and the related results are shown in Fig. 6. The ^{95}Mo NMR spectrum of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ exhibits a characteristic broad signal at 21 ppm [57]. After addition of few equivalents of H_2O_2 , a shoulder at -14 ppm and a new resonance peak at -191 ppm appeared. The former could be assigned to lacunary Keggin $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, and the second one to the peroxomolybdate complex $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, according to Talsi et al. [58]. In the presence of large excess of H_2O_2 (26 equivalents), all ^{95}Mo resonances were completely transformed into peroxomolybdate species with a main signal at -191 ppm and another one less intense at -242 ppm. These two signals should correspond to quite similar environments around the Mo center. The signal at -242 ppm is therefore tentatively assigned to PMo_n peroxy complexes ($n = 3, 4$) as observed in ^{31}P NMR.

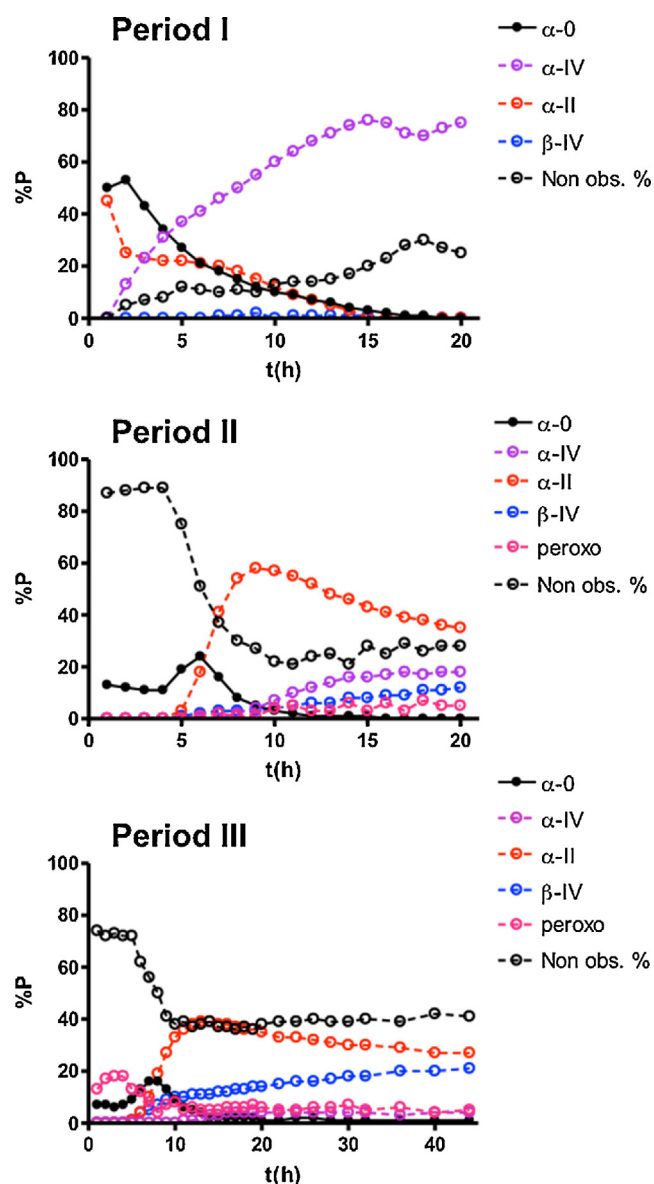


Fig. 10. Phosphorus species distribution based on ^{31}P NMR in a mixture of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ + 3 mL cyclohexanone at 55 °C over a period of 20 h (period I), followed by a subsequent addition of 0.5 mL H_2O_2 over a period of 20 h at 55 °C (period II), and then a second addition of 0.5 mL H_2O_2 over a period of 44 h at 55 °C (period III).

It should be mentioned that such peroxo complexes would adopt a heptavalent configuration where the coordination sphere is completed by solvent molecules [36,58,59]. From the ^{31}P and ^{95}Mo NMR data, it appears clearly that the main molybdenum based peroxo species produced are $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, PMo_4 , PMo_3 , and PMo_2 .

Fig. 7 shows the ^{17}O NMR spectra of the phosphomolybdate species before and after addition of 6 and 26 equivalents of hydrogen peroxide. The spectrum of the starting compound exhibits the four expected resonances typical of the Keggin structure at 70, 551, 571, and 946 ppm assigned to (P-O_a), (Mo-O_b-Mo), (Mo-O_c-Mo), and (Mo = O_i) oxygen types, respectively [60]. These signals disappear upon addition of large excess of hydrogen peroxide and novel resonance peaks are observed, corresponding to the peroxo species formed. The signal at 872 ppm and the very broad resonance at ca. 440 ppm, assigned to oxo Mo = O and peroxo groups respectively, are characteristic of the peroxo molybdenum complex $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ in agreement with ^{95}Mo NMR results [58]. The intermediate spectrum after addition of 6 eq. H_2O_2

showed loosely defined signals of the starting Keggin anion and peroxo species present as minor products while signatures of prominent species, the low-symmetrical lacunary Keggin $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, according to ^{31}P and ^{95}Mo NMR, could not be observed at ^{17}O natural abundance level due to the dispersion of O sites. The signal at 181 ppm is assigned to H_2O_2 , visible when this alter is used in large excess.

This preliminary study allows the identification of the main reduced phosphomolybdate species produced from the Keggin $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ under reduction conditions and the molybdate and peroxomolybdate species formed in oxidation condition with H_2O_2 . Table 2 summarizes their NMR characterization in comparison with the literature. These spectroscopic data will serve as references for identifying the main catalytic active species in the sequential oxidation process of cyclohexanone by POM and hydrogen peroxide that will be presented in next sections.

3.3. Monitoring the state of the working catalyst

3.3.1. The first reduction stages

It is known that $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ acid is highly soluble in many organic solvents. Thus, its behavior toward the cyclohexanone was examined by ^{31}P NMR analysis. A solution containing 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in 3 mL of cyclohexanone was maintained at 55 °C over a period of 20 h during the NMR measurements. The evolution of the spectra as a function of time is showed in Fig. 8. The spectrum of the solution as prepared within the first hour exhibits a main signal at -2.3 ppm corresponding to the starting oxidized POM { $\alpha-0$ }, and a secondary resonance at ca. -4.1 ppm that could be due to the two electron reduced species { $\alpha-II$ }. This signal increased quickly during increasing temperature and then decreased until complete disappearance after a prolonged heating time. The main signal at -2.3 ppm gradually moved to ca. -3.0 ppm after 20 h of heating. This observation is interpreted as a result of fast interconversion exchange between two distinct species, most probably $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ { $\alpha-0$ } and $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ { $\alpha-IV$ } based on the observed chemical shifts.

The differences in chemical shifts of the species, { $\alpha-0$ }, { $\alpha-II$ }, and { $\alpha-IV$ }, i.e., systematic 1-1.5 ppm low-field shift compared to previous study in 3.2 section are explained by the solvent effect, cyclohexanone medium versus pure aqueous or mixed aqueous-dioxane solutions. Furthermore, the sequential appearance of these signals is also consistent with the previously established shielding effect order, $\delta\{\alpha-0\} < \delta\{\alpha-IV\} < \delta\{\alpha-II\}$. The reduction of the POM is confirmed by the color change of the sample from yellow (starting oxidized POM) to dark blue at the end of the experiment, after 20 h at 55 °C. Such a phenomenon appeared much faster in cyclohexanone than in aqueous medium confirming the interaction between the catalyst and the substrate.

The second remarkable difference with the behavior of the aqueous solution is the intriguing fast exchange process between { $\alpha-0$ } and { $\alpha-IV$ }. This four-electron reduced species is favored at high temperature and should be obtained through reduction from the two-electron reduced species { $\alpha-II$ }. In an additional experiment without heating, one can see first almost complete conversion of { $\alpha-0$ } to { $\alpha-II$ } after 6 h at 27 °C (Fig. S1) and then only after heating at 55 °C that { $\alpha-II$ } is transformed into { $\alpha-IV$ } after 15 h at 55 °C (Fig. S2). Thus it is reasonable to assign the final signal at -3 ppm to { $\alpha-IV$ }.

3.3.2. Effect of adding H_2O_2

The behavior of POM under reduction and oxidation cycles was monitored by ^{31}P NMR analysis as a function of time. The first period consists of reducing $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ { $\alpha-0$ } (30 mg) by cyclohexanone (3 mL), during which a color change from yellow to blue is observed. Then, 0.5 mL of H_2O_2 was added twice, first in the beginning of the second period of again 20 h at 55 °C and in the beginning of the third period of 44 h at 55 °C. Fig. 9 shows the ^{31}P NMR spectra at the beginning and end of each period.

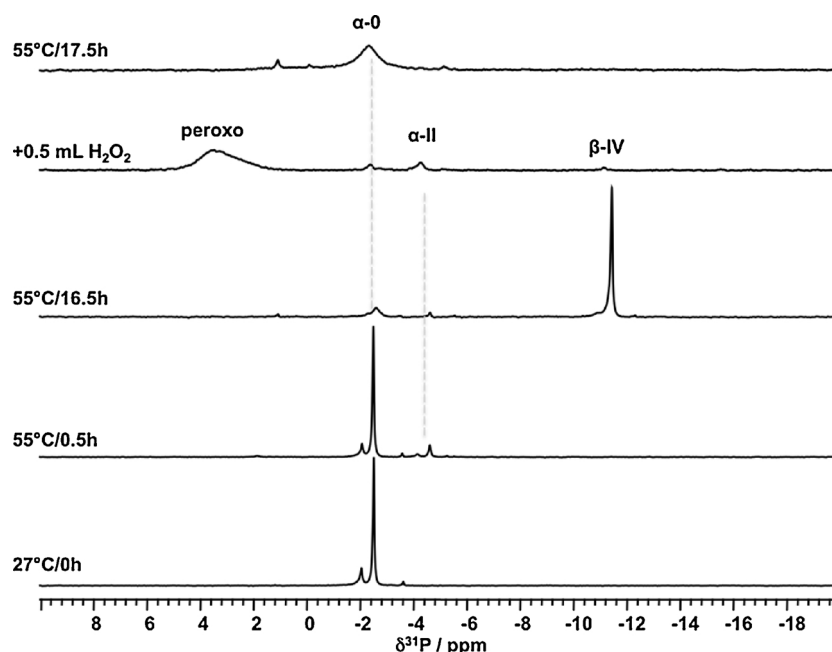


Fig. 11. Representative ^{31}P NMR of a mixture of 300 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 2.5 \text{ mL H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mL cyclohexanone}$ at 55°C over a first period of 16.5 h, and then after addition of 0.5 mL H_2O_2 over a second period of 17.5 h at 55°C .

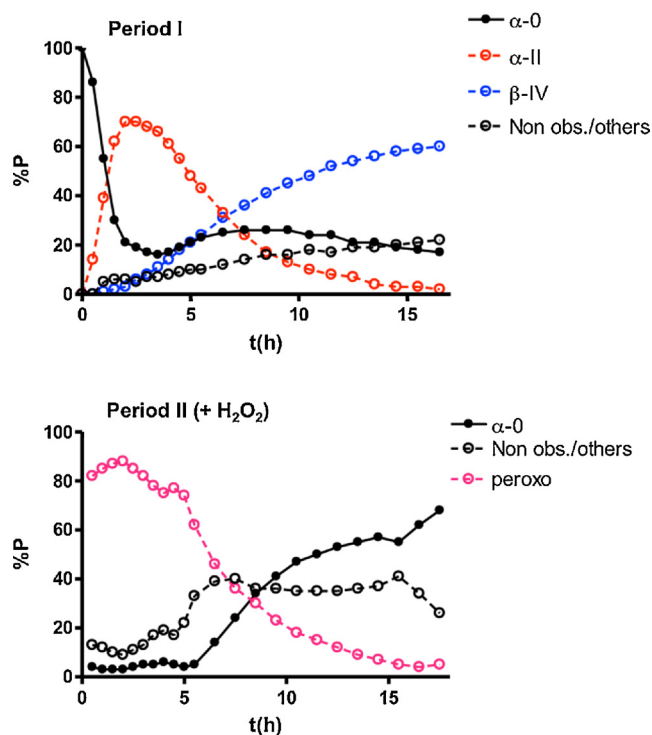


Fig. 12. Phosphorus species distribution based on ^{31}P NMR in a mixture of 300 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 2.5 \text{ mL H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mL cyclohexanone}$ at 55°C over a period of 16.5 h (period I), and after subsequent addition of 0.5 mL H_2O_2 over a period of 17.5 h at 55°C (period II).

The complete series of spectra are shown in Fig. 8 for the first period, and in Supporting Information for the second and third periods (Figs. S3, and S4). The spectrum at the beginning of the first period is characterized as seen previously by the signals of $\{\alpha\text{-0}\}$ and $\{\alpha\text{-II}\}$ (-2.3 and -4.1 ppm, respectively). After 20 h at 55°C , the main species left is the four-electron reduced $\{\alpha\text{-IV}\}$ (-3.0 ppm). Addition of H_2O_2 solution restores the initial signal at -2.3 ppm of the starting oxidized form $\{\alpha\text{-0}\}$.

After further reaction at 55°C for 20 h, reduced species $\{\alpha\text{-II}\}$ and $\{\alpha\text{-IV}\}$ reappeared again, but accompanied also by the formation of $\{\beta\text{-IV}\}$. Interestingly enough, this latter species appeared only after intervention of water in the cyclohexanone oxidation. Furthermore, in presence of water the two species $\{\alpha\text{-0}\}$ and $\{\alpha\text{-IV}\}$ will coexist in slow chemical exchange. The second H_2O_2 addition at the end of this second period, allowed conversion of all reduced species, not only into the starting oxidized POM $\{\alpha\text{-0}\}$, but also to some decompositions products and peroxy complexes characterized by low-field signals in the range 2–3 ppm. These results would also indicate that peroxy complexes play a key role in catalytic oxidative cyclohexanone conversion.

Quantitative analysis of the NMR data offers a way to follow the evolution of catalytic species. Fig. 10 displays the distribution of the different forms of the catalyst in their evolving medium during the three successive periods studied, i) the reduction in cyclohexanone, ii) first and iii) second subsequent reoxidation by H_2O_2 . The proportions of species are determined from NMR integration of the corresponding signals. In the case of fast chemical exchange between species $\{\alpha\text{-0}\}$ and $\{\alpha\text{-IV}\}$ in the first period, their relative proportion are determined from the observed chemical shift ($\delta_{\text{obs}} = x \delta_{\{\alpha\text{-0}\}} + (1 - x) \delta_{\{\alpha\text{-IV}\}}$). During the first period (the reduction by cyclohexanone), one can see the continuous decrease of both oxidized and two-electron reduced species $\{\alpha\text{-0}\}$ and $\{\alpha\text{-II}\}$ in favor of the four-electron reduced species $\{\alpha\text{-IV}\}$ that becomes the prominent form after 20 h of reaction at 55°C . This observation confirms that this latter is formed most probably from conversion of both $\{\alpha\text{-II}\}$ and species $\{\alpha\text{-0}\}$ directly. Furthermore, significant NMR signal loss is noticed (up to 25%) that should account for other non-detected phosphorus-based species. Such species could represent paramagnetic intermediates with one or three electron reduction. In period II, H_2O_2 addition led to the oxidized species $\{\alpha\text{-0}\}$ but not quantitatively, where less than 20% of initial quantity is only observed. The remaining undetected fraction probably corresponds to paramagnetic species. After 5 h at 55°C , the first reduced species formed are $\{\alpha\text{-II}\}$ followed few hours later by $\{\alpha\text{-IV}\}$ and $\{\beta\text{-IV}\}$. Note the formation of peroxy species in very few amounts at prolonged reaction time. After the second addition of H_2O_2 (period III), similar observations took place, i.e., formation of large amount of undetected species, regeneration of oxidized species $\{\alpha\text{-0}\}$, and appearance of peroxy species in significant amount. This latter decreased quickly with

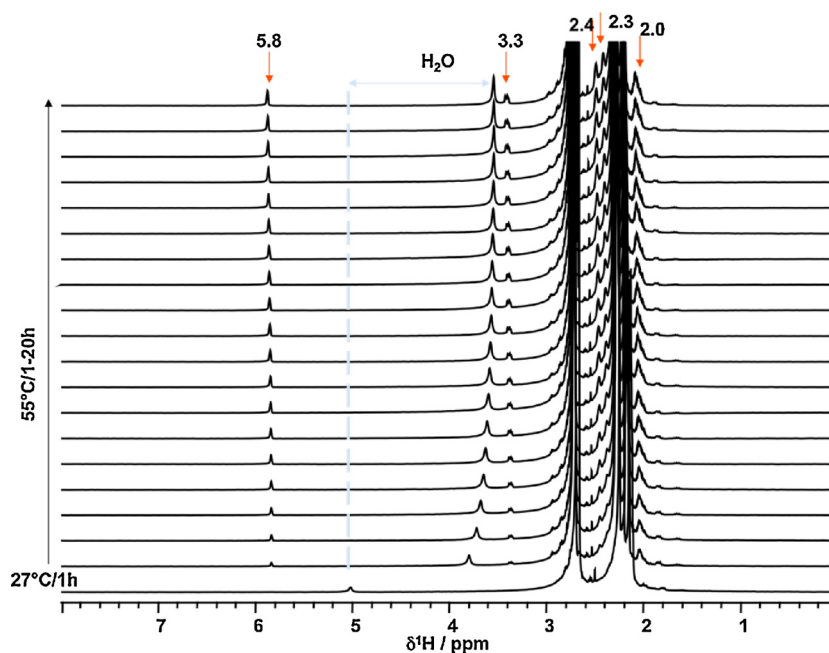


Fig. 13. Time-dependent ^1H NMR of a mixture of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ + 3 mL cyclohexanone at 55 °C over a period of 20 h.

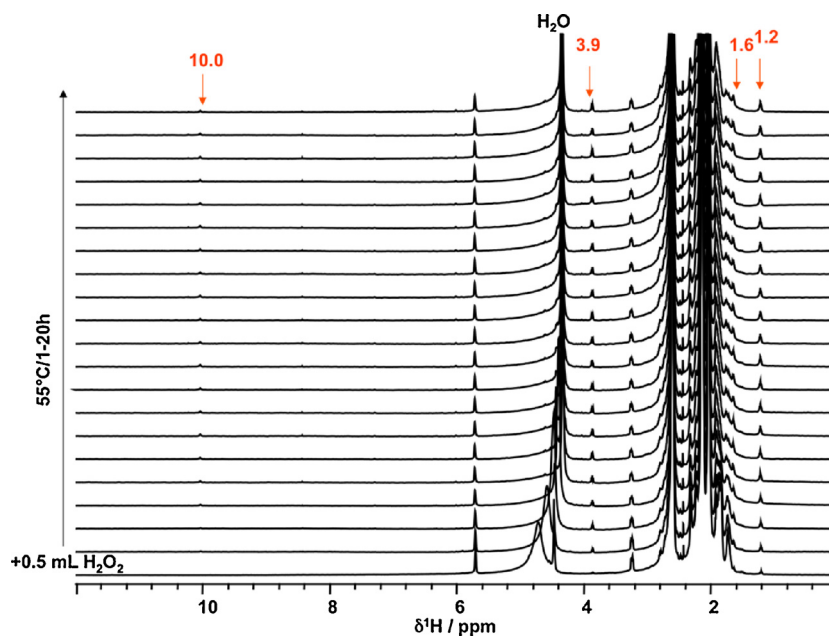


Fig. 14. Time-dependent ^1H NMR of a mixture of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ + 3 mL cyclohexanone at 55 °C over a period of 20 h, after adding 0.5 mL H_2O_2 subsequently to a first period of 20 h at 55 °C (shown in Fig. 13).

time at the expense of the $\{\alpha\text{-0}\}$ species, that in its turn decreased few hours later in favor of four-electron reduced species $\{\alpha\text{-IV}\}$ and $\{\beta\text{-IV}\}$. Note that the $\{\beta\text{-IV}\}$ continued to increase and $\{\alpha\text{-IV}\}$ continued to decrease. This clearly indicates that the final stable four-electron reduced species should be the β -isomer as it appears much later.

3.3.3. Effect of water

Another similar series of experiments have been performed with D_2O . 300 mg of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ are dissolved in a mixture of 2.5 mL D_2O and 0.5 mL cyclohexanone. The system is now biphasic because of the immiscibility of cyclohexanone with water. Fig. 11 shows some selected spectra of ^{31}P NMR analysis of reaction mixture. The complete series of spectra corresponding to the reduction of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ by cyclohexanone at 55 °C over a period of 16.5 h and subsequent addition of

0.5 mL H_2O_2 and reaction at 55 °C for 17.5 h are shown respectively in Figs. S5 and S6 of Supporting Information. In this system, the same species are observed with D_2O , except the signal of species $\{\alpha\text{-IV}\}$ that was not detected. The signals of species $\{\alpha\text{-0}\}$, $\{\alpha\text{-II}\}$, and $\{\beta\text{-IV}\}$ appeared doubled because of two phases, aqueous and organic. It is interesting to note the formation of the four-electron reduced species $\{\beta\text{-IV}\}$ already in the first reduction period in absence of intermediate species $\{\alpha\text{-IV}\}$. This observation has already been seen in pure aqueous system (see Fig. 4), where the transition $\{\alpha\text{-IV}\} \rightarrow \{\beta\text{-IV}\}$ was too fast to be detected. One could conclude, therefore, the isomer $\{\alpha\text{-IV}\}$ is stabilized to some extent in the organic phase. The second interesting remark concerns the ease of peroxo species formation upon H_2O_2 addition. This would indicate peroxo species are more favored in aqueous medium than in organic substrate environment.

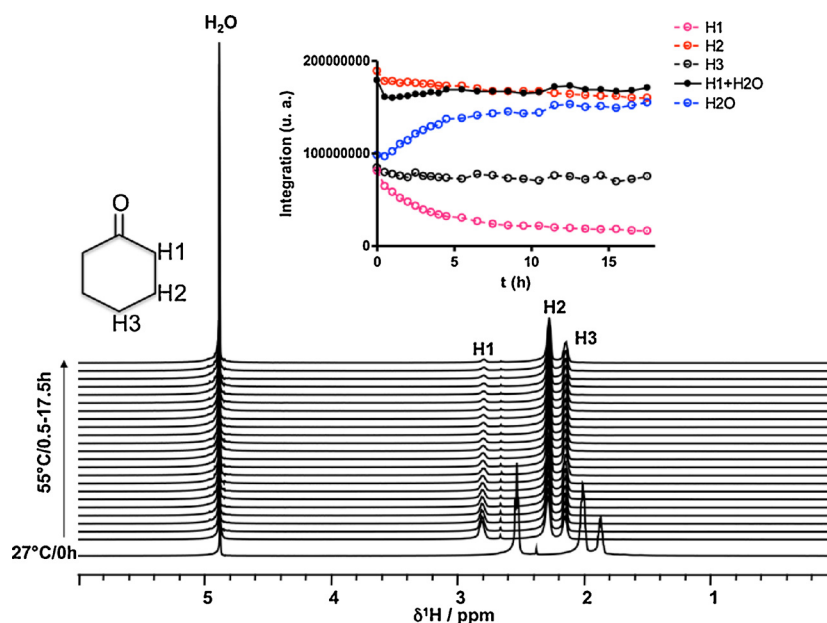
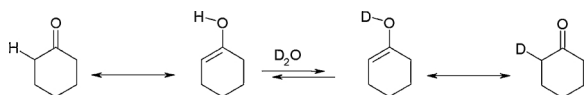


Fig. 15. Time-dependent ^1H NMR of a mixture of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 2.5 \text{ mL D}_2\text{O} + 0.5 \text{ mL cyclohexanone}$ at 55°C over a period of 20 h. Inset: Evolution in signal integration of H1, H2, H3, H_2O , and $\text{H1} + \text{H}_2\text{O}$. Note that this latter is nearly constant during all experimental time.



Scheme 1. Ketonic-enolic tautomerism in cyclohexanone and regioselective H/D exchange.

In Fig. 12, one can see the distribution of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ species in the system D_2O -cyclohexanone ($v/v : 5/1$) at 55°C , before and after H_2O_2 addition. The curves indicate that $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\alpha\text{-O}\}$ transforms to $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ $\{\alpha\text{-II}\}$ that transforms later to $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ $\{\beta\text{-IV}\}$. This sequence is similar to that observed previously in water (Fig. 4). Note that here again ca. 20% of the initial signal is missing, that is indicative of some non-detected paramagnetic species. Addition of hydrogen peroxide leads mainly to peroxy species which decrease slowly with time to produce the starting oxidized POM, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\alpha\text{-O}\}$. This proves the reversible transformation of Keggin POMs to peroxomolybdate complexes under the catalytic conditions. No reduced species have been observed in these conditions up to 18 h of reaction, but a quite large amount of undetectable species was measured.

3.4. Activation of the substrate

The substrate behavior during the catalytic reaction was checked by ^1H NMR analysis in parallel to ^{31}P NMR. A stack plot of ^1H NMR spectra of a solution of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in 3 mL cyclohexanone is presented in Fig. 13 showing the spectral evolution with time at 55°C . The spectra are characterized by the three dominant resonances of cyclohexanone in the range 2.2–2.8 ppm and a signal of residual water from the catalyst. This latter underwent a significant high-field shift from ca. 5 to 3.8 ppm when the temperature increases from 27 to 55°C . Very early just after heating, new resonances appeared and grew with time at 2.0, 2.3, 2.4, 3.3, and 5.8 ppm. The resonance at 5.8 ppm falls in typical ethylenic protons resonance range and allows assigning the new resonance lines to tautomeric enol-form of cyclohexanone. Such a tautomerism between cyclohexanone and the corresponding enol-form has been reported and it is suggested that it represents the activation step for the oxidation of cyclohexanone [33,61].

No other ^1H resonances than those of keto-enol tautomers of cyclohexanone has been detected in presence of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ over a period of 20 h at 55°C . Addition of H_2O_2 had however led to the

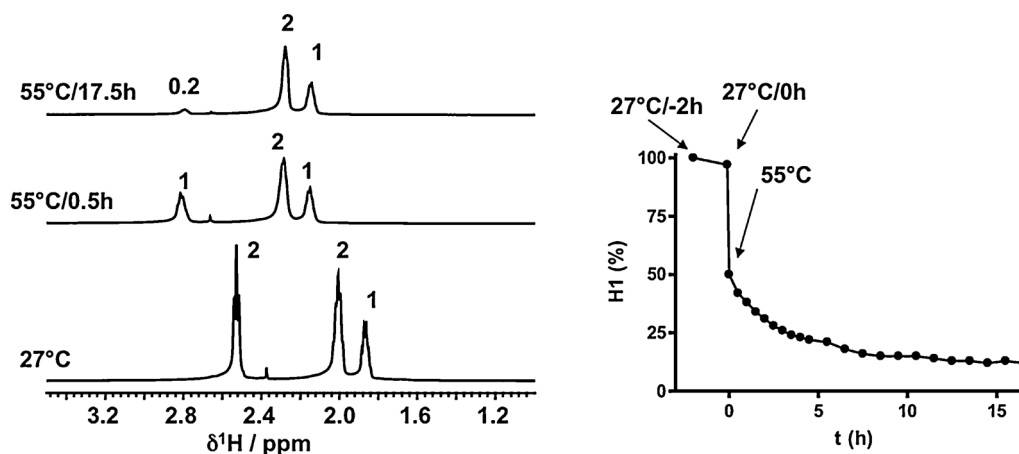
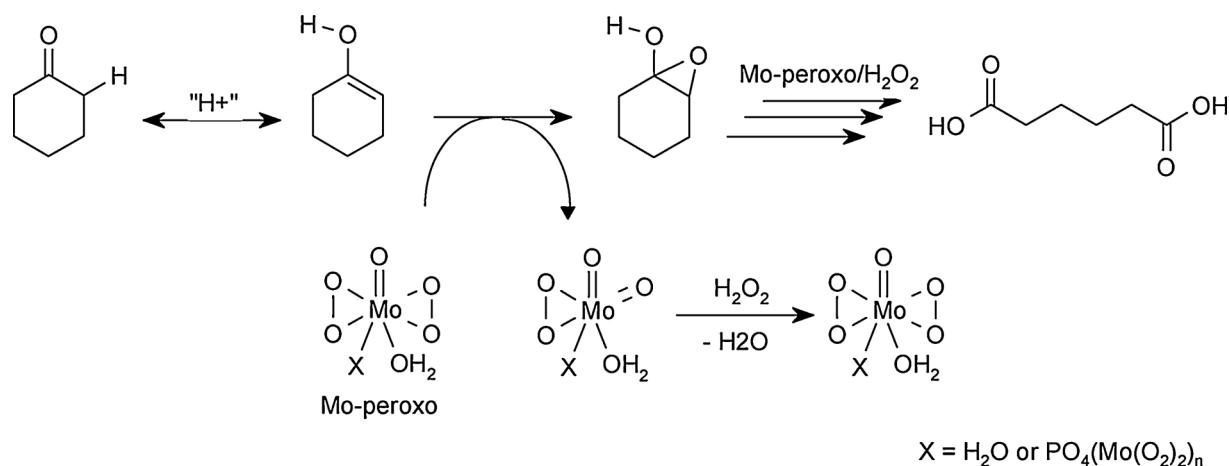


Fig. 16. Left: Selected ^1H NMR spectra of cyclohexanone in the mixture of 30 mg $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + 2.5 \text{ mL D}_2\text{O} + 0.5 \text{ mL cyclohexanone}$. The number on the top of each signal indicates the relative signal area. Right: Evolution of H1 signal integration as a function of time at 55°C .



Scheme 2. Proposed mechanism of oxidative conversion of cyclohexanone by peroxomolybdate species. The formal charge on the peroxo Mo complex is omitted for simplicity.

appearance of novel signals at 1.2, 1.6, 3.9 and 10 ppm, indicating products formation of the first oxidation (Fig. 14). In particular, the weak deshielded resonance at ca. 10 ppm that could represent carboxylic acid protons (observable in organic phase). This would indicate that formation of adipic acid is initiated only after addition of hydrogen peroxide, and the POM alone is not able to cleave the C-C bond of the organic substrate in these conditions.

To further evidence the tautomerism reaction an H/D exchange experiment has been conducted and monitored *in situ* by ¹H NMR. A mixture constituted of 30 mg H₃[PMo₁₂O₄₀] + 0.5 mL cyclohexanone + 2.5 D₂O is heated at 55 °C over a period of 17.5 h. ¹H NMR does not show the appearance of new resonance lines, but a change in integration of the initial signals as a result of H/D substitution (Fig. 15).

The initial spectrum showed the three resonance peaks of the cyclohexanone, from low to high-field H1, H2, and H3 for α-, β-, and γ-position respectively (see Fig. 15), as well as the signal of water at ca. 4.8 ppm. A temperature increase leads to a shift of all the cyclohexanone signals to a low field domain, a sharp decrease in the signal integration of the resonance H1 (α-position), and simultaneously to an increase of the water signal of water. The signals intensities of the other protons vary a little. This is a clear indication of H/D exchange between the deuterium of water and the H1 of cyclohexanone. Such a process needs necessarily a tautomeric equilibrium to explain the H1 lability in the molecule according to the process drawn in Scheme 1. The signal loss of H1 reaches below 10% of its initial integration (Fig. 16). This process occurs also at room temperature but with much slower rate, i.e., one order on magnitude lower (Figs. S7 and S8). The tautomerism equilibrium should be catalyzed by acidic protons provided by the POM. Indeed, when the same experiment is conducted in the absence of the POM, i.e., 0.5 mL cyclohexanone + 2.5 D₂O (Fig. S9), no H/D exchange reaction occurs throughout the period of 18 h at 55 °C. This result clearly indicates the need of the POM presence as acidic proton source to activate the substrate.

3.5. Mechanism of cyclohexanone activation and oxidative conversion

Based on current obtained results, a proposed mechanism of the cyclohexanone activation and conversion in presence of water and H₂O₂, after the third addition of H₂O₂, is shown in Scheme 2. The first step consists of activation of the cyclohexanone molecule through ketonic-enolic tautomerism and the enolic form undergoes readily an oxidation by a peroxomolybdate complex, leading to 2-hydroxy cyclohexanone. The tautomerism equilibrium is accelerated by the catalytic acid action of the heteropolyacid, H₃[PMo₁₂O₄₀], that facilitates the subsequent oxidation reaction through an epoxy derivative intermediate. The peroxo catalyst is regenerated in its most stable form by

the hydrogen peroxide. As it has been shown by our *in situ* NMR experiments, peroxomolybdate species are formed *in situ* during decomposition of the Keggin [PMo₁₂O₄₀]³⁻ by H₂O₂ in aqueous solution, and had also been suggested as active species in previous studies [62]. In the last steps, intermediate species would undergo further oxidation to probably lead to adipic anhydride, which can be readily hydrolyzed. Similar mechanism has also been proposed recently [63]. Further investigations are needed to determine the nature of the intermediates and to reveal the precise structure of the peroxo-type catalyst. Unfortunately, in contrast to aqueous solutions, ⁹⁵Mo NMR failed in cyclohexanone media and no signal could be measured probably due to severe linewidth broadening. Also, ¹⁷O NMR showed only the signal of cyclohexanone (δ = 560 ppm), while the catalyst was difficult to detect because it was too dilute.

4. Conclusion

In this report, the catalytic behavior of the Keggin H₃[PMo₁₂O₄₀] in oxidation of cyclohexanone by H₂O₂ has been investigated *in situ* by multinuclear NMR spectroscopy. Time-dependent NMR spectra of the working catalyst were recorded at moderate temperature in order to monitor the early stages of the catalytic processes. In the absence of oxidant agent, i.e., H₂O₂, the POM is reduced to α-[PMo₁₂O₄₀]⁵⁻ first then to α-[PMo₁₂O₄₀]⁷⁻ and finally isomerizes into β-[PMo₁₂O₄₀]⁷⁻ only in presence of water at 55 °C. During these processes cyclohexanone did not undergo substantial oxidation, but was subjected to keton-enol tautomerisation catalyzed by the Brønsted acidity of the POM. This tautomeric equilibrium can be seen as a key step for activation of the substrate for oxidation reaction. Under the effect of hydrogen peroxide the Keggin structure decomposes progressively into lacunary species first, and then to peroxo-type molybdenum complexes, including peroxophosphomolybdate PMo_n complexes (n = 3, 4). These species are responsible of the catalytic oxidative conversion of cyclohexanone into carboxylic acids. A three-step mechanism is proposed to explain the successive oxidation of the cyclohexanone by the peroxomolybdates species. The current studies provided some useful insights about the catalyst states change during the process, but further investigation is still needed to provide the complete scenario in particular concerning the non-observed NMR fraction of paramagnetic species.

Acknowledgments

This research is supported by the University of Versailles St-Quentin en Yvelines and the Centre National de la Recherche Scientifique.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.017>.

References

- [1] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* 78 (2000) 7.
- [2] J.A. Glaser, *Clean Technol. Environ. Policy* 18 (2016) 983.
- [3] N. d'Alessandro, L. Liberatore, L. Tonucci, A. Morvillo, M. Bressan, *New J. Chem.* 25 (2001) 1319.
- [4] N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6812.
- [5] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* (2003) 1977.
- [6] I.Q. Penate, G. Lesage, P. Cognet, M. Poux, *Chem. Eng. J.* 200 (2012) 357.
- [7] B.M. Trost, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* 34 (1995) 259.
- [8] M. Vafaeezadeh, M.M. Hashemi, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 254.
- [9] Y.Q. Wen, X.Y. Wang, H.J. Wei, B.J. Li, P. Jin, L.M. Li, *Green Chem.* 14 (2012) 2868.
- [10] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 45 (2006) 6962.
- [11] A. Castellán, J.C.J. Bart, S. Cavallaro, *Catal. Today* 9 (1991) 255.
- [12] A. Rahman, M. Mupa, C. Mahamadi, *Catal. Lett.* 146 (2016) 788.
- [13] S. Van de Vyver, Y. Roman-Leshkov, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1465.
- [14] A. Castellán, J.C.J. Bart, S. Cavallaro, *Catal. Today* 9 (1991) 285.
- [15] A.V. Leont'ev, O.A. Fomicheva, M.V. Proskurnina, N.S. Zefirov, *Uspekhi Khimii* 70 (2001) 107.
- [16] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B-Environ.* 44 (2003) 117.
- [17] A. Banerjee, B.S. Bassil, G.V. Roschenthaler, U. Kortz, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7590.
- [18] X.J. Feng, Y.G. Li, Z.M. Zhang, E. Wang, *Acta Chim. Sin.* 71 (2013) 1575.
- [19] K. Nomiya, Y. Sakai, S. Matsunaga, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 179.
- [20] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7605.
- [21] D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.* 98 (1998) 359.
- [22] K. Nomiya, K. Ohta, Y. Sakai, T. Hosoya, A. Ohtake, A. Takakura, S. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 86 (2013) 800.
- [23] J. Alcaniz-Monge, G. Trautwein, A. Garcia-Garcia, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 394 (2014) 211.
- [24] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia, *Catal. Lett.* 143 (2013) 749.
- [25] S.B. Jing, Z.L. Wang, W.C. Zhu, J.Q. Guan, G.J. Wang, *React. Kinet. Catal. Lett.* 89 (2006) 55.
- [26] H.Y. Lu, W.Z. Ren, P.F. Liu, S.X. Qi, W.H. Wang, Y.M. Feng, F.X. Sun, Y.W. Wang, *Appl. Catal. A-Gen.* 441 (2012) 136.
- [27] M. Vazylyev, D. Sloboda-Rozner, A. Haimov, G. Maayan, R. Neumann, *Top. Catal.* 34 (2005) 93.
- [28] B.G. Donoeva, T.A. Trubitsina, G.M. Maksimov, R.I. Maksimovskaya, O.A. Kholdeeva, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 5142.
- [29] O.A. Kholdeeva, R.I. Maksimovskaya, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 262 (2007) 7.
- [30] A. Lesbani, Sumiati, N.A. Mardiyanto, R. Fithri, Mohadi, *Makara J. Sci.* 19 (2015) 85.
- [31] J.L. She, Z.H. Fu, J.W. Li, B. Zeng, S.P. Tang, W.F. Wu, H.H. Zhao, D.L. Yin, S.R. Kirk, *Appl. Catal. B-Environ.* 182 (2016) 392.
- [32] J.M. Bregeault, M. Vennat, L. Salles, J.Y. Piquemal, Y. Mahha, E. Briot, P.C. Bakala, A. Atlamsani, R. Thouvenot, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 250 (2006) 177.
- [33] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Appl. Catal. A-Gen.* 391 (2011) 118.
- [34] R. Neumann, A.M. Khenkin, *Chem. Commun.* (2006) 2529.
- [35] S.A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 212 (2002) 39.
- [36] M. Haouas, J. Trébosc, C. Roch-Marchal, E. Cadot, F. Taulelle, C. Martineau-Corcos, *Magn. Reson. Chem.* 55 (2017) 902.
- [37] H. Shi, J.A. Lercher, X.Y. Yu, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3035.
- [38] T. Blasco, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4685.
- [39] I.I. Ivanova, Y.G. Kolyagin, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 5018.
- [40] L. Zhang, Y.H. Ren, B. Yue, H.Y. He, *Chem. Commun.* 48 (2012) 2370.
- [41] S. Walspurger, A. Goepfert, M. Haouas, J. Sommer, *New J. Chem.* 28 (2004) 266.
- [42] C. Ammann, P. Meier, A.E. Merbach, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 319.
- [43] P. Courtin, *Rev. Chim. Min.* 8 (1971) 75.
- [44] A. Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C. Marchal-Roch, C. Rabia, *Catal. Lett.* 145 (2015) 569.
- [45] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, *Polyhedron* 3 (1984) 607.
- [46] E. Ishikawa, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 641.
- [47] R.I. Maksimovskaya, *Polyhedron* 65 (2013) 54.
- [48] A.C. Dengel, W.P. Griffith, B.C. Parkin, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* (1993) 2683.
- [49] D.C. Duncan, R.C. Chambers, E. Hecht, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 681.
- [50] I.D. Ivanchikova, N.V. Maksimchuk, R.I. Maksimovskaya, G.M. Maksimov, O.A. Kholdeeva, *ACS Catal.* 4 (2014) 2706.
- [51] L.I. Kuznetsova, N.I. Kuznetsova, R.I. Maksimovskaya, O.S. Koshcheeva, V.A. Utkin, *Kinet. Catal.* 54 (2013) 420.
- [52] L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Doremieuxmorin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.M. Bregeault, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 871.
- [53] L.I. Kuznetsova, N.I. Kuznetsova, R.I. Maksimovskaya, G.I. Aleshina, O.S. Koscheeva, V.A. Utkin, *Catal. Lett.* 141 (2011) 1442.
- [54] L.Y. Meng, S.R. Zhai, Z.C. Sun, F. Zhang, Z.Y. Xiao, Q.D. An, *Microporous Mesoporous Mat.* 204 (2015) 123.
- [55] H.F. Wang, R.B. Hu, Y.F. Yang, M.D. Gao, Y.J. Wang, *Catal. Commun.* 70 (2015) 6.
- [56] H. Chen, W.L. Dai, X.L. Yang, R.H. Gao, Y. Cao, H.X. Li, K.N. Fan, *Appl. Catal. A-Gen.* 309 (2006) 62.
- [57] M.A. Fedotov, R.I. Maksimovskaya, *J. Struct. Chem.* 47 (2006) 952.
- [58] E.P. Talsi, K.V. Shalyaev, K.I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.* 83 (1993) 347.
- [59] M.L. Ramos, M.M. Pereira, A.M. Beja, M.R. Silva, J.A. Paixao, V.M.S. Gil, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* (2002) 2126.
- [60] L.P. Kazansky, B.R. McGarvey, *Coord. Chem. Rev.* 188 (1999) 157.
- [61] G.Q. Zou, W.Z. Zhong, L.Q. Mao, Q. Xu, J.F. Xiao, D.L. Yin, Z.S. Xiao, S.R. Kirk, T. Shu, *Green Chem.* 17 (2015) 1884.
- [62] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 414 (2016) 72.
- [63] M. Vafaeezadeh, M.M. Hashemi, *Catal. Commun.* 43 (2014) 169.

Résumé

Des polyoxometallates (POMs) de structure de Keggin à base de zinc de formule $H_{3-2x}Zn_xPMO_{12}O_{40}$ ($H_{3-2x}Zn_x$) avec x : 0-1,5 et leurs homologues ammonium $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMO_{12}O_{40}$ ($(NH_4)_{3-2x}Zn_x$) avec x : 0-1,25 ont été préparés, caractérisés et testés dans la synthèse de l'acide adipique (AA) via l'oxydation la cyclohexanone et/ou de celle du cyclohexanol en phase liquide à 90°C, en utilisant H_2O_2 (30%) comme oxydant et en absence de solvant. Les effets de la composition du sel, de la substitution des protons par les ions ammonium, de la teneur en métal de transition, de la quantité du catalyseur, du rapport molaire catalyseur/substrat, de la nature du solvant, de la concentration et du mode d'ajout de H_2O_2 , du rapport (-one/-ol) et du temps de réaction sur le rendement en AA ont été étudiés. Le processus catalytique de l'oxydation a été examiné in situ par RMN multinucléaire (^{31}P , ^{95}Mo , ^{17}O) afin de suivre l'évolution du catalyseur en cours de réaction et de déterminer avec précision les espèces actives intervenantes pour pouvoir tracer une séquence réactionnelle adéquate. Une étude cinétique corrélative par UV-Visible a été réalisée en parallèle. De plus, l'examen de la recyclabilité des matériaux a été examiné afin d'estimer la durée de vie de systèmes catalytiques. En fin de réaction, l'identification des produits et sous produits de cette dernière est effectué par voie spectroscopique via la RMN 1H , ^{13}C , 1H - 1H (COSY), et la SM.

Abstract

Zinc based polyoxometallates (POMs) of Keggin structure with formula $H_{3-2x}Zn_xPMO_{12}O_{40}$ ($H_{3-2x}Zn_x$) with x : 0-1.5 and their ammonium counterparts $(NH_4)_{3-2x}Zn_xPMO_{12}O_{40}$ ($(NH_4)_{3-2x}Zn_x$) with x : 0-1.25 were prepared, characterized and tested in the synthesis of adipic acid (AA) via cyclohexanone oxidation and / or that of cyclohexanol in liquid phase at 90 °C, using H_2O_2 (30%) as oxidant and in the absence of solvent. The effects of salt composition, proton substitution by ammonium ions, transition metal content, amount of catalyst, catalyst/substrate molar ratio, nature of solvent, concentration and H_2O_2 addition mode, ratio (-one / -ol) and reaction time on AA yield were studied. The catalytic process of the oxidation was examined in situ by multinuclear NMR (^{31}P , ^{95}Mo , ^{17}O) in order to follow the evolution of the catalyst during the reaction and to determine the active species involved in order to trace a suitable reaction sequence. A correlative kinetic study by UV-Visible was carried out in parallel. In addition, the recyclability of materials was examined. At the end, the identification of reaction products and byproducts is carried out via 1H , ^{13}C and 1H - 1H (COSY) NMR and Masse spectroscopy.