

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE ENVIRONNEMENT

THEME

Préparation et caractérisation des POMs silicomolybdiques de type Keggin. Proposition du système vert (POM-H₂O₂) pour la réaction de synthèse de l'acide adipique

Présenté par :

M^r BELAIDI Azouaou

et

M^{elle} BOUMGHAR Asma

Soutenu publiquement, le 27/09/2017/, devant le Jury composé de :

M^r A. SAAL

MCA

UMMTO PRESIDENT

M^{me} T. MAZARI ép HACHI

MCA

UMMTO EXAMINATRICE

M^{me} O. BENLOUNES ép HOCINE

MCA

UMMTO EXAMINATRICE

M^{me} L. DERMECHE

MCA

UMMTO ENCADREUR

Remerciements

Toute notre gratitude, et remerciements vont à ALLAH le tout puissant qui nous a donné la force, le courage, la patience et la volonté de mener à bien ce projet.

C'est avec une profonde reconnaissance et considération particulière que nous remercions notre promotrice M^{me} DERMECHE Leila, Maître de conférence A pour la sollicitude avec laquelle elle a suivi et guidée ce travail, pour les précieuses orientations pour l'aide et le temps qu'elle nous a consacré.

Nous remercions s'adressent à M^r A.SAAL, maître de conférences A de nous avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury.

Nous remercions également M^{me} T.MAZARI ép HACHI, maître de conférences A et M^{me} O. BENLOUNES ép HOCINE maître de Conférences A à l'UMMTO d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous tenons également à adresser nos remerciements les plus sincères au personnel du laboratoire chimie organique pour leur aide et leur patience. Notre gratitude va également à M^{me} INGRACHEN ép BRAHMI pour l'analyse IR (UNV abdrahmane mira Béjaia), à M^{me} HIKEM pour l'analyse UV.

Toute notre gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation. Nous remercions aussi le personnel de la bibliothèque.

Dédicace

A la mémoire de ma très chère grand mère « Aicha » (que dieu puisse te garder dans son vaste paradis).

Je dédie ce modeste travail tout particulièrement à mes parents qui m'ont soutenue tout au long de mon chemin d'études, je vous remercie pour votre sacrifice. Que dieu vous procure une bonne santé et longue vie.

A mes deux sœurs adorables « Soussou », « Aya » et mon cher frère « Abdeslam »

A mes grands parents : Mohamed et Tassadit

A tout mes oncles et leurs femmes, cousins et cousines

Je dédie ce travaille aussi à mes tantes « Nassima » et « Lynda » qui m'ont épaulé à chaque pat, de mon enfance à ma jeunesse et qui ont été là à chaque moment d'insouciance.

Surtout ma meilleure amie « Sabrina » qui a été toujours là pour me soutenir à chaque moment de faiblesse à la quelle je souhaite tout le bonheur.

Sans oublié mes merveilleuses amies : Hassina et Kahina

Mon binôme Azouaou ainsi qu'à toute sa famille

**A tout mes camarades de la section de chimie de l'environnement
promotion 2017**

Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous remercie.

Asma

Dédicaces

Au terme de ce travail je tiens à remercier en premier lieu Allah le tout puissant qui m'a donné la force d'achever ce projet.

Je dédie ce modeste travail ;

A mes chers parents, ma mère, ma raison de vivre, elle qui a œuvré toute sa vie pour ma réussite, elle qui m'a toujours guidé, encouragé, m'a soutenu durant toute ma vie, toujours su me donner le courage et la force d'aller de l'avant pour tous tes sacrifices consentis, à toi maman je dédie ce travail.

A mon père qui a sacrifié toute sa vie pour mon bien être et ma réussite à toi je dédie ce travail.

A mes très chers frères Kamel, Yougourthen pour leurs conseils, leurs aides et leurs soutiens et leur bonne humeur merci à eux.

A mes très chères sœurs Nadia, Ouerdia et Thileli pour leurs encouragements et leurs soutiens.

A toute ma famille, tantes, oncles, cousins et cousines.

Et à tout le corps enseignant qui a fondé ma formation.

Et enfin, à tous mes amis et tous ceux que j'ai connus ou côtoyés durant mon cursus, particulièrement à ma binôme Asma avec qui j'ai partagé les durs moments mais également les plus inoubliables.

AZOUAOU

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

❖ **Introduction générale**

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITE SUR LES POLYOXOMETALLATES	1
I.1. Structure des polyoxométallates	1
I.1.1. Structure primaire (classique)	1
I.1.1.1. Structure de Keggin	2
I.1.1.2. Isomères de la structure de Keggin	3
I.1.2. Structure secondaire	4
I.2. Propriété des polyoxométallates de type Keggin	4
I.2.1. Propriété redox	5
I.2.2. Propriété acido-basique	5
I.2.3. Propriété thermique	5
I.3. Application des polyoxométallates de type Keggin	5
I.3.1. Application dans des domaines liés à l'environnement	5
II. GENERALITE SUR LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE	6
II.1. Définition de l'acide adipique	6
II.2. Réactions de synthèse de l'acide adipique	7
II.2.1. Synthèse industrielle	7
II.2.2. Impact de la synthèse industrielle sur l'environnement	7
II.2.3. Autre voies de synthèse	8
II.2.3.1. Oxydation du cyclohexane	8
II.2.3.2. Oxydation du cyclohexène	9
II.2.3.3. Oxydation du cyclohexanol	9
II.3. Réaction de synthèse de l'acide adipique par les polyoxométallates	10
Référence bibliographique	

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

I. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE KEGGIN.....	11
I.1. Synthèse des hétéropolyacides.....	11
I.1.1. $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$	11
I.1.2 $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$	11
I.2 Synthèse des hétéropolysels silicomolybdique	12
I.2.1. $(TBA)_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$	12
I.2.2. $(TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo_{12}O_{40}$ et $(TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo_{12}O_{40}$	12
II. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE.....	13
II.1. Caractérisation par spectroscopie IR.....	13
II.1.1. Caractérisation de l'hétéropolyacide phosphmolybdique.....	13
II.1.2. Caractérisation de l'hétéropolyacide silicomolybdiques.....	13
II.1.3. Caractérisation des sels de tétrabutyl ammonium mixtes.....	14
II.2. Caractérisation par UV-VISIBLE (UV)	16
II.2.1. Caractérisation de l'hétéropolyacide phosphmolybdique.....	16
II.2.2. Caractérisation des polyoxométallates silicomolybdique	16
III. CONCLUSION	18
Références bibliographiques	

CHAPITRE III : REACTIVITE CATALYTIQUE

I. SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE (PRINCIPE ET PROTOCOL DU TEST CATALYTIQUE).....	19
II. EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES POMS SUR LE RENDEMENT EN ACIDE ADIPIQUE.....	20
III. EFFET DE LA TENEUR EN ION ETAIN ET EN PROTON.....	22
IV. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE LA REACTION.....	23
IV.1. Effet de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique.....	23
IV.2. Effet de la température de la réaction sur le rendement en acide adipique.....	24
IV.3. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique	25
IV.4. Effet de la concentration de H_2O_2 sur le rendement en acide adipique.....	25

IV.5. Effet du temps sur le rendement en acide adipique.....	26
IV.6. Effet du nombre de mole du substrat sur le rendement en acide adipique.....	26
V.CONCLUSION.....	27

Références bibliographiques

Conclusion générale

Résumé

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents types d'atomes d'oxygènes dans la structure Keggin	3
Tableau II.1 : Fréquences des bandes de vibration IR de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$	14
Tableau II.2 : Fréquences des bandes de vibration IR de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et des hetropolysels synthétisés	16
Tableau II.3 : Bandes caractéristiques UV-visible des hetropolysels synthétisés.....	17
Tableau III.1 : Rendements en acide adipique (R_{AA}) en fonction de la composition chimique des POMs de type Keggin.....	21
Tableau III.2 : Effet de la teneur en ion Sn^{2+} sur le rendement en AA	22
Tableau III.3 : Effet de la nature du substrat sur rendement en AA.....	23
Tableau III.4 : Effet de la température sur le rendement en acide adipique.....	24
Tableau III.5 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur le rendement en acide adipique	25
Tableau III.6 : Effet du temps sur rendement en acide adipique.....	26

Liste des figures

Figure I.1 : Différentes structures primaires des polyoxométallates	2
Figure I.2 : (a) Assemblage de trois octaèdres formant un groupement trimétallique M_3O_{13} (b) Structure de type Keggin	2
Figure I.3 : Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin.....	3
Figure I.4 : Quatre isomères structuraux de la famille de Keggin	3
Figure I.5 : Structure secondaire des polyoxometallate	4
Figure I.6 : Domaines de recherche des POMs.....	6
Figure I.7 : Procédé de Rasching de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène.....	7
Figure I.8 : Voies de synthèse de l'acide adipique	8
Figure I.9 : Procédé biologique de formation d'acide adipique.....	9
Figure I.10 : Procédé de la formation d'acide adipique	9
Figure I.11 : Procédé de la formation d'acide adipique voie électrochimie.....	9
Figure II.1 : Spectre IR de $H_3PMo_{12}O_{40}$	13
Figure II.2 : Spectres IR de (A) $H_4SiMo_{12}O_{40}$, (B) [a : $H_3PMo_{12}O_{40}$ et b : $H_4SiMo_{12}O_{40}$] ...	14
Figure II.3 : Spectres IR de $TBA_4SiMo_{12}O_{40}$ (a), $(TBA)Sn_{0.5}H_2SiMo_{12}O_{40}$ (b), $(TBA)_2SnSiMo_{12}O_{40}$ (c), $(TBA)_2Sn_{0.5}HSiMo_{12}O_{40}$ (d) et $(TBA)_3Sn_{0.5}SiMo_{12}O_{40}$ (e)	15
Figure II.4 : Spectre UV de $H_3PMo_{12}O_{40}$	16
Figure II.5 : Spectre UV de $H_4SiMo_{12}O_{40}$	17
Figure III.1 : Réaction de synthèse de l'AA	20
Figure III.2 : Spectre IR de l'acide adipique	20
Figure III.3 : Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique	24
Figure III.4 : Effet du nombre de mole du substrat et de la masse du catalyseur sur rendement en AA	26

Liste des abréviations

POM: Polyoxométallate

HPA: Hétéropolyacide

AA : Acide adipique

R_{AA} : Rendement en acide adipique

m_{cat} : Masse du catalyseur

AG: Acide glutarique

AS: Acide succinique

TBA: Terta butyl ammonium

One: Cyclohexanone

Ol: Cyclohexanol

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le développement d'une chimie la plus « verte » possible est l'un des principaux défis industriels du 21^{ème} siècle, douze principes fondateurs respectant l'environnement ont été fournis dans le cadre de la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. Comparés aux procédés stœchiométriques, les procédés catalytiques sont privilégiés. Ces derniers sont bénéfiques en termes de sécurité et de coûts, réduisent l'utilisation des solvants et nous permettent de travailler à basse température (réduit la consommation d'énergie)...ect. La catalyse est l'une des approches utilisées pour rendre les transformations chimiques plus efficaces et sélectives. En effet, les procédés catalytiques limitent les produits indésirables (déchets) par rapport aux réactions non catalytiques.

Dans ce travail, nous exposons le problème de la pollution causée par la réaction de production industrielle de l'acide adipique. Un produits trop demandé par le marché industriel mondial car il est utilisé dans la fabrication du nylon 6-6, les produits cosmétiques et pharmaceutiques. L'acide adipique est produit industriellement à partir du mélange cyclohexanone/cyclohexanol via le cyclohexane en utilisant un excès d'acide nitrique HNO_3 (60%) en présence du catalyseur Cu/V. Malheureusement, ce procédé génère la formation des gaz azotés nocifs dans l'atmosphère, provenant de la réduction de l'acide nitrique. Parmi ces gaz, le protoxyde d'azote (N_2O) présente un potentiel de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que celui de CO_2 et il est responsable de la destruction de la couche d'ozone. De nombreux essais ont été fait pour remplacer le procédé industriel de synthèse de l'acide adipique. Parmi eux, celui qui utilise le système (polyoxométallates- peroxyde d'hydrogène) semble être prometteur.

L'objectif de notre travail est de développer un procédé écologique pour la synthèse de l'acide adipique en remplaçant l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif, par le peroxyde d'hydrogène en présence de polyoxométallate de type Keggin comme catalyseur. Ce sont des solides non polluants, non toxiques et non corrosifs. D'autre part, le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus désirable après l'oxygène, qui peut remplacer HNO_3 dans cette nouvelle voie vue que sa réduction conduit uniquement à la formation de l'eau comme sous produit.

Les polyoxométallates étudiés, dans le cadre de ce travail, sont préparés et caractérisés par spectroscopies IR et UV visible. Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés catalytiques des polyoxométallates de formules $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{TBA}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, et $(\text{TBA})_{4-2x}\text{Sn}_x\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($x= 0,5$ ou 1) et $(\text{TBA})_{3-y}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_y\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($y= 1$ ou 2), dans la

réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique, en présence de H_2O_2 . Les effets de la composition chimique des polyoxométallates, la nature de substrat, la masse du catalyseur, la température et le temps de réaction, la concentration en H_2O_2 et le nombre de moles du substrat, sur le rendement en acide adipique seront examinés.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres, le premier est une synthèse bibliographique qui portera sur les polyoxometallates et l'acide adipique. Les méthodes de synthèse et la caractérisation physicochimique des polyoxométallates feront l'objet du second chapitre. Le dernier chapitre regroupera les résultats de la l'activité catalytique des POMs étudiés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. On terminera par une conclusion générale qui regroupera les principaux résultats obtenus.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le développement d'une chimie la plus « verte » possible est l'un des principaux défis industriels du 21^{ème} siècle, douze principes fondateurs respectant l'environnement ont été fournis dans le cadre de la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. Comparés aux procédés stœchiométriques, les procédés catalytiques sont privilégiés. Ces derniers sont bénéfiques en termes de sécurité et de coûts, réduisent l'utilisation des solvants et nous permettent de travailler à basse température (réduit la consommation d'énergie)...ect. La catalyse est l'une des approches utilisées pour rendre les transformations chimiques plus efficaces et sélectives. En effet, les procédés catalytiques limitent les produits indésirables (déchets) par rapport aux réactions non catalytiques.

Dans ce travail, nous exposons le problème de la pollution causée par la réaction de production industrielle de l'acide adipique. Un produit trop demandé par le marché industriel mondial car il est utilisé dans la fabrication du nylon 6-6, les produits cosmétiques et pharmaceutiques. L'acide adipique est produit industriellement à partir du mélange cyclohexanone/cyclohexanol via le cyclohexane en utilisant un excès d'acide nitrique HNO_3 (60%) en présence du catalyseur Cu/V. Malheureusement, ce procédé génère la formation des gaz azotés nocifs dans l'atmosphère, provenant de la réduction de l'acide nitrique. Parmi ces gaz, le protoxyde d'azote (N_2O) présente un potentiel de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que celui de CO_2 et il est responsable de la destruction de la couche d'ozone. De nombreux essais ont été faits pour remplacer le procédé industriel de synthèse de l'acide adipique. Parmi eux, celui qui utilise le système (polyoxométallates- peroxyde d'hydrogène) semble être prometteur.

L'objectif de notre travail est de développer un procédé écologique pour la synthèse de l'acide adipique en remplaçant l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif, par le peroxyde d'hydrogène en présence de polyoxométallate de type Keggin comme catalyseur. Ce sont des solides non polluants, non toxiques et non corrosifs. D'autre part, le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus désirable après l'oxygène, qui peut remplacer HNO_3 dans cette nouvelle voie vue que sa réduction conduit uniquement à la formation de l'eau comme sous produit.

Les polyoxométallates étudiés, dans le cadre de ce travail, sont préparés et caractérisés par spectroscopies IR et UV visible. Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés catalytiques des polyoxométallates de formules $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{TBA}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, et $(\text{TBA})_{4-2x}\text{Sn}_x\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 0,5$ ou 1) et $(\text{TBA})_{3-y}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_y\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($y = 1$ ou 2), dans la

réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique, en présence de H_2O_2 . Les effets de la composition chimique des polyoxométallates, la nature de substrat, la masse du catalyseur, la température et le temps de réaction, la concentration en H_2O_2 et le nombre de moles du substrat, sur le rendement en acide adipique seront examinés.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres, le premier est une synthèse bibliographique qui portera sur les polyoxometallates et l'acide adipique. Les méthodes de synthèse et la caractérisation physicochimique des polyoxométallates feront l'objet du second chapitre. Le dernier chapitre regroupera les résultats de la l'activité catalytique des POMs étudiés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. On terminera par une conclusion générale qui regroupera les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Étude Bibliographique

I. GENERALITE SUR LES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates (POMs) sont constitués de l'assemblage de métaux de haut degré d'oxydation des groupes V et VI (V^V , Mo^{VI} , W^{VI}) par des ligands oxo. Ainsi, la forme la plus courante en milieu aqueux est l'oxoanion $[MO_4]^{n-}$ ($n=1$; 2 ou 3) et par polycondensation de ce dernier en milieu acide, on obtient des isopolyanions $[M_mO_y]^z$ [1].

Le processus de polycondensation peut intégrer en faible proportion un non métal, appelé hétéroatome et conduire à la formation d'un hétéropolyanion (HPA), $[X_xM_mO_y]^{z-}$. Ce dernier peut être isolé soit sous forme d'acide si le contre-ion est un proton (H^+) dans ce cas le POM est appelé hétéropolyacide (HPA) ($H_z [X_xM_mO_y]$), soit sous forme de sel si le contre-ion est un cation métallique ou cation organique, le POM est alors appelé hétéropolysel ($Y_n[X_xM_mO_y]$) [2].

Certains POMs sont dits "classiques" comme les espèces à structure Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, Anderson $XM_6O_{24}^{n-}$ ou Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$; se sont celles majoritairement utilisées dans les applications des polyoxométallates [1].

I.1. Structure des polyoxométallates

Les POMs généralement désignés sous le nom de clusters métal-oxygène sont à la frontière entre la chimie de coordination et celle des oxydes.

Les HPAs ont pour formule générale $[X_xM_yO_z]^{(2z-nx-my)-}$, où $M(V^V, Mo^{VI}, W^{VI})$ est un atome addenda et X atome central ou hétéroatome ($P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}$). Les atomes addenda sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres MO_6 (plus rarement des tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par des sommets, arêtes et faces dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène [3].

I.1.1 Structure primaire classique

Il est important de rappeler que les POMs sont caractérisés par le rapport M/X. De très nombreux composés sont obtenus soit par variation du rapport M/X (9, 11, 12, 17, 18,...), soit en changeant la nature de X ou M [4].

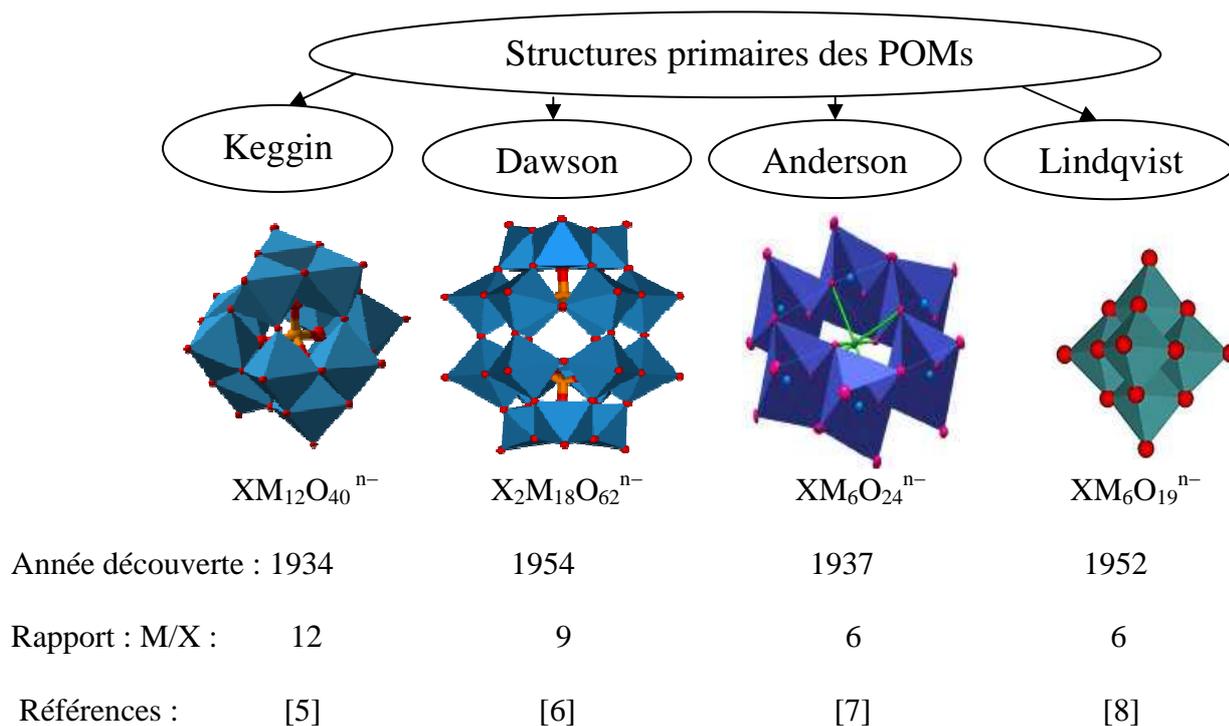


Figure I.1: Différentes structures primaires des polyoxométallates

Dans ce présent travail on s'intéresse à la structure de Keggin.

I.1.1.1. Structure Keggin

Les HPAs de type Keggin ont la formule générale $XM_{12}O_{40}^{n-}$, ayant un rapport M/X égal à 12/1. Ces composés sont constitués d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} . Ces groupements sont obtenus par mise en commun deux à deux, d'arêtes de trois octaèdres MO_6 , et sont eux-mêmes reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents [9].



Figure I. 2:(a) Assemblage de trois octaèdres formant un groupement trimétallique M_3O_{13}

(b) Structure de type Keggin [9]

Dans la structure de Keggin, on distingue quatre types d'oxygènes représentés dans ce tableau :

Tableau I.1 : Différents types d'atomes d'oxygènes dans la structure Keggin [10]

Type	Nombre d'atomes	Propriétés
O _a	4 oxygènes	communs au tétraèdre central XO ₄ et aux trois octaèdres MO ₆ d'un même groupement trimétallique M ₃ O ₁₃ (X-O _a)
O _b	12 oxygènes pontant	Communs à deux octaèdres partageant un sommet lié au groupement M ₃ O ₁₃ (M-O _b -M)
O _c	12 oxygènes pontant	Communs à deux octaèdres partageant une arête (M-O _c -M)
O _d	12 oxygènes terminaux	Liés avec une double liaison à un seul atome métallique (M=O _d)

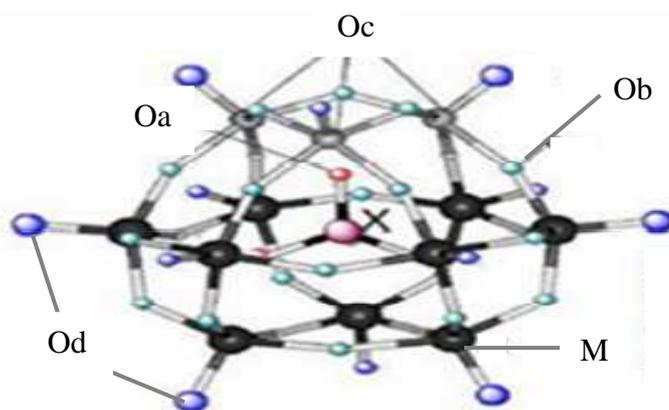
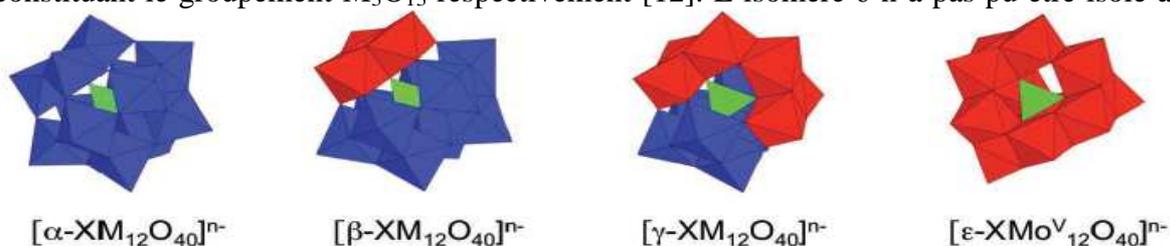


Figure I.3 : Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin [11]

I.1.1.2. Isomères de la structure de Keggin

La structure Keggin correspond à l'isomère α , la forme la plus stable. Il en existe d'autres (β , γ , δ , ϵ) obtenus par rotation d'un angle de 60, 120 et 180°, de l'un des octaèdres constituant le groupement M₃O₁₃ respectivement [12]. L'isomère δ n'a pas pu être isolé à ce



jour [13].

Figure I.4 : Quatre isomères structuraux de la famille de Keggin [13]

I.1.2. Structure secondaire

Les hétéropolyanions cristallisent généralement avec un grand nombre de molécules d'eau, variant avec l'acidité de la solution, la température et le contre-ion.

A basse température (4°C) et faible acidité, des composées hautement hydratée (29-30 H₂O) sont observés pour les hétéropolyacides. Ces cristaux ne sont pas stables à température ambiante et s'effleurissent rapidement, conduisant à des hydrates à 13-14 H₂O, généralement avec une faible cristallinité due au processus de déshydratation [14].

La structure cristalline des acides H₃PMo₁₂O₄₀. 13 H₂O et H₄SiMo₁₂O₄₀. 13H₂O montre que, dans l'état hydraté, les anions de Keggin sont régulièrement reliés par un réseau de molécules d'eau, où les ponts hydrogènes effectuent le lien entre les groupements métalliques (Mo,W...) du polyanion et les molécules d'eau [14].

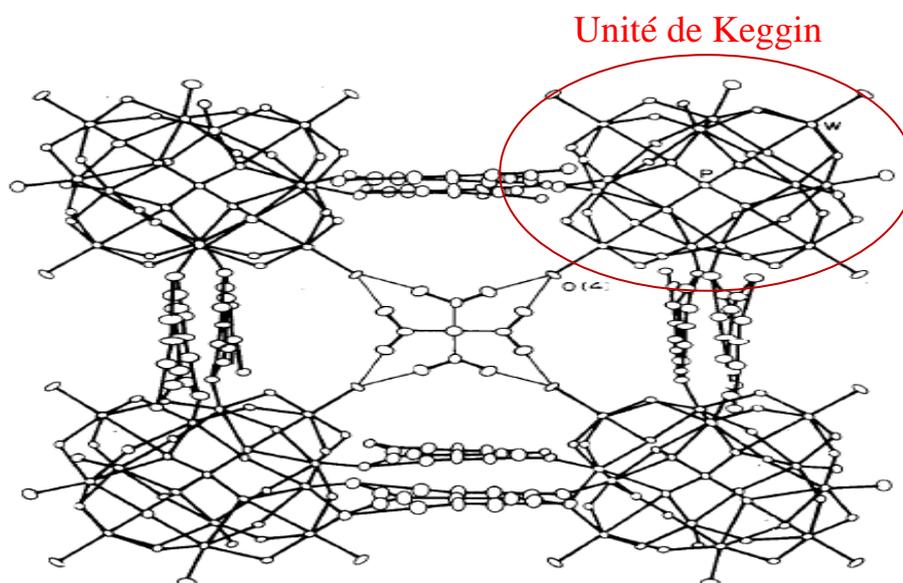


Figure I.5 : Structure secondaire de polyoxométallate [15]

I.2. Propriété des polyoxométallates de type Keggin

Les POMs sont des substances solides non toxiques et non odorantes avec des masses molaires très élevées (~2kg/mole). Leurs propriétés physico-chimiques sont différentes de celles des oxydes métalliques. Les hétéropolyacides et les sels avec des contre-ions de petit rayon sont ainsi très solubles dans l'eau et dans les solvants polaires. En solution, leur stabilité dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du solvant, le pH, la concentration des espèces et la température [16].

I.2.1. Propriété redox

Les propriétés redox des hétéropolycomposés dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W, ...) et de l'atome central (P, Si, ...). Ainsi $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est plus réductible que $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. D'autre part, il est bien connu que le potentiel d'oxydoréduction décroît dans l'ordre suivant: $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$; le vanadium est donc le métal le plus réductible [17].

A l'état liquide comme à l'état solide, les POMs sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", tout en conservant leur structure [16].

I.2.2. Propriété acido-basique

- Acidité de Bronsted

En solution aqueuse, les HPAs se comportent comme des acides forts. Les propriétés acido-basiques des HPAs dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome addenda, de l'hétéroatome et du contre-ion.

- Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis. Il existe classiquement une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation ; plus le cation est électropositif, plus l'acide est fort [18].

I.2.3. Propriété thermique

La stabilité thermique dépend de la composition des POMs. Les composés molybdiques sont moins stables que les composés tungstiques. La stabilité thermique des acides augmente selon l'ordre suivant:



I.3. Applications des polyoxométallates de type Keggin

I.3.1. Application dans des domaines liés l'environnement

➤ **Traitement des déchets :** Les POMs sont utilisés le plus souvent dans le traitement des déchets radio actif. Le problème majeur rencontré est l'absorption et l'adsorption des actinides par les espèces minérales et colloïdales, les POMs sont considérés comme susceptibles de simuler ces espèces qui impliquent la séparation des actinides [20].

➤ **Application en catalyse :** Bien qu'il existe de nombreuses autres applications des POMs, la catalyse est la plus développée.

A l'état solide, comme en phase liquide les propriétés catalytiques des POMs dépendent de leurs structures, de leur propriétés acido basique et rédox. Les HPAs possèdent également une forte acidité de Bronsted qui peut être mise à profit dans des processus de catalyse acide, ils présentent également l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Les HPAs sont utilisées en industrie comme par exemple dans la réaction d'hydratation de propylène et du butène en phase liquide par l'acide hétéropolytungstique $H_3PW_{12}O_{40}$ [21, 22].

Les applications des POMs s'étendent à divers secteurs tels que la photochimie, la chimie, la physique... et en médecine, l'intérêt des POMs réside dans leur activité anti virale et anti-rétro virale. Ces derniers sont également rencontrés en électronique où certains peuvent servir de conducteur protonique, en chimie analytique où ils servent à séparer, identifier et quantifier de nombreux éléments ainsi que dans le domaine des matériaux [23].

Les différents domaines de recherche s'intéressant aux POMs sont représentés sur le schéma ci dessous:

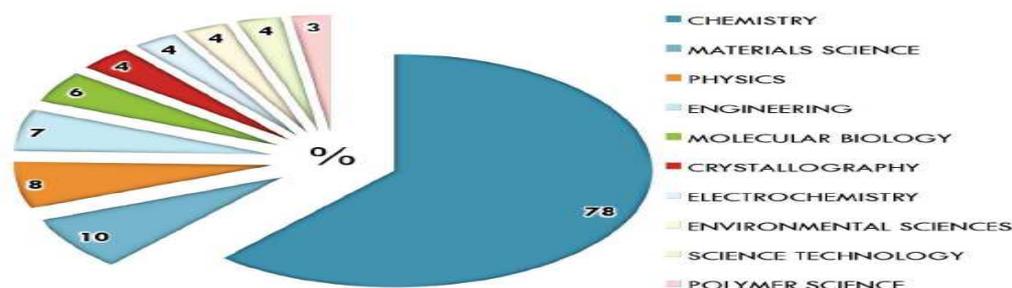


Figure I .6: Domaines de recherche des POMs (Web of Science, période 1945 – 2013)

II. GENERALITE SUR LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

II.1. Définition de l'acide adipique

L'acide adipique(AA) est un composé organique de formule $C_6H_{10}O_4$ sous forme de solide cristallin blanc de structure monoclinique. L'AA ou acide 1,6-hexanedioïque est facilement soluble dans les solvants organiques. Par contre, il est peu soluble dans l'eau. Les températures d'ébullition et de fusion de l'acide adipique sont de $337^{\circ}C$, $152^{\circ}C$ respectivement [24].

L'AA est utilisé principalement comme principal constituant du nylon (nylon-6/6), représentant environ la moitié de la molécule de nylon. Il est également utilisé dans la fabrication de lubrifiants synthétiques à basse température, de fibres synthétiques, de revêtements, les plastiques, les résines de polyuréthane et les plastifiants et pour donner à certains produits alimentaires d'imitation une saveur piquante [25].

II.2. Réactions de synthèse de l'acide adipique

II.2.1. Synthèse industrielle

Le principal processus industriel pour la production d'AA se fait en deux étapes. La première étape est l'oxydation de cyclohexane en utilisant l'air pour former un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone, le cyclohexanol peut être obtenu par hydrogénation de phénol ou l'hydratation du cyclohexène. La deuxième étape est l'oxydation du cyclohexanol et/ou cyclohexanone avec un excès de HNO_3 concentré (40-60%) en présence catalyseur Cu/V . Les sous-produits de ce processus sont les acides glutarique (AG) et succinique (AS) en plus des produits azotés NO_2 , N_2O , N_2O_2 et N_2O_5 [26].

Il existe plusieurs voies de synthèse commercialement réalisables à partir du benzène via le phénol dont le procédé Raschig. Ce dernier est un procédé économique car il utilise directement la matière première (Benzène) et le rendement de l'acide adipique produit est très élevés (figure I.7) [27].

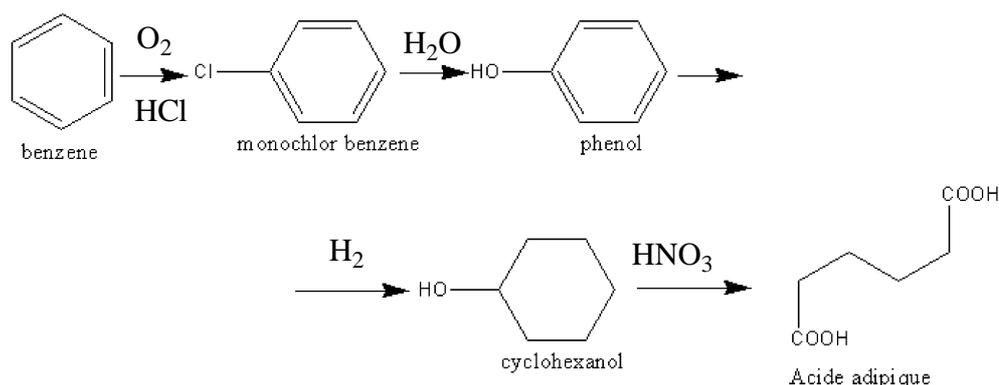


Figure I.7 : Procédé de Raschig de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène

II.2.2. Impact de la synthèse industrielle sur l'environnement

L'oxyde nitreux (N_2O) est l'inévitable gaspillage stœchiométrique produit par le processus industriel. Malgré les efforts déployés pour diminuer l'émission de ces déchets en récupérant ou recyclant l'oxyde nitreux, environ 400,000 tonnes métriques sont toujours émises dans l'environnement chaque année, ce qui correspond à 5-8% des émissions anthropiques mondiales de N_2O [28].

Il est bien connu que les oxydes d'azote provoquent l'appauvrissement de l'ozone ainsi que des pluies acides et le smog qui nuisent à notre terre [28].

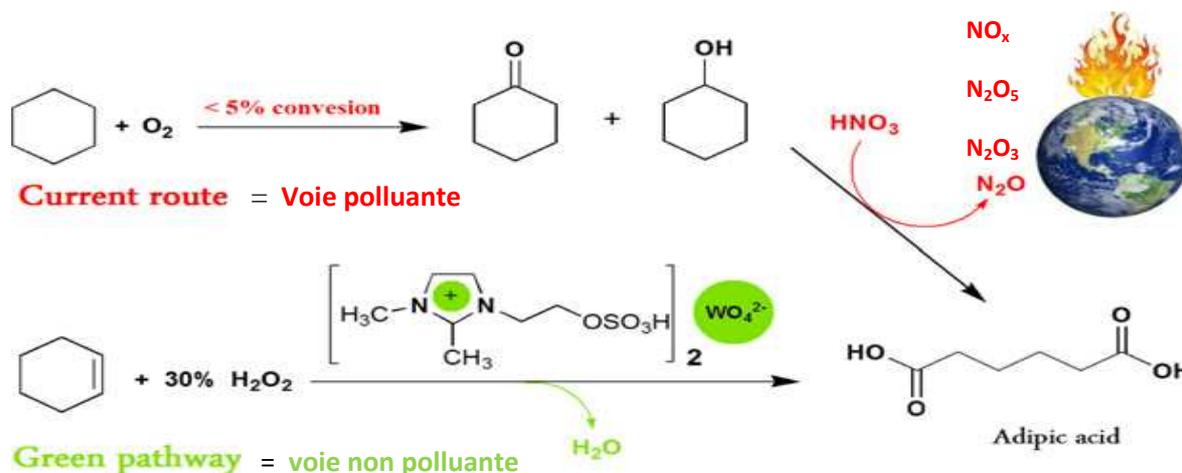


Figure I.8 : Voies de synthèse de l'acide adipique [29]

À l'heure actuelle, beaucoup de travaux de recherches s'orientent vers la voie du développement d'un protocole vert, en tant que voie alternative sans HNO_3 pour la synthèse de l'AA.

II.2.3. Autre voies de synthèse

De nombreuses tentatives ont été faites pour substituer l'acide nitrique utilisé dans le procédé industriel, par des systèmes catalytiques vert en utilisant des oxydants respectueux de l'environnement, tels que l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène qui ne conduit pas à des produits secondaires polluants [30].

II.2.3.1. Oxydation du cyclohexane

L'oxydation aérobie du cyclohexane implique l'acide adipique (AA) et des sous produit. Cette synthèse a été effectuée en utilisant une série d'agents non polluants. Le catalyseur utilisée est de type Anderson ($[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) sous pression d'oxygène (figure I.9) [31].

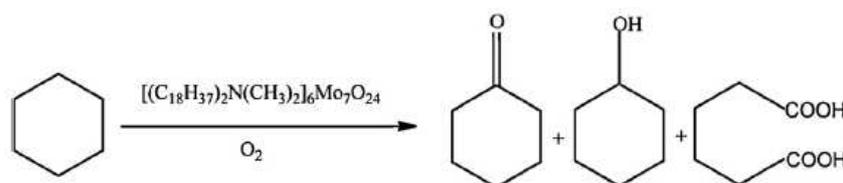


Figure I.9 : Procédé biologique de formation d'acide adipique

II.2.3.2. Oxydation du cyclohexène

L'acide adipique peut être obtenu par oxydation du cyclohexène par du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur.

L'oxydation du cyclohexène par H_2O_2 implique typiquement l'époxydation de la double liaison, son ouverture et sa transformation en un diol, puis une oxydation de BaeyereVilliger et des étapes d'hydrolyse multiples résultent en un acide adipique. L'étape clé pour cette réaction dans un milieu aqueux est d'amener tous les réactifs en contact étroit (figure I.10) [32].

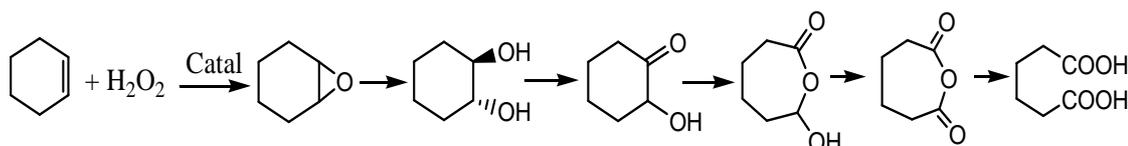


Figure I.10 : Procédé de formation d'acide adipique

II.2.2.3. Oxydation de cyclohexanol

L'acide adipique a été obtenu par oxydation du cyclohexanol par voie électrochimie, et cela par l'électrode NiOOH , dans un milieu basique en présence de H_2O_2 ou O_2 (figure I.11) [33].

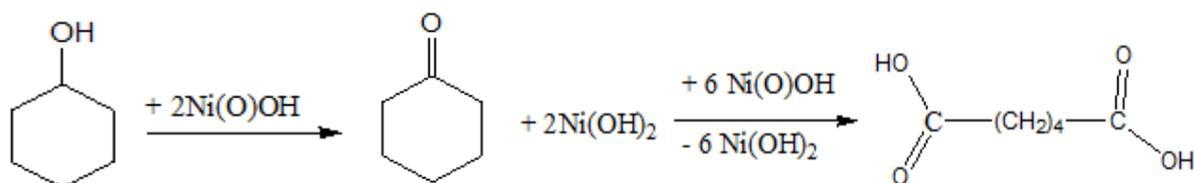


Figure I.11 : Procédé de formation d'acide adipique voie électrochimie

II.3. Réaction de synthèse de l'acide adipique en présence des polyoxométallates

🇫🇷 F. Cavani et coll

Le rapport des travaux réalisés traite des résultats d'une étude sur l'oxydation de cyclohexanone avec solvant (eau) et un co-solvant (d'acide acétique), en acide adipique. La réaction est catalysée par des polyoxométallates de type Keggin de composition $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12}$.

xV_xO_{40} ($x = 1$ et 2) en présence de l'air et elle est réalisée dans un réacteur semi-continu de réservoir agité [34].

M. Moudjahed et coll

Le catalyseur $K_6P_2MoWO_{62}$ de type Dawson a été utilisé pour l'oxydation du mélange équimolaire (cyclohexanol/cyclohexanone) en présence de H_2O_2 à 30 % sans solvant et sans ajout d'acide pour un rendement de 69% [35].

L. Meng et coll

L'oxydation de cyclohexene en une seule étape en utilisant le $H_3PW_4O_{24}$ de type Anderson comme catalyseur a donné un bon résultat vis-à-vis de l'acide adipique. Une performance catalytique excellente a été observée le long de cinq cycles de réaction avec un rendement égale à 90,9% [36].

C. Rabia et coll

On aboutit par l'oxydation de la cyclohexanone en présence de H_2O_2 à des rendements de l'ordre de 32-75% en AA en utilisant les polyoxométallates de type Keggin de formule $Co_xPMo_{12}O_{40}$. D'autres travaux ont été réalisés sur l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique et en utilisant le POM de formule $(NH_4)_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}O_{40}$, le rendement obtenu est de 45% [30,37].

Chapitre I

Étude Bibliographique

I. GENERALITE SUR LES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates (POMs) sont constitués de l'assemblage de métaux de haut degré d'oxydation des groupes V et VI (V^V , Mo^{VI} , W^{VI}) par des ligands oxo. Ainsi, la forme la plus courante en milieu aqueux est l'oxoanion $[MO_4]^{n-}$ ($n=1$; 2 ou 3) et par polycondensation de ce dernier en milieu acide, on obtient des isopolyanions $[M_mO_y]^z$ [1].

Le processus de polycondensation peut intégrer en faible proportion un non métal, appelé hétéroatome et conduire à la formation d'un hétéropolyanion (HPA), $[X_xM_mO_y]^{z-}$. Ce dernier peut être isolé soit sous forme d'acide si le contre-ion est un proton (H^+) dans ce cas le POM est appelé hétéropolyacide (HPA) ($H_z [X_xM_mO_y]$), soit sous forme de sel si le contre-ion est un cation métallique ou cation organique, le POM est alors appelé hétéropolysel ($Y_n[X_xM_mO_y]$) [2].

Certains POMs sont dits "classiques" comme les espèces à structure Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, Anderson $XM_6O_{24}^{n-}$ ou Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$; se sont celles majoritairement utilisées dans les applications des polyoxométallates [1].

I.1. Structure des polyoxométallates

Les POMs généralement désignés sous le nom de clusters métal-oxygène sont à la frontière entre la chimie de coordination et celle des oxydes.

Les HPAs ont pour formule générale $[X_xM_yO_z]^{(2z-nx-my)-}$, où $M(V^V, Mo^{VI}, W^{VI})$ est un atome addenda et X atome central ou hétéroatome ($P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}$). Les atomes addenda sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres MO_6 (plus rarement des tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par des sommets, arêtes et faces dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène [3].

I.1.1 Structure primaire classique

Il est important de rappeler que les POMs sont caractérisés par le rapport M/X. De très nombreux composés sont obtenus soit par variation du rapport M/X (9, 11, 12, 17, 18,...), soit en changeant la nature de X ou M [4].

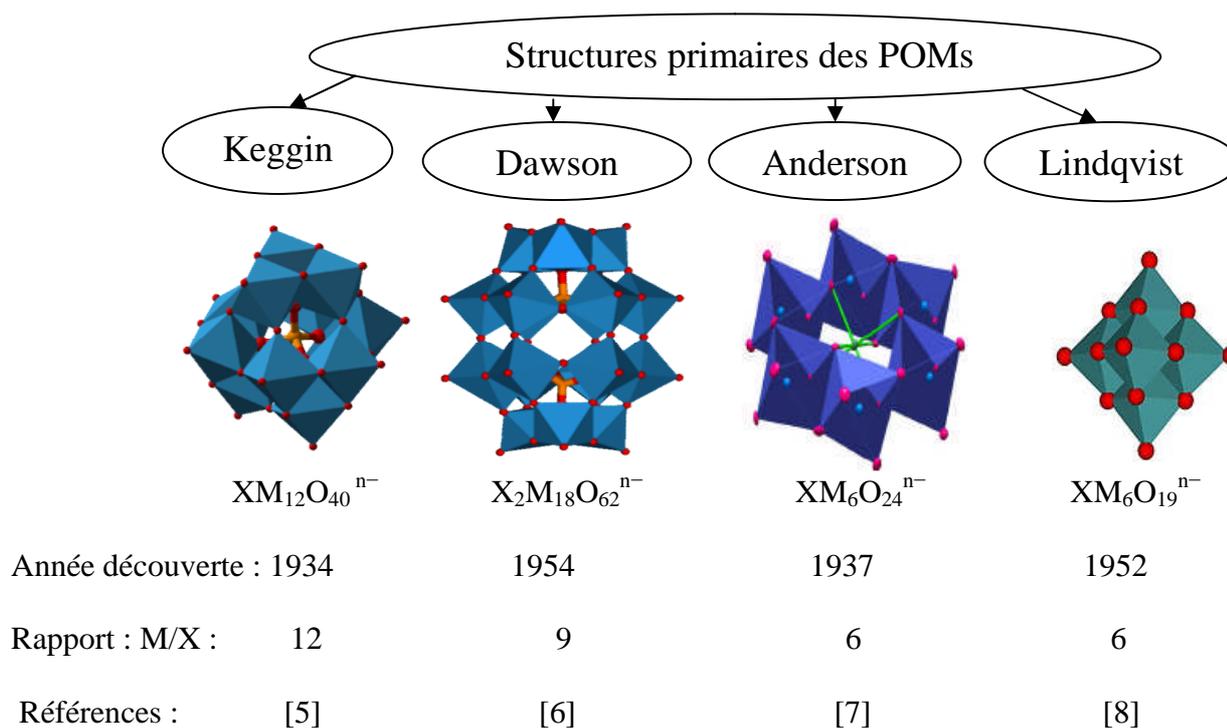


Figure I.1: Différentes structures primaires des polyoxométallates

Dans ce présent travail on s'intéresse à la structure de Keggin.

I.1.1.1. Structure Keggin

Les HPAs de type Keggin ont la formule générale $XM_{12}O_{40}^{n-}$, ayant un rapport M/X égal à 12/1. Ces composés sont constitués d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} . Ces groupements sont obtenus par mise en commun deux à deux, d'arêtes de trois octaèdres MO_6 , et sont eux-mêmes reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents [9].



Figure I. 2:(a) Assemblage de trois octaèdres formant un groupement trimétallique M_3O_{13}

(b) Structure de type Keggin [9]

Dans la structure de Keggin, on distingue quatre types d'oxygènes représentés dans ce tableau :

Tableau I.1 : Différents types d'atomes d'oxygènes dans la structure Keggin [10]

Type	Nombre d'atomes	Propriétés
O _a	4 oxygènes	communs au tétraèdre central XO ₄ et aux trois octaèdres MO ₆ d'un même groupement trimétallique M ₃ O ₁₃ (X-O _a)
O _b	12 oxygènes pontant	Communs à deux octaèdres partageant un sommet lié au groupement M ₃ O ₁₃ (M-O _b -M)
O _c	12 oxygènes pontant	Communs à deux octaèdres partageant une arête (M-O _c -M)
O _d	12 oxygènes terminaux	Liés avec une double liaison à un seul atome métallique (M=O _d)

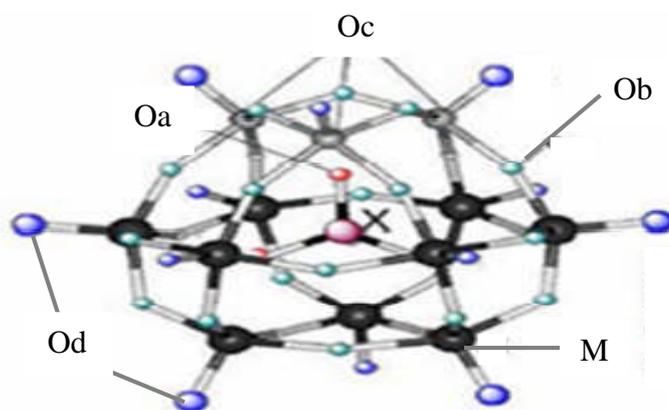
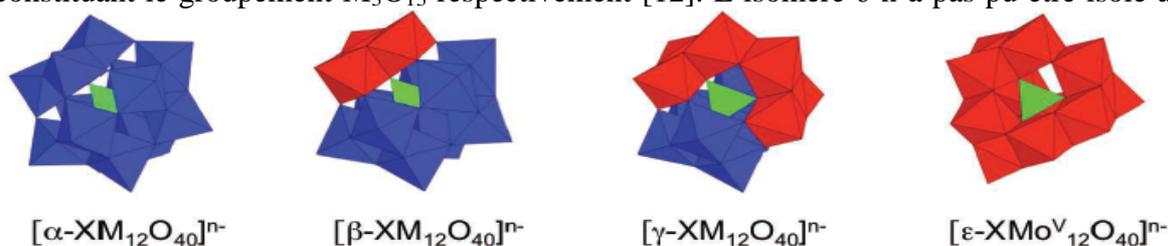


Figure I.3 : Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin [11]

I.1.1.2. Isomères de la structure de Keggin

La structure Keggin correspond à l'isomère α , la forme la plus stable. Il en existe d'autres (β , γ , δ , ϵ) obtenus par rotation d'un angle de 60, 120 et 180°, de l'un des octaèdres constituant le groupement M₃O₁₃ respectivement [12]. L'isomère δ n'a pas pu être isolé à ce



jour [13].

Figure I.4 : Quatre isomères structuraux de la famille de Keggin [13]

I.1.2. Structure secondaire

Les hétéropolyanions cristallisent généralement avec un grand nombre de molécules d'eau, variant avec l'acidité de la solution, la température et le contre-ion.

A basse température (4°C) et faible acidité, des composées hautement hydratée (29-30 H₂O) sont observés pour les hétéropolyacides. Ces cristaux ne sont pas stables à température ambiante et s'effleurissent rapidement, conduisant à des hydrates à 13-14 H₂O, généralement avec une faible cristallinité due au processus de déshydratation [14].

La structure cristalline des acides H₃PMo₁₂O₄₀. 13 H₂O et H₄SiMo₁₂O₄₀. 13H₂O montre que, dans l'état hydraté, les anions de Keggin sont régulièrement reliés par un réseau de molécules d'eau, où les ponts hydrogènes effectuent le lien entre les groupements métalliques (Mo,W...) du polyanion et les molécules d'eau [14].

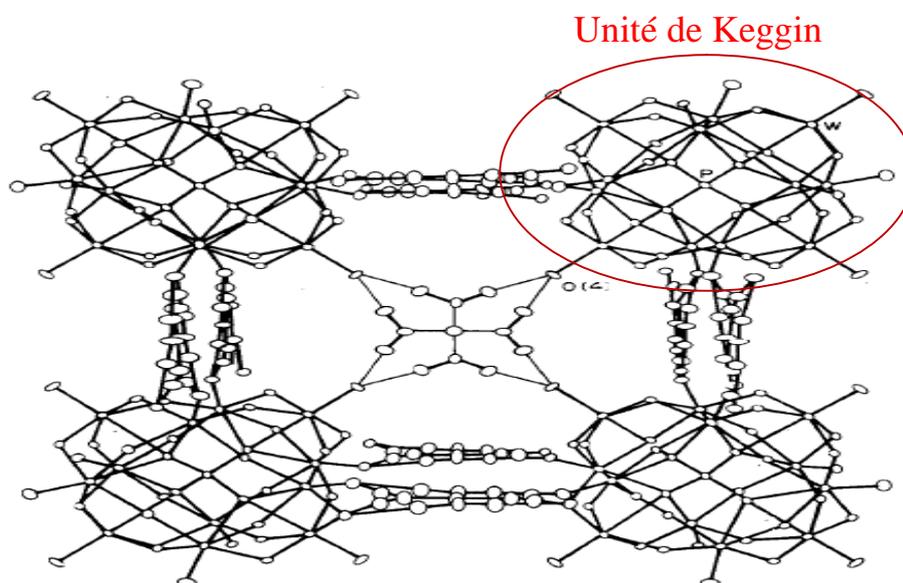


Figure I.5 : Structure secondaire de polyoxométallate [15]

I.2. Propriété des polyoxométallates de type Keggin

Les POMs sont des substances solides non toxiques et non odorantes avec des masses molaires très élevées (~2kg/mole). Leurs propriétés physico-chimiques sont différentes de celles des oxydes métalliques. Les hétéropolyacides et les sels avec des contre-ions de petit rayon sont ainsi très solubles dans l'eau et dans les solvants polaires. En solution, leur stabilité dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du solvant, le pH, la concentration des espèces et la température [16].

I.2.1. Propriété redox

Les propriétés redox des hétéropolycomposés dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W, ...) et de l'atome central (P, Si, ...). Ainsi $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est plus réductible que $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. D'autre part, il est bien connu que le potentiel d'oxydoréduction décroît dans l'ordre suivant: $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$; le vanadium est donc le métal le plus réductible [17].

A l'état liquide comme à l'état solide, les POMs sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", tout en conservant leur structure [16].

I.2.2. Propriété acido-basique

- Acidité de Bronsted

En solution aqueuse, les HPAs se comportent comme des acides forts. Les propriétés acido-basiques des HPAs dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome addenda, de l'hétéroatome et du contre-ion.

- Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis. Il existe classiquement une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation ; plus le cation est électropositif, plus l'acide est fort [18].

I.2.3. Propriété thermique

La stabilité thermique dépend de la composition des POMs. Les composés molybdiques sont moins stables que les composés tungstiques. La stabilité thermique des acides augmente selon l'ordre suivant:



I.3. Applications des polyoxométallates de type Keggin

I.3.1. Application dans des domaines liés l'environnement

➤ **Traitement des déchets :** Les POMs sont utilisés le plus souvent dans le traitement des déchets radio actif. Le problème majeur rencontré est l'absorption et l'adsorption des actinides par les espèces minérales et colloïdales, les POMs sont considérés comme susceptibles de simuler ces espèces qui impliquent la séparation des actinides [20].

➤ **Application en catalyse :** Bien qu'il existe de nombreuses autres applications des POMs, la catalyse est la plus développée.

A l'état solide, comme en phase liquide les propriétés catalytiques des POMs dépendent de leurs structures, de leur propriétés acido basique et rédox. Les HPAs possèdent également une forte acidité de Bronsted qui peut être mise à profit dans des processus de catalyse acide, ils présentent également l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Les HPAs sont utilisées en industrie comme par exemple dans la réaction d'hydratation de propylène et du butène en phase liquide par l'acide hétéropolytungstique $H_3PW_{12}O_{40}$ [21, 22].

Les applications des POMs s'étendent à divers secteurs tels que la photochimie, la chimie, la physique... et en médecine, l'intérêt des POMs réside dans leur activité anti virale et anti-rétro virale. Ces derniers sont également rencontrés en électronique où certains peuvent servir de conducteur protonique, en chimie analytique où ils servent à séparer, identifier et quantifier de nombreux éléments ainsi que dans le domaine des matériaux [23].

Les différents domaines de recherche s'intéressant aux POMs sont représentés sur le schéma ci dessous:

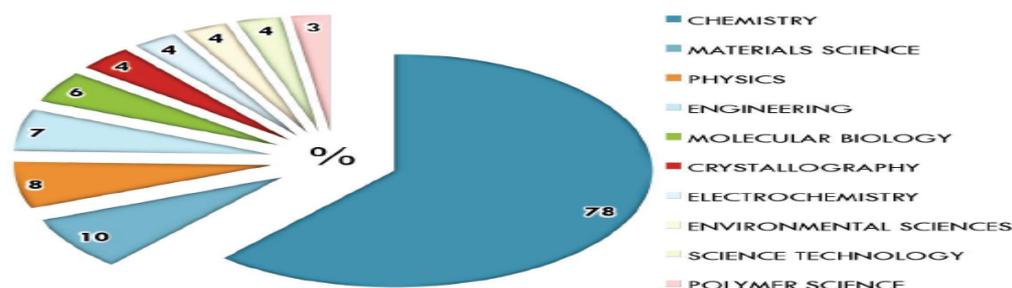


Figure I .6: Domaines de recherche des POMs (Web of Science, période 1945 – 2013)

II. GENERALITE SUR LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

II.1. Définition de l'acide adipique

L'acide adipique(AA) est un composé organique de formule $C_6H_{10}O_4$ sous forme de solide cristallin blanc de structure monoclinique. L'AA ou acide 1,6-hexanedioïque est facilement soluble dans les solvants organiques. Par contre, il est peu soluble dans l'eau. Les températures d'ébullition et de fusion de l'acide adipique sont de $337^{\circ}C$, $152^{\circ}C$ respectivement [24].

L'AA est utilisé principalement comme principal constituant du nylon (nylon-6/6), représentant environ la moitié de la molécule de nylon. Il est également utilisé dans la fabrication de lubrifiants synthétiques à basse température, de fibres synthétiques, de revêtements, les plastiques, les résines de polyuréthane et les plastifiants et pour donner à certains produits alimentaires d'imitation une saveur piquante [25].

II.2. Réactions de synthèse de l'acide adipique

II.2.1. Synthèse industrielle

Le principal processus industriel pour la production d'AA se fait en deux étapes. La première étape est l'oxydation de cyclohexane en utilisant l'air pour former un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone, le cyclohexanol peut être obtenu par hydrogénation de phénol ou l'hydratation du cyclohexène. La deuxième étape est l'oxydation du cyclohexanol et/ou cyclohexanone avec un excès de HNO_3 concentré (40-60%) en présence catalyseur Cu/V . Les sous-produits de ce processus sont les acides glutarique (AG) et succinique (AS) en plus des produits azotés NO_2 , N_2O , N_2O_2 et N_2O_5 [26].

Il existe plusieurs voies de synthèse commercialement réalisables à partir du benzène via le phénol dont le procédé Raschig. Ce dernier est un procédé économique car il utilise directement la matière première (Benzène) et le rendement de l'acide adipique produit est très élevés (figure I.7) [27].

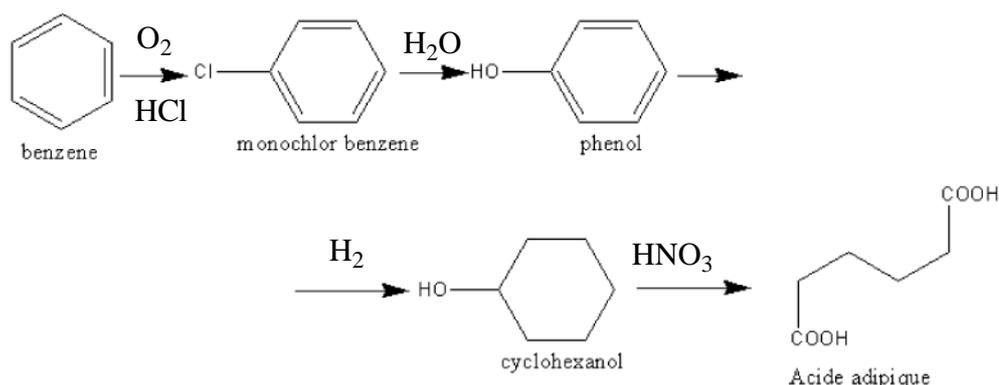


Figure I.7 : Procédé de Raschig de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène

II.2.2. Impact de la synthèse industrielle sur l'environnement

L'oxyde nitreux (N_2O) est l'inévitable gaspillage stœchiométrique produit par le processus industriel. Malgré les efforts déployés pour diminuer l'émission de ces déchets en récupérant ou recyclant l'oxyde nitreux, environ 400,000 tonnes métriques sont toujours émises dans l'environnement chaque année, ce qui correspond à 5-8% des émissions anthropiques mondiales de N_2O [28].

Il est bien connu que les oxydes d'azote provoquent l'appauvrissement de l'ozone ainsi que des pluies acides et le smog qui nuisent à notre terre [28].

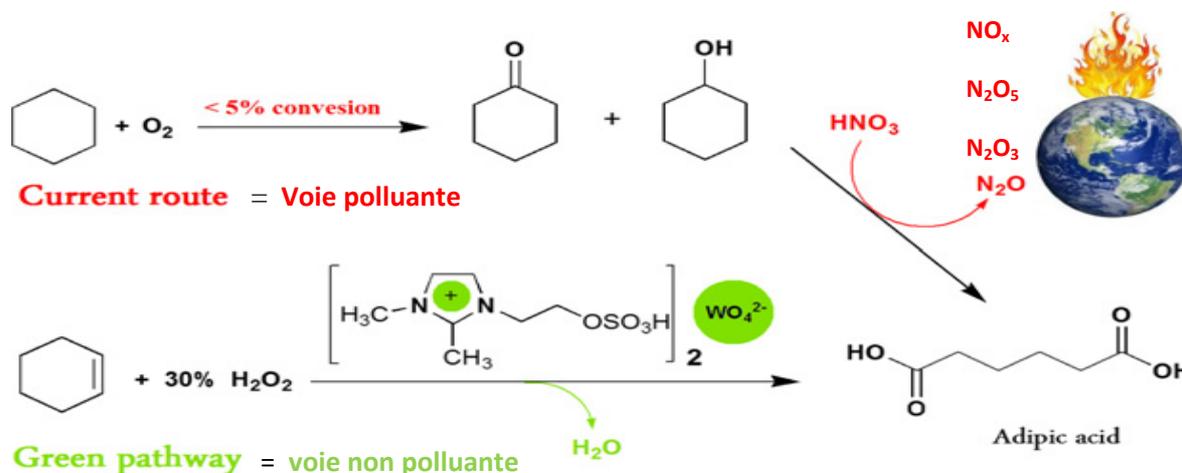


Figure I.8 : Voies de synthèse de l'acide adipique [29]

À l'heure actuelle, beaucoup de travaux de recherches s'orientent vers la voie du développement d'un protocole vert, en tant que voie alternative sans HNO_3 pour la synthèse de l'AA.

II.2.3. Autre voies de synthèse

De nombreuses tentatives ont été faites pour substituer l'acide nitrique utilisé dans le procédé industriel, par des systèmes catalytiques vert en utilisant des oxydants respectueux de l'environnement, tels que l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène qui ne conduit pas à des produits secondaires polluants [30].

II.2.3.1. Oxydation du cyclohexane

L'oxydation aérobie du cyclohexane implique l'acide adipique (AA) et des sous produit. Cette synthèse a été effectuée en utilisant une série d'agents non polluants. Le catalyseur utilisée est de type Anderson ($[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) sous pression d'oxygène (figure I.9) [31].

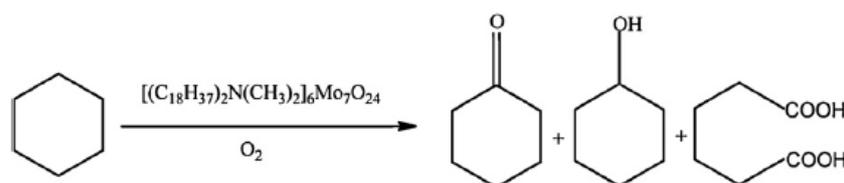


Figure I.9 : Procédé biologique de formation d'acide adipique

II.2.3.2. Oxydation du cyclohexène

L'acide adipique peut être obtenu par oxydation du cyclohexène par du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur.

L'oxydation du cyclohexène par H_2O_2 implique typiquement l'époxydation de la double liaison, son ouverture et sa transformation en un diol, puis une oxydation de Baeyer-Villiger et des étapes d'hydrolyse multiples résultent en un acide adipique. L'étape clé pour cette réaction dans un milieu aqueux est d'amener tous les réactifs en contact étroit (figure I.10) [32].

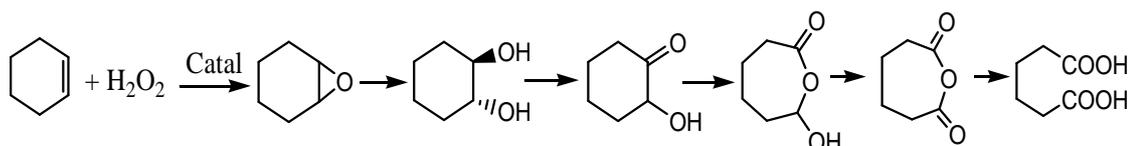


Figure I.10 : Procédé de formation d'acide adipique

II.2.2.3. Oxydation de cyclohexanol

L'acide adipique a été obtenu par oxydation du cyclohexanol par voie électrochimie, et cela par l'électrode $NiOOH$, dans un milieu basique en présence de H_2O_2 ou O_2 (figure I.11) [33].

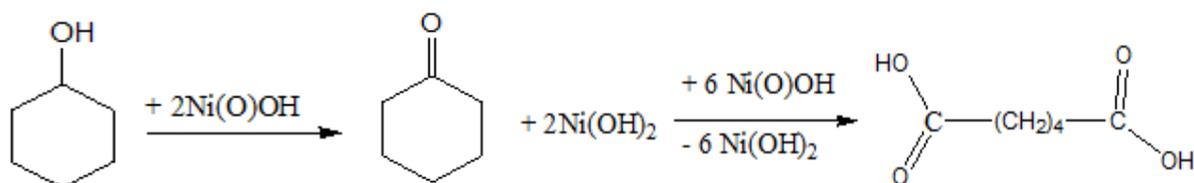


Figure I.11 : Procédé de formation d'acide adipique voie électrochimie

II.3. Réaction de synthèse de l'acide adipique en présence des polyoxométallates

🇫🇷 F. Cavani et coll

Le rapport des travaux réalisés traite des résultats d'une étude sur l'oxydation de cyclohexanone avec solvant (eau) et un co-solvant (d'acide acétique), en acide adipique. La réaction est catalysée par des polyoxométallates de type Keggin de composition $H_{3+x}PMo_{12}$.

xV_xO_{40} ($x = 1$ et 2) en présence de l'air et elle est réalisée dans un réacteur semi-continu de réservoir agité [34].

M. Moudjahed et coll

Le catalyseur $K_6P_2MoWO_{62}$ de type Dawson a été utilisé pour l'oxydation du mélange équimolaire (cyclohexanol/cyclohexanone) en présence de H_2O_2 à 30 % sans solvant et sans ajout d'acide pour un rendement de 69% [35].

L. Meng et coll

L'oxydation de cyclohexene en une seule étape en utilisant le $H_3PW_4O_{24}$ de type Anderson comme catalyseur a été donné un bon résultat vis-à-vis de l'acide adipique. Une performance catalytique excellente a été observée le long de cinq cycles de réaction avec un rendement égale à 90,9% [36].

C. Rabia et coll

On aboutit par l'oxydation de la cyclohexanone en présence de H_2O_2 à des rendements de l'ordre de 32-75% en AA en utilisant les polyoxométallates de type Keggin de formule $Co_xPMo_{12}O_{40}$. D'autres travaux ont été réalisés sur l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique et en utilisant le POM de formule $(NH_4)_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}O_{40}$, le rendement obtenu est de 45% [30,37].

Références bibliographiques

- [1] A. Proust. L'actualité chimique, 55 juillet-Aout (2000)
- [2] M. Moudjahed. Thèses de Magister, USTHB (2012)
- [3] S. Mansouri. Thèse de Doctorat, Tizi-Ouzou (2014)
- [4] F. Dounghmene. Thèse de Doctorat, Paris sud (2014)
- [5] F. Keggin, Proc.Roy. Soc, A144 (1934) 75. 4
- [6] B. Dawson. Acta. Cristallog, 126 (1953) 5, 6
- [7] J. S. Anderson. Nature, 140 (1937) 150
- [8] I. Linvist. Acta. Cyst, 5 (1932) 667
- [9] D.Shaming. Thèse de Doctorat, Paris sud (2010)
- [10] S. Hocine. Thèse de Doctorat, USTHB (2003)
- [11] S. Boudjma. Thèse Doctorat, Tlemcen (2015)
- [12] Y. Jcannin, G. Herve and A. Proust, Inorg. Chim. Acta, 189 (1992) 319
- [13] M .Vincent Jallet. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2014)
- [14] I.Andrien. Thèse de Doctorat, Université de Lille (1997)
- [15] M. Nicolas Legagneux. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon (2009)
- [16] A. Tahar. Thèse de Magister, USTHB (2012)
- [17] A. Griboval. Thèse de Doctorat, Université de Lille (1998)
- [18] O .Benlounes. Thèse de Doctorat, Tizi-Ouzou
- [19] H. G. Jerschkeutz, E. Alsdorf, H.Fishter, W. Hanke, K. Jancke, G.Olman, Z.Anorg, All. Chemi, 526 (1989) 73
- [20] R. Ngo Biboum bimong. Thèse de Doctorat, Paris Sud (2011)
- [21] L. Plault. Thèse de Doctorat, Bordeaux (2006)

- [22] D. E. Katsoulis. Chem. Rev, 98 (1998) 359
- [23] L. Zair. Thèse de Doctorat, Lille (2003)
- [24] Russian journal of applied chemistry, 78 (2005) 404-408
- [25] S. A. Chavan , D. Srinivas, P. Rotmany. Journal of catalysis, 212 (2002) 39-45
- [26] A. Tahar, S.benadji , L. Dermeche, C. Marchal-Rochet C. Rabia. Catalysis letters 144 (2014)
- [27] A. F. Lindsay special supplement to chemical engineering science, 3 (1954)
- [28] Shi. Gang Zhang , Heng fiang, Hong Gong, Zhao Lin Sun, Petro Leuin, science and thcnologie, 21 (2003) 275- 282
- [29] M. Vafaezadeh, M. Mahmoodi Hashemi, Chimical engineering Journal 221(2013) 254-257
- [30] S. Benadj, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E.Cadot, C. Rabia, catal lette , DOI 10 1007/s10562-013-1025-3 (2013)
- [31] H.Lun, W. Ren, P.Liu , S.QI, W. Wong, Y. Feng, F. Sun, Y. Wang. Applied cataliysis (2012) 136-141
- [32] P. Blach, Z. Bostrom, S. Franccesich-Messaut, A. Lattes, E. Perz,I. Rico-latte Tetrahedron 66 (2010) 7124-7128
- [33] N. V. Chaen Ko, G. V. Karmienko, V.A. Sokalinko, B.L.Karmienko, Russian Journal applied Chemistery, 87 (2014) 444-449
- [34] F. Cavani, L. Ferroni , A. Frattini, C.Lucarelli, A. Mazzini, K.Raabova, S. Alini P.Accorimiti, P.Babini, Applied Ctalysis, A. General, 391 (2011) 118-124
- [35] M. Mojahed, L.Dermeche , L.Benadj, T.Mazari, C. Rabia, journal of Molecular catalysis. A Chimical, 414 (2016) 72-77
- [36] L. Meng, S. Zhai, Z. Sun, F. Zhang, Z. Xiav , Q. Am. Microporus and Mesoporus Materials, 204 (2015) 123-130
- [37] T. Mazari, S.Benadji, A. Tahar, L.Dermeche, and C. Rabia, Journal of Materiels Science and Enseineening, B 3, 3 (2013) 146-152

Chapitre II
Synthèse et caractérisations
physico-chimiques

Dans ce chapitre, deux séries de polyoxométallates (POMs) de type Keggin ont été préparées: les hétéropolyacides $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_4SiMo_{12}O_{40}$, noté respectivement $HPMo_{12}$ et $HSiMo_{12}$ et des sels mixtes de formules $TBA_4SiMo_{12}O_{40}$, $(TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo_{12}O_{40}$ ($x= 0,5$ ou 1) et $(TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo_{12}O_{40}$ ($y= 1$ ou 2) notés respectivement $TBASiMo_{12}$, $TBASnSiMo_{12}$ et $TBASnHSiMo_{12}$.

La structure de Keggin et le transfert de charge Métal-oxygène ont été vérifiés respectivement, par spectroscopies Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et UV-visible.

I. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE KEGGIN

I.1. Synthèse des hétéropolyacides

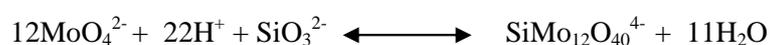
I.1.1. $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$

Cette synthèse est basée sur la réaction de Copeaux améliorée par R. Deltcheff et coll [1,2]. Elle se fait en deux étapes, la première consiste à la préparation du sel disodique $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ à partir de la solution de molybdate de sodium Na_2MoO_4 à la quelle on ajoute respectivement des volumes stœchiométrique d'acide chlorhydrique HCl et d'acide phosphorique H_3PO_4 , le sel disodique ($Na_2HPMo_{12}O_{40}$) précipite et on le récupère par filtration et séchage. Dans une seconde étape, l'hétéropolyacide ($HPMo_{12}$) est extrait à l'éther en acidifiant avec du HCl. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit comme suit :



I.1.2 $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$

L'acide $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$ a été préparé selon la méthode originale décrite dans la littérature [3,4]. L'hétéropolyacide a été préparé en acidifiant le molybdate de sodium bihydraté $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (1,2 M) par l'acide HNO_3 . Par la suite la solution de métasilicate de sodium bihydraté $Na_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ (0,27 M) est ajoutée goutte à goutte sous agitation à la solution acidifiée. Le mélange jaune-orangé obtenue est chauffé à $80^\circ C$ pendant 45 mn puis refroidit à $4^\circ C$. L'hétéropolyacide ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) est extrait à l'éther en acidifiant avec du HCl. A l'éthérate du POM récupéré, on ajoute la moitié de son volume d'eau et on laisse évaporer l'éther sous hotte et le POM cristallise à température ambiante. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit comme suit :



I.2 Synthèse des hétéropolysels silicomolybdique

I.2.1. $(\text{TBA})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

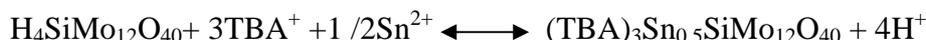
A une solution de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ de concentration (0,1 M), on ajoute une solution aqueuse de tétrabutyl ammonium de formule $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$ (noté TBA^+). Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la précipitation du sel de $(\text{TBA})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ de couleur vert clair. Ce dernier est récupéré après filtration et séchage à température ambiante. La réaction de formation du sel s'écrit comme suit:



I.2.2. $(\text{TBA})_{4-2x}\text{Sn}_x\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{TBA})_{3-y}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_y\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les hétéropolysels mixtes de formules $(\text{TBA})_{4-2x}\text{Sn}_x\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 0,5$ ou 1) et $(\text{TBA})_{3-y}\text{Sn}_{0,5}\text{H}_y\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($y = 1$ ou 2) ont été préparé en substituant simultanément les protons (H^+) par les cations (TBA^+) et (Sn^{2+}) selon le protocole suivant à une solution $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ de concentration (0,1 M), on ajoute respectivement les deux solutions aqueuses de SnCl_2 (0,1 M) et TBACl (0,1 M) en respectant les rapports stœchiométriques selon les équations suivantes :

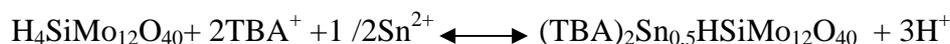
Synthèse de $(\text{TBA})_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$



Synthèse de $(\text{TBA})_2\text{SnSiMo}_{12}\text{O}_{40}$



Synthèse de $(\text{TBA})_2\text{Sn}_{0,5}\text{HSiMo}_{12}\text{O}_{40}$



Synthèse de $(\text{TBA})\text{Sn}_{0,5}\text{H}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$



L'ensemble des hétéropolysels préparés sont obtenus par précipitation et ils sont filtrés et séchés à température ambiante.

II. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

II.1. Caractérisation par spectroscopie IR

II.1.1. Caractérisation de l'hétéropolyacide phosphomolybdique

La figure II.1 représente le spectre IR de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ qui présente 4 bandes de vibration liées aux 04 types d'oxygène O_a , O_b , O_c et O_d caractéristiques de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [5] :

- $\bar{\nu}_{\text{as}} (\text{P}-\text{O}_a)$: correspond à la vibration asymétrique de la liaison phosphore-oxygène observée à 1064 cm^{-1} (bande intense).
- $\bar{\nu}_{\text{as}} (\text{Mo}-\text{O}_d)$: correspond à la vibration asymétrique de la double liaison métal-oxygène terminal observée à 961 cm^{-1} (bande intense).
- $\bar{\nu}_{\text{as}} (\text{Mo}-\text{O}_b-\text{M})$: correspond à la vibration des liaisons métallique-oxygène de jonction par sommets de deux groupements trimétalliques observées entre $860-892 \text{ cm}^{-1}$.
- $\bar{\nu}_{\text{as}} (\text{Mo}-\text{O}_c-\text{M})$: correspond à la vibration des liaisons métal-oxygène liant deux octaèdres à l'intérieur du même groupement trimétallique observé entre $835-720 \text{ cm}^{-1}$ (bande large).

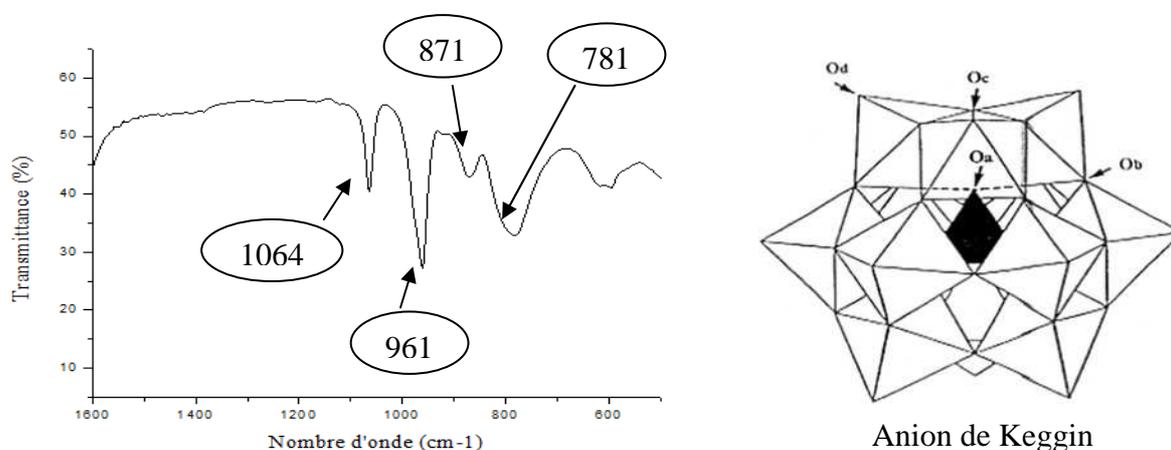


Figure II.1 : Spectre IR de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

II.1.2. Caractérisation de l'hétéropolyacide silicomolybdique

La figure II.2 représente les spectres IR des l'hétéropolyacides $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A) et celui de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ accompagné de celui de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (B). L'examen du spectre IR de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ montre la présence des 4 bandes de vibrations Si- O_a , Mo- O_b , Mo- O_c et Mo- O_d caractéristiques de l'anion de Keggin. Cependant, comparé au spectre IR de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, sur celui de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, on observe le décalage des bandes de vibration.

Ces résultats montrent que la nature de l'hétéroatome influe sur les bandes de vibration de l'anion de Keggin et la présence de ces dernières montre que $H_4SiMo_{12}O_{40}$ est de structure Keggin. Cependant, la bande Si-O_a (993 cm^{-1}) apparaît sur le spectre IR de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ avec une très faible intensité. Il est à noter que la bande Si-O_a est responsable de la symétrie de l'anion de Keggin. Par conséquent, la faible intensité de cette bande traduit probablement la faible symétrie de l'anion de Keggin, ce qui pourrait correspondre à la structure de Keggin non achevée. Les fréquences de vibration des deux POMs sont représentées dans le tableau II.1.

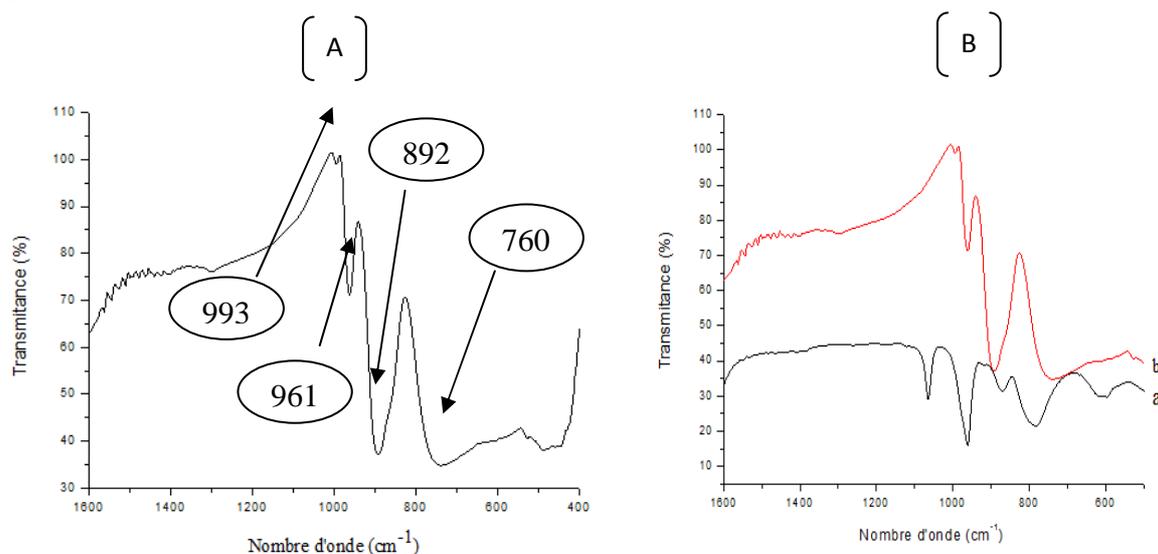


Figure II.2 : Spectres IR de (A) $H_4SiMo_{12}O_{40}$, (B) [a : $H_3PMo_{12}O_{40}$ et b : $H_4SiMo_{12}O_{40}$]

Tableau II.1 : Fréquences des bandes de vibration IR de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$

POMs	Fréquences I.R (cm-1)			
	$\bar{\nu}_{as} X-O_a$	$\bar{\nu}_{as} Mo-O_d$	$\bar{\nu}_{as} Mo-O_b-Mo$	$\bar{\nu}_{as} Mo-O_c-Mo$
$H_3PMo_{12}O_{40}$	1064	961	871	781
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	993	961	892	760

II.1.3. Caractérisation des sels de tétrabutyl ammonium mixtes

La figure II.3 représente les spectres IR de $TBA_4SiMo_{12}O_{40}$, $(TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo_{12}O_{40}$ ($x = 0,5$ ou 1) et $(TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo_{12}O_{40}$ ($y = 1$ ou 2). Les résultats montrent que les 4 bandes de vibrations des liaisons Si-O_a, Mo-O_b, Mo-O_c et Mo-O_d de l'anion Keggin $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ apparaissent sur les spectres IR de l'ensemble des sels de TBA mixtes avec une

faible intensité de la bande Si-O_a comme il a été signalé dans le cas de l'hétéropolyacide parent. D'autres bandes de vibrations supplémentaires apparaissent, celles observées vers 1382 cm⁻¹ et à 1481 cm⁻¹ sur le spectre de TBA₄SiMo₁₂O₄₀ (Fig.II3(a)) sont liées à la présence des ions TBA⁺. En effet, ces dernières sont absentes sur le spectre IR de l'acide parent H₄SiMo₁₂O₄₀. Egalement, dans le cas des sels de TBA mixtes de formules (TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo₁₂O₄₀ (x= 0,5 ou 1) et (TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo₁₂O₄₀ (y= 1 ou 2) les bandes caractéristiques de TBA⁺ apparaissent (spectres ((b), (c), (d) et (e)) figure Fig.II-3).

Sur les spectres IR des POMs dont le contre ions contient simultanément les ions TBA⁺ et Sn²⁺ ((Fig.II-3(b), (c), (d) et (e)), d'autres bandes de vibration supplémentaires, de faible intensité apparaissent dans l'intervalle 1000-1200 cm⁻¹. Ces bandes sont probablement dues à la présence d'autres espèces à base de Sn se formant au même temps que les sels de Keggin. L'intensité de la bande à 1037cm⁻¹ est directement liée à la quantité de Sn présente dans la structure. En effet, dans le cas de (TBA)₂Sn₁SiMo₁₂O₄₀ (1 atome de Sn par structure de Keggin), l'intensité de la bande à 1037 cm⁻¹ est plus élevée que dans le cas des sels contenant 1/2 atome de Sn par structure Keggin. Le tableau II.2 regroupe les différentes bandes de vibrations de ces sels.

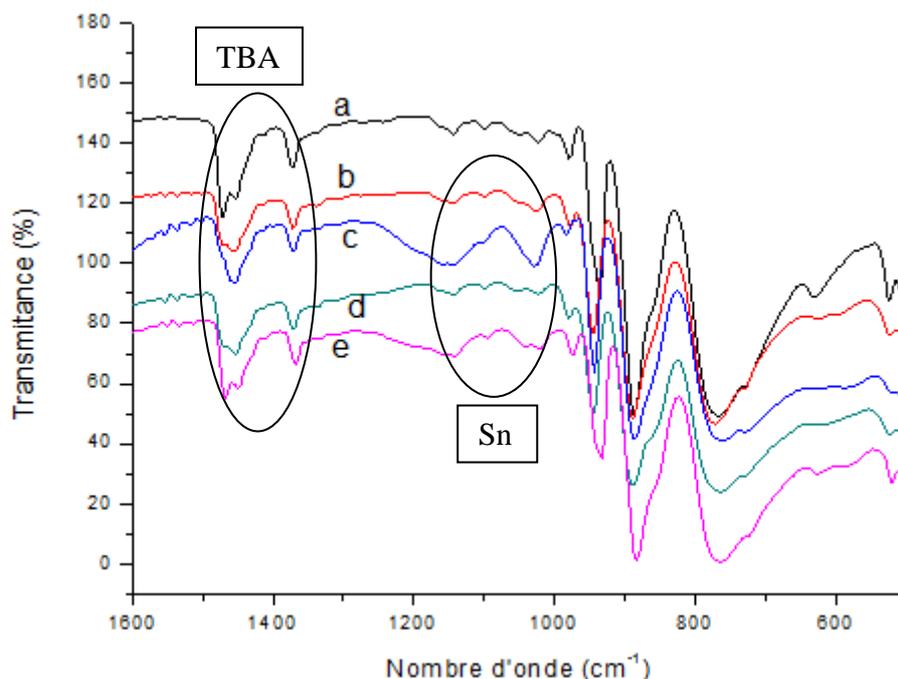


Figure II.3 : Spectres IR de TBA₄SiMo₁₂O₄₀ (a), (TBA)Sn_{0.5}H₂SiMo₁₂O₄₀ (b), (TBA)₂Sn SiMo₁₂O₄₀ (c), (TBA)₂Sn_{0.5}HSiMo₁₂O₄₀(d) et (TBA)₃Sn_{0.5}SiMo₁₂O₄₀(e)

Tableau II.2 : Fréquences des bandes de vibration IR de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et des hétéropolysels synthétisés

PMOs	Fréquences I.R (cm ⁻¹)							
	$\bar{\nu}_{as}$ TAB ⁺		$\bar{\nu}_{as}$ Sn-X*		$\bar{\nu}_{as}$ Si-Oa	$\bar{\nu}_{as}$ Mo-Od	$\bar{\nu}_{as}$ Mo-Ob-Mo	$\bar{\nu}_{as}$ Mo-Oc-Mo
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	-	-	-	-	993	961	892	760
$TBA_4SiMo_{12}O_{40}$	1481	1382	-	-	986	942	894	773
$(TBA)Sn_{0.5}H_2SiMo_{12}O_{40}$	1459	1376	1152	1032	984	951	891	776
$(TBA)_2SnSiMo_{12}O_{40}$	1463	1378	1156	1037	990	949	894	768
$(TBA)_2Sn_{0.5}HSiMo_{12}O_{40}$	1460	1379	1152	1032	987	949	897	770
$(TBA)_3Sn_{0.5}SiMo_{12}O_{40}$	1480	1383	1152	1032	984	942	893	776

*Bande de vibration de la liaison (Sn-X) appartenant à un composé à base de Sn

II.2. Caractérisation par UV-VISIBLE (UV)

II.2.1. Caractérisation de l'hétéropolyacide phosphomolybdique

Les POMs de type Keggin présentent une large bande d'absorption caractéristique des transferts de charges Mo-O dans le proche UV-visible [6]. Effectivement cette bande est observée dans l'acide phosphomolybdique synthétisé à 213 nm.

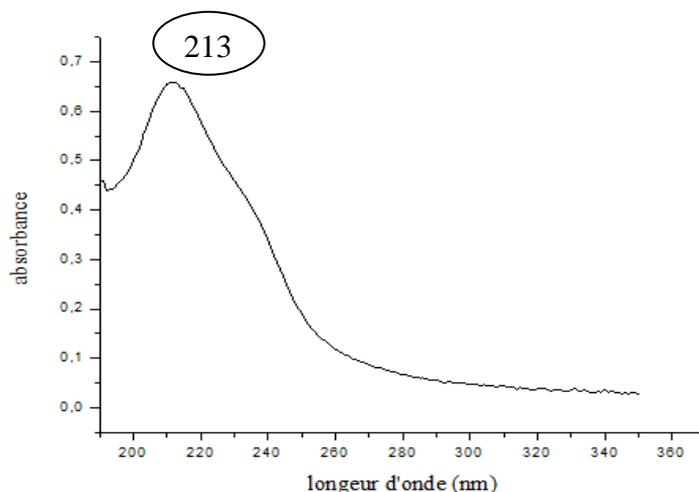


Figure II.4: Spectre UV de $H_3PMo_{12}O_{40}$

II.2.2. Caractérisation des polyoxométallates silicomolybdique

La figure II.5 représente le spectre UV-visible de $H_4SiMo_{12}O_{40}$. Les résultats montrent la présence de deux bandes caractéristiques, une à 213 nm intense liée aux transferts de charges Mo-O_d et l'autre à 314 nm moins intense liée aux transferts de charges Mo-O_b ou Mo-O_c. Ces données sont en accord avec la littérature [6].

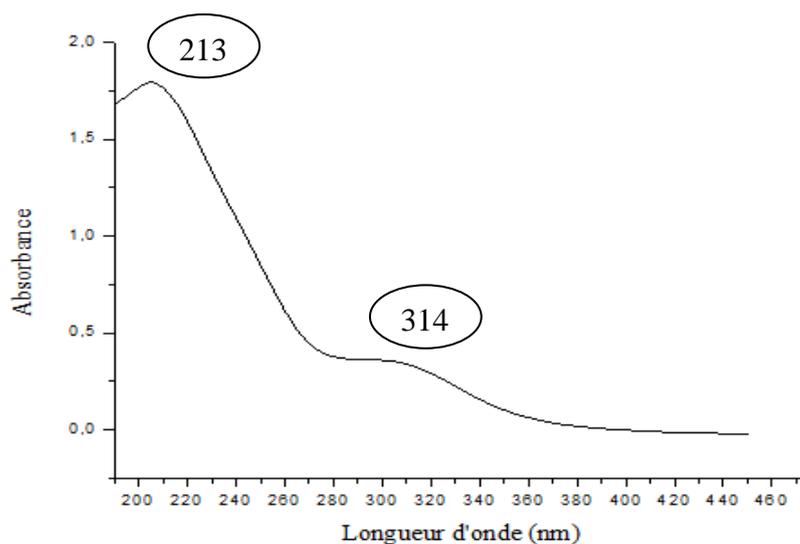


Figure II.5: Spectre UV de $H_4SiMo_{12}O_{40}$

Le tableau II.3 représente les données de l'analyse UV correspondant aux bandes de transfert de charge Mo-O de $(TBA)_4SiMo_{12}O_{40}$, $(TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo_{12}O_{40}$ ($x = 0,5$ ou 1) et $(TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo_{12}O_{40}$ ($y = 1$ ou 2)

Tableau II.3 : Bandes caractéristiques UV-visible des hétéropolysels synthétisés

POMs	Fréquences UV (nm)	
	Mo-O _d	Mo-O _b /O _c
$TBA_4SiMo_{12}O_{40}$	213	315
$(TBA)Sn_{0,5}H_2SiMo_{12}O_{40}$	211	309
$(TBA)_2SnSiMo_{12}O_{40}$	215	312
$(TBA)_2Sn_{0,5}HSiMo_{12}O_{40}$	215	312
$(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$	227	316

III. CONCLUSION

Les caractérisations physico-chimiques des polyoxometallates synthétisés ont permis de vérifier qu'ils sont de Structure Keggin et que la méthode de synthèse utilisée est fiable.

L'analyse infrarouge a montré que:

✓ les hétéropolyacides $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_4SiMo_{12}O_{40}$ présentent les 4 bandes de vibrations X-Oa (X : P ou Si), Mo-Ob, Mo-Oc et Mo-Od caractéristiques de l'anion de Keggin. Cependant dans le cas de $H_4SiMo_{12}O_{40}$, la faible intensité de la bande de vibration Si-Oa est probablement dû à la faible symétrie de l'anion de Keggin,

✓ dans le cas des sels $(TBA)_4SiMo_{12}O_{40}$, $(TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo_{12}O_{40}$ (x= 0,5 ou 1) et $(TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo_{12}O_{40}$ (y= 1 ou 2) la présence des ions TBA^+ et Sn^{2+} engendre d'autres bandes de vibration avec de faibles intensités mais ne modifie pas la structure de l'anion de Keggin parent $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$.

La spectroscopie UV-visible a montré que :

✓ la bande caractéristique de transfert de charge molybdène-oxygène de l'état de valence VI du molybdène est mis en évidence.

Références bibliographiques

- [1] H. Copeaux. Ann. Chim, 17 (1909) 217
- [2] C. Rocchiccoli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochimica Acta, 32 A (1976) 587-597
- [3] H. Copeaux. Ann. Chim, 7 .118 (1906)
- [4] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, J. Am, Chem. Soc, 104 (1982) 3194
- [5] C.R. Deltchef, M. Fournier, R Frank, R. Thouvenot, Inorg. Chem, 22 (1983) 207
- [6] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche and C. Rabia, J. Mater. Sci. and Eng, B 3 (2013) 146

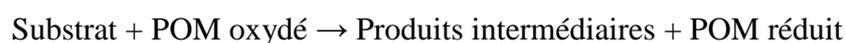
Chapitre III

Réactivité catalytique

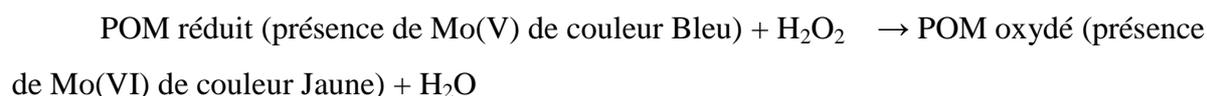
Dans ce chapitre, nous présenteront les propriétés catalytiques de deux séries de polyoxométallates, les hétéropolyacides de formule $H_3PMo_{12}O_{40}$, et $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et les heteropolysels $(TBA)_4SiMo_{12}O_{40}$, $(TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo_{12}O_{40}$ ($x= 0,5$ ou 1) et $(TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo_{12}O_{40}$ ($y= 1$ ou 2), dans la réaction de synthèse de l'acide adipique, selon les principes de la chimie verte. Nous proposons une autre méthode de synthèse différente du procédé industriel qui conduit parallèlement à des polluants atmosphériques engendrés par l'utilisation de l'oxydant HNO_3 . Les effets de la nature du substrat, la température, la masse du catalyseur, la concentration de H_2O_2 , le temps de la réaction et le nombre de mole du substrat, sur le rendement en acide adipique, ont été examinés en présence du catalyseur $(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$.

I. SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE (PRINCIPE ET PROTOCOL DU TEST CATALYTIQUE)

La synthèse de l'acide adipique utilisé au laboratoire dans le cadre de ce travail, est basé sur l'oxydation de la cyclohexanone (-one) en présence des POMs comme catalyseurs et sans solvant (Fig. III.1). Pour que le POM fonctionne d'une façon catalytique et non stœchiométrique, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30 %) est ajouté à chaque fois qu'il est réduit par la (-one) par fraction de 0,5ml. Ainsi, H_2O_2 oxyde le POM et se réduit à son tour selon le mécanisme de réaction suivant :



Ce mécanisme est visible sur le plan pratique en suivant le changement de couleur du métal de transition dans le catalyseur, dans le cas des phosphomolybdique, on suit la couleur de Mo qui est fonction du degré d'oxydation :



Le peroxyde d'hydrogène ne conduit qu'à l'eau et l'oxygène comme sous produit, ce qui rend la réaction respectueuse de l'environnement. La réaction d'oxydation de la cyclohexanone en AA est réalisée selon la méthode classique sous reflux à $90^\circ C$ et agitation rigoureuse (voir annexe).

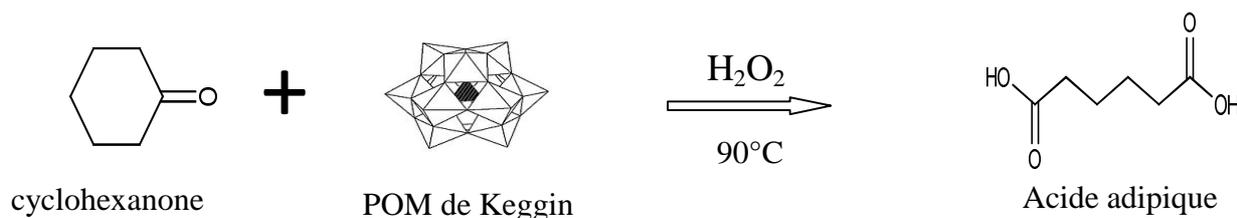


Figure III.1: Réaction de synthèse de l'AA

L'oxydation de la -one conduit à la formation des acides glutarique et succinique en plus de l'acide adipique. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés uniquement à la formation de l'acide adipique qui est isolé des autres produits par cristallisation à froid (4 °C) [1]. La pureté de l'acide adipique formé a été vérifiée par l'enregistrement de son spectre IR (figure III.2) et la mesure de son point de fusion.

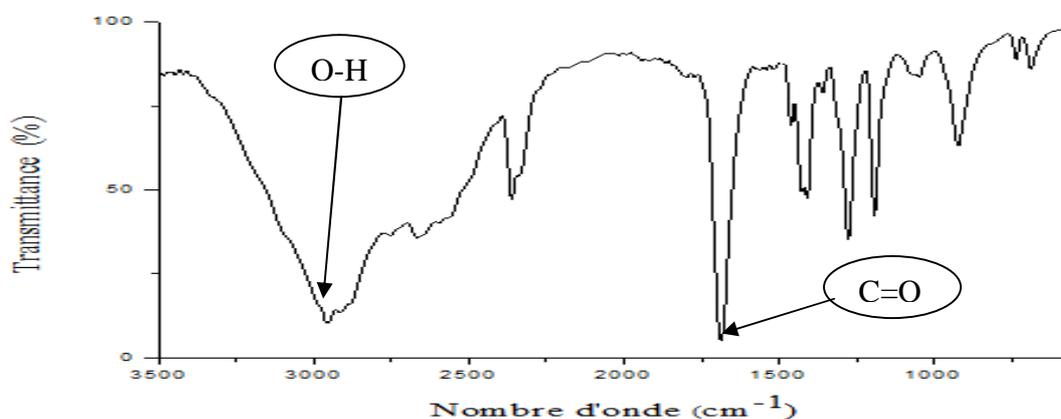


Figure III.2 : Spectre IR de l'acide adipique

Les bandes IR situées vers 3000 cm⁻¹ (bande large de 2600 cm⁻¹ à 3200 cm⁻¹) et 1700 cm⁻¹ (bande intense), correspondent respectivement aux liaisons O-H et C=O des acides carboxyliques. Les points de fusions des produits récupérés après cristallisation à froid sont proches de 152 °C qui est la température qui caractérise l'AA et qui montre la pureté de l'AA formé.

II. EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES POMS SUR LE RENDEMENT EN ACIDE ADIPIQUE

Le tableau III.1 regroupe les résultats des rendements en AA obtenus en présence des hétéropolyacides (H₃PMo₁₂O₄₀ et H₄SiMo₁₂O₄₀) et heteropolysels (TBA)₄SiMo₁₂O₄₀ et (TBA)₃Sn_{0,5}SiMo₁₂O₄₀). La synthèse a été réalisée avec les conditions opératoires ci-dessous :

- 15mmol de la cyclohexanone,
- 125mg de catalyseur,
- une température de réaction de 90°C,
- une agitation rigoureuse et 20 h de réaction
- injection de 0,5 mL du peroxyde d'hydrogène (30%) après chaque réduction de catalyseur correspondant au changement de couleur du jaune au vert-bleu [2,3].

Tableau III.1 : Rendements en acide adipique (R_{AA}) en fonction de la composition chimique des POMs de type Keggin.

POMs	R_{AA} (%)	T_f (°C)
$H_3PMo_{12}O_{40}$	33	148
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	52	150
$(TBA)_4SiMo_{12}O_{40}$	36	148
$(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$	44	148

L'ensemble des résultats obtenus montre que :

✓ l'hétéropolyacide silicomolybdiques est plus actif que l'hétéropolyacide phosphomolybdiques, les rendements en AA obtus sont de 52 % contre 33%.

✓ la substitution des protons de l'hétéropolyacide $H_4SiMo_{12}O_{40}$ par le cation organique tétrabutyl ammonium (TBA^+) ne favorise pas l'augmentation du rendement en AA. Le rendement diminue de 52 à 36%.

✓ l'introduction de $\frac{1}{2}$ atome de Sn par anion de Keggin en plus de l'ion TBA^+ ($(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$), conduit à l'amélioration du rendement en AA de 10%, comparé au sel de $(TBA)_4SiMo_{12}O_{40}$ (44 contre 36%), mais il reste inférieur à celui obtenu en présence de l'hétéropolyacide de 8% de rendement.

L'acide dont l'hétéroatome est Si est favorable à la formation de l'acide adipique. Ce résultat est dû probablement à l'acidité de Lewis de Si qui est la plus élevée par rapport à celle de P.

L'absence de l'acidité de Bronsted due à la substitution totale des ions H^+ par les ions TBA^+ ou (TBA et Sn) n'est pas favorable à la formation de l'AA.

L'examen de l'ensemble des résultats a montré que, dans les conditions expérimentales, les deux acidités de Brosted (H^+) et de Lewis sont nécessaires pour la réaction de formation de l'AA.

III. EFFET DE LA TENEUR EN IONS ETAIN ET PROTON

Afin d'étudier l'influence du nombre d'atome d'étain et de protons présent dans l'unité de Keggin (stœchiométrie) sur le rendement en AA, nous avons testé les polyoxométallates $(TBA)_xSn_yH_zSiMo_{12}O_{40}$ ($x=1, 2$ ou 3 , $y=0,5$ ou 1 et $z=1$ ou 2), dans la réaction de synthèse de l'AA à partir de la cyclohexanone. Les conditions opératoires utilisées dans l'étude précédentes sont maintenues.

Tableau III.2 : Effet de la teneur en ion Sn^{2+} sur le rendement en AA (R_{AA})

POMs silicomolybdiques	R_{AA} (%)	T_f (°C)
$(TBA)_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$	30	150
$(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$	44	148
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	52	150
$(TBA)_1Sn_{0,5}H_2SiMo_{12}O_{40}$	33	150
$(TBA)_2Sn_{0,5}HSiMo_{12}O_{40}$	35	150

Les résultats obtenus représentés dans le tableau III.2 montrent que :

✓ l'augmentation de la stœchiométrie de l'étain présent dans l'unité de Keggin de 0,5 à 1 conduit à une diminution de rendement en AA. En effet, il passe de 44 à 30% en présence de $(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$ et $(TBA)_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$ respectivement.

✓ les sels acides sont moins actifs vis-à-vis de la formation de l'acide adipique comparés au sel non acide. Le rendement le plus élevé est celui obtenu en présence de l'hétéropolyacide $H_4SiMo_{12}O_{40}$ avec la formation de 52% d'AA. En effet, les rendements en AA obtenus sont de 35 et 33% en présence respectivement de $(TBA)_2Sn_{0,5}HSiMo_{12}O_{40}$ et $(TBA)_1Sn_{0,5}H_2SiMo_{12}O_{40}$, inférieurs à celui obtenu en présence de $(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$. Le nombre de proton semble ne pas influencer la formation de l'AA.

Ces résultats montrent que l'hétéropolysel contenant $\frac{1}{2}$ atome de Sn par unité de Keggin est plus favorable à la formation de l'AA comparé à celui contenant un atome de Sn. D'autre part, cette étude montre que la présence de proton (H^+) dans la composition du contre ion accompagné de Sn^{2+} et TBA^+ fait diminuer le rendement en AA. Le rendement élevé (52%) obtenu en présence $H_4SiMo_{12}O_{40}$ où on a plus de proton ($4H^+$ / unité de Keggin) est probablement dû à la forte solubilité de l'acide dans le milieu réactionnel comparé aux sels de TBA mixte mais non à l'acidité de Bronsted. La solubilité du catalyseur facilite le contact

entre les réactifs et favorise la formation de l'AA. Les conditions opératoires utilisées dans ce travail nous permettent de déduire la séquence réactionnelle suivante :

Hétéropolyacide > Hétéropolysels mixtes (de TBA et Sn) > Sels acides (de TBA et Sn)

IV. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE LA REACTION

Dans le but d'améliorer le rendement en AA avec le polyoxométallate $(\text{TBA})_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, les effets des paramètres de réaction ont été étudiés : la nature du substrat, la température de la réaction, la masse du catalyseur, la concentration de H_2O_2 , le temps de réaction et le nombre de mole du substrat.

A chaque variation de l'un des paramètres du test catalytique, les autres sont maintenus tels qu'ils ont été fixés dans l'étude antérieure. Paramètres optimisés : 20 h de réaction à 90°C , une agitation rigoureuse (~ 1000 tours/mn), 15 mmol de substrat et H_2O_2 (30%) ajouté par fraction de 0,5 ml après chaque réduction

IV.1. Effet de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique

Le tableau III.3 représente les rendements en AA obtenus en présence du POM $(\text{TBA})_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en fonction de la nature du substrat (-one, -ol, et le mélange (50% -ol/ 50% -one)).

Tableau III.3 : Effet de la nature du substrat sur rendement en acide adipique

Nature du substrat	$R_{AA}(\%)$	$T_f(^\circ\text{C})$
100% cyclohexanol	00	/
100% cyclohexanone	44	148
50% cyclohexanone + 50% cyclohexanol	24	150

Paramètres de réaction: substrat=15mmol, H_2O_2 (30%)= 0,5mL/réduction, Température= 90°C , temps de réaction =20h et agitation rigoureuse (~ 1000 tours/mn).

Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ le substrat cyclohexanol ne conduit pas à la formation de l'acide adipique.
- ✓ le rendement en acide adipique obtenu à partir de l'oxydation de cyclohexanone est plus élevé (44,2%) que celui obtenu à partir de l'oxydation de mélange -one /-ol (24%). Ce qui est logique puisque l'alcool est inactif vis-à-vis de l'AA.

IV.2. Effet de la température de réaction

Les résultats de l'effet de la température de réaction (90 et 100 °C) sur le rendement en acide adipique sont représentés sur le tableau III.4 ci-dessous.

Tableau III.4 : Effets de la température sur le rendement en acide adipique

Température (°C)	R _{AA} (%)	T _f (°C)
90	44	148
100	34	148

Paramètres: substrat=15mmol, H₂O₂ (30%)=0,5mL/réduction, temps=20h et agitation rigoureuse (~1000tours/mn)

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la température de réaction de 10°C conduit à une diminution de rendement en AA de 10%. En effet, il passe de 44 à 34% quand la température augmente de 90 à 100 °C respectivement. Dans ces conditions ; l'augmentation de température ne favorise pas la formation de l'acide adipique.

IV.3. Effet de la masse du catalyseur

La figure III.3 représente les résultats des rendements en acide adipique en variant la masse du catalyseur (TBA)₃Sn_{0,5}SiMo₁₂O₄₀ (0,03 ; 0,06 ; 0,09 ; 0,125 et 0,180 g). Les testes catalytiques ont été réalisés dans les conditions suivant : 15mmol de cyclohexanone, température et temps de réaction égales à 90°C et 20h respectivement et H₂O₂ à 30%.

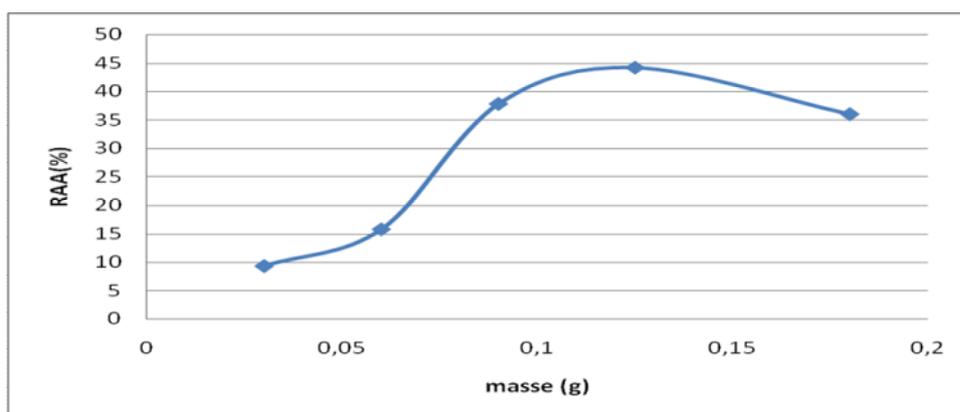


Figure III.3 : Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique

Les résultats obtenus montrent que la formation de l'acide adipique est proportionnel à la masse du catalyseur de 0,03 à 0,125 g, au delà on observe une baisse du rendement en AA.

L'excès du catalyseur favorise probablement la formation d'autres produits. Le rendement le plus élevé (44%) est celui obtenu avec 0,125g de catalyseur.

IV.4. Effet de la concentration de H₂O₂

Les tests catalytiques ont été réalisés en suivant le même protocole expérimental et en utilisant la cyclohexanone comme substrat et (TBA)₃Sn_{0,5}SiMo₁₂O₄₀ comme catalyseur. Le paramètre qui a été varié dans cette partie est la concentration du peroxyde d'hydrogène ajouté par fraction de 0,5mL à chaque réduction du catalyseur. Ainsi nous avons utilisé 3 concentrations différentes de H₂O₂ (20, 30 et 40 %) H₂O₂ en gardant les autres paramètres tels qu'ils ont été fixés au départ.

Tableau III.5 : Effet de la concentration de H₂O₂ sur le rendement en acide adipique

Concentration de H ₂ O ₂ (%)	R _{AA} (%)
20	14
30	44
40	20

Paramètres : T=90°C, -one =15mmol, H₂O₂ (30%), temps=20h et agitation rigoureuse

Les résultats notés sur le tableau III-5 montrent que le rendement le plus élevé est obtenu avec l'eau oxygéné à 30 % (R_{AA}= 44%). L'augmentation ou la diminution de la concentration en H₂O₂ semble ne pas favoriser la formation de l'AA.

IV.5. Effet du temps sur le rendement en acide adipique

En utilisant les mêmes conditions, nous avons réalisé une série de tests équivalents en présence du catalyseur (TBA)₃Sn_{0,5}SiMo₁₂O₄₀ pendant 8, 16, 20 et 24h de réaction. Après chaque temps fixé on arrête la réaction et on récupère l'AA après cristallisation à 4°C.

Tableau III.6 : Effet du temps sur rendement en acide adipique

Temps (h)	R _{AA} (%)
8	33
16	38
20	44
24	45

Paramètres de réaction: substrat=15mmol, H₂O₂ (30%)= 0,5mL/réduction, Température= 90°C et agitation rigoureuse (~1000tours/mn)

L'examen des résultats de cette étude (Tableau III-6) montre que la formation de l'acide adipique évolue dans le temps, le rendement en AA passe de 33, 37 à 44% quand le temps de réaction fixé passe de 8, 16 à 20h de réaction. Au delà de 20h de réaction, le rendement reste presque constant. On note un rendement de 45% après 24h de réaction, ce qui fait seulement 0,8% d'AA formé en 4h de réaction. Ce résultat montre que dans le cadre de notre étude, 20h de réaction est le temps optimale qu'il faut pour obtenir le maximum de rendement en AA.

IV.6. Effet du nombre de mole du substrat sur le rendement en acide adipique

L'influence de la variation du nombre de moles de la cyclohexanone (15et 30 mmol) sur le rendement en AA a été examiné en utilisant deux masses différentes du catalyseur (TBA)₃Sn_{0,5}SiMo₁₂O₄₀ (0,06 et 0,125 g). Les tests catalytiques ont été réalisés à 90°C, 20h de réaction et en ajoutant H₂O₂ (30%).

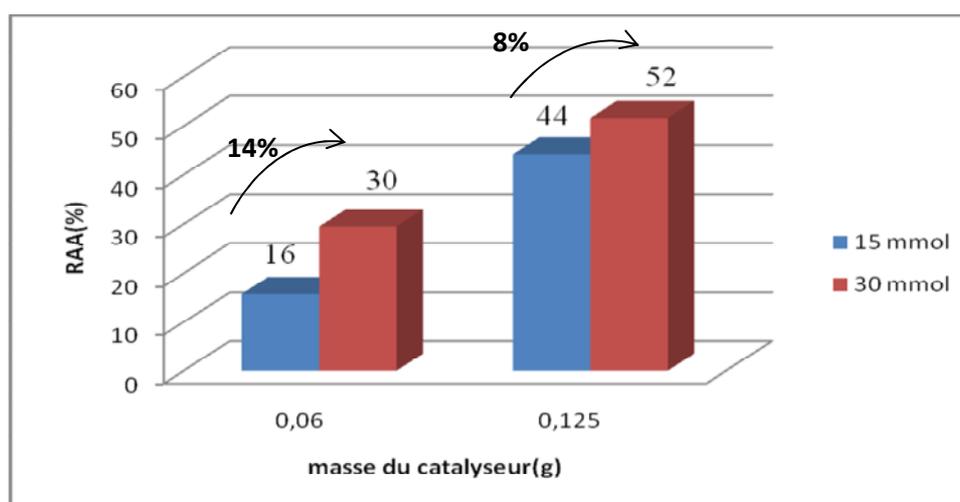


Figure III.4 : Effet du nombre de mole du substrat et de la masse du catalyseur sur rendement en acide adipique

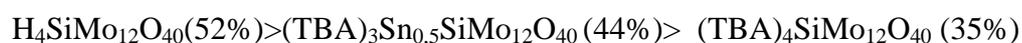
La figure III.4 montre que 30mmol de cyclohexanone et 0,125g de catalyseur sont les paramètres optimales qui conduisent au rendement le plus élevé en AA ($R_{AA} = 52\%$). Pour une masse de catalyseur égale à 0,125g (ou 0,06g), l'augmentation de la quantité du substrat de moitié (de 15 à 30mmol) engendre une augmentation du rendement en AA d'environ 8%(ou 14%) D'un point de vue économique, cette valeur n'est pas suffisante comparé à la quantité de substrat ajouté sauf si ces conditions favorisent la formation d'un autre produit qui n'a pas été analysé dans le cadre de cette étude.

V. CONCLUSION

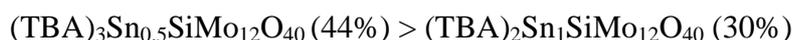
Les performances catalytiques de la série des polyoxométalltes de type Keggin étudiée dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir du cyclohexanone montrent que :

✓ l'hétéropolyacide silicomolybdique est plus actif que l'hétéropolyacide phosphomolybdique, le rendement en AA obtenus est de 52 % contre 33%.

✓ l'étude de l'effet de la composition chimique du contre ion du POM silicomolybdique sur le rendement en AA a donné la séquence réactionnelle suivante :



✓ l'augmentation de la stœchiométrie de l'étain présent dans l'unité de Keggin de 0,5 à 1 conduit à une diminution de rendement en AA :



✓ les sels acides sont moins actifs vis-à-vis de la formation de l'acide adipique comparés au sel non acide, ce résultat suggère que l'activité élevée de l'hétéropolyacide est probablement due à sa solubilité élevée comparé à celle des sels mixtes de tétrabutyl ammonium :



✓ Les résultats des effets de la nature du substrat, la température, la masse du catalyseur, la concentration de H_2O_2 , le temps de réaction et le nombre de mole du substrat, réalisés en présence de $(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$ ont montré que :

- la cyclohexanone est le substrat qui conduit au rendement le plus élevé en AA :
 $-one (R_{AA} = 44\%) > -ol/-one : (R_{AA} = 24\%) > -ol : (R_{AA} = 0),$
- l'augmentation de température de 90 à 100 °C ne favorise pas la formation de l'acide adipique ; 90°C est la température qui conduit au rendement le plus élevé ($R_{AA} = 44\%$),

- une masse de catalyseur et une concentration en peroxyde d'hydrogène égales respectivement à 125mg et 30% sont les paramètres optimisés pour obtenir un rendement élevé en AA,
- la formation de l'acide adipique évolue dans le temps, il atteint un maximum à 20h de réaction, au delà le rendement reste presque constant.
- 30mmol de cyclohexanone et 0,125g de catalyseur sont les paramètres optimaux qui conduisent au rendement le plus élevé en AA qui est de l'ordre de 52%.

Les résultats des effets des paramètres de la réaction de synthèse de l'AA ont permis de cerner les conditions optimales favorables à la formation de l'AA. Le rendement le plus élevé est obtenu soit en présence de $(TBA)_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$ et 30mmol de cyclohexanone ($R_{AA}=52\%$) ou avec le catalyseur $H_4SiMo_{12}O_{40}$ en présence de 15mmol de cyclohexanone($R_{AA}=52\%$). Les autres conditions sont H_2O_2 30% et 20h de réaction à 90°C.

Références bibliographiques

- [1] S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, J. Catal, 212 (2002) 39
- [2] T.Mazari, A.Tahar, S.Benadji, L.Dermeche, C.Rabia, JMSE, B3,3 (2013) 146-152
- [3] S.Benadji, A.Tahar, T.Mazari, L.Dermeche, C.Roch.Marchal, C.Rabia, Catal Lett, 143, 8 (2013) 749-755

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'activité catalytique des polyoxométallates de type Keggin dans la réaction de synthèse de l'acide adipique, dans le concept de la chimie verte. Pour cela nous avons substitué le protocole industriel, qui utilise le système (HNO₃-Cu/V) dont la réduction de HNO₃ engendre l'émission de N₂O, un gaz à effet de serre, par le protocole qui utilise de système (H₂O₂-POM) comme alternatif vert. Ce dernier limitera l'effet de serre et la destruction de la couche d'ozone en réduisant les émissions du protoxyde d'azote. Dans ce contexte, une série de polyoxométallate (POM) de formules H₃PMo₁₂O₄₀ et H₄SiMo₁₂O₄₀, TBA₄SiMo₁₂O₄₀, (TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo₁₂O₄₀ (x= 0,5 ou 1) et (TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo₁₂O₄₀ (y= 1 ou 2), a été synthétisée, caractérisée et appliquée dans la réaction de synthèse de l'acide adipique en présence de H₂O₂.

Les caractérisations physico-chimiques des polyoxometallates synthétisés ont permis de vérifier qu'ils sont de structure Keggin et que la méthode de synthèse utilisée est fiable.

L'analyse infrarouge a montré que:

- ✓ les hétéropolyacides H₃PMo₁₂O₄₀ et H₄SiMo₁₂O₄₀ présentent les 4 bandes de vibrations X-Oa (X : P ou Si), Mo-Ob, Mo-Oc et Mo-Od caractéristiques de l'anion de Keggin. Cependant dans le cas de H₄SiMo₁₂O₄₀, la faible intensité de la bande de vibration Si-Oa est probablement dû à la faible symétrie de l'anion de Keggin,

- ✓ dans le cas des sels (TBA)₄SiMo₁₂O₄₀, (TBA)_{4-2x}Sn_xSiMo₁₂O₄₀ (x= 0,5 ou 1) et (TBA)_{3-y}Sn_{0,5}H_ySiMo₁₂O₄₀ (y= 1 ou 2), la présence des ions TBA⁺ et Sn²⁺ engendre d'autres bandes de vibration de faibles intensités mais ne modifie pas la structure de l'anion de Keggin parent [SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻.

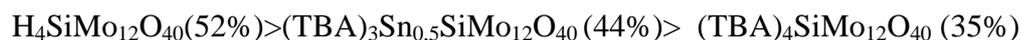
La spectroscopie UV-visible a montré que :

- ✓ la bande caractéristique de transfert de charge molybdène-oxygène de l'état de valence VI du molybdène est mis en évidence.

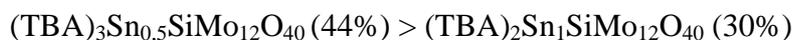
L'étude de l'activité catalytique des POMs préparés, dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir du cyclohexanone et en présence du peroxyde d'hydrogène, a montré que :

- ✓ l'hétéropolyacide silicomolybdique (H₄SiMo₁₂O₄₀) est plus actif que l'hétéropolyacide phosphomolybdique (H₃PMo₁₂O₄₀), le rendement en AA obtenus est de 51 % contre 33%.

- ✓ l'étude de l'effet de la composition chimique du contre ion du POM silicomolybdique sur le rendement en AA a donné la séquence réactionnelle suivante :



✓ l'augmentation de la stœchiométrie de l'étain présent dans l'unité de Keggin de 0,5 à 1 conduit à une diminution de rendement en AA :



✓ les sels acides sont moins actifs vis-à-vis de la formation de l'acide adipique comparés au sel non acide, ce résultat suggère que l'activité élevée de l'hétéropolyacide est probablement dû à sa solubilité élevée comparé à celle des sels mixtes de tétrabutyl ammonium :



✓ Les résultats des effets de la nature du substrat, la température, la masse du catalyseur, la concentration de H_2O_2 , le temps de réaction et le nombre de mole du substrat, réalisés en présence de $(\text{TBA})_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ont montré que :

- la cyclohexanone est le substrat qui conduit au rendement le plus élevé en AA :
 $\text{-one} (R_{AA}= 44\%) > \text{-ol/-one} : (R_{AA}= 24\%) > \text{-ol} : (R_{AA}= 0)$,
- l'augmentation de température de 90 à 100 °C ne favorise pas la formation de l'acide adipique ; 90°C est la température qui conduit au rendement le plus élevé ($R_{AA}= 44\%$),
- une masse de catalyseur et une concentration en peroxyde d'hydrogène égales respectivement à 125mg et 30% sont les paramètres optimisés pour obtenir un rendement élevé en AA,
- la formation de l'acide adipique évolue dans le temps et atteint un maximum à 20h de réaction, au delà le rendement reste presque constant.
- 30mmol de cyclohexanone et 0,125g de catalyseurs sont les paramètres optimaux qui conduisent au rendement le plus élevé en AA qui est de l'ordre de 52%.

Les résultats des effets des paramètres de la réaction de synthèse de l'AA ont permis de cerner les conditions optimales favorables à la formation de l'AA. Le rendement le plus élevé est obtenu soit en présence de $(\text{TBA})_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et 30mmol de cyclohexanone ($R_{AA}=52\%$) ou avec le catalyseur $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en présence de 15mmol de cyclohexanone ($R_{AA}=52\%$). Les autres conditions sont H_2O_2 30% et 20h de réaction à 90°C.

Le système catalytique étudié (POM- H_2O_2) est prometteur pour la réaction de synthèse de l'acide adipique. En prenant des conditions opératoires identiques, les sels de tétrabutyl ammonium ne sont pas aussi efficaces que l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiPMo}_{12}\text{O}_{40}$, ce résultat est probablement lié à la forte solubilité de l'hétéropolyacide dans le milieu réactionnel comparé aux sels de tétrabutyl ammonium.

Annexe

I. Techniques d'analyses physico-chimiques

I.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes utilisées pour déterminer la structure des molécules organiques ou inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Dans notre étude elle nous a permis de vérifier la pureté du composé synthétisé par la présence des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons X-O et M-O de l'anion de Keggin $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ dans le domaine spectral $1300\text{-}300\text{ cm}^{-1}$

Les spectres IR sont enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Agilent 630-IR. Les spectres ont été enregistrés entre $4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$.

I.2. Spectroscopie UV-visible

Cette analyse spectrale permet d'identifier les différents transferts de charge ligand métal au sein d'un solide par absorption de radiations lumineuses à de longueurs d'ondes déterminées. Les spectres ont été enregistrés entre $200\text{ à }800\text{ nm}$, sur un appareil de type Shimadzu UV-1601PC.

I.3. Mesure de point de fusion

Le point de fusion (Tf), caractéristique d'un solide est un moyen simple de vérifier sa pureté. Il correspond à la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous pression atmosphérique. La température de fusion de l'acide adipique (AA) est de 152°C . L'appareil utilisé est de type Stuart SMP.

II. Test catalytique

II.1. Protocole de Synthèse de l'AA

- Introduire une masse du catalyseur et un volume du substrat dans un ballon de 250mL, placé sous réfrigérant dans un bain d'huile à 90°C et sous une agitation rigoureuse jusqu'à la réduction du catalyseur (couleur bleu).
- Ajouter un volume $V = 0,5\text{mL}$ de H_2O_2 30% jusqu'à ce que le mélange reprend sa couleur initiale (jaune). Cette opération est répétée à chaque changement de couleur de catalyseur pendant 20heures.
- A la fin de réaction (après 20h), le mélange réactionnel est mis immédiatement au réfrigérateur. L'AA cristallise à 4°C sous forme de cristaux blancs après 3 à 4 jours.

- L'AA est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec une solution saturée d'AA, puis séché à la température ambiante.

- Le solide formé est pesé pour calculer le rendement de l'acide adipique.

La figure 1 présente le dispositif expérimental adopté pour cette réaction (Montage à reflux).

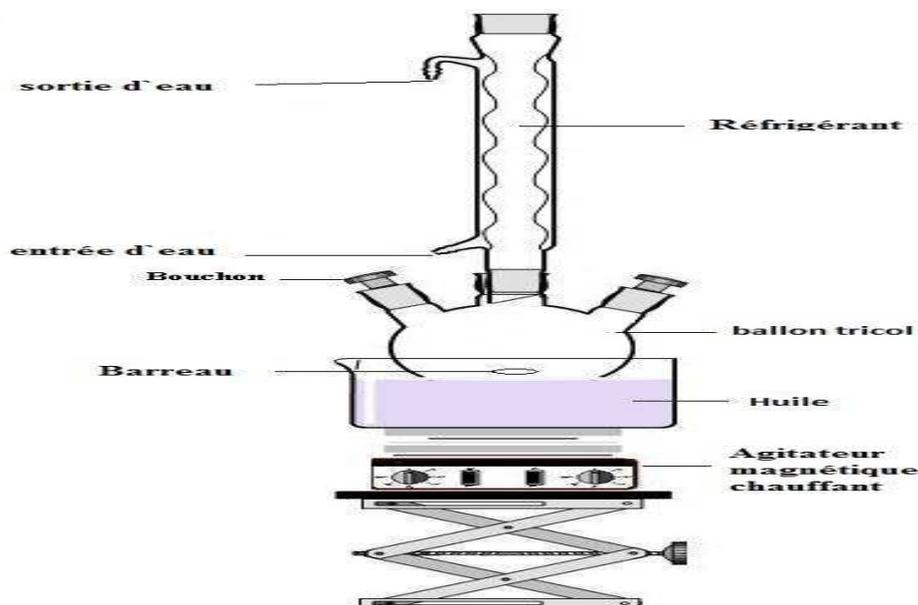


Figure 1: Dispositif expérimental pour la synthèse de l'acide adipique

II.2. Calcul du rendement de l'AA

Le rendement (R) en acide adipique est le rapport entre la masse expérimentale en AA et la masse théorique de l'AA. Il est donné par la relation suivante :

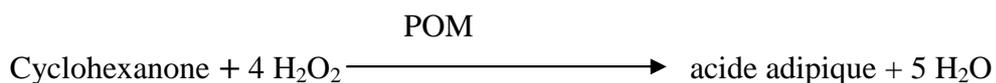
$$R\% = \left(\frac{\text{Masse de l'AA expérimentale}}{\text{Masse de l'AA théorique}} \right) \times 100$$

- Masse théorique (g) = (Nombre de mole de l'AA) \times (masse molaire de l'AA)

Données : $n_{AA} = n(-one) = 15\text{mmol}$ et $M_{AA} = 146\text{ g/mol}$

- Masse expérimentale (g) : masse de l'A.A formé

- Selon la réaction suivante :



1 mole du cyclohexanone \longrightarrow 1 mole de l'acide adipique.

Résumé

Divers procédés industriels où les réactifs subissent des transformations physique ou chimique, génèrent des émissions de gaz à effet de serre comme par exemples CO_2 , CH_4 et N_2O . Ce dernier est le sous-produit majoritaire de la synthèse industriel de l'acide adipique qui présente un potentiel de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que celui de CO_2 . Le protoxyde d'azote (N_2O) contribue à la destruction de la couche d'ozone.

Le présent travail porte sur la synthèse et caractérisation (IR et UV) d'une série de polyoxométallates de type Keggin. Les propriétés catalytiques des polyoxométallates préparés ont été testées dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone, selon un procédé respectueux de l'environnement. Contrairement au procédé industriel, le peroxyde d'hydrogène utilisé comme oxydant dans cette réaction, conduit uniquement à l'eau et l'oxygène comme sous-produit. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'efficacité des polyoxométallates de type Keggin dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.

Mots-clés : acide adipique, polyoxométallates, cyclohexanone, peroxyde d'hydrogène