

REMERCIEMENTS

C'est avec une profonde reconnaissance que nous remercions notre promotrice M^{me} L.DERMECHE, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi ousou pour son soutien, son aide, ses précieux conseils et le temps qu'elle nous a accordé afin de bien mener ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à M^{me} O.BENLOUNES-HOCINE maitre de conférence B à l'UMMTO de nous avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury.

Nous remercions également M^R A.SAAL maitre de conférences A à l'UMMTO, d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Nos remerciements vont au personnel du laboratoire pédagogique pour leur disponibilité et leur aide ainsi que ceux qui nous aidés à la caractérisation IR, UV-Vis et MEB au niveau des deux laboratoires LCAGC et LPCM, UMMTO.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M^R M.R Guerroudj, Doctorant à l'USTHB pour les analyses par HPLC.

Enfin, nous tenons à remercier nos camarades, amis ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents qui m'ont soutenue tout au long de mon chemin d'étude, à toute ma famille ainsi que tous mes amis avec qui j'ai partagé de merveilleux moments. Merci à tous.

Damia

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma famille et à mes amis.

Dyhia

Liste des abréviations

AA : Acide adipique

POM : Polyoxométallate

HPAs : Hétéropolyanions

-one : Cyclohexanone

-ol : Cyclohexanol

R_{AA} (%): Rendement en acide adipique

FTIR : Spectroscopie Infra Rouge

UV-Vis : Spectroscopie UV-Visible

Tf : Température de fusion

HPAs : Isopolyanions

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Structures de type Sandwich, de type Banane et de type Couronne.....	10
Tableau I.2 : Travaux réalisés pour la production de l'AA à partir des POMs.....	19
Tableau III.1 : Fréquences de vibration IR de l'acide H_3PMo_{12} et de ses sels césium partiellement substitués à l'étain.....	32
Tableau III. 2 : Fréquences de vibration IR de l'acide H_4SiMo_{12} et de ses sels de césium partiellement substitués à l'étain.....	33
Tableau III3 : Rendement en acide adipique (RAA) en fonction de la composition chimique des polyoxométallates phosphomolybdiques et silicomolybdiques.....	40
Tableau III.4 : Effet de la masse des deux sels de césium sur le rendement en acide Adipique.....	42
Tableau III.5 : Rendement en AA en fonction de nombre de mole de la cyclohexanone .	43
Tableau III.6 : Rendement en acide adipique en fonction du temps de réaction.....	43
Tableau III.7 : Rendements en acide adipique dans les conditions optimales de la réaction de synthèse.....	44
Tableau III.8 : Rendement en acide adipique obtenu en réutilisant le catalyseur.....	45
Tableau III.9 : Résultats obtenus après la mesure du point de fusion de l'AA.....	46

Liste des figures

Figure I.1 : Illustration des trois modes de coordination octaédrique $[MO_x]$	4
Figure I.2 : Formation des polyoxométallates.....	4
Figure I.3: Représentation polyédrique de la structure de Lindqvist $[XM_6O_{19}]^{n-}$	5
Figure I.4 : Structure de polyoxomolybdates géants : $[Mo_{132}]$, $[Mo_{72}]$, $[Mo_{176}]$, $[Mo_{368}]$...	6
Figure I.5 : Représentation polyédrique des quatre principales familles de POMs.....	7
Figure I.6 : Structure de l'anion de Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-}$	8
Figure I.7 : Différents isomères de la structure de type Keggin.....	8
Figure I.8 : Structure secondaire des hétéropolyacides.....	9
Figure I.9 : Représentation des trois mécanismes de réactions en catalyse hétérogène	14
Figure I.10 : Cycle de réaction selon le mécanisme de Mars Van Krevlen.....	14
Figure I.11: Procédé industriel de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène.....	17
Figure I.12: Mécanisme de destruction de la couche d'ozone et formation de pluies acides	18
Figure II.1 : Principe de la réaction catalytique de l'oxydation du cyclohexanone en présence de H_2O_2	25
Figure II.2 : Montage à reflux (synthèse de l'acide adipique).....	26
Figure III.1 : Spectre IR de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$	31
Figure III.2: Spectres IR des hétéropolysels phosphomolybdiques : a) $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$ et b) $Cs_1Sn_1PMo_{12}O_{40}$	31
Figure III.3 : Spectre IR de l'hétéropolyacide $H_4SiMo_{12}O_{40}$	32
Figure III.4: Spectres IR de vibration des hétéropolysels silicomolybdiques a) $Cs_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$ et b) $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$	33
Figure III.5 : Spectre UV-Visible de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$	34

Figure III.6 : Spectres UV-Visible des sels phosphomolybdiques :(1) $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$, (2) $Cs_1Sn_1PMo_{12}O_{40}$ et (3) $Cs_3PMo_{12}O_{40}$	35
Figure III.7 : Spectre UV-Visible de l'hétéropolyacide $H_4SiMo_{12}O_{40}$	35
Figure III.8 : Spectres UV-Visible des sels silicomolybdiques : (1) $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$ et (2) $Cs_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$	36
Figure III.9 : Clichés MEB de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ et le sel de césium $Cs_3PMo_{12}O_{40}$	37
Figure III.10 : Clichés MEB de $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$ et $Cs_1Sn_1PMo_{12}O_{40}$	38
Figure III.11: Spectre infrarouge de l'acide adipique synthétisé.....	46
Figure III.12 : chromatogramme HPLC du test 1 en présence du catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$.	47
Figure III.13 : chromatogramme HPLC du test 2 en présence du catalyseur $H_4SiMo_{12}O_{40}$	47
Figure III.14 : chromatogramme HPLC du test 3 en présence du catalyseur $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$	48
Figure III.15 : chromatogramme HPLC du test 4 en présence du catalyseur $Cs_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$	48
Figure III.16 : chromatogramme HPLC du test 5 en présence du catalyseur $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$	49

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Etude Bibliographique

A . GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

I. ORIGINE DES POLYOXOMETALLATES	3
II. DEFINITION , STRUCTURE ET FORMATION	3
II-1.Classification des Polyoxométallates	4
II-1-1Hétéropolyanion	5
II-1-2.Isopolyanions	5
II-1-3.Polyoxométallates géants	5
II.2.Structuredespolyoxométallates	6
II.2.1.Structure primaire.....	6
II.2.2.Structure secondaire des polyoxométallates	7
II.2.3. Structure primaire et secondaire de type Keggin.	7
II.2.4.Isomère de la structure type Keggin.....	8
II.2.5. Structure secondaire de Keggin.....	9
II.2.6. Autres structures	10
III. PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES	12
III.1.Propriétésredox	12
III.2.Propriétésacides	12
III.3.Stabilité des hétéropolyanions	12
III.3.1.Stabilité thermodynamique en solution	12
III.3.2.Stabilité thermique	13
IV. APPLICATION CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES	13
IV.1.Catalyse hétérogène	13
IV.2.Catalyse acide	14
IV.3.Catalyse redox	14

V. AUTRES APLICATIONS DES POLYOXOMETALLATES	14
B. GENERALITES SUR L'ACIDE ADIPIQUE	
I. STRUCTURE ET APPLICATION	16
II. PRODUCTION DE L'ACIDE ADIPIQUE	16
II.1. Procédé industriel	16
II.2. Impact de la production de l'acide adipique sur l'environnement.....	17
III. PROPOSITIONS DE SYNTHÈSE ECOLOGIQUE DE L'ACIDE ADIPIQUE	18
IV. UTILISATION DES POLYOXOMETALLATES COMME CATALYSEUR	19
Chapitre II : Partie expérimentale	
A-METHODES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES	
I. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES	22
I.1. Synthèse des hétéropolysels phosphomolybdiques	22
I.1.1 Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}$	22
I.1.2 Préparation de $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$ et $Cs_1Sn_1PMo_{12}O_{40}$	23
I.2. Synthèse des hétéropolysels silicomolybdiques	23
I.2.1 Synthèse de $H_4SiMo_{12}O_{40}$	23
I.2.2. Préparation de $Cs_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$ et de $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$	23
II. METHODES DE CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES	24
II. 1. spectroscopie infra-rouge	24
II. 2. spectroscopie uv-visible	24
II. 3. microscopie électronique à balayage (MEB)	24
B-PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET METHODES DE CARACTERISATION DE L'ACIDE ADIPIQUE	
I. Principe de la réaction de synthèse de l'acide adipique	25
II. Mode opératoire du test catalytique	26
III. Dosage de H_2O_2 par $KMnO_4$	26

IV. Techniques de caractérisation de l'acide adipique.....	28
IV.1.chromatographie sur couche mince	28
IV.2.chromatographie en phase liquide a haute performance.....	28
IV.3.mesure du point de fusion	29

Chapitre III : Résultats et discussion

A: CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

I. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE FTIR	30
I.1. Caractérisation des polyoxométallates phosphomolybdiques	30
I.2. Caractérisation des polyoxométallates silicomolybdiques	32
II. CARACTERISATION PAR UV-VISIBLE.....	34
II.1 Caractérisation des hétéropolyanions phosphomolybdiques.....	34
II.2. Caractérisation de l'hétéropolyanions silicomolybdique	35
III. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	36
IV.CONCLUSION.....	39

B-APPLICATION CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES DANS LA REACTION DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

I.REACTION DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE.....	40
II. Synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone	40
II.1 Activité catalytique des polyoxométallates de type Keggin	40
II.1.1 Effet de la composition chimique des polyoxométallates	40
II.1.2.Etude comparative entre les deux sels $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$ et $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}$	41
II.2. OPTIMISATION DES PARAMETRES	42
II.2.1 Effet de nombre de mole de la cyclohexanone sur le rendement en acide adipique.....	42
II.2.2.Effet du temps de réaction sur le rendement en acide adipique	43
II.2.3.Reproductibilité du test catalytique.....	44

II.2.4.Réutilisation du catalyseur (régénération.....	44
III.CARACTERISATION DE L'ACIDE ADIPIQUE	46
IV.CONCLUSION45 VI.CONCLUSION GENERALE	50

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, la chimie est omniprésente dans notre quotidien. Cette science, qui permet d'étudier et de transformer la matière, met toutefois en œuvre des substances toxiques pour la santé et l'environnement. D'où l'émergence, dans les années quatre-vingt-dix, d'une prise de conscience pour limiter ses effets néfastes et optimiser ses procédés, en plein contexte de développement durable.

La catalyse constitue l'un des principes de la chimie verte. En effet, l'emploi d'un catalyseur présente plusieurs avantages sur le plan écologique et économique : il réduit l'utilisation des solvants et diminue l'énergie nécessaire à la réaction, tout en accélérant celle-ci. Des efforts intenses ont donc été consacrés au développement de systèmes catalytiques utilisant des réactifs bénins respectueux de l'environnement afin de remplacer les méthodes traditionnelles produisant de nombreux polluants.

Dans ce travail, la problématique est posée par la pollution engendrée par la production industrielle de l'acide adipique, l'un des produits les plus synthétisés dans le monde industriel d'aujourd'hui. Son utilisation principale est comme précurseur pour la synthèse du polyamide nylon-6,6, utilisé également dans la production de fibres et de résines, dans l'industrie alimentaire et en cosmétique. Le procédé de synthèse industriel de l'acide adipique implique l'utilisation d'acide nitrique concentré comme oxydant dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol, en présence du catalyseur Cu/V. Ce processus entraîne la formation des oxydes d'azote (NOx) notamment le protoxyde d'azote N₂O qui participe à la destruction de la couche d'ozone et à l'effet de serre et aussi un des responsables majeurs de la formation des pluies acides. Afin de contourner ces inconvénients, plusieurs alternatives ont été proposées pour la synthèse de l'acide adipique. Entre autres, le système (polyoxométallate-peroxyde d'hydrogène) semble être prometteur.

Les polyoxométallates suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés diverses et des applications multiples qui en découlent. Ils sont des solides non polluants, non toxiques, stables à l'air et solubles dans la plupart des solvants et leur structure leur procure des propriétés acido-basiques et oxydoréductrices uniques.

L'objectif de notre travail est donc 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. Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus désirable après l'oxygène. Comparé, à HNO₃ qui génère N₂O, la réduction de H₂O₂ conduit uniquement à la formation de H₂O et O₂.

Introduction générale

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés catalytiques des polyoxometallates de formules $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$, $Cs_3PMo_{12}O_{40}$, $Cs_2Sn_{0.5}PMo_{12}O_{40}$, $CsSnPMo_{12}O_{40}$, $Cs_3Sn_{0.5}SiMo_{12}O_{40}$ et $Cs_2Sn_1SiMo_{12}$ dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique en présence de H_2O_2 . Ces polyoxométallates ont été synthétisés et caractérisés par les spectroscopies IR et UV Visible et l'analyse MEB. Les effets de la composition du POM, de la masse du catalyseur, et du temps de réaction ont été également étudiés.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres, le premier présente une étude bibliographique sur les polyoxometallates et l'acide adipique. Le deuxième chapitre décrit les méthodes de synthèses effectuées et les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées. Le chapitre III est constitué de deux parties, la première est réservée aux résultats des différentes caractérisations physico-chimiques des matériaux étudiés, la deuxième regroupe les résultats de la réactivité catalytique des polyoxométallates dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique. Une conclusion générale clôturera ce travail.

Ce chapitre est constitué de deux parties. La première portera sur des notions issues de la littérature sur les polyoxométallates (POMs), leur formation, principales caractéristiques structurales et leurs propriétés catalytiques. Dans la seconde partie de ce chapitre on abordera la production de l'acide adipique avec sa synthèse industrielle et son impacte sur l'environnement et quelques propositions de nouvelles synthèses plus écologiques.

A. GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

I. ORIGINE DES POLYOXOMETALLATES

La chimie des polyoxométallates est ancienne, elle remonte au 19^{ème} siècle. En 1826, en mélangeant du molybdate d'ammonium à un excès d'acide phosphorique, Berzelius découvrit le composé $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ [1], mais sa composition chimique n'a été connue qu'en 1864. Quand a sa structure, il a fallu attendre la résolution de la structure cristallographique par Keggin en 1933, qui depuis porte son nom [2].

Quelques années après, en 1948, Evans réussit à identifier une nouvelle structure de polyanions [3]. Lorsqu'il a reporté la structure du $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, suggérée douze ans auparavant par Anderson en 1937 [4]. Depuis, la chimie des POMs n'a cessé de se développer pour occuper, aujourd'hui, une place importante dans plusieurs domaines tel que : la catalyse, la médecine, analyse chimique...

II. DEFINITION, STRUCTURE ET FORMATION

Les polyoxométallates (POMs) sont des clusters anioniques d'oxydes métalliques. Leurs unités fondamentales sont constituées d'oxoanions métallique, qui s'arrangent en formant des espèces cristallines à structure tridimensionnelle [5]. Ils sont inodores et non toxique, de masse molaire élevée (2 à 4 Kg/mol)[6]. Les hétéropolycomposés sont constitués d'hétéropolyanions (HPAs) de formule générale $[\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{q-}$, de contre-ion (H_3O^+ , alcalins, alcalinoterreux, métaux de transition, des groupements organique...) et de molécules d'eau d'hydratation [6]. Ces POMs sont obtenus par polycondensation d'oxoanions $[\text{MO}_x]^{n-}$, (M = Mo, W, V...) et de l'hétéroatome X (X : B, P, Si...) de coordination tétraédrique ou octaédrique, en milieu acide. Ainsi les POMs sont formés par l'association des polyèdres par des sommets, arrêtes ou plus rarement par des faces [7]. Dans le cas où le POM ne contient pas d'hétéroatome, il est appelé isopolyanion et il est de formule $[\text{M}_y\text{O}_z]^{p-}$.

II.1.1. Hétéropolyanion

Les hétéropolyanions (notés HPAs) sont des clusters possédant au moins un hétéroatome en plus des métaux de transition et des oxygènes. Les HPAs sont généralement de formule $[X_xM_yO_z]^{q-}$. Les plus connus sont les polyoxotungstates et les polyoxomolybdates de types Anderson, Keggin et Dawson avec X : P ou Si [8, 10]

Un hétéropolyanion peut être isolé sous deux formes :

- la forme acide, si le contre ion est un proton (H^+), on l'appelle alors hétéropolyacide ($H_z[X_xM_mO_y]$),
- la forme sel, si le contre ion est un cation métallique ou organique, on l'appelle alors hétéropolysel ($N_n[X_xM_mO_y]$).

II-1-2. Isopolyanions (IPAs)

Les isopolyanions (noté IPAs) de formule $[M_yO_z]^{p-}$ sont des oxydes composés de centres métalliques M (6 à 12) et d'atomes d'oxygène. Ils sont obtenus par acidification de l'ion téraoxometallate et se forment par connexion d'octaèdres (MO_6). Ainsi, on enregistre la structure de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{p-}$ comme la structure la plus petite des IPAs connus (figure I.3).[9]

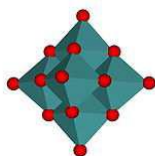


Figure I.3: Représentation polyédrique de la structure de Lindqvist $[XM_6O_{19}]^{n-}$ [10]

II-1-3. Polyoxométallates géants

En combinant des polyoxomolybdates, il se forme des structures complexes possédant des centaines de centres métalliques ; on cite par exemple les POMs de type Keplérate, la roue géante et le plus gros polyoxomolybdate à avoir été synthétisé : Mo_{368} surnommé Bluelemon [11,12,13]

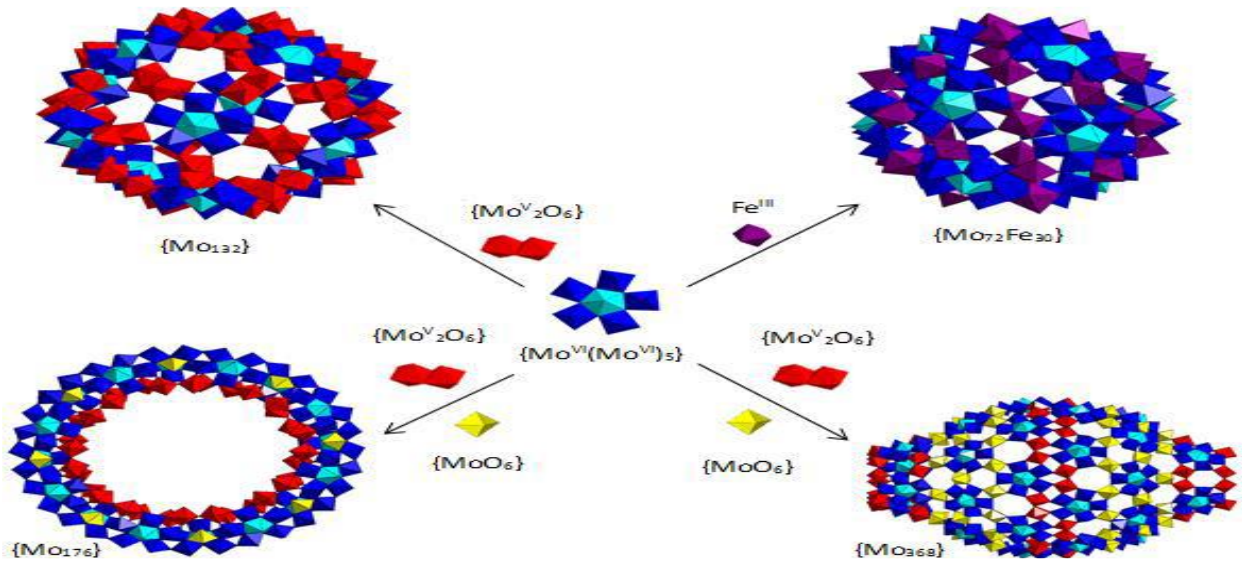


Figure I.4 : Structure de polyoxomolybdates géants : $[\text{Mo}_{132}]$, $[\text{Mo}_{72}]$, $[\text{Mo}_{176}]$, $[\text{Mo}_{368}]$ [14]

II.2. Structure des polyoxométallates

Les POMs présentent une très grande richesse structurale, que ce soit dans leur forme, leur composition ou encore leur nucléarité.

II.2.1. Structure primaire

Elle représente la structure de l'hétéropolyanion $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_z]^{n-}$ lui-même. Elle est stable et est caractérisée par le rapport M/X . Ainsi, on distingue différentes familles de structure qui portent le nom de celui qui l'a établie :

$M/X=6$: structure d'Anderson $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$ (1937) [15]

$M/X=9$: structure de Dawson $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$ (1954) [16]

$M/X=12$: structure de Keggin $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (1934) [17]



Figure I.5 : Représentation polyédrique des trois principales familles de POMs [18].

II.2.2. Structure secondaire polyoxométallates

Le polyanion, le contre ion et les molécules d'eau d'hydratation forment la structure secondaire du polyoxométallate [22]. A l'état solide, le POM a la forme d'un réseau ionique et le système cristallin est sensible à sa composition chimique dont la nature du contre ion et le nombre de molécules d'eau d'hydratation.

II.2.3. Structure primaire et secondaire de type Keggin

Les hétéropolyanions de type Keggin sont les POMs les plus simples à synthétiser et les plus étudiés. Leur formule générale est $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ avec : M : Mo, W ou V... et X : un élément métallique (Co, Cu...) ou non métallique (P, Si...) [21].

L'hétéropolyanion de type Keggin est constitué d'un tétraèdre régulier XO_4 , entouré de 12 octaèdres MO_6 qui s'assemblent par mise en commun d'arrêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets.

Dans l'anion $XM_{12}O_{40}^{n-}$, on distingue 4 type d'oxygène : O_a , O_b , O_c et O_d qui occupent quatre positions différentes :

→4 atomes d'oxygène, notés O_a , Communs au tétraèdre central XO_4 et aux trois octaèdres MO_6 d'un même groupement trimétallique M_3O_{13} ,

→12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs aux octaèdres de deux groupements M_3O_{13} différents (M- O^b -M),

→12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement trimétallique M_3O_{13} ($M-O_c-M$),

→12 atomes d'oxygène, notés O_d (oxygènes terminaux), ils sont reliés à un seul atome métallique M ($M=O_d$) [19].

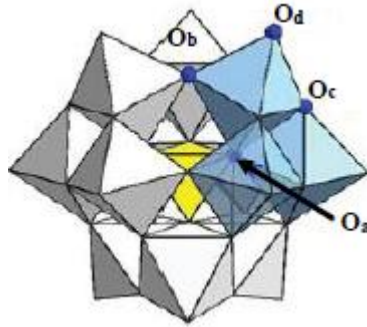


Figure I.6 : Structure de l'anion de Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-}$. Octaèdres gris : métal de transition M (Mo, W...). Tétraèdre jaune : hétéroatome X (P, Si...). Octaèdres bleu : une des 4 triades M_3O_{13} constituée de 3 octaèdres par mise en commun d'arrêtes [20].

II.2.4. Isomère de la structure type Keggin

La structure de Keggin possède cinq isomères (α , β , γ , δ et ϵ). La rotation d'une structure d'un angle de 60° de l'un des octaèdres M_3O_{13} conduit à la formation d'un autre isomère. L'isomère α étant le plus stable, les deux derniers isomères δ et ϵ ne sont pas encore isolés (Figure I.7) [21].

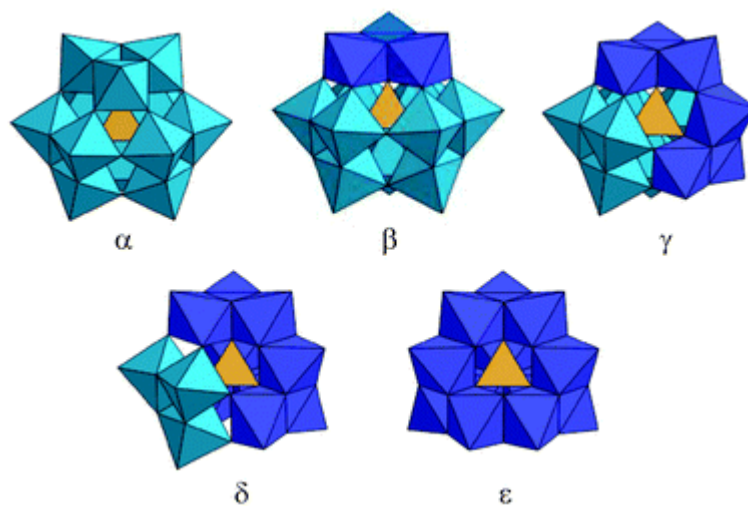


Figure I.7. Différents isomères de la structure de type Keggin

II.2.5. Structure secondaire de Keggin

La structure secondaire du polyoxométallate de type Keggin formée de l'hétéropolyanion, le contre ion et les molécules d'eau de cristallisation(ou hydratation) se distingue sous deux formes [22]. L'hétéropolyacide est constitué de protons fortement hydratés comme contre ion protons qui existent sous forme d'ion oxonium ($H_5O_2^+$) ou $H^+(H_2O)_m$, lié à 4 hétéropolyanions voisins par formation de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène terminaux (O_d). A 4°C, les POMs cristallisent dans un système cubique avec 29- 31 molécules d'eau d'hydratation. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau triclinique stable à 13-15 molécules d'eau. La perte des molécules d'eau à 373-623K conduit à un hétéropolyacide anhydre et sa structure devient quadratique [22, 23].

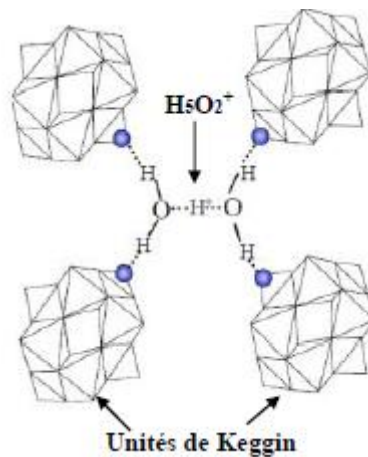


Figure I.8. Structure secondaire des hétéropolyacides [24].

Les hétéropolysels sont obtenus quand les protons de l'hétéropolyacide sont substitués par d'autres cations. Alors, la structure primaire est conservée tandis que la structure secondaire dépendra de la nature du contre ion et le nombre de molécule de cristallisation [25]. Les hétéropolysels se classent en deux groupes :

- Si le substituant est un cation de petit rayon tel que : H^+ , Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} , la structure du POM dépendra du nombre de molécules d'eau. Ils sont très solubles dans l'eau.
- Si le substituant est plus volumineux : K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ...alors la structure de l'hétéropolysel présente une grande symétrie et le réseau cristallin est cubique.

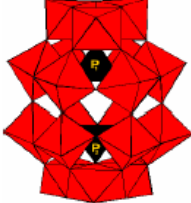
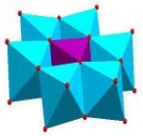
A noter que ces derniers ont une structure microporeuse rigide et sont plus stables. Ils ont des surfaces spécifiques plus élevées ($>50m^2/g$)[26] comparées à celles des hétéropolyacides correspondant

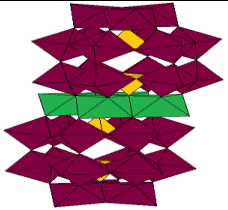
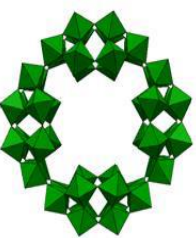
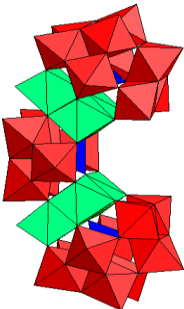
II.2.6. Autres structures

De nouvelles structures dérivant des structures classiques ont été remarquées avec les lacunaires issues des structures de type Keggin et Dawson.

Ces structures représentent de nouveaux composés qui dépendent sensiblement de la composition du milieu réactionnel, du pH, la température... parmi ces structures on cite : la structure de type Sandwich, de type Banane et de type Couronne (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Structures de type Sandwich, de type Banane et de type Couronne

	Structure	Formule	Observations	Référence
Souchay	 <p>Dawson 1953</p>	$[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	<p>*Ils se forment par l'assemblage de deux monomères $[XW_9O_{31}]$ qui dérivent de la structure Keggin.</p> <p>*Les ions M(VI) sont de symétrie octaédrique.</p> <p>*Les oxygènes de la structure Dawson sont notés de la même façon que ceux de l'hétéropolyanion de Keggin.</p>	[27, 28]
Evans	 <p>1937 Anderson</p>	$[XM_6O_{24}]^{n-}$	<p>*L'hétéropolyatome est de grande taille (Te^{VI}, I^{VI}, Co^{III} et Al^{III}).</p> <p>*Possède deux types de structures : avec ou sans protonation de l'octaèdre central.</p> <p>*Se forme par mise en commun d'arrêtes.</p>	[29]

<p>Weakley et al</p>	 <p>Sandwich 1973</p>	$K_{28}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$	<p>*Obtenue à partir de deux entités trivacantes de type Keggin ou Dawson.</p> <p>* comporte entre 2 et 4 centres métalliques identiques ou différents.</p>	<p>[30]</p>
<p>Contant et Tézé</p>	 <p>Couronne 1988</p>	$K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}](P_8W_{48})$	<p>*L'anion P_8W_{48} est très stable (pH=1-8).</p> <p>* Il s'isole par regroupement d'entités de Dawson</p>	<p>[31,32]</p>
<p>Contant, R., Teze, A.</p>	 <p>Banane 2004</p>	<p>$[XW_9M_3O_{40}]$ ou $[XW_9M_2M'O_{40}]$</p> <p>M= Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}</p> <p>X= P ou As ou</p> <p>M=Mn^{II}, M'=Mn^{II} et X= P.</p>	<p>C'est une structure de type Sandwich avec deux entités lacunaires de type Keggin.</p>	<p>[33]</p>

III. PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES

La diversité structurale des polyoxométallates leur a procuré diverses propriétés. Nous allons nous intéresser à quelques unes d'entre elles.

III.1. Propriétés redox

Les métaux de transition dans les polyoxométallates sont à un degré d'oxydation très élevé (VI), sous couche d^0 , ce qui leur confère une habilité à recevoir des électrons et donc ils sont facilement réduits.

Le potentiel redox dépend de la nature de l'atome central, plus l'atome est chargé négativement plus le POM est réductible et il dépend aussi de la nature de l'élément métallique. Il décroît dans l'ordre suivant : $V > Mo > W$ [34]. Le vanadium est le métal le plus réductible. A l'état réduit, la couleur du POM devient bleue.

III.2. Propriétés acides

Les hétéropolyacides sont des acides de Bronsted. Leur capacité à libérer des H^+ dans un milieu aqueux les rend plus forts que les acides minéraux (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 ...).

Ils sont aussi considérés comme des acides de Lewis pour leur pouvoir de recevoir des électrons. Les tungstates ont une acidité de Lewis plus élevée que les molybdates et les vanadates. Ainsi, la substitution du Mo ou W par le vanadium fait diminuer la force de l'acidité : $PW_{12} > PMo_{12}$ et les phosphates sont plus acides que les silicates : $SiW_{12} > PW_{12}$ [35,36].

III.3. Stabilité des hétéropolyanions

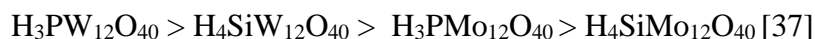
III.3.1. Stabilité thermodynamique en solution

La stabilité thermodynamique des polyoxométallates dépend du pH du milieu. En effet, les POMs se forment à un pH acide et toute augmentation du pH détruit le composé.

La stabilité des POMs dépend aussi des éléments qui le constitue, notamment l'atome central et les atomes métalliques. Les sels à base de petits cations (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} ...) présentent une grande stabilité dans les solvants notamment l'eau. Par contre, les cations les plus volumineux (NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+ ...) sont peu ou pas soluble dans l'eau.

III.3.2. Stabilité thermique

La stabilité thermique des hétéropolyacides de type Keggin décroît selon l'ordre suivant :



Pour les hétéropolysels, ils sont généralement plus stables lorsqu'ils sont substitués par de gros cations : Cs^+ , K^+ , NH_4^+ ... [38]. Généralement, l'hétéropolyanion se décompose en oxydes à des températures supérieures à 450°C [39], cette température dépend de la composition chimique du POM.

IV. APPLICATION CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES

La catalyse est l'un des domaines les plus concernés par les polyoxométallates à cause de leurs propriétés catalytiques et leur richesse structurale. Ils sont utilisés en catalyse homogène [40,41] et hétérogène [42], en photocatalyse [43] et en électrocatalyse [44].

IV.1. Catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, gaz-solide ou liquide-solide, les réactions ont lieu à la surface du solide et au niveau des pores. Selon Misono et Coll. [45], il existe 3 types de réaction avec les hétéropolyanions :

❖ Mécanisme dit de surface

Le mécanisme de surface est le plus sollicité en catalyse hétérogène. Les réactions ont lieu à la surface interne et externe du solide.

❖ Mécanisme des réactions de cœur (bulk type-I)

C'est une réaction qui a lieu à la surface interne du solide. Les molécules diffusent dans le polyoxométallate et forment une phase pseudo-liquide. Cette réaction exige un taux de diffusion plus haut que le taux de réaction. Elle dépend de la surface spécifique du catalyseur.

❖ Mécanisme des réactions de cœur (bulk type-II)

Cette réaction a lieu à la surface externe du catalyseur. Ce ne sont pas les réactifs qui migrent à l'intérieur du solide mais plutôt les électrons et les protons. Ces réactions impliquent les propriétés redox à haute température. Ainsi, l'activité ne dépend pas de la surface spécifique mais de la quantité du catalyseur.

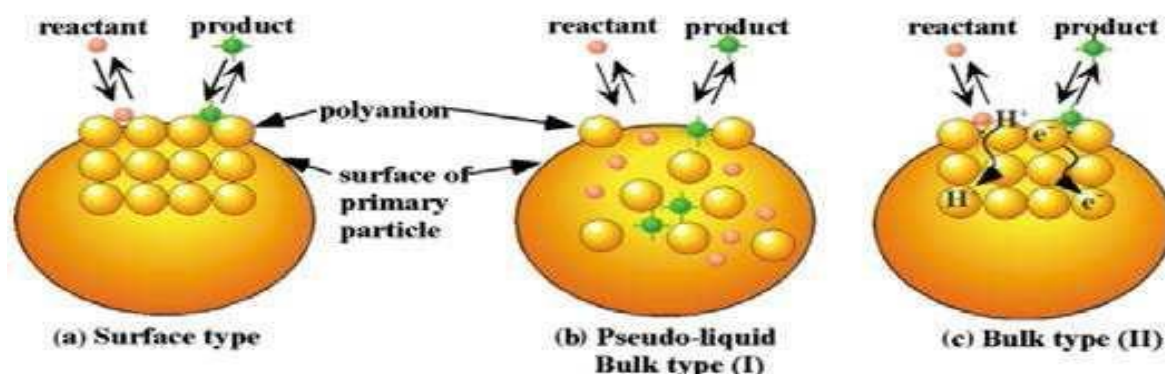


Figure I.9 : Représentation des trois mécanismes de réactions en catalyse hétérogène

IV.2. Catalyse acide

Les hétéropolyacides et polyoxométallates à base de tungstène sont les plus utilisés en catalyse acide (les tungstates sont plus acides que les molybdates).

Dans la catalyse hétérogène, les polyoxométallates sont plus efficaces dans les réactions d'estérification [46], alkylation et acylation [47], activation des liaisons C-H dans les hydrocarbures [48]...

IV.3. Catalyse redox

Elle est basée sur le phénomène de la réversibilité c-à-d la réduction et réoxydation du catalyseur par un oxydant (O_2 , H_2O_2 ...).

Ce type de réaction fait intervenir généralement le mécanisme de Mars et Van Krevlen [49].

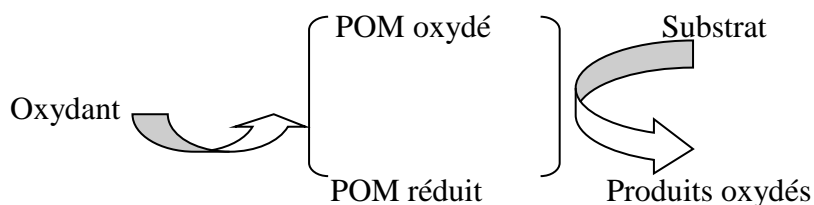


Figure I.10 : Cycle de réaction selon le mécanisme de Mars Van Krevlen.

V. AUTRES APLICATIONS DES POLYOXOMETALLATES

En raison de leurs propriétés acides, redox et leurs stabilités thermique, les polyoxométallates connaissent un large domaine d'application. Bien que la catalyse soit le secteur d'utilisation le plus important, les POMs sont suscités dans divers autres domaines :

➤ En biologie, des études ont montré que les hétéropolyanions permettent l'oxydation de la coenzyme NADH [50,51] ou alors l'interaction des POMs avec le sérum

albumine humaine, l'histone H₁ et la β -amyloïde [52,53].

➤ En médecine, on s'intéresse à leur activité antivirale et anti-tumorale dans les études sur le VIH.

➤ En science des matériaux, on parle de la luminescence des POMs substitués et leur intérêt dans le fonctionnement des cellules photovoltaïques liquides à base d'isopolymolybdate d'ammonium [54].

➤ Dans le traitement des déchets radioactifs, les POMs sont utilisés pour simuler des espèces colloïdales et minérales qui absorbent et adsorbent les actinides dans les réservoirs.

➤ En chimie des solutions, ils sont utilisés dans des processus d'oxydoréduction des alcools et hydrocarbures [55,56].

➤ En chimie analytique, les hétéropolyanions sont utilisés dans le dosage de plusieurs éléments tel que : P, Si, Ge, Zn... [57].

B. GENERALITES SUR L'ACIDE ADIPIQUE

I. STRUCTURE ET APPLICATION

L'acide adipique (AA) ou acide hexane-1,6-dioïque, est un diacide carboxylique de formule développée $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, il se présente sous forme de solide cristallisé de couleur blanche facilement soluble dans les alcools légers ($\text{C}_1\text{-C}_4$), l'acétone, le 1,4dioxane et l'acide acétique. Par contre, il est peu soluble dans l'eau [58].

L'AA est connu pour être un élément de base polyvalent pour toute une gamme de procédés dans les industries chimique, pharmaceutique et alimentaire. Son utilisation principale est comme précurseur pour la synthèse du polyamide nylon-6,6. De plus, l'AA est largement utilisé pour la production de résines de polyester et de polyuréthane, comme plastifiant dans la production de polyvinyl chlorure (PVC) et de polyvinyl butyral (PVB), et comme additif approuvé dans les cosmétiques, gélatines, lubrifiants, engrais, adhésifs, insecticides, papier et cires [59]. Il est naturellement présent en petites quantités dans le jus de betterave et dans la canne à sucre, l'acide adipique est aussi synthétisé chimiquement.

II. PRODUCTION DE L'ACIDE ADIPIQUE

II.1. Procédé industriel

L'acide adipique est produit industriellement par l'oxydation du cyclohexanol, cyclohexanone, ou un mélange cyclohexanol(-ol)et cyclohexanone(-one) à partir du benzène soit par hydrogénation ou par oxydation. Le procédé industrielle de l'AA est constitué de deux étapes (figure I.11) , la première étape correspond soit à :

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

Dans la deuxième étape, le mélange ol/one, ou le cyclohexanol seul est convertie en AA en présence d'un excès d'acide nitrique HNO_3 (40-60%) comme oxydant et d'un catalyseur à base de cuivre –vanadium [59].

Enfin, en plus de l'acide adipique, il y a formation des sous-produits : acide glutarique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$, acide succinique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, et un mélange d'oxydes d'azotes NO_x (NO , N_2O , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 ...) comme produits indésirables [60].

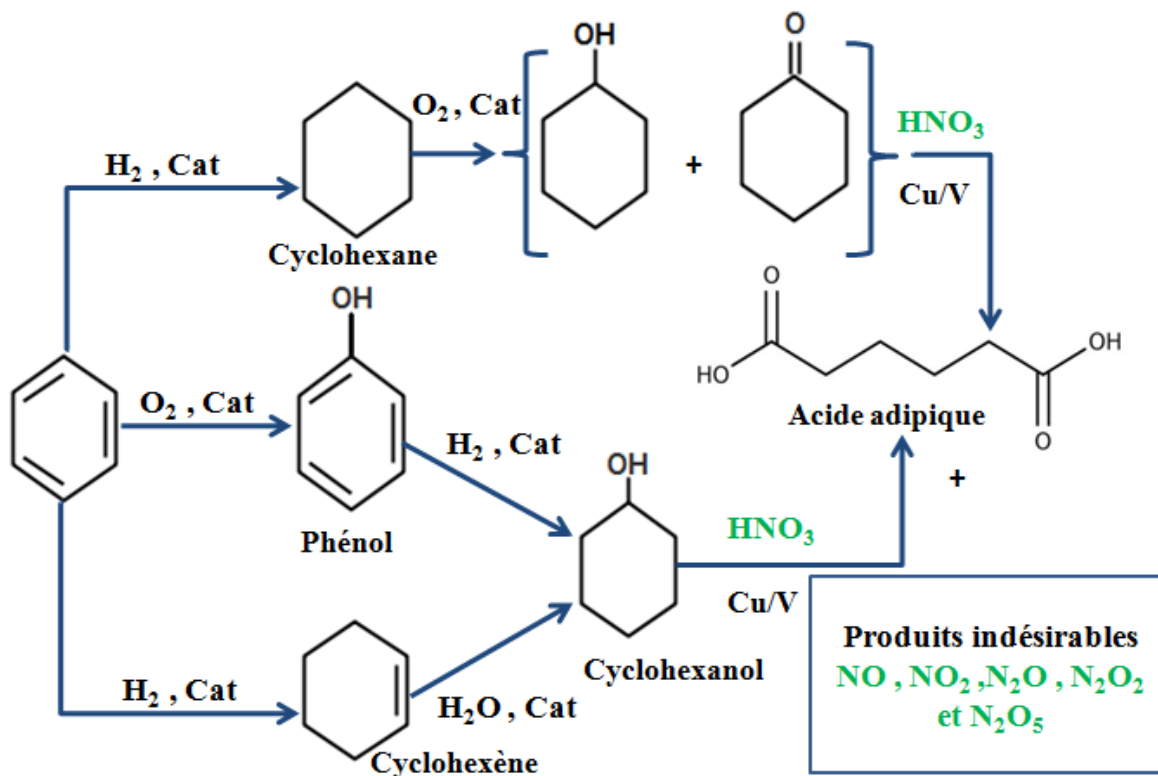


Figure I.11: Procédé industriel de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène

II.2. Impact de la production de l'acide adipique sur l'environnement

La production industrielle de l'acide adipique suit un processus long et coûteux. Ce protocole présente de sérieuses contraintes environnementales dues à l'utilisation d'un excès d'acide nitrique concentré ($[\text{HNO}_3]= 40- 60\%$) qui est un produit corrosif et un oxydant agressif. Il provoque une grande consommation d'énergie et conduit après sa réduction à l'émission de quantités conséquentes d'oxydes nitreux (NO_x). Parmi eux, le N_2O est rejeté dans l'atmosphère avec une proportion équivalente à celle de l'acide adipique (Rapport molaire $\text{N}_2\text{O}/\text{AA}$). Il a été démontré que le N_2O contribue à la destruction de la couche d'ozone et à l'effet de serre. Son effet potentiel, dans le réchauffement climatique, est 310 fois supérieur à celui du CO_2 [61].

Le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux (N_2O) est très stable (durée de vie de 120ans) dans la troposphère. Il ne peut donc être détruit que dans la stratosphère, où il se transforme

en oxydes d'azote NO, ce dernier est le principal destructeur de la couche d'ozone et est responsable de la formation des pluies acides (Figure I.12) [62].

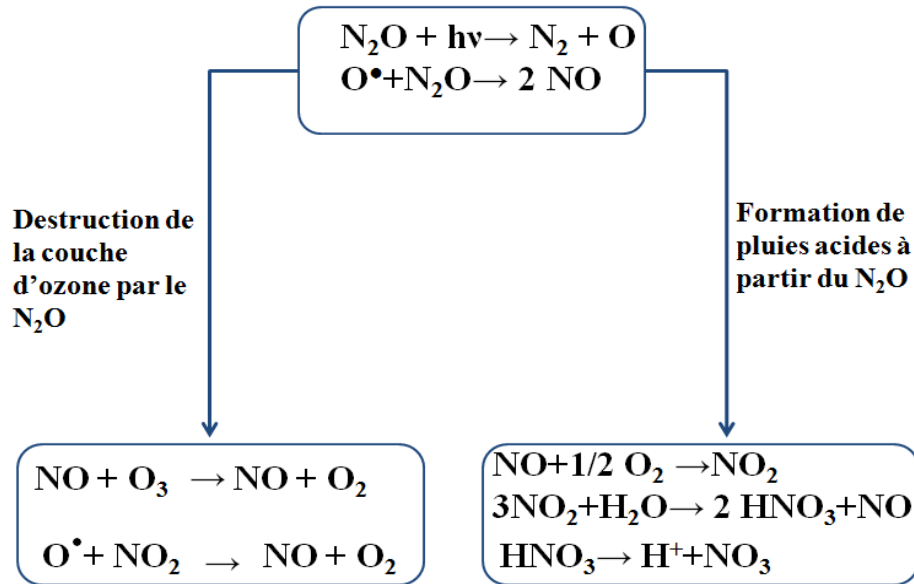


Figure I.12: Mécanisme de destruction de la couche d'ozone et formation de pluies acides

Ainsi, le développement d'un protocole respectueux de l'environnement pour la synthèse de l'AA devient une nécessité.

III. Propositions de synthèse écologique de l'acide adipique

Ces dernières années, plusieurs méthodes alternatives ont été proposées pour améliorer la synthèse de l'AA et de développer des procédés plus respectueux de l'environnement, telles que la substitution de l'acide nitrique par l'oxygène moléculaire, l'air ou le peroxyde d'hydrogène et l'utilisation de systèmes catalytiques moins nocifs et moins corrosifs.

Des rendements élevés en acide adipique ont été obtenues avec ces méthodes, parmi elles les suivantes:

- à partir de l'oxydation du cyclohexène, 93% de rendement sont obtenus, en absence du solvant organique, en utilisant $[\text{CH}_3(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}] \text{HSO}_4$ comme agent de transfert de phase, H_2O_2 à 30% comme oxydant et $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur [63] ,

- à partir du Caprolactam et de H_2O_2 (30%), les rendements en AA atteignent 96%. L'inconvénient de ce processus est l'ajout d'acide sulfurique à la fin de la réaction suivie d'une réaction d'hydrolyse pour récupérer les cristaux de l'AA [64].

IV. Utilisation des polyoxometallates comme catalyseur

De nombreuses études ont été faites sur l'utilisation des polyoxométallates comme catalyseurs dans la synthèse de l'acide adipique. Le tableau ci-dessous résume ces différents travaux :

Tableau I.2 : Travaux réalisés pour la production de l'AA à partir des POMs

Auteurs	Catalyseurs	Méthodes	Rendement en AA	Ref
F.Cavani et coll	POM type Keggin $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ x = 1 et 2	L'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène moléculaire dans un milieu aqueux en ajoutant de l'acide acétique a conduit à une forte augmentation de sa conversion en acide adipique.	-	[65]
Nomiya et coll	POM type Keggin Sel de TBA, des HPA, $H_3PMo_{12}O_{40}$ $H_3PWO_{12}O_{40}$	Le cyclohexanol et la Cyclohexanone ont été oxydés par le peroxyde d'hydrogène. Ils ont constatés qu'en absence de H_2O_2 le catalyseur réagit de façon stœchiométrique et en sa présence d'une façon catalytique. De plus le H_2O_2 intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'heteropolyanion.	38-95%	[66]
Yang et coll	$H_3PW_6Mo_6O_{40}$ immobilisé sur du SiO_2	l'oxydation de la cyclohexanone par H_2O_2 en présence du $(NaHSO_4)$ pendant 6h à une température de réaction de $90\text{ }^\circ\text{C}$.	90,2 %	[67]

Boudjema et coll	PVMo/bentonite	l'oxydation du cyclohexène en acide adipique en présence d'acétonitrile et de H ₂ O ₂ .	89%	[68]
C.Rabia et coll	POM type Keggin Co _x PMo ₁₂ O ₄₀ (NH ₄) _{0,5} Ni _{1,25} PMo ₁₂ O ₄₀	L'oxydation de la cyclohexanone en AA par H ₂ O ₂	Avec le POM Co _x PMo ₁₂ O ₄₀ Le rendement varie entre 32et75%. Et avec le POM (NH ₄) _{0,5} Ni _{1,25} PMo ₁₂ O ₄₀ le rendement est de 45%	[69] [70]
R. Guerroudj et coll	Phosphotungstomolybdate type Dawson Cs ₄ SnP ₂ W ₁₂ Mo ₆ O ₆₂	L'oxydation de la cyclohexanone à 90 °C et celle du cyclohexène à 70 °C en acide adipique (AA), en présence de peroxyde d'hydrogène et dans un solvant libre. en utilisant un rapport molaire catalyseur/substrat de 13,3×10 ⁻⁴ , un débit de H ₂ O ₂ de 0,5 mL/h, et un temps de réaction de 20 h.	61%	[71]
L.Mouheb et coll	POM type Keggin (NH ₄) _{0,5} Sn _{1,25} PMo ₁₂ O ₄₀	L'oxydation du (-ol) favorise la formation des produits non identifiés, contrairement à l'oxydation de la (-one) qui favorise celle de l'acide adipique. d'autres catalyseurs peuvent être utilisés au moins 3 fois avec des temps de réaction de 20 h, sans régénération, les espèces actives qui pourraient être des peroxy-polyoxométalates.	56%	[72]

M.Moudjahed et coll	POM type Dawson $K_6P_2MoWO_{62}$	L'oxydation de 50% de cyclohexanol et 50% de cyclohexanone en présence de H_2O_2 à 30%	69%	[73]
---------------------	--	--	-----	------

Ces différents travaux publiés montrent que les polyoxométallates, solides non corrosifs, non toxiques et non polluants, en présence de H_2O_2 , pourraient être des candidats de substitution au système HNO_3^- Cu/V. Le H_2O_2 est un réactif particulièrement attractif non seulement en raison de sa teneur élevée en espèces d'oxygène actif, mais aussi parce que sa réduction ne conduit qu'à l'eau et l'oxygène.

Référence Bibliographique

- [1] D.Seebach , *Angewandte Chem. Int Edition in English*, 29(11) (1990)1320.
- [2] Keggin, J.F. *Nature*, 132 (1933) 351.
- [3] H.T.Evans Jr, *Journal of the American chemical society*, 70(3) (1948)1291.
- [4] J.S Anderson, constitution of the poly-acides. *Nature*, 140(1637)850.
- [5] G.E.Cristidis, P.W.Scott & A.Dunham, C.Greece. *Applied Clay Science*, 12(4)(1997) 329.
- [6] J. A Mange, G.Trautwein, Martinez MCR *solide state Sci* 13(2011)30.
- [7] T.Okuhara, A.Kasai ,N. Hayakawa, Y.Yoneda, M.Misono ,*J Catal* 83(1983)121
- [8] E.I. Garcia-Lopez, G.Marci Palmisamol *Heterogeneous Photocatalysis* (2016) 63.
- [9] K.D.D.Gumaratne, V.Parabhakaran, G.E Johnson, J .Laskin *Am Soc Mass spectrometry* 26(2015) 1027.
- [10] F.Dounghmene, Thèse de doctorat Paris sud(2014).Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement.
- [11] A.Razaeifard, M.Jafarpour, R.Haddad, H.Tavallaei, M.JHakimi *clustSci* 26(2015)1439.
- [12] A.Ostroushko,M.O.J.Tonkushina. *Phy chem.* 90(2016)436.
- [13] M.Salamon Wthese doctorat en science chimique, Universite de Paris-saclay (2016)
- [14] A.Müller,E.Beckmann, H.Böge,M.Schmidtman, A.Dress,*Angew.Chem.Int.Ed.* 41(7) (2002)1162.
- [15] C.Fumagalli, F.Minisci, R.Pirola, WO Patent, 01/87(2001)815.
- [16] M. Constantini, L.Krumenacker, FR Patent 2,541(1983) 993.
- [17] A.Besson, K.Shimizu, H.Tanaka, Y.Ogawa,M. Matsuoka, Y. Fujimori, H.Nagamori, K.Hamachi,Kimora, *Bull. chem. Soc.Jpn* 76(2003)1993.
- [18] M. Pope, A. Muller, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* 30(1991)34.
- [19] S. Hocine. Thèse de Doctorat, USTHB (2003).Préparation, caractérisation, activité catalytique en oxydéshydrogénation du cyclohexane.
- [20] B.Dawson. *Acta Crystallographica*, 6(2)(1953)113.
- [21] M.Misono, *Materials chemistry and physics*, 17(1-2) (1987) 103.
- [22] T.J.R.Weakley, Springer Verlag. New York. 18 (1974) 131.
- [23] M.Fournier, C.Feumi-Jantou, C.Rabia, G.Hervé, & S.Launay. *Journal of Materials Chemistry* 2(9)(1992)971.
- [24] M. Misono, M.. *Catalysis letters*, (1992) 12(1), 63-71.
- [25] C. Rabia, M.M.Bettahar, S.Launay,G. Hervé, M.Fournier. *Journal of Physical Chemistry and Biophysics.* 92(1995)1442.

- [26] L.Mouheb. Thèse de doctorat UMMTO (2018) Préparation, caractérisation et propriétés catalytiques des polyoxométallates de type keggin a base de molybdène dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone.
- [27] B. Dawson, Acta Cryst. (1953)113.
- [28] Oxford, 1st edn., , A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Prep. (1945)344.
- [29] J.S. Anderson Nature 140(1937)150.
- [30] T.J.Weakle, H.T.Evans, J.S.Showell, G.F.Tourné, & C.M.Tourné,(1973).
- [31]R. Contant, & A.Teze. Inorganic Chemistry, 24(26)(1985)4610.
- [32] B.Keita,Y.W. Lu, L. Nadjo, R.Contant. Electrochemistry Communications, (2000) 2,720.
- [33] J.M.Clemente-Juan, E.Coronado, A.Forment-Aliaga, J.R.Galán-Mascarós, C.Giménez-Saiz,& C.J Gómez-García. Inorganic chemistry 43(8)(2004) 2689.
- [34] D.E.Katsoulis . Chemical Reviews, 98(1) (1998) 359.
- [35] T. Okuhara, N.Mizuno, M.Misono. Advanced Catalysis Related Subjects. 49(1996)113.
- [36] E. Crezee, A.Barendregt,F. Kapteijn &J.A. Moulijn. Catalysis today, 69(1) (2001) 283.
- [37] I.V.Kozhevnikov . Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 262(1) (2007) 86.
- [38] F.Lefebvre, F.X.Liu-Cai, & Auroux, A.Journal of Materials Chemistry, 4(1) (1994) 125.
- [39] M,Fourier, ,Feuni-Jantou, C.Rabia, C,Hervé, G.Launy ,s,J,Mater. Chem, Vol (1992) 2,971.
- [40] I.V.Kozhevnikov. Chemical Reviews, 98 (1)(1998)171.
- [41] A.Proust, R.Thouvenot & P.Gouzerh. Chemical Communications, (16) (2008)1837.
- [42] S. Wang, & G.Y.Yang. Chemical reviews, 115(11)(2015)4893.
- [43] N. Mizuno,M. Misono, Chemical Review, 98 (1), 199–217. G. Marci, E.I.García-López, L.Palmisano, J. Eur. (2014), Inorganic Chemistry, 1 (1998) 21.
- [44] R. Sivakumar, J .Thomas, M. J Yoon. Journal of Photochemistry and Photobiology Photochemistry Reviews 13 (4) (2012) 277.
- [45] M.Misono, Chemical Communications, (2001)1141.
- b) N. Mizuno and M.Misono, Chemical reviews 98(1998) 199.
- [46] P. Du Pont, F. J. Lefebvre Mol Catal A : Chem 114(1996)299.

- [47] S. Mansouri, Thèse doctorat en chimie des matériaux, Université Mouloud Mammeri, Tizi ouzou (2014). Etude cinétique et mécanistique de la réaction d'oxydation directe du methane en produits oxygènes.
- [48] O. Benlounes, S.Cheknoun, S.Mansouri, C.Rabia, S.Hocine , J Taiwan Inst Chem Eng 42(2011)132.
- [49] L.Zair, Thèse de doctorat, Lille, (2003). Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur des composés molibdo-vanado-phosphorique. Influence de la texture sur les performances catalytiques.
- [50] R. Antiochia, I. Lavagnini, F. Magno, Anal. Bioanal. Chem., 381(2005)1355.
- [51] G. L. Luque, N. F. Ferreyra, G. A. Rivas, Microchim. Acta, 152(2006) 277.
- [52] B. Keita, T. Liu, L. Nadjjo, J. Mater. Chem., 19(2009) 19.
- [53] I. Sakurada, Poly(vinyl alcohol) Fibers, Marcel Dekker, New York, (1985).
- [54] H. Watanabe, R. Vendamme, T. Kunitake, Bull. Chem. Soc. Jpn80 (2007) 433.
- [55] P. J. Dyson, Transition Metal Chemistry 27 (2002) 353.
- [56] Roger Sheldon, Chem. Commun, (2001) 2399.
- [57] J. G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, Chem. Commun., (1998) 1765.
- [58] Russian Journal of Applied Chemistry 78, (3), (2005) 404.
- [59] Catalysis Science & Technology, stijn Van de Vyver and Yuriy Roman-Leshkov." The Royal Society of chemistry", (2013)1465.
- [60] Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Salhi N, Cadot E, Rabia C Clean alternative for adipic acid synthesis via liquid-phase oxidation of cyclohexanone and cyclohexanol over $H_{3-2x}Co_xPMo_{12}O_{40}$ catalysts with hydrogen peroxide. Catal Lett (2013) 143:749–755.
- [61] Y.Idrissou, S.Mouanni, , D.Amitouche, , T.Mazari, C.Marchal-Roch, C. Rabia, Cyclohexanone Oxidation over $H_3PMo_{12}O_{40}$ Heteropolyacid via Two Activation Modes Microwave Irra-diation and Conventional Method. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 14(2) (2019)427.
- [62] R.E. Dickinson, R.J. Cicerone, Future global warming from atmospheric trace gases, Nature 319 (1986) 109.
- [63] K.Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, Science,281 (1998)1646.
- [64] I. L. Yu. A. Druzhinina, S.V.Glazko, Levanova, Neftekhimiya, 49(5) (2009) 436.
- [65] F. Cavani, L.Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A.Mazzini, K.Raabova & P. Babini, Applied Catalysis A: General, 391(1) (2011) 118.
- [66] K.Nomiya, M. Miwa & Y. Sugaya, Polyhedron, 3(5) (1984) 607.

- [67] S.J. Yang, S.J, Yu, L.Deng, Applied Mechanics and Materials 320(2013) 621.
- [68] S. Boudjema, H.Rabah & A.Choukchou-Braham, Acta Physica Polonica, A, (2017), 132 (3).
- [69] S.Benadji, T.Mazari, L.Dermeche, N.Salhi, E.Cadot, C.Rabia, Clean alternative for adipic acid synthesis via liquid-phase (2013).
- [70] T.Mazari, S.Benadji, A. Tahar, L.Dermeche, C.Rabia - Journal of Materials Science and Engineering. , B3,3(2013)146.
- [71] M.R.Guerroudj,L.Dermeche, L.Mouheb, T.Mazari, S.Benadji, C.Rabia, Préparation, caractérisation et activité catalytique de phosphotungstomolybdates d'étain (antimoine) substitués et de phosphotungstomolybdates dawson lacunaires pour la synthèse de l'acide adipique. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 14(2)(2019)283.
- [72] L.Mouheb, L.Dermeche, T.Mazari, S.Benadji ,N.Essayem , C.Rabia Catalysis Letters 148(2018)612.
- [73] M. Moudjahed,L. Dermechea,S. Benadji ,T. Mazari , C.Rabia Journal of Molecular Catalysis A Chemical 414 (2016) 72.

A-METHODES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES

Dans cette partie du chapitre deux séries de polyoxométallates de type Keggin ont été préparées : les phosphomolybdiques et les silicomolybdiques dans le but de faire une étude comparative entre les deux.

✚ Les polyoxométallates phosphomolybdiques :

L'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ avec ses sels de césium : $Cs_3PMo_{12}O_{40}$,

$Cs_{3-2x}Sn_xPMo_{12}O_{40}$ (X= 0,5 et 1).

✚ Les polyoxométallates silicomolybdiques :

L'hétéropolyacide $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$ avec ses sels de césium : $Cs_xA_ySiMo_{12}O_{40}$
 $Cs_{3-2x}Sn_xSiMo_{12}O_{40}$ (X=0,5 et 1).

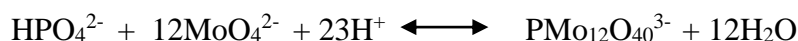
Il est à noter que $H_3PMo_{12}O_{40}$ et le sel $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ n'ont pas été préparés dans le cadre de ce projet de fin d'étude.

I. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES

I.1.Synthèse des hétéropolysels phosphomolybdiques

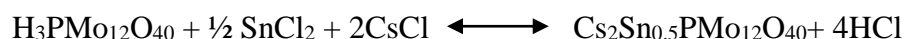
I.1.1.Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}$

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 laquelle 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. Préparation de $C_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$ et $Cs_1Sn_1PMo_{12}O_{40}$

A une solution de $H_3PMo_{12}O_{40}.13H_2O$ (0,1M) de couleur jaune, on ajoute une autre solution de $SnCl_2$ (0,05M). La couleur du mélange devient bleue. A ce mélange, on ajoute une solution de $CsCl$ (0,2M) pour précipiter le sel. On laisse agiter pendant ½ heure puis on filtre et on récupère le catalyseur après séchage. Les sels sont précipités en respectant les coefficients stœchiométriques indiqués dans les réactions ci-dessous :



I.2. Synthèse des hétéropolysels silicomolybdiques

I.2.1. Synthèse de $H_4SiMo_{12}O_{40}$

L'acide $H_4SiMo_{12}O_{40}.14H_2O$ 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 $Na_2MoO_4.2H_2O$ (1,2 M) par l'acide HNO_3 . Par la suite la solution de métasilicate de sodium bihydraté $Na_2SiO_3.2H_2O$ (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.2.2 Préparation de $Cs_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$ et de $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$

A la solution jaune de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (0,1M), verser une solution de $SnCl_2$ (0,1M) et porter le mélange sous agitation. A ce dernier ajouter une solution $CsCl$ (0,2M) et on laisse agiter ½ heure. Filtrer et sécher à l'air libre puis récupérer le catalyseur. Les sels sont précipités en respectant les coefficients stœchiométriques indiqués dans les réactions ci-dessous :



II .METHODES DE CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates de type Keggin préparés ont été caractérisés par les spectroscopies Infra Rouge à transformée de fourrier (FTIR) et UV-Vis et par la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule à partir de ces propriétés vibrationnelles. Dans le cas des polyoxométallates de type Keggin, cette méthode permet de vérifier la présence des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons X-O et M-O de l'anion de Keggin $[XMo_{12}O_{40}]^n$.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu IR Afdinity- 1S.

II.2. Spectroscopie UV-Visible

Cette technique est largement utilisée pour obtenir des informations sur les propriétés électroniques. Elle permet de caractériser les différents transferts de charge ligand-métal (TCLM) au sein du solide (TC O-Mo dans le cas de l'anion de Keggin). L'UV-Vis permet aussi de déterminer l'état de valence et la coordination du métal ainsi que leur modification au cours d'une réaction.

Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 800 nm, sur un spectromètre UV Visible de marque Thermo scientific Evolution 220.

II.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle permet l'observation directe de la morphologie du matériau à savoir la taille et la forme des agglomérats des particules à l'échelle microscopique.

Les clichés MEB ont été enregistrés sur un microscope Environnemental ESEM X130 de marque Philips

B-PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

L'activité catalytique des polyoxométallates de type Keggin a été testée dans la synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol (-ol), cyclohexanone (-one) ou du mélange cyclohexanol et cyclohexanone (-ol/-one) en présence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30%).

I. PRINCIPE DE LA RÉACTION DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

Les substrats (-one) ou (-ol/-one) sont oxydés en produits de réaction par le catalyseur polyoxométallate qui est à son tour réduit avec le passage de Mo(VI) (couleur jaune) en Mo(V) (couleur bleu). Par la suite, on ajoute H_2O_2 pour remettre le catalyseur à l'état oxydé et il sera ainsi régénéré pour poursuivre l'oxydation du substrat en acide adipique ou en d'autres produits et intermédiaires de réaction (Figure II.1).

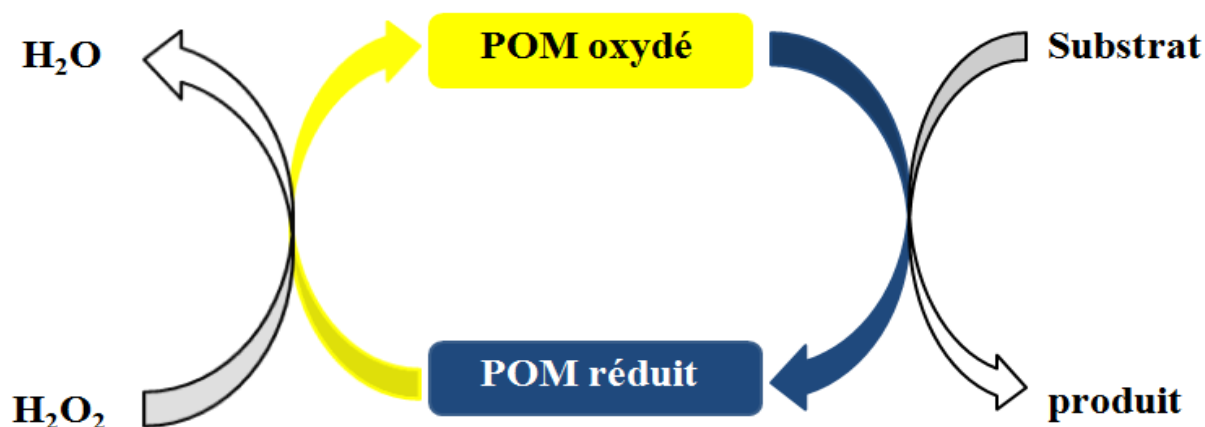


Figure II.1 : Principe de la réaction catalytique de l'oxydation du cyclohexanone en présence de H_2O_2

II. MODE OPERATOIRE DU TEST CATALYTIQUE

-Introduire dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant une masse m du catalyseur et un volume v du substrat. Le ballon est placé dans un bain d'huile chauffé à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous agitation rigoureuse.

-Ajouter $0,5\text{ mL}$ de H_2O_2 (30%) après chaque réduction du catalyseur (couleur bleu) jusqu'à ce que le mélange reprenne sa couleur initiale correspondant à la réoxydation du catalyseur (couleur jaune). Cette opération est répétée plusieurs fois durant les 20h de réaction.

-Transvaser le mélange réactionnel obtenu à la fin de la réaction dans un cristalliseur et le mettre directement au réfrigérateur. L'AA se cristallise à 4°C sous forme de cristaux blancs après 3 à 4 jours.

-Filtrer et laver l'AA récupéré avec une solution saturée d'AA, puis séché à l'air libre.

- Peser le produit formé et calculer son rendement par la relation suivante :

$$\mathbf{R\% = (Masse\ de\ l'AA\ expérimentale / Masse\ de\ l'AA\ théorique) \times 100.}$$

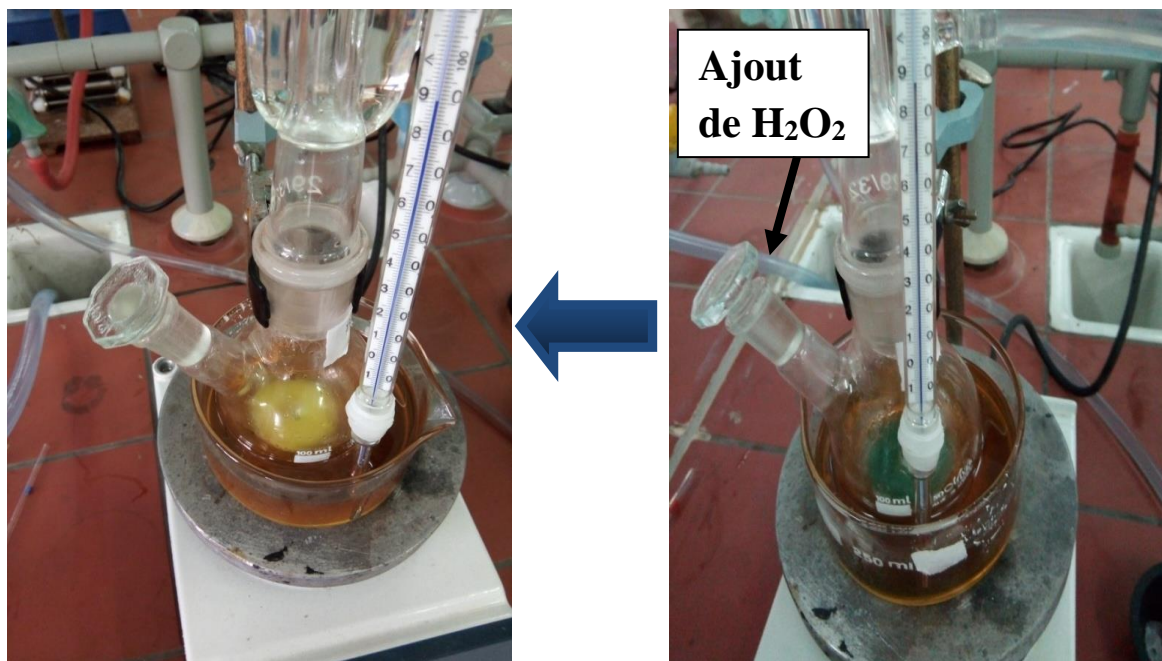


Figure II.2 : Montage à reflux (synthèse de l'acide adipique)

III. Dosage de H_2O_2 par KMnO_4

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est très sensible à la lumière et à la température, ce qui fait sont instabilité et sa décomposition en eau et en oxygène selon la réaction suivante :

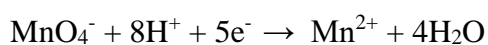


Avant l'utilisation de ce réactif (H_2O_2), qui doit être conservé à l'abri de la lumière et de la chaleur, il est recommandé de vérifier sa concentration par un dosage volumétrique. Dans notre travail, on a utilisé le dosage par KMnO_4 pour contrôler périodiquement la concentration de H_2O_2 avant son utilisation dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.

Principe :

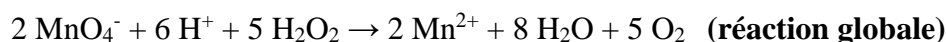
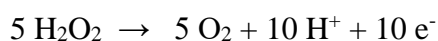
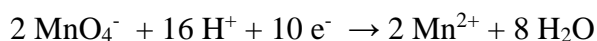
On fait réagir H_2O_2 avec des ions MnO_4^- dans des quantités respectives telles que la totalité des espèces H_2O_2 et MnO_4^- soient consommées (Point d'équivalence).

Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est le couple ion permanganate $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, selon la demi-équation, en milieu acide suivante:



Violet incolore

Les ions permanganates MnO_4^- réagissent avec l'eau oxygénée H_2O_2 en tant que réducteur selon l'équation ci-dessous:



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

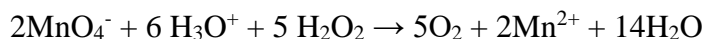
Protocole du dosage

On prépare d'abord une solution de KMnO_4 à 0,02M par dilution de 1,58g de KMnO_4 dans 500ml. Puis une dilution à 100ml de 1mL de H_2O_2 .

Enfin, on procède au dosage du mélange incolore constitué de 20mL d'eau distillée, 10mL d'acide sulfurique concentré et 10mL de la solution diluée de H_2O_2 par le KMnO_4 (0,02M).

Calcul et résultat du dosage

L'équation globale mise en jeu est :



La normalité en H_2O_2 est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\text{A l'équivalence : } n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5/2 n(\text{MnO}_4^-)$$

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \times V_e \times C(\text{MnO}_4^-) / 2 V(\text{H}_2\text{O}_2) \quad \text{avec } V_{eq} = 19,7\text{mL}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{diluée}) = 0,0985 \text{ M} \quad C_0 = 100 \times C \quad C_0 \text{H}_2\text{O}_2 = 0,0985 \times 100 = 9,85\text{M}$$

Le volume de H_2O_2 est déduit par la loi des gaz parfait:

$$n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2)/2 = 4,925 \text{ mole}$$

D'après la loi des gaz parfaits $PV = nRT$:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mole} \longrightarrow 22, \text{ L} \\ 4,925 \text{ moles} \longrightarrow V \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mole} \\ 4,925 \text{ moles} \end{array}} \right\} V = 110,32 \text{ mL}$$

Comme 1 volume (1V) d'une solution de H_2O_2 (30%) libère 110V d' O_2

$$\begin{array}{l} 1\text{V}(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ 30\%} \longrightarrow 110\text{V}(\text{O}_2) \\ X \longrightarrow 110,32 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1\text{V}(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ 30\%} \\ X \end{array}} \right\} X = 30,08\%$$

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

Quand à l'acide adipique sa pureté a été vérifiée d'abord par la chromatographie sur couche mince (CCM) et par la mesure de son point de fusion puis par la spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

IV.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) a été réalisée sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice de marque Merck 60 F₂₅₄.

La chromatographie sur couche mince (notée CCM) est une technique d'analyse, très utile et simple à mettre en œuvre, elle repose sur des phénomènes d'adsorptions et d'interactions. On l'utilise généralement pour séparer, identifier ou visualiser la pureté d'un produit. C'est une technique de paillasse utilisée avant de passer à d'autres méthodes de caractérisation (exemples HPLC, RMN ...).

Iv.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance

Les analyses ont été effectuées avec l'appareil YL 9100 HPLC System en utilisant une colonne analytique : Tracer Excel 120 ODS-B, 5 μm , 25cm \times 0.46cm (TR : 016345). Les chromatogrammes ont été traités avec logiciel YL-Clarity.

Cette technique (notée HPLC) sépare les composants d'un mélange liquide en fonction de leurs différentes interactions avec une phase stationnaire (la phase mobile ou l'éluant est poussé par une pompe sous haute pression).

Dans le cadre de notre travail, cette technique a été utilisée uniquement pour vérifier la pureté de l'acide adipique synthétisé. L'analyse du mélange réactionnel pour déterminer et quantifier les autres produits de réaction fera l'objet des perspectives de ce travail.

IV. 3.Mesure du point de fusion

Le point de fusion (Tf) correspond à la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous pression atmosphérique. On l'utilise pour vérifier la pureté d'un composé. La température de fusion de l'acide adipique est de 152°C.

La mesure du point de fusion a été effectuée par un appareil de type : Stuart SMP30.

Référence bibliographique

[1] H. Copeaux. Ann. Chim, 17 (1909) 217

[2] C. Rocchiccoli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochimica Acta, 32 A (1976) 587.

[3] H. Copeaux. Ann. Chim, 7(1906)118

[4] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, J. Am, Chem. Soc, 104 (1982) 3194

Ce chapitre est divisé en deux parties :

La partie (A) contera les résultats de caractérisation physico-chimique des polyoxométallates de type Keggin préparés dans le cadre de ce mémoire de fin d'étude.

La partie (B) présentera l'application catalytique de polyoxométallates dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.

PARTIE A: CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POLYOXOMETALLATES

Les résultats de caractérisation physico-chimique de deux séries de polyoxométallates de type Keggin seront présentés et interprétés. Les POMs étudiés sont les phosphomolybdiques de formules $H_3PMo_{12}O_{40}$, $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$ et $Cs_1Sn_1PMo_{12}O_{40}$ et les silicomolybdiques de formules $H_4SiMo_{12}O_{40}$, $Cs_2Sn_1SiMo_{12}O_{40}$ et $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}O_{40}$.

I. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE FTIR

I.1. Caractérisation des polyoxométallates phosphomolybdiques

La figure III.1 présente le spectre IR de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ qui montre les 04 bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ dans l'intervalle $1100-500cm^{-1}$ [1]. Ces dernières sont liées à l'existence de 4 types d'oxygène Oa, Ob, Oc et Od tels que :

ν_{as} (P-Oa) : correspond à la vibration asymétrique de la liaison phosphore-oxygène observée entre $1060-1066cm^{-1}$,

ν_{as} (M-Od) : correspond à la vibration asymétrique de la double de liaison métal-oxygène terminal observée entre $951-970cm^{-1}$,

ν_{as} (M-Ob-M) : attribuée à la vibration des liaisons métal-oxygène de jonction par sommets de deux groupements trimétalliques observées entre $869-890cm^{-1}$,

ν_{as} (M-Oc-M) : attribuée à la vibration des liaisons métal-oxygène liant deux octaèdres à l'intérieur du même groupement trimétallique.

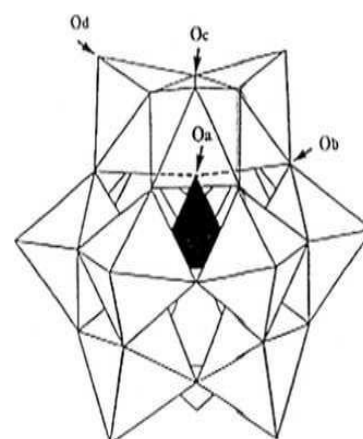
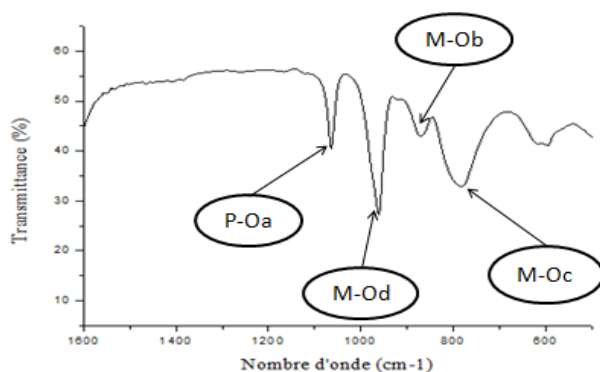


Figure III.1 : Spectre IR de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Anion de Keggin

Egalement la figure III.2 montre que les sels à base d'étain de formules $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$ et $\text{Cs}_1\text{Sn}_1\text{PMo}_{12}\text{O}$ présentent des spectres typiques de la structure de Keggin, ils sont identiques à celui de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ce résultat montre que la substitution des protons (H^+) de l'hétéropolyacide par l'étain (Sn^{2+}) et le césium (Cs^+) ne modifie pas la structure primaire du POM.

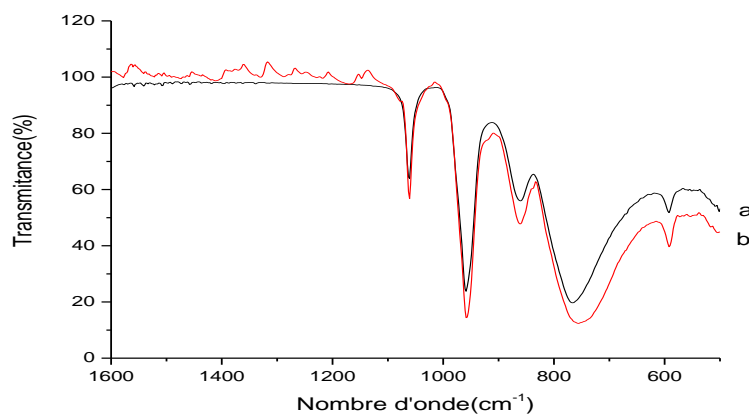


Figure III.2 : Spectres IR des hétéropolysels phosphomolybdiques :

a) $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$ et b) $\text{Cs}_1\text{Sn}_1\text{PMo}_{12}\text{O}$

Le tableau III.1 regroupe les différentes fréquences de vibration IR de l'acide phosphomolybdique et ses de sels de césium partiellement substitués à l'étain

Tableau III.1 : Fréquences de vibration IR de l'acide H_3PMo_{12} et de ses sels césium partiellement substitués à l'étain.

POMs	Fréquences de vibration IR (cm^{-1})			
	$\nu_{as}(P-O_a)$	$\nu_{as}(M-O_d)$	$\nu_{as}(M-O_b-M)$	$\nu_{as}(M-O_c-M)$
H_3PMo_{12}	1064	961	871	781
Cs_3PMo_{12}	1065	970	870	769
$Cs_1Sn_1PMo_{12}$	1059	959	860	757
$Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$	1062	955	860	764

I.2. Caractérisation des polyoxométallates silicomolybdiques

La **figure III.3** montre le spectre IR de l'hétéropolyacide $H_4SiMo_{12}O_{40}$ qui présente les bandes de vibration des liaisons Si-O_a, M-O_b, M-O_c et M-O_d, caractéristiques de l'anion Keggin $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. Comparé aux POMs phosphomolybdiques, on observe un décalage des fréquences de vibration et une faible intensité de la bande Si-O_a situé vers 993 cm^{-1} .

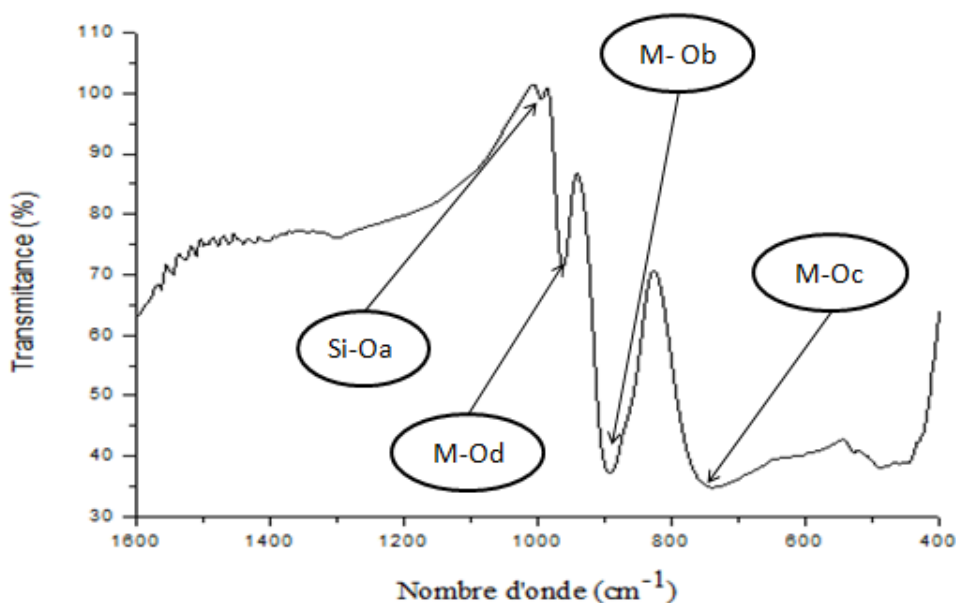


Figure III.3 : Spectre IR de l'hétéropolyacide $H_4SiMo_{12}O_{40}$

Les spectres IR des sels silicomolybdiques (figure III.4), $\text{Cs}_2\text{Sn}_1\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, présentent en plus des bandes de vibrations (Si-O_a) et (M-O_d ; M-O_b ; M-O_c), un épaulement au environ de 850cm^{-1} . Cette fréquence de vibration correspond probablement à un défaut de symétrie de l'anion de Keggin. Le décalage des bandes de vibration et l'intensité faible de la bande Si-O_a observées sur le spectre de l'acide parent apparaissent aussi sur les spectres IR des sels à base de Sn. Ce résultat montre que la structure de l'anion de Keggin n'est pas affectée par la substitution des protons par Sn et Cs.

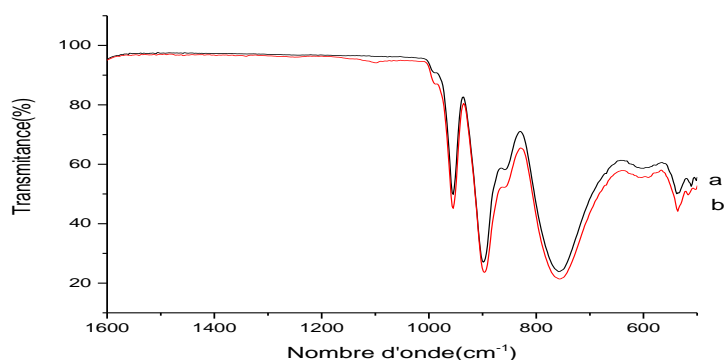


Figure III.4 : Spectres IR de vibration des hétéropolysels silicomolybdiques :

a) $\text{Cs}_2\text{Sn}_1\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et b) $\text{Cs}_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le tableau III.2 regroupe les différentes fréquences de vibration IR de l'acide silicomolybdique et ses sels de césium partiellement substitués à l'étain.

Tableau III. 2 : Fréquences de vibration IR de l'acide $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$ et de ses sels de césium partiellement substitués à l'étain.

POMs	Fréquences de vibration IR (cm^{-1})			
	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}_a)$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-M})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$	993	961	892	760
$\text{Cs}_2\text{Sn}_1\text{SiMo}_{12}$	989	952	897	757
$\text{Cs}_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}$	992	952	897	757

II. CARACTERISATION PAR UV-VISIBLE

II.1. Caractérisation des hétéropolyanions phosphomolybdiques

Dans le cas de la structure Keggin, la représentation typique d'un spectre UV-Vis est caractérisée par une bande de transfert de charge métal-oxygène (TCMO) large située entre 200 et 500nm. Cette bande est constituée de 3 composantes liées aux trois types d'oxygènes Ob, Oc et Od liés au métal.

Le spectre UV-Vis de l'hétéropolyacide H_3PMo_{12} sur la (figure III.5) montre la bande d'absorption attribuée au transfert de charge métal-oxygène où le métal se trouve à son état d'oxydation (VI) [2], dans le domaine spectral allant de 200 à 500 nm.

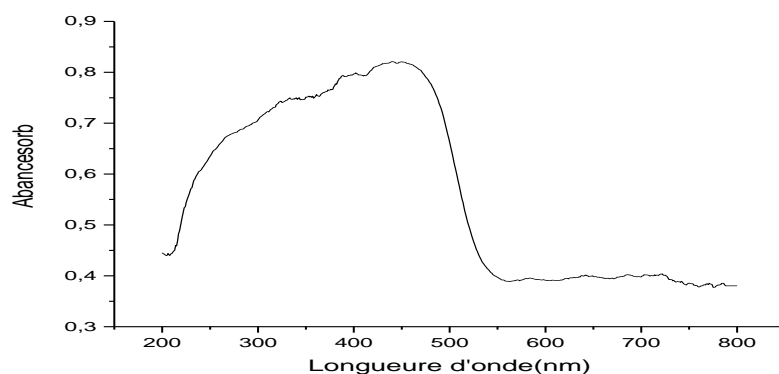


Figure III.5 : Spectre UV-Visible de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$

Dans le cas des POMs substitués à l'étain, les spectres UV-Visible présentés sur la (figure III.6) présentent, en plus de la bande de transfert de charge Mo(VI)-oxygène, une autre bande vers 700 nm. Cette dernière est liée à la présence des atomes de molybdène à l'état d'oxydation (V), c'est un transfert de charge Mo(V)-oxygène. Ce résultat est justifié par la couleur bleu foncé des sels à base d'étain, cette couleur est caractéristique de la présence du Mo (V), ce qui est en accord avec les données de la littérature [3].

Ces résultats suggèrent que les POMs contenant l'étain sont partiellement réduits, ce qui peut être expliqué par l'échange d'électrons entre le Sn(II) et le Mo(VI) selon l'équation suivante :



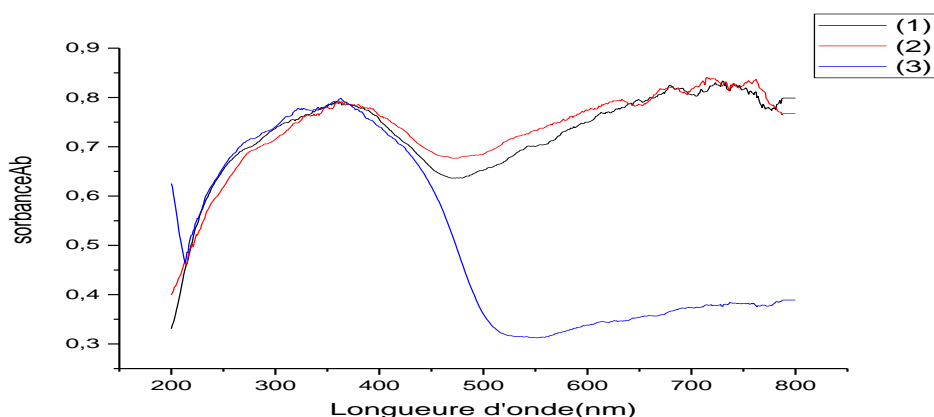


Figure III.6 : Spectres UV-Visible des sels phosphomolybdiques :

(1) $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$, (2) $\text{Cs}_1\text{Sn}_1\text{PMo}_{12}$ et (3) $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}$

II.2. Caractérisation des hétéropolyanions silicomolybdiques

Les figures III.7 et III.8 présentent les spectres UV-Visible de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$ et des hétéropolysels $\text{Cs}_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}$ et $\text{Cs}_2\text{Sn}_1\text{SiMo}_{12}$ respectivement.

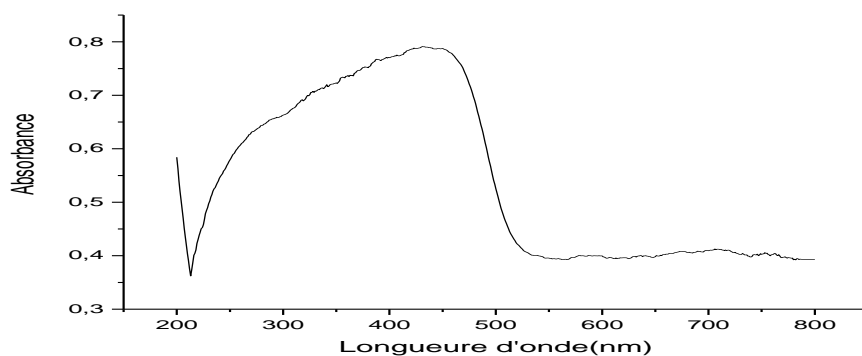


Figure III.7 : Spectre UV-Visible de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les POMs silicomolybdiques présentent le même comportement que ceux des POMs phosphomolybdiques. L'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$ de couleur jaune (figure III.7) et ses sels de césium substitués à l'étain, de couleur bleu (Figure III.8), présentent tous la bande de transfert de charge (Mo(VI)-oxygène) entre 200 et 500nm. La bande de transfert de charge (Mo(V) –O) n'apparaît que pour les sels $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}$ et CsSnSiMo_{12} vers 700nm démontrant ainsi la réduction partielle de ces sels. L'intensité élevée de cette bande montre l'importance de la quantité des Mo(V) dans le POM [3].

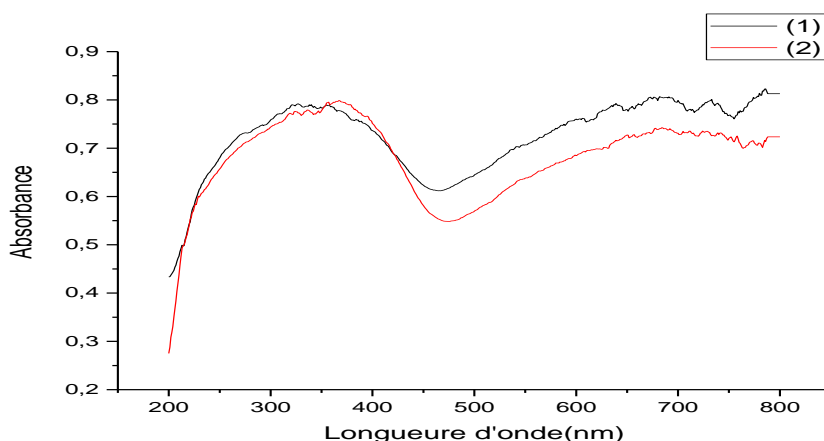


Figure III.8 : Spectres UV-Visible des sels silicomolybdiques :

(1) $\text{Cs}_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}$ et (2) $\text{Cs}_2\text{Sn}_1\text{SiMo}_{12}$

La spectroscopie UV-Visible a mis en évidence dans le cas des deux séries de POMs la réduction partielle des sels à base d'étain quelque soit la composition chimique de l'hétéropolyanion.

III. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les figures III.9 et III.10 présentent les résultats MEB obtenus dans le cas de la série phosphomolybdiques : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_1\text{Sn}_1\text{PMo}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$ et $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Cette caractérisation a été réalisée dans le but de comparer la morphologie des POMs et ainsi montrer l'effet de la substitution des protons par les ions Sn et Cs sur la texture des matériaux.

Les images de la figure III.9 présentent, dans le cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, une structure poreuse qui se transforme en une autre, sphérique et compacte dans le cas du sel $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ce résultat montre que la substitution des protons par les ions césium modifie la morphologie de l'acide parent $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, ce qui est probablement liée à la grande taille des ions Cs^+ .

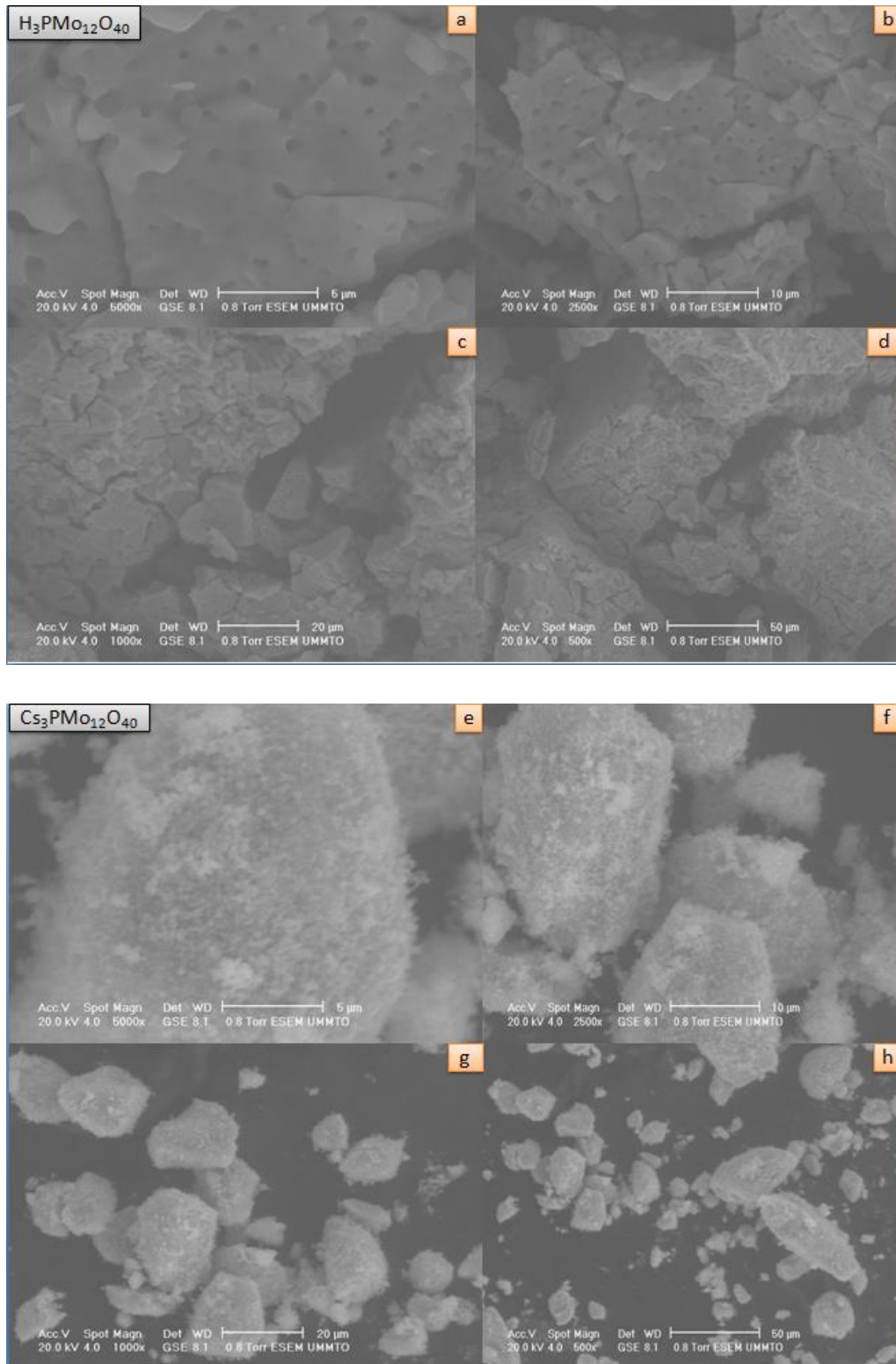
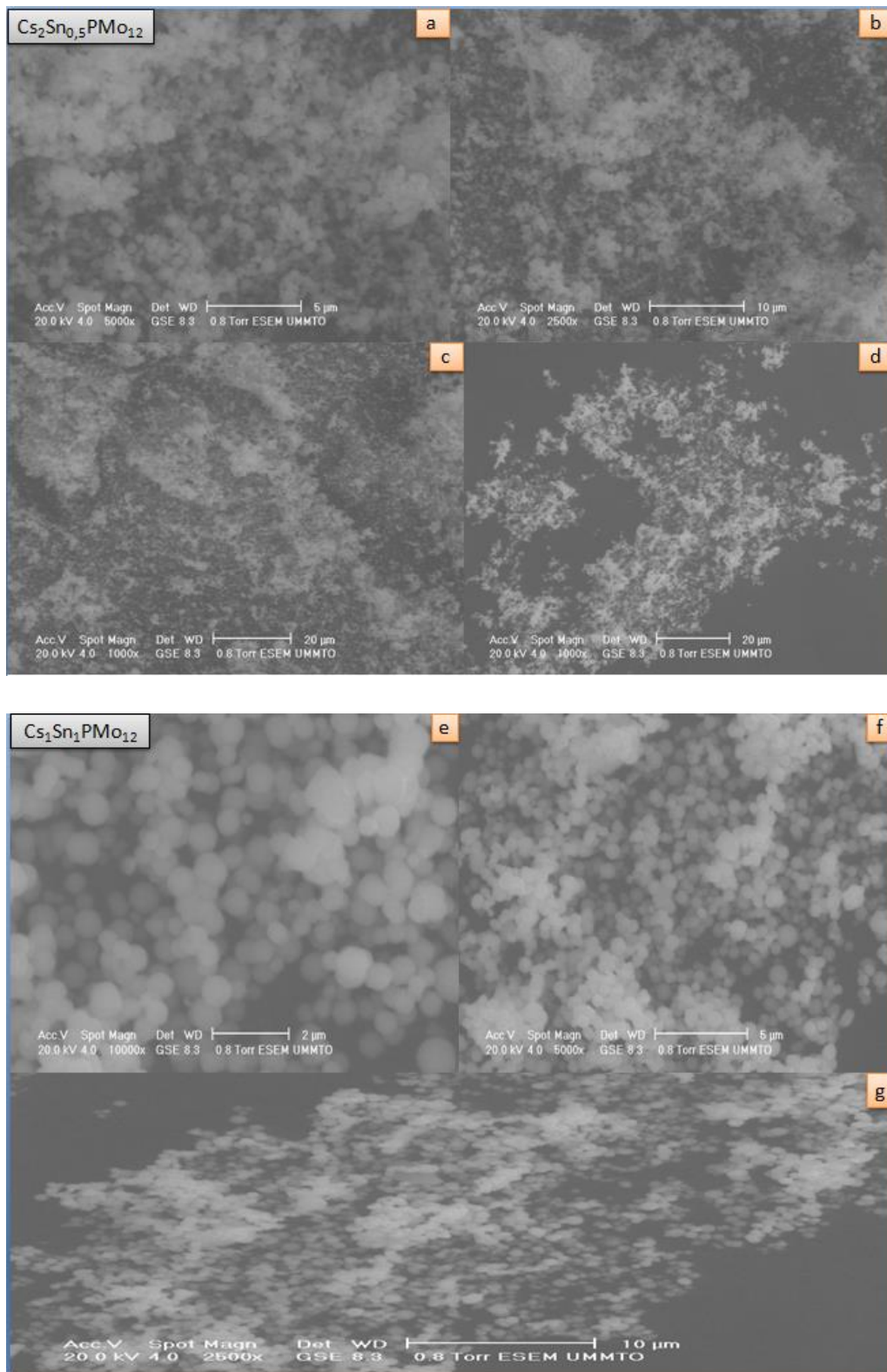


Figure III.9 : Clichés MEB de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ et le sel de césium $Cs_3PMo_{12}O_{40}$



Les images MEB obtenus dans le cas des sels $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_1\text{Sn}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, figure III.10, révèlent des structures plus denses avec de petits grains sphériques comparées à celles des POMs $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ et $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}$.

Ce résultat implique que les POMs substitués à l'étain présentent des morphologies distinctes, ce qui est en accord avec les autres techniques de caractérisation. De plus, on observe une augmentation de densité des particules sphériques avec l'augmentation de la quantité de Sn (ce qui est clair en observant les images (a) et (f) de la figure III.10 à l'échelle de $5\mu\text{m}$).

Les résultats de l'analyse MEB montrent que la texture des POMs dépend de la nature du contre ion.

IV.CONCLUSION

La caractérisation physico-chimique à l'état solide des POMs préparés ont conduit aux résultats ci-dessous.

Les résultats IR des hétéropolyacides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$ et leurs sels à base de Sn de formules $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$, $\text{Cs}_1\text{Sn}_1\text{PMo}_{12}$, $\text{Cs}_3\text{Sn}_{0,5}\text{SiMo}_{12}$ et $\text{Cs}_2\text{Sn}_1\text{SiMo}_{12}$ ont montré les 04 bandes de vibration des liaisons X-Oa, Mo-Ob, Mo-Oc et Mo-Od, caractéristiques de la structure Keggin. La substitution des protons par Sn et Cs ne modifie pas la structure de l'anion Keggin parent.

La spectroscopie UV-Visible a mis en évidence, dans le cas de l'ensemble des POMs, l'état partiellement réduit des POMs à base d'étain et la présence de la bande du transfert de charge O-Mo (VI), caractéristique de la structure Keggin pour tous les POMs préparés.

L'analyse MEB à montré que la morphologie des POMs dépend de la nature du contre ion.

B-APPLICATION CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES DANS LA REACTION DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

I. REACTION DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

Le principe et le protocole de cette réaction sont précédemment décrits dans la partie expérimentale (chapitre II). La réaction de synthèse de l'AA est réalisée par oxydation de la cyclohexanone en présence du peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant et des polyoxométallates de type Keggin comme catalyseur. Nous avons également examiné les effets de la composition chimique, de la masse du catalyseur, la quantité du substrat et le temps de réaction sur le rendement en acide adipique.

II. SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE A PARTIR DE LA CYCLOHEXANONE

II.1 Activité catalytique des polyoxométallates de type Keggin

Deux séries de POMs ont été étudiés dans la réaction de l'oxydation de la cyclohexanone (-one) en acide adipique (AA) :

- la série des phosphomolybdiques de formules $H_3PMo_{12}O_{40}$, $Cs_{3-2x}Sn_xPMo_{12}(X=0,5 ; 1)$ et
- la série silicomolybdique de formule $H_4SiMo_{12}O_{40}$, $Cs_{4-2x}Sn_xSiMo_{12}(X=0,5 ; 1)$.

II.1.1 Effet de la composition chimique des polyoxométallates

Le tableau III.3 présente les rendements en acide adipique (noté R_{AA}) en fonction de la composition chimique du POM. L'acide adipique a été isolé par cristallisation à froid.

Tableau III.3 : Rendements en acide adipique (R_{AA}) en fonction de la composition chimique des polyoxométallates phosphomolybdique et silicomolybdique

N° du teste	Catalyseurs PMo_{12}	$R_{AA}(\%)$	Tf(AA)* (°C)	Catalyseurs $SiMo_{12}$	$R_{AA}(\%)$	Tf(AA)* (°C)
Test 01	H_3PMo_{12}	26	151	H_4SiMo_{12}	26	148
Test 02	Cs_3PMo_{12}	18	150	-	-	-
Test 03	$Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$	24	152	$Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}$	23	152
Test 04	$Cs_1Sn_1PMo_{12}$	16	151	$Cs_2Sn_1SiMo_{12}$	20	150

Paramètres : $m_{cat}=60mg$; $n_{(-one)}=30mmol$; $T=90^\circ C$; $t=20h$; agitation : 1000/min ; $H_2O_2(30\%)$.

Tf(AA) * : Température de fusion de l'acide adipique

Il ressort de ce tableau les résultats cités ci-dessous.

- Les hétéropolyacides H_3PMo_{12} et H_4SiMo_{12} ont conduit à des rendements en AA similaires (26%).
- La substitution totale des protons de l'acide phosphomolybdique par le césium, Cs_3PMo_{12} , fait diminuer le rendement jusqu'à 18%.
 - En présence du sel de césium partiellement substitué à l'étain, $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$, le rendement en AA est du même ordre de grandeur que celui de l'hétéropolyacide, il est de 24%. L'augmentation de la quantité de l'étain de 1/2 à 1 atome par unité de Keggin n'est pas favorable à la formation du produit. En effet, le rendement diminue de 24 à 16% quand la quantité de Sn augmente de 1/2 ($Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$) à 1 atome par anion de Keggin ($Cs_1Sn_1PMo_{12}$).
 - Le comportement catalytique des silicomolybdiques vis-à-vis de la formation de l'AA est le même que celui des POMs phosphomolybdiques. H_4SiMo_{12} nous donne 26% de rendement, une valeur égale à celle obtenue en présence de H_3PMo_{12} . Egalement le sel substitué à l'étain $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}$ conduit à 23% , un rendement presque égale à son semblable en phosphomolybdique (24% avec $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$) et proche à celui donnée par son hétéropolyacide H_4SiMo_{12} . Comme pour la série précédente, le rendement diminue quand la quantité d'étain augmente, il passe de 23 à 20% en présence de $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}$ et $Cs_2Sn_1SiMo_{12}$ respectivement.

Comme les acides H_3PMo_{12} et H_4SiMo_{12} ont été testé dans des études antérieures, on a sélectionné les deux POMs de nouvelles compositions $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$ et $Cs_2Sn_{0,5}SiMo_{12}$ pour optimiser les conditions favorables à la formation de l'AA dans la suite de ce travail.

II.1.2. Etude comparative entre les deux sels $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$ et $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}$

Dans le but d'effectuer une étude comparative entre les sels $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$ et $Cs_3Sn_{0,5}SiMo_{12}$, on a réalisé des tests catalytiques en variant leurs masses et en gardant les autres paramètres de la réaction tels qu'ils sont définis précédemment. Les résultats de ces tests sont enregistrés sur le tableau III.4.

Les résultats obtenus montrent les points suivants :

- En présence de $Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}$, l'augmentation de la masse de 30 à 90mg conduit à l'augmentation du rendement de 16% à 46%. Au-delà de 90mg, le rendement en acide adipique diminue, il est de 38% quand la masse du catalyseur est égale à 120mg.

Tableau III.4 : Effet de la masse des deux sels de césium sur le rendement en acide adipique

Numéro du teste	Catalyseur	Masse du catalyseur (mg)	R _{AA} (%)	Tf(AA)* (°C)
Test 05	Cs ₂ Sn _{0.5} PMo ₁₂	30	16	152
Test 06		60	24	152
Test 07		90	46	151
Test 08		120	38	151
Test 09	Cs ₃ Sn _{0.5} SiMo ₁₂	30	11	152
Test 10		60	23	152
Test 11		90	23	151
Test 12		120	29	146

- En présence de Cs₃Sn_{0.5}SiMo₁₂, on observe une variation très faible en rendement en fonction de la masse du catalyseur. La quantité d'acide adipique formé reste la même (23%) quand la masse passe de 60 à 90mg. Le rendement est limité à 29%, il est obtenu avec 120mg de catalyseur.

Le sel Cs₃Sn_{0.5}SiMo₁₂ est moins actif vis-à-vis de la formation de l'acide adipique comparé au sel Cs₂Sn_{0.5}PMo₁₂. Cela est probablement dû soit à la présence du P dans la structure de l'anion PMo₁₂O₄₀³⁻, dont le pouvoir oxydant est plus élevée comparé à Si, et/ou à la faible stœchiométrie du césium (contre ion) dans le polyoxométallate. Ces conditions favoriseraient probablement la solubilité du catalyseur qui pourrait être un facteur important dans l'activité catalytique du POM.

En vue des résultats obtenus, Cs₂Sn_{0.5}PMo₁₂ est le plus efficace dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Par la suite, une étude plus approfondie est réalisée sur 90mg de ce catalyseur afin d'optimiser les conditions favorables à la formation de l'acide adipique.

II.2.OPTIMISATION DES PARAMETRES

II.2 .1.Effet de nombre de mole de la cyclohexanone sur le rendement en acide adipique

Le tableau III.5 présente les résultats de l'effet de nombre de mole de la cyclohexanone sur le rendement en acide adipique. Les réactions de synthèse sont réalisées sous les conditions optimales citées ci-dessous

Tableau III.5 : Rendement en acide adipique en fonction de nombre de mole de la Cyclohexanone

Numéro du test	Cyclohexanone (mmol)	R _{AA} (%)	Tf(AA)* (°C)
Test 13	15	21	152
Test 07	30	46	151
Test 15	45	37	149

Conditions optimisés : 90mg de Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂; 90°C pendant 20h de réaction ; agitation rigoureuse et H₂O₂ (30%)

Les résultats des tests montrent que le rendement le plus élevé (46%) est obtenu en utilisant 30mmol de la cyclohexanone. Un nombre de mole inférieure égale à 15 mmol conduit à une diminution de rendement en acide adipique (21%). De même une quantité de substrat supérieure à 30mmole n'améliore pas le rendement. En effet, avec 45 et 60mmol de cyclohexanone, on obtient uniquement 37 et 31% d'AA respectivement.

II.2.2.Effet du temps de réaction sur le rendement en acide adipique

L'effet du temps de réaction sur le rendement en acide adipique a été étudié avec Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂ dans les conditions optimales : 90mg de la masse du catalyseur, 30mmol de substrat à 90°C et ajout de H₂O₂ par fraction de 0,5ml sous agitation rigoureuse. Nous avons réalisé on parallèle deux tests catalytiques identiques, l'un a été arrêté après 12h et l'autre après 20h de réaction. Les rendements d'acide adipique obtenus après cristallisation à 4°C sont montrés dans le tableau III.6 suivant.

Tableau III.6 : Rendement en acide adipique en fonction du temps de réaction

Temps (h)	R _{AA} (%)	Tf(AA)* (°C)
12	30	149
20	50	151

La formation de l'acide adipique augmente en fonction du temps de réaction, il passe de 30 à 50% quand le temps augmente de 12 à 20h. Ce dernier est le temps nécessaire au système POM-H₂O₂ pour former le maximum d'acide adipique.

II.2.3.Reproductibilité du test catalytique

Dans les conditions optimales de la réaction de synthèse de l'acide adipique par le polyoxométallates Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂, on a répété une seconde fois le test N°7 afin d'étudier sa performance et sa reproductibilité catalytique. Le tableau III.7 montre le résultat obtenu.

Tableau III.7 : Rendements en acide adipique dans les conditions optimales de la réaction de synthèse

Numéro du test	Catalyseur	R _{AA} (%)	Tf(AA)*(^o C)
Test 07	Cs ₂ Sn _{0,5} PMo ₁₂	46	151
Test 17		50	151

Paramètres : m_{cat}= 90mg, n_(one)=30mmol, T=90°C, t=20h, Agitation=1000t/min, H₂O₂(30%)

Le deuxième test effectué avec 90mg de Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂ et 30mmol de la cyclohexanone a donné 50% de rendement en acide adipique, un rendement plus proche de celui du test N°7 (46%). Ce résultat confirme la reproductibilité du test catalytique en présence de Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂ et sont efficacité.

II.2.4.Réutilisation du catalyseur (régénération)

Avec 180mg de masse de catalyseur et 60mmol de cyclohexanone, nous avons réalisé un test catalytique en présence de Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂, tout en gardant les autres paramètres de la réaction tels qu'ils sont fixés précédemment. Nous avons arrêté la réaction au bout de 20h et nous avons récupéré l'acide adipique après cristallisation à froid. Afin de vérifier l'efficacité du catalyseur dans un second cycle de réaction, nous avons récupéré le filtrat contenant le catalyseur utilisé dans le premier cycle de réaction et nous avons ajouté à ce filtrat 30mmol de cyclohexanone. Le mélange (filtrat+ 30mmole de substrat+ catalyseur usé) est ensuite remis en réaction à 90° pendant 20h (test 19) avec ajout de H₂O₂ à chaque réduction du catalyseur. Le résultat obtenu est enregistré dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Rendement en acide adipique obtenu en réutilisant le catalyseur

Catalyseur	R _{AA} (%)	R _{AA} (%)
	Cycle 1	Cycle 2
Cs ₂ Sn _{0,5} PMo ₁₂	31	15
N° de Test	Test 18	Test 19

Durant le premier cycle de réaction un rendement de 31% est obtenu. Le deuxième cycle de réaction a donné 15% de rendement en acide adipique presque la moitié de la quantité obtenue dans le premier cycle. Cette diminution s'explique probablement par la dilution du milieu réactionnel par ajout de H₂O₂ qui se décompose en eau et/ou la diminution de l'acidité du milieu, ce qui réduit l'activité des POMs et donc la diminution du R_{AA}.

Le POM Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂ peut être utilisé au moins 2 fois dans une réaction catalytique.

III.CARACTERISATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

La pureté de l'acide adipique synthétisé a été d'abord vérifiée par la chromatographie sur couche mince (CCM) et par la mesure de son point de fusion puis par la spectroscopie Infra Rouge et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). La CCM et la mesure du point de fusion ont été réalisées après chaque isolation de l'acide adipique.

Les résultats de la CCM révèlent la présence d'une seule substance (une seule tache) de même hauteur que celle de l'acide adipique commercial. Les résultats de la mesure des points de fusion des catalyseurs H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀, Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂O₄₀, Cs₂Sn₁SiMo₁₂O₄₀ et Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂O₄₀

Le tableau III.9 présente les résultats de la mesure du point de fusion de l'acide adipique en présence des catalyseurs : H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀, Cs₂Sn_{0,5}PMo₁₂O₄₀ et Cs₂Sn₁SiMo₁₂O₄₀.

Tableau III.9 : Résultats obtenus après la mesure du point de fusion de l'AA:

Tests	Catalyseurs	Point de fusion de l'AA synthétisé (°C)
1	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	151
2	H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	148
3	Cs ₂ Sn _{0.5} PMo ₁₂ O ₄₀	152
4	Cs ₂ Sn ₁ SiMo ₁₂ O ₄₀	152
5	Cs ₂ Sn _{0.5} PMo ₁₂ O ₄₀	151

Les points de fusion obtenus sont voisins du point de fusion de l'AA commercial (152°C)

Le spectre infrarouge de l'acide adipique (AA) synthétisé (Figure III.7) montre les fréquences de vibration des liaisons suivantes :

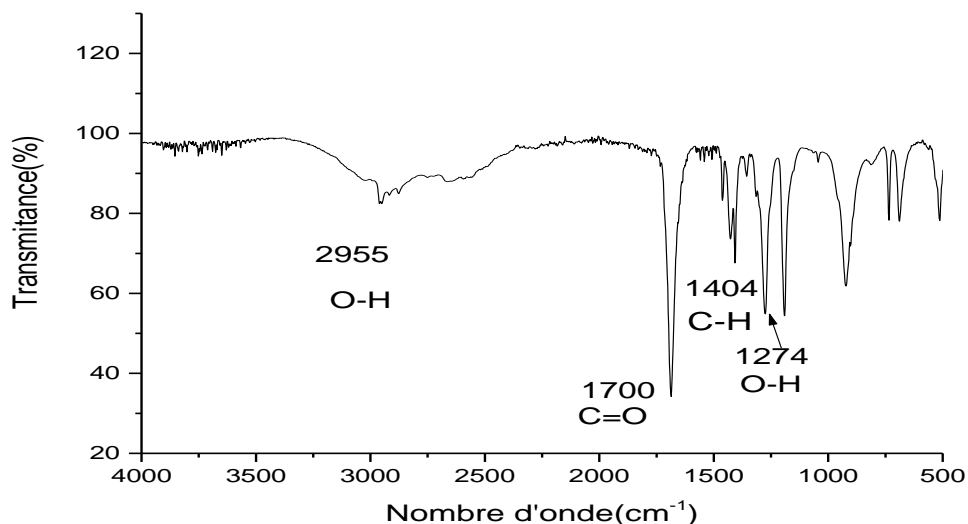
2955 cm⁻¹ : correspond à la vibration d'élongation des liaisons O-H ;

1700 cm⁻¹ : correspond à la vibration d'élongation des liaisons C=O ;

1404 cm⁻¹ : correspond à la vibration de déformation des liaisons C-H ;

1275 cm⁻¹ : correspond à la vibration de déformation des liaisons O-H.

Le spectre IR de l'AA synthétisé est identique à celui de l'AA commercial.

**Figure III.11:** Spectre infrarouge de l'acide adipique synthétisé

Il nous a semblé nécessaire de confirmer la pureté de l'acide adipique de certains tests par l'HPLC notamment le test N° 2 dont le point de fusion est de 148°C. Cette valeur s'écarte de 152° C qui est la Tf de l'AA commercial.

L'HPLC a montré que l'AA obtenu à partir des tests catalytiques N°01, 02, 03, 04 et 05 est un produit pur. En effet, les chromatogrammes observés sur les figures II-1 à II-5 sont semblables à celui de l'acide adipique commercial.

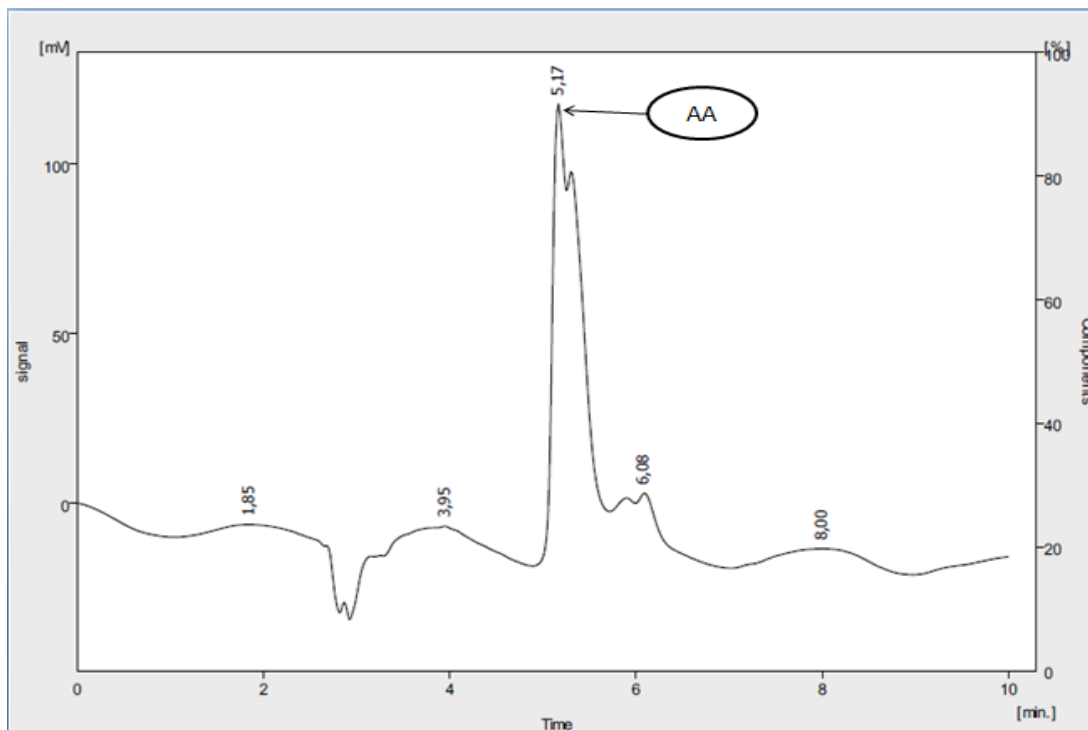


Figure III.12 : chromatogramme HPLC du test 1 en présence du catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

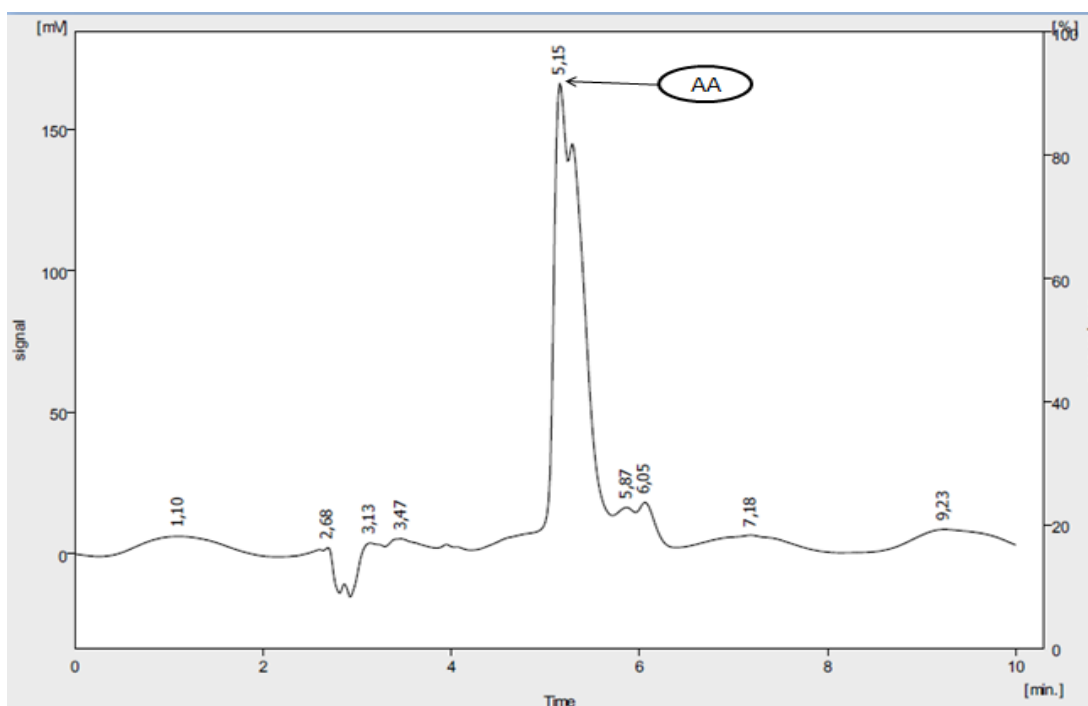


Figure III.13 : chromatogramme HPLC du test 2 en présence du catalyseur $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

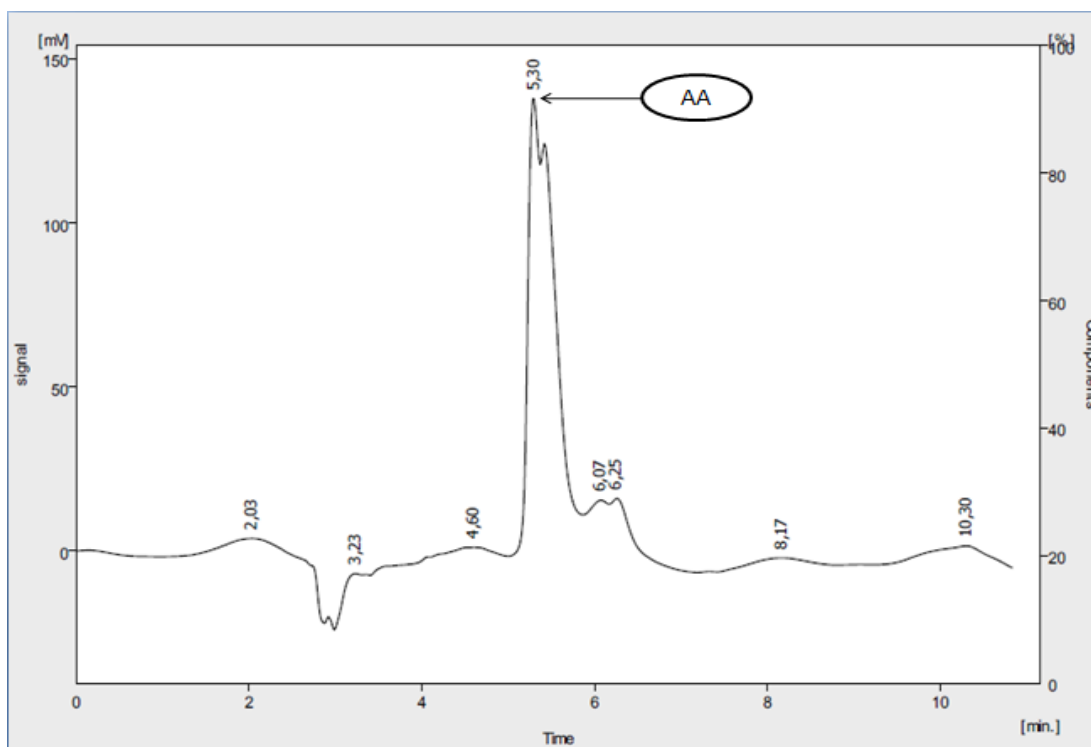


Figure III.14 : chromatogramme HPLC du test 3 en présence du catalyseur $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

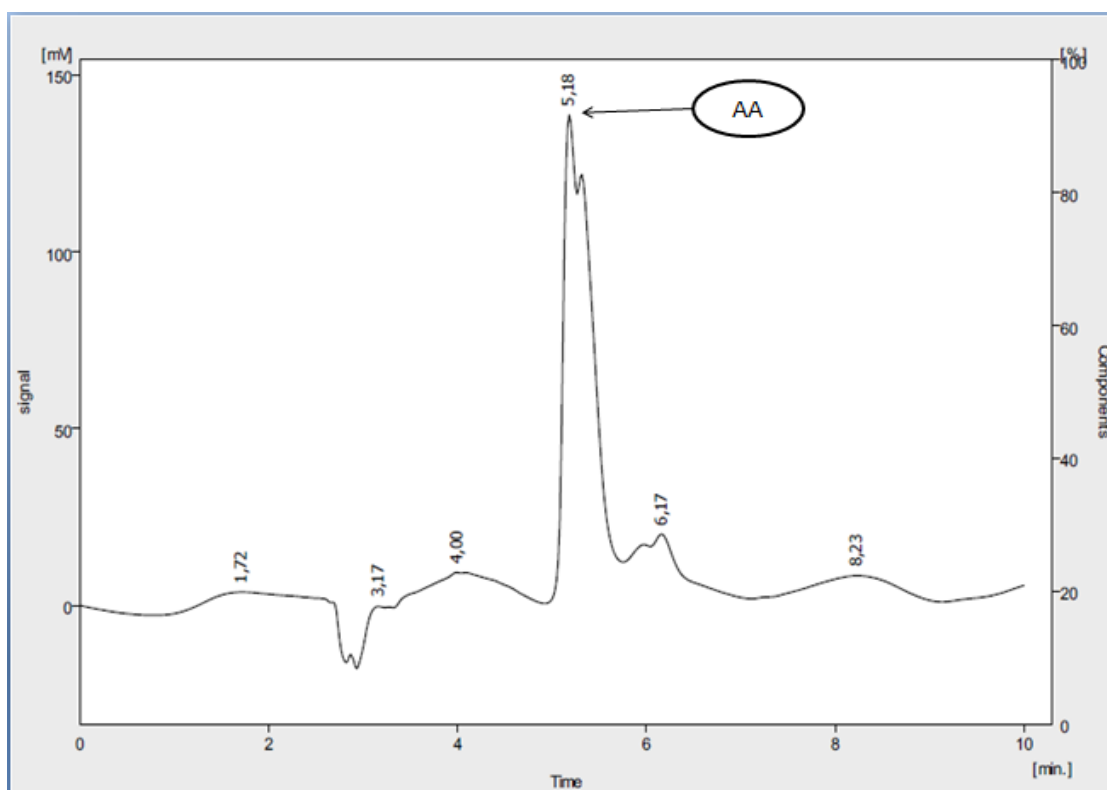


Figure III.15 : chromatogramme HPLC du test 4 en présence du catalyseur $\text{Cs}_2\text{Sn}_1\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

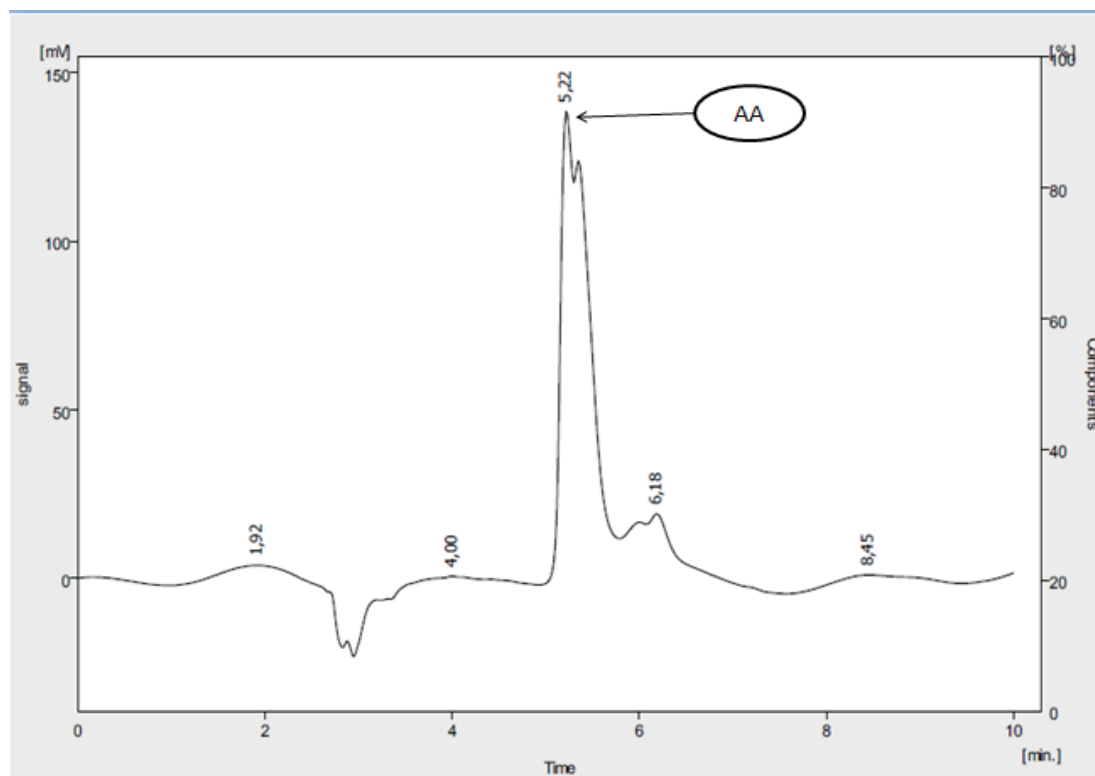


Figure III.16 : chromatogramme HPLC du test 5 en présence du catalyseur $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

IV. CONCLUSION

- L'étude de l'activité catalytique des polyoxométallates a montrée que le rendement en AA est sensible à la composition chimique des POMs.
- Les sels de césium substitués à l'étain favorisent plus la formation de l'AA notamment avec 1/2 atome de Sn par unité de Keggin.
- Les sels phosphomolybdiques sont plus performants que les sels silicomolybdiques, dans la réaction de synthèse de l'AA.
- Le rendement le plus élevé (50%) est obtenu avec 90mg de $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PMo}_{12}$, 30mmol de la cyclohexanone, une température de 90°C pendant 20h sous agitation rigoureuse et ajout de l'eau oxygéné 30%, les conditions optimales pour la réaction de synthèse de l'acide adipique.
- Les résultats de caractérisation IR et HPLC ainsi que la mesure du point de fusion confirment la pureté de l'acide synthétisé.

Références bibliographiques

- [1] C.R. Deltchef, M. Fournier, R Frank, R. Thouvenot, *Inorganica Chimica*. 22 (1983) 207.
- [2] M.R.Guerroudj, L.Dermeche, L.Mouheb, T.Mazari, S.Benadji, C.Rabia, *Bulltin of chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14 (2) 2019,283.
- [3] L. Dermeche , R. Thouvenot , S. Hocine , C. Rabia *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3896.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de notre travail qui consiste en l'étude de la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en utilisant le système POM-H₂O₂. Les POMs phosphomolybdiques : H₃PMo₁₂, Cs_{3-2x}Sn_xPMo₁₂ et silicomolybdiques : H₄SiMo₁₂, Cs_{4-2x}Sn_xSiMo₁₂, ont été préparés et caractérisés par spectroscopies IR, UV-Vis et analyse MEB. Leur activité catalytique a été testée dans la réaction de synthèse de l'acide et les résultats sont décrits ci-dessous.

✓ La spectroscopie infra rouge a montré que les polyoxométallates préparés présentent bien les quatre bandes de vibration correspondant aux liaisons (X-Oa ; M-Ob ; M-Oc ; M-Od) caractéristiques de l'anion Keggin. La substitution des protons par les ions césium et d'étain ne modifie pas la structure de l'anion de Keggin parent.

✓ La spectroscopie UV-Visible a mis en évidence la bande de transfert de charge oxygène-molybdène (VI) pour l'ensemble des polyoxométallates. Une bande supplémentaire est enregistrée dans le cas des sels à base d'étain, elle est dû au transfert de charge molybdène(V)-oxygène. Ces résultats montrent l'état partiellement réduit des POMs à base d'étain.

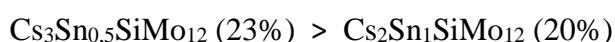
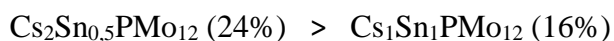
✓ La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que la morphologie et la texture des POMs dépendent de la nature du contre ion.

L'étude de la réactivité des polyoxométallates dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone et en présence du peroxyde d'hydrogène a conduit aux résultats ci-dessous.

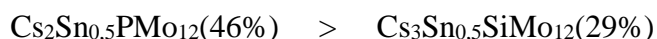
✓ Les hétéropolyacides H₃PMo₁₂ et H₄SiMo₁₂ ont conduit à des rendements identiques en acide adipique (26%)

✓ La présence de l'étain en plus du molybdène dans les POMs est plus favorable à la formation de l'acide.

✓ Les POMs contenant 1 atome de Sn par unité de Keggin conduisent à des rendements en acide adipique inférieures comparé à ceux contenant ½ atome de Sn :



✓ Les sels phosphomolybdiques sont plus performants vis-à-vis de la formation de l'acide adipique que les sels silicomolybdiques :



Conclusion générale

✓ l'étude de l'effet des paramètres de la réaction sur le rendement en acide adipique en présence du catalyseur le plus performant, $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$, nous a permis de cerner les conditions optimales favorables à la formation de l'acide adipique. Le rendement le plus élevé est obtenu avec une masse de 90mg du catalyseur, 30mmol de la cyclohexanone, H_2O_2 30%, une température de 90°C et un temps de réaction de 20 heures.

✓ La reproductibilité du test catalytique avec $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$ a donné 50% de rendement en acide adipique dans le second test, une valeur proche de celle obtenue dans le premier (46% de rendement).

✓ Le test de réutilisation du catalyseur $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ a montré son efficacité dans un second cycle de réaction. Ce dernier peut être utilisé au moins dans deux cycles catalytiques avec une diminution de rendement dû au changement du milieu réactionnel.

✓ La pureté de l'acide adipique synthétisé a été vérifiée et confirmée par la prise de son point de fusion, l'analyse HPLC et la spectroscopie IR.

Les résultats de cette étude montrent l'efficacité du système POM- H_2O_2 pour la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone. C'est un système non polluant, comparé au procédé de synthèse industriel où le HNO_3 engendre la formation du polluant atmosphérique N_2O , l'oxydant utilisé H_2O_2 30% conduit à l'eau et à l'oxygène comme sous-produits. Il répond donc aux critères du développement durable

Résumé

Dans le temps où la prise de conscience sur l'importance du développement d'une chimie verte prend de l'ampleur, la recherche de nouveaux procédés industriels plus respectueux de l'environnement est devenue un défi. Nous nous sommes intéressés à l'industrie de l'acide adipique et du nylon dont le procédé est polluant. Dans notre travail, nous avons étudié la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de polyoxométallates de type Keggin et du peroxyde d'hydrogène. Une alternative proposée pour substituer le procédé industriel qui utilise le système $\text{HNO}_3\text{-Cu/V}$, source de polluant atmosphérique : le protoxyde d'azote N_2O . Les catalyseurs utilisés sont : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et leurs sels $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{4-2x}\text{Sn}_x\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ces POMs ont été caractérisés par FTIR, UV-Vis et MEB. Les résultats ont montré que l'ensemble des catalyseurs préparés présentent les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin et que les sels à base d'étain sont partiellement réduits. L'étude de l'activité catalytique des POMs a permis de cerner les conditions optimales pour la réaction de synthèse de l'acide adipique avec le système $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$ qui a prouvé son efficacité avec 50% de rendement.

Les polyoxométallates de type Keggin ont prouvé leur efficacité dans la réaction de synthèse de l'acide adipique, non seulement en terme de rendement mais aussi en terme de développement durable vu que le dioxyde d'hydrogène ne mène qu'à l'eau comme sous-produit.

Abstract

At a time when awareness of the importance of developing green chemistry is growing, the search for new industrial processes that are more environmentally friendly has become a challenge. We were interested in the adipic acid and nylon industry, which is a polluting process. In our work, we studied the adipic acid synthesis from the oxidation of cyclohexanone in the presence of polyoxometallates of the Keggin type and hydrogen peroxide. An alternative proposed to replace the industrial process that uses the $\text{HNO}_3\text{-Cu/V}$ system, a source of atmospheric pollutant: nitrous oxide N_2O . The catalysts used are: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ and their salts $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{4-2x}\text{Sn}_x\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. These POMs have been characterized by FTIR, UV-Vis and SEM. The results showed that all the prepared catalysts have the characteristic bands of the Keggin anion and that tin-based salts are partially reduced. The study of the catalytic activity of the POMs made it possible to identify the optimal conditions for the adipic acid synthesis with the $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$ system, which has proven its effectiveness with 50% efficiency.

Keggin polyoxometallates have proven their effectiveness in the synthetic reaction of adipic acid, not only in terms of yield but also in terms of sustainable development, since hydrogen dioxide only leads to water as a by-product.

Keywords: Polyoxometallates, adipic acid, cyclohexanone, hydrogen peroxide.