

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

**Préparation, caractérisation et application catalytique
des polyoxométallates type Anderson**

Présenté par :

M^{elle} MAHTOUT Dyhia

M^{elle} AMAOUZ Djini

Évalué le 13 / 10 / 2021, devant le Jury composé de :

M^{me} AMEUR Nadia

MCA

UMMTO

Présidente

M^{me} BENFEDDA Baya

MCA

UMMTO

Examinatrice

M^{me} DERMECHE Leila

Professeur

UMMTO

Promotrice

Session 2020 / 2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

*Nous tenons à remercier notre promotrice M^{me} **Leila DERMECHE**, professeur au Département Chimie de la Faculté des Sciences à l'UMMTO, d'avoir dirigé ce travail. Ses conseils, sa disponibilité et ses encouragements ont permis de réaliser ce travail dans les meilleurs conditions. Qu'elle trouve ici notre estime et notre profond respect.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent à M^{me} **Nadia AMEUR**, maître de conférence A, qui nous fait honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à notre travail.*

*On remercie également M^{me} **Baya BENFEDDA**, maîtres de conférences classe A à l'UMMTO, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

A nos chers parents pour leurs sacrifices, leur patience pour nous garantir un environnement familial agréable, ainsi que leurs encouragements et leurs soutiens tout au long de notre parcours.

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Liste des polyoxométallates type-Anderson préparés, leurs couleurs et leurs notations.....	17
Tableau II.2 : Fréquences des bandes de vibration IR des polyoxométallates synthétisés $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{X}(\text{II})\text{M}_6\text{O}_{24}]$ avec X= Co, Ni, Sn et M= Mo et W.....	19
Tableau III.1 : Rendement en AA en fonction du volume H_2O_2 totale et de la composition chimique.....	28
Tableau III.2 : Rendement en AA en fonction de la masse du catalyseur.....	29
Tableau III.3 : Effet de la quantité du substrat sur le rendement en AA.....	30
Tableau III.4 : Rendement en AA en fonction du pourcentage du peroxyde d'hydrogène.....	31

Liste des figures

Figure I.1 : Formation des polyoxometallates (polyanions et hétéropolyanions).....	3
Figure I.2 : Structure de :a) Keggin; b) Anderson ; c) Linqvist ; d) Dawson	4
Figure I.3 : Structure de type Anderson.....	6
Figure I.4 : Formule moléculaire de l'acide adipique.....	10
Figure I.5 : Formation du polyamide 6-6.....	10
Figure I.6 : Procédé industriel de synthèse de l'AA à partir du benzène.....	11
Figure II.1 : Représentation d'un HPA de type Anderson	16
Figure II.2 : Spectre de $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$	19
Figure II.3 : Anion type-Anderson de formule $[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$	19
Figure II.4 : Spectres IRTR des polyoxométallates de formules $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]$, $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]$, $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{SnMo}_6\text{O}_{24}]$	20
Figure II.5 : Spectres IRTF des POMs (a) $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoW}_6\text{O}_{24}]$ (b) $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]$	21
Figure II.6 (a) $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoW}_6\text{O}_{24}]$	22
(b) $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]$	22
Figure II.7 Spectres UV des POMs $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{SnMo}_6\text{O}_{24}]$, $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]$	24
Figure II.8 : Spectres UV des POMs $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoW}_6\text{O}_{24}]$	24
Figure III.1 : Principe de la réaction catalytique.....	25
Figure III.2 : Spectre IR de l'acide adipique synthétisé.....	27
Figure III.3 : Spectre IR de l'acide adipique commercial.....	27

Liste des abréviations

AA : Acide Adipique.

AG : Acide Glutarique.

AS : Acide Succinique.

HPAs : Hétéropolyanions.

IR : Infrarouge.

POMs : Polyoxométallates.

R en AA : Rendement en acide adipique.

T_f : Température de fusion.

UV-Visible : Ultraviolet-visible.

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Etude bibliographique

A. Généralités sur les polyoxométallates

I. Hétéropolyanion et polyoxométallate.....	2
I.1 Définition et formation.....	4
I.2.1 Structure primaire des polyoxométallate	4
I.2.2 Polyoxométallate de type Anderson.....	5
I.2.3 Structure d'HPAs types Anderson	5
I.2.4 Méthodes de synthèse des hétéropolyanions de type Anderson.....	6
I.3 Propriétés des polyoxométallates.....	7
I.3.1 Propriétés oxydoréductrices.....	7
I.3.2 Propriétés acides.....	7
I.3.3 Propriétés catalytiques.....	8
I.4 Application des POMs Anderson	9

B- Etat d'art sur l'acide adipique

I. Définition et caractéristiques	10
I.1 Production industrielle de l'acide adipique	11
I. 2 Effet de la production de l'acide adipique sur l'environnement	12
I.3 Proposition de nouvelles voies de synthèse de l'acide adipique	13
I.4 Procédés de synthèse de l'acide adipique avec le système POM-H ₂ O ₂	14

Références bibliographiques

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des polyoxométallates

II.1 Synthèse des polyoxométallates $\text{Na}_4[\text{XH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}]$	15
II.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier	17
II.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	21
II.4 Conclusion	23
Références bibliographiques	

Chapitre III : Applications catalytique

III.1 Synthèse de l'acide adipique.....	26
III.1.1 Principe de la réaction de synthèse de l'acide adipique.....	26
III.1.2 Caractérisation de l'acide adipique.....	27
III.1.3 Optimisation des paramètres de la réaction.....	28
III.2 Oxydation de cyclohexanone en acide adipique	28
III.2.1 Effet de la composition chimique du catalyseur sur le rendement en AA.....	29
III.2.2 Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en AA.....	30
III.2.3 Effet du nombre du mole du substrat sur le rendement en AA.....	31
III.2.4 Effet du pourcentage de peroxyde d'hydrogène sur le rendement en AA.....	31
III.3 Conclusion	32
Références bibliographiques	

Conclusion générale	33
----------------------------------	----

Annexe	
---------------------	--

Résumé

Introduction générale

Ces dernières années la recherche scientifique se base sur des procédures réactionnelles vertes, propres, économiques et respectueuses de l'environnement. L'intérêt de nombreuses équipes de recherches est porté vers la mise en œuvre de nouvelles voies écologiques afin de remplacer les anciens procédés conduisant à de nombreux polluants.

L'acide adipique (AA) ou acide 1,6-hexanedioïque est utilisé dans les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Il est généralement utilisé comme matière première pour la production du Nylon 6,6. La synthèse industrielle de cet acide est une source de production de polluants atmosphériques néfastes pour la santé de l'homme. En effet, ce procédé emploie un excès de HNO_3 (50 - 60 %) qui après sa réduction engendre autant d'oxydes azotés que d'acide adipique [1-3]. Parmi eux, le N_2O qui contribue à la pollution de l'atmosphère et à la destruction de la couche d'ozone [4,5].

Actuellement, l'un des objectifs de plusieurs chercheurs est de développer un protocole de synthèse de l'acide adipique qui entre dans le domaine de la chimie verte comme alternative au protocole industriel. Nous nous sommes intéressés aux systèmes polyoxométallates (catalyseur)/peroxydes d'hydrogène (oxydant). Dans ce procédé, le peroxyde d'hydrogène engendre uniquement l'eau et l'oxygène, ce qui fait de lui un oxydant vert. Les polyoxométallates sont des solides à base de métaux de transition non toxiques et non polluants. Beaucoup de travaux ont été développés avec les polyoxométallates de type Keggin et Dawson en présence de peroxyde d'hydrogène dans la réaction de synthèse de l'acide adipique [6-9].

L'objectif de ce présent manuscrit, est d'appliquer de nouvelles compositions de polyoxométallates type-Anderson avec le peroxyde d'hydrogène pour la synthèse de l'acide adipique à partir de cyclohexanone. Les polyoxométallates étudiés sont préparés et caractérisés par spectroscopies IRTF et UV-Vis. Ils sont de formules $\text{Na}_4[\text{XH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}].n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Sn}$, $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$. L'activité catalytique de ces sels a été étudiée en examinant l'influence de la composition chimique du catalyseur et les effets des paramètres de la réaction de synthèse sur le rendement en acide adipique.

Le présent mémoire sera constitué de trois chapitres, le premier sera consacré à une synthèse bibliographique sur les polyoxométallates et la réaction de synthèse de l'AA. Il sera suivi du chapitre intitulé 'synthèse et caractérisation des matériaux' où les protocoles de synthèse des polyoxométallates et leur caractérisations IRTF et UV-Vis seront présentés. Le dernier chapitre concerne l'application catalytique des polyoxométallates étudiés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. A la fin, on termine par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Y. Deng, L. Ma, Y. Mao, *Biochemical Engineering Journal*, 105 (2016) 16-26.
- [2] A. Castellan, J. C. J. Bart, S. Cavallaro, *Catalysis Today*, 9(3) (1991) 285-299.
- [3] X. Wang, J. Sun, H. Lin, Z. Chang, X. Wang and G. Liu, *Dalton Trans.*, 2016.
- [4] Wu, Y, Cordier, C, Berrier, E, Nuns, N, Dujardin, C, Granger, P *Applied Catalysis B : Environ.* 140–141 (2013) 151–163.
- [5] D. Pietrogiaconi, M. C. Campa, L. R. Carbone, S. Tuti, M. Occhiuzzi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 187(2016) 218-227.
- [5] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, *Polyhedron*, 3(5) (1984) 607–610.
- [6] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, C. Rabia, *Journal of Materials Science and Engineering. B3*, 3 (2013) 146- 152
- [7] L. Mouheb, L. Dermeche, T. Mazari, S. Benadji, N. Essayem, C. Rabia, *Catalysis. Letters*, 148 (2018) 612–620.
- [8] M, Guerroudj, L, Dermeche, L, Mouheb, T, Mazari, S, Benadji, C, Rabia, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Cat*, 283-293 (2019) 14 (2).
- [9] Thèse de Lynda Mouheb, UMMTO, 24, 2018.

Chapitre I

Etude Bibliographique

A. GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates (POMs) regroupent un nombre important d'agrégats moléculaires métal-oxygène. Leur squelette est constitué par des métaux de transition avec un état d'oxydation élevée (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V}) [1]. Ils sont des composés ioniques inodores et non toxiques, de structure cristalline tridimensionnelle infinie et de masse molaire élevée (2 à 4 Kg par moles) [2]. Plusieurs catégories de POMs peuvent être formées tout dépend des réactifs choisis, du pH et de la température. Ils sont stables à la fois à l'état solide et en solution, ce qui les rend utilisables comme catalyseurs hétérogènes ou homogènes. Ils sont généralement solubles dans les solutions aqueuse et non aqueuse [3]. Les POMs sont utilisés dans divers domaines vue leurs multifonctionnalités qui dépendent de leurs compositions chimiques. Par exemple, les POMs de type Keggin qui sont largement utilisés en médecine vu leur activités anti tumorales et antivirales capable à inhiber la multiplication et la reproduction des cellules cancéreuses [4]. Et aussi dans l'industrie des ancras comme élément essentiel des imprimantes à jet d'encre [5] ainsi que le domaine de catalyse [6].

I. Hétéropolyanion et polyoxométallate

I.1 Définitions et formation

Le polyoxométallate (POM) est un réseau cristallin constitué d'hétéropolyanions (HPAs), de contre ions et de molécules de d'eau [2,7]. Les ions métalliques $\text{M}^{\text{n}+}$ se coordonnent avec des molécules d'eau en milieu acide par la formation de liaisons M-O et l'ionisation des liaisons O-H. Les complexes monomères formés appelés oxoanions $[\text{MO}_y]^{\text{n}-}$ sont instables et tendent à se dimériser grâce aux groupements hydroxo. La condensation en milieu acide d'un ensemble de 6, 12 ou plus de ces oxoanions $[\text{MO}_y]^{\text{n}-}$ conduit à la formation des isopolyanions. Le métal (M) mis en jeux dans ces structures est de transition avec un degré d'oxydation élevé (V^{V} , W^{VI} , Mo^{VI} ...etc).

Les hétéropolyanions $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{\text{n}-}$ sont obtenus par condensation d'isopolyanions $[\text{M}_m\text{O}_y]^{\text{n}-}$ autour d'un hétéroatome X (Ni^{II} , Co^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , ...etc.) [8,9].

Si le contre - ion est un hydrogène (H^+), on obtient des hétéropolyacides de formules brute $\text{H}_z[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]$, et si le contre - ion est un cation métallique ou un cation organique on

obtient des hétéropolysels. Le schéma ci-dessous résume l'évolution de la formation des hétéropolyanions en fonction du pH en démarrant des oxoanions.

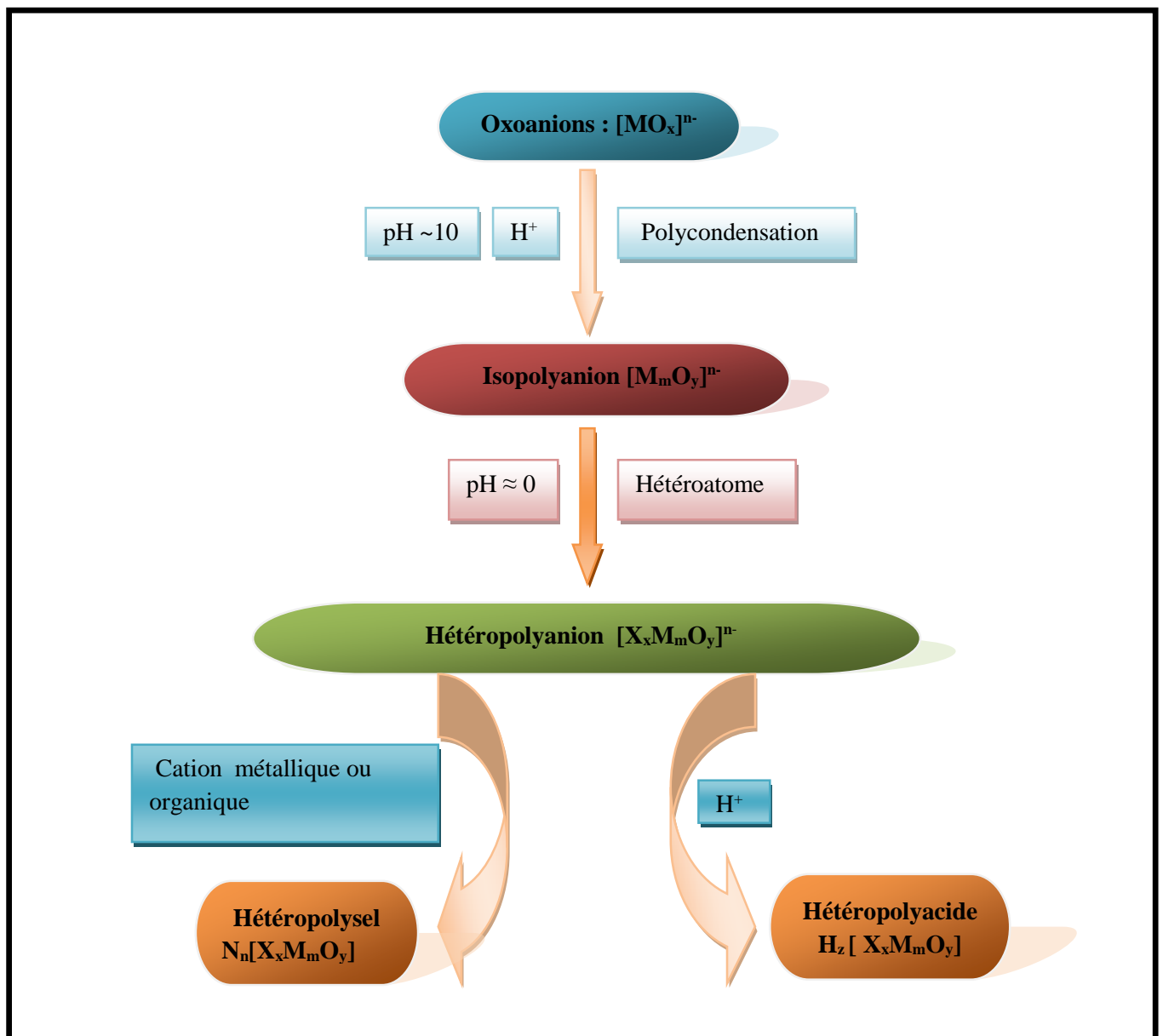


Figure I.1 : formation des polyoxométallates (polyanions et hétéropolyanions)

I.2 Structure des polyoxométallates

La structure des POMs peut être décrite par l'association de groupes tétraédriques et/ou octaédriques qui partagent des sommets, des arêtes et/ou des faces [10]. Ils sont constitués d'hétéropolyanions $[X_x M_m O_y]^{n-}$, de contre-ions (H_3O^+ , alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition et/ou groupements organiques) et de molécules d'eau d'hydratation, l'arrangement cristallographique de ces trois groupement est appelé structure secondaire, tandis que la structure de l'hétéropolyanion (HPA) seule est appelée structure primaire[11].

I.2.1 Structures primaires des polyoxométallates

La variation de la nature des constituants (métal 'M' et hétéroatome 'X') et la variation du rapport atomique $M/X=6, 9$ ou 12 conduisent à l'obtention d'une diversité d'HPAs [12]. Les mieux connus sont ceux qui ont un rapport M/X , dans lesquels les octaèdres sont organisés autour d'un ou de deux tétraèdre(s) XO_4 . Les différentes structures connues sont celles qui portent les noms de ceux qui les ont résolues (Fig.I.1). Ces structures possèdent en commun l'octaèdre MO_6 comme unité de base, dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène, l'atome métallique étant situé au centre. On distingue ainsi les hétéropolyanions suivants:

- a) structure Keggin ($M/X=12/1$) de formule $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ découvert en 1934 [13]
- b) structure Anderson ($M/X=6/1$) de formule $[XM_6O_{24}]^{n-}$ découvert en 1937 [14]
- c) structure Lindqvist ($M/X=6/1$) de formule $[XM_6O_{19}]^{n-}$ découvert en 1952 [15]
- d) structure Dawson ($M/X=18/2$) de formule $[XM_{18}O_{62}]^{n-}$ découvert en 1954 [16]

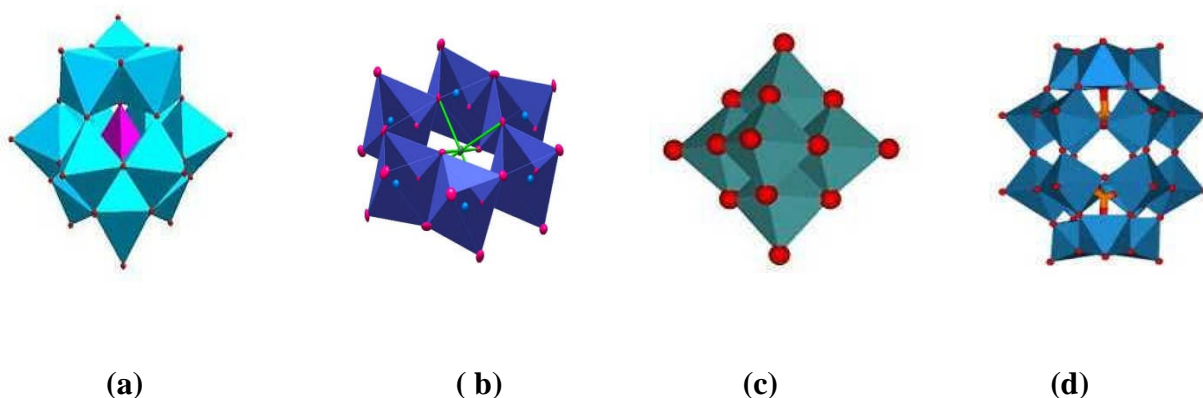


Figure I.2 : structures de : a) Keggin; b) Anderson; c) Lindqvist; d) Dawson

Dans ce qui suit nous allons nous intéresser aux POMs de type-Anderson qui seront l'objet de notre travail.

I.2.2 Polyoxométallates de type Anderson

Après la structure type-Keggin, Anderson a suggéré une nouvelle formule d'HPAs $[XM_6O_{24}]^{n-}$ en 1937 qui fut nommée par son nom, hétéropolyanions type-Anderson [14]. Ces HPAs sont préparés en milieu acide à partir des précurseurs nécessaires à la construction de la structure (hétéroatome, métaux...) [17]. Généralement le pH adopté pour ces synthèses est entre 3 et 5 [7].

I.2.3 Structure des HPAs types Anderson

L'hétéropolyanion de type Anderson dont la formule générale est $[H_xXM_6O_{24}]$ avec $X = Co^{III}$, Ni^{II} et $M = Mo^{VI}$ ou W^{VI} ($x = 0$ ou 6) présente une structure hexagonale plane (figure I.4), composée d'un ion centrale X en coordination octaédrique avec l'oxygène [18]. La structure type-Anderson est divisée en deux catégories :

- **Structure du type-A** : espèce non protonée de formule générale $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$, l'hétéroatome est à son degré d'oxydation le plus élevé ($X = Te^V$, $I^{VII} \dots$),
- **Structure du type-B** : espèce protonée de formule générale $[X^{n+}(OH)_6M_6O_{18}]^{(6-n)-}$, l'hétéroatome X est à son état d'oxydation le plus bas ($X = Co^{III}$, Al^{III} , Cr^{III} , $Fe^{III} \dots$) [14,19]

Ces HPAs sont formés de 6 octaèdres MO_6 arrangées dans un même plan autour d'un octaèdre central $X(OH)_6$. Chaque octaèdre MO_6 partage une arête avec chacun de ces deux octaèdres voisins et un sommet avec l'octaèdre XO_6 contenant l'atome central. Les 6 protons localisés sur les oxygènes pontant ne sont pas acides. Ces HPAs présentent des atomes d'oxygène terminaux qui possèdent une grande réactivité [20] pour former des nouveaux composés hybrides [21]. Les atomes d'oxygène peuvent être classés en trois groupes :

- l'oxygène central O_a est le pont μ_3 entre les octaèdres XO_6 et deux MO_6 ,
- l'oxygène O_b est le pont μ_2 entre deux MO_6 reliés par partage d'arêtes,
- l'atome terminal O_t qui est lié uniquement à un atome de métal M dans MO_6 .

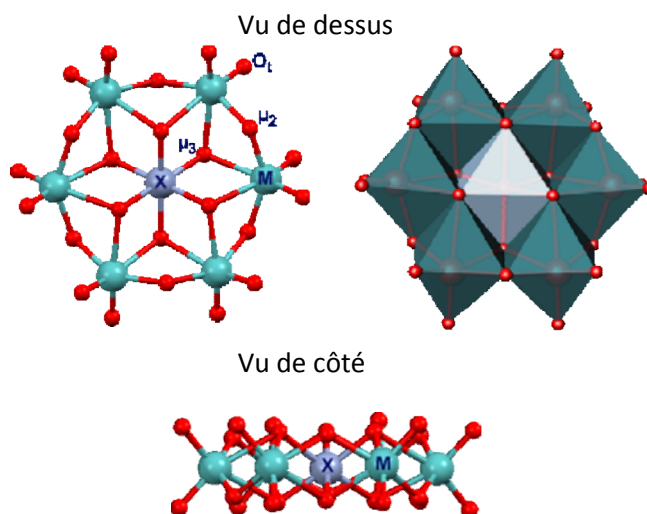


Figure I.3 : structure type-Anderson prise de l'article d'Amir blazevic [22]

I.2.4 Méthodes de synthèse des hétéropolyanions de types Anderson

Il existe divers méthodes pour la préparation de différents HPAs type-Anderson [23].

a- Synthèse du sel d'ammonium de formule $(\text{NH}_3)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6].7\text{H}_2\text{O}$

Citons ci-dessous trois méthodes distinctes pour synthétiser le même HPA sous forme de sel d'ammonium qui a pour formule $(\text{NH}_3)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6].7\text{H}_2\text{O}$

- **Méthode directe** : elle consiste à mélanger 30ml d'une solution de sel $\text{CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (4,2g ; 0,015 mol) avec 2 ml d' H_2O_2 à 30%. Ce mélange est ajouté à une solution bouillante d'heptamolybdate d'ammonium (30,9g ; 0,025mol ; 260ml). La solution est filtrée après être refroidie à température ambiante et le précipité obtenu est séché en rote à vapeur [23,24].

- **Méthode de Shibata** : une solution aqueuse froide contenant le sel $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ (6 g ; 0,025 mol ; 4 mL) avec 9 ml de peroxyde d'hydrogène à 30% est ajoutée goutte à goutte à une solution glacée d'hydrogénocarbonate de potassium KHCO_3 (18 g ; 0,018 mol ; 18 mL). Ce mélange froid est ajouté goutte à goutte à 200 mL de solution d'heptamolybdate d'ammonium (60 g ; 0,049 mol) sous agitation à température ambiante pendant 2 h. Des cristaux de couleur vert sont formés et recristallisés par l'eau [23,25].

- **Méthode de Nomiya** : cette méthode est basée sur l'utilisation d'une solution du complexe $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$ (6 g ; 0,023 mol ; 1000 mL) ajouté goutte à goutte à une solution d'heptamolybdate d'ammonium (28,8 g ; 0,023 mol ; 200 mL) pendant 5h sous agitation. Après la dernière goutte, ce mélange est porté à ébullition pendant 2 minutes puis filtré. Par la suite, 3,7 g de chlorure d'ammonium solide sont ajoutés au filtrat et laissés reposer pendant une nuit à température ambiante. Des cristaux verts de sel type-Anderson sont déposés [23].

b- Synthèse de nouveaux HPAs type-Anderson

- Synthèse hydrothermale de $\text{Na}_{12}[\text{NiVMo}_5\text{O}_{24}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$

30 mL de solution de chlorure de nickel (8,2 mmol) et 40 mL de vanadate de sodium (8,2 mmol) sont mélangées l'une à l'autre, suivies par l'addition de 10mL d'acide acétique afin de maintenir un milieu acide. Ce mélange est ajouté goutte à goutte à une solution de molybdate de sodium (40,99 mmol) jusqu'à ce qu'elle atteigne un $\text{pH}=4,3$. Une solution tampon est ajoutée pour maintenir le pH de la solution. La solution résultante est mise dans un autoclave en acier inoxydable pour la synthèse hydrothermale en chauffant de 25 à 940°C avec un pas de température de 10°C/mn. Après 4 jours, des cristaux vert clair sont séparés, lavés avec du n-hexane puis séchés [26].

- Synthèse de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Cet HPA est le premier composé où l'hétéroatome et le contre ion sont les mêmes (Al trivalent), obtenu par ajout d'une solution de $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,89 g ; 16,1 mmol) à 40 mL de $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18,6 mmol), acidifié par la suite avec 17,5 ml de CH_3COOH (100%) sous agitation pendant 5min. La solution obtenue est acidifiée encore avec 8,5 mL de HCl (1M) puis filtrée. Des monocristaux incolores ont été recueillis après 3 jours [27].

Il existe d'autres protocoles de synthèses différents de ceux cités ci-dessus [12]. Les méthodes utilisées sont liées à la composition chimique des POMs synthétisés, par exemple, il y a celles qui nécessitent un chauffage et d'autres non. Dans le cadre de notre projet de master, nous avons utilisé la méthode de Peng Jin et al [6] pour la synthèse de nouvelles compositions de polyoxométallates type-Anderson. Le détail de cette méthode sera donné au niveau du chapitre II.

I.3 Propriétés des polyoxometallates

Généralement, les POMs types (Keggin, Dawson, Anderson...) possèdent de nombreuses propriétés intéressantes qui leurs sont propres et autorisent une grande variété d'application. Ces propriétés remarquables ont une relation étroite avec leurs structures et compositions [17]. La majorité des travaux de recherche sont axés sur les POMs type-Keggin et malheureusement très peu d'études sont faites sur les composés type-Anderson [28]. Dans ce qui suit nous allons citer les propriétés des polyoxométallates en général en précisant ceux de type-Anderson.

I.3.1 Propriétés oxydoréductrices

En solution, les HPAs sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multielectroniques réversibles. La réduction des hétéropolyanions en solution a ainsi été largement étudiée à l'aide des méthodes électrochimiques. Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (Ni, Co...). Ainsi le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont faibles et moins l'ion est réductible. D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans cet ordre : $V > Mo > W$; le vanadium est donc le métal le plus réductible. A l'état réduit, les hétéropolycomposés se colorent souvent en bleu foncé, d'où leur désignation dans la littérature par le terme «heteropoly blues » [29].

I.3.2 Propriétés acides

Contrairement au POMs type-Keggin, les protons des POMs type-Anderson ne sont pas acides.

Dans le cas des POMs type- Keggin (hétéropolyacides), les contres-ion 'H⁺' sont très acides. Ils sont dits 'super acide' et leur acidité dépasse celles des autres acides minéraux. Par contre, les protons des POMs type-Anderson ne sont pas acides. Comme pour les autres POMs, les hétéropolysels de type Anderson présentent des propriétés acides, soit de Bronsted quand ils sont hydratés, soit de Lewis et l'origine de cette acidité peut être expliquée par [30] :

- l'hydrolyse partielle durant la préparation du sel (type-Keggin et Dawson),

- l'acidité de Lewis du cation métallique (concerne tous les POMs),
- la dissociation de l'eau de coordination du cation métallique (concerne tous les POMs),
- la présence de protons non substitués par le cation (type-Keggin et Dawson).

I.3.3 Propriétés catalytiques

L'utilisation des polyoxométallates en catalyse a connu un grand essor ces dernières décennies. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène et leurs propriétés acide et redox peuvent être modulées en fonction de leur composition et des conditions de la réaction. Par ailleurs, leur synthèse est facile et reproductible et en plus, ils ne sont ni toxiques ni corrosifs [31].

1.4 Application des POMs Anderson

Les polyoxométallates ont été appliqués dans divers domaines et dans la synthèse de plusieurs composés.

✚ Synthèse de nouveaux composés organiques-inorganiques aux propriétés photochromiques, ce qui a permis d'obtenir des composés photochromiques efficaces avec des contrastes de coloration élevée [18].

✚ En raison de leur potentiel, les POMs type-Anderson sont appliqués dans le stockage d'informations à haute densité [32].

✚ En biochimie, spécialement en cristallographie macromoléculaire, les POMs type-Anderson sont largement applicables pour la cristallisation des protéines [22].

✚ En nanomatériaux, l'auto-assemblage des POMs hybrides organique-inorganique amphiphiles permet de créer des nanostructures intéressantes aux niveaux moléculaires. Le greffage des chaînes alkyles conduit à la formation des clusters hydrophiles-hydrophobes greffés en surface par les deux côtés grâce à la structure plane des POMs type-Anderson et aussi des clusters encapsulés par un tensioactif de l'ordre de nanomètre [22],

✚ Les POMs type-Anderson sont utilisés comme des blocs inorganiques pour construire des Bio-POM en passant par des structures hybrides organique-inorganique [22],

✚ Dans l'application catalytique, les hétéropolycomposés de type Anderson semblent être des précurseurs potentiels aussi bien pour l'obtention de catalyseurs d'hydrotraitement que de catalyseurs pour l'oxydation d'hydrocarbures [18].

A- ETAT DE L'ART SUR L'ACIDE ADIPIQUE

I. Définition et caractéristiques

L'acide adipique (AA) ou acide 1,6-hexanedioïque est un diacide carboxylique aliphatique, de formule brute $\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$. Il est sous forme de cristaux solides blancs, utilisés comme un additif alimentaire (E355) pour acidifier des boissons non alcoolisées ou contrôler l'acidité des produits cosmétiques. Il contribue aussi au goût acide des betteraves [34]. Par estérification, l'AA forme un polyester qui est généralement utilisé pour la synthèse des polyamides.

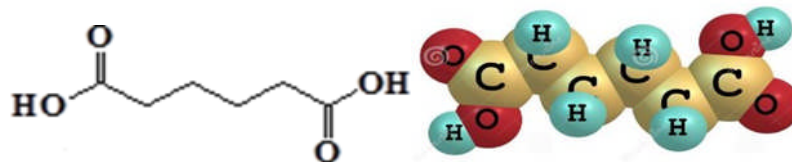


Figure I.4 : formule moléculaire de l'acide adipique

L'acide adipique est principalement connu pour son application comme précurseur dans la production de Nylon 6,6, c'est une matière synthétique très demandée pour la fabrication de produits électriques, d'habillement ...etc.

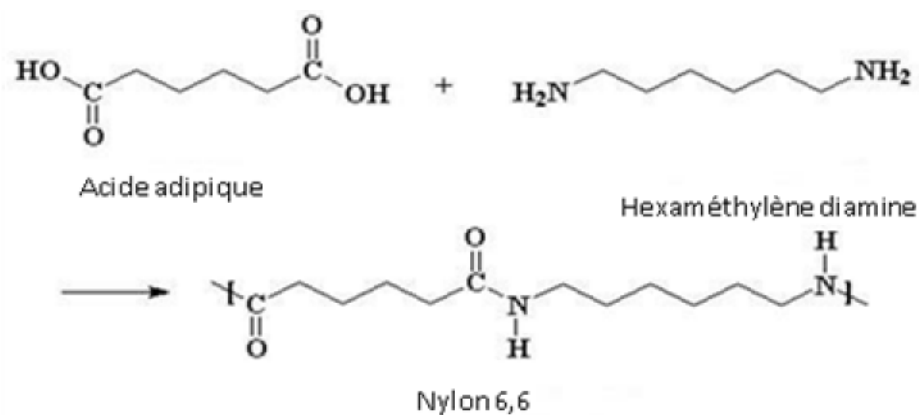


Figure I.5 : formation du polyamide 6-6 (appelé nylon 6,6)

L'acide adipique a été utilisé aussi comme matière première pour la synthèse de lubrifiants synthétiques à basse température, de résines de polyuréthanes, d'agent plastifiants pour la production de précieux gélifiants et de nombreux agents aromatisants dans les industries alimentaires et cosmétiques, notamment pour masquer les odeurs et le goût du produit, connu aussi dans l'industrie pharmaceutique (Sirop Rovamicine® pour enfant et nourrisson). C'est aussi un additif approuvé dans les engrais, les insecticides et dans la production de papier [35].

I.1 Production industrielle de l'acide adipique

La synthèse industrielle de l'AA repose sur un procédé à deux étapes : la première étape correspond à l'oxydation de cyclohexane en un mélange cyclohexanone/cyclohexanol par l'oxygène de l'air, hydrogénation de phénol en cyclohexanol par l'hydrogène moléculaire, ou bien l'hydratation de cyclohexène en cyclohexanol. Le cyclohexane, phénol ou cyclohexène peuvent être obtenus par l'oxydation ou l'hydrogénation de benzène [36,37].

Dans la seconde étape, le mélange cyclohexanol-cyclohexanone ou le cyclohexanol est oxydé en acide adipique en présence d'un excès de HNO_3 (50 - 60 %) et de catalyseur à base de Cu/V. Les acides succiniques et glutariques sont des produits secondaires et un mélange d'oxydes d'azote (NO_x) apparaît comme produits indésirables avec un nombre de mole équivalent à celui d'AA produit. Le procédé de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène est résumé dans la **figure I.6** [37].

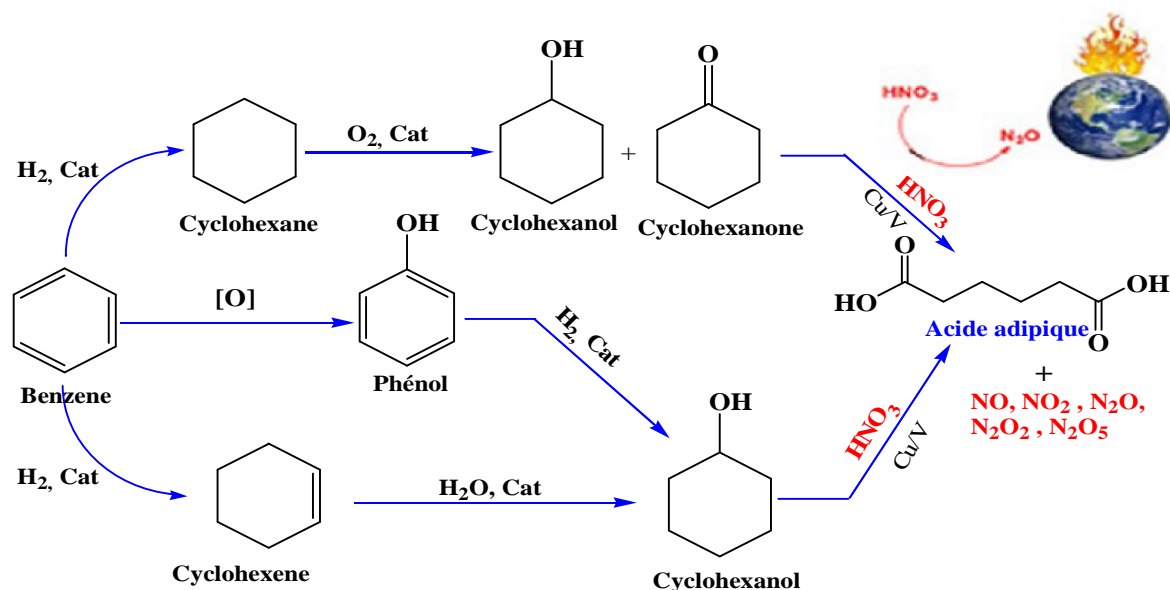
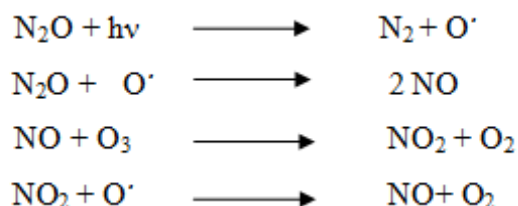


Figure I.6 : procédé industriel de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène [36-38]

I.2 Effet du procédé de production de l'acide adipique sur l'environnement

La production industrielle de l'acide adipique suit un processus long et coûteux. L'utilisation de l'excès d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3]= 40- 60\%$) conduit après sa réduction à l'émission de quantités significatives de produits azotés polluants (HNO_2 , NO_2 , NO , NO_2 , N_2O , N_2O_2 , N_2O_5), soit une mole de N_2O pour une mole d'AA produit. La production d'acide adipique pourrait représenter environ 10% de l'augmentation annuelle du taux d'oxyde nitreux dans l'atmosphère [39,40]. Parmi ces derniers, N_2O constitue la principale source d'espèces polluantes, couramment impliqué à la fois dans l'appauvrissement de la couche d'ozone et l'effet de serre [41,42]. En effet, le protoxyde d'azote évacué vers l'extérieur présente un potentiel de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone CO_2 [43,44].

La décomposition photochimique du N_2O conduit à la formation d'oxyde nitrique NO responsable de la destruction de la couche d'ozone mais aussi de la formation des pluies acides comme le montre les réactions ci-dessous.



Enfin, pour l'homme il présente des effets toxiques indéniables : neurologique, hématologique et surtout une toxicité sur la fonction de reproduction (troubles de la fertilité, augmentation des avortements). Cependant, plusieurs améliorations ont été adoptées pour diminuer le taux de pollution en diminuant la quantité de HNO_3 et en réinjectant dans le milieu réactionnel HNO_2 , NO_2 et NO pour régénérer l'acide nitrique, mais cette solution ne permet pas d'éliminer N_2O qui est le plus grand polluant de ce procédé [45].

Différentes technologies ont été mis en œuvre par les principaux producteurs d'AA pour récupérer et réutiliser le N_2O ou de le décomposer thermiquement en O_2 et N_2 [46]. Citons le groupe BASF qui a breveté un procédé de préparation de cyclododécanone par l'oxydation du cyclododécène avec du N_2O [47,48]. Une autre option consiste à intégrer l'utilisation du N_2O pour l'hydroxylation du benzène en phénol, [49,50] ce dernier peut ensuite être hydrogéné en cyclohexanol pour compléter le cycle N_2O [51]. Néanmoins, d'autres méthodes ont été

proposés pour substituer le système industriel basé sur l'utilisation de l'acide nitrique mais aucun n'a été commercialisé à ce jour.

I.3 Propositions de nouvelles voies de synthèse de l'acide adipique

Actuellement, l'un des objectifs de plusieurs chercheurs est de développer un protocole de synthèse de l'acide adipique qui entre dans le domaine de la chimie verte comme alternative au protocole industriel.

Des rendements intéressants en AA ont été obtenus en utilisant de différents systèmes catalytiques tels que Co/Mn dopé au titane silicalite en présence de O₂ [51], Na₂WO₄ en présence d'agents de transfert de phase et de H₂O₂/ [52] et des catalyseurs tungstique en présence de solvant organique et H₂O₂ [53,54]. Il existe aussi des méthodes électrochimiques [55] et des protocoles basés sur la transformation microbienne [56].

Dans cette étude, nous sommes intéressés aux systèmes polyoxométallates (catalyseur)/peroxydes d'hydrogène (oxydant). Dans la réaction de synthèse de l'acide adipique, le peroxyde d'hydrogène engendre uniquement l'eau et l'oxygène. Le peroxyde d'hydrogène qui est l'oxydant le plus vert après l'oxygène. Beaucoup de travaux ont été réalisés en utilisant les polyoxométallates comme catalyseur et le peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

I.4 Procédés de synthèse de l'acide adipique avec le système POM-H₂O₂

K. Nomiya a montré que les hétéropolysels [(n-C₄H₉)₄N]₃PMo₁₂O₄₀ et [(n-C₄H₉)₄N]₃PW₁₂O₄₀ réagissent d'une façon stœchiométrique en absence de H₂O₂ et d'une façon catalytique en présence de H₂O₂ dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol en AA via la cyclohexanone. Il a montré que dans ce procédé, le cyclohexanol et le cyclohexanone ont été oxydés par le POM et que l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'hétéropolyanion [23].

- F.Cavani a montré en présence des polyoxométallates de type Keggin et de l'oxygène que l'utilisation de l'acide acétique comme co-solvant a conduit à une forte conversion de la cyclohexanone par rapport à la réaction réalisée avec un solvant contenant uniquement de l'eau [8]. L'oxydation de cyclohexane en présence de catalyseur de type Anderson de formule [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₆ Mo₇O₂₄ a conduit à 87% de rendement en AA [57].

• Des travaux antérieurs de l'équipe de C. RABIA, L.DERMECHE, T. MAZARI et S. BENADJI et coll ont abouties aux rendements suivants :

- Obtention de 32 à 75% de l'AA à partir de l'oxydation de cyclohexanone en utilisant des POMs de type Keggin de formule $CoxPMo_{12}O_{40}$, et un rendement de 45% d'AA est atteint avec le POM $(NH_4)_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}O_{40}$ [58],

-Une conversion presque totale (96-100%) de cyclohexanone en présence des sels de type Keggin de formules $(NH_4)_xA_yPMo_{12}O_{40}$ (An^+ : Bi^{3+} ou Sn^{2+}) et en présence de peroxyde d'hydrogène avec 61% de rendement en acide adipique dans le cas du POM base de Sn [59],

-L'oxydation de cyclohexanol et cyclohexanone en présence du POM type-Dawson α - $K_6P_2Mo_6O_{62}$ conduit à un rendement de 59% en AA, l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone améliore le rendement à 69% en présence du même catalyseur [60],

-Un rendement de l'ordre de 61% en acide adipique a été obtenu à partir de la cyclohexanone, en présence du sel de type-Dawson de formule $CsSnP_2W_{12}Mo_5O_{62}$ en présence du peroxyde d'hydrogène, et de 31% à partir du cyclohexène et en présence du POM lacunaire $LiK_9P_2W_{12}Mo_5O_{61}$ [61].

Ces procédés montrent que l'utilisation des polyoxométallates associés au peroxyde d'hydrogène dans la production de l'AA peut être une alternative du système industriel acide nitrique-Cu/V. Le système POM- H_2O_2 proposé est non corrosif, non toxique et non polluant. Contrairement à HNO_3 , H_2O_2 est un oxydant qui se décompose uniquement en oxygène et l'eau. Pour toutes ces raisons, on s'est intéressé à l'étude du système POM type-Anderson- H_2O_2 dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.

Dans ce projet de travail de master, nous avons comme objectif d'utiliser le système POMs- H_2O_2 dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone. Les POMs qui seront étudiés sont ceux du type Anderson.

Références bibliographiques

- [1] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal. Rel. Subj*, 49, (1996) 113.
- [2] M. Misono, *Catal. Rev*, 29 (1987) 269- 667.
- [3] W.P. Griffith, *Transition Metal Chem*. 16 (1991) 548-552.
- [4] N. Nadji, Thèse doctorat en science université Badji Mokhtar-Annaba (2018).
- [5] A. Müller, F.Peters, M.T. Pope, D. Gatt.*Chem rev*, 98(1), (1998) 239-272.
- [6] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P.Accorinti, P. Babini. *App Catal A: Gene* 391 (2011) 118–124.
- [7] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev*, (1998) 98-199.
- [8] F. Cavani, *Cat. Today*, 41, (1998) 73-86.
- [9] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev*, 1, 98, (1998) 171-198.
- [10] R. Contant, *Rev Inorg Chem*, 22 (2002) 64-111.
- [11] L. C. W. Baker, D. C. Glick, *Chem. Rev*. 1, 98 (1998) 23-49.
- [12] C. Martin. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille1. (2003).
- [13] J.F. Keggin, *Nature*, 131 (1933) 908; J.F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. London, A*, 144 (1934)75.
- [14] J. S. Anderson, *Nature*, 140 (1937) 850.
- [15] I. Lindqvist, *Arkiv Kemi*, 5(1952)247.
- [16] B. Dawson, *Acta. Cristallogr*, 6 (1953) 113-126.
- [17] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopolyoxometallates*, Springer, Berlin (1983).
- [18] H. Degrand. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2005).
- [19] H.AI, Y. Wang, B. Li, L. wu, *Eur .J. Inorg Chem*, 2766- 2772 (2014).

- [20] Y. Liu, S- X. Liu, R.G. Cao, H. M. Ji, S.W. Zhang, Y. H. Ren, *J. Stat Chem* 181 (2008) 2237- 2242.
- [21] H. Chen, H. An, X. Liu, H. Wang, Z. Chen, H. Zhang, Y. Hu, *Inorg Chem Comm* 21 (2012) 65– 68
- [22] A. Blazvic, A. Rompel, *coo. Chem. Rev* (2015).
- [23] K. Nomiya, M. Miwa, Y.Sugaya, *Polyhedron*, 3(5) (1984) 607–610.
- [24] R. D. Hall, *J. Am. Chem. Sec*, 29 (1907) 692
- [25] M. Shibata, *Nippon Kagaku Zasshi*, 87 (1966) 771.
- [26] K. C. Dey, V. Sharma, S. Kumari. *Inter J. ChemTech Resea*, 9 (4) (2016) 296-300.
- [27] Y. Zhou, J. Yin, L. Zhang, *J. Mol. Stru*, 920(2009) 61-67.
- [28] M.T. Pope, *polyoxométallates*, *Ency. Chim.inorg*, 2e éd. John Wiley Sons, 2006.
- [29] D. E. Katsoulis. *Chemical Reviews*, 98(1) (1998) 359-388.
- [30] E. Crezee, A. Barendregt, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. *Catalysis today*, 69(1) (2001) 283-290.
- [31] I. V. Kezhevenikov; *Russ Chimie, Rev*; 56 (1987) 811.
- [32] O. Oms, K. Hakouk, R. Dessapt, P. Deniard, S. Jobic, A. Dolbecq, T. Palacin, L. Nadjo, B. Keita, J. Marrot, P. Mialane, *Chem. Comm.*, 48 (2012) 12103-12105.
- [33] Y. Idrissou, S. Mouanni, D. Amitouche, T. Mazari, C. Marchal-Roch, C. Rabia. *Bull of Chemi React Engi & Catal*, 14(2) (2019) 427-435.
- [34] <https://fr.m.wikipedia.org.acidadipique>
- [35] Liste SIN 2017. Norme générale pour les additifs alimentaires, mise à jour: 2017
- [36] Y. Deng, L. Ma, Y. Mao, *Biochem Engi. J*, 105 (2016) 16-26.
- [37] A. Castellan, J. C. J. Bart, S. Cavallaro, *Catalysis Today*, 9(3) (1991) 285-299.
- [38] X. Wang, J. Sun, H. Lin, Z. Chang, G. Liu, *Dalton Trans*, 2016.

- [39] Wu, Y., Cordier, C., Berrier, E., Nuns, N., Dujardin, C., Granger, P. *Appl Catal B : Environ.* 140–141 (2013) 151–163.
- [40] D. Pietrogiamomi, M. C. Campa, L. R. Carbone, S. Tuti, M. Occhiuzzi, *Appl Catal B : Environ.* 187(2016) 218-227.
- [41] M. Piumetti, M. Hussain, D. Fino, N. Russo, *Appl Catal B : Environ.* 165 (2015) 158-168.
- [42] G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Gudyka, P. Indyka, Z. Sojka, N. Guillén-Hurtado, A. Kotarba, *Appl Catal B : Environ.* 180 (2016) 622-629.
- [43] A. Castellan, J. C. J. Bart, S. Cavallaro, *Catalysis Today*, 9(3) (1991) 255-283.
- [44] G. Bellussi, C. Perego, *Cattech*, 4(1) (2000) 4-16.
- [45] Thèse de Lynda Mouheb, UMMTO, 24, 2018.
- [46] F. Cavani, J. H. Teles, *Chem & Sustain Chem*, 2(6) (2009) 508-534.
- [47] J.H. Teles, B. Rossler, R. Pinkos, T. Genger, T. Preiss, (2008) US Pat., 2008/0275276 A1, BASF SE.
- [48] J.H. Teles, B. Robler-Feigel, A. Hauk, A. Meier, C. Muller, M. Schelper, T. Kirchner, S. Szeschkus, R. Pinkos, G.-D. Tebben, US Pat., 8 (2012) 188,320, BASF SE.
- [49] V. N. Parmon, G. I. Panov, A. Uriarte, A. S. Noskov, *Catal tod*, 100(1-2) (2005) 115-131.
- [50] P. Kubánek, B. Wichterlová, Z. Sobalík, *J. Catal.* 211(1) (2002) 109-118.
- [51] S. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 212 (2002) 39–45.
- [52] K. Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, *Science*, 281 (1998) 1646.
- [53] T. Fujitani, M. Nakazawa, JP 63093746 (1988).
- [54] Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa, *Chem. Lett.* 18 (1989) 857.

- [55] B. V. Lyalin, V. A. Petrosyan, *Rus Chem Bull. "International Edition"*, 53, (3) (2004) 688–692.
- [56] M. Draths, J.W. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 399.
- [57] H. Lu, Y. Ren, P. Liu, S. Qi, Y. Wang, Freng, F. Sun, X. Wang, *Appl. Catal. Gen*, 136 (2012) 441- 442.
- [58] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, C. Rabia, *J. Mat Sci and Ens. B3*, 3 (2013) 146- 152
- [59] L.Mouheb, L.Dermeche, T.Mazari, S.Benadji, N.Essayem, C.Rabia, *Cat. Lett*, 148 (2018) 612–620.
- [60] M.Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T.Mazari, C.Rabia, *Journal of Molecular Cat A: Chem*, 72 - 77, 414, (2016).
- [61] M,Guerroudj, L, Dermeche, L, Mouheb, T, Mazari, S, Benadji, C, Rabia *Bull of Chem React Engi & Cat*, 283-293 (2019) 14 (2).

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des matériaux

Introduction

Ce chapitre présentera les protocoles de synthèse d'une série de polyoxométallates (POMs) type-Anderson ainsi que leurs résultats de caractérisations par les spectroscopies infrarouge à transformé de Fourier et UV-visible.

Les matériaux synthétisés sont des sels de sodium de formules $\text{Na}_4[\text{X}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]$ avec $\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}$ ou Sn et $\text{M} = \text{W}$ ou Mo notés aussi $\text{Na}_4[\text{XH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}]$ préparés selon la méthode respectivement décrite par P. Jin et al [1].

Les hétéropolyanions (HPAs) type-Anderson $[\text{XM}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{n-}$ sont formés de six octaèdres MO_6 , arrangés dans un même plan autour d'un octaèdre central $\text{X}(\text{OH})_6$ et chacun d'eux partage une arête avec ces deux octaèdres voisins et un sommet avec l'octaèdre XO_6 comme le montre la figure II.1 suivante. Les six protons localisés sur les oxygènes pontant sont non acides [2].

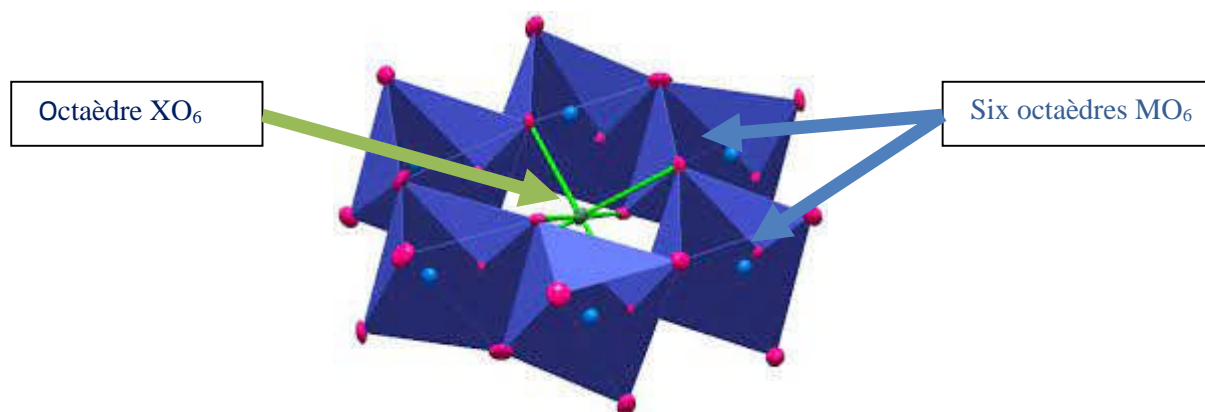




Figure II-1 représentation d'un HPA de type Anderson

II.1 Synthèse des polyoxométallates $\text{Na}_4[\text{XH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}]$

La méthode de P. Jin [1] consiste à traiter une solution de $\text{Na}_2\text{MO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60 mL ; 0,045 mol ; $\text{M} = \text{W}$ ou Mo), avec 3 mL d'acide nitrique concentré, le mélange est chauffé à 85°C sous agitation rigoureuse. On ajoute goutte à goutte $\text{XCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17,5 mL ; 0,011 mol ; $\text{X} = \text{Sn}, \text{Cl}$ ou Co) en augmentant la température à 95°C et en maintenant l'agitation. Après 2h de temps, le mélange coloré résultant est refroidit à température ambiante avant d'être filtré. Le précipité obtenu est séché à 45°C pendant une nuit. Le composé sec récupéré est lavé avec l'eau distillée, puis séché à nouveau à l'air ambiant. La couleur de la poudre récupérée dépend de la composition chimique du matériau préparé. Le tableau II.1 ci-dessous présente

l'ensemble des POMs préparés dans le cadre de ce projet de master. Ce sont des hétéropolysels de sodium.

Tableau II-1 : liste des polyoxométallates type-Anderson préparés, leurs couleurs et leurs notations.

<p>$\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (noté SnMo) Poudre de couleur marron</p> 	
<p>$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (noté CoW) Poudre de couleur rose violet</p> 	<p>$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (noté NiMo) Poudre de couleur vert jaunâtre.</p> 
<p>$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (noté CoMo) Poudre de couleur bleu violet</p> 	<p>$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (noté NiW), poudre de couleur vert claire</p> 

II.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier

La spectroscopie IR-TF est la première technique adoptée pour identifier la structure des matériaux synthétisés. Ces derniers présentent des bandes d'adsorption dans le domaine 400-4000 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques de l'anion Anderson $[\text{H}_x\text{XM}_6\text{O}_{24}]$ se situent dans l'intervalle 400-1200 cm^{-1} et se partagent en trois groupes [3] :

- ✚ bandes de vibration d'élongation de la liaison hétéroatome-oxygène (X-O_c) qui se situent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} ,
- ✚ bandes de vibration d'élongation de la liaison métal-oxygène ($\text{M-O}_b\text{-M}$) liant deux octaèdres MO_6 qui se situent dans l'intervalle 550-800 cm^{-1} ,
- ✚ bandes de vibration d'élongation de la double liaison métal-oxygène terminal (M=O_t) qui se situent dans l'intervalle 800-1000 cm^{-1} .

Dans le domaine des grandes fréquences apparaît deux bandes supplémentaires au environ de 1600 et 3400 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation et d'élongation de la liaison O-H des molécules d'eau d'hydratation. D'après Cabello et al [4], des bandes de vibration de H_2O au environ de 500-550 cm^{-1} apparaissent mais elles ne peuvent pas être bien identifiées parce qu'elles se chevauchent avec les bandes de vibration de M=O_t et X-O_c (mode interne des octaèdres MO_6 et XO_6).

La figure II.2 représente le spectre IRTF du sel de sodium de formule $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$, il montre les différentes bandes de vibration caractéristiques de l'anion type-Anderson et les 03 types d'oxygène (O_t , O_b et O_c) dans les liaisons (W=O_t), ($\text{W-O}_b\text{-W}$) et ($\text{W-O}_c\text{-Ni}$) apparaissent, ainsi que les bandes de vibration des liaisons O-H de l'eau.

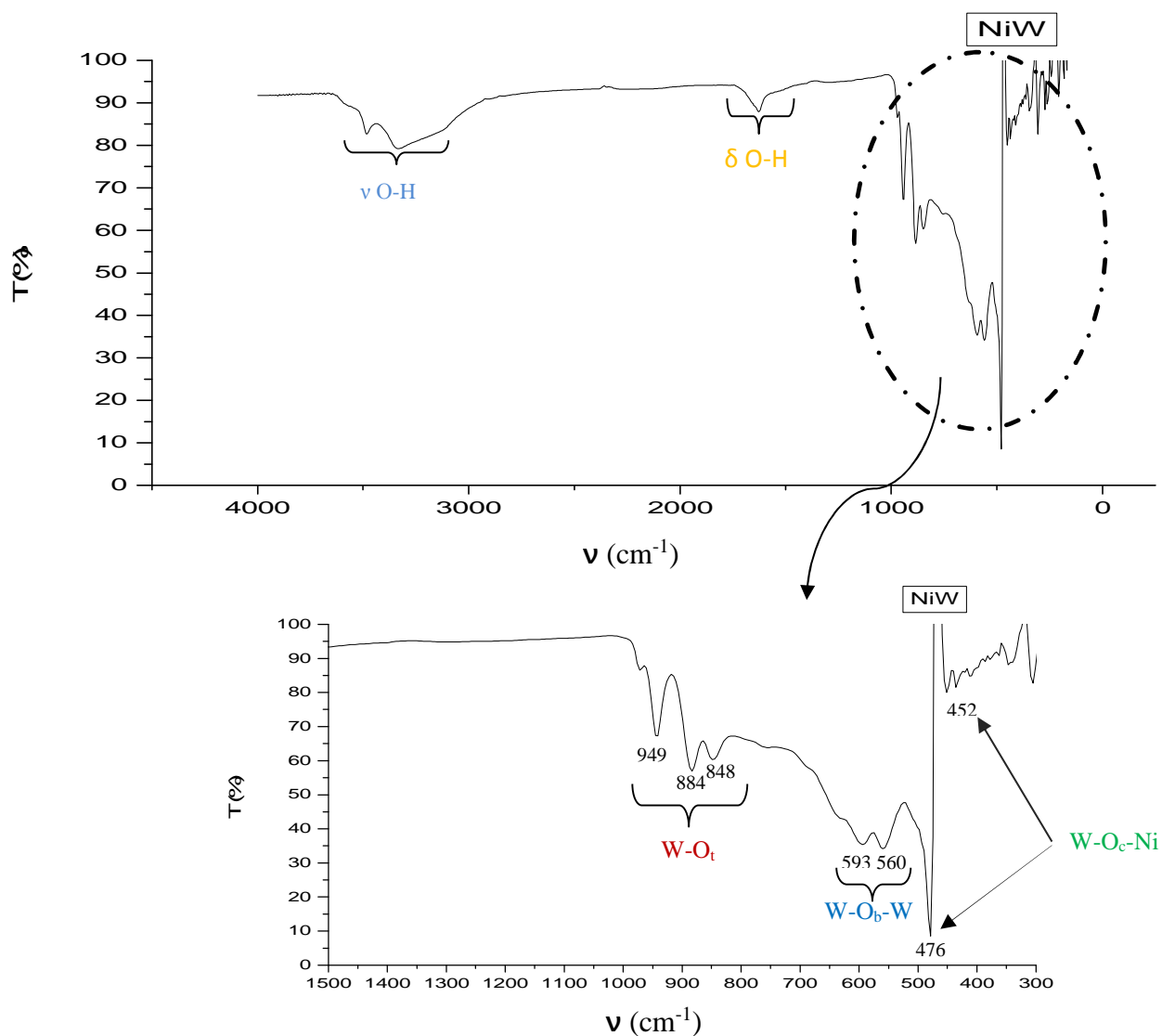


Figure II-2 : spectre IRTF de $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$ noté NiW

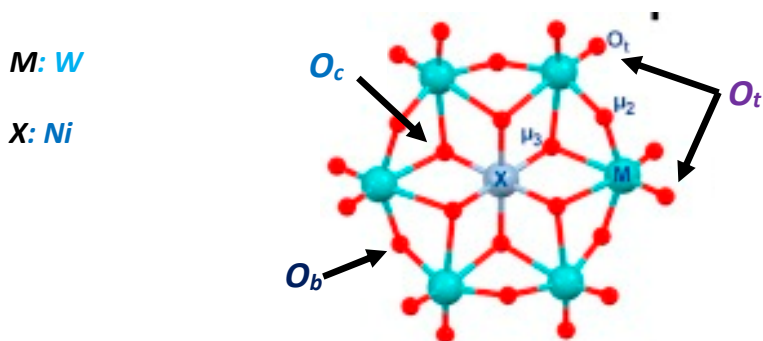


Figure II-3 : anion type-Anderson de formule $[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$

Le tableau II-2 rassemble toutes les fréquences des bandes de vibration IR des liaisons métal-oxygène (M-O_t ; Mo-O_b et M-O_c), hétéroatome-oxygène (X-O) des composés Na₄[Co(OH)₆W₆O₁₈], Na₄[Ni(OH)₆Mo₆O₁₈], Na₄[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] et Na₄[Sn(OH)₆Mo₆O₁₈]. Ces fréquences sont caractéristiques de l'anion type –Anderson.

Tableau II-2: fréquences des bandes de vibration IR des polyoxométallates synthétisés Na₄[H₆X(II)M₆O₂₄] avec X= Co, Ni, Sn et M= Mo et W.

POMs	v(Mo-O _c -X)	v(Mo-O _b -Mo)	v(Mo=O _t)	δ (O-H)	v (O-H)
	400-550 cm ⁻¹	550-750 cm ⁻¹	800-1000 cm ⁻¹	1400-1600 cm ⁻¹	2800-3600 cm ⁻¹
Na ₄ [NiH ₆ W ₆ O ₂₄] noté NiW	417 F 465 m	560 m 595m 635 m	885 F 942 F 975 m	1600 m	3300 F
Na ₄ [NiH ₆ Mo ₆ O ₂₄] noté NiMo	420 F 455 f	720 F	850 m 955 m	1550 m	3500 m
Na ₄ [CoH ₆ W ₆ O ₂₄] noté CoW	405 F 415F	555 m 665 m	830 m 917 m	1600 m	3500 L
Na ₄ [CoH ₆ Mo ₆ O ₂₄] noté CoMo	402 F 426 m	718 F	805 m 950m	1450 m	3300 L
Na ₄ [SnH ₆ Mo ₆ O ₂₄] noté SnMo	420 F 510 m	696 L	880 f 950 m	1570 m	3400 F

F : bande intense, **m** : bande d'intensité moyenne, **f** : bande de faible intensité, **L** : bande large
v : la fréquence de vibration d'élongation des liaisons, **δ** : la fréquence de vibration de déformation des liaisons

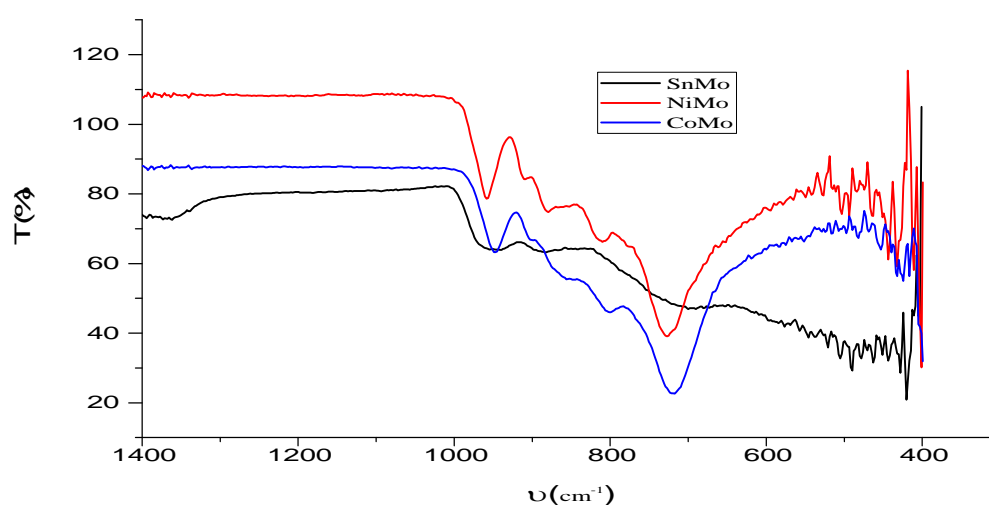


Figure II.4 : spectres IRTF des POMs Na₄[H₆CoMo₆O₂₄], Na₄[H₆NiMo₆O₂₄]
Na₄[H₆SnMo₆O₂₄]

La figure II.4 présente les spectres IRTF des POMs à base de molybdène. Le spectre du POM noté SnMo présente une allure un peu modifiée comparée à celles de NiMo et CoMo qui sont pratiquement identiques. Les bandes de vibrations caractéristiques de la structure type-Anderson de ce POM, ne sont pas bien apparentes notamment au niveau de la bande de vibration M-O_b qui semble être masquée. Ce résultat est probablement la conséquence d'une déformation de structure suite à la réduction du Mo(VI) en Mo(V). En effet, le POMs SnMo est de couleur marron foncé (Tableau II.1), il est fortement réduit.

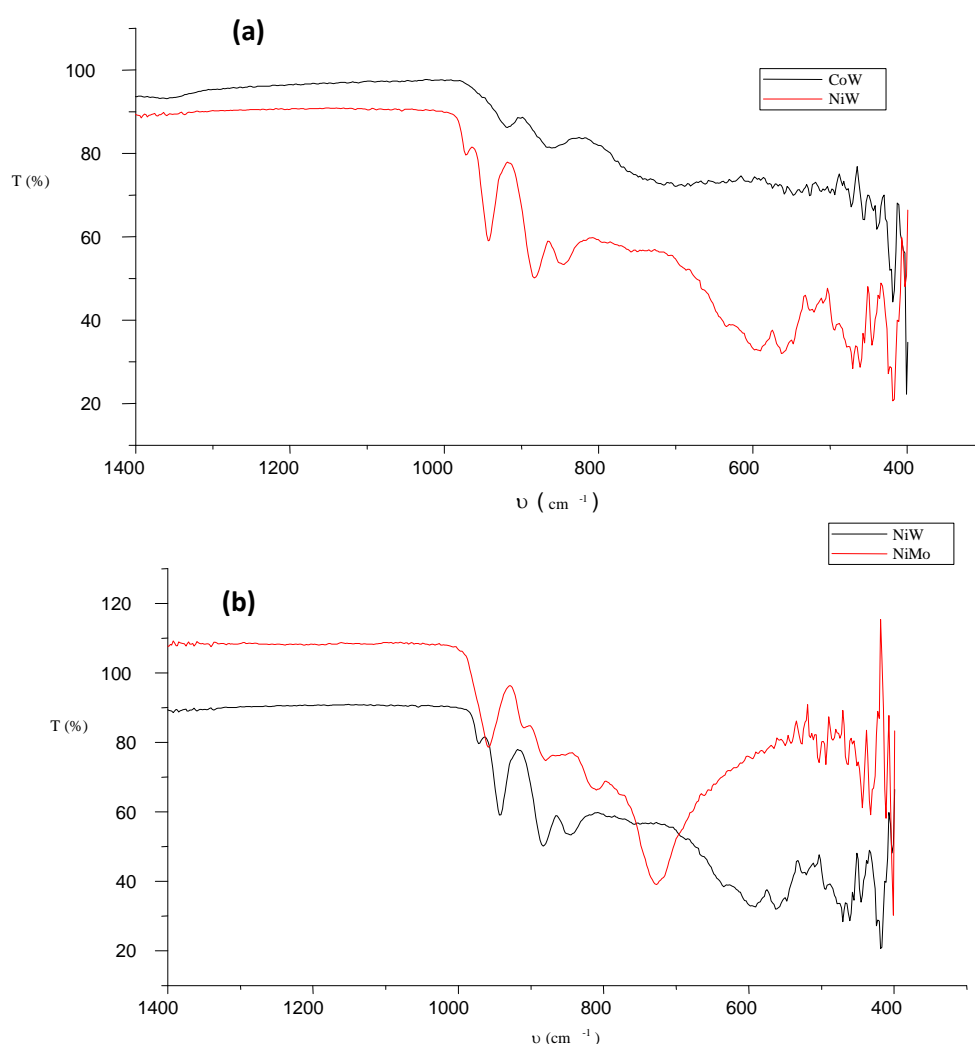


Figure II.5 : spectres IRTF des POMs (a) Na₄[H₆NiW₆O₂₄] et Na₄[H₆CoW₆O₂₄]
(b) Na₄[H₆NiW₆O₂₄] et Na₄[H₆NiMo₆O₂₄]

La figure II-5-a) représente les spectres IR de deux POMs à base de W où l'hétéroatome X est différent (notés NiW et CoW), ces deux tracés sont pratiquement

identiques. Comparé à NiW, les bandes de vibration de CoW ne sont pas intenses. Par ailleurs, sur les spectres IRTF des POMs ayant le même hétéroatome Ni et un métal différent notés NiW et NiMo (figure II-5-b), il y a un décalage apparent des bandes de vibrations notamment celle de M-Ob qui passe des environs de 600 (pour NiW) à 700 cm^{-1} (pour NiMo). Ce décalage est lié à la nature du métal, en effet quelle que soit la nature de l'hétéroatome, les spectres des POMs à bases de molybdène sont tous décalés comparés aux spectres IR des POMs à bases de tungstène. Ce qui apparait sur les figures suivantes (Figures II.6 a et b) qui montrent que les spectres IR de la série du même métal sont identiques. Ces résultats montrent l'indépendance de la structure de la nature de l'hétéroatome [5].

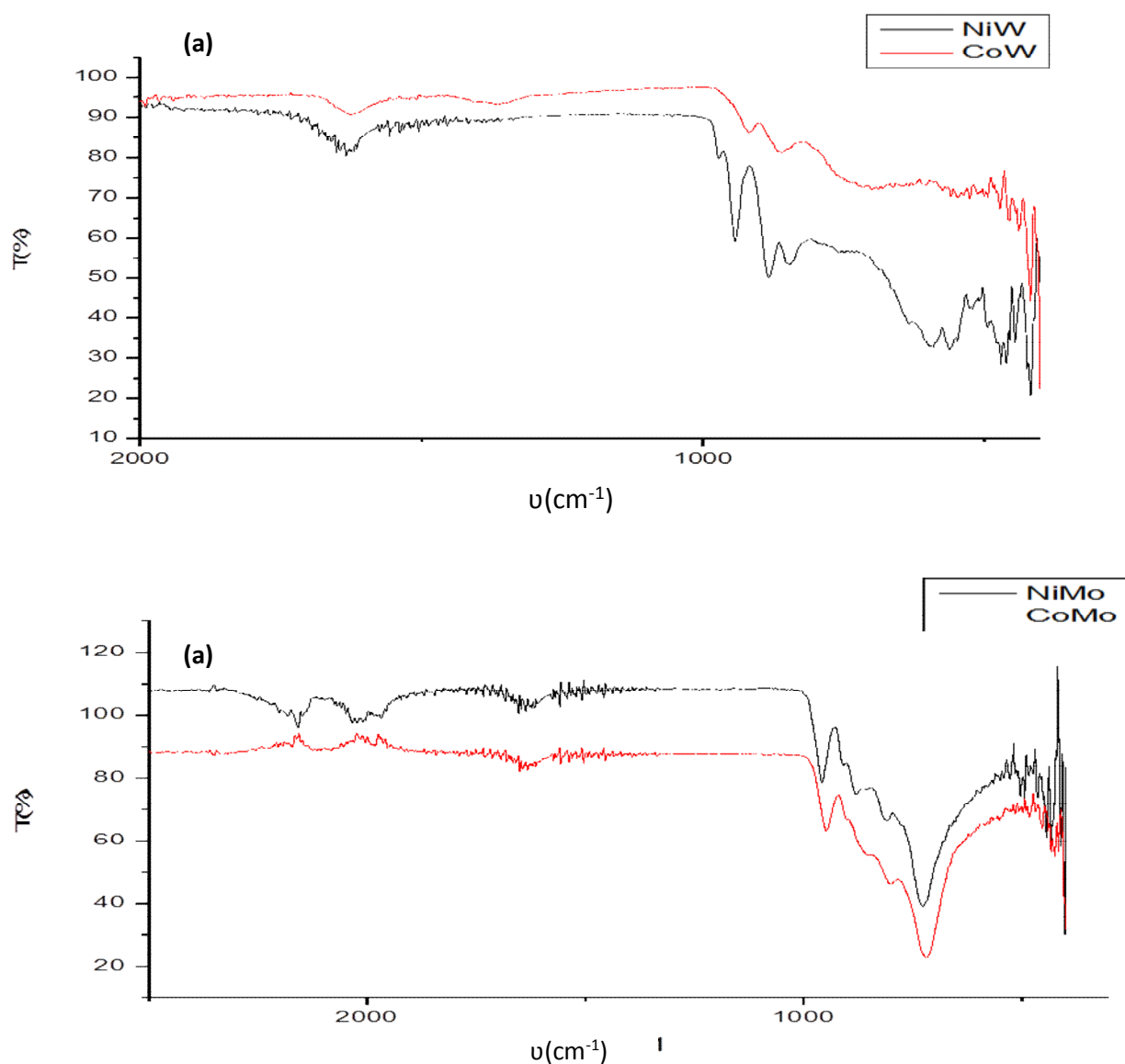


Figure II.6 : spectre IR des POMs a) $\text{Na}[\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}[\text{H}_6\text{CoW}_6\text{O}_{24}]$
 b) $\text{Na}[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}[\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]$

II.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Dans le cas des polyoxométallates en général (à structure Keggin ou de Dawson), 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 [6-7]. Cette bande est constituée de 3 composantes liées aux trois types d'oxygènes O_b , O_c et O_t liés au métal. La couleur claire des POMs (vert claire, rose, violet...) est l'empreinte du Mo et du W à l'état d'oxydation (VI), tandis que leur couleur foncé résulte de la réduction de ces deux métaux à l'état d'oxydation (V). La réduction du métal dans le POM est montrée par l'apparition de la bande de transfert de charge M-O aux environs de 700nm.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible afin de montrer l'existence de transfert de charge entre le métal et les oxygènes. Les figures II.7, II.8 ci-dessous présentent les spectres UV-Visible des POMs synthétisés, l'analyse a été faite sur des échantillons en poudre et les spectres ont été enregistrés entre 200-800 nm. Ces spectres montrent la présence d'une bande de transfert de charge métal(VI)-oxygène entre 200-400nm. Cette bande est large et son intensité dépend de la nature de l'hétéroatome et varie comme suit :



La bande caractéristique de la présence du Mo à l'état réduit (Mo(V) de couleur bleu) apparait pour les trois POMs dans l'intervalle 500-800nm et l'autre bande observée aux environs de 450nm est attribuée à la liaison X(II)-O. Il a été rapporté que l'intensité de la bande caractérisant le transfert de charge Mo(V)-O peu refléter la concentration en ions Mo(V) dans le polyoxométallate [5-7]. L'intensité de cette bande varie en suivant la séquence : SnMo>NiMo>CoMo. Ce qui nous permet d'écrire que SnMo est le plus réduit (POM de couleur bleu caractéristique de la présence de Mo(V)).

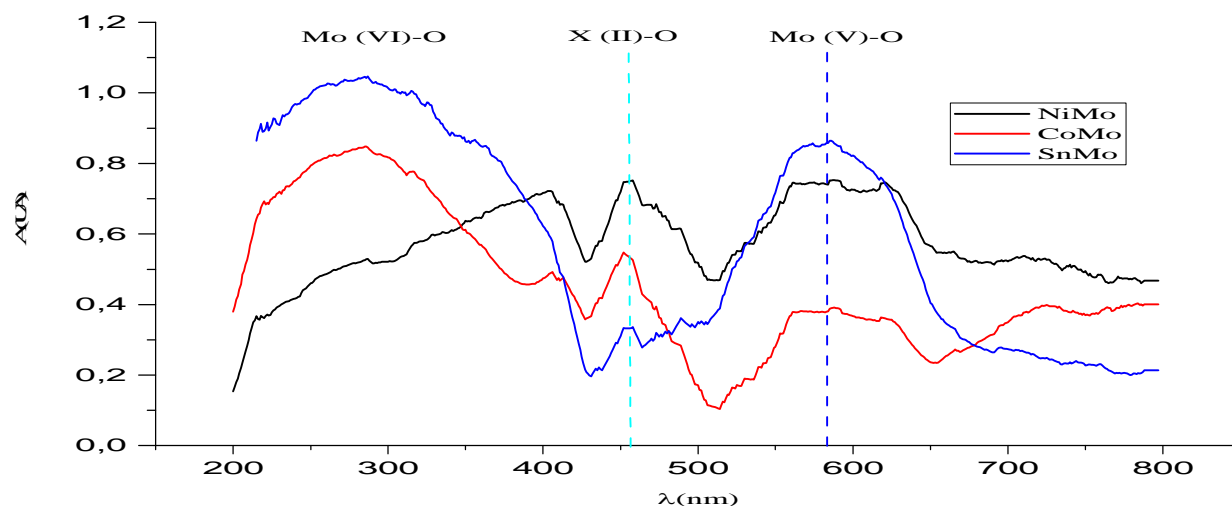


Figure II.7 : spectres UV-Vis des POMs $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{SnMo}_6\text{O}_{24}]$, $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]$

La figure II.8 présente les spectres UV-visible de CoMo et de CoW, ces résultats montrent la présence d'une bande très large caractéristique du transfert de charge Mo(VI)-oxygène entre 200 et 400 nm et une autre bande moins large et intense caractéristique du transfert de charge Mo (V)-oxygène entre 500 et 700 nm. La bande observée au environ de 450 nm est probablement liée au transfert du charge entre l'hétéroatome et l'oxygène (Co(II)-O).

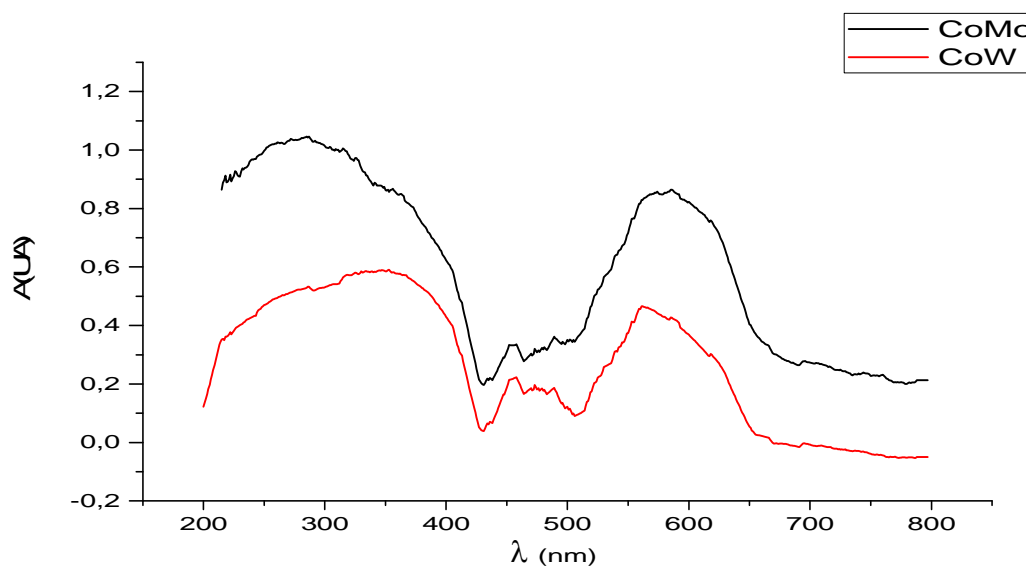


Figure II.8 : spectres UV –Vis des POMs $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]$ et $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoW}_6\text{O}_{24}]$

Ce résultat montre la réduction partielle de Mo(VI) en Mo(V) comme pour les autres POMs. L'échange d'électrons s'effectue entre l'hétéroatome X^{2+} (X : Co, Ni, Sn) et le métal M^{6+} (M : Mo ou W) suivant les réactions suivantes [7-8] :



II.4 Conclusion

Une série de polyoxométallates type-Anderson, de formules $Na_4[XH_6M_6O_{24}]$ avec X= Ni, Co ou Sn et M= W ou Mo, a été préparée et caractérisée pas les spectroscopies IRTF et UV-Vis.

La spectroscopie IRTF a montré les résultats ci-dessous.

- Les bandes de vibration des liaisons $X-O_c$, $M-O_b$ et $M=O_t$ caractéristiques des hétéropolyanions type-Anderson, apparaissent respectivement dans les intervalles 400-550, 550-800 et 800-1000 cm^{-1} .

- Concernant la série des matériaux de formules MoX (X : Sn, co ou Ni), $SnMo$ présente des bandes de vibration moins apparentes notamment celle de la liaison $M-O_b$, ce qui pourrait être attribué à la réduction du Mo(VI) en Mo(V).

- Quelle que soit la nature de l'hétéroatome, les spectres IRTF de la série des POMs à base de Mo sont isotopes et différents de ceux des POMs à base de W. Cette différence apparait dans le décalage des bandes de vibration des liaisons qui est beaucoup plus marqué pour la liaison $Mo-O_b$, cette dernière passe des environs de 600 (pour XW) à 700 cm^{-1} (pour XMo). Ces résultats montrent que la nature de l'hétéroatome n'influe pas sur la structure du POM.

La spectroscopie UV-Vis a montré les résultats ci-après.

- La bande large de transfert de charge M(VI)-oxygène située entre 200-400nm apparait pour tous les POMs préparés. L'intensité de cette bande dépend de la nature de l'hétéroatome et varie comme suit : $Na_4[H_6SnMo_{24}O_{24}] > Na_4[H_6CoMo_{24}O_{24}] > Na_4[H_6NiMo_{24}O_{24}]$

- L'ensemble des POMs présentent la bande caractéristique du transfert de charge Mo(V)-O vers 700 nm ainsi que celle de X(II)-O (X : Co, Ni...) au environ de 450 nm.

L'intensité de la bande de transfert de charge M(V)-O indique la concentration en ions Mo(V) dans le polyoxométallate [7], elle varie selon la séquence ci-après : CoMo>NiMo>SnMo. Ce résultat montre la réduction partielle de Mo(VI) en Mo(V).

Références bibliographiques

- [1] P. Jin, H. Wei, L. Zhou, D. Wei, Y. Wen, B. Zhao, X. Wang, B. Li, *Mol. Catal* 510 (2021) 111705.
- [2] C. Martin Thèse de doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille 1, N° : 3360 (2003)
- [3] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Dugara, *Polyhedron*, 3, 5, 607-420, (1984)
- [4] C.I. Cabello, I.L. Botto, M. Munoz and H.J. Thomas, *Stud. Surf. Sci and Cat*, 143 (2002) 565-573
- [5] H. Degrand. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, N°3617, (2005)
- [6] L. Dermeche, R. Thouvenot, S. Hocine, C. Rabia *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3896-3900
- [7] L. Dermeche, N. Salhi, S. Hocine, R. Thouvenot, C. Rabia, *J of Mol Catal A: Chem*, 356(2012) 29.
- [8] L. Dermeche. Thèse Doctorat, USTHB, 2010, N° d'ordre : 10/2010 – D/C

Chapitre III

Application Catalytique des polyoxométallates

Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés catalytiques des matériaux de type Anderson préparés dans le cadre de ce projet de master. L'application catalytique testée est la réaction de synthèse de l'acide adipique selon un protocole sans solvant et sans aucun additif organique.

Les polyoxométallates testés dans cette réaction sont $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]$, $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]$, $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ et $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$.

Nous avons utilisé le protocole de synthèse décrit dans les travaux antérieurs et nous avons réalisé les premiers tests catalytiques en prenant les paramètres de ces travaux [1,2].

III.1 Synthèse de l'acide adipique

III. 1.1 Principe de la réaction de synthèse de l'acide adipique

L'acide adipique a été préparé à partir de l'oxydation de la cyclohexanone à 90°C, en présence du polyoxométallate type Anderson comme catalyseur et du peroxyde d'hydrogène (30%) comme oxydant. L'oxydation de la cyclohexanone conduit aux acides adipiques (AA), glutarique (AG) et succinique (AS). Dans ce travail nous nous sommes intéressés seulement à la formation de l'acide adipique qui est séparé des autres produits par cristallisation à froid (4°C) [1,2].

Le principe de la réaction (Fig. III.1) consiste à oxyder le substrat par le POM, ce qui se traduit par le changement de couleur claire du POM (jaune : couleur caractéristique du Mo^{VI}) en couleur foncé (bleu : couleur caractéristique du Mo^{V}). Puis le POM réduit est à son tour oxydé par le peroxyde d'hydrogène qui est ajouté après chaque bleuissement du catalyseur (POM réduit) afin de régénérer le catalyseur à son état initial oxydé (couleur claire). La réduction de H_2O_2 conduit uniquement à la formation de l'eau et l'oxygène qui sont des sous-produits verts.

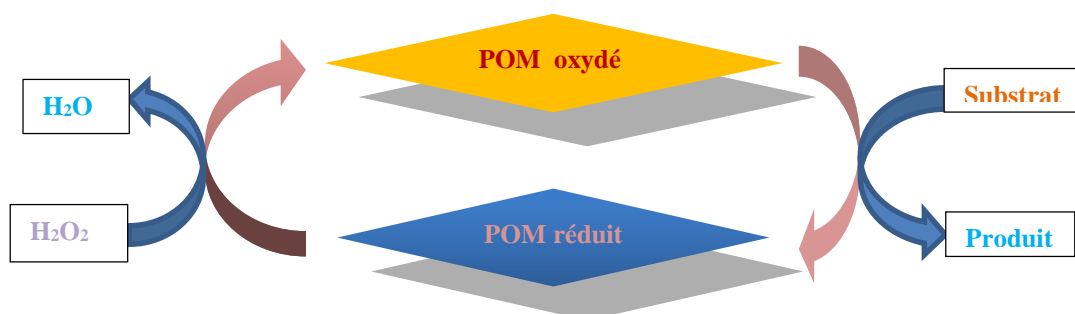


Figure III.1 : principe de la réaction de synthèse de l'acide adipique.

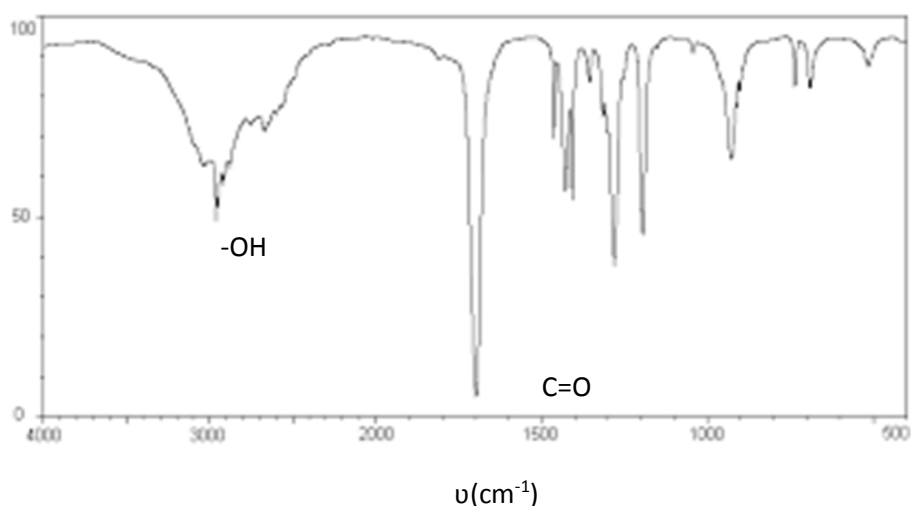


Figure III. 3 : spectre IR de l'acide adipique commercial.

III.1.3 Optimisation paramètres de la réaction

Les tests catalytiques ont été réalisés à reflux en utilisant un bain d'huile selon le protocole cité en annexe. Les paramètres de la réaction utilisés sont ceux optimisés dans des études antérieurs [2,3], ils sont :

- 60 mg de catalyseur, généralement soluble dans les conditions de la réaction,
- 30 mmole de la cyclohexanone et agitation rigoureuse,
- température et temps de réaction égale à 90°C et à 20h respectivement,
- ajout de H₂O₂ 30% par fraction de 0,5 mL à chaque réduction du POM (bleuissement).

III.2 Oxydation de cyclohexanone en acide adipique

On introduit en premier 60 mg de catalyseur dans un ballon tricoll contenant un barreau magnétique puis on ajoute 30mmole de cyclohexanone. On place le mélange dans un montage à reflux sous agitation après avoir chauffé le bain d'huile à 90°C. Le peroxyde d'hydrogène est ajouté par fraction de 0,5 mL après chaque réduction du catalyseur. Quand le catalyseur ne change plus de couleur, cela montre l'épuisement du substrat et on arrête d'ajouter H₂O₂.

III.2.1 Effet de la composition chimique du catalyseur sur le rendement en acide adipique

Le tableau III.1 montre les rendements en acide adipique obtenus pour chaque composition chimique du POM type-Anderson utilisés comme catalyseur.

Dans la série des POMs à base de tungstène, $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_2\text{W}_6\text{O}_6]$ conduit au rendement le plus élevé en acide adipique avec 25% contre 10% de rendement d'AA produit en présence de $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{W}_6\text{O}_6]$. Il est à noter qu'en présence de ce dernier le point de fusion de l'acide adipique obtenu est de 120°C, une valeur très loin de celle de l'acide adipique commercial (152°C). Ce qui suggère qu'il y a un mélange d'acide adipique et d'autres produits qui cristallisent avec l'AA.

Tableau III. 1 : rendement en AA en fonction de la composition chimique du polyoxométallate type-Anderson

Catalyseurs	Volume total de H_2O_2 (mL)	Rendement en acide adipique (%)	Température de fusion de l'acide adipique (°C)
POMs à base de Tungstène			
$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{W}_6\text{O}_6]$	09	10	120
$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_2\text{W}_6\text{O}_6]$	8,5	25	148
POMs à base de Molybdène			
$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$	08	20	149
$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$	09	03	150
$\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$	08	33	150

Le comportement de la série des POMs à base de molybdène est différent comparé à celui des POMs à base de tungstène. La présence du Ni avec Mo dans $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ conduit à 20% de rendement en AA, une valeur assez élevée comparée à celle formée en présence de $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ qui n'est que de 3%. Le rendement le plus élevé de cette série est obtenu en présence de $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ avec 33% de rendement. Les points de fusion de l'AA obtenu dans ce cas sont très proches de celui de l'AA commercial (149-150°C). Ce qui suggère que l'acide adipique préparé est quasiment pure.

Quel que soit le catalyseur utilisé, la quantité de peroxyde d'hydrogène consommé est du même ordre de grandeur, elle varie entre 8 et 9 mL.

Le POM à base de Sn est initialement réduit (couleur vert sombre) ce qui favorise probablement le rendement élevé (33%) comparé aux autres catalyseurs (3-25%). Ces résultats ne sont pas satisfaisants en les comparant aux résultats de l'étude antérieure réalisée sur des sels d'ammonium type-Anderson [4] et à ceux de la littérature [3], ce qui peut être dû à la méthode de préparation des POMs synthétisés et la nature du contre ion. Comparés aux sels d'ammonium, les sels de sodium ne favorisent pas la transformation de cyclohexanone en acide adipique.

Afin d'améliorer le rendement de l'acide adipique, nous avons étudié les effets du nombre de mole du substrat (volume), de la masse du catalyseur et du pourcentage du peroxyde d'hydrogène sur le rendement en acide adipique.

III.2.2 Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique

Le tableau III. 2 présente les rendements en acide adipique obtenus par oxydation de la cyclohexanone en variant la masse du catalyseur de 60 à 125 mg. L'étude a été faite sur les polyoxométallates type-Anderson à base du molybdène $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ et $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ et en présence du peroxyde d'hydrogène à 30%

Tableau III. 2 : rendement en AA en fonction de la masse des catalyseurs $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ et $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$.

Catalyseurs	Masse du catalyseur (mg)	Rendement en acide adipique (%)	Température de fusion de l'acide adipique (°C)
$\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$	60	33	150
	90	35	
	125	37	
$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$	60	28	149
	125	32	

Les résultats de cette étude montrent que l'oxydation du cyclohexanone en acide adipique est proportionnelle à la masse du catalyseur mais les variations sont faibles. Ainsi, en présence de $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ et de $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$, les rendements augmentent de 33 à 37% et de 28 à 32% respectivement quand la masse du POM augmente de 60 à 125 mg.

III.2.3 Effet du nombre de mole du substrat sur le rendement en acide adipique

Les résultats de l'effet de la quantité de la cyclohexanone sur le rendement en acide adipique sont illustrés sur le **tableau III.3**. Les données tirées de ce tableau montrent que 60 mg de catalyseur NiW₆, NiMo₆ et SnMo₆ et 30 mmol de la cyclohexanone mènent à 10, 20 et 30% de rendement en AA respectivement. Quand la quantité du substrat est réduite de moitié (15mmol), l'acide adipique ne se forme presque pas dans le cas de NiW₆ et NiMo₆ (catalyseurs à base de Ni), sauf pour SnMo₆ qui donne 33% de rendement, une valeur de même ordre de grandeur de celle obtenue avec 30 mmol.

Tableau III.3 : effet de la quantité du substrat sur le rendement en AA

Polyoxométallate	Nombre de moles de cyclohexanone (mmol)	Rendement en acide adipique (%)	Température de fusion de l'acide adipique (°C)
Na ₄ [Ni(OH)W ₆ O ₆]	15	trace	120
	30	10	
Na ₄ [Ni(OH) ₂ Mo ₆ O ₆]	15	Trace	149
	30	20	
Na ₄ [Sn(OH) ₂ Mo ₆ O ₆]	15	30	150
	30	33	

Ces résultats montrent que la formation de l'acide adipique dépend fortement du rapport molaire substrat/ catalyseur et que ce rapport est sensible à la composition chimique du catalyseur. Ils montrent aussi que le POM à base de Sn et de Mo est le plus actif quel que soit le rapport utilisé.

III.2.4 Effet du pourcentage de peroxyde d'hydrogène sur le rendement en AA

Les résultats de l'effet de la concentration de H₂O₂ sur la transformation de la cyclohexanone en AA en présence de SnMo₆ sont notés sur le tableau III.4 ci-dessous. Le rendement en AA varie peu (29-34%) quand le % de H₂O₂ augmente de 20 à 40% en présence du catalyseur étudié. Ce résultat rejoint ceux de la littérature [1,4] qui a mis en évidence que H₂O₂ 30% est la concentration adéquate pour un bon rendement en AA. Cependant dans le cas de ce catalyseur, l'utilisation de H₂O₂ 20% permet d'économiser le réactif vu que le rendement obtenu est presque le même avec celui de H₂O₂ 20% (29-34%).

Tableau III.4 : rendement en AA en fonction du pourcentage du peroxyde d'hydrogène.

Catalyseur (60mg)	Nombre de mole de cyclohexanone (mmol)	Pourcentage de H ₂ O ₂ (%)	Rendement en AA
Na ₄ [Sn(OH) ₂ Mo ₆ O ₆]	30 mmol	20	34
		30	33
		40	29

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié l'activité catalytique des POMs type-Anderson de formules [X (OH)₆ M₆ O₁₈] avec : X= Ni(III), Co(III), Sn(II) et M= Mo(IV) et W(IV) dans la réaction de synthèse de l'AA par oxydation de la cyclohexanone à 90°C en présence de H₂O₂. Les résultats obtenus après 20h de réaction montrent que le catalyseur le plus actif vis à vis de l'acide adipique est le POM Na₄[Sn(OH)₂Mo₆O₆]. Il mène à 33% de rendement en acide adipique en utilisant les paramètres de réaction relevés de la littérature dont les quantités en cyclohexanone et catalyseur sont égales à 30 mmol et 60 mg respectivement. L'optimisation de ces paramètres a donnée les résultats ci-dessous.

L'effet de la masse du catalyseur sur la formation de l'acide adipique, réalisé en présence de Na₄[Sn(OH)₂Mo₆O₆] et de Na₄[Ni(OH)₂Mo₆O₆] et 30 mmol de cyclohexanone, montre une faible variation du rendement dans ces conditions. Il passe de 33 à 37% quand la masse de ce catalyseur augmente de 60 à 125 mg. Cette étude confirme que le catalyseur à base de Sn est celui qui conduit au meilleur rendement quel que soit la masse du catalyseur.

L'effet du nombre de mole de cyclohexanone sur le rendement en acide adipique dépend de la composition chimique du catalyseur. En présence de Na₄[Sn(OH)₂Mo₆O₆], le rendement en acide adipique varie peu quand la quantité du substrat diminue de 30 à 15 mmol, il passe de 33 à 30%. En revanche avec les POMs Na₄[Ni(OH)₂W₆O₆] et Na₄[Ni(OH)₂Mo₆O₆], l'acide adipique est à l'état de trace en utilisant 15mmol de cyclohexanone contre 10 et 20% de rendements obtenus avec 30 mmol de cyclohexanone respectivement.

Les résultats de l'effet de la concentration de H₂O₂ sur la transformation de la cyclohexanone en AA, étudié en présence de Na₄[Sn(OH)₂Mo₆O₆], montre que le rendement

en AA varie peu (29-34%) quand le % de H₂O₂ augmente de 20 à 40%. Ce résultat rejoint ceux de la littérature [1,4] qui ont mis en évidence que H₂O₂ 30% est la concentration adéquate pour un bon rendement en AA. Cependant dans le cas de ce catalyseur, l'utilisation de H₂O₂ 20% permet d'économiser le réactif vu que le rendement obtenu est presque le même que celui obtenu avec H₂O₂ 20% (29-34%).

Ces résultats ont montré l'efficacité du POM Na₄[Sn(OH)₂Mo₆O₆] dans la réaction de synthèse de l'acide adipique et ont permis de cerner les conditions optimales pour avoir le meilleur rendement en AA pur à partir de l'oxydation de la cyclohexanone pendant 20h de réaction à 90°C. Ces conditions sont 30mmole de (-one), 125 mg de catalyseur, un pourcentage du peroxyde d'hydrogène égale à 20%.

Références bibliographiques

- [1] M.R. Guerroudj, L. Dermeche, L. Mouheb, T. Mazari, S. Benadji, C. Rabia, *BCREC*, 14 (2) (2019) 283-293.
- [2] Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Chemical* 414 (2016) 72–77.
- [3] P. Jin, H. Wei, L. Zhou, D. Wei, Y. Wen, B. Zhao, X. Wang, B. Li, *Mol. Catal* 510 (2021) 111705.
- [4] N. Guezoui, Mémoire de master de l'université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. (2019)

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la synthèse, la caractérisation et l'application catalytique des polyoxmétallates de type Anderson de formules $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{WO}_{18}]$, $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]$, $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ et $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$. Les polyoxmétallates ont été caractérisés par spectroscopies IR et l'UV-Visible. L'activité catalytique de ces derniers a été étudiée dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la cyclohexanone à 90°C et en présence de H_2O_2 . Les bandes de vibration des liaisons X-O_c, M-O_b et M=O_t caractéristiques des hétéropolyanions type-Anderson, apparaissent respectivement dans les intervalles 400-550, 550-800 et 800-1000 cm^{-1} .

- Concernant la série des matériaux de formules MoX (X : Sn, Co ou Ni), SnMo présente des bandes de vibration moins apparentes notamment celle de la liaison M-O_b, ce qui pourrait être attribué à la réduction du Mo(VI) en Mo(V).
- Quelle que soit la nature de l'hétéroatome, les spectres IRTF de la série des POMs à base de Mo sont isotypes et différents de ceux des POMs à base de W. Cette différence apparaît dans le décalage des bandes de vibration des liaisons, qui est beaucoup plus marqué pour la liaison Mo-O_b, cette dernière passe des environs de 600 (pour XW) à 700 cm^{-1} (pour XMo). Ces résultats montrent que la nature de l'hétéroatome n'influe pas sur la structure du POM.

La spectroscopie UV-Vis a montré les résultats ci-après.

- La bande large de transfert de charge M(VI)-oxygène entre 200-400nm apparaît pour tous les POMs préparés. L'intensité de cette bande dépend de la nature de l'hétéroatome et varie comme suit : $\text{Na}_4[\text{H}_6\text{SnMo}_{24}\text{O}_{24}] > \text{Na}_4[\text{H}_6\text{CoMo}_{24}\text{O}_{24}] > \text{Na}_4[\text{H}_6\text{NiMo}_{24}\text{O}_{24}]$
- L'ensemble des POMs présentent la bande caractéristique du transfert de charge Mo(V)-O vers 700 nm ainsi que celle de X(II)-O (X : Co, Ni..) aux environs de 450 nm.
- L'intensité de bande de transfert de charge M(V)-O indique la concentration en ions Mo(V) dans le polyoxométallate [7], elle varie selon la séquence ci-après : SnMo > NiMo > CoMo. Ce résultat montre la réduction partielle de Mo(VI) au Mo(V).

Conclusion générale

L'activité catalytique des POMs de type Anderson préparés est sensible à la composition chimique du POMs.

- Le POM type Anderson de formule $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ conduit au meilleur rendement quelle que soit la masse du catalyseur.
- L'effet du nombre de mole de cyclohexanone sur le rendement en acide adipique dépend de la composition chimique du catalyseur. En présence de $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$, le rendement en acide adipique varie peu quand la quantité du substrat diminue de 30 à 15 mmol, il passe de 33 à 30 %.
- Les résultats de l'effet de la concentration de H_2O_2 sur la transformation de la cyclohexanone en AA, étudié en présence de $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$, montre que le rendement en AA varie peu (29-34%) quand le % de H_2O_2 augmente de 20 à 40 %. Cependant, dans le cas de ce catalyseur l'utilisation de H_2O_2 20% permet d'économiser le réactif vu que le rendement obtenu est presque le même que celui obtenu avec H_2O_2 20% (29-34%).

Ces résultats ont montré l'efficacité du POM $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_6]$ dans la réaction de synthèse de l'acide adipique et ont permis de cerner les conditions optimales pour avoir le meilleur rendement en AA pur à partir de l'oxydation de la cyclohexanone pendant 20h de réaction à 90°C. Ces conditions sont 30mmole de (-one), 125 mg de catalyseur, un pourcentage du peroxyde d'hydrogène égale à 20%.

I. SYNTHÈSE D'ACIDE ADIPIQUE

a) Mode opératoire du test catalytique

La réaction a été réalisée dans un montage à Reflux dans un bain d'huile chauffé à 90°C. Le schéma ci-dessous présente le protocole expérimental adapté pour la réaction de synthèse de l'acide adipique (Figure 1).

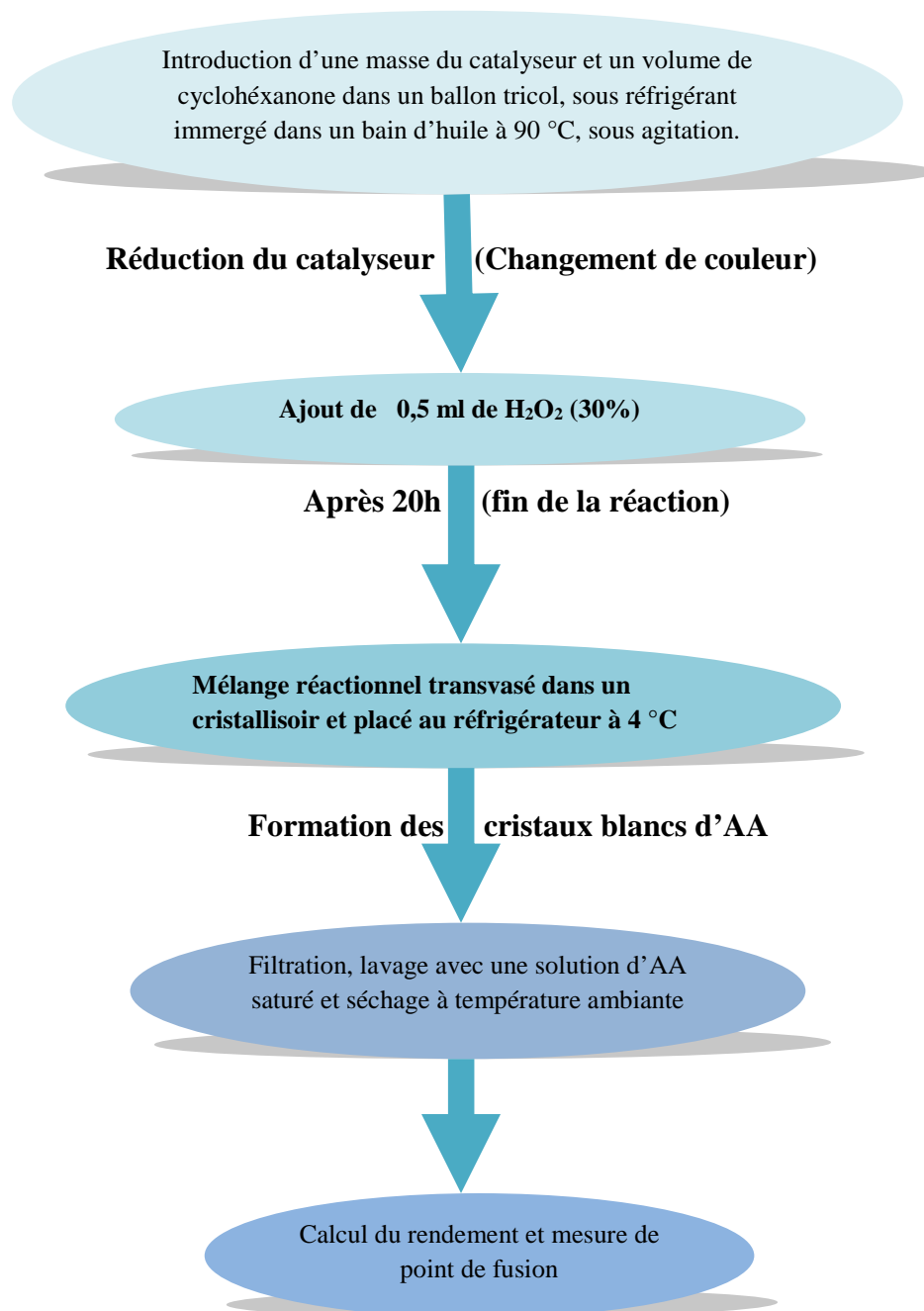


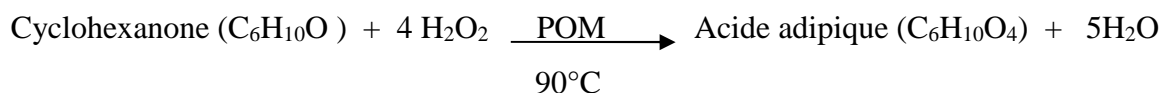
Figure 1: schéma récapitulant le protocole de la réaction de la synthèse de l'acide adipique.

b) Méthode de calcul du rendement

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

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

Réaction mise en jeu :



POM : Catalyseur polyoxométallate type-Anderson

D'après la réaction mise en jeu, une mole du cyclohexanone (substrat) donne une mole de l'acide adipique.

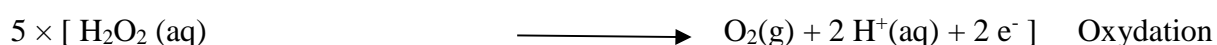
- Masse expérimentale (g) : masse de l'A.A formé
- Masse théorique (g) : Masse de l'A.A susceptible d'être formé théoriquement
- Masse théorique (g) = (Nombre de mole de l'AA) \times (masse molaire de l'AA)
- Données : $n_{AA} = n_{OI} = 15 \text{ mmol}$ et $M_{AA} = 146 \text{ g/mol}$

II. DOSAGE DE H₂O₂ PAR KMNO₄

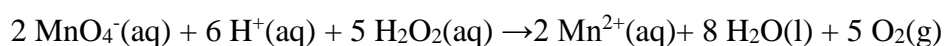
Le dosage a pour but la vérification de la concentration de H₂O₂ qui se décompose facilement en eau et en oxygène en présence de lumière et de la chaleur suivant ces réactions :



Le dosage de H₂O₂ par KMnO₄ consiste à oxyder le peroxyde d'hydrogène par les ions permanganate MnO₄⁻, selon les demi-réactions suivantes :



Réaction globale :



a) Préparation de la solution de KMnO_4

La solution de permanganate de potassium $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ est préparée en dissolvant, dans une fiole de 500 ml, 58 g de KMnO_4 d'abord dans un volume d'eau distillé, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

b) Protocole du dosage de H_2O_2 30%

- Dans une fiole de 100 ml, mettre 1mL de H_2O_2 puis compléter jusqu'au trait de jauge.
- Dans un bécher, verser 10 mL de H_2O_2 et rajouter 20 mL d'eau distillée, le milieu est acidifié on acidifié le milieu avec 10 mL de H_2SO_4 à 0,1 M pour éviter la formation d'oxyde de manganèse, le mélange final est incolore (solution A).
- La solution de KMnO_4 $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ est ajoutée goutte à goutte sur la solution (A) à doser jusqu'à l'apparition de la rose qui persiste, c'est la fin du dosage. Le volume de KMnO_4 qui a servi à neutraliser H_2O_2 en H_2O et O_2 est noté ($V_{\text{éq}}$).

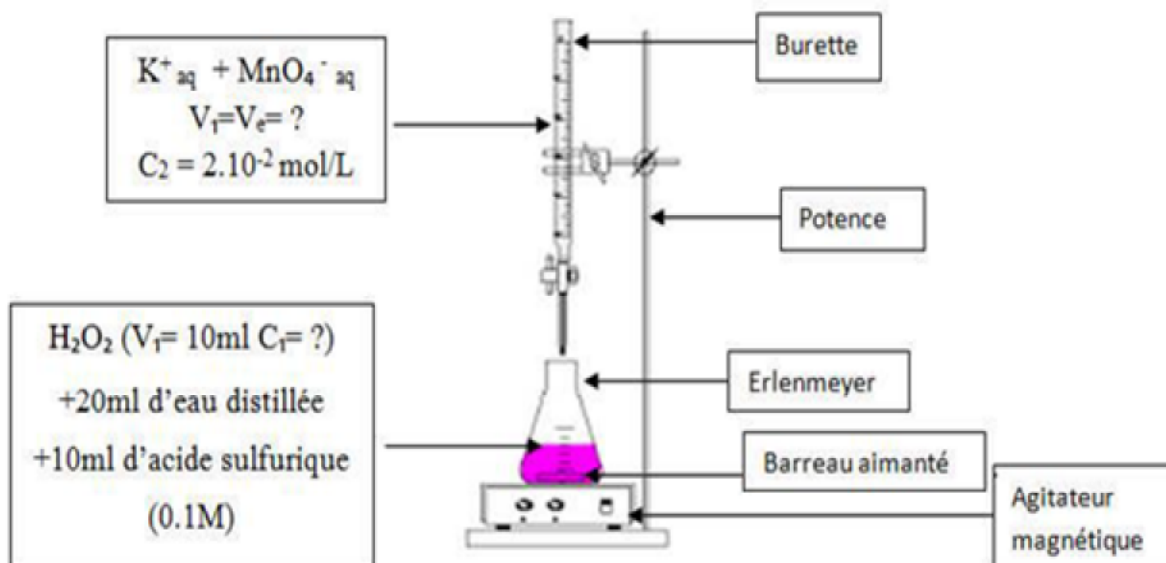


Figure 2 : dispositif expérimental du dosage de H_2O_2 par KMnO_4

c) Calcul effectué pour déterminer la concentration de H₂O₂

A l'équivalence, le nombre de mole de H₂O₂ doit être égal à celui de MnO₄⁻

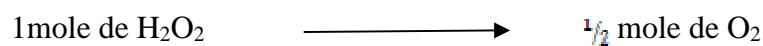
$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n(\text{H}_2\text{O}_2) = C(\text{H}_2\text{O}_2) \times V(\text{H}_2\text{O}_2) \\ n(\text{MnO}_4^-) = C(\text{MnO}_4^-) \times V_{\text{éq}} \end{cases}$$

$$\text{Donc : } C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5 \times C(\text{MnO}_4^-) \times V_{\text{éq}}}{2 \times V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad \text{avec } V_{\text{éq}} = 22 \text{ ml}$$

$$\text{Donc : } C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,11 \text{ M}$$

L'eau oxygéné est 100 dilué donc : $C_0 = C(\text{H}_2\text{O}_2) \times 100 = 11 \text{ M}$

D'après la réaction de décomposition de H₂O₂ :



$$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} \longrightarrow n(\text{O}_2) = 5,5 \text{ M}$$

D'après la loi des gaz parfait PV = nRT

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mole} \longrightarrow 22,4 \text{ L} \\ 5,5 \text{ mole} \longrightarrow V_{\text{O}_2} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mole} \\ 5,5 \text{ mole} \end{array}} \right\} V_{\text{O}_2} = 123,2 \text{ L}$$

Un volume de H₂O₂ à 30% libère 110 L d'oxygène

$$\begin{array}{l} 1V(\text{H}_2\text{O}_2) 30\% \longrightarrow 110 \text{ L d'O}_2 \\ X_1 \longrightarrow 123,2 \text{ L} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1V(\text{H}_2\text{O}_2) 30\% \\ X_1 \end{array}} \right\} X_1 = 33,6\%$$

Le dosage a été effectué trois fois, ce qui a conduit à un pourcentage final égal à 31 % pour le peroxyde d'hydrogène dosé.

Tableau I : résultats du dosage de H₂O₂ commercial par KMnO₄.

Nombre de tests réalisés	Dosage N°1	Dosage N°2	Dosage N°3
Résultats H ₂ O ₂ (%)	33,6	29,5	31,0

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

a) Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier

C'est une technique employée pour l'identification et la détermination de la structure des molécules organiques et inorganiques. Elle consiste à soumettre un échantillon solide à une lumière IR, les molécules soumises à ce rayonnement absorbent les radiations en modifiant leur énergie de vibration suivant la structure, les types de liaisons et les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon, un spectre caractéristique à cette molécule est obtenu. Le spectre IRTF est représenté sur un graphe qui porte la transmittance T(%) en fonction du nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ (cm^{-1}).

Dans notre travail on a pu déterminer à l'aide d'un spectromètre Shimadzu, IRAffinity-1 Set les différentes fréquences de bandes de vibration d'élongation et de déformation spécifiques des liaisons X-O et M-O des matériaux polyoxométallate type-Anderson. Leur intervalle se situe entre 400 et 1200 cm^{-1} et les spectres sont tracés à l'aide du logiciel origine 6.



Figure 3: spectromètre Shimadzu, IRAffinity-1Set

b) Spectroscopie UV-Visible

Cette méthode permet d'accéder qualitativement à des renseignements tels que la nature des liaisons présente au sein du composé ainsi que les différents transferts de charge entre le métal et l'oxygène. Les échantillons ont été analysés à l'état solide et les spectres ont été enregistrés entre 200-800 nm, sur un appareil UV-Vis-proche IR, modèle variant Cary 5E, software.

c) Mesure de point de fusion de l'acide adipique

Le point de fusion ou la température de fusion (noté T_f) d'un corps pur ou d'un eutectique représente la température à une pression atmosphérique, à laquelle les états liquide et solide de cette substance peuvent coexister à l'équilibre. Il est donc possible d'identifier la nature d'une substance par la mesure de son point de fusion. Elle est une propriété caractéristique de la matière et elle est utilisée pour vérifier la pureté d'un solide. La mesure de la température de fusion a été faite pour caractériser l'acide adipique synthétisé à partir de l'oxydation de cyclohexanone, son point de fusion est de 152°C [1,2]. L'enregistrement du point de fusion a été effectuée par un appareil de type Stuart melting point [SMP 11].

Résumé

L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés catalytiques des POMs de type-Anderson dans la réaction de synthèse de l'acide adipique (AA) via l'oxydation de la cyclohexanone, en présence de peroxyde d'hydrogène comme oxydant et en absence de solvant, tout en respectant les principes de la chimie verte. Dans ce contexte, de nouvelles compositions chimiques de POMs de formules $\text{Na}_4[\text{XH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}]$ X=Ni, Co, Sn, M= Mo, W ont été préparés et caractérisés par IRTF et UV-Vis.

L'activité catalytique des POMs préparés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique a permis de cerner l'influence de la composition chimique du polyoxométallate sur le rendement en AA et d'optimiser les conditions du test catalytique selon un procédé respectueux de l'environnement. Cette étude a montré l'efficacité de $\text{Na}_4[\text{SnH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}]$ avec un rendement de 33 % en AA en utilisant 125 mg de catalyseur, 30 mmol de cyclohexanone, H_2O_2 30 % et 20 h de réaction.

Mots-clés : polyoxométallates, acide adipique, cyclohexanone, peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Abstract

The aim of this work was to study the catalytic properties of the Anderson-type POMs in the synthesis of adipic acid (AA) via the oxidation of cyclohexanone, in the presence of hydrogen peroxide as oxidant and in the absence of solvent, while respecting the principles of green chemistry. In this context, new chemical compositions of POMs of formula $\text{Na}_4[\text{XH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}]$ X=Ni, Co, Sn, M= Mo, W were prepared and characterized by FTIR and UV-Vis.

The catalytic activity of the prepared POMs in the adipic acid synthesis reaction allowed to identify the influence of the chemical composition of the polyoxometallate on the AA yield and to optimize the catalytic test conditions in an environmentally friendly process. This study showed the efficiency of $\text{Na}_4[\text{SnH}_6\text{M}_6\text{O}_{24}]$ with a 33% yield of AA using 125 mg of catalyst, 30 mmol of cyclohexanone, H_2O_2 30 % and 20 h of reaction.

Keywords: Anderson polyoxometallates, adipic acid, cyclohexanone, hydrogen peroxide (H_2O_2)

