

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par

M^{elle} AMMARI Nassima

Thème

**SYNTHESE DE L'ACIDE ADIPIQUE EN PRESENCE DES
POLYOXOMETALLATES DE TYPE DAWSON
 $K_{10}P_2W_{12}Mo_5MO_{62}$ et $K_{10}P_2W_{15}Mo_2MO_{62}$ (M : Co ou Mn)**

Soutenu publiquement le 03/07/2014, devant le jury composé de :

Melle D. MEZIANE

Maître de Conférences A, UMMTO

Présidente

Mme M. CHEBLI ép. MAKHLOUFI

Maître de Conférences A, UMMTO

Examinatrice

Mme N. KICHOU ép. GHERAB

Maître de Conférences B, UMMTO

Examinatrice

M^{elle} L. DERMECHE

Maître de Conférences A, UMMTO

Encadreuse

Remerciements

Ce travail a été effectué aux Laboratoires de Chimie Organique et de Chimie de l'Environnement, Faculté des sciences, Département de Chimie, Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Mademoiselle L. DERMECHE, *Maitre de conférences A*, à UMMTO, pour avoir accepté de m'encadrer en proposant un sujet très intéressant. Je la remercie pour sa confiance ainsi que pour sa compréhension, sa gentillesse, sa disponibilité, son soutien permanent et surtout pour ses précieux conseils qui m'ont beaucoup servis pour progresser dans mon travail et pour l'améliorer toujours plus. J'ai vraiment de la chance de l'avoir comme encadreur. Je lui suis très reconnaissante.

Je suis très honoré de la présence de M^{elle} D. MEZIANE, *Maitre de conférences A*, à UMMTO, et pour avoir accepté de présider le jury. Je la remercie vivement et qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes vifs remerciements à M^{me} M. CHEBLI ép. MAKHLOUFI, *Maitre de conférences A*, à UMMTO, pour avoir acceptée d'examiner ce travail et de faire partie du jury. Je lui exprime, en particulier, toute ma reconnaissance pour sa précieuse contribution dans ma formation durant mon cursus universitaire.

Mes remerciements vont également à N. KICHOU ép. GHERAB, *Maitre de conférences B*, à UMMTO, pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Un grand merci à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail en particulier Khadidja et Fadhila, au sein du laboratoire de Chimie organique, pour leurs encouragements et orientations sans oublier ma chère copine Nabila pour son aide.

A mes chers parents qui ont dévoué leur vie et à leur immense patience pour me garantir un environnement familial très agréable avec mes frères et sœurs ainsi qu'à leurs encouragements tout au long de mon parcours. Je leur dédie ce travail du fond de mon cœur.

Enfin, mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à mon cher mari AMMANI Yacine, qui m'a toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A- CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE ADIPIQUE ET SES VOIES DE PRODUCTION

I. Définition et caractérisation de l'acide adipique	2
I.1. Production industriel de l'acide adipique	3
I.2. Impacte de la production de l'acide adipique sur l'environnement	4
I.3. Propositions de synthèse écologique de l'acide adipique	5
I.4. Application des polyoxométallates comme catalyseurs	5

A- GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

I. Introduction	7
II. Origine et formation des polyoxométallates	8
II.1. Différentes classes des polyoxométallates	8
II.2. Structure des polyoxométallates	9
II.2.1. Structure primaire	9
II.2.1.1. Structure de l'hétéropolyanion de type Keggin	9
II.2.1.2 Structure de l'hétéropolyanion de type Dawson	11
II.2.1.2.1 Structure de l'isomère α	11
II.2.1.2. 2.Différents isomères de structure de Dawson	12
II.2.1.2.3 Formation des hétéropolyanions lacunaires	13
II.2.1.2.4 Formation des hétéropolyanions substitués	14
II.2.1.3 Structure des isopolyanions de type Anderson et Lindqvist	14
II.2.2. Structure secondaire (structure des polyoxométallates)	15
II.2.2.1. Structure des hétéropolyacides	15
II.2.2.2. Structure des hétéropolysels	16

A-Sels du groupe A	17
B- Sels du groupe B	17
II.3. Propriétés des polyoxometallates	17
II.3.1. Propriétés acides	17
II.3.2. Propriétés redox	18
II.3.3. Propriétés thermique	19
II.4. Application des polyoxométallates	19
II.4.1. Application catalytique	20
II.4.1.1. Catalyse acide	20
II.4.1.2. Catalyse redox	20
II.4.2. Application biologique et médicale	21
II.4.3. Traitement des déchets radioactifs	22
Références Bibliographique	23

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Caractérisation physico-chimique	28
I.1. Spectroscopie Infra Rouge	28
I.2. Spectroscopie UV-visible	28
I.3. Mesure de point de fusion	28
II. Teste catalytique	28
II.1. Description du montage catalytique de la synthèse de l'acide adipique	29
II.2. Dosage d'une solution d'eau oxygénée par KMnO_4	30

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION

I- Préparation des polyoxométallates	33
I.1. Synthèse des POMs de formule $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18-x}\text{Mo}_x\text{O}_{62}$ ($x = 0, 6$)	33
I.2. Synthèse de $\alpha\text{-K}_9\text{LiP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MnO}_{62}$ ($X = \text{Mn}$ ou Co)	35

I.3. Synthèse de α - $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MnO}_{62}$	35
I.4. Synthèse des POMs de formule α - $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{XO}_{62}$	35
II. Caractérisations physico-chimiques des POMs	35
II.1. Spectroscopie IR	35
II.2. Spectroscopie UV-visible	38
III. Conclusion	40
Références bibliographiques	42

CHAPITRE IV : REACTIVITE CATALYTIQUE

I. Etude des propriétés catalytiques des polyoxométallates de type Dawson	43
I.1. Principe de la synthèse de l'acide adipique	43
I.2. Caractérisation de l'acide adipique	44
I.3. Tests préliminaires	45
II. Synthèse de l'acide adipique	45
II.1. Effet de la composition du POM sur le rendement en AA	45
II.1.1. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol	45
II.1.2. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanone	46
II.1.3. Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone	47
III. Etude Comparative	48
IV. Paramètres influençant le rendement en acide adipique	50
IV.1. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique	50
IV.2. Effets du temps de réaction sur le rendement en acide adipique	51
IV.3. Effet du nombre de mole de substrat sur le rendement en acide adipique	52
V. Durée de vie du catalyseur	53
V. Conclusion	54
Références Bibliographique	55
Conclusion Générale	56

Liste des abréviations

AA : Acide Adipique

AG : Acide Glutarique

AS : Acide Succinique

CL : Caprolactam

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Ol: Cyclohexanol

One: Cyclohexanone

POM: Polyoxométallates

Rdt: Rendement

UV-Vis : Ultra-Violet Visible

Introduction générale

Le développement de la recherche scientifique ces dernières années se focalise sur la mise au point des processus réactionnels respectueux de notre environnement. L'utilisation de technologies dites propres et de procédés économiques porte l'intérêt de plusieurs groupes de recherches, d'où la mise en œuvre de nouvelles voies écologiques afin de remplacer les méthodes traditionnelles produisant de nombreux polluants.

L'acide adipique (AA), dont le nom systématique est l'acide hexane-1,6-dioïque, est un intermédiaire de base pour la production de fibres et de résines en polyamide, notamment le nylon (6,6-polyamide), il est également utilisé dans l'industrie alimentaire et en cosmétique.

Le procédé le plus utilisé pour couvrir le besoin du marché mondial en AA implique l'utilisation de l'acide nitrique concentré comme oxydant, selon une méthode indirecte qui conduit à un rendement de 98% en AA à partir du cyclohexane via la cyclohexanone et le cyclohexanol, en présence de catalyseur Cu/V. L'inconvénient de cette méthode est la formation des gaz nocifs provenant de la réduction de l'acide nitrique (NO_2 , N_2O , NO) notamment N_2O , qui contribue à la pollution de l'atmosphère et à la destruction de la couche d'ozone.

L'objectif de notre travail est de contourner ces inconvénients et de développer un procédé écologique pour la synthèse de l'AA en remplaçant l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif par le peroxyde d'hydrogène, en présence de polyoxométallate (POM) de type Dawson comme catalyseur. Ce sont des solides non polluants, non toxiques et non corrosifs. La synthèse de l'acide adipique sera effectuée en phase liquide et en absence de solvant à partir de l'oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone ou du mélange cyclohexanol-cyclohexanone. Les effets de la composition du POM, de la masse du catalyseur, du temps de réaction et du nombre de mole du substrat sur le rendement en acide adipique seront étudiés.

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres, le premier porte sur l'étude bibliographique suivie de la partie expérimentale, le troisième chapitre sera consacré à la préparation et la caractérisation des polyoxométallates type Dawson de formule $\alpha_1\text{-LiK}_9\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MO}_{62}$, $\alpha_2\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MO}_{62}$ et $\alpha_1\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{MO}_{62}$ (M : Mn ou Co). Le dernier chapitre regroupe les résultats catalytiques correspondant à la synthèse de l'acide adipique, et on termine par une conclusion générale.

Dans la première partie de ce chapitre nous présentons un aperçu bibliographique sur la réaction de synthèse de l'acide adipique dont le procédé de synthèse industrielle de l'acide adipique, son impacte sur l'environnement et les différentes recherches effectuées pour trouver une méthode de synthèse écologique et économique.

La seconde partie regroupe les données qui concerne les polyoxométallates notamment ceux de type KEGGIN et DAWSON (définition, structure, mode de synthèse et propriétés), ainsi que leur application dans divers domaines comme la catalyse, la médecine et le traitement des déchets radioactifs.

A- CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE ADIPIQUE ET SES VOIES DE PRODUCTION

I. Définition et caractérisation de l'acide adipique

L'acide hexane-1,6-dioïque (Fig.I.1) appelé acide adipique (AA) est l'un des composés qui sont très utilisés en industrie. L'intérêt à sa production apparaît dès le début de 1937. L'AA est un intermédiaire de base pour la production de fibres et de résines en polyamide [1,2], notamment le nylon (6,6-polyamide). Il est également un additif alimentaire (E355) utilisé pour acidifier des boissons non alcoolisées ou contrôler l'acidité des produits cosmétiques.

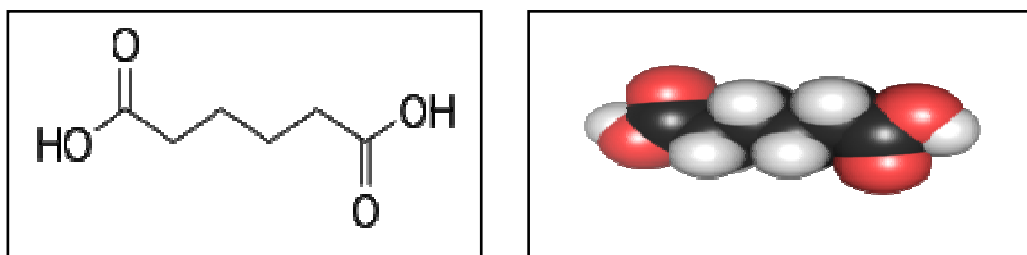


Figure I.1: Formule moléculaire de l'acide adipique

L'AA se présente sous forme de cristaux blancs. Sa structure est monoclinique avec les paramètres suivants: $a=7,3672 \text{ \AA}$, $b=5,1492 \text{ \AA}$, $c=10,0090 \text{ \AA}$ et $\beta = 110,569^\circ$. Le groupe de symétrie spatial est $P2_1/n$ et le mode de réseau correspond à 2 motifs par maille ($Z= 2$). Les molécules de l'acide adipique sont reliées par l'intermédiaire des liaisons hydrogène, formant ainsi de longues chaines (Fig. I.2) [3]. L'acide adipique est facilement soluble dans les solvants organiques comme les alcools légers (C1-C4), l'acétone, le 1,4-

dioxane et l'acide acétique [4]. Par contre, il est peu soluble dans l'eau. Les températures d'ébullition et de fusion de l'acide adipique sont de 337°C, 152°C respectivement.

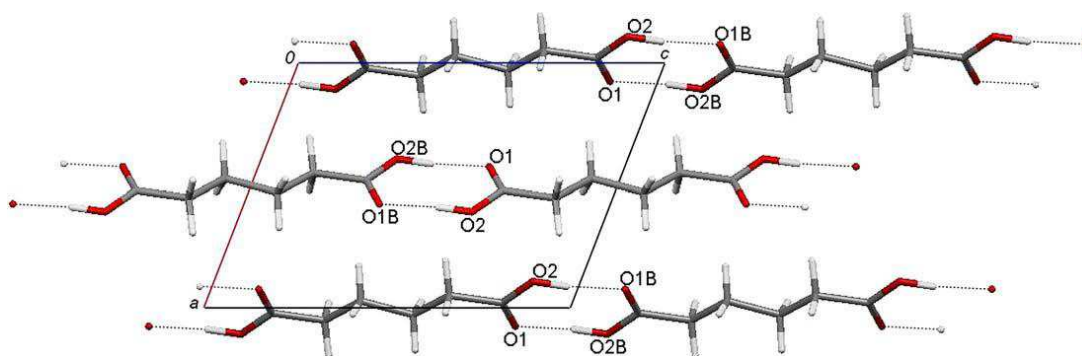


Figure I.2: Projection du réseau cristallin de l'acide adipique sur le plan (*ac*) suivant l'axe *b*.

I.1. Production industriel de l'acide adipique

L'acide adipique est l'un des produits chimiques les plus utilisés en industrie et il est majoritairement consommé pour la production du nylon 6.6 [5-6]. Il est obtenu par la conversion de cyclohexanol ou de la cyclohexanone en présence d'un excès d'acide nitrique concentré : le cyclohexanol conduit à un rendement de l'ordre de 78% avec un rapport substrat/HNO₃ (60%)=1/30, et la cyclohexanone conduit, selon une réaction lente et très exothermique, à 50% de rendement en AA.

Par la suite, le rendement a été amélioré à 95% par l'ajout du catalyseur Cu/V et en utilisant un mélange cyclohexanol-cyclohexanone [7,8], tout en réduisant la consommation en HNO₃ (Figure I.10). Depuis, l'industrie a adopté ce procédé, qu'elle utilise jusqu'à présent, pour produire 3 millions de tonnes par an en AA, avec une croissance de production qui est de l'ordre de 3% par an. La figure I.3 représente les différentes étapes du procédé de production de l'acide adipique. En premier, le benzène est converti selon trois voies différentes en cyclohexane, phénol ou cyclohexène. Par la suite, à partir de ces derniers :

- le cyclohexane est oxydé en un mélange cyclohexanol-cyclohexanone.
- le phénol est hydrogéné en cyclohexanol.
- le cyclohexène est hydraté en cyclohexanol.

Dans l'étape finale, le cyclohexanol (ol) ou le mélange cyclohexanol/cyclohexanone (appelé : huile KA ou olone) est oxydé en acide adipique, en présence d'un excès de HNO₃

(50-60%) et du catalyseur Cu/V. Les acides succinique et glutarique sont les produits secondaires et un mélange d'oxydes d'azote (NO_x) apparaît comme produits indésirables.

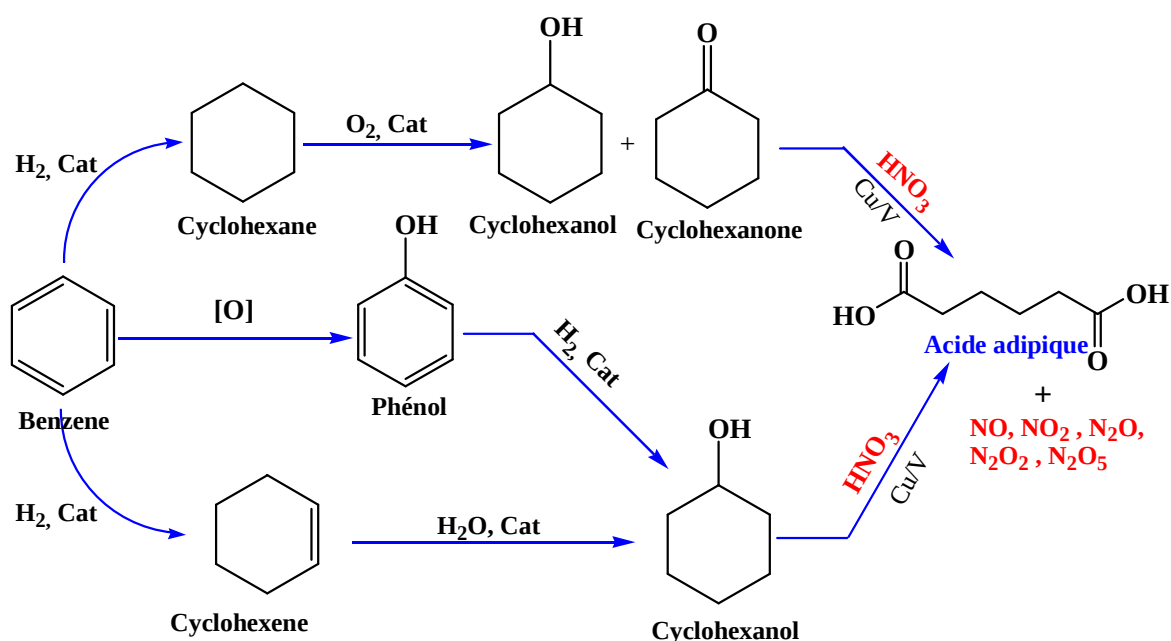


Figure I. 3: Différentes voies de production de l'acide adipique à partir du benzène.

I.2. Impacte de la production de l'acide adipique sur l'environnement

La méthode principale de fabrication de l'acide adipique, est un processus coûteux, multi-étapes impliquant un oxydant agressif (acide nitrique concentré) avec la production inéluctable de gaz polluants NO_x (NO, NO₂, N₂O, N₂O₂, N₂O₅) en quantités considérables [6,9]. Parmi eux, l'oxyde nitreux N₂O (coproduit) est généré en quantité notable avec une proportion équivalente à celle de l'acide adipique (1 mole de N₂O pour 1 mole d'AA).

Les oxydes HNO₂, NO₂ et NO sont régénérés en acide nitrique en les réinjectant dans le milieu réactionnel. Mais malheureusement les autres gaz dont N₂O sont évacués vers l'atmosphère, dans un flux gazeux présentant une concentration d'environ 30 à 40 % en volume de N₂O. Ce gaz participe à la destruction de la couche d'ozone et à l'effet de serre d'où son effet potentiel sur le réchauffement de la planète. Le degré de pollution de N₂O est de 310 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone CO₂.

Le protoxyde d'azote (N₂O) est une molécule thermodynamiquement instable qui se décompose à haute température, en une réaction fortement exothermique, en azote et

oxygène. En effet, la décomposition de N_2O contenu dans un gaz à 35 % en volume conduit à une élévation de la température adiabatique du gaz à 700 °C [10].

On note que le degré de pollution se multiplie vu que la voie de production industrielle de l'AA (en présence de HNO_3) est la plus utilisée. Elle est source de 90% d'AA consommé au niveau mondial, soit un dégagement de gaz de 700 000t/an qui représente 5-10% de la pollution de l'atmosphère [11]. Par conséquent, l'inconvénient majeur de la réaction de synthèse industriel de l'AA reste à résoudre vu que le besoin du marché mondial en AA augmente de plus en plus [12].

I.3. Propositions de synthèse écologique de l'acide adipique

Afin d'éviter ces inconvénients, la majorité des travaux de recherches visent le but de trouver un moyen écologique et économique pour la synthèse de l'acide adipique. Beaucoup de tendances intéressantes ont été décrites pour la synthèse directe de l'AA avec des procédés respectueux de l'environnement. L'objectif de ces travaux de recherche est de remplacer l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif par l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène, oxydant vert qui ne génère pas de produit polluants.

Parmi ces méthodes candidates pour être classées dans le cadre de la "chimie verte", celles qui ont abouti à des rendements élevés en AA :

- à partir de l'oxydation du cyclohexène, 93% de rendement sont obtenus, en absence du solvant organique, en utilisant $[CH_3(n-C_8H_{17})_3N]HSO_4$ comme agent de transfert de phase, H_2O_2 à 30% comme oxydant et $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ comme catalyseur [13].

- à partir du Caprolactam (CL) 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 [14].

I.4. Application des polyoxométallates comme catalyseurs

Les hétéropolysels de type Keggin ont été utilisés pour la catalyse de l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone en présence de H_2O_2 . Parmi les sels étudiés $[(n-C_4H_9)_4N]_4H[PW_{11}Ni(H_2O)O_{39}]$ a conduit à 98% de rendement en cyclohexanone [15].

D'autre part, des travaux ont été effectués sur les hétéropolysels $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol en AA via la cyclohexanone, en présence de H_2O_2 [16]. Les auteurs ont montré qu'en absence de H_2O_2 , le catalyseur réagit d'une façon stœchiométrique et non catalytique et en sa présence d'une façon catalytique. Dans ce procédé, le cyclohexanol et la cyclohexanone ont été oxydés par le POM et l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'hétéropolyanion, qui passe ainsi du bleu (phase réduite) au jaune (phase oxydée).

C. Rabia et coll. ont abouti par l'oxydation de la cyclohexanone en présence de H_2O_2 à des rendements de l'ordre de 32-75% en AA en utilisant les polyoxométallates de type Keggin de formule $\text{CoxPMo}_{12}\text{O}_{40}$ [17,18].

Des rendements élevés en AA sont obtenus en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant à partir du cyclohexène, avec des peroxotungstates et peroxomolybdates comme catalyseur [19] ou des complexes hétéropolyacides phosphomolybdique et phosphotungstique [20]. Avec H_2O_2 comme oxydant et l'hétéropolytungstate de type Dawson comme catalyseur, le rendement en AA pourrait atteindre 14,0% via l'oxydation de la cyclohexanone en absence de solvants organiques, des additifs acides et des agents de transfert de phase [21].

Parmi les polyoxométallates de type Anderson (POM) testés en tant que catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexane en AA, $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ est le plus efficace avec 87% de sélectivité en acide adipique et 10% de conversion [22].

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 $\text{HNO}_3\text{-CuV}$. De plus, H_2O_2 conduit uniquement à la formation de H_2O et O_2 comme co-produit.

Tableau I.1: Autres méthodes de synthèse de l'acide adipique

Catalyseurs	Réactifs	Conditions de réaction	Conv	Sel. AA%	Ref
Catalyseurs à base de cobalt et/ou Mn					
Mn(OAc) ₂ /Co(OAc) ₂	Ol/One	CH ₃ COOH, 70°C	100	77	[23]
Mn(NO ₃) ₂ /Co(NO ₃) ₂	One	CH ₃ COOH + HNO ₃ , 40°C	97,5	93,4	[24]
Co/Mn	One	CH ₃ COOH/H ₂ O, 100°C	97,6	86,6	[25]
Mn(OAc) ₂	One	CH ₃ COOH/CF ₃ COOH, 65°C	99,8	75	[26]
Polyoxometallates de type Keggin					
H ₇ PMo ₈ V ₄ O ₄₀	One	CH ₃ COOH/H ₂ O, 70°C	99	51	[12]
H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	One	CH ₃ CN/CH ₃ OH, 60°C	98	55	[27]
Catalyseurs à base de platine					
Pt/Charbon	Ol	H ₂ O, 150°C	100	5	[28]
Pt/Charbon/monolith	One	H ₂ O, 140°C	100	21	[29]
(Pt/C: 5,4 %)	Ol	Air ; 150°C , 5 MPa	100	50	[30]

B- GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

I. Introduction

Les polyoxométallates (POMs) sont des nano composés inodores et non toxiques, de masses molaires élevées (2 à 4 Kg/mol). Ils sont constitués de l'assemblage d'octaèdres de métaux de haut degré d'oxydation (M_O^{VI} , W^{VI} , V^V ..) par les ligands oxo. Les POMs ont des applications potentielles dans beaucoup de domaines comprenant la médecine, la catalyse, les matériaux multifonctionnels, l'analyse chimique....etc. Actuellement, plus de 80% des brevets concernent l'utilisation des POMs comme catalyseurs [31,32]. Ce grand intérêt est lié aussi aux nombreuses propriétés des POMs qui sont modulables en fonction de la nature des constituants, ils ont des propriétés oxydantes, magnétiques, catalytiques,

anti-rétrovirales et anti-tumorales. Plusieurs ouvrages et revues décrivent les POMs, leur synthèse et leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques [31,32-36].

II. Origine et formation des polyoxométallates

II.1. Différentes classes des polyoxométallates

L'acidification des solutions contenant un métal de transition sous forme d'oxoanions $[\text{MO}_x]^{n-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{V} \dots$), conduit par polycondensation à des édifices complexes de structures variées dans lesquels le nombre des octaèdres MO_6 associés peut être assez élevé. On appelle ces polyoxoanions des polyoxométallates [35,37]. La condensation d'un ensemble de 6, 12 ou plus d'oxoanions $[\text{MO}_x]^{n-}$ conduit à des isopolyanions $[\text{M}_m\text{O}_y]^{z-}$ (Figure I.4). Lorsque la condensation de ces ions s'effectue autour d'un élément X non métallique connu sous le nom d'hétéropolyatome ($X : \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{As}^{\text{V}} \dots$), on obtient des hétéropolyanions que l'on caractérise par le rapport X/M. Si le contre-ion est un proton, on obtient la forme acide appelée hétéropolyacide de formule $\text{H}_z[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]$. Si le contre-ion est un cation métallique ou organique, on obtient des hétéropolysels (Figure I.4). La solubilité de ces derniers dépend de la nature du cation.

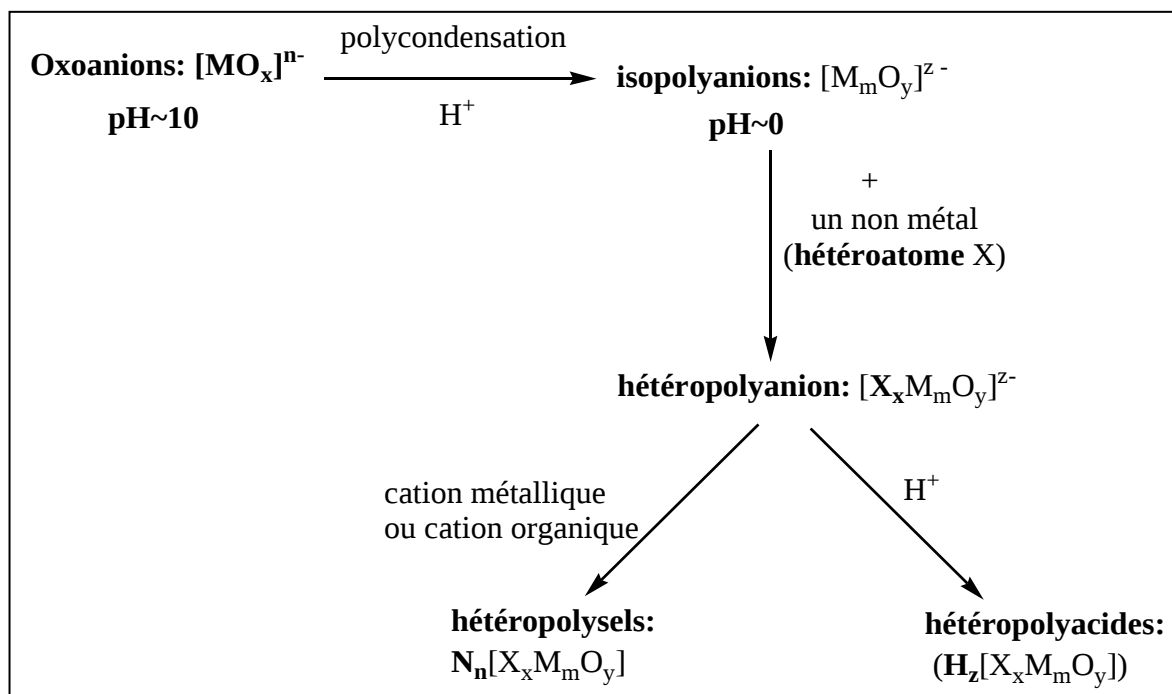


Figure I.4 : Formation des polyoxométallates (polyanions et hétéropolyanions)

II.2. Structure des polyoxométallates

Les polyoxométallates se composent d'hétéropolyanions (HPA), de contre-ions (proton (H^+), alcalino-terreux, métaux de transition, groupement organique) et des molécules d'eau. L'arrangement cristallographique de l'ensemble de ces constituants présente la structure secondaire et la structure de l'hétéropolyanion $X_xM_yO_z^{n-}$ est appelée structure primaire [38].

II.2.1. Structure primaire

Les hétéropolyanions (HPA), 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 suivant une structure qui porte le nom de celui qui l'a résolue (Fig. I.5). 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 :

HPA de structure Keggin	$XM_{12}O_{40}^{n-}$	(1934) [36]	Figure 1-a
HPA de structure d'Anderson	$XM_6O_{24}^{n-}$	(1937) [39]	Figure 1-b
HPA de structure Lindqvist	$XM_6O_{19}^{n-}$	(1952) [40]	Figure 1-c
HPA de structure de Dawson	$X_2M_{18}O_{62}^{n-}$	(1954) [32]	Figure 1-d

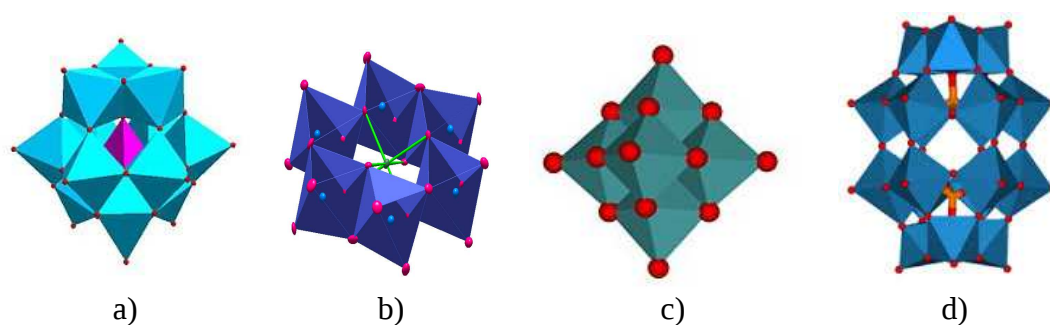


Figure I.5 : Structure de : a) Keggin; b) Anderson; c) Lindqvist; d) Dawson.

II.2.1.1. Structure de l'hétéropolyanion de type Keggin

La structure de Keggin, de formule $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, a été mise en évidence d'une façon progressive. En premier, par Berzelius (1826) [41] en synthétisant le $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$. Par la suite, Pauling (1929) propose la première structure théorique en

3D [9]. La structure finale de l'hétéropolyanion a été établie par Keggin (1934) [38] en étudiant $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par DRX, confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise cinq ans auparavant [10].

L'arrangement de douze atomes métalliques autour d'un seul hétéroélément ($\text{M/X} = 12/1$) où M est un atome de tungstène, molybdène, ... etc. et X un atome de silicium, de phosphore, de cobalt, ...etc. forme une famille appelée série de Keggin. L'anion de Keggin est constitué d'un tétraèdre central XO_4 entouré de 12 octaèdres MO_6 partageant des arêtes et des sommets. Ces octaèdres constituent 4 groupements trimétalliques M_3O_{13} , chacun d'eux est formé de 3 octaèdres partageant 3 arêtes entre eux et un oxygène commun également lié au tétraèdre central. Dans cette structure, les atomes d'oxygène notés O_a , O_b , O_c et O_d occupent les 4 positions suivantes (Figure I.6- Tableau I.2):

Tableau I.2 : Les différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin.

Atomes d'oxygène	Nombre d'atomes	Liaison atomique
O_a	04	atomes d'oxygène communs au tétraèdre central XO_4 et à trois octaèdres MO_6 d'un même groupement M_3O_{13} partageant les arêtes ($\text{X-O}_a\text{-M}$).
O_b	12	atomes d'oxygène connectant deux unités M_3O_{13} , par mise en commun de sommets ($\text{M-O}_b\text{-M}$).
O_c	12	atomes d'oxygène communs à deux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ($\text{M-O}_c\text{-M}$).
O_d	12	atomes d'oxygène liés avec une double liaison à un seul atome métallique (M=O_t).

Les atomes d'oxygène O_b et O_c sont appelés oxygène pontant et les oxygènes terminaux sont notés O_t (ou O_d).

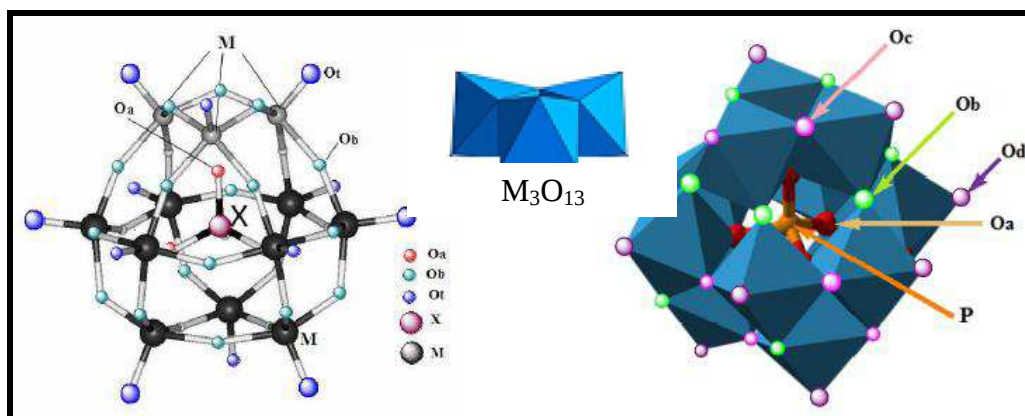


Figure I.6 : Structure de l'anion de Keggin $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ et les différents Types d'atomes d'oxygène.

Il existe d'autres isomères (β de symétrie C_{3v} , γ (C_{2v}), δ (C_{3v}), ε (T_d)) obtenus par rotation d'un angle de 60° de l'un des groupements trimétalliques (M_3O_{13}). Ces isomères sont représentés sur la figure I.7. Seuls les isomères α , β et γ ont pu être isolés. Des dérivés lacunaires de l'anion de Keggin tels que $\text{XM}_9\text{O}_{34}^{n-}$ et $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$ ont pu être synthétisés par condensation des oxanions et hydrolyse contrôlée respectivement [42-44].

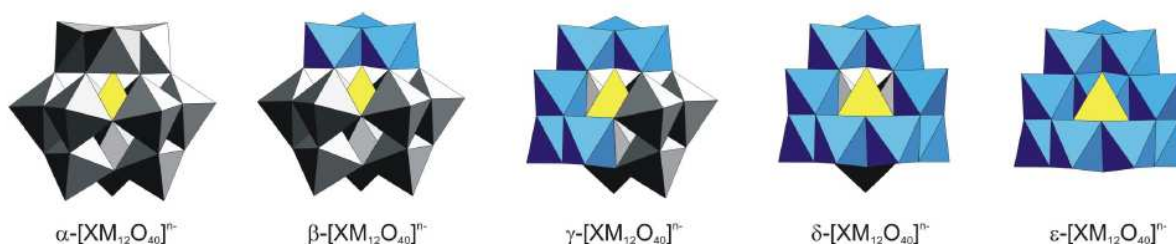


Figure I.7: Représentation polyédrique des isomères de l'anion de Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ [44].

II.2.1.2 Structure de l'hétéropolyanion de type Dawson

II.2.1.2.1 Structure de l'isomère α

La structure de Dawson de formule $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$, a été décrite pour la première fois par A. F. Wells (1945) [35]. Elle a été déterminée par B. Dawson en 1953 [45] puis affinée par d'Amour 1976 [46]. Il s'agit d'un hétéropolyanion ayant un rapport M/X égal à 18/2. Il est composé de deux demi-anions $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$, la liaison étant assurée par la mise en commun de six atomes d'oxygène (Figure I. 8.A). Chacune de ces sous-unités est un édifice constitué d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés des groupements trimétallique M_3O_{13} , appelé chapeau, et trois groupements bimétalliques M_2O_{10} formant

une couronne (Figure I. 8.A). Le dimère M_2O_{10} est formé de deux octaèdres possédant une arête commune tandis que la liaison entre deux groupements M_2O_{10} se fait par la mise en commun d'un sommet (Figure 1.8.B).

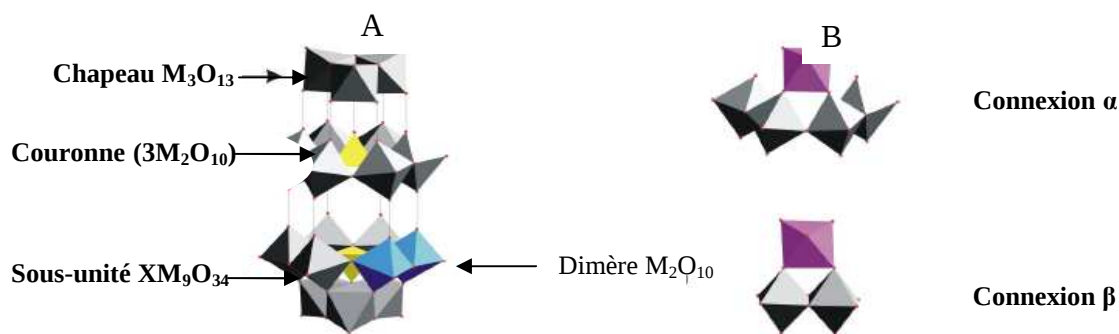


Figure I. 8 : Description de la structure de Dawson [44].

Chaque demi-anion (sous-unité), constituant la structure de Dawson, correspond à un anion de Keggin lacunaire obtenu par un enlèvement d'un groupement trimétallique M_3O_{13} . Par conséquent, les différents atomes d'oxygène sont notés de la même façon que ceux de l'hétéropolyanion de Keggin.

II.2.1.2. 2. Différents isomères de structure de Dawson

Il est possible de distinguer deux types de connexion entre les octaèdres du chapeau et ceux de la couronne. Ainsi, lorsque chaque octaèdre d'un chapeau est lié à deux dimères M_2O_{10} de la couronne, la connexion est de type α , et lorsque chaque octaèdre du chapeau est lié à un seul dimère M_2O_{10} de la couronne, la connexion est de type β (Figure I.9). Contant *et al.* ont défini six isomères possibles [47], les plus connus sont les trois isomères α , β et γ , qui diffèrent par la position de leurs chapeaux (Figure I.9) :

- l'isomère α [34] de symétrie $D3h$, c'est l'isomère le plus stable.
- l'isomère β de symétrie $C3v$, dérive de l'isomère α par une rotation de l'un des chapeaux d'un angle de $\pi/3$ autour de l'axe de symétrie.
- l'isomère γ de symétrie $D3h$ résulte de l'isomère α par rotation des deux chapeaux.

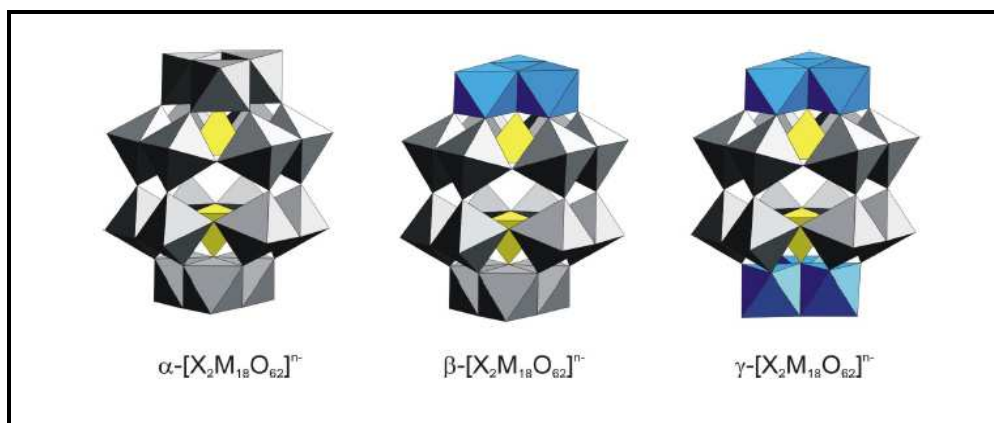


Figure I.9 : Isomères α , β et γ du POM de type Dawson [44].

II.2.1.2.3 Formation des hétéropolyanions lacunaires

L'hydrolyse partielle des polyoxométallates type Dawson conduit à la perte de un ou plusieurs groupements MO_6 , conduisant ainsi à des composés dits lacunaires [48].

Des hétéropolyanions mono, tris et hexa lacunaires $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ ont pu être synthétisés par hydrolyse sélective [30,47], pour préparer les composés substitués $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{FeO}_{61}]^{7-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{56}]^{9-}$ et $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{M}_6]^{6-}$ respectivement.

Selon la position de la lacune, deux isomères différents peuvent exister pour un composé mono lacunaire [48,49]. La Figure I.10 présente les deux isomères de $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{FeO}_{61}]^{7-}$:

- l'isomère est noté $\alpha 1$ lorsque la lacune se positionne à la place d'un octaèdre de la couronne.
- l'isomère est nommé $\alpha 2$ si la lacune est située dans un des octaèdres du chapeau.

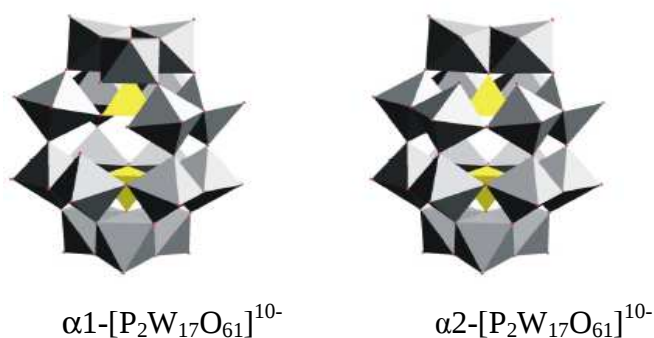


Figure I.10 : Isomères $\alpha 1$ et $\alpha 2$ de l'hétéropolyanion monovacant.

II.2.1.2.4 Formation des hétéropolyanions substitués

Les hétéropolyanions lacunaires sont des espèces qui sont en déficit atomique. Il est alors possible de combler les lacunes de ces HPA par insertion d'un cation métallique de la série de transition (Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), etc.) ou d'autres éléments de propriétés proches de celles du tungstène (Mo(V), V(V), ...). Les hétéropolyanions de « Keggin » ou de « Dawson » obtenu dans ce cas portent le nom de « hétéropolyanions substitués » [38]. Les travaux concernant la substitution des lacunaires ne cessent d'augmenter [50,51] surtout depuis que T. J. R. Weakley a montré que le composé lacunaire se comporte comme un ligand à champ faible [52]. En effet, un composé mono lacunaire se comporte comme un ligand pentadentate, où le site vacant est constitué de cinq donneurs d'oxygène dans un arrangement pyramidal. Ce dernier est parfaitement adapté pour accepter un ligand $[ML]^{n+}$ dans une géométrie pseudo-octaédrique avec (L = H₂O, NH₃, la pyridine, etc.) [44]. La figure I.11 présente deux isomères $\alpha 1$ et $\alpha 2$ d'un HPA lacunaire substitués au fer [49].

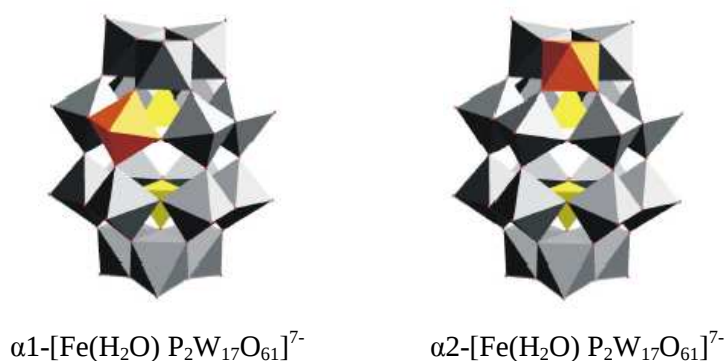


Figure I. 11 : Isomères $\alpha 1$ et $\alpha 2$ de $[Fe(H_2O) P_2W_{17}O_{61}]^{7-}$.

II.2.1.3 Structure des isopolyanions de type Anderson et Lindqvist

Les composés de type Anderson sont des isopolyanions de formule $[M_6O_{24}]^{n-}$. Leur structure est un assemblage de six octaèdres reliés entre eux au niveau des arêtes en forme de couronne (Figure I.12-A) [39]. Le centre de la couronne est souvent occupé par un atome métallique (M'), conduisant à des composés de formule $[M'M_6O_{24}]^{n-}$. Cet élément central se trouve alors dans un environnement octaédrique, et partage six atomes d'oxygène avec la couronne (Figure I. 12-B) [53,54].

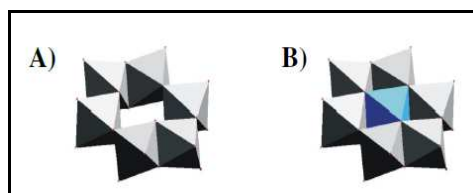


Figure. I.12 : A) Couronne de type Anderson.
B) Composé de type Anderson possédant un atome central.

Les composés de type Lindqvist sont des isopolyanions de formule $[M_6O_{19}]^{n-}$. Ils résultent de la fusion de six octaèdres possédant un atome d'oxygène en commun (Figure. I.13) [40]



Figure. I.13 : Composé de type Lindqvist.

II.2.2. Structure secondaire (structure des polyoxométallates)

Les polyoxométallates sont des solides ioniques constitués d'un ensemble d'hétéropolyanions, de contre-ion et de molécules d'eau d'hydratation [55-57]. On distingue la structure de l'hétéropolyanion appelée structure primaire et celle du polyoxométallate dite structure secondaire. Cette dernière dépend de la nature du contre-ion et du nombre de molécules d'eau d'hydratation [58-61], d'où la symétrie variable des POMs. Selon la nature du contre ion, on distingue deux types de structure; les hétéropolyacides et les hétéropolysels.

II.2.2.1. Structure des hétéropolyacides

L'hétéropolyacide est constitué d'un hétéropolyanion et des protons comme contre ions. Les protons des hétéropolyacides fortement hydratés existent sous forme d'ions oxonium ($H_5O_2^+$) ou $H^+ (H_2O)_m$ [62], liés à 4 hétéropolyanions voisins par formation de liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène terminaux (O_t) (fig. I.14).

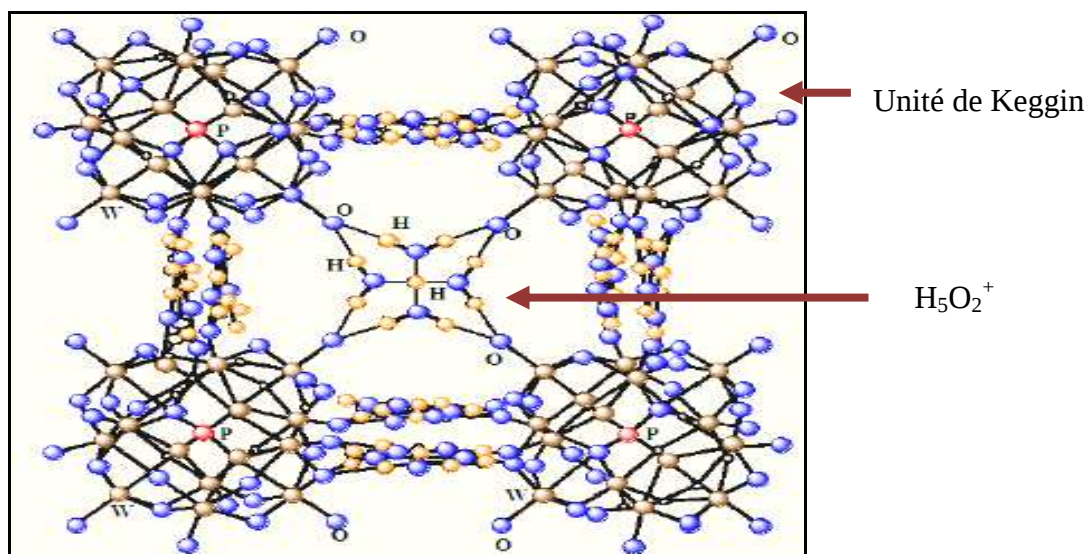


Figure I.14: Structure de l'hétéropolyacide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $12\text{H}_2\text{O}$).

Les polyoxométallates forment un réseau ionique à l'état solide. Les hétéropolyacides, $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, cristallisent à 4°C avec un grand nombre de molécules d'eau d'hydratation (29 à 32) conduisant à un réseau cubique. A température ambiante, le POM cristallise avec 13 molécules d'eau et conduit à une structure triclinique [63]. La déshydratation partielle de l'acide entraîne une diminution du volume de la maille et une augmentation de la symétrie du réseau [64]. A l'état anhydre, la structure de l'hétéropolyacide devient quadratique. La figure I.14 représente la structure de l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $12\text{H}_2\text{O}$ où les protons de l'acide sont sous forme de H_5O_2^+ .

Si les POMs sont des hétéropolysels de gros cations comme contre ions (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ...), la structure présente une grande symétrie et le réseau cristallin est cubique quelque soit le degré d'hydratation.

Dans le cas des polyoxométallates de type Dawson, la structure du sel 18-tungsto-2 phosphate, $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{64}$, $14\text{H}_2\text{O}$ [45,46] est triclinique.

II.2.2.2. Structure des hétéropolysels

A partir des hétéropolyacides, il est possible de synthétiser des sels par substitution partielle ou totale des protons. Dans ce cas, la structure primaire de l'hétéropolyanion est conservée et la structure secondaire dépendra de la nature du substituant (contre ion). Ainsi on obtient deux groupes d'hétéropolysels.

A/ Sels du groupe A

Ce sont des hétéropolysels correspondant aux contre-ions de petits rayons et de polarité analogue à celle des protons, tel que Li^+ , Na^+ et Cu^{2+} [65]. Leur réseau cristallin dépend du degré d'hydratation et garde la symétrie de l'hétéropolyacide correspondant. Ils sont très solubles dans l'eau et autres solvants organiques polaires. Ils sont très stables en solution aqueuse. Ces sels non poreux possèdent une surface spécifique inférieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Les molécules polaires pénètrent facilement dans les positions interstitielles de ces sels.

B/ Sels du groupe B

Lorsque le cation qui substitue totalement ou partiellement le proton est plus volumineux (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ...) [66], la structure de l'hétéropolysel présente une grande symétrie et le réseau cristallin est cubique quelque soit le degré d'hydratation. Ces sels peu solubles dans l'eau et les molécules polaires sont faiblement adsorbées sur ce type de sel. Ils ont une structure microporeuse et rigide et leur surface spécifique est plus élevée que celles des sels du groupe A ($>50 \text{ m}^2/\text{g}$).

On note que les hétéropolysels sont plus stables que les hétéropolyacides. La décomposition thermique des POMs dépend de la nature du métal de transition et de celle du contre ion. Dans les hétéropolysels, les contre ions métallique occupent la place des ions $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ [67].

II.3. Propriétés des polyoxometallates

Les POMs présentent les deux propriétés acides et redox qui peuvent être modulées en fonction de la nature des constituants. Les POMs ont l'avantage de pouvoir être utilisés aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide et fonctionnent en catalyse hétérogène et homogène.

II.3.1. Propriétés acides

Les formes protonées des polyoxométallates de Keggin et de Dawson (appelés hétéropolyacides) ont une très forte acidité de Brönsted [67], supérieure à celle des acides minéraux usuels comme H_2SO_4 , HCl et HNO_3 et des oxoacides $[\text{XO}_n(\text{OH})_m]$ [68,69]. Cette force est attribuée à la forte dispersion des charges négatives sur l'ensemble des atomes

d'oxygène du polyanion et à la polarisation des liaisons externes $M=O_t$. Contrairement aux acides conventionnels, tous les protons des hétéropoyacides sont équivalents et très mobiles. Les hétéropolyacides sont qualifiés de super acides. En général, l'acidité augmente avec la diminution de la charge négative de l'hétéropolyanion ou avec l'augmentation de la valence de l'hétéroatome ($B^{III} < Si^{IV} < Ge^{IV} < P^V$) [70].

Dans le cas des hétéropolyanions ou hétéropolysels à l'état solide, les propriétés acides dépendent de plusieurs facteurs tels que la nature de l'atome métallique (M), de l'hétéroatome (X) et du contre-ion [71,72]. Pour un même hétéroatome (P ou Si), la force d'acidité des tungstates est supérieure à celle des molybdates et des vanadates ($W > Mo > V$), et pour un même élément de transition, la force d'acidité des phosphates est supérieure à celle des silicates ($P > Si$). La plus forte baisse d'acidité est observée pour la plus basse électronégativité du contre-ion.

D'autre part, l'origine de l'acidité dans les hétéropolysels, peut être expliquée soit par la présence de protons non substitués, l'acidité de Lewis du cation métallique, l'hydrolyse partielle durant la préparation du sel, réduction des ions métallique par H_2 ou la dissociation de l'eau de coordination du cation métallique.

Les POMs de type Keggin sont plus acides que les POMs de type Dawson. Les phosphates sont plus acides que leurs homologues silicates. $PW_{12} > PMo_{12} > SiW_{12} > GeW_{12} = P_2W_{18}$ [29].

II.3.2. Propriétés redox

Les polyoxométallates de types Keggin ou Dawson présentent dans leurs structures des groupements M-O qui leur confèrent des propriétés oxydantes, l'élément M est dans son état d'oxydation le plus élevé (Mo(VI), W(VI)) qui correspond à une configuration électronique d^0 et d^1 . De plus, certains POMs peuvent accepter jusqu'à 6 électrons sans se décomposer [73-74]. Permettant ainsi des transformations rédox multiélectroniques réversibles (réservoir d'électrons) [35]. Ce qui explique qu'à l'état liquide comme à l'état solide, les POMs sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", sans que leur structure ne soit modifiée [38].

Les propriétés rédox sont également fonction de la nature des atomes métalliques, de l'hétéroatome central et des contre-cations [75]. Le pouvoir oxydant en solution varie

dans l'ordre: $V^V > Mo^VI > W^VI$ [76] pour un hétéroatome donné et dans l'ordre suivant $P^V > Si^{IV} > B^{III}$ pour un atome de coordination donné.

II.3.3. Propriétés thermique

La stabilité thermique des POMs dépend de leurs compositions. Les composés molybdiques sont connus pour être moins stables que les composés tungstiques. La décomposition de ces derniers a lieu au delà de 400°C [77]. Comme toutes les autres propriétés, ce comportement vis-à-vis de la température peut évoluer en modifiant la composition de l'hétéropolyanion. Le traitement thermique engendre la déshydration du POM conduisant ainsi à des composés moins hydratés donc moins volumineux et il en résulte une évolution de la symétrie cristalline de l'hétéropolyanion. Le tableau I.3 présente l'effet du traitement thermique sur la structure cristalline du POM.

Tableau I.3 : Evolution de la symétrie cristalline de l'hétéropolyacide hydratés $H_3PMo_{12}O_{40}$ en fonction de la température [78].

T (°C)	Nombre de H ₂ O	Système cristallin	Etat de structure
4	29	Cubique	Stable
20	12-13	Triclinique	Stable
100-350	0	Quadratique	Stable et anhydre
450	0	Orthorhombique (structure de MoO ₃)	Décomposé en oxyde (P ₂ O ₅ et MoO ₃)

D'autre part, les POMs type Dawson sont sensibles au traitement thermique et leur stabilité dépend de la nature et la position des substituant [79]. La stabilité thermique des POMs de Dawson diminue comme suit: $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18} >> \alpha\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{W}_{13} \approx \alpha\text{-P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12} > \alpha\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12} > \alpha\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{VW}_{12}$ [79].

II.4. Application des polyoxométallates

Les hétéropolyanions sont utilisés dans de nombreux domaines comme la biologie, la médecine, le traitement des déchets radioactifs etc. Ils sont particulièrement utilisés comme catalyseurs.

II.4.1. Application catalytique

L'utilisation des hétéropolyanions en catalyse est en pleine expansion [80-82]. Leurs principaux avantages sont leur faible coût, leur facilité de synthèse, le fait qu'ils soient non toxiques et surtout leur capacité à être modifiés précisément en vue d'une application. L'efficacité des POMs dans le domaine de la catalyse, a été mise en évidence dans diverses réactions dont un nombre important sont des réactions industrielles : Près de 85 % de brevets et de publications consacrés à l'application des POMs, appartiennent au domaine de la catalyse [83].

II.4.1.1. Catalyse acide

En catalyse acide, les POMs à base de tungstène (PW_{12}), sont généralement les plus utilisés en raison de leur propriété fortement acide comparée à celle des molybdates (PMo_{12}). En milieu homogène, ils sont utilisés industriellement dans l'hydratation du propène en propan-2-ol [84] et dans la synthèse des hétérocycles [85]. En milieu hétérogène, les hétéropolyanions ont montré leur efficacité dans plusieurs réactions. Parmi elles, les réactions de déshydratation [86], d'isomérisation [87], de condensation [88], d'acylation [89], et d'alkylation [81].

II.4.1.2. Catalyse redox

En catalyse redox, les POMs à base de molybdène, sont les plus étudiés en raison de leur pouvoir oxydant élevé comparé à celui des tungstates. Ces réactions d'oxydation font intervenir le plus souvent le mécanisme dit de Mars et Van Krevelen (Fig.I.15). L'utilisation des polyoxométallates en catalyse redox est basée sur la réversibilité du processus tel qu'il est schématisé ci-dessous [90]. Il est basé sur la réduction et la réoxydation du catalyseur par un oxydant (O_2 , H_2O_2 ou autres).

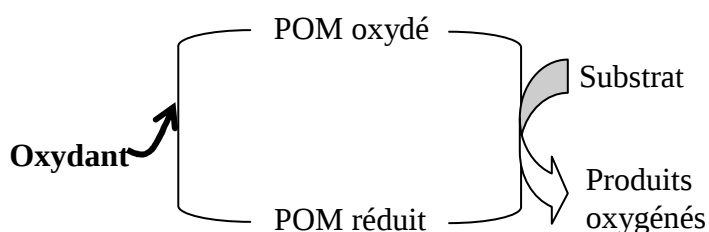


Figure I.15 : Cycle de réaction selon le mécanisme de Mars et Van Krevelen

En présence d'oxygène moléculaire, plusieurs réactions d'oxydation en phase gazeuse et ont été rapportées dans la littérature, parmi elles, l'oxydation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [91], du n-butane en acide maléique [62], l'oxydation du cyclohexane [92] et l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique qui est devenue un procédé industriel [93,64]. En présence de H_2O_2 , on note l'oxydation en phase liquide de l'isobutyraldéhyde en acide isobutyrique [62], hydroxylation du phénol [94] et l'oxydation du cyclohexane [95]. D'autres applications catalytiques des POMs type Dawson et Keggin sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Autres applications catalytiques des polyoxométallates type Dawson et Keggin.

Les POMs de type Keggin	Les POMs de type Dawson
• oxydation de l'eau en oxygène moléculaire en utilisant l'énergie solaire [91,62], • activation des liaisons C-H des hydrocarbures [64], • réaction des alcools avec la cyclohexanone selon le mécanisme d'addition de Michael [64], • oxydation du propane en acroléine [96], • oxydation du propène en acroléine [92].	• synthèse en phase gazeuse de l'ETBE (Ethyl-tert-Butyl Ether) à partir de l'éthanol et de l'isobutène [96], • synthèse de l'acide diphénolique par une réaction de condensation du phénol avec l'acide lévulinique [94],

II.4.2. Application biologique et médicale

Ces deux applications analytiques exploitent la forte densité électronique des POMs [44]. En biochimie, $Na_3PW_{12}O_{40}$ est employé pour la mesure quantitative du cholestérol-HDL (« bon » cholestérol) [97] et $H_3PW_{12}O_{40}$ est utilisé dans le dosage de protéines [98]

Dans un système biologique, ils sont employés comme un agent de phasage dans la résolution de structure de protéines par diffraction de rayons X [99], et comme agents de contraste en microscopie électronique. Ainsi, des propriétés médicales ont été reconnues sur différents POMs. L'étude des propriétés antivirales est la plus avancée [100]. Notamment dans le cadre des travaux sur le VIH et dans la synthèse des vitamines E, K1 et C [101]. De plus, l'étude des propriétés anti-tumorales, anti-biotiques et insulino-

mimétiques démontrent également l'intérêt des POMs dans ces domaines. Les POMs sont également utilisés en l'industrie des pigments et encres et dans des colorants de fibres textiles comme le polyester et le polyacrylonitrile [83].

II.4.3. Traitement des déchets radioactifs

Les POMs sont considérés comme susceptibles de simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans ces déchets. L'absorption et l'adsorption des actinides par les espèces minérales et colloïdales dans les réservoirs et les effluents de déchets radioactifs est un problème important. A titre d'exemple, les deux isomères $\alpha 2$ -[P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ et $\alpha 1$ -[P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ sont utilisés pour la séparation des actinides. Ces anions stabilisent l'état quatre d'oxydation hautement réactif de l'américium, du curium, du berkélium et du californium. Malgré ces constats encourageants, il manque encore d'importantes études structurales sur les POMs et leurs solutions, qui sont critiques pour le développement des stratégies de séparation [102]

Références bibliographiques

- [1] V. A. Stolyarova, Yu. V. Pokonova, *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa*, 2005, 2, 1142.
- [2] A. Castellan, J. C. J. Bart, S. Cavallaro, *Catalysis Today*, 1991, 9, 237
- [3] H. T. Flakus, A. Tyl, M. Jablonska, *Chemical Physics*, 2009, 364, 76–89.
- [4] *Russian journal of applied chemistry*, 2005, 3, 78. 404-408
- [5] M. H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science*, 1991, 251, 932.
- [6] G. Bellusi, C. Perego, *Kluwer Academic*, 2000, 4, 4.
- [7] A.Castellan,J.C.J.Bart, Cvallaro, *Catal. Tod.* 1991, 9, 285-299
- [8] A.Castellan,J.C.J.Bart, Cvallaro, *Catal. Tod.* 1991, 9, 255-283
- [9] M. H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science*, 1991, 251, 932.
- [10] The Kyoto Protocol, United Nations Framework Convention on Climate Change, COP 3 Kyoto, Japan, December 1997,11.
- [11] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental*, 1996, 9, 25.
- [12] A. Atlamsani, J.M. Brégeault, M. Ziyad, *Journ of Org Chem*, 1993, 58, 563–566.
- [13] K. Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, *Science*, 1998, 281, 1646.
- [14] Yu. A. Druzhinina, I. L. Glazko, S.V. Levanova, *Neftekhimiya*, 2009, 49, 5, 436–440.
- [15] W. Kanjina, W. Trakarnpruk, *Silpakorn University Science & Technology Journal*, 2009, 3, 1, 7–12.
- [16] K. Nomiya, M. Miwa, Y.Sugaya, *Polyhedron*, 1984, 3, 5, 607–610.
- [17] T. Mazari, S.Benadji, A. Tahar, L.Dermeche, and C. Rabia, *Journal of Materiels Science and Enseineening*, 2013, B 3, 3, 146-152.
- [18] S.Benadji• T.Mazari• L.Dermeche• N.Salhi• E.Cadot• C.Rabia, *catal Lett*, DOI 10.1007/s10562-013-1025-3
- [19] Zhu W, Li H, He X, Zhang Q, Zhu H, Yan Y ,2008,*Catal, Commun* 9:551
- [20] Ren S, Xie Z, Cao L, Xie X, Qin G, Wang J, 2009, *Catal, Commun* 10:464
- [21] Chen D, Yang X, Zhou H, He J , *Shiyou Huagong/Petrochemical Technology*, 2010, 39:656
- [22] Lu H, Ren W,Liu P, Qi S, Wang W, Feng, Sun F, Wang Y, *Appl Catal A Gen* , 2012, 441-442:136.
- [23] Besson, A. Shimizu, K. Tanaka, H. Ogawa, Y. Matsuoka, M. Fujimori, Y. Nagamori, H. Hamachi, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, 76, 1993–2001.

- [24] C. Fumagalli, F. Minisci, R. Pirola, WO Patent, 2001, 01/87, 815.
- [25] S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis*, 2002, 212, 39–45.
- [26] M. Constantini, L., Krumenacker, FR Patent, 1983,2, 541, 993.
- [27] J. M. Brégeault, E. A. Bassam, J. Martin, US Patent, 1991, 4, 983, 767.
- [28] M. Besson, F. Gauthard, B. Horvath, P. Gallezot, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 2461–2467.
- [29] E. Crezee, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today*, 2001, 69, 283–290.
- [30] J.C.Béziat, M.Besson, P.Gallezot, *Applied Catalysis A: General*, 1996, 135, L7-L11
- [31] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal. Rel. Subj*, 1996, 49, 113.
- [32] B. Dawson, *Acta. Cristallogr*, 1953, 6, 113-126.
- [33] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev*, 1998, 98, 199.
- [34] M. Misono, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. IIc: Chim. Chem.* 2000, 3, 471–475.
- [35] M. T. Pope, Springer-Verlag, Berlin. (1983).
- [36] (a) J.F. Keggin, *Nature*, 1933, 131, 908; (b) J.F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. London, A*, 1934, 144, 75.
- [37] Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* 1998, 1, 98, 171-198.
- [38] Baker, L. C. W.; Glick, D. C., *Chem. Rev.* 1998, 1, 98, 23-49.
- [39] Anderson, J. S. *Nature*, 1937, 140, 850.
- [40] Lindqvist, I., *Arkiv Kemi*, 1952, 5, 247.
- [41] J.J. Berzelius, *Poggend. Ann. Phys. Chem.* 1826, 6, 369-392
- [42] G. Hervé, A. Tézé, R. Contant, J. M. Fruchart, *C. R. Acad. SC. Paris*, 1974, 278c, 199.
- [43] P. Courtin, *Rev. Chim. Min.*, 1971, 8, 75 et *ibid.* 221.
- [44] SCHAMING Delphine. Assemblages hybrides porphyrines – polyoxométallates : Étude électrochimique, photochimique et photocatalytique [en ligne]. Thèse de Doctorat en chimie physique. Paris : UNIVERSITE PARIS DE-SUD 11, 2010, 289p. Disponible sur : http://tel.archivesouvertes.fr/docs/00/71/44/99/PDF/These_Delphine_Schaming.pdf
- [45] Dawson, B., *Acta. Cryst.* 1953, 6, 113-126.
- [46] H.D'Amour, *Acta Cristallogr.* ; 1976 , Sect B, 32, 7729
- [47] R. Contant , R. Thovenot, *Inorganica Chimica Acta*, 1993, 212, 41-50.
- [48] Ciabrini, J.-P. Contribution à l'étude des 18-tungsto-2-phosphates et de leurs dérivés lacunaires. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1987
- [49] Contant, R.; Abbessi, M.; Canny, J.; Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 22, 4961-4967.

- [50] T. J. R. weakley, S. A. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem, 1967, 29, 235.
- [51] M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart, C. R. Acad. Sci. Paris, 1971, t. 273, 1569.
- [52] T. J. R. weakley, structure and bonding, 1974, 18, 131.
- [53] Evans, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 1291-1292.
- [54] Evans Jr., H. T. *Acta. Cryst.* 1974, B30, 2095-2100.
- [55] Misono, M., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1987, 29, 269; 1988, 30, 339.
- [56] Misono, M., in << Proc. 10th Int. Congr. Catal., Budapest 1992.
- [57] Misono, M., Sakata, K., Yoneda, Y., and Lee, W. Y., in << Proc. 10th Int. Congr. Catal., Tokyo. 1980. << . P. 1047. Kodansha. Tokio. Elsevier, Amsterdam 1981.
- [58] H. Niiyama, H. Tsuneki, E. Echigoya, *Chem. Lett.* 1978, 645, 1183.
- [59] M. Ai, *Appl. Catal.* 1982, 4, 245-256.
- [60] Y. Ono, Blackwell Scientific Publication, 1992, 431-464.
- [61] H. G. Jerschewitz, E-Alsdorf, H. Fichter, W. Hanke, K. Jancke, G. Olmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 73, 526.
- [62] Y. V. Geletii, C. Besson, Y. Hou, Q. S. Yin, D. G. Musaev, D. Quinonero, R. Cao, K. I. Hardcastle, A. Proust, P. Kogerler, C. L. Hill, *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131:17360.
- [63] Ji Hu, Robert C. Burns *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, 184, 451–464.
- [64] O. Benlounes, S. Cheknoun, S. Mansouri, C. Rabia, S. Hocine. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42, 132–137.
- [65] C. Rabia, M. M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, *J. Chim. Phys. Biol.* 1995, 92, 1442.
- [66] DERMECHE Leila. Déshydrogénation oxydante du propane sur des catalyseurs à base de phosphovanadomolybdates. Effet des supports α -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂. Effet des ajouts des supports métalliques (Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺). Thèse de Magister en chimie organique. Alger. Université des sciences et de la technologie USTHB, 2002, 107p.
- [67] G. M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta. Cryst.* B3, 1977, 10-38
- [68] R.J. Gillespie, *Acc.chem. Res.* 1, 202, 1968.
- [69] G. A. Olah, G.K. S. Prakash and J. Sommer, <superacides> Wiley New York 1985
- [70] Hu, C. W.; Hashimoto, M.; Okuhara, T.; Misono, M. *J. Catal.* 1993, 143, 2, 437-448.
- [71] Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama, E. Echigoya, *J. Catal.* 1985, 95, 49.
- [72] M. Ai, *J. Catal.* 1981, 71, 88.

- [73] E. Papaconstantinou, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1152.
- [74] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay, *J. Less-Comm Met.* 1974, 36, 139.
- [75] F. Cavani, E. Etienne, A. Galli, G. Sella, F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A*, 1996, 114, 343
- [76] H. Tsuneki, H. Niyama, E. Echigoyo, *Chem. Lett.* 1978, 645.
- [77] K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Catal.* 1983, 83, 32.
- [78] D. Belmon, G. Edwinn. *Catalysis Today* 1990, 50, 149-158.
- [79] L. Dermeche, N. Salhi, S. Hocine, R. Thouvenot, C. Rabia. *J. Mol Catal A: Chem* 2012, 356 29– 35
- [80] K. Matsuo, K. Urabe and Y. Isumi. *Chem. Lett.* 1981, 1315.
- [81] A. Aoshima, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1987, 984.
- [82] T. Baba, Y. Ono, *J. Mol. Catal.* 1986, 37, 317.
- [83] Katsoulis, D. E. *Chem. Rev.* 1998, 98, 1, 359-387.
- [84] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* 1990, 64, 1-30
- [85] R. Kaoua, N. Bennamane, S. Bakhta, S. Benadji, C. Rabia, B. Nedjar-Kolli, *Molecules*, 2011, 16, 92-99.
- [86] Harold and H. Kung, *Advances in Catalysis*, 1994, 40, 1.
- [87] D. Bhattacharyya, S.K. Bej and M.S.R. Rao, *Appl. Catal. General*, 1992, 87, 29.
- [88] S. Sato, C. Sakurai, H. Furuta, T. Sodeasawa, F. Nozaki. *J. Chem. Soc. Chem. Com.* 1991, 1327.
- [89] Noniya. K; Ueno, T; and Miwa. M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 53, 827
- [90] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Appl. Catal. A: Gen.* 2011, 391, 118-124.
- [91] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130:5006.
- [92] T. Mazari, C. Roch Marchal, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Nat. Gaz Chem.*, 2010, 19, 54–60.
- [93] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, *Stud. Surf. Scie. Catal.*, 2010, 175, 665–669.
- [94] J. Yu, P. Yang, Y. Yang, T. Wu, J. R. Parquette, *Catalysis Communications*, 2006, 7, 153–156.
- [95] S. Jing, Z. Wang, W. Zhu, J. Guan, G. Wang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, 89, 1, 55–61.
- [96] L. Dermeche, S. Hocine, M. M. Bettahar, C. Rabia, *Can. J. Chem. Eng.*, 2009, 87.
- [96] J. Pozniczek, A. Lubanska, A. Micek-Ilnicka, D. Mucha, E. Lalik, A. Bielanski

Applied Catalysis A: General, 2006, 298, 217–224.

[97] Warnick, G. R.; Mayfield, C.; Benderson, J.; Chen, J. S.; Albers, J. J. *Am. J. Clin. Pathol.* 1982, 78, 5, 718-723.

[98] Lowry, O. H.; Rosebrough, N. J.; Farr, A. L.; Randall, R. J. *J. Biol. Chem.* 1951, 193, 265-275.

[99] T. Yamase, T., H. Fujita, K. Fukushima and T. Sakurai. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, Terumo Corp., Japan, Jp 1990, 02204415

[100] Liu, J.-F., Y.-G. Chen, L. Meng, J. Guo, Y. Liu and M. T. Pope. *Polyhedron* 1998, 17, 1541-1546

[102] Rosa NGO BIBOUM BIMBONG. polyoxométallates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement, thèse de Doctorats en chimie. UNIVERSITE PARIS 11 ORSAY, 2011, 222p.

I. Caractérisations physico-chimiques

La méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour caractériser les POMs synthétisés est la spectroscopie IR. L'acide adipique a été caractérisé par spectroscopie IR et par la mesure de son point de fusion.

I.1. Spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes utilisées pour déterminer la structure des molécules organiques ou inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Dans le cas des polyoxométallates (POMs), cette technique permet de vérifier la présence de l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu FTIR-8400 à transformateur de Fourier. Les échantillons ont été broyés dans du KBr à raison de 1mg de l'échantillon à analyser pour 200mg de KBr.

I.2. Spectroscopie UV-visible

Cette technique permet de caractériser les différents transferts de charge ligand-métal au sein du solide. Les spectres ont été enregistrés entre 190-900nm, sur un spectromètre UV-Vis-proche IR, modèle varian Cary 5E, software. Les échantillons ont été analysés à l'état solide sur un porte échantillon en teflon (PTFE) de 1,5cm de diamètre.

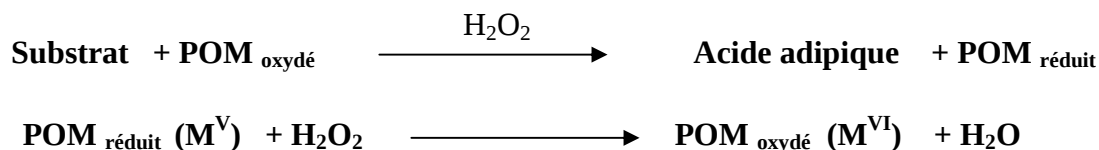
I.3. Mesure de point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression atmosphérique, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide. Il est noté T_f . L'enregistrement du point de fusion a été effectuée par un appareil de type Stuart melting point [SMP 11].

II- Test catalytique

Les propriétés catalytiques des polyoxométallates de type Dawson, ont été étudiées dans la synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol (-ol),

cyclohexanone (-one) ou du mélange cyclohexanol (50%) et cyclohexanone (50%) (-ol/-one) en présence d'eau oxygénée (30%).



II.1. Description du montage catalytique de la synthèse de l'acide adipique

Les tests catalytiques utilisés pour la réaction d'oxydations des substrats (-ol, -one ou -ol/-one) en acide adipique, ont été effectués sur le dispositif expérimental schématisé sur la figure II.1.

- **Mode opératoire**

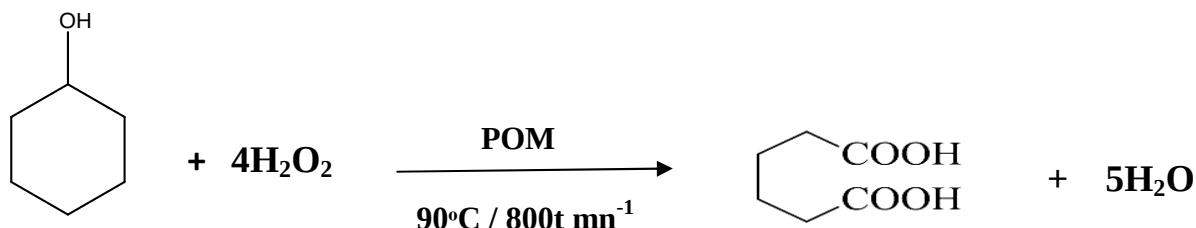
Dans un ballon tricol, on introduit 15 mmoles de substrat (-ol, -one ou -ol/-one) correspondant à un volume de 1,63mL pour le -ol et 1,58mL pour la -one, puis on ajoute une masse *m* de catalyseur. Le ballon à tricol muni d'un réfrigérant et placé dans un bain d'huile chauffé à 90°C et mis sous agitation de 800t/min. Après 10min, on ajoute 1mL d'eau oxygénée (30%) pour faire dissoudre le catalyseur. Après réduction de ce dernier, le mélange vire au bleu foncé, couleur caractéristique des POMs réduits où le molybdène (ou tungstène) est à l'état d'oxydation (V). On ajoute alors, l'eau oxygénée par fraction de 0,5mL et sous agitation jusqu'à ce que le mélange reprenne sa couleur initiale, ce qui correspond à la réoxydation du catalyseur. On arrête alors d'ajouter H₂O₂. Cette opération est répétée jusqu'à consommation totale du réactif. A la fin de la réaction qui dure environ 20h, le mélange réactionnel est transvasé dans un cristallisateur et directement mis au réfrigérateur à 4°C. L'acide adipique se dépose sous forme de cristaux blancs après 3 à 4 jours. Après récupération, lavage avec une solution saturée en AA et séchage des cristaux à 65°C. La pureté de l'acide adipique est vérifiée par la mesure de son point de fusion (152°C) et par l'enregistrement de son spectre IR.

- **Méthode de calcul de rendement**

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

$$\text{Rdt} = (\text{masse expérimental en AA} / \text{masse théorique de AA}) \times 100$$

Réaction mise en jeu :



D'après la réaction mise en jeu, une mole du cyclohexanol (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
 $\text{Masse théorique (g)} = (\text{Nombre de mole de l'AA}) \times (\text{masse molaire de l'AA})$
- Données : $n_{\text{AA}} = n_{\text{ol}} = 15\text{ mmol}$ et $M_{\text{AA}} = 146\text{ g/mol}$

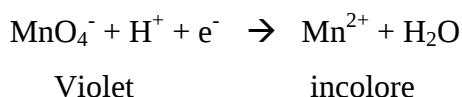
• Conditions opératoires

- quantité molaire du réactif : 15 mmol de substrat (cyclohexanol ou cyclohexanone)
- eau oxygénée 30% V: 0,5 mL/h.
- masse du catalyseur : 125 mg.
- température du bain (T° de réaction) : 90°C .
- vitesse d'agitation : 800 t/min.
- temps de réaction : 20 heures.

II.2. Dosage d'une solution d'eau oxygénée par KMnO_4

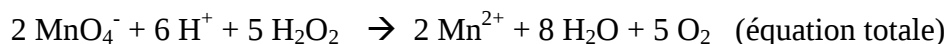
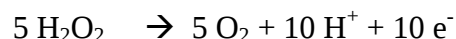
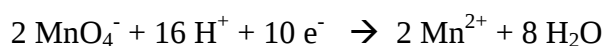
- **But du dosage** : vérifier la concentration de H_2O_2 qui doit être égale à 30%.
- **Principe du dosage**

L'ion permanganate MnO_4^- est un oxydant (espèce chimique susceptible de capter des électrons). Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est le couple ion permanganate $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, selon la demi-équation, en milieu acide :



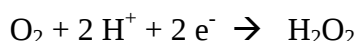
Les ions permanganates MnO_4^- réagissent avec l'eau oxygénée H_2O_2 en tant que réducteur

selon la réaction :

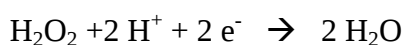


On détecte l'équivalence grâce à la persistance de la couleur violette de l'ion permanganate. L'eau oxygénée a pour formule brute H_2O_2 . Elle peut se comporter :

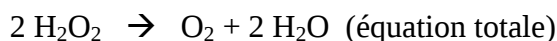
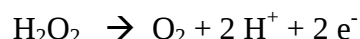
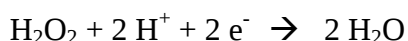
a) Comme un réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$:



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

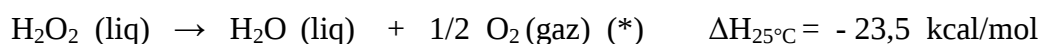


Dans une solution d'eau oxygénée, il peut donc y avoir décomposition de l'eau oxygénée (on parle de dismutation), car l'eau oxygénée est à la fois oxydant et réducteur :



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

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

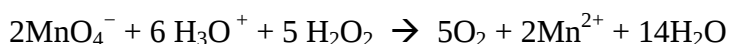


• **Manipulation:**

- Préparation d'une solution de KMnO_4 (0,02M) : dans une fiole de 500mL, on dissout 1,58g de KMnO_4 dans un minimum d'eau et on complète jusqu' au trait de jauge avec l'eau distillée.
- On prélève $V_1=10\text{mL}$ d'une solution d'eau oxygénée diluée à 100 fois de concentration molaire C_1 .

- On ajoute 20mL d'eau distillée puis 10 mL d'acide sulfurique concentré. La solution est incolore.
- On commence à faire le dosage avec la solution de permanganate de potassium préparée ($C_2 = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). A la fin du dosage la couleur de solution commence à devenir rose.

L'équation globale mise en jeu est :



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

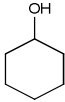
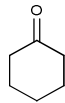
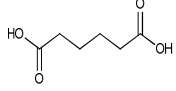
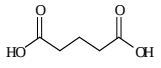
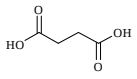
$$N(\text{H}_2\text{O}_2) = [5 \times n(\text{MnO}_4^-)] / 2$$

Le résultat du dosage de H_2O_2 commercial utilisée pour les tests catalytiques est noté sur le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: Résultats du dosage de H_2O_2 commercial par KMnO_4 .

V (MnO_4^-)	C(H_2O_2)	% H_2O_2
18,1 mL	9,05 mol / l	30,78

Tableau II. 2: Composés organiques et leurs caractéristiques*

Nom et formule	Structure développée	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm^3)
Cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$		26	161	0,96
Cyclohexanone $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$		-28	155	0,95
Acide Adipique $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$		152	337	1,36
Acide Glutarique $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$		98	303	1,43
Acide Succinique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$		188	235	1,57

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

Deux séries de polyoxométallates (POMs) de type Dawson de formule $K_{10}P_2W_{12}Mo_5MO_{62}$ (noté $P_2W_{12}Mo_5M$) et $K_{10}P_2W_{15}Mo_2MO_{62}$ (noté $P_2W_{15}Mo_2M$) avec $M=Mn$ ou Co ont été préparées et caractérisées. Les POMs ont été obtenus à partir de α - $K_6P_2W_{18}O_{62}$ (noté P_2W_{18}), en substituant les atomes de W par des atomes de $Mo(VI)$ et/ou de $M(II)$. La préparation de ces POMs, nécessite le passage par des composés intermédiaires, dits de structure lacunaire par enlèvement d'octaèdres MoO_6 ou WO_6 . Ainsi, le POM est de type $\alpha 2$ si la lacune se situe dans le chapeau de la structure Dawson, et de type $\alpha 1$ si la lacune est dans la couronne de la structure Dawson (voir Chapitre (I)).

Il est à noter que :

- les POMs saturés de formules α - P_2W_{18} , α - $P_2Mo_6W_{12}$ et $\alpha 1$, $\alpha 2$ - $P_2W_{12}Mo_5Co$ et les POMs lacunaires de formules $P_2W_{12}Mo_5\Box$ et $P_2Mo_2W_{15}\Box$ ont été synthétisés et caractérisés par L. Dermeche et coll [1], selon les méthodes citées dans la littérature [2-5].
- les POMs de formule $\alpha 1$ et $\alpha 2$ - $P_2W_{12}Mo_5Mn$, α - $P_2W_{15}Mo_2Co$ et α - $P_2W_{15}Mo_2Mn$ ont été préparés et caractérisés dans le cadre de ce travail.

Les techniques d'analyses physico-chimiques utilisées pour la caractérisation de ces polyoxométallates sont les spectroscopies Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'UV-visible.

I. Préparation des polyoxométallates

La figure III.1 résume, les différentes étapes de la synthèse des POMs de formule $K_6P_2W_{18}O_{62}$, $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$, $\alpha 1$ - $LiK_9P_2W_{12}Mo_5M$, $\alpha 2$ - $K_{10}P_2W_{12}Mo_5M$ ($M=Co$ ou Mn). Le schéma de la synthèse de $K_{10}P_2W_{15}Mo_2MO_{62}$ ($M=Co$ ou Mn) est donné dans la figure III.2.

I.1. Synthèse des POMs de formule $K_6P_2W_{18-x}Mo_xO_{62}$ ($x= 0$ et 6)

Dans une première étape, nous avons préparé α - P_2W_{18} . Les composés substitués $P_2W_{18-x}Mo_x$ ($x= 0$ et 6) ont été obtenus à partir de l'hétéropolyanion hexasvacant $[H_2P_2W_{12}\Box_6O_{48}]^{12-}$ par ajout de molybdène en milieu acide [4].

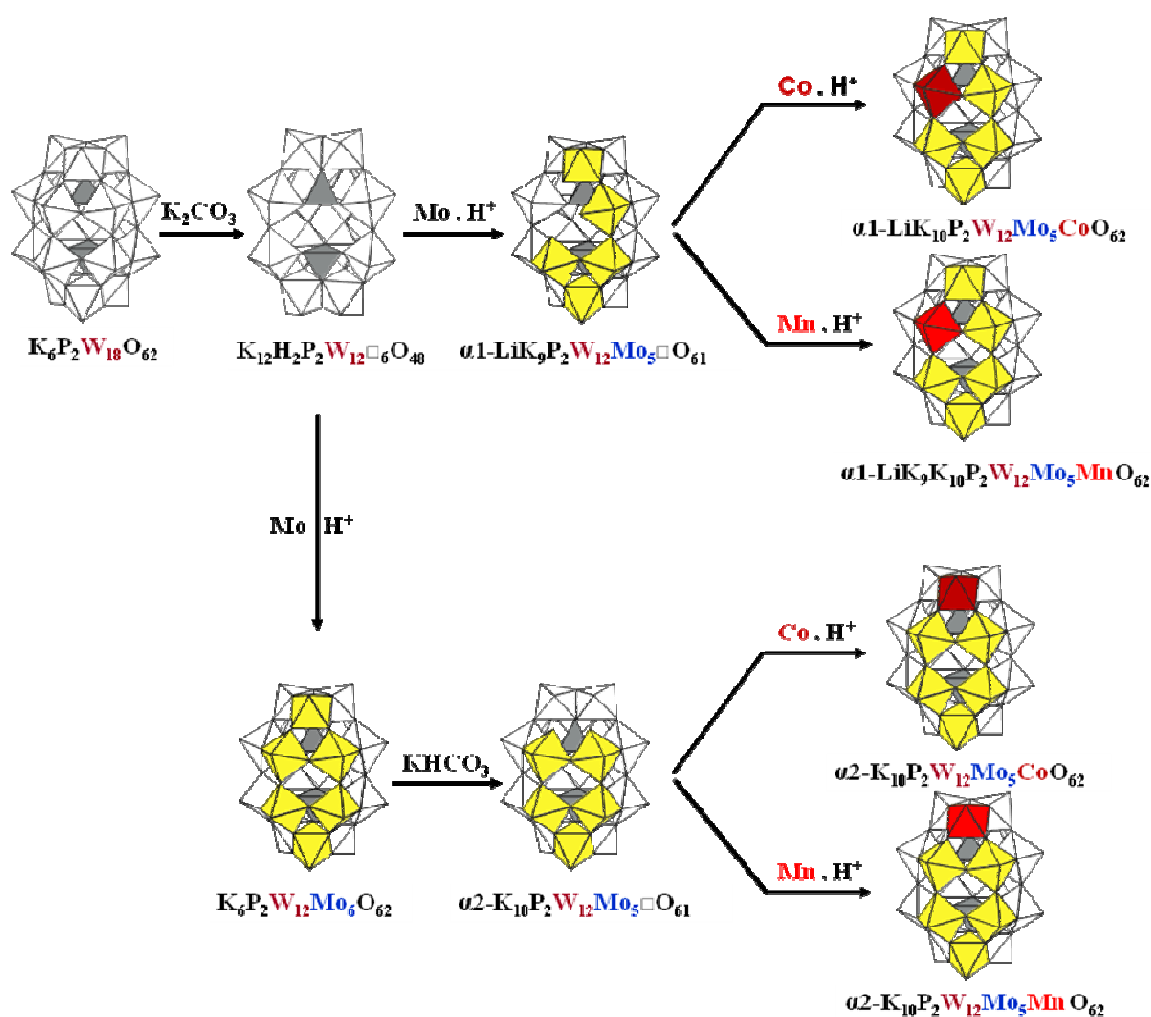


Figure III.1 : Schéma de synthèse des POMs substitués de type Dawson de formule $\alpha 1\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MO}_{62}$ et $\alpha 2\text{-LiK}_9\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MO}_{62}$ avec $\text{M}=\text{Mn}$ ou Co .

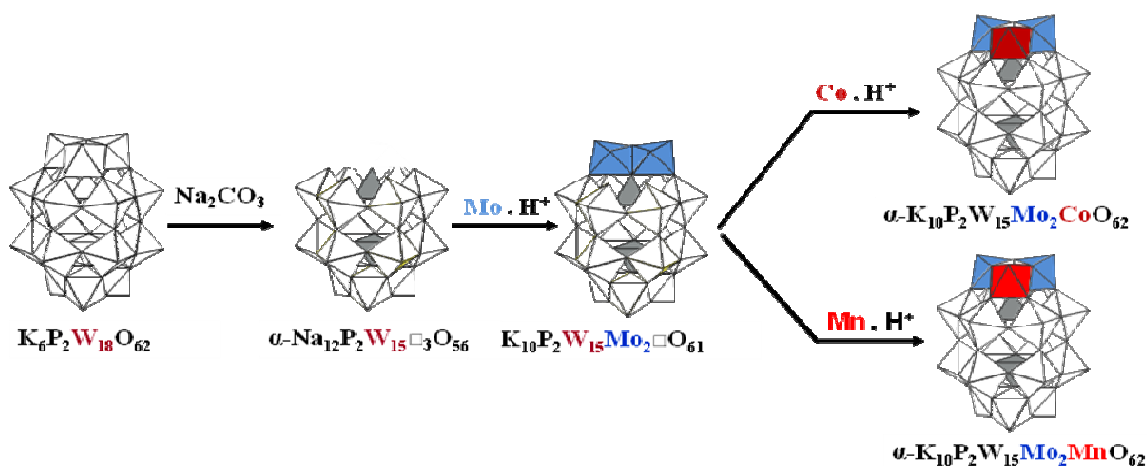


Figure III.2 : Schéma de synthèse des POMs substitués de type Dawson de formule $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{MO}_{62}$ avec $\text{M}=\text{Mn}$ ou Co

I.2. Synthèse de $\alpha 1\text{-K}_9\text{LiP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MnO}_{62}$

A une solution constituée de 20mL de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,12M ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mole) et 60mL d'eau distillée, on ajoute 9,404g de $\alpha 1\text{-K}_9\text{LiP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}$ (10^{-3} mole). Le mélange est mis sous agitation jusqu'à dissolution complète de $\alpha 1\text{-K}_9\text{LiP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}$. A cette solution, on ajoute 30 mL de KCl saturé et un produit de couleur marron clair de formule $\alpha 1\text{-K}_9\text{LiP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MnO}_{61}$ précipite. Le précipité est récupéré par filtration sous vide puis séché pendant 2 jours à température ambiante.

I.3. Synthèse de $\alpha 2\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MnO}_{62}$

$\alpha 2\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MnO}_{62}$ a été préparé suivant le même protocole que celui de l'isomère $\alpha 1\text{-K}_9\text{LiP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MnO}_{62}$ mais à partir du composé lacunaire $\alpha 2\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}$ au lieu de $\alpha 1\text{-K}_9\text{LiP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}$.

I.4. Synthèse des POMs de formule $\alpha\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{MO}_{62}$ (M=Mn ou Co)

Les deux POMs substitués $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$ (Figure III.2) ont été préparés à partir du polyoxométallate lacunaire $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\Box$ suivant la même méthode que celle appliquée dans la préparation de α_1 et $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$. La couleur des POMs synthétisés de formule $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{MnO}_{62}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{CoO}_{62}$ est respectivement orange et marron foncé.

II. Caractérisations physico-chimiques des POMs

Les POMs $\alpha 1$ et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$, $\alpha 1$ et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$, $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$ et $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ ont été caractérisés par spectroscopies IR et UV-Visible.

II.1. Spectroscopie IR

L'analyse par spectroscopie IR permet d'identifier les bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons phosphore-oxygène et métal-oxygène (M : Mo ou W) de l'anion de Dawson [6]. La figure III.3 montre le spectre IR de $\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}$ qui présente 04 bandes de vibration, liées aux 04 types d'oxygène Oa, Ob, Oc et Od de la structure de Dawson. La vibration asymétrique de l'élongation de la liaison P-Oa se traduit par une bande fine et intense située à 1089 cm^{-1} . Le petit épaulement observé à 1019 cm^{-1} correspond à la bande de vibration symétrique de $\nu_s(\text{P-Oa})$. Les bandes situées à 954, 909

et 778 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations de la liaison métal-oxygène terminal ($\text{M}=\text{O}_d$ avec M: W ou Mo) et des liaisons intra groupement ($\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$) et inter groupement ($\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$). La bande située à 1613 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des molécules d'eau de cristallisation du POM.

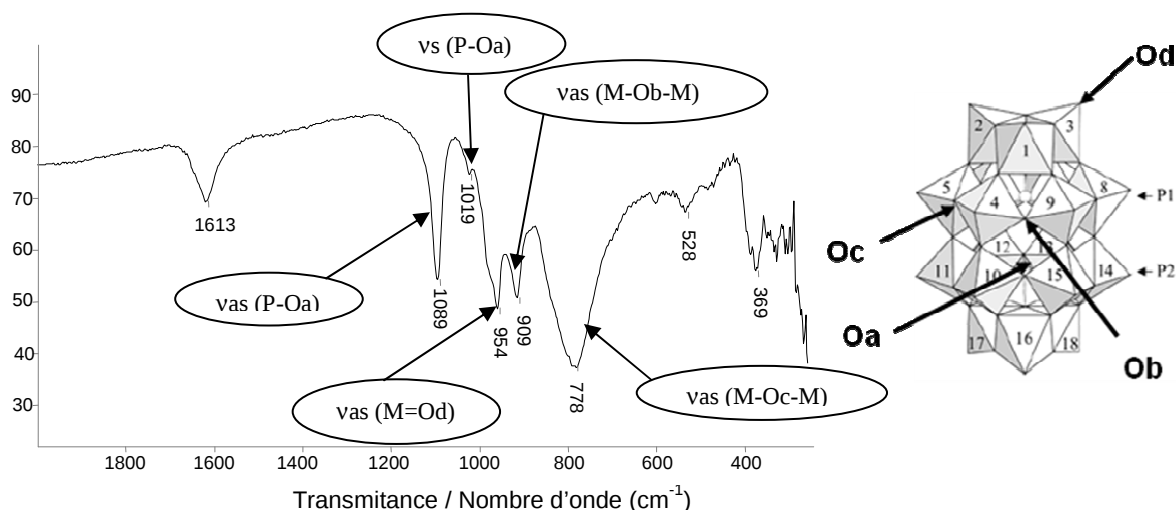


Figure III.3: Spectre IR de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$

L'ensemble des résultats de l'analyse IR des POMs synthétisés sont regroupés dans le tableau III.1.

Les bandes de vibration IR caractéristiques de l'anion de Dawson sont observées pour l'ensemble des POMs préparés. Comparés aux POMs non substitués P_2W_{18} et $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$, les POMs substitués, $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{M}$ et $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{M}$, présentent un décalage des fréquences de vibration IR. Ce déplacement de bande IR apparaît principalement au niveau des liaisons métal-oxygène. Les fréquences correspondant à $\text{M}-\text{O}_c$, $\text{M}-\text{O}_b$ et $\text{M}=\text{O}_d$, diminuent de 778 à 716 cm^{-1} , de 909 à 806 cm^{-1} et de 954 à 936 cm^{-1} respectivement. Ce décalage est plus prononcé dans le cas de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$, $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ et $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$. En plus des bandes $\text{M}-\text{O}_b$, $\text{M}-\text{O}_c$ et $\text{M}=\text{O}_d$, deux autres bandes de faible intensité apparaissent à 1050 et à 1115 cm^{-1} pour $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ respectivement. Sur le spectre IR de $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ une bande supplémentaire d'intensité moyenne apparaît à 1050 cm^{-1} . En revanche, ces nouvelles bandes IR ne sont pas observées sur le spectre IR de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$.

Tableau III.1 : Fréquences des bandes de vibration IR des hétéropolysels α_1 - $P_2W_{12}Mo_5M$, α_2 - $P_2W_{12}Mo_5M$ et α - $P_2W_{15}Mo_2M$ (M=Co ou Mn), P_2W_{18} et $P_2W_{12}Mo_6$.

Hétéropolysels	Fréquences I.R.(cm ⁻¹)				
	vs (P-Oa)	vas (P-Oa)	vas (M=Od)	vas (M-Ob-M)	vas (M-Oc-M)
α - P_2W_{18}	1093	1021 ép	960	910	782
α - $P_2W_{12}Mo_6$	1089	1019 ép	954	909	778
α_1 - $P_2W_{12}Mo_5Mn$	1075-1115ép	1011 ép	936	906	766
α_1 - $P_2W_{12}Mo_5Co$	1076	1008	932	898	700
α_2 - $P_2W_{12}Mo_5Mn$	1079-1050f	1014 ép	936	802	725
α_2 - $P_2W_{12}Mo_5Co$	1075	1009	929	906-879	779-745-699
α - $P_2W_{15}Mo_2Mn$	1082-1050m	1015 ép	936	806	724
α - $P_2W_{15}Mo_2Co$	1082	1020 ép	942	806	716

f : faible intensité. ép : épaulement. m : moyen

La figure III.4.A montre les spectres IR de l'isomère α_2 du POM lacunaire $P_2W_{12}Mo_5\Box$ et du POM saturé $P_2W_{12}Mo_5Mn$. L'introduction de Mn dans la lacune ne modifie pas les bandes de vibrations du composé lacunaire indiquant que la structure du POM n'a pas été modifiée. Il est à noter que dans le cas de $P_2W_{12}Mo_5Mn$, les bandes IR situées à 1050 et à 1014 diminuent en intensité.

En revanche, dans le cas de l'isomère α_1 de $P_2W_{12}Mo_5\Box$ et $P_2W_{12}Mo_5Mn$ (figure III.4.B), la bande située à 1115cm⁻¹ tend à disparaître quand la lacune est substituée par Mn. De plus, les bandes IR M-Ob, M-Oc et M=Od sont plus visibles que dans le composé lacunaire.

Ainsi, on a montré que la position de Mn a un effet sur la structure Dawson du POM, l'isomère α_1 - $P_2W_{12}Mo_5Mn$ (avec Mn situé dans la couronne) présente un spectre IR beaucoup plus proche de celui du composé de référence $P_2W_{12}Mo_6$, comparé à celui de l'isomère α_2 , où le Mn se situe sur l'un des 03 octaèdres du chapeau de la structure Dawson.

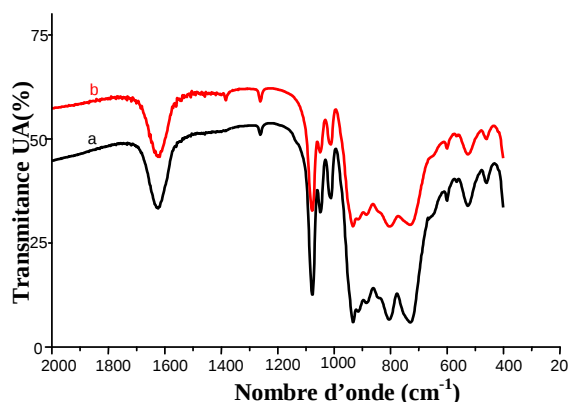


Figure III.4.A: Spectres FTIR de $\alpha 2\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{W}_{12}$ (a) et $\alpha 2\text{-P}_2\text{Mo}_5\text{MnW}_{12}$ (b).

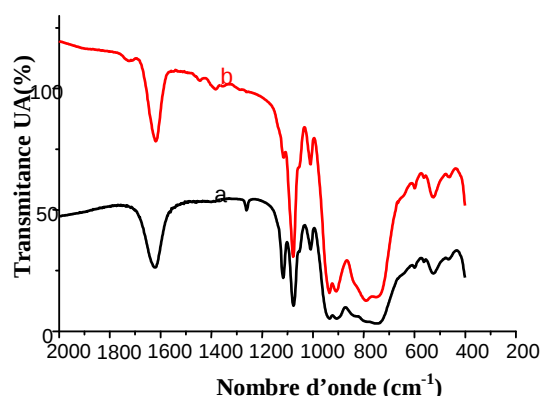


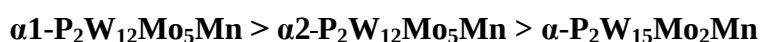
Figure III.4.B: spectre FTIR de $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$ (a) et $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (b).

Pour l'ensemble des POMs préparés, la bande située 1615cm^{-1} correspond à la vibration de valence et de déformation des molécules d'eau de cristallisation du POM.

II.2. Spectroscopie UV-visible

Les figures III.5 et III.6 présentent les résultats de l'analyse UV-Vis à l'état solide des polyoxométallates préparés. Les spectres obtenus, montrent que les POMs Dawson présentent une forte bande d'absorption, constituée de plusieurs composantes, dans le domaine des longueurs d'onde 200-500 nm. Elle est associée au transfert de charge ligand-métal (TCLM), oxygène-M (M : W(VI), Mo(VI), Mn(II) et Co(II)) dans l'anion de Dawson. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [7-10]. Ces derniers suggèrent que la largeur de la bande de TCLM, dans le cas des composé de type Keggin ou Dawson, dépend de plusieurs paramètres. Une augmentation du volume du polyanion ou une augmentation de l'effet polarisant et/ou la diminution de volume du contre-ion conduisent à l'élargissement et au décalage de la bande d'absorption vers les hautes longueurs d'onde (de 350 à 420 nm).

Sur les spectres UV-Vis des POMs substitués au manganèse (figure III.5), la composition chimique et la position de Mn dans la structure du POM influent sur la largeur de la bande d'adsorption, selon l'ordre croissant suivant :



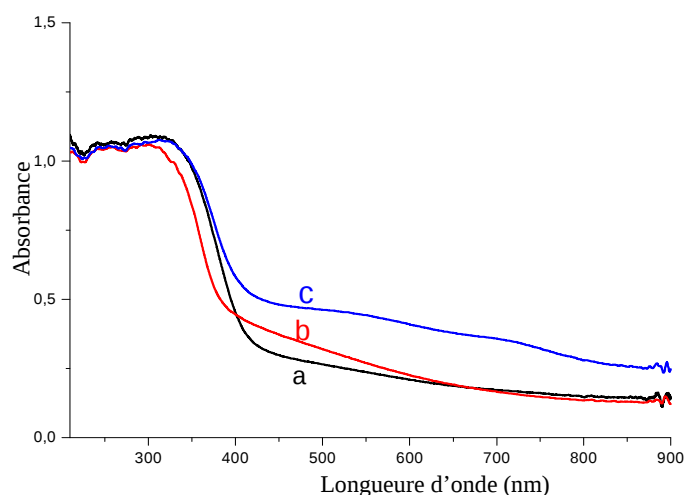


Figure III.5 : Spectre UV-Vis des POMs à l'état solide : $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (a), $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ (b) et $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (c).

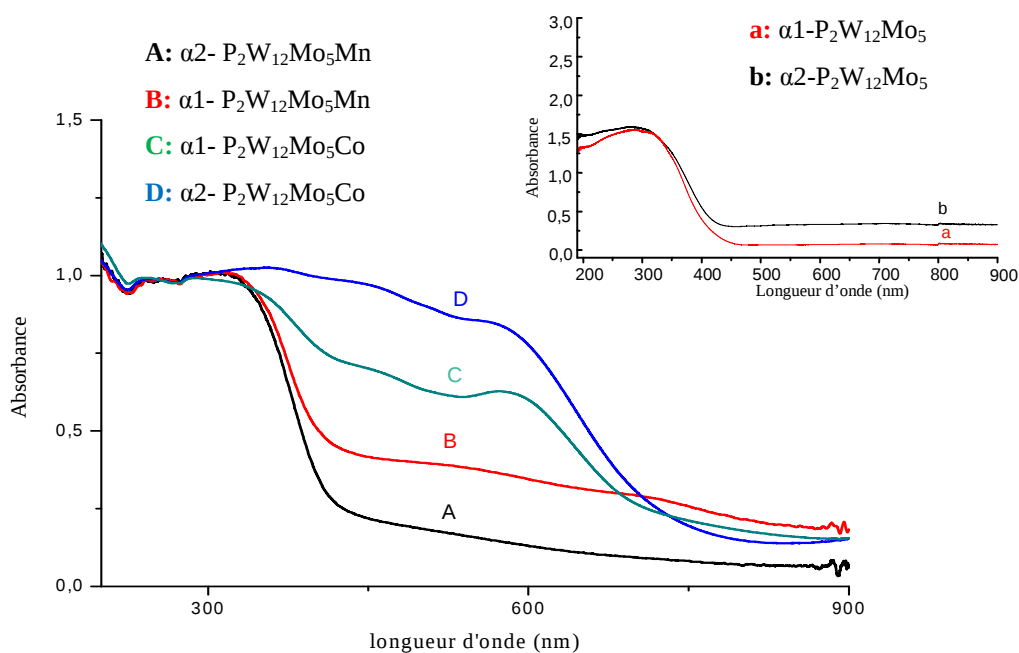
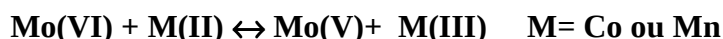


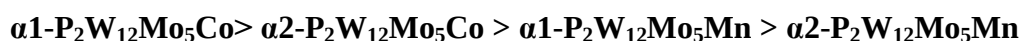
Figure III.6: Spectre UV-Vis des POMs à l'état solide : $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (A), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (B), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (C), $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (D), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$ (a) et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$ (b)

La figure III.6 montre les spectres UV-Vis enregistrés à l'état solide des POMs substitués $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (A), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (B), $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (C) et $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (D). Une autre bande d'absorption aux environs de 600 nm, en plus de la

large bande d'absorption (200-500 nm) est observée. Elle est attribuée à la transition d-d de l'espèce Mo(V) en coordination octaédrique [7,11,12]. Il est à noter que les composés lacunaires utilisés pour préparer les POMs substitués ne présentent pas la bande à 600nm (figure III.6), ils sont de couleur blanche. En revanche, la bande caractéristique du Mo(V) apparaît sur les spectres UV des POMs substitués au cobalt ou au manganèse. Ce résultat suggère que $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (A), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (B), $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (C) et $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (D) sont partiellement réduits. Un échange d'électrons entre Mo(VI) et M(II) selon l'équation redox suivante a probablement eu lieu :



Il a été rapporté que l'intensité de la bande d'absorption à 600nm peut refléter la concentration en ions Mo(V) dans le polyoxométallate [7]. Il est à remarquer que l'intensité de la bande caractéristique du Mo(V) est plus importante dans le cas des POMs substitués au cobalt, comparés à ceux substitués au manganèse (figure III.6). De plus, l'intensité de cette bande est plus importante dans le cas de l'isomère $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (de couleur marron foncé) comparé à l'isomère $\alpha 2$ de couleur marron clair. D'autre part, le spectre UV-Vis de $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ présente une allure déformée comparée à celle des autres POMs. Cet état confirme les modifications des bandes de vibration métal-oxygène observées en spectroscopie IR (tableau III.1). Egalement, dans le cas des POMs contenant le manganèse, la bande à 600nm est plus intense pour l'isomère $\alpha 1$. Ainsi, l'ordre d'intensité de la bande qui est directement liée à la quantité de Mo(V) varie comme suit :



III. Conclusion

La caractérisation physico-chimique des POMs, $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$, $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$, $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$ a conduit aux résultats suivants:

- l'analyse par IR a montré que les POMs préparés présentent des bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson. La présence de deux bandes de vibration supplémentaires de faible intensité suggère que la structure est perturbée quand un ion (Mo(VI) ou W(VI)) est substitué par l'ion Mn^{2+} ou Co^{2+} . Ce résultat pourrait être du à la faible charge des ions Mn(II) et Co (II) comparés à celle de l'ion Mo(VI) ou W(VI).

- la spectroscopie UV-Vis a montré que les hétéropolyanions de Dawson présentent une forte bande d'absorption associée au transfert de charge oxygène-M (M : W(VI), Mo(VI), Mn(II) et Co(II)) et que la substitution d'un atome de W ou de Mo par un atome de Co ou de Mn a conduit à des composés partiellement réduits.

Références bibliographiques

- [1] L.Dermeche; N.Salhi; S. Hocine; R. Thouvenot; C. Rabia. *J. Mol Catal A: Chem.* 2012, 356, 29– 35
- [2] R. Contant; J. P. Ciabrini. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981, 43, 1525.
- [3] J. Randall; D.K. Lyon; R.J. Domaille; R.G. Finke; A.P. Ginsberg; A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1998.
- [4] R. Contant; M. Abbessi; R. Thouvenot; G. Hervé. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 3597–3604.
- [5] K. Bousklet, M. Smara, Preparation, Caractérisation et réactivité des POMs type DAWSON dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Mémoire de master en chimie option Analyse et contrôle, USTHB. 2013.49p.
- [6] C. Rocchiccioli-Deltcheff; R. Thouvenot. *Spectrosc. Lett.* 1979, 12, 2, 127–138.
- [7] F. Cavani; R. Mezzogori; A. Pigamo; F. Trifiro. *Chem. Eng. J.* 2001, 82, 33–42
- [8] L. Dermeche; R. Thouvenot; S. Hocine; C. Rabia. *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 3896-3900.
- [9] T. Mazari; C. Marchal-Roch; S. Hocine; N. Salhi; C. Rabia. *J. Natural Gas Chemistry.* 2009, 18, 319–324.
- [10] T. Mazari; C. Marchal-Roch; S. Hocine; N. Salhi; C. Rabia. *J. Natural Gaz Chemistry.* 2010, 19, 54–60.
- [11] C. I. Cabelloa; I. L. Botto; H. J. Thomas. *App. Catal. A.* 2000, 197, 79.
- [12] C. Thomazeau; V. Martin; P. Afanasiev. *Appl. Catal. A: Gen.* 2000, 199, 61.

I. Etude des propriétés catalytiques des polyoxométallates de type Dawson

Les propriétés catalytiques des polyoxométallates (POMs) de type DAWSON, de formule $K_{10}P_2W_{12}Mo_5MO_{62}$ (noté $P_2W_{12}Mo_5M$) et $K_{10}P_2W_{15}Mo_2MO_{62}$ (noté $P_2W_{15}Mo_2M$) avec $M=Mn$ ou Co , ont été examinées dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol (-ol), de la cyclohexanone (-one) ou du mélange équimolaire cyclohexanol et cyclohexanone (-ol/-one) en présence de H_2O_2 (30%). L'oxydation de ces substrats conduit aux acides adipique, glutarique et succinique. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la formation de l'acide adipique (AA) qui est séparé des autres produits par cristallisation à froid ($4^\circ C$).

I.1.Principe de la synthèse de l'acide adipique

La méthode expérimentale adoptée est basée sur celle décrite dans la littérature [1]. Le principe de la réaction consiste à oxyder l'alcool ou la cétone qui est un réducteur en acide adipique par le POM qui est un oxydant (figure IV.1). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé comme oxydant pour oxyder le POM qui a été réduit par le substrat.

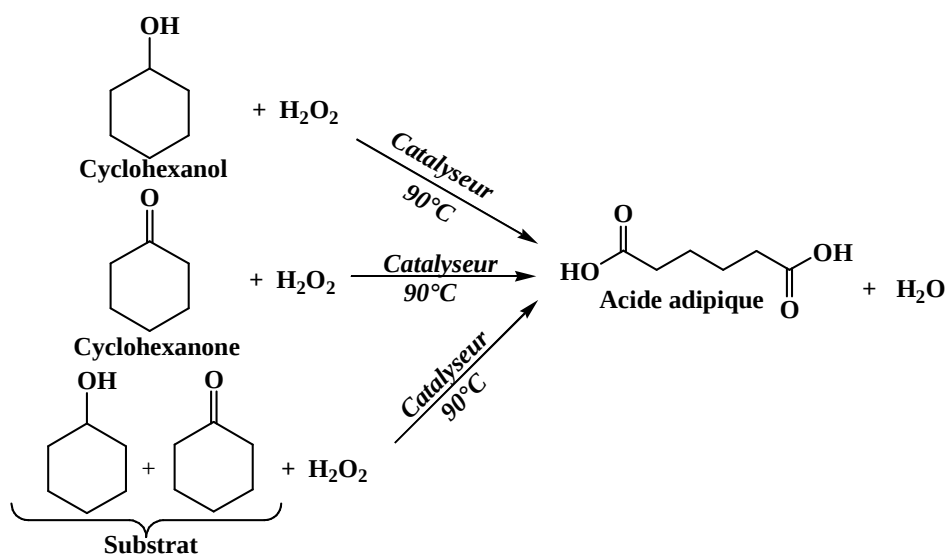


Figure IV.1: Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone ou du mélange équimolaire cyclohexanol-cyclohexanone.

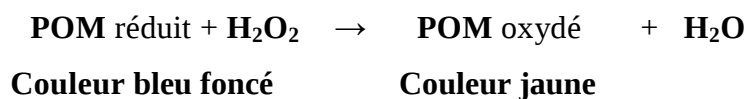
Dans le POM, les éléments qui subissent une réduction sont les métaux de transition $Mo(VI)$ et /ou $M(n)$. La réduction du POM se manifeste par un changement de couleur du

jaune, couleur caractéristique du Mo(VI), vers le bleu, couleur caractéristique du Mo(V) selon l'équation suivante :



avec $\text{M} = \text{Sb(III)}, \text{Sn(II)}, \text{Co(II)} \text{ ou } \text{Mn(II)}$

La phase réduite du POM est à son tour oxydée par l'eau oxygénée, et la coloration jaune est observée (le POM reprend sa couleur initiale). La réduction de H_2O_2 conduit uniquement à la formation de l'eau selon l'équation suivante:



I.2. Caractérisation de l'acide adipique

Les cristaux blancs d'acide adipique formés à 4°C sont récupérés et lavés avec une solution saturée d'acide adipique, cette opération est répétée après chaque test catalytique. L'AA est séché ensuite à une température de 65°C, sa pureté a été vérifiée par la mesure de son point de fusion (152°C) et de l'enregistrement de son spectre IR (Figure IV.2). Le spectre IR de l'AA synthétisé est uniforme à celui de l'AA commercial. Les bandes IR situées vers 3000cm^{-1} (bande large) et 1700cm^{-1} (bande intense), bandes caractéristiques de l'AA, correspondent respectivement aux liaisons OH et C=O des acides carboxyliques. Les autres vibrations inférieures à 1500cm^{-1} correspondent à "l'empreinte digitale" de la molécule.

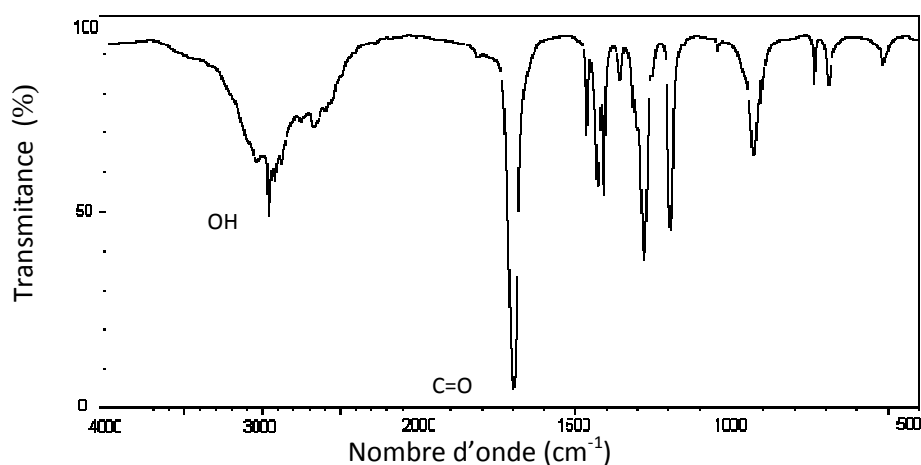


Figure IV.2: Spectre IR de l'acide adipique

I.3. Tests préliminaires

En se basant sur les données de la littérature [1], plusieurs essais préliminaires ont été effectués au niveau de laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, USTHB [2-6] afin de déterminer les conditions optimales. L'ensemble des tests réalisés ont montré que :

- 1- la formation de l'AA n'a pas eu lieu:
 - en absence de catalyseur.
 - en absence de l'eau oxygénée.
 - si H_2O_2 est ajouté en premier sur le catalyseur avant le cyclohexanol.
- 2- le rendement en acide adipique est meilleur dans les conditions suivantes:
 - un temps d'agitation de 20h à 90°C.
 - une vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 800t/min.
 - ajout de H_2O_2 par fraction de 0,5mL/h après chaque réduction du catalyseur.

II. Synthèse de l'acide adipique

Une étude comparative a été réalisée dans le but d'avoir un meilleur rendement en AA. En effet, deux séries de POMs de type Dawson $P_2W_{12}Mo_5M$ et $P_2W_{15}Mo_2M$ ($M=Mn$ ou Co), ont été testées comme catalyseurs en présence de H_2O_2 (30%). Les substrats utilisés sont le cyclohexanol, la cyclohexanone ou le mélange équimolaire (cyclohexanol et cyclohexanone).

Dans cette présente étude, nous avons aussi examiné les paramètres suivants:

- effet de la composition chimique du POM.
- effet de la nature du substrat,
- effet de la masse du catalyseur,
- effet du nombre de moles du substrat.

Sur le rendement en acide adipique.

II.1. Effet de la composition du polyoxométallates sur le rendement en AA

II.1.1. Synthèse de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanol

Le tableau I.1 montre l'activité catalytique des polyoxométallates lacunaires et substitués de type Dawson, dans la réaction de synthèse de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanol à 90°C. La masse de catalyseur utilisée est de 125mg, la vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 800t/min et le temps de réaction de 20h.

Tableau IV.1 : Rendements en AA en fonction de la composition du POM dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol

Polyoxométallates					
Série 1	Rdt (%)	Série 2	Rdt (%)	Série 3	Rdt (%)
-		-	-	α -P ₂ W ₁₂ Mo ₆	43,5
α 1-P ₂ W ₁₂ Mo ₅ □	24,0	α 2-P ₂ W ₁₂ Mo ₅ □	42,7	α -P ₂ W ₁₅ Mo ₂ □	6,0
α 1-P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Mn	22,7	α 2-P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Mn	4,7	α -P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Mn	trace
α 1-P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Co	12,5	α 2-P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Co	19,7	α -P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Co	trace

A partir de l'oxydation de l'alcool, P₂W₁₂Mo₆ et α 2-P₂W₁₂Mo₅□ conduisent au rendement le plus élevé en AA (~43% contre trace -24%). L'introduction du cobalt ou du manganèse dans la lacune de l'hétéropolyanion induit une diminution du rendement en AA. La variation suivante est observée :

- α 1-P₂W₁₂Mo₅□ > α 1-P₂W₁₂Mo₅Mn > α 1-P₂W₁₂Mo₅Co
- α 2-P₂W₁₂Mo₅□ >>> α 2-P₂W₁₂Mo₅Co >> α 2-P₂W₁₂Mo₅Mn
- α -P₂W₁₅Mo₂□ > α -P₂W₁₅Mo₂Mn ~ α -P₂W₁₅Mo₂Co

On rappelle que le POM lacunaire α 1-P₂W₁₂Mo₅□ possède une lacune à la place de l'un des octaèdres de la couronne de la structure Dawson, alors que dans la structure de son isomère α 2-P₂W₁₂Mo₅□, la lacune se trouve à la place de l'un des octaèdres du chapeau.

Pour l'ensemble des catalyseurs, l'ajout des métaux de transition Co et Mn, a fait diminuer le rendement en AA.

II.1.2.Synthèse de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanone

Les résultats de l'activité catalytique des POMs type Dawson vis-à-vis de la formation de l'acide adipique sont donnés dans le tableau IV.2. Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que celles citées auparavant et en présence de la cyclohexanone comme substrat.

L'oxydation de la cyclohexanone donne de meilleurs rendements en AA comparé à l'oxydation du cyclohexanol. Parmi, les POMs testés, P₂W₁₂Mo₆ reste le plus favorable à la formation de l'AA (~51%), suivi de α 1-P₂W₁₂Mo₅□ (40%), α 1-P₂W₁₂Mo₅Co (~33%) et α 2-P₂W₁₂Mo₅□ (~30%). Contrairement au cobalt, l'introduction du manganèse dans les lacunaires

$\alpha 1$ - et $\alpha 2$ - $P_2W_{12}Mo_5\Box$ a entraîné une forte diminution du rendement en AA (11-18 contre 24-34%). En revanche, la présence de Mn dans le lacunaire α - $P_2W_{15}Mo_2\Box$ a conduit à un rendement en AA de ~25% contre ~19% et des traces en présence de α - $P_2W_{15}Mo_2Co$ et de α - $P_2W_{15}Mo_2\Box$ respectivement. Il est à noter que l'oxydation de la cétone en AA semble être favorisée par l'ajout des ions Mn^{2+} et Co^{2+} dans la lacune de $P_2W_{15}Mo_2$ contrairement à celle de l'alcool.

Tableau IV.2. Rendements en AA en fonction de la composition des POM type Dawson dans la réaction d'oxydation cyclohexanone.

Catalyseurs polyoxométallates					
Série 1	Rdt (%)	Série 2	Rdt (%)	Série 3	Rdt (%)
-		-	-	α - $P_2W_{12}Mo_6$	50.68
$\alpha 1$ - $P_2W_{12}Mo_5\Box$	40,0	$\alpha 2$ - $P_2W_{12}Mo_5\Box$	30,4	α - $P_2W_{15}Mo_2\Box$	Trace
$\alpha 1$ - $P_2W_{12}Mo_5Mn$	11,2	$\alpha 2$ - $P_2W_{12}Mo_5Mn$	18,4	α - $P_2W_{15}Mo_2Mn$	25,3
$\alpha 1$ - $P_2W_{12}Mo_5Co$	32,7	$\alpha 2$ - $P_2W_{12}Mo_5Co$	24,0	α - $P_2W_{15}Mo_2Co$	18,7

II.1.3. Synthèse de l'acide adipique par oxydation du mélange équimolaire cyclohexanol-cyclohexanone

L'oxydation de la du mélange (50%cyclohexanol-50%cyclohexanone) a été réalisée à 90°C avec une masse de catalyseur de 0,125g, un temps d'agitation de 20h et une vitesse d'agitation de 800t/min sur les 3 séries de POMs. Les rendements en acide adipique en fonction de la composition du POM et de la nature du substrat sont donnés dans le tableau. IV.3.

L'oxydation du mélange équimolaire alcool-cétone en acide adipique est très sensible à la composition et à l'isomérisie du POM. Les rendements en AA varient entre 2 et 83%. La diminution en AA suivante est observée :

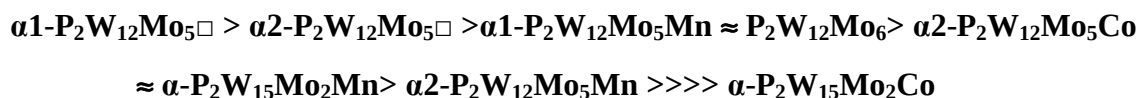


Tableau IV.3. Rendements en AA en fonction de la composition du POM dans la réaction d'oxydation du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone.

Catalyseurs polyoxométallates					
Série 1	Rdt (%)	Série 2	Rdt (%)	Série 3	Rdt (%)
-	-	-	-	P ₂ W ₁₂ Mo ₆	58,4
$\alpha 1$ - P ₂ W ₁₂ Mo ₅ □	82,7	$\alpha 2$ - P ₂ W ₁₂ Mo ₅ □	58,0	α - P ₂ W ₁₅ Mo ₂ □	24,0
$\alpha 1$ - P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Mn	52,7	$\alpha 2$ - P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Mn	31,2	α - P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Mn	41,4
$\alpha 1$ - P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Co	trace	$\alpha 2$ - P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Co	40,6	α - P ₂ W ₁₅ Mo ₂ Co	2,1

D'après les résultats obtenus, avec le mélange équimolaire alcool-cétone, ce sont les POMs lacunaires $\alpha 1$ -P₂W₁₂Mo₅□ et $\alpha 2$ -P₂W₁₂Mo₅□ et P₂W₁₂Mo₆ qui favorisent la formation de l'AA avec des rendements égaux à 83, 58 et 58,4% respectivement. On observe également des rendements considérables de l'ordre de 53, 41 et 40 avec $\alpha 1$ -P₂W₁₂Mo₅Mn, $\alpha 2$ -P₂W₁₂Mo₅Co et α -P₂W₁₅Mo₂Mn respectivement. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de parallèle entre les rendements et la nature du catalyseur. Il est à remarquer que $\alpha 1$ -P₂W₁₂Mo₅Co et α -P₂W₁₅Mo₂Co ne sont pas actifs vis-à-vis de la formation de l'AA à partir du mélange alcool-cétone.

III. Etude Comparative

Le tableau IV.4 présente les rendements en AA en fonction de la composition du POM et de la position des éléments dans la charpente de l'hétéropolyanion dans les réactions d'oxydation des substrats (-ol, -one ou du mélange équimolaire -one/-ol). La nature de l'isomère et celle du substrat influent sensiblement sur le rendement en AA. Ainsi, il ressort du tableau les points suivants :

- dans le cas des hétéropolyanions lacunaires $\alpha 1$ - et $\alpha 2$ -P₂W₁₂Mo₅□, l'isomère $\alpha 1$ conduit aux rendements en AA les plus élevés à partir de l'oxydation de la -one et de celle du mélange -one/-ol avec 40 et ~83% respectivement contre ~31 et ~58% en présence de l'isomère $\alpha 2$. En revanche, ce dernier favorise la formation de AA à partir de l'oxydation du -ol avec ~43 contre ~24% de rendement,

- l'introduction d'un atome de manganèse ou de cobalt dans la lacune entraîne une diminution du rendement en AA de ~24 - ~83% à ~5 - ~53% quelque soit la nature du substrat,
- les rendements obtenus à partir de l'oxydation du mélange -one/-ol sont supérieurs à ceux de l'oxydation du -ol ou de la -one (~31-~83 contre ~5-~43 et ~11- ~40% respectivement), à l'exception du cas de $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ où des traces d'AA ont été observées.

Tableau IV.4 : Rendements en AA en fonction de la composition du POM dans les réactions d'oxydation des substrats (cyclohexanol(-ol), cyclohexanone (-one) ou du mélange équimolaire (-one/-ol).

Catalyseurs	Rendements en AA (Rdt%)		
	-ol	-one	-ol (50%) + -one (50%)
$\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$	24	40,0	82,7
$\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$	42,7	30,4	58,0
$\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$	22,7	11,2	31,2
$\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$	4,7	18,4	52,7
$\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$	12,5	21,1	trace
$\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$	19,7	24,0	40,6
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$	trace	25,3	41,4
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$	trace	18,7	2,1

Afin de cerner les conditions optimales pour la synthèse de l'AA en présence des POMs, nous avons choisis pour l'étude des paramètres de la réaction, les catalyseurs qui ont donné les meilleurs rendements :

- un des POMs lacunaires : $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$ (~83% de Rdt en AA).
- un des POMs substitués de la série $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{M}$: $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (~53% de Rdt en AA).
- un des POMs substitués de la série $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{M}$: $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ (~41% de Rdt en AA).

On note que l'étude des composés $\alpha 1$ et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ a été réalisée dans le cadre d'une thèse de master en 2013 [6]

IV. Paramètres influençant le rendement en acide adipique

Les effets de la masse du catalyseur, du temps de réaction et du nombre de moles du substrat sur l'oxydation du substrat en AA, ont été examinés avec les POMs α 1-P₂W₁₂Mo₅□, α 2-P₂W₁₂Mo₅Mn et α -P₂W₁₅Mo₂Mn, qui ont conduit au rendement le plus élevé en AA. Pour chacun des paramètres étudiés, la température de la réaction et la vitesse d'agitation ont été fixées à 90°C et à 800t/mn. Le substrat utilisé est le mélange équimolaire cyclohexanol (7,5mmol)-cyclohexanone (7,5mmol).

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

L'étude de l'influence de la masse de catalyseur sur le rendement en AA a été réalisée avec une vitesse d'agitation de 800t/min et un temps de réaction de 20h. Les résultats catalytiques obtenus sont représentés sur le tableau IV.5. Les rendements calculés montrent que l'oxydation du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone en AA est très sensible à la masse du catalyseur.

Lorsque la masse du catalyseur augmente de 63 à 250mg, le rendement en AA augmente pour l'ensemble des catalyseurs étudiés et il ressort du tableau IV.5 les résultats suivants :

- le POM lacunaire α 1-P₂W₁₂Mo₅□ conduit au rendement en AA le plus élevé (~83%) avec seulement 125mg de masse de catalyseur. Au-delà de cette masse, à 250mg le rendement en AA reste constant (~84%). Ce résultat suggère la consommation totale du substrat,

- en présence de α 2-P₂W₁₂Mo₅Mn et de α -P₂W₁₅Mo₂Mn, le rendement en AA augmente de ~49 à ~77% et de ~33 à ~69% respectivement, avec l'augmentation de masse du catalyseur de 63 à 250mg. Ces résultats indiquent que pour oxyder le maximum du substrat en AA, la masse de catalyseur ne doit pas être inférieure à 250mg. Par ailleurs, le volume de H₂O₂ augmente de 12 à 18mL pour le α 2-P₂W₁₂Mo₅Mn et de 10 à 19mL pour α -P₂W₁₅Mo₂Mn, avec la masse du catalyseur, résultat attendu vu que la masse du POM réduit a augmenté.

Tableau IV.5: Effet de la masse des catalyseurs sur le rendement en acide adipique.

Substrat : mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone.

m(catalyseur) (mg)	n (catalyseur) (10 ⁻⁵ mol)	Rendement en AA (%)	V (H ₂ O ₂) (mL)
α_1-P₂W₁₂Mo₅□			
63	3,7	30,3	12
125	7,4	82,7	14
250	14,8	83,7	16
α_2-P₂W₁₂Mo₅Mn			
63	3,7	48,9	12
125	7,4	52,7	14,5
250	14,8	76,7	18
α-P₂W₁₅Mo₂Mn			
63	3,7	32,7	10
125	7,4	41,4	13
250	14,8	69,2	19

Conditions : n_{substrat} = 15 mmol, T°_{réaction}: 90°C, vitesse d'agitation: 800t/min
et temps de réaction= 20heures.

IV.2. Effets du temps de réaction sur le rendement en acide adipique

L'étude de l'effet du temps de réaction a été réalisée sur les POMs α_1 -P₂W₁₂Mo₅□ et α_2 -P₂W₁₂Mo₅Mn. Le tableau IV.6 montre les résultats obtenus en utilisant les mêmes conditions opératoires. Nous avons réalisée une série de tests équivalents pendant 15 et 20h de réaction. Après chaque temps fixé, on arrête la réaction et on récupère l'AA après cristallisation à 4°C. les résultats obtenus montrent que:

- pour α_1 -P₂W₁₂Mo₅□, le rendement en AA est de ~80% après 15h de réaction avec une consommation en H₂O₂ de 10,5mL. Au delà de 15h, le rendement en AA varie peu (~83%) de même que la consommation en H₂O₂ (12,5mL).
- dans le cas de α_2 -P₂W₁₂Mo₅Mn, après 15h de réaction le rendement en AA est de ~31% et atteint un maximum de ~53% après 20h de réaction.

Tableau IV.6: Effets du temps de réaction sur le rendement en acide adipique.

Substrat: mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone.

Temps de réaction (h)	V _{H₂O₂} (mL)	Rendement en AA (%)
α_1-P₂W₁₂Mo₅□		
15	10,5	80,6
20	12,5	82,7
α_2-P₂W₁₂Mo₅Mn		
15	10,5	30,4
20	11,5	52,7

Conditions : n_{substrat} = 15 mmol, T^o_{réaction} : 90°C, m_{catalyseur} = 0,125g, vitesse d'agitation: 800t/min

IV.3. Effet du nombre de mole de substrat sur le rendement en AA

L'étude de l'influence du nombre de moles du mélange équimolaires (-ol/-one) sur le rendement en AA, a été étudiée avec les catalyseurs α_2 -P₂W₁₂Mo₅Mn et α_1 -P₂W₁₂Mo₅. La masse de catalyseur a été fixée à 63mg. Les résultats obtenus sont notés sur le tableau IV.7. Une augmentation du nombre de moles de substrat d'un facteur de 2 (de 15 à 30mmol) conduit à une diminution de rendement en AA de 30 à 22% en présence de α_1 -P₂W₁₂Mo₅, et de 49 à 14 en présence de α_2 -P₂W₁₂Mo₅Mn, respectivement suggérant qu'une masse de catalyseur de 63mg n'est pas suffisante pour oxyder 30mmole de substrats.

Tableau IV.7: Effet du nombre de mole de substrat sur le rendement en AA. Substrat : mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone.

Catalyseur m=63mg	-ol/-one (mmol)	V _{H₂O₂} (mL)	Rendements en AA (%)
α_1 -P ₂ W ₁₂ Mo ₅	15	10,5	30,3
	30	9,5	21,7
α_2 -P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Mn	15	12	48,9
	30	11,5	13,8

Conditions : T^o_{réaction} : 90°C, m_{catalyseur} = 0,125g, vitesse d'agitation: 800t/min
et temps de réaction= 20heures.

V. Durée de vie du catalyseur

Des tests catalytiques ont été effectués pour vérifier l'activité catalytique des POMs après 20h de réaction (tableau IV.8). Après récupération des cristaux de l'acide adipique, 15mmol du mélange équimolaires (-ol/-one) ont été ajoutés au filtrat contenant le catalyseur utilisé dans le premier cycle de réaction. L'oxydation, lors du second cycle, a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires avec 15mmol du substrat, un temps de réaction de 20h et une vitesse d'agitation de 800t/min.

Tableau IV.8: Rendement en AA (R(%)) après le 1^{er} et 2^{ème} cycle de réaction d'oxydation du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone. Catalyseur : α_1 -P₂W₁₂Mo₅ et α_2 -P₂W₁₂Mo₅Mn.

Catalyseur	Rdt (%) 1 ^{er} cycle	Rdt (%) 2 ^{ème} cycle	Somme des Rdt (%)
α_1 -P ₂ W ₁₂ Mo ₅ □	82,7	8,0	90,7
α_2 -P ₂ W ₁₂ Mo ₅ Mn	52,7	7,5	60,2

Les résultats du tableau IV.8 montre que les deux catalyseurs α_1 -P₂W₁₂Mo₅□ et α_2 -P₂W₁₂Mo₅Mn continuent à avoir une activité catalytique dans un second cycle de réaction (2^{ème} cycle). Les deux POMs présentent environ 8% de rendement en AA. Un résultat très faible par rapport au résultat obtenu avec un catalyseur frais (1^{er} cycle). Cette baisse de rendement en AA pourrait s'expliquer par la diminution du volume du filtrat récupéré après cristallisation de l'AA ainsi que la concentration du catalyseur dans le mélange avec l'augmentation du volume d'eau provenant de la réduction de l'eau oxygénée.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus suggère que, les POMs lacunaires conduisent aux rendements le plus élevé en AA comparés aux POMs substitués qui favoriserait probablement les autres acides glutarique et succinique. Dans la littérature il a été mentionné qu'une lacune dans un polyoxométallate se comporterait comme un ligand pentadentate [7]. D'autre part, certains auteurs ont rapporté que, en plus de sa fonction d'oxyder le POM, H₂O₂ conduirait en même temps à la formation d'espèces « peroxo-POM_{ox} » qui seraient probablement les sites actifs dans la formation de l'acide AA [8]. L'ensemble de ces données suggère que les composés lacunaires sont favorables à la formation de l'espèce « peroxo-POM_{ox} » responsable de l'activité catalytique des POMs vis-à-vis de la synthèse de l'AA.

V. Conclusion

Les tests catalytiques des POMs ont montré que la formation de l'acide adipique est très sensible à la composition et à l'isomérisie du POM ainsi qu'à la nature du substrat. Les rendements les plus élevés sont obtenus en utilisant le mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone comme substrat et en présence des POMs $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$, $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$ et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ comme catalyseur, ils sont de l'ordre de ~83, ~58% et ~53% de rendement en AA respectivement.

- Les tests catalytiques des POMs, réalisés dans la synthèse de l'acide adipique ont montré que les conditions opératoires suivantes: une masse de catalyseur de 125mg, 15mmol de mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone et 20h de réaction sont celles qui conduisent au rendement le plus élevé en acide adipique.

Les tests réalisés afin de recycler le catalyseur ont montré que les POMs $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$ et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ pourrait être actif dans un second cycle de réaction d'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en AA.

- L'activité catalytique élevés des POMs lacunaires vis-à-vis de la synthèse de l'AA suggère que la cavité pentadentate dans les POM lacunaire, est favorable à la formation de l'espèce « peroxo-POM_{ox} » responsable de la réactivité des POMs.

Références bibliographiques

- [1] K. Nomiya; M. Miwa; Y. Sugaya. Polyhedron. 1984, 3, 5, 607,410.
- [2] M. Moudjahed. Préparation, caractérisation et réactivité des polyoxométallates de type Dawson. 2012. Thèse de Magister, USTHB(Alger).
- [3] A. Tahar. Préparation et caractérisation des hétéropolysels $M_xPMo_{12}O_{40}$ et $M_xPMo_{11}VO_{40}$ (M_x : H, Fe, Co, Ni). Etude de leurs propriétés catalytique. 2012. Thèse de Magister, USTHB(Alger).
- [4] T. Mazari; S. Benadji; A. Tahar; L. Dermeche; C. Rabia. Journal of Materials Science and Engineering B. 2013, 3, 3, 146-152.
- [5] S. Benadji; T. Mazari; L. Dermeche; N. Salhi; E. Cadot; C. Rabia. Catal Lett. DOI 10.1007/s10562-013-1025-3.
- [6] K. Bousklet, M. Smara, Preparation, Caracterisation et réactivité des POMs type DAWSON dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Thèse de chimie option Analyse et contrôle, USTHB. 2013.49p.
- [7] T. J. R. weakley, structure and bonding,1974, 18, 131.
- [8] S. Ren, Z. Xie, L. Cao, X. Xie, G. Qin, J. Wang., J. Catal. Com., 2009, 10, 464–467.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail est l'application des polyoxométallates de type Dawson de formule $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$, $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$, $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$, $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$, $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$, comme catalyseurs dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Les substrats utilisés sont le cyclohexanol, la cyclohexanone et le mélange cyclohexanol-cyclohexanone en présence du peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les POMs préparés ont été caractérisés par spectroscopies IR et UV-visible.

- L'analyse par spectroscopies IR et UV-Vis a montré que, les POMs préparés présentent la structure de l'anion Dawson et que la substitution d'un atome de W ou de Mo par un atome de Co ou de Mn conduit à des composés partiellement réduits.

- Les tests catalytiques des POMs ont montré que la formation de l'acide adipique est très sensible à la composition chimique et à l'isomérisation du POM ainsi qu'à la nature du substrat. Les rendements les plus élevés sont obtenus en utilisant le mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone comme substrat et en présence des POMs $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$, $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$ et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ comme catalyseur, ils sont de l'ordre de ~83, ~58% et ~53% de rendement en AA respectivement.

- Les tests catalytiques des POMs, réalisés dans la synthèse de l'acide adipique ont montré que les conditions opératoires suivantes: une masse de catalyseur de 125mg, 15mmol de mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone et 20h de réaction sont celles qui conduisent au rendement le plus élevé en acide adipique.

- Les tests catalytiques réalisés afin de recycler le catalyseur ont montré que les POMs $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\Box$ et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ pourrait être actif dans un second cycle de réaction d'oxydation du mélange alcool/cétone en AA.

Les composés lacunaires sont favorables à la formation de l'espèce « peroxo-POM_{ox} » responsable de l'activité catalytique des POMs vis-à-vis de la synthèse de l'AA.

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

Liste des Figures

Figure I.1:	Formule moléculaire de l'acide adipique	2
Figure I.2:	Projection du réseau cristallin de l'acide adipique sur le plan (<i>ac</i>) suivant l'axe <i>b</i>	3
Figure I.3:	Différentes voies de production de l'acide adipique à partir du benzène.	4
Figure I.4:	Formation des polyoxométallates (polyanions et hétéropolyanions)	8
Figure I.5:	Structure de : a) Keggin; b) Anderson; c) Lindqvist; d) Dawson.	9
Figure I.6:	Structure de l'anion de Keggin $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ et les différents types d'atomes d'oxygène.	11
Figure I.7:	Représentation polyédrique des isomères de l'anion de Keggin $[\text{MM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$	11
Figure I.8:	Description de la structure de Dawson	12
Figure I.9:	Isomères α , β ϵ γ du POM de type Dawson	13
Figure I.10:	Isomères $\alpha 1$ et $\alpha 2$ de l'hétéropolyanion monovacant	13
Figure I.11:	Isomères $\alpha 1$ et $\alpha 2$ de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$	14
Figure I.12:	A) Couronne de type Anderson. B) Composé de type Anderson possédant un atome central	15
Figure I.13:	Composé de type Lindqvist.	15
Figure I.14:	Structure de l'hétéropolyacide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $12\text{H}_2\text{O}$).	16
Figure I.15:	Cycle de réaction selon le mécanisme de Mars et Van Krevelen	20
Figure III.1:	Schéma de synthèse des POMs substitués type Dawson de formule $\alpha 1\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MO}_{62}$ et $\alpha 2\text{-LiK}_9\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{MO}_{62}$ avec $\text{M}=\text{Mn}$ ou Co	34
Figure III.2:	Schéma de synthèse des POMs substitué type Dawson de formule $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{XO}_{62}$ avec $\text{M}=\text{Mn}$ ou Co	34
Figure III.3:	Spectre IR de $\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_6\text{W}_{12}$	36
Figure III.4.A:	Spectres FTIR de $\alpha 2\text{-LiK}_9\text{P}_2\text{Mo}_5\text{W}_{12}\text{O}_{61}$ (a), $\alpha 2\text{-LiK}_9\text{P}_2\text{Mo}_5\text{MnW}_{12}\text{O}_{61}$ (b).	38
Figure III.4.B:	Spectre FTIR de $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$ (a) et $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (b).	38
Figure III.5:	Spectre UV-Vis des POMs à l'état solide : $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (a), $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Mn}$ (b) et $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (c).	39
Figure.III.6:	Spectre UV-Vis des POMs à l'état solide : $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (A), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Mn}$ (B), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (C), $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Co}$ (D), $\alpha 1\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$ (a) et $\alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$ (b)	39
Figure IV.1:	Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone ou du mélange équimolaire cyclohexanol-cyclohexanone.	43
Figure IV.2:	Spectre IR de l'acide adipique	44

Liste des Tableaux

Tableau I.1:	Autres méthodes de synthèse de l'acide adipique	7
Tableau I.2:	Les différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin.	10
Tableau I.3:	Evolution de la symétrie cristalline de l'hétéropolyacide hydratés $H_3PMo_{12}O_{40}$ en fonction de la température	19
Tableau I.4:	Autres applications catalytiques des polyoxométallates type Dawson et Keggin.	21
Tableau II.1:	Résultats du dosage de H_2O_2 commercial par $KMnO_4$.	32
Tableau II.2:	Composés organiques et leurs caractéristiques	32
Tableau III.1:	Fréquences IR des bandes de vibration des hétéropolysels $\alpha_1-P_2W_{12}Mo_5X$, $\alpha_2-P_2W_{12}Mo_5X$ et $\alpha-P_2W_{15}Mo_2X$ ($X=Co$ ou Mn). Comparaison avec les bandes IR de P_2W_{18} et de $P_2W_{12}Mo_6$.	37
Tableau IV.1 :	Rendements en AA en fonction de la composition du POM dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol	46
Tableau IV.2 :	Rendements en AA en fonction de la composition des POM type Dawson dans la réaction d'oxydation cyclohexanone.	47
Tableau IV.3 :	Rendements en AA en fonction de la composition du POM dans la réaction d'oxydation du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone.	48
Tableau IV.4 :	Rendements en AA en fonction de la composition du POM dans les réactions d'oxydation des substrats (cyclohexanol(-ol), cyclohexanone (-one) ou du mélange équimolaire (-one/-ol).	49
Tableau IV.5:	Effet de la masse des catalyseurs sur le rendement en acide adipique. Substrat : mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone.	51
Tableau IV.6:	Effets du temps de réaction sur le rendement en acide adipique. Substrat: mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone.	52
Tableau IV.7:	Effet du nombre de mole de substrat sur le rendement en AA. Substrat : mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone. Catalyseur : $\alpha_1-P_2W_{12}Mo_5$ et $\alpha_2-P_2W_{12}Mo_5Mn$.	52
Tableau IV.8:	Rendement en AA (Rdt(%)) après le 1 ^{er} et 2 ^{ème} cycle de réaction d'oxydation du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone. Catalyseur : $\alpha_1-P_2W_{12}Mo_5$ et $\alpha_2-P_2W_{12}Mo_5Mn$.	53