

N° d'ordre : .....

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

### *THEME*

**Préparation, caractérisation et application catalytique des  
polyoxometallates de type Anderson**

Présenté par : **NOM: GUEZOU** **Prénom : Nacera**

Soutenu publiquement, le 09/07/2019, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>M<sup>me</sup> T .MAZARI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>M<sup>me</sup> L. DERMECHE</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Mr M.MECHOUE</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>

## ***Remerciements***

*Ce travail a été réalisé au département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou sous la direction de **M<sup>me</sup> Leila DERMECHE**, professeur que je remercie très chaleureusement pour ses conseils, sa disponibilité et ses encouragements.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent à **M<sup>me</sup> T.MAZARI** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à notre travail.*

*Je remercie également **M<sup>r</sup> M. MECHOUET**, Maitre de conférence classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi ouzou, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

*A mes chers parents pour leurs sacrifices, leur patience pour nous garantir un environnement familial agréable avec nos frères et sœurs ainsi leurs encouragements et leurs soutient tout au long de notre parcours.*

## Liste des abréviations

---

**AA:** acide adipique

**AG:** acide glutarique

**AS:** acide succinique

**aq:** aqueux

**CCM:** Chromatographie sur couche mince

**HPA:** hétéropolyanion

**HPLC:** Chromatographie Liquide à Haute Performance

**IR-TF:** infrarouge à transformée de Fourier

**Liq:** liquide

**g:** gaz

**-ol:** cyclohexanol

**-one:** cyclohexanone

**POMs:** polyoxométallates

**P<sub>int</sub>:** produit intermédiaire

**POMox:** polyoxométallate oxydé

**POMred:** polyoxométallate réduit

**Rdt:** Rendement

**Tf:** température de fusion

**TCMO:** transfert de charge métal- oxygène

**UV-Vis:** spectroscopie Ultraviolet Visible

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau III.1:</b> Fréquences des bandes de vibration IR de $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{X}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ , X=Zn, Sn, Ni et Sb.....	20
<b>Tableau III.2 :</b> Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction de la composition chimique du catalyseur polyoxométallate.....	24
<b>Tableau III.3 :</b> Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction de la masse de catalyseur $\text{SnMo}_6\text{R}$ .....	25
<b>Tableau III.4:</b> Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction du nombre de mole de la cyclohexanone.....	26
<b>Tableau III.5 :</b> Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction du temps de réaction.....	27
<b>Tableau III.6:</b> Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction de la température de réaction.....	28
<b>Tableau III.7 :</b> Effet de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique.....	29
<b>Tableau III.8 :</b> Test de régénération du $\text{SnMo}_6\text{R}$ .....	30

## Liste des figures

---

<b>Figure I.1:</b> Structure et formation des polyoxométallates.....	3
<b>Figure I.2:</b> Structures principales des hétéropolyanions (HPAs).....	4
<b>Figure I.3:</b> Structure de Keggin[ $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ] <sup>n-</sup> .....	4
<b>Figure I.4:</b> Structure de Dawson[ $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$ ] <sup>n-</sup> .....	5
<b>Figure I.5:</b> Structure de Lindqvist [ $\text{XM}_6\text{O}_{19}$ ] <sup>n-</sup> .....	5
<b>Figure I.6:</b> Structure d'Anderson [ $\text{XM}_6\text{O}_{24}$ ] <sup>n-</sup> .....	5
<b>Figure I.7:</b> Procédé de production de l'acide adipique .....	9
.....	
<b>Figure II.1:</b> Chromatographie sur couche mince .....	15
<b>Figure II.2:</b> Dispositif expérimental du dosage de $\text{H}_2\text{O}_2$ par $\text{KMnO}_4$ .....	17
.....	
<b>Figure III.1:</b> Coordination des octaèdres dans la structure de type Anderson.....	19
<b>Figure III.2:</b> Spectre IR de $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$ .....	19
<b>Figure III.3:</b> Spectres IR de $\text{SnMo}_6\text{R}$ et $\text{SbMo}_6\text{R}$ .....	21
<b>Figure III.4:</b> Spectre UV-vis de $\text{SnMo}_6$ .....	21
<b>Figure III.5:</b> Spectre UV-vis de $\text{NiMo}_6$ .....	21
<b>Figure III.6:</b> Spectre UV-vis de $\text{ZnMo}_6$ .....	21
<b>Figure III.7:</b> Spectre UV-vis de $\text{SbMo}_6$ .....	22
<b>Figure III.8:</b> Spectre UV-vis de $\text{SnMo}_6\text{R}$ .....	22
<b>Figure III.9:</b> Réaction de synthèse de l'acide adipique .....	23
<b>Figure III. 10 :</b> CCM de l'AA formé .....	30
<b>Figure III.11:</b> Chromatogrammes de l'analyse HPLC de l'acide adipique obtenu à partir des tests N° 01,02, 05, 08, 17 et 18.....	31
<b>Figure III.12:</b> Spectre IR de l'acide adipique .....	32

# Sommaire

---

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

## Chapitre I : Etude bibliographique

### A-GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

I. Structure et formation des polyoxométallates.....	3
II. Structures des polyoxométallates .....	4
II.1 Principales structures primaires.....	4
II.1.1 Structure de Keggin .....	4
II.1.2 Structure de Dawson.....	5
II.1.3 Structure de Lindqvist.....	5
II.1.4 Structure de type Anderson .....	5
II.2 Structure secondaire .....	6
II.2.1 Structure des hétéropolyacides .....	6
II.2.2 Structure des hétéropolysels .....	6
III. Propriétés des polyoxométallates .....	6
III.1 Solubilité.....	6
III.2 Propriétés acido-basiques .....	6
III.3 Propriétés oxydo-réduction.....	7
III.4 Propriétés texturale .....	7
IV. Application des POMs .....	7

### B-REACTION DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

I. Production industrielle de l'acide adipique.....	8
II. Impact de la production industrielle sur l'environnement.....	9
III. Procédés de synthèse de l'acide adipique sans HNO <sub>3</sub> .....	10
IV. Procédés de synthèse de l'acide adipique avec le système POM-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
Référence bibliographiques	

## Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales

### I-SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE ANDERSON

# Sommaire

---

I.1	Protocol de préparation .....	13
I.2	Techniques de caractérisation des polyoxométallates .....	13
I.2.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	13
I.2.2	Spectroscopie Ultraviolet Visible (UV-Vis) .....	13
II.	SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE L'ACIDE ADIPIQUE	
II.1	Protocol de synthèse de l'acide adipique .....	14
II.2	Caractérisation de l'acide adipique .....	15
II.2.1	Mesure de point de fusion.....	15
II.2.2	Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) .....	15
II.2.3	Chromatographie sur couche mince (CCM).....	15
III.	Dosage d'une solution de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par KMnO <sub>4</sub> .....	16
	Références bibliographiques	

## Chapitre III : Résultats et discussions

### CARATERISATION ET ACTIVITE CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE ANDERSON

I-CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES .....	18	
I.1	Caractérisation par spectroscopie IR-TF .....	18
I.2	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible .....	21
II-APPLICATION CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES.....	23	
II.1	Réaction et principe de la synthèse de l'acide adipique.....	23
II.2	Synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone.....	23
II.3	Activité catalytique des polyoxométallates de type Anderson .....	24
II.4	Optimisation des paramètres de la réaction .....	24
II.4.1	Effet de masse de catalyseur .....	25
II.4.2	Effet du nombre de mole du substrat .....	26
II.4.3	Effet du temps de réaction sur le rendement en acide adipique .....	26
II.4.4	Effet de la température de réaction .....	28
III.	Synthèse de l'acide adipique à partir d'autres substrats, étude comparative .....	29
IV.	Régénération de catalyseur .....	29

# Sommaire

---

V. Caractérisation de l'acide adipique .....	30
V.1 Caractérisation par chromatographie sur couche mince (CCM).....	30
V.2 Caractérisation par chromatographie liquide à haute performance .....	31
V.3 Caractérisation par spectroscopie IR .....	32
VI. Conclusion .....	33
Références bibliographiques	
Conclusion générale .....	34

# Introduction générale

# Introduction générale

---

Les polyoxométallates (POMs) sont des nano composés constitués de métaux de transition à degré d'oxydation élevé. Ces métaux s'arrangent sous forme d'octaèdres  $MO_6$  autour d'un hétéroatome ( $XO_4$ ) conduisant à des structures bien distinguées. La forme et la composition chimique de ces POMs leur attribuent des propriétés acido-basiques et rédox particulières d'où leurs applications dans plusieurs domaines. Nous nous sommes intéressés pour ce travail aux propriétés catalytiques des POMs qui ont beaucoup attirées l'attention des chercheurs. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de propriétés catalytiques des POMs de type Anderson, dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique. Cette dernière a été amplement étudiée avec les POMs de type Keggin, mais très peu de travaux utilisent les POMs de type Anderson.

L'acide adipique (AA) est un diacide carboxylique à 6 carbones, il est principalement utilisé dans la production du nylon 6,6; mais aussi dans l'industrie alimentaire et cosmétique. La capacité globale de la production industrielle de l'acide adipique enregistré en 2010 est de l'ordre de 2,6 million de tonnes par an, six ans plus tard elle atteint 3,3 millions de tonnes par an. L'utilisation de l'acide adipique comme matière première est grimpeuse mais malheureusement le procédé industriel utilisé pour sa synthèse est polluant. Il est basé sur l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en présence d'un excès de  $HNO_3$  concentré et d'un catalyseur à base de cuivre et de vanadium. L'inconvénient de ce procédé est la formation des gaz nocifs ( $NO_x$ ) provenant de la réduction de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), notamment  $N_2O$  qui contribue à la pollution de l'atmosphère et à la destruction de la couche d'ozone.

Afin de remédier à ce problème et dans le contexte de la prévention de la pollution, plusieurs améliorations ont été apportées à la réaction de synthèse de l'acide adipique pour substituer le processus industriel. Les systèmes catalytiques proposés utilisent des oxydants respectueux de l'environnement, tels que l'oxygène moléculaire, l'air ou le peroxyde d'hydrogène. Parmi les procédés étudiés, l'application des systèmes POMs- $H_2O_2$  qui ont prouvé leur efficacité. De plus ces catalyseurs sont des matériaux non toxiques et non polluants. Avec cette méthode, l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif, est remplacé par le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , qui se décompose uniquement en eau et l'oxygène. Ces derniers n'ont pas d'effets négatifs sur l'environnement.

L'objectif de notre travail a été donc à la fois l'élaboration des POMs de type Anderson et leur application dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone, en utilisant le procédé de synthèse POM- $H_2O_2$ , respectueux de l'environnement. Une série de POMs de formules  $(NH_4)_4[H_6X(II)Mo_6O_{24}]$ ,  $X=Sn,Sb,Zn,Ni$ , a

## Introduction générale

---

été synthétisée et caractérisée par les spectroscopies IR et UV-Visible. L'activité catalytique de ces sels a été étudiée en examinant l'influence de la composition chimique du catalyseur et les effets des paramètres de la réaction de synthèse sur le rendement en acide adipique.

Le présent mémoire sera constitué de trois chapitres, le premier est destiné à l'étude bibliographique qui concerne les POMs et la réaction de synthèse de l'AA. Il sera suivi du chapitre intitulé 'matériels et méthodes de préparation' où les protocoles de synthèse et les techniques de caractérisations seront données. Le dernier chapitre concerne la discussion des résultats de caractérisation spectroscopiques et de l'activité catalytique des polyoxométallates étudiés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. A la fin, on terminera par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus.

# **Chapitre I**

## **Etude Bibliographique**

## A.GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates (POMs) sont des nano composés inodores et non toxiques, leur squelette est constitué par des métaux de transition avec un état d'oxydation élevé (Mo(VI), W(VI), V(V)). Ils forment une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène [1]. Plusieurs catégories de POMs peuvent être formées tout dépend des réactifs choisis, du pH et de la température. Ils sont stables à la fois à l'état solide et en solution, ce qui les rend utilisables comme catalyseurs hétérogènes ou homogènes. Ils sont généralement solubles dans les solutions aqueuses et non aqueuses [2] à l'exception des sels ayant des gros cations (insolubles).

### I. Structures et formation des polyoxométallates

La structure des POMs peut être décrite par l'association de groupes tétraédriques et/ou octaédriques qui partagent des sommets, des arêtes et/ou des faces [3]. La condensation en milieu acide d'oxoanions  $[MO_x]^{n-}$  conduit à la formation des isopolyanions  $[M_mO_y]^{z-}$ . Lorsque la condensation de ces ions s'effectue autour d'un hétéroatome X ( $Si^{VI}$ ,  $Ge^{IV}$ ,  $P^V$ ,  $As^V$ ,  $Al^{III}$ ...), on obtient des hétéropolyanions  $[X_xM_mO_y]^{z-}$ . Si le contre-ion est un  $H^+$ , on obtient des hétéropolyacides de formule brute  $H_z[X_xM_mO_y]$ , et si le contre-ion est un cation métallique ou un cation organique on obtient des hétéropolysels.

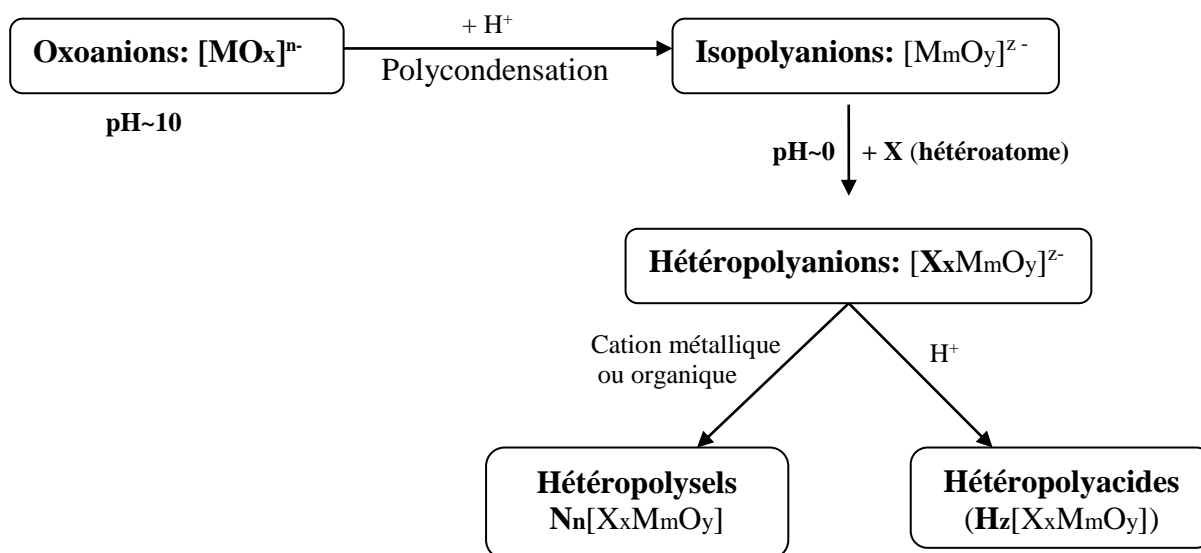


Figure I.1 : Structure et formation des polyoxométallates

## II. Structures des polyoxométallates

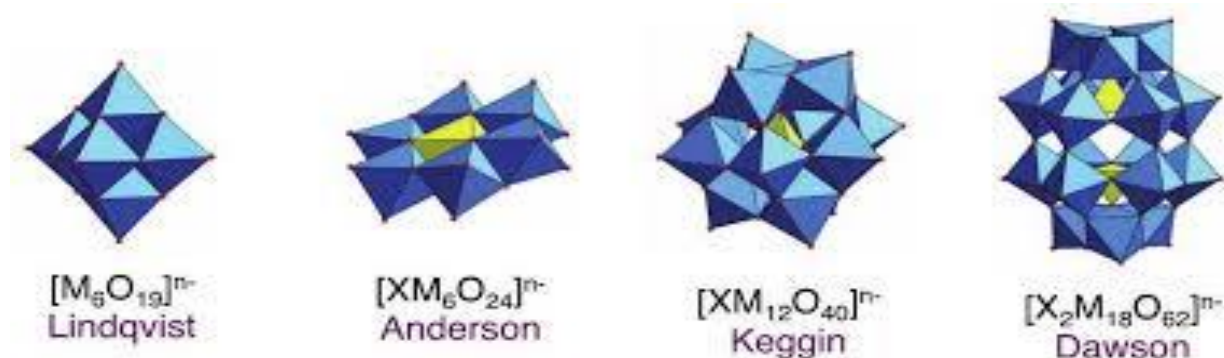
L'arrangement de l'hétéropolyanion (structure primaire) en présence d'un contre-ion et de l'eau d'hydratation forme la structure du polyoxométallate, qui est appelée 'structure secondaire'. Le système cristallin du POM est sensible à la nature de contre-ion et au nombre de molécules d'eau de cristallisation.

### II.1 Principales structures primaires

Les hétéropolyanions (HPA) se caractérisent par leur rapport M/X. On obtient des composés différents en variant X ( $\text{Si}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ...) ou le métal M ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ...), mais aussi le rapport  $M/X = (12, 11, 9, 6...)$ [4].

On distingue ainsi :

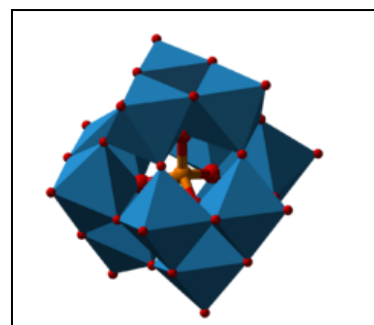
- HPA de Lindqvist ( $X/M=1/6$ )  $[\text{XM}_6\text{O}_{19}]^{n-}$  (isolé par Lindqvist en 1952) [5].
- HPA d'Anderson ( $X/M=1/6$ )  $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$  (isolé par Anderson en 1937) [6].
- HPA de Keggin ( $X/M=1/12$ )  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  (isolé par Keggin en 1934)[7].
- HPA de Dawson ( $X/M=2/18$ )  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$  (isolé par Dawson en 1954)[8].



**Figure I.2:** Structures principales des hétéropolyanions (HPAs)

#### II.1.1 Structure de Keggin

La structure de Keggin de formule  $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^{n-}$  est la mieux connue des hétéropolyanions, et constitue le type le plus étudié en catalyse d'oxydation [2]. Cette structure est constituée d'un assemblage de 4 groupements trimétalliques  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  entourés autour d'un tétraèdre  $\text{XO}_4$ . Chaque groupement est constitué de 3 octaèdres  $\text{MO}_6$  qui sont reliés entre eux par des arêtes.

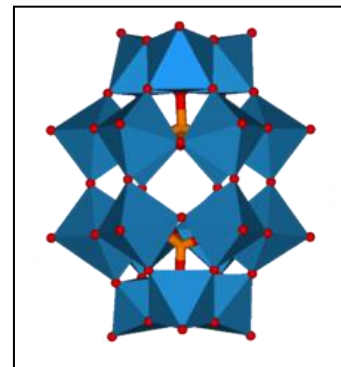


**Figure I.3:** Structure de Keggin  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$

### II.1.2 Structure de Dawson

L'assemblage de deux anions  $[XM_9O_{34}]^{n-}$  qui dérivent de la structure de Keggin forme un dimère appartenant à la structure de type Dawson, de formule  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ , où on distingue deux types de groupements :

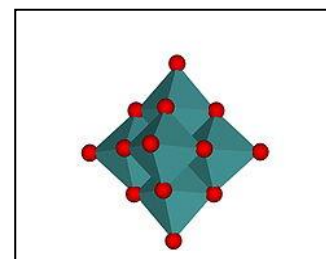
- les groupements  $M_2O_{10}$  qui résultent de la condensation de 2 octaèdres  $MO_6$  par mise en commun d'arête,
- les groupements  $M_3O_{13}$  qui résultent de l'union de trois octaèdres  $MO_6$  mettant deux à deux une arête en commun [9].



**Figure I.4:** Structure de Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$

### II.1.3 Structure de Lindqvist

La structure de Lindqvist est obtenue par l'assemblage de six octaèdres  $MO_6$ ; chaque octaèdre partage quatre arêtes avec quatre octaèdres voisins [10].

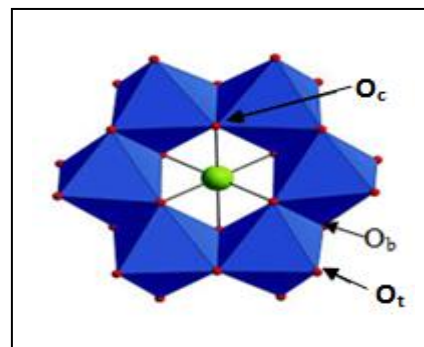


**Figure I.5:** Structure de Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$

### II.1.4 Structure de type Anderson

Cette structure est de formule  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ , elle est constituée de l'assemblage de six octaèdres  $MO_6$  dans un même plan autour d'un atome X. Les octaèdres se regroupent deux à deux par mise en commun d'une arête et forment ainsi 3 groupes bimétalliques  $M_2O_{10}$ . Chaque octaèdre  $MO_6$  partage donc une arête avec chacun des deux octaèdres voisins (arête inter et arête intra groupement bimétallique  $M_2O_{10}$ ) et un sommet avec l'octaèdre  $XO_6$  [11]. Ces anions possèdent des protons non acides qui participent à leur structure. Les différents types d'oxygènes sont:

- 6 atomes d'oxygène central ( $O_c$ ) qui sont liés à l'octaèdre  $XO_6$  et à 2 octaèdres  $MO_6$ ,
- 6 atomes d'oxygène ( $O_b$ ) entre 2 octaèdres par mise en commun d'arête,
- 12 atomes d'oxygène ( $O_t$ ) liés uniquement à un atome de métal dans l'octaèdre  $MO_6$ ; ces oxygènes possèdent une grande réactivité pour former des nouveaux composés hybride [12,13].



**Figure I.6:** Structure d'Anderson  $[XM_6O_{24}]^{n-}$

## II.2 Structure secondaire

### II.2.1 Structure des hétéropolyacides

L'hétéropolyacide est constitué d'un hétéropolyanion et des protons comme contre-ion. Ces protons, associés à l'eau de cristallisation, existent sous forme d'ions oxonium  $[H_5O_2]^+$  ou  $H^+(H_2O)_m$  [14].

### II.2.2 Structure des hétéropolysels

A partir des hétéropolyacides, on peut synthétiser des sels par substitution partielle ou totale des protons; donc la structure primaire de l'hétéropolyanion est conservée par contre la structure secondaire dépendra de la nature du contre-ion. Les hétéropolysels sont plus stable que les hétéropolyacides [15]. Par conséquent, deux types d'hétéropolysels peuvent exister:

- **type A** : lorsque le contre-ion a un petit rayon ( $Li^+$ ,  $Na^+$ , ...) [16].
- **type B** : lorsque le contre-ion est volumineux ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ , ...) [17].

## III. Propriétés des polyoxométallates

### III.1 Solubilité

• **En milieu aqueux**, la solubilité des polyoxométallates dépend de leur structure et de la nature du contre-ion [18]:

- les POMs dont le contre-ion présente un petit rayon ionique sont solubles,
- les POMs dont le contre-ion présente un grand rayon ionique; ne sont pas solubles.

• **En milieu organique**, ils sont généralement très peu solubles, mais leur solubilité dépend du solvant, et peut être nettement améliorée en les transformant en sels d'ammoniums quaternaires [19].

### III.2 Propriétés acido-basiques

L'acidité des POMs est fonction de la composition chimique de l'hétéropolyanion. Ainsi, l'acidité dépend de la nature de l'hétéroatome, elle suit l'ordre décroissant suivant :  $P(V) > Si(IV)$  [20]. Les POMs contenant le tungstène sont plus acides que les composés du molybdène et la substitution d'un ou de plusieurs atomes de ces éléments (Mo et W) par le vanadium diminue la force d'acidité du POM. L'acidité est donc liée à l'électronégativité et à la charge du polyanion [21].

### III.3 Propriétés oxydo-réduction

La réduction de ces composés conduit à des espèces réduites (bleu) désignées par le terme 'hétéropolybleus' dans le cas des POMs contenant le molybdène. Les HPAs oxydés peuvent fixer plusieurs électrons sans que leur structure initiale soit modifiée. Ces formes réduites peuvent participer à des cycles électrocatalytiques. En effet, la réoxydation des formes réduites régénère les formes oxydées, sauf dans quelques cas rares où l'HPA réduit n'est pas suffisamment stable en solution [22].

Le pouvoir oxydant en solution varie dans l'ordre suivant:  $V^V > Mo^{VI} > W^{VI}$  pour un hétéroatome donné, et dans l'ordre suivant:  $P^V > Si^{IV}$  pour un atome de coordination donné [23].

### III.4 Propriétés texturale

Les formes hydroxoniums et les sels du « groupe A », c'est-à-dire ceux dont le contre-ion présente un petit rayon ionique, possèdent une surface spécifique faible, de l'ordre de 1 à 15 m<sup>2</sup>/g, en accord avec leur bonne cristallinité. Par contre, les sels du «groupe B», comprenant des cations de diamètre plus important comme Cs<sup>+</sup> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, possèdent une surface spécifique plus élevée [24]. Dans le cas des POMs de type Keggin, la structure des hétéropolyacides et sels de petits cations est triclinique à température ambiante (c-à-d hydratés à 13 molécules d'eau) et cette structure change en fonction de la température. En revanche, les sels de gros cation (exemple Cs<sup>+</sup>) sont de structure cubique et résiste au chauffage.

## IV. Application des polyoxométallates

Les hétéropolyanions sont utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'électrocatalyse, la médecine [27], le magnétisme, la science des matériaux [11], le traitement des déchets radioactifs [25], la biologie. Ils sont utilisés particulièrement comme catalyseurs, pour blanchir la pate à papier [26].

• **En catalyse** : plusieurs procédés catalytiques utilisent les HPAs de type Anderson pour faire des catalyseurs d'hydrotraitement, l'oxydation d'hydrocarbure [11].

• **En chimie des matériaux**: les cellules de stockage photo-électrochimique performantes peuvent être obtenues en associant les HPA avec des semi-conducteurs de type lamellaire [11].

• **En médecine :** Certains POMs présentent des propriétés antitumorales et antivirales. cela s'explique par le fait que les POMs peuvent être réduits, dans les cellules tumorales, en espèces suffisamment toxiques capables de tuer les cellules cancéreuses[27].

• **En biochimie :** Les POMs sont connus pour être de bons agents précipitant pour des protéines cibles. Par exemple la mesure quantitative du cholestérol-HDL repose sur la précipitation sélective du cholestérol-LDL avec du phosphotungstate de sodium ( $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ) et du chlorure de magnésium[28].

## B-REACTION DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

L'acide adipique (AA) ou l'acide hexane-1,6-dioïque, est un composé de base pour la fabrication des nylons, des fibres et de résines en polyamide. Il se présente sous forme de cristaux blancs, sa structure est monoclinique. Les molécules d'AA sont reliées par des liaisons hydrogènes pour former des longues chaînes. Sa température de fusion est de 150° C

### I. Production industrielle de l'acide adipique

Elle comporte deux étapes, la première correspond à l'oxydation de cyclohexane en mélange cyclohexanone/ cyclohexanol par l'oxygène de l'air, l'hydrogénation de phénol en cyclohexanol par l'hydrogène moléculaire, ou bien l'hydratation de cyclohexène en cyclohexanol. Le cyclohexane, phénol ou cyclohexène peuvent être obtenus par l'oxydation ou l'hydrogénation de benzène [29]. Dans la seconde étape, le mélange cyclohexanol / cyclohexanone ou le cyclohexanol est oxydé en acide adipique en présence d'un excès de  $\text{HNO}_3$  (50 - 60 %) et de catalyseur Cu/ V. En plus de l'acide adipique, un mélange d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) apparaît comme produits indésirables.

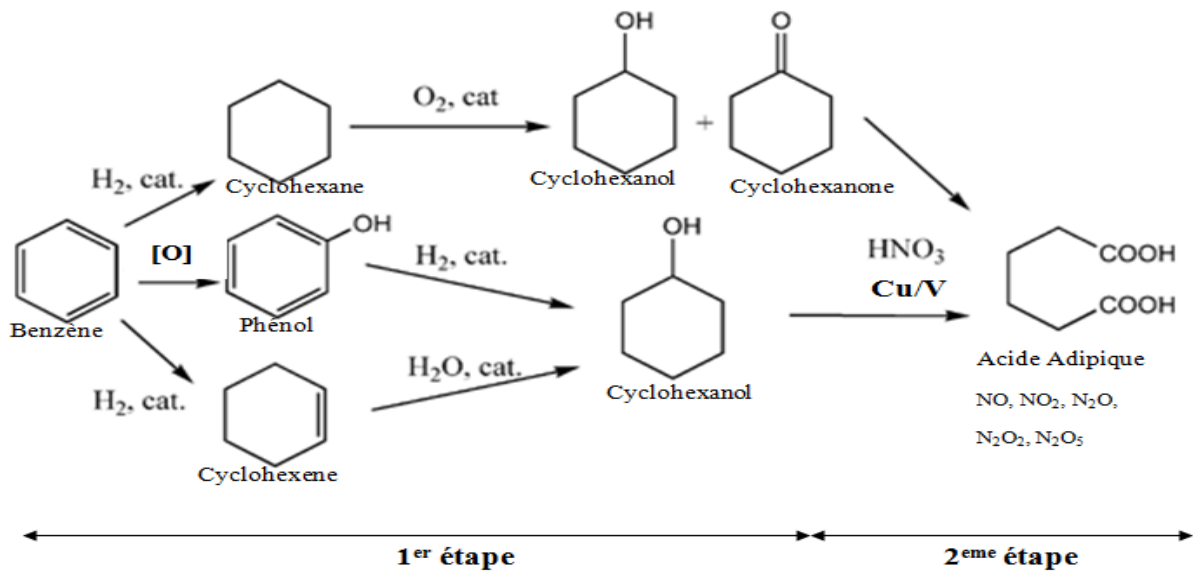
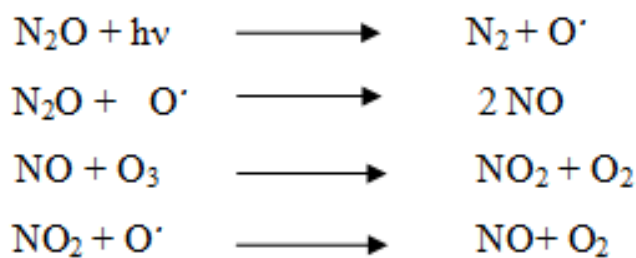


Figure I.7: Procédé de production de l'acide adipique

## II. Impact de la production industrielle sur l'environnement

L'utilisation d'un excès de  $\text{HNO}_3$  dans la production industrielle de l'acide adipique conduit à la formation d'oxydes d'azote ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) qui sont des gaz polluants. Ils contribuent à la destruction de la couche d'ozone et au réchauffement de la planète [30].

Le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) est une molécule thermodynamiquement instable qui se décompose à haute température, en une réaction exothermique, en azote et l'oxygène [31]. Cette décomposition conduit à la formation de  $\text{NO}$  qui est responsable de la destruction de la couche d'ozone  $\text{O}_3$ , comme le montre les réactions suivantes:



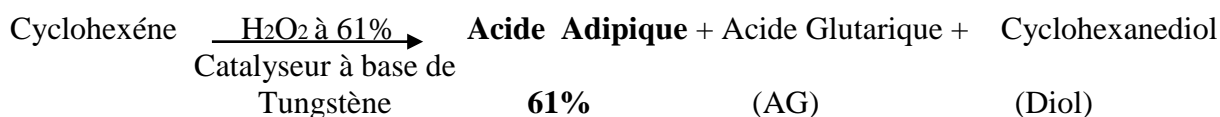
Cependant, plusieurs améliorations ont été réalisées pour tenter d'éviter la pollution en diminuant la quantité de  $\text{HNO}_3$  et en réinjectant le  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  dans le milieu réactionnel pour régénérer le  $\text{HNO}_3$  ; mais il y aura toujours la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  qui est le plus grand polluant. D'autres procédés ont été proposés pour substituer le système industriel  $\text{HNO}_3$ - $\text{Cu/V}$  mais aucun n'a été commercialisé jusqu'à présent.

### III. Procédés de synthèse de l'acide adipique sans HNO<sub>3</sub>

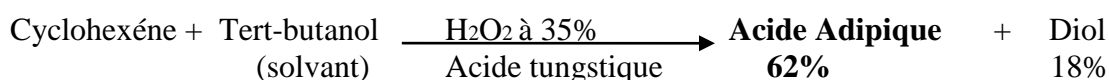
L'objectif de la majorité de travaux de recherche est de substituer l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif, par d'autres qui sont verts et qui ne génèrent pas de polluants, tels que l'air, l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène. Mais aussi de proposer des systèmes catalytiques stables et efficaces.

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

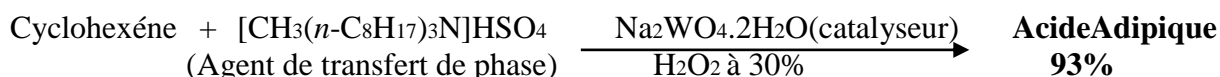
- **Fujitani et coll [32]**



- **Oguchi et coll [33]**



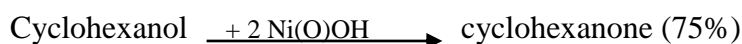
- **Sato et coll [34]**



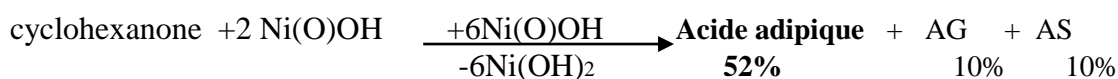
- **Laylin et coll [35]**

La production de l'AA par l'oxydation du cyclohexanol dans un milieu basique en présence d'une électrode en NiOOH selon les réactions suivantes proposées par Laylin et coll :

**-1<sup>er</sup> étape :** Oxydation de cyclohexanol en cyclohexanone



**-2<sup>eme</sup> étape :** Oxydation de la cyclohexanone en acide adipique



#### IV. Procédés de synthèse de l'acide adipique avec le système POM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**K.Nomiya** a montré que les hétéropolysels [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> réagissent d'une façon stœchiométrique en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'une façon catalytique en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol en AA via la cyclohexanone. Comme il a montré que dans ce procédé, le cyclohexanol et le cyclohexanone ont été oxydés par le POM, par contre l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'hétéropolyanion [36].

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

- 32-75% de l'AA ont été obtenus à partir de l'oxydation de cyclohexanone en utilisant des POMs de type **Keggin** de formule Co<sub>x</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, et un rendement de 45% d'AA est atteint avec le POM (NH<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub>Ni<sub>1,25</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [30,37],

- une conversion presque totale (96-100%) de cyclohexanone en présence des sels de type **Keggin** de formules (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>A<sub>y</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (A<sup>n+</sup>:Bi<sup>3+</sup>ou Sn<sup>2+</sup>) et en présence de peroxyde d'hydrogène avec 61% de rendement en acide adipique dans le cas du POM base de Sn [38],

- l'oxydation de cyclohexanol et cyclohexanone en présence du POM type **Dawson** α-K<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>62</sub> comme catalyseur conduit à un rendement de 59% en AA, par contre l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en présence du même type de catalyseur conduit à 69% de rendement de l'AA [39],

- un rendement de l'ordre de 61% en acide adipique a été obtenu à partir de la cyclohexanone, en présence du sel de type **Dawson** de formule CsSnP<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>62</sub> en présence du peroxyde d'hydrogène, et de 31% à partir du cyclohexène et en présence du POM lacunaire LiK<sub>9</sub>P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>61</sub>[40].

- **F.Cavani** a montré en présence des polyoxométallates de type Keggin et de l'oxygène que l'utilisation de l'acide acétique comme co-solvant a conduit à une forte conversion de la cyclohexanone par rapport à la réaction réalisée avec un solvant contenant uniquement de l'eau [39].

- L'oxydation de cyclohexane en présence de catalyseur de type **Anderson** de formule [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> a conduit à 87% de rendement en AA [41].

Ces procédés montrent que l'utilisation des polyoxométallates associés au peroxyde d'hydrogène dans la production de l'AA peut être une alternative au système industriel acide

nitrique-Cu/V. Le système POM-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proposé est non corrosif, non toxique et non polluant. Contrairement à HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un oxydant qui se décompose uniquement en oxygène et l'eau. Pour toutes ces raisons, on s'est intéressé à l'étude du système POM type Anderson-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.

**Références bibliographiques**

- [1] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal. Rel. Subj*, 49 (1996).
- [2] W.P. Griffith, *Transition Metal Chem* 16, 548 (1991).
- [3] G.H. R. Contant, *Reviews in Inorganic Chem* 22, 64 (2002).
- [4] C. Martin. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille1, catalyseurs d'hydrodesulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson, N°3360 (2003).
- [5] I. Lindvist, *Acta, Cryst*, 5, 667 (1952).
- [6] J. S. Anderson, *Nature*, A50, 140 (1935).
- [7] F. Keggin, *Proc, Roy.Soc, A* 144, 75 (1934).
- [8] B. Dawson, *Acta .Cryst*, 6,126 (1953).
- [9] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Springer, Berlin, Heidelberg, (1983).
- [10] B. Hasenknopf, *Frantières in Bioscience* 10, 275 (2005).
- [11] H. Degrand. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, nouveaux catalyseurs d'oxydation selective de l'isobutene et de l'isobutane préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson, N°3617 (2005).
- [12] Y. Liu, S- X. Liu, R.G. Cao, H. M. Ji, S.W. Zhang, Y. H. Ren, *Journal State Chem* 181, 2237 (2008).
- [13] H. Chen, H. An, X. Liu, H. Wang, Z. Chen, H. Zhang, Y. Hu ,*Inorganic Chem Communications* 21, 65 (2012).
- [14] L.C. Pauling, *J. Am. Chim, Soc*, 51, 2868 (1929).
- [15] B. Deniel, E. Givens, *Catal today*, 50, 149 (1999).
- [16] C. Rabia, M. M. Bettahar, S. launay, G. Hervè, M. Fournier, *J. Chimie. Physique. Biologie*, 92, 14 (1995).
- [17] L. Dermeche. Thèse de Magister, Chimie Organique, USTHB (2002)
- [18] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Springer, Berlin, Heidelberg, (1983).
- [19] T. Wada, *C. R. Acad. Sci*, 259, 553 (1964).
- [20] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal. Rel. Subj*, 49,113 (1996).
- [21] I.V. Kosevnikov, K. I., *Appl. Catal*, 5, 135 (1983).
- [22] Baker, L. C. W.; Glick, D. C., *Chem. Rev.*1, 98, 23 (1998).
- [23] H. Tsunki, H. Niyama, E. Echigayo, *Chem, Lett*, 645 (1978).
- [24] N.Mizuno, M.Misono, *Chem. Rev.*, Vol. 98, 199(1998).

- [25] R. Bimbong, Thèse de doctorat, Paris 11 ORSAY, polyoxométalates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement (2011).
- [26] I. A. Weinstosk; R. H. Atlla; R. S. Reine; M. A. Moen; K. E. Hammel ;C. J. Houtman; C. L. Hill; M. K. Harru, P; J. Mol, Catal. A; Chimie., 116, 59 (1997).
- [27] T. Yamase, Mol. Eng., 3, 241 (1993).
- [28] G. R. Warnick; C. Mayfield; J. Benderson; Chen, J. S. Albers, J. Am. J. Clin.
- [29] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Codat, C. Rbia, Catal. Lett (2013).
- [30] H. T. Flakns, A. Tyl, M. Jabonska, Chemical physics 64, 76 (2010).
- [31] The Kyoto protocol, United Nation Framework Convention on Climate Chang, Kyoto, Japon, 11 (1997).
- [32] T. Fujitani, M. Nakazawa, Japanese Patent 63– 093746 (1988).
- [33] T. Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa, Chem. Lett, 18, 857 (1989).
- [34] K. Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, Science, 281, 1646 (1998).
- [35] B. V. Lyalin, V. A. Petrosyan, Russian Chem Bulletin "International Edition", 53, (3) 688(2004).
- [36] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, Polyhedron, 3(5), 607 (1984).
- [37] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, C. Rabia, Journal of Materials Science and Enseineening. B3, 146 (2013).
- [38] L. Mouheb, L. Dermeche, T. Mazari, S. Benadji, N. Essayem, C. Rabia, Cat. Lett, 148, 612 (2018)
- [39] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini. Applied Catalysis A: General 391, 118 (2011).
- [40] M. Guerroudj, L. Dermeche, L. Mouheb, T. Mazari, S. Benadji, C. Rabia Bulletin of Chem Reaction Engineering & Cat, 14, 283 (2019).
- [41] Lu. H, Ren. Y, Liu. P, Qi. S, Wang. Y, Freng, Sun. F, Wang. X, Appl. Catal. Gen, 136, 441 (2012).

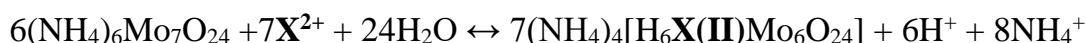
**Chapitre II**  
**Matériels**  
**et**  
**Méthodes expérimentales**

## I-SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE ANDERSON

### I.1 Protocol de préparation

Les sels d'ammonium de formules  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{X}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  avec  $\text{X}=\text{Sn}(\text{II}), \text{Sb}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$  ont été synthétisés selon la méthode décrite dans la littérature [1].

Une solution de sulfate contenant les ions  $\text{X}^{2+}$  ; de concentration 0,5M est ajoutée goutte à goutte à la solution d'heptamolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bouillante, et sous agitation jusqu'à la précipitation. Après filtration et séchage à l'air ambiant, nous avons récupéré le sel d'Anderson. Les sels ont été précipités en respectant les proportions stoechiométriques selon l'équilibre ci-dessous :



### I.2 Techniques de caractérisation des polyoxométallates

Les techniques d'analyse utilisées dans cette étude pour caractériser les polyoxométallates synthétisés sont : la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) et la spectroscopie UV-Visible.

#### I.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes utilisées pour déterminer la structure des molécules organiques ou inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Dans notre étude, cette technique permet de déterminer la structure des POMs type Anderson synthétisés. Les fréquences des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons X-O et M-O du POM de type Anderson se situent dans le domaine spectral  $1400\text{-}300\text{cm}^{-1}$ . L'enregistrement des spectres infrarouge a été effectué sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu, IR, Afdinity-1S et tracé à l'aide du logiciel Origin8.

#### I.2.2 Spectroscopie ultraviolet visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Visible est une technique de caractérisation des différents transferts de charge métal-oxygène dans un solide. Les spectres ont été enregistrés entre 200-800 nm sur un spectromètre UV-Visible de marque Thermo scientific Evolution 220.

## II-SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

### II.1 Protocol de synthèse de l'acide adipique

Suite à des travaux antérieurs [2], nous proposons le test de référence selon le protocole ci-joint :

- On utilise un montage à reflux sans solvant organique, dans un ballon on introduit 60 mg de catalyseur et 30 mmole (1,5ml) de substrat (-one,-ol,-one/-ol) à 90°C, sous agitation (1000tr/min) durant 20h.
- On ajoute 0,5ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% à chaque réduction du catalyseur (couleur bleu)
- On reproduit cette opération jusqu'à la consommation totale du substrat (arrêt de la réduction de catalyseur)
- A la fin de la réaction, on met le mélange réactionnel directement au réfrigérateur à 4°C.
- Après 3 à 4 jours, on filtre l'AA cristallisé puis on le lave avec la solution saturée de l'acide adipique.
- On sèche les cristaux de l'acide adipique à l'air ambiant et on pèse pour calculer son rendement.

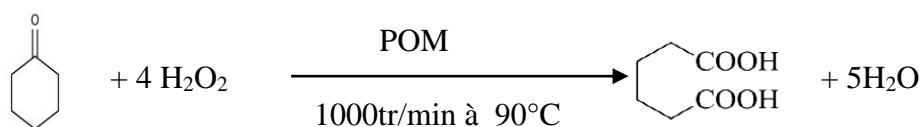
### Calcul de rendement

Le rendement est le rapport entre la quantité de produit obtenue et la quantité maximale théorique que l'on peut obtenir.

La quantité exacte de l'acide formé est exprimée par le rendement déterminé en utilisant l'équation ci-dessous:

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{masse expérimentale du produit}}{\text{masse théorique}} * 100$$

Réaction mise en jeu :



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

-Masse théorique: Masse de l'A.A susceptible d'être formé théoriquement(g)

1mole de cyclohexanone  $\longrightarrow$  1mole d'acide adipique

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

-  $n_{\text{AA}} = n_{(-\text{one})} = 30\text{mmole}$

-  $M_{\text{AA}} = 146 \text{ g/mol}$

## II.2 Caractérisation de l'acide adipique

### II.2.1 Mesure de point de fusion

C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Cette valeur, notée  $T_f$  est caractéristique d'un composé et permet de vérifier sa pureté, la présence d'impuretés dans le composé entraîne une diminution de la température de fusion.

### II.2.2 Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

Cette technique repose sur la séparation de composés entraînés par un liquide (phase mobile) à travers un solide divisé (phase stationnaire) qui est soit placé dans un tube (colonne chromatographique), soit fixé sur une surface inerte. La séparation s'opère suivant les interactions chimiques ou physiques des analytes avec la phase mobile ainsi qu'avec la phase stationnaire. Les analyses ont été effectuées avec l'appareil YL 9100 HPLC system en utilisant une colonne analytique : tracer Excel 120 ODS-B, 5 $\mu$ m, 25cm (TR:016345). Les chromatogrammes ont été traités avec logiciel YL-Clarity.

### II.2.3 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique de chromatographie planaire, dont la phase mobile est liquide. Elle est utilisée pour séparer des composants dans un but d'analyse de purification. Elle comprend :

- **Une phase stationnaire** : une couche mince de matériel absorbant (généralement un gel de silice, l'oxyde d'aluminium ou de la cellulose) ;
- **Une phase liquide** : (dite phase mobile ou éluant), un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés à se séparer le long de la phase stationnaire.

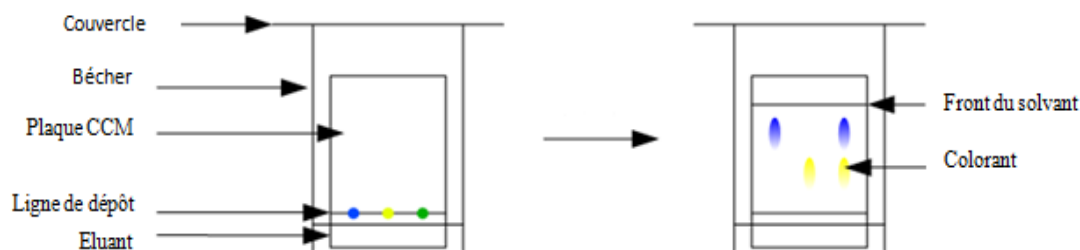
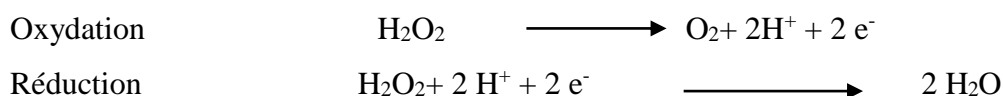


Figure II.1 : Chromatographie sur couche mince

### III. Dosage d'une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par KMnO<sub>4</sub>

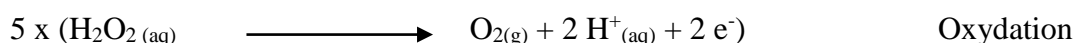
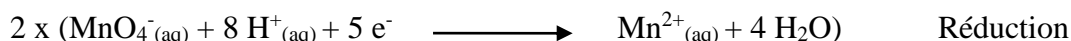
Le but du dosage est de vérifier la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui se décompose facilement en eau et en oxygène sous la chaleur et la lumière suivant les réactions suivantes :



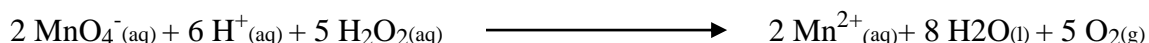
Le dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par KMnO<sub>4</sub> consiste à oxyder le peroxyde d'hydrogène par les ions permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>, selon la demi-équation en milieu acide :



Donc les 2 demi-réactions d'oxydation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont :



La réaction globale :



### Mode opératoire

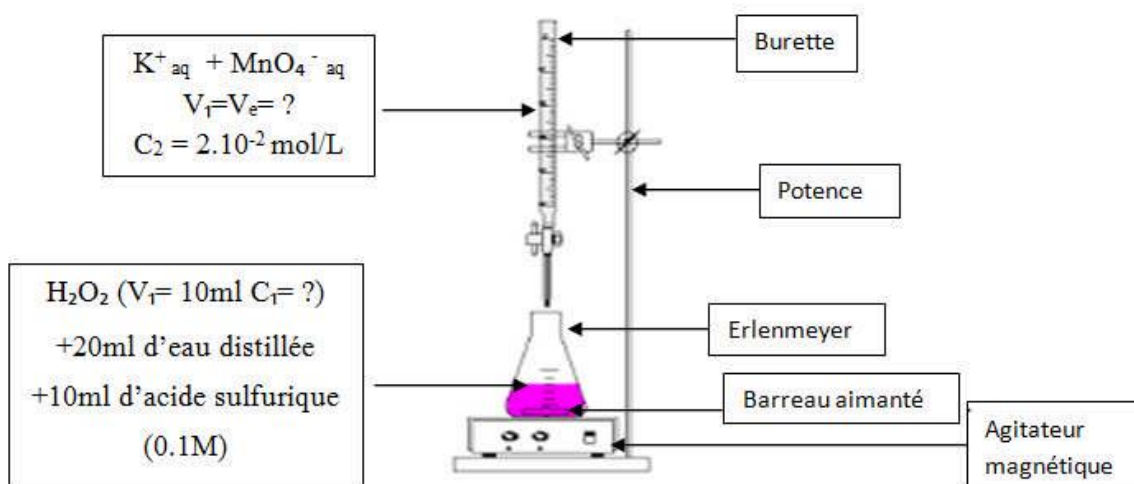
- Préparation d'une solution de KMnO<sub>4</sub> (0,02M) :

Dans une fiole de 500mL, dissoudre 1,58g de KMnO<sub>4</sub> dans un minimum d'eau et compléter jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

- Mettre dans une fiole de 100ml, 1ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et compléter jusqu'au trait jauge par de l'eau distillée. (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est 100 fois dilué).

- Prélever dans un erlenmeyer 10ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dilué, 20mL d'eau distillée et 10mL d'acide sulfurique (0,1M) pour acidifier le milieu et éviter la formation d'oxyde de manganèse (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) afin d'avoir le Mn<sup>2+</sup>. Le mélange est incolore.

- Doser le mélange par KMnO<sub>4</sub> (0,02M) jusqu'à l'apparition de la couleur rose qui marque la fin du dosage.



**Figure II.2:** Dispositif expérimental du dosage de  $H_2O_2$  par  $KMnO_4$

A l'équivalence on a le nombre de mole de  $H_2O_2$  doit être égal à celui de  $MnO_4^-$  :

$$\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)}{5} \quad \text{Avec} \quad \begin{cases} n(H_2O_2) = C(H_2O_2) \times V(H_2O_2) \\ n(MnO_4^-) = C(MnO_4^-) \times V_{\text{éq}} \end{cases}$$

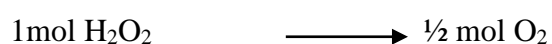
$$\text{Donc : } C(H_2O_2) = \frac{5 \times C(MnO_4^-) \times V_{\text{éq}}}{2 \times V(H_2O_2)}$$

Du dosage on a obtenu :  $V_{\text{éq}} = 20 \text{ ml}$

$$C(H_2O_2) = 0,1 \text{ M}$$

$H_2O_2$  est dilué 100 fois Donc :  $C_0 = C(H_2O_2) \times 100 = 10 \text{ M}$

D'après la réaction de décomposition de  $H_2O_2$  :



$$n(O_2) = n(H_2O_2)/2$$

$$\text{donc : } n(O_2) = 5 \text{ mol}$$

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

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \longrightarrow 22,4 \text{ L} \\ 5 \text{ mol} \longrightarrow V_{O_2} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \\ 5 \text{ mol} \end{array}} \right\} V_{O_2} = 112 \text{ L}$$

On a 1 volume de  $H_2O_2$  30 % libère 110 V d' $O_2$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ V } (H_2O_2) \text{ 30 \%} \longrightarrow 110 \text{ V } (O_2) \\ X \longrightarrow 112 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ V } (H_2O_2) \text{ 30 \%} \\ X \end{array}} \right\} X = 30,5\%$$

### Références bibliographiques

- [1] K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai and M. Miwa, *Polyhedron*, 6 (2), pp 213- 218 (1987).
- [2] L. Mouheb, L. Dermeche, T. Mazari, S. Benadji, N. Essayem & C. Rabia *Catal Lett* 148:612-620. (2018)

**Chapitre III**  
**Résultats**  
**et**  
**discussions**

Dans ce chapitre; nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce mémoire de Master qui porte sur la préparation, caractérisation et application catalytique des polyoxométallates de type Anderson.

La première partie sera consacrée à la caractérisation IR et UV-Visible d'une série de polyoxométallates de type Anderson de formuls :  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{X}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ ,  $\text{X}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Zn}, \text{Ni}$

La seconde partie concerne l'étude de l'activité catalytique de ces POMs dans la réaction de synthèse de l'AA à partir de la cyclohexanone et en présence de peroxyde d'hydrogène. On présentera aussi les résultats de l'optimisation des paramètres de réaction favorables à la formation de l'acide adipique

## A-CARATERISATION ET ACTIVITE CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE ANDERSON

### I.CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES

#### I.1 Caractérisation par spectroscopie IR-TF

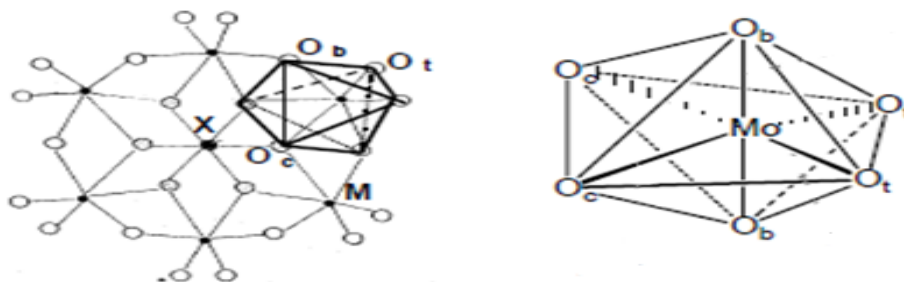
La spectroscopie IR est une méthode utilisée pour vérifier la structure des POMs synthétisés dans le domaine  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas des polyoxometallates de type Anderson  $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ , cette technique montre 3 groupes de bande de vibration IR correspondant aux vibrations de l'élongation de la double liaison métal-oxygène terminale ( $\text{Mo}-\text{O}_t$ ), de la liaison métal-oxygène ( $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ ) et de la liaison hétéroatome-oxygène ( $\text{O}_c-\text{X}$ ), situées respectivement dans les intervalles [1]:  $1000-800$ ,  $550-750$  et  $300-450 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas des sels d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{XM}_6\text{O}_{24}]$ , des bandes de vibration supplémentaires sont observées au environ  $3400 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ , elles correspondent à la vibration de l'élongation des liaisons O-H de l'eau d'hydratation et N-H du groupement  $\text{NH}_4^+$ , qui sont confirmées par la présence des bandes aux environ  $1600$  et  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation des liaisons O-H et N-H [2], respectivement.

D'après la littérature [1,3], la partie des spectres à bas nombres d'onde est difficile à attribuer:

-des bandes attribuées aux vibrations de l'eau peuvent être observées entre  $500-550\text{cm}^{-1}$ , mais elles ne peuvent pas être clairement identifiées puisqu'elles se trouvent dans la zone des modes internes pour  $\text{MoO}_6$  et  $\text{XO}_6$ ,

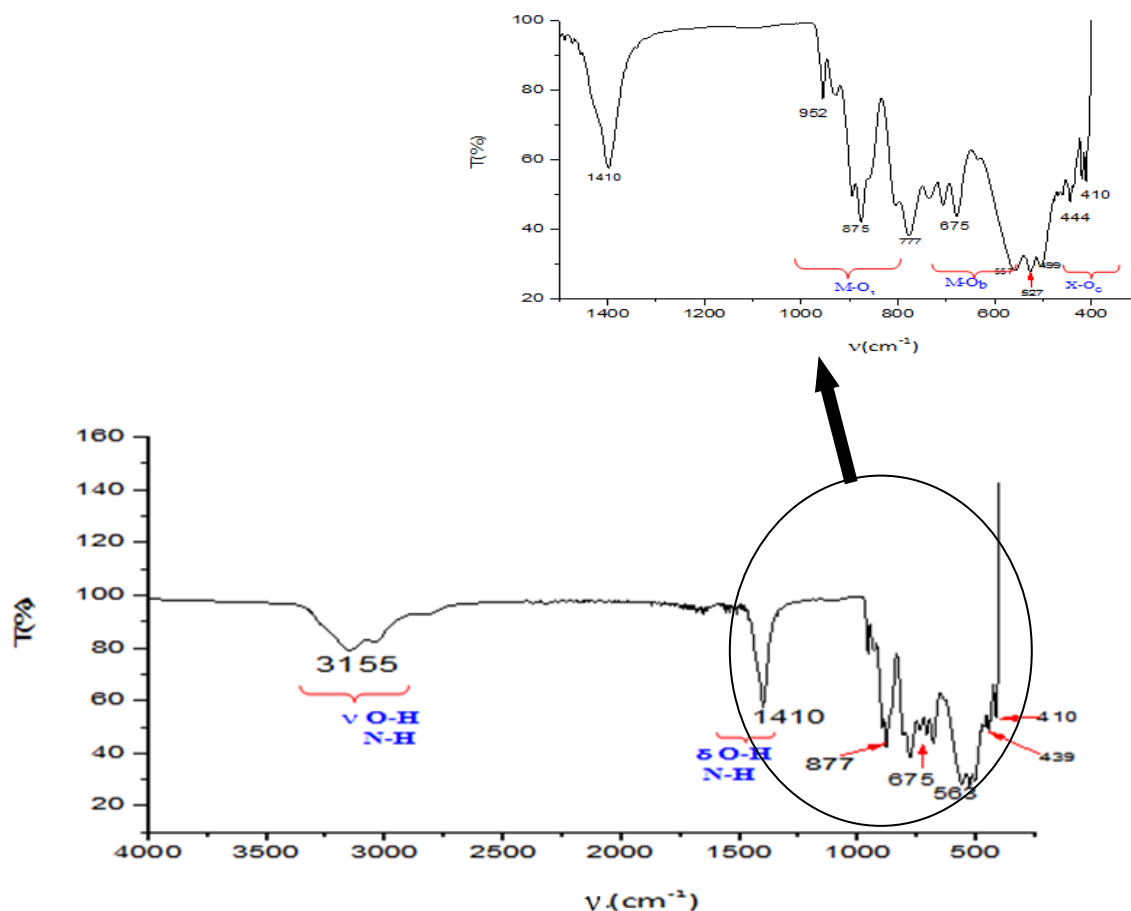
-en dessous de  $450\text{cm}^{-1}$ , les vibrations de déformation des liaisons  $\text{Mo}-\text{O}_t$ ,  $\text{Mo}-\text{O}_b$  et les vibrations de  $\text{NH}_4^+$  peuvent se mêler aux vibrations d'élongation de  $\text{Mo}-\text{O}_c$ ,

-dans cette structure seuls les modes d'élongation des groupements  $\text{Mo-O}_t$  peuvent être considérés comme des modes de vibrations purs. Sur la figure ci-dessous (Fig. III.1), on peut voir aussi que l'hétéroatome affecte la liaison  $\text{Mo-O}_c$ .



**Figure III.1** : Coordination des octaèdres dans la structure de type Anderson [1]

La figure III.2 représente le spectre IR du POM de formule  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$ . Ce spectre montre les bandes de vibration caractéristiques de la structure de type Anderson. En effet, les bandes de vibration des liaisons  $\text{Mo-O}_t$ ,  $\text{Mo-O}_b$  et  $\text{X-O}_c$  apparaissent en plus des bandes caractéristiques de la présence de  $\text{NH}_4^+$  et de l'eau situées respectivement aux environs de  $1400$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement.



**Figure III.2** : Spectre IR de  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$

Le tableau III.1 suivant présente les fréquences de vibration IR de l'ensemble des POMs type Anderson synthétisés.

**Tableau III.1:** Fréquences de vibration IR de  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{X}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  X=Zn, Sn, Ni et Sb.

POMs	$\nu(\text{Mo-O}_c\text{-X})$	$\nu(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})$	$\nu$ ( $\text{Mo=O}_t$ )	$\nu(\text{O-H})$ et (N-H)	$\delta(\text{O-H})$ et (N-H)
	En dessous de 450 $\text{cm}^{-1}$	550-750 $\text{cm}^{-1}$	800-1000 $\text{cm}^{-1}$	2800-3400 $\text{cm}^{-1}$	1400-1600 $\text{cm}^{-1}$
$(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Zn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ ZnMo <sub>6</sub> (Blanc)	417(f) 441 (f)	570(m) 730 (I)	877(m)	3148(I)	1410(I)
$(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ SnMo <sub>6</sub> R (Bleu)	405 (I) 418 (I)	560(f)	896(I) 970 (f)	3204(f)	1426(m)
$(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ SnMo <sub>6</sub> (Blanc)	410 (f) 439 (f)	563 (m) 675(f)	877(I)	3155(I)	1410(I)
$(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Ni}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ NiMo <sub>6</sub> (Bleu clair)	406 (m) 475 (f)	553(m) 622 (m)	866(I)	3160 (I)	1403(m)
$(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sb}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ SbMo <sub>6</sub> R (Bleu)	407(I) 448(f)	700(f)	941(f)	3177(I)	1413(I)

**I** : bande intense, **m** : bande d'intensité moyenne, **f** : bande de faible intensité, **I** : bande large  
 $\nu$  : la fréquence de vibration d'élongation des liaisons,  $\delta$  : la fréquence de vibration de déformation des liaisons

Il est à noter que la couleur foncée (Bleu) du POM est caractéristique de la présence du Mo à l'état d'oxydation (V). La couleur claire du POM est signe de la présence du Mo à l'état d'oxydation (VI), sachant que sa couleur est jaune quand il est en quantité considérable. Nous nous sommes intéressés particulièrement au POM  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{SnMo}_6\text{O}_{24}]$  qui a été synthétisé sous deux formes dépendant du mode opératoire : de couleur Bleu (POM initialement réduit noté SnMo<sub>6</sub>R) et de couleur blanche (POM non réduit noté SnMo<sub>6</sub>). Le spectre IR de SnMo<sub>6</sub> est celui qui a été précédemment donné sur la figure III.2.

La figure III.3 présente les spectres IR des sels bleu, dont le molybdène est partiellement réduit (présence des Mo(V)), de formules  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  (noté SnMo<sub>6</sub>R) et  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sb}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  (noté SbMo<sub>6</sub>R). Ces deux spectres montrent une allure modifiée comparée à celles des spectres IR des sels de couleur claire (SnMo<sub>6</sub>, NiMo<sub>6</sub>, ZnMo<sub>6</sub>). En effet, les bandes de vibrations caractéristiques du POM Anderson ne sont pas toutes apparentes. Les bandes de vibration des liaisons Mo-O<sub>c</sub> et Mo-O<sub>b</sub> sont masquées. Ce résultat pourrait être le signe d'une perturbation de la symétrie de la structure Anderson causée par la réduction des Mo(VI) en Mo(V), ce qui entrainerait probablement une modification de structure. Ces indications seront vérifiées par les résultats de l'UV-Vis qui seront donnés ci-dessous.

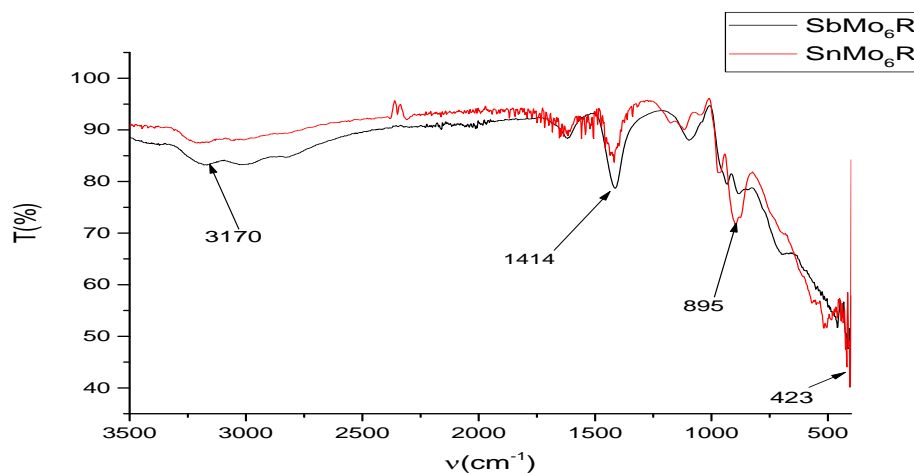


Figure III.3: Spectres IR de SnMo<sub>6</sub>R et SbMo<sub>6</sub>R

## I.2 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Les figures III.4 ; III.5 et III.6 présentent les spectres UV-Visible des polyoxométallates de couleurs claires de formules (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>6</sub>SnMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>], (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>6</sub>NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>], (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[H<sub>6</sub>ZnMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]. Il est à préciser que l'analyse UV a été faite sur les POMs à l'état de poudre.

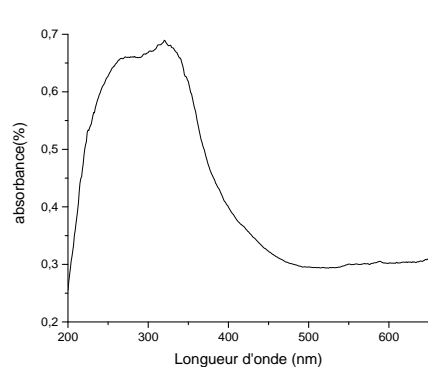


Figure III.4: Spectre UV-Vis de SnMo<sub>6</sub>

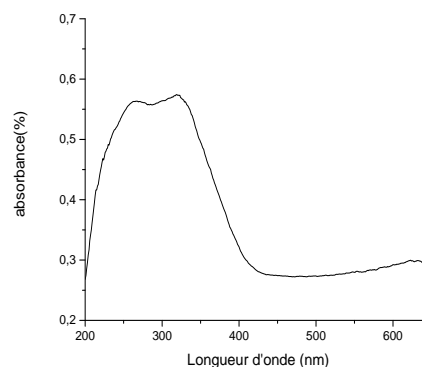


Figure III.5 : Spectre UV-Vis de NiMo<sub>6</sub>

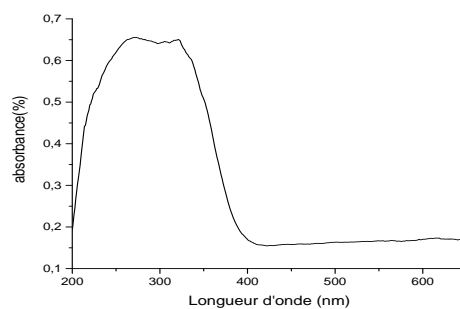
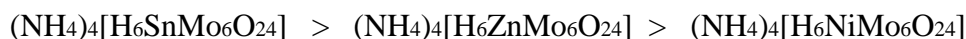


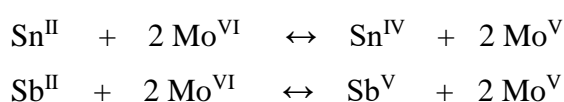
Figure III.6: Spectre UV-Vis de ZnMo<sub>6</sub>

Ces spectres montrent la présence de la bande de transfert de charge oxygène-molybdène(VI) (TCMO) située entre 200 et 400nm, caractéristique du POM. Cette bande est large et elle est constituée de deux composantes liées aux deux types d'oxygène présents dans la structure Anderson à savoir Ob (TC Mo(VI)-Ob) et Oc (TC Mo(VI)-Oc). Ces résultats sont en accord avec la littérature [4]. L'intensité de cette bande dépend de la nature de l'hétéroatome et varie comme suit :



Dans le cas de ces POMs, la bande caractéristique de la présence du Mo(V) n'est pas observée entre 500 et 700nm. Ce qui montre qu'ils ne sont pas réduits, ce résultat est prévisible puisque les matériaux ne sont pas de couleur bleu.

Les figures III.7 et III.8 présentent les spectres UV-visible des POMs SnMo<sub>6</sub>R et SbMo<sub>6</sub>R. Ces résultats montrent la présence de la bande caractéristique de Mo(VI) entre 200 et 400nm et une bande très large et intense caractéristique de Mo(V) au environ de 700 nm. Ce résultat suggère une réduction partielle de Mo(VI) au Mo(V) de ces deux POMs. L'échange d'électrons s'effectue entre Sn<sup>2+</sup> (ou Sb<sup>2+</sup>) et le Mo<sup>6+</sup> suivant les réactions suivantes [5, 6, 7] :



Ce résultat rejoint celui obtenu par IR en confirmant la perturbation de la symétrie de l'anion d'Anderson dans le cas des POMs partiellement réduit SnMo<sub>6</sub>R et SbMo<sub>6</sub>R. Ceci est probablement dû à la présence du Mo(V) dans le POM.

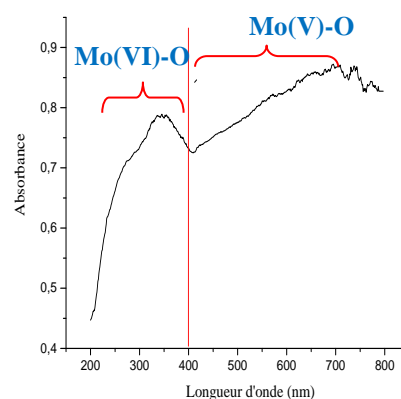


Figure III.7: Spectre UV-Vis de SbMo<sub>6</sub>R

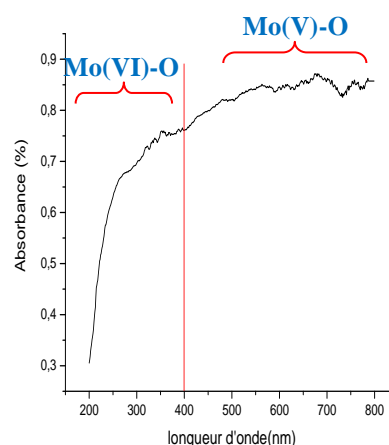


Figure III.8: Spectre UV-Vis de SnMo<sub>6</sub>R

## II. APPLICATION CATALYTIQUE DES POLYOXOMETALLATES

### II.1 Réaction et principe de la synthèse de l'acide adipique

La réaction de synthèse de l'acide adipique a été réalisée à partir de la cyclohexanone et en présence des polyoxométallates de type Anderson et de peroxyde d'hydrogène pendant 20 heures et sous agitation rigoureuse à 90°C

La synthèse de l'acide adipique est basée sur la méthode décrite dans la littérature [8]. Le principe de la réaction consiste à oxyder le substrat en acide adipique, par un POM à base de molybdène comme catalyseur. Le passage de Mo(VI) de couleur jaune (cas du POM oxydé) au Mo(V) de couleur bleu (cas du POM réduit) justifie la réduction du POM et l'oxydation du substrat. Le processus de réaction se poursuit par l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) qui réagit avec le POM réduit pour le ré-oxyder (régénération du catalyseur) et à son tour l'eau oxygéné se réduit en eau. Cette opération est répétée jusqu'à l'arrêt de bleuissement du POM, ce qui correspond à la conversion totale du substrat.

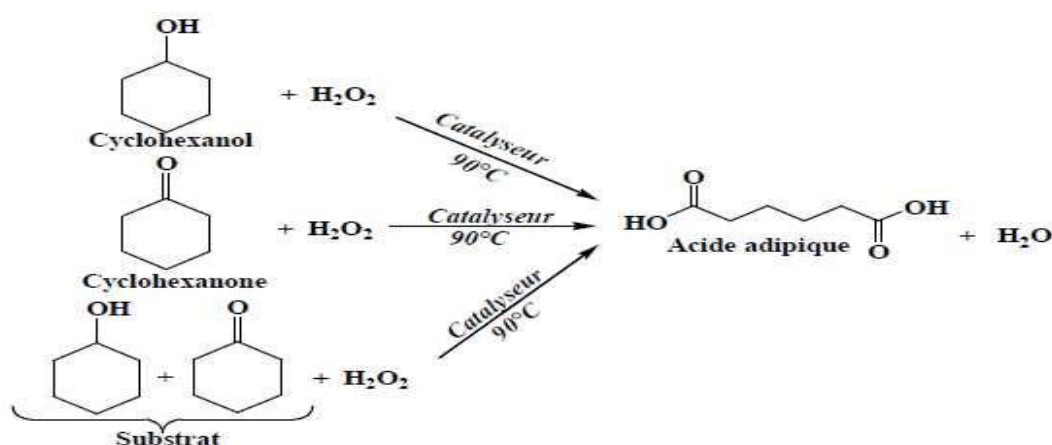


Figure III.9 : Réaction de synthèse de l'acide adipique

### II.2 Synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone

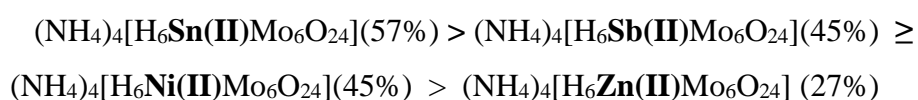
Des travaux antérieurs [9,10] réalisés sur les POMs de types Keggin et Dawson ont montré que la réaction de production de l'acide adipique n'a pas lieu en absence de catalyseur et que les conditions optimales adoptées pour favoriser la formation de l'acide adipique sont :

- 60mg du catalyseur,
- 30mmole de cyclohexanone,
- Ajout de 0,5ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à chaque réduction du catalyseur,
- 20h de réaction à 90°C.

C'est avec ces paramètres optimisés qu'on a commencé les premiers tests catalytiques

### II.3 Activité catalytique des polyoxométallates de type Anderson

Nous avons commencé notre travail par l'étude de l'effet de la composition chimique du polyoxométallate sur le rendement en AA en variant la nature de l'hétéroatome (X) dans le composé du type Anderson de formules  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{X}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  avec X= Sn, Sb, Ni ou Zn. L'activité catalytique de ces matériaux a été étudiée à partir de l'oxydation de la cyclohexanone et en présence de peroxyde d'hydrogène. Dans le cas des POMs à base d'étain, nous avons examiné l'activité catalytique du POM  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  de couleur blanche (noté SnMo<sub>6</sub>) et le POM  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  initialement réduit (noté SnMo<sub>6</sub>R) de couleur bleu. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-1. Ces derniers montrent que la formation de l'acide adipique dépend de la nature de l'hétéroatome X et les rendements varient selon la séquence suivante :



**Tableau III.2:** Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction de la composition chimique du catalyseur polyoxométallate

N° de test	Catalyseur	Rdt de l'AA (%)	T <sub>f</sub> de l'AA (°C)
01	<b>SnMo<sub>6</sub>R</b>	57	150
02	<b>SnMo<sub>6</sub></b>	48	152
03	<b>SbMo<sub>6</sub>R</b>	45	152
04	<b>NiMo<sub>6</sub></b>	45	149
05	<b>ZnMo<sub>6</sub></b>	27	150

(Rdt : rendement ; T<sub>f</sub>: température de fusion)

-Le rendement le plus élevé (57%) est obtenu en présence du POM à base d'étain initialement réduit noté SnMo<sub>6</sub>R. Avec le  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  le rendement est de 48%. Ce résultat est probablement dû à l'état partiellement réduit de SnMo<sub>6</sub>R.

### II.4 Optimisation des paramètres de la réaction

Afin d'améliorer le rendement en acide adipique nous avons varié les paramètres de la réaction. Cette étude a été réalisée en présence du catalyseur le plus efficace de la série des POMs étudiés. En effet, des tests catalytiques ont été effectués en présence du catalyseur SnMo<sub>6</sub>R en variant les paramètres de réaction suivant :

- masse de catalyseur (30, 60, 90 et 125mg),

- nombre de mole du substrat (15 et 30 mmole),
- temps de réaction (6, 12, 18 et 20 heure),
- température de la réaction (90, 100 et 110°C),
- nature de substrat (cyclohexanone, cyclohexanol et le mélange équimolaire).

#### II.4.1 Effet de masse de catalyseur

Le tableau III-3 montre les résultats de l'effet de la masse du catalyseur sur le rendement en AA. Nous avons réalisé des tests catalytiques avec 30, 60, 90 et 125mg de catalyseur et en présence de 30 mmole de cyclohexanone.

**Tableau III.3 :** Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction de la masse de catalyseur SnMo<sub>6</sub>R

N° de test	Masse du catalyseur (mg)	Rdt en AA (%)	T <sub>F</sub> (°C)
06	30	41	148
01	60	57	150
07	90	33	148
08	125	47	150

Les rendements obtenus sont assez importants mais 60mg de catalyseur reste la masse optimale qui favorise la formation de l'acide adipique à 57%. Une masse inférieure de 30mg conduit à un rendement considérable de 41%. L'augmentation de la masse de catalyseur à 125mg n'améliore pas le rendement, on obtient 47%.

La caractérisation des cristaux d'acide adipique formé réalisée par la mesure de la température de fusion montre des points qui avoisinent la température de fusion de l'AA commercial qui est de 152°C. Pour les échantillons qui s'écartent de cette valeur, nous avons vérifié la pureté de l'AA d'abord par CCM puis par HPLC. Les résultats seront donnés à la fin du chapitre. Ils ont montré que l'acide adipique synthétisé est pur.

D'après ces résultats, 60mg est la masse optimale pour obtenir le meilleur rendement de l'AA à 100% de pureté.

### II.4.2 Effet du nombre de mole du substrat

L'étude de l'influence du nombre de mole du substrat sur le rendement en AA conduit aux résultats représentés sur le tableau III.4.

- En présence de 15 mmole de cyclohexanone, le rendement varie peu (de 38 à 41%) quand la masse du catalyseur passe de 60 à 90mg.
- Par contre en présence de 30mmole de substrat, le rendement diminue de 57 à 33% quand la masse du catalyseur passe de 60 à 90mg.

Ces résultats montrent que le comportement catalytique de SnMo<sub>6</sub>R est fortement lié à la quantité du substrat.

- La mesure du point de fusion (tableau III.4) et les résultats de caractérisation HPLC et CCM montrent que l'acide adipique formé est pur.

30mmole de cyclohexanone et 60mg de catalyseur sont les conditions optimales pour avoir le meilleur rendement (57%) en l'AA pur.

**Tableau III.4:** Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction du nombre de mole de cyclohexanone

N° de test	n (substrat) (mmole)	m catalyseur (mg)	Rdt en AA (%)	T <sub>F</sub> (°C)
09	15	60	38	150
10		90	41	149
01	30	60	57	150
11		90	33	148

### II.4.3 Effet de temps de réaction sur le rendement en acide adipique

Les résultats de l'effet du temps de réaction sur le rendement en AA sont représentés dans le tableau III.5. On rappelle que les tests catalytiques sont réalisés en présence de 60mg de catalyseur SnMo<sub>6</sub>R, 30mmoles de cyclohexanone et l'ajout de 0,5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après chaque réduction du POM.



### II.4.4 Effet de la température de réaction

Le tableau III.6 présente les rendements de l'AA obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone (30mmole) en variant la température de réaction (90, 100 ou 110°C). Les tests ont été effectués en présence du POM SnMo<sub>6</sub>R (60mg) et avec l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, après chaque réduction du POM.

**Tableau III.6:** Rendements et températures de fusion de l'AA obtenu en fonction de la température de la réaction

N° de test	Température (°C)	Rdt en AA (%)	T <sub>F</sub> (°C)
01	90	57	150
15	100	46	146
16	110	54	142

Les résultats de cette étude ont montré que :

- le rendement le plus élevé (57%) est obtenu à 90°C,
- les rendements de produit formé obtenus à 100 et à 110°C sont de 46 et 54% respectivement, ils sont assez important mais reste inférieurs à celui formé à 90°C.
- Le point de fusion de produit formé à 90°C est égale à celui de l'AA commercial, mais la température de fusion de produit formé à 100°C et à 110°C est très loin de celle de l'AA commercial.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la température de réaction au-delà de 90°C favoriserait probablement la formation d'autres produits qui cristallisent avec l'AA, ce qui causeraient la diminution de la T<sub>f</sub> de l'AA formé. Malheureusement, on n'a pas pu caractériser par HPLC les produits formés à partir de ces tests catalytiques.

La température optimale de la réaction de synthèse de l'AA par l'oxydation de cyclohexanone est de 90°C.

Au final, l'optimisation des paramètres de réaction nous a conduit aux mêmes paramètres trouvés dans les études effectuées dans des travaux antérieurs [13], malgré que le type du POM n'est pas le même.

### III. Synthèse de l'acide adipique à partir d'autres substrats, étude comparative

Le tableau III.7 présente les résultats de l'étude de l'activité catalytique du POM SnMo<sub>6</sub>R dans la réaction de synthèse de l'AA à partir de l'oxydation de cyclohexanone (-one), cyclohexanol (-ol) ou du mélange équimolaire (-one/-ol). Nous avons utilisé pour cette étude les paramètres optimisés précédemment (30mmole de substrat, 60mg de catalyseur, 90°C et 20 de réaction).

**Tableau III.7:** Effet de la nature de substrat sur le rendement en acide adipique

N° de test	Nature de substrat	Rdt en AA (%)	T <sub>F</sub> (°C)
01	cyclohexanone	57	150
17	cyclohexanol	14	144
18	50%(-ol) / 50%(-one)	32	152

Ces résultats montrent que :

- le rendement le plus élevé est obtenu à partir de la cyclohexanone (57% d'AA),
- avec le cyclohexanol, la formation de l'acide adipique est faible (14% de rendement),
- l'ajout de la cyclohexanol avec la cyclohexanone, pour constituer un mélange équimolaire (50%-one/50%-ol), n'est pas favorable à la formation de l'AA. Le rendement diminue de presque la moitié, il passe de 57% avec la (-one) à 32% avec le mélange (-ol/-one),
- la température de fusion de l'AA formé à partir de (-ol) est inférieure à celle de l'AA commercial, ce qui montre qu'il ya la formation d'un autre produit au même temps que l'AA. Par contre l'oxydation de (-one) et le mélange (-one/-ol) conduit à la formation de l'AA à 100% de pureté.

### IV. Régénération de catalyseur

Pour réaliser ce test catalytique, nous avons utilisé le filtrat du test N°18, c-à-d celui effectué en présence de 60mg de SnMo<sub>6</sub>R et du mélange équimolaire 50%-ol/50%-one. En effet, après la cristallisation à froid de l'AA, nous avons filtré l'AA et récupérer le filtrat du mélange réactionnel. A ce filtrat, nous avons ajouté 15 mmole de la cyclohexanone, puis nous avons effectué le test catalytique à 90°C pendant 20h de réaction, afin d'examiner

l'activité catalytique du catalyseur SnMo<sub>6</sub>R utilisé, soluble dans le filtrat du mélange réactionnel.

**Tableau III.8** : Test de régénération du SnMo<sub>6</sub>R.

Test catalytique	1 <sup>er</sup> cycle Test N° 18	2 <sup>eme</sup> cycle Test N° 19
Rdt (%) en AA	32	29
T <sub>F</sub> (°C)	152	147

Le résultat du test de recyclage de SnMo<sub>6</sub>R, dans la réaction de synthèse de l'AA, a montré qu'il conserve son efficacité catalytique. En effet, le rendement enregistré après un second cycle de réaction de 20h est de 29%, une valeur proche de celle obtenue après le premier cycle de réaction (32%).

En revanche, la température de fusion de l'AA formé (147°C) est inférieure à celle de l'AA commercial (152°C), ce résultat nous laisse supposer que dans ces conditions, l'AA formé cristallisé est accompagné de traces d'autres produits secondaires qui sont probablement la cause de la diminution de point de fusion. Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser l'analyse HPLC et CCM de cet échantillon.

## V. Caractérisation de l'acide adipique

La pureté de l'acide adipique synthétisé est vérifiée par la mesure de son point de fusion (donné sur chaque tableau), la chromatographie liquide à haute performance, la chromatographie sur couche mince et la spectroscopie IR

### V.1 Caractérisation par chromatographie sur couche mince (CCM)

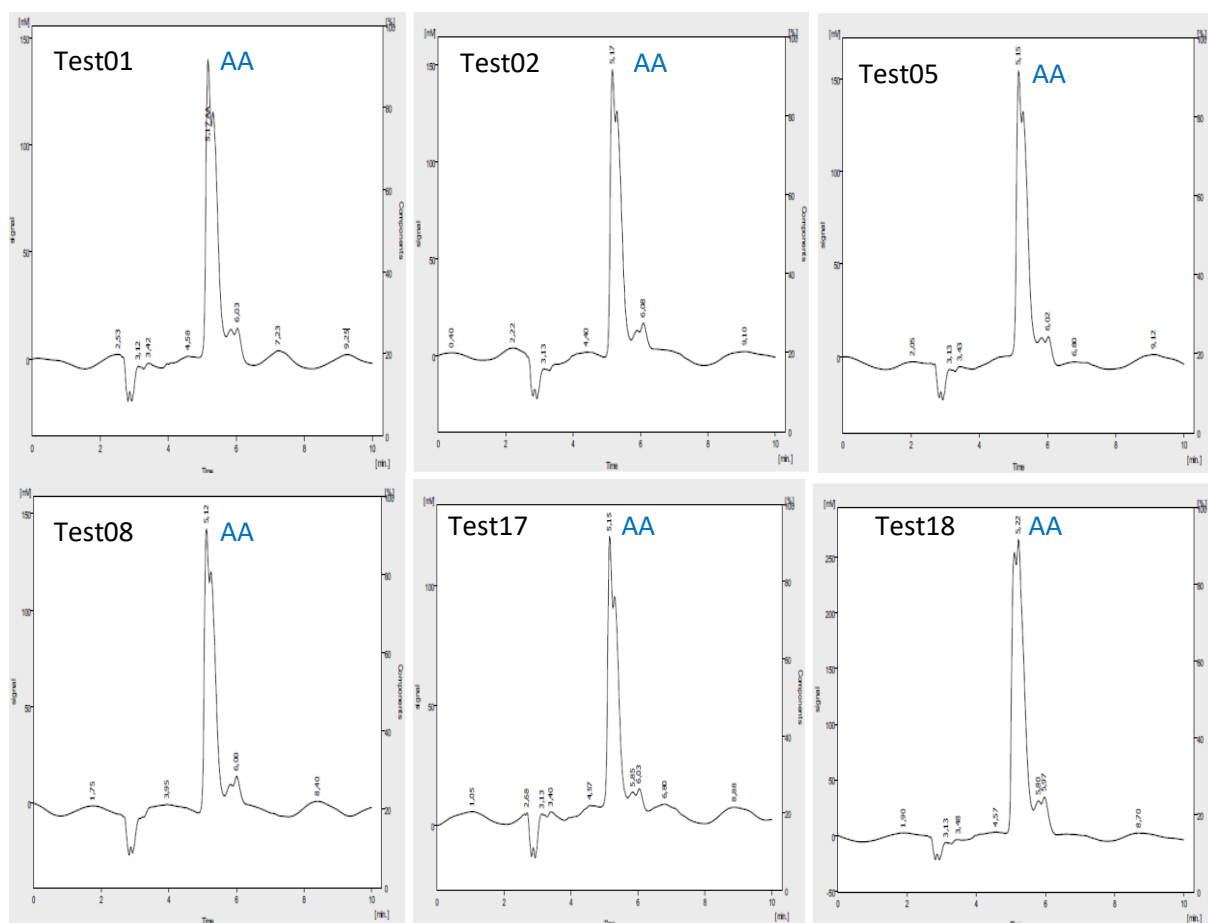
La pureté de l'acide adipique a été vérifiée par la chromatographie sur couche mince en utilisant le mélange chloroforme/méthanol comme éluant et le méthanol pour solubiliser l'acide adipique. A l'aide des tubes capillaire on dépose sur la ligne de dépôt de la plaque CCM une tache de l'acide adipique synthétisé et une tache de l'acide adipique commercial, on introduit la plaque CCM dans l'éluant, puis dans le diode pour avoir la coloration des taches, donc à la fin on a observé uniquement deux taches au même niveau, cela montre que l'acide adipique synthétisé ne contient pas d'impuretés.



**Figure III.10**: CCM de l'AA formé

## V.2 Caractérisation par chromatographie liquide à haute performance

HPLC est une chromatographie en phase liquide où l'éluant est poussé avec une pompe à haute pression. Elle permet l'identification et la séparation des composés chimiques dans un mélange. Les résultats d'analyse HPLC de l'acide adipique formé par les tests N° 01, 02, 05, 08, 17 et 18 sont représentés dans la figure (III.11). Ils présentent tous un pic caractéristique de l'AA au environ de 5,17mn, il est identique celui de l'AA commercial.



**Figure III.11 :** Chromatogrammes de l'analyse HPLC de l'acide adipique obtenus à partir des tests N° 01,02, 05, 08, 17 et 18

### V.3 Caractérisation par spectroscopie IR

Des travaux de la littérature [11], montrent que les bandes caractéristiques de l'acide adipique sont :

- une bande large et intense située entre 3200 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au groupement OH
- une bande intense et fine située au environ de 1700  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au groupement C=O.
- les autres bandes inférieures à 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'empreinte digitale de la molécule.

La figure III.12 présente le spectre IR de l'AA synthétisé qui a donné un spectre similaire à celui de l'AA commercial.

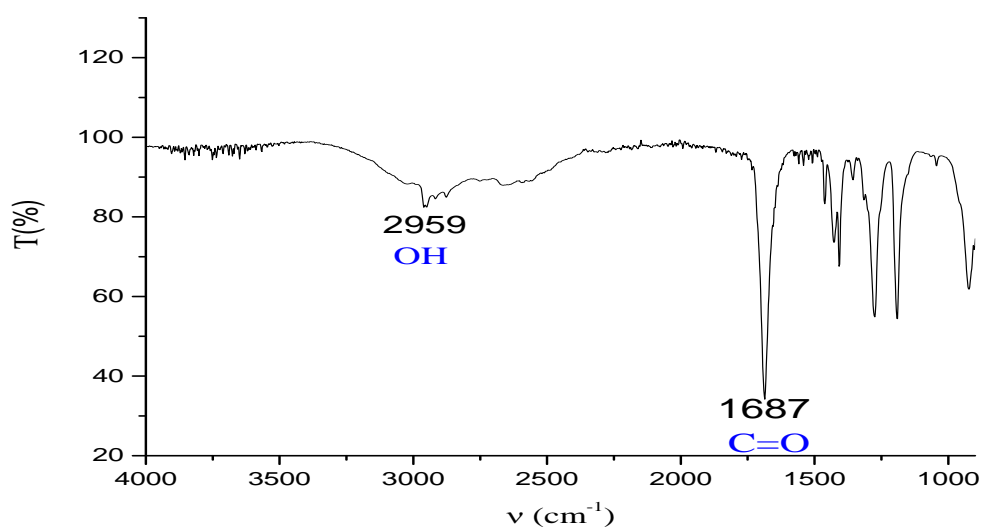


Figure III.12: Spectre IR de l'acide adipique

## VI-Conclusion

La caractérisation des polyoxométallates de formules  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{X}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  (X= Sn, Zn, Ni, Sb) synthétisés a conduit aux résultats ci-dessous.

- L'analyse par IR a montré que les POMs présentent des bandes de vibrations des liaisons caractéristiques de la structure de type Anderson dans le cas des POMs non réduits  $\text{ZnMo}_6$ ,  $\text{SnMo}_6$  (blanc). Par contre dans le cas des POMs réduits  $\text{SnMo}_6\text{R}$  et  $\text{SbMo}_6\text{R}$ , elles ne sont pas toutes apparentes, la symétrie du POM dans ce cas est probablement perturbée, ce qui pourrait entraîner une modification de la structure.

- L'analyse par UV-Visible a montré que la bande caractéristique de transfert de charge Mo(VI)-oxygène est présente sur les spectres UV-Vis de l'ensemble des POMs synthétisés. Dans le cas des POMs réduits,  $\text{SnMo}_6\text{R}$  et  $\text{SbMo}_6\text{R}$ , une autre bande caractéristique de transfert de charge Mo(V)-oxygène apparaît au environ de 700nm, ce qui confirme que ces POMs sont partiellement réduits,

L'étude de l'activité catalytique des polyoxométallates a montré que la formation de l'acide adipique à partir de cyclohexanone est sensible à la composition chimique du POM et aux conditions opératoires de la réaction.

- Le rendement le plus élevé est obtenu en présence de  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  et notamment le POMs à l'état réduit noté  $\text{SnMo}_6\text{R}$  qui est à 57%,

- L'étude de l'effet des paramètres de la réaction de synthèse de l'AA en présence de  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn}(\text{II})\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$  réduit ( $\text{SnMo}_6\text{R}$ ) comme catalyseur, a permis de cerner les conditions optimales pour avoir le meilleur rendement en l'AA pur. Ces conditions sont 30mmole de(-one), 60mg de catalyseur, un temps de réaction de 20h et 90°C comme température de réaction.

- Le catalyseur  $\text{SnMo}_6\text{R}$  reste actif durant deux cycles de réaction.
- Les analyses par HPLC et IR ont montré que l'acide adipique synthétisé est pur.

**Références bibliographiques**

- [1] H. Degrand. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, nouveaux catalyseurs d'oxydation sélective de l'isobutene et de l'isobutane préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson, N°3617 (2005).
- [2] I. L. BOHO, A. C. Garcia, H. J. Thomas; *J. Physic. Chem. Solides*, 53.8.1075-1080 (1992).
- [3] C.I.Cabello, I.L. Botto, M. Munoz and H.J Thomas, *Stud. Surf. Sci And Cat*, 143, pp 565-573 (2002)
- [4] C. Martin. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille1, Catalyseurs d'hydrodesulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson, N°3360 (2003).
- [5] L. Dermeche, R. Thouvenot, S. Hocine, C. Rabia *Inorganica Chimica Acta* 362 3896–3900 (2009)
- [6] T. Mazari, C.R. Marchal, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Nat. Gas. Chem.*, 19(1), 54-60 (2010).
- [7] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, E. Etienne, *Catal. Today* 71, 97 (2001).
- [8] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Dugara, *Polyhedron*, 3, 5, 607-420 (1984).
- [9] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Journal of Molecular Cat A: Chem*, 414, 72–77 (2016).
- [10] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, and C. Rabia, *Journal of Materials Science and Enseineening*, B 3, 3, 146-152 (2013).
- [11] L. Mouheb, L. Dermeche, T. Mazari, S. Benadji, N. Essayem & C. Rabia *Cat, Let* 148:612-620 (2018)
- [12] M. Guerroudj, L. Dermeche, L. Mouheb, T. Mazari, S. Benadji, C. Rabia, *Bulletin of Chem Reaction Engineering & Cat*, 14 (2), 283-293 (2019)

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

L'objectif de notre travail a été d'étudier l'activité catalytique des polyoxmétallates de type Anderson de formule  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sb(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Zn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$  et  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Ni(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$  dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Cette synthèse a été réalisée à partir de l'oxydation de la cyclohexanone à 90°C et en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les polyoxmétallates ont été caractérisés par spectroscopies IR et l'UV-Visible.

- La spectroscopie IR a montré que les POMs non réduits de formules  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Zn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$  et  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Ni(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$  (notés  $\text{SnMo}_6$ ,  $\text{ZnMo}_6$  et  $\text{NiMo}_6$ ) présentent les bandes de vibration caractéristiques de la structure de type Anderson. Dans le cas des POMs réduits de couleur bleu de formules  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sb(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$  et  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$  (notés  $\text{SbMo}_6\text{R}$  et  $\text{SnMo}_6\text{R}$ ), les bandes de vibration caractéristique de l'anion Anderson ne sont pas toutes observées.

- L'analyse par UV-Visible a montré que tous les POMs présentent une bande large entre 200 et 500nm, caractéristique de l'anion Anderson, elle correspond aux transferts de charge  $\text{Mo(VI)-O}$ . Dans le cas des POMs réduits  $\text{SbMo}_6\text{R}$  et  $\text{SnMo}_6\text{R}$ , une autre bande est obtenue au environ de 700 nm, elle correspond au transfert de charge  $\text{Mo(V)-O}$  caractéristique de la couleur bleu des ions  $\text{Mo(V)}$ . L'intensité de cette bande est sensible à la nature de l'hétéroatome. L'analyse par UV-Visible a confirmé les résultats obtenus par IR et a montré l'état partiellement réduit des POMs  $\text{SbMo}_6\text{R}$  et  $\text{SnMo}_6\text{R}$ .

L'activité catalytique des POMs de type Anderson préparés dans l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique est sensible à la composition chimique du POMs.

- Le rendement le plus élevé (57%) en acide adipique a été obtenu en présence de 60mg de POM Anderson de formule  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{Sn(II)Mo}_6\text{O}_{24}]$  réduit dans l'oxydation de 30mmole de cyclohexanone sous agitation rigoureuse pendant 20h de réaction à 90°C.

- Le POM de type Anderson  $\text{SnMo}_6\text{R}$  reste actif dans un second cycle de réaction de synthèse de l'acide adipique.

- Cette étude a montrée l'efficacité des POMs de type Anderson, catalyseurs non polluants et non toxiques comparés à l'acide nitrique dans la synthèse de l'acide adipique en présence de peroxyde d'hydrogène, comme agent oxydant du catalyseur, qui se décompose uniquement à l'eau et à l'oxygène.

## Résumé

---

L'objectif de notre travail consiste à appliquer une nouvelle série de polyoxométallates de type Anderson dans la réaction de synthèse de l'acide adipique, en présence de  $H_2O_2$ , pour limiter les effets néfastes du  $N_2O$ , issu de la réduction de  $HNO_3$  utilisé dans le processus industriel.

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

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

### Abstract

The objective of our work is to apply a new series of Anderson-type polyoxometallates in the adipic acid synthesis reaction, in the presence of  $H_2O_2$ , to limit the harmful effects of  $N_2O$ , resulting from the reduction of  $HNO_3$  used in the industrial process.

This work focuses on the synthesis and characterization (IR and UV) of a series of Anderson-type polyoxometallates. The catalytic properties of the prepared polyoxometallates were tested in the synthesis reaction of adipic acid from cyclohexanone in an environmentally friendly process. Unlike the industrial process, the reduction of hydrogen peroxide used in this reaction leads only water. The results obtained demonstrated the effectiveness of Anderson-type polyoxometallates in the synthesis reaction of adipic acid.

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