

N° d'ordre : 34 : VRPGRS/2018  
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



**THÈSE DE DOCTORAT LMD**

Filière : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

**SUJET**

**PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS  
CATALYTIQUES DES POLYOXOMÉTALLATES DE TYPE  
KEGGIN A BASE DE MOLYBDÈNE DANS LA RÉACTION  
D'OXYDATION DE LA CYCLOHEXANONE**

Présentée par :

**M<sup>elle</sup> MOUHEB LYNDA**

Soutenu publiquement le : 02 /07/ 2018.

Devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> HOCINE Smain	Professeur	UMMTO	Président
M <sup>me</sup> DERMECHE Leila	Maître de conférences A	UMMTO	Rapporteur
M <sup>me</sup> ESSAYEM Nadine	Directeur de recherche, CNRS	IRCELYON	Co-rapporteur
M <sup>r</sup> SAADI Adel	Professeur	USTHB	Examineur
M <sup>r</sup> CHAOUCHI Ahcene	Professeur	UMMTO	Examineur
M <sup>me</sup> MAKHLOUFI Malika	Maître de conférences A	UMMTO	Examinatrice

# Remerciements

*Ce travail de recherche a été fait au sein du laboratoire de chimie du gaz naturel (faculté de chimie) de l'université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene à Alger (USTHB), et au sein de l'équipe de chimie durable de l'institut de recherche en catalyse et environnement IRCELYON de Lyon (France) où j'ai passé 8mois dans le cadre de la bourse PROFAS B+. Le financement de cette dernière a été assuré par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, en partenariat avec Campus France que je tiens à remercier infiniment.*

*Cette thèse a été dirigée par Mme DERMECHE Leila, maître de conférences A à l'université de Tizi-Ouzou (UMMTO), à qui j'adresse mes remerciements les plus profonds pour m'avoir confié ce travail, encadré et guidé, pour son aide technique et scientifique, pour sa confiance et ses encouragements et surtout pour la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadré, ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.*

*Je remercie également ma co-directrice de thèse, Mme ESSAYEM Nadine, directeur de recherche au CNRS, IRCELYON, pour la confiance qu'elle m'a prodiguée en me permettant de réaliser la majeure partie de ces travaux de recherche au sein de son laboratoire, pour sa disponibilité et ses conseils tout au long de ma mobilité qui m'ont permis de m'enrichir autant sur le plan professionnel que personnel, les réunions d'avancement de thèse étaient toujours très constructives et conviviales, Merci infiniment.*

*Je tiens aussi à remercier Mme RABIA Cherifa, professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Alger (USTHB) pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire où j'ai mis au point les bases de ce travail de recherche, je la remercie surtout pour ses conseils toujours précieux et ses encouragements tout au long de ma formation au laboratoire. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide. Elle a fait preuve de patience, de disponibilité et de confiance, pour cela je lui exprime mon respect le plus profond.*

*Je n'oublierai pas non plus les personnes des services techniques et scientifiques de l'IRCELYON qui m'ont avant tout formé et aidé dans mon travail : Noëlle Cristin, Pascale Mascunan, Françoise Bosselet, Chantal Lorentz, Marion Eternot.*

*Une pensée très émue pour tous ceux qui ont partagé un café, un repas, une recette, un fou rire, un «secret santa » : Amar, Gaby, Sarah, Noura, Marion, des collègues vite devenues des amies, je tiens à leur exprimer mes vifs remerciements pour leur aide, leur bonne humeur, leur cours de langue allant du libanais au portugais, les discussions quotidiennes variées qui resteront gravées à jamais dans ma mémoire.*

*Je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, notamment Mme MAZARI-HACHI Tassadit, maître de conférences A à l'UMMTO de m'avoir permis d'avancer grâce à ses conseils précieux et son aide dans la réalisation de certaines analyses. Je tiens aussi à remercier sincèrement M<sup>elle</sup> MERZOUND Lynda, M<sup>elle</sup> ALLAGA Lilia, Mr Riad GUERROUDJ, Mr Abdenour BOUMECHHOUR M<sup>elle</sup> Dehbia AMITOUCHE, M<sup>elle</sup> Sihem MOUANNI, Mme Sihem BENADJI, M<sup>elle</sup> Ouzna KHEFFACHE, M<sup>elle</sup> Ibtissem LOUNAS, M<sup>elle</sup> Samira SLEYMI pour leur aide et leur soutien tout au long de la réalisation de ce travail. Une grosse pensée à Yacine, Liasmine, Naryman, Said, Idir, Naryman, Ryma, Sara, Lycia, les deux Anais, yasmine et Sandrine : Merci pour vos encouragements, votre réconfort et les agréables moments passés ensemble.*

*Bien évidemment, l'étape finale de ces années de travail ne pourra être complétée que suite à l'avis des membres de jury. Je tiens à remercier, Mr HOCINE Smain, professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr SAADI Adel, professeur à l'USTHB d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

*Je remercie également Mme CHEBLI-MAKHOULFI Malika, maître de conférences A à l'UMMTO et Mr CHAOUCHI Ahcene, professeur à l'UMMTO pour avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

*Mes derniers remerciements et non les moindres vont à mes parents et à ma petite sœur adorée pour leurs encouragements depuis le commencement, pour leur soutien et leurs implications. Enfin, je dois souligner le fait que cette thèse n'aurait pas vu le jour sans leur soutien moral et leur encouragement pendant toutes ces années d'études. Je ne pourrai jamais les remercier assez mais : « merci d'être là pour moi tous les jours et j'espère vous rendre éternellement fiers de moi ».*

# *Dédicaces*

*Je dédie cette thèse à mes chers parents, deux personnes exceptionnelles qui, par tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis*

*A ma très chère et adorée petite sœur Laetitia, pour ses encouragements permanents, son soutien moral et son amour*

*A ma grand-mère Yamina*

*Ainsi qu'à toutes les autres personnes de ma famille*

*Je la dédie, aussi, à mes amies les plus proches*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués et le fruit de votre soutien infaillible*

*Merci d'être là pour moi*

***Lynda***

## *SOMMAIRE*

Abréviations

Introduction générale.....1

### **Chapitre I. Etat de l'art**

I. Généralités sur les polyoxométallates.....3

I.1. Origine des polyoxométallates.....3

I.2. Définition et formation de formation des polyoxométallates.....4

I.3. Différentes architectures des polyoxométallates.....5

I.3.1 Structures classiques.....6

I.3.1.1. Structure primaire.....5

I.3.1.2. Structure secondaire.....8

I.4. Autres structures des polyoxométallates.....9

I.4.1 Polyoxométallates dérivant des structures classiques.....9

I.4.2 Structures géantes ou Keplerates.....11

I.5. Propriétés des POMs.....12

I.5.1. Propriétés oxydoréductrices.....13

I.5.2. Propriétés acides.....14

I.6. Stabilité des hétéropolyanions.....14

I.7. Synthèse des Polyoxometallates.....15

I.7.1. Cas des hétéropolyacides.....15

I.7.2. Cas des hétéropolysels.....16

I.8. Attrait des polyoxométallates pour la catalyse.....17

I.8.1.Catalyse hétérogène.....17

I.8.2. Catalyse homogène.....18

II. Oxydation de la cyclohexanone.....	19
II.1 Définition et caractéristiques de l'acide adipique.....	20
II.2 Production industrielle de l'acide adipique.....	22
II.3 Impact de la production de l'acide adipique sur l'environnement.....	24
II.4 Propositions de nouvelles voies de synthèse de l'acide adipique.....	25
II.4.1 Utilisation des POMs comme catalyseur.....	27
II.4.2. Synthèse biologique de l'acide adipique.....	29
II.5. Peroxyde d'hydrogène comme oxydant.....	30
II.6. Peroxyde d'hydrogène en présence de polyoxométallates.....	32
Conclusion.....	33
Références.....	34

## **Chapitre II. Partie expérimentale**

### **Partie I. Protocole expérimentale de la réaction de synthèse de l'acide adipique**

I.1.Description du test catalytique.....	43
I.2.Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).....	45
I.2.1. Principe de l'HPLC.....	45
I.2.2. Condition d'utilisation de l'HPLC.....	46
I.2.3. Etalonnage de l'HPLC.....	46
I.3. Dosage du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par le permanganate de potassium.....	49
I.3.1.Protocole expérimental.....	49

### **Partie II. Techniques de caractérisation**

II.1. Spectroscopie Infra- Rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	51
II.2. Diffraction des rayons X.....	51

II.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle ATG-ATD.....	52
II.4. Surface spécifique BET et isothermes d'adsorption/désorption d'azote.....	53
II.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	53
II.6. Analyse élémentaire ICP-OES.....	54
II.7. Mesure de l'acidité des polyoxometallates par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge.....	55
Références.....	57

### **Chapitre III. PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DES SELS $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (X : Sn, Bi et Sb) DANS LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE**

I. Préparation et caractérisation physico-chimique des hétéropolysels.....	58
I.1. Spectroscopie FTIR.....	59
I.2. Composition chimique.....	60
I.3. Résonance magnétique nucléaire ( $^{31}\text{P}$ RMN).....	61
I.4. Diffraction des rayons X.....	62
II. Etude des propriétés catalytiques des hétéropolysels d'ammonium dans la synthèse de l'acide adipique.....	62
II.1. Synthèse de l'acide adipique.....	62
II.2. Tests préliminaires.....	63
II.2.1 Test sans catalyseur.....	63
II.2.2. Effet de la quantité de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur le rendement en acide adipique.....	64
II.2.3 Effet du solvant.....	65
II.2.4. Effet du ratio molaire catalyseur/cyclohexanone.....	66

II.3.Performances catalytiques des polyoxométallates préparés.....	68
II.3.1 Oxydation de la cyclohexanone.....	68
II.3.2. Oxydation du cyclohexanol.....	70
II.3.3. Oxydation du mélange équimolaire cyclohexanone-cyclohexanol.....	72
II.3.4. Durée de vie du catalyseur.....	74
II.3.5. Caractérisation des POMs après réaction.....	75
II.3.6. Mécanisme réactionnel.....	76
Conclusion.....	78
Références.....	79

## **Chapitre IV. PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DES SELS CsAPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (A : Sn, Co, Mn et Sb) et Cs<sub>3-2x</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> DANS LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE**

I. Synthèse des polyoxométallates.....	81
I.1.Synthèse de l'hétéropolyacide H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> . 13H <sub>2</sub> O.....	81
I.2. Synthèse du HSnPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	82
I.3. Synthèse du Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	82
I.4. Synthèse des sels Cs <sub>x</sub> A <sub>y</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	83
I.5. Synthèse des sels Cs <sub>3-2x</sub> Sn <sub>x</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	83
II.Caractérisation physico-chimique des hétéropolysels de césium.....	84
II.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier IR-TF.....	84
II.2. Analyse élémentaire par ICP-OES.....	86
II.3. Caractérisation par Spectroscopie RMN <sup>133</sup> Cs.....	87
II.4. Caractérisation par Spectroscopie RMN <sup>31</sup> P.....	89
II.5.Surface spécifique BET et isothermes d'adsorption/désorption d'azote.....	91

II.6. Diffraction des rayons X (DRX).....	93
II.7. Analyse thermogravimétrique et différentielle ATG-ATD.....	95
II.8. Mesure de l'acidité des polyoxométallates par adsorption de pyridine.....	96
III. Etude des propriétés catalytiques des hétéropolysels dans la synthèse de l'acide adipique.....	100
III.1. Application des polyoxométallates dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.....	102
III.1.1. Oxydation de la cyclohexanone.....	102
III.1.2. Effets des paramètres de réaction.....	104
III.1.2.1. Effet de la variation de la masse du catalyseur.....	104
III.1.2.2. Effet de la température de réaction.....	106
III.1.2.3. Effet de la teneur en étain.....	108
III.1.2.4. Effet Du temps de réaction.....	109
III.1.3. Effet de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique.....	113
III.1.3.1. Oxydation du cyclohexanol.....	113
III.1.3.2. Oxydation du mélange équimolaire cyclohexanone-cyclohexanol.....	114
III.1.3.3. Oxydation de l'épsilon caprolactone.....	115
III.2. Durée de vie des catalyseurs.....	117
III.3. Caractérisation des POMs après réaction.....	117
III.4. Mécanisme réactionnel.....	119
Conclusion.....	121
Références.....	122

Conclusion générale.....124

Annexe.....126

Liste des figures

Liste des tableaux

## Liste des abréviations

**Py** : pyridine

**POMs** : polyoxométallates

**HPA** : hétéropolyanion

**AA** : acide adipique

**AG** : acide glutarique

**AS** : acide succinique

**Diol** : 1,3 butanediol

**PNI** : produits non identifiés

**PI** : produits identifiés

**-ol** : cyclohexanol

**-ol /-one** : cyclohexanol - cyclohexanone

**-one** : cyclohexanone

**ε-CL**: epsilon caprolactone

**R<sub>AA</sub> (%)** : rendement en acide adipique

**FID** : détecteur d'ionisation de la flamme

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

**HPLC** : chromatographie liquide à haute performance

**ppm**: partie par million ( $10^{-6}$ )

---

# **Introduction générale**

---

Le développement d'une chimie la plus "verte" possible est l'un des principaux défis industriels du 21<sup>ème</sup> siècle. Les concepts de chimie verte se sont peu à peu imposés comme une nécessité pour le développement des processus chimiques respectueux de l'environnement afin d'en assurer la pérennité. Néanmoins, l'industrie qui cherche à satisfaire la demande du marché mondiale semble oublier ces derniers. Le sujet de cette thèse répond à un réel besoin de l'industrie chimique de développer des procédés durables et respectueux de l'environnement. Le thème représente une contribution au développement d'une voie de synthèse durable de l'acide adipique (AA), ce dernier est un précurseur de base très demandé en industrie notamment en synthèse du nylon 6,6. Le procédé de synthèse industriel de l'acide adipique implique l'utilisation d'acide nitrique concentré comme oxydant via l'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol, en présence du Cu (II) et du métavanadate d'ammonium comme catalyseurs. Néanmoins, ce procédé présente des contraintes environnementales majeures issues de l'utilisation de l'acide nitrique qui présente de nombreux inconvénients : toxicité, rejets d'effluents à fort impact environnemental et corrosions des installations. Des tentatives ont été faites afin de substituer ce dernier par des alternatives catalytiques plus propres et plus efficaces en utilisant des oxydants tels que l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène en présence de polyoxométallates comme catalyseur. Ce dernier est l'oxydant qui a attiré une attention considérable dans la synthèse de l'acide adipique car sa réduction ne conduit qu'à l'eau comme sous-produit.

L'objectif de notre travail est donc de développer un procédé écologique pour la synthèse de l'acide adipique en remplaçant l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif par le peroxyde d'hydrogène, en présence de polyoxométallate de type Keggin. Souvent considérés comme des oxydes moléculaires solubles, les polyoxométallates sont des clusters d'oxydes métalliques faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants. Ces composés sont capables d'accumuler et d'échanger un nombre important d'électrons sans changer de structure, ce qui en fait de bons catalyseurs dans de nombreuses réactions redox. Ils forment une famille de composés extrêmement variés. Parmi eux, ceux de structure Keggin sont les plus étudiés en catalyse. Ils ont l'avantage de présenter simultanément des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qui dépendent de leur composition, ce qui leur confère la possibilité d'intervenir dans des réactions mettant en jeu des sites acides et/ou des sites redox.

Les polyoxométallates (POMs) à base de molybdène de type Keggin s'avèrent être alors d'excellent candidats dans le rôle de catalyseur dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Ainsi, l'acidité nécessaire à la réduction du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la propriété oxydante nécessaire

à l'oxydation du substrat proviendrait uniquement du POM. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif de notre travail.

Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à préparer et à caractériser par les différentes techniques d'analyses physico-chimiques (IR, ICP, RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{133}\text{Cs}$ , DRX, BET, adsorption de pyridine et ATD-ATG), les hétéropolysels d'ammonium de formule  $\text{NH}_4\text{APMo}_{12}\text{O}_{40}$  et ceux de césium de formule  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (avec A : Sn, Co, Sb et Mn) et  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x=0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$  et  $1$ ). Dans un deuxième temps, nous nous sommes focalisés sur l'étude des propriétés catalytiques de ces matériaux dans l'oxydation de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange cyclohexanol/cyclohexanone en acide adipique en présence de peroxyde d'hydrogène (30%) et sans solvant. Les effets de la composition du POM, du solvant, de la température de réaction, de la nature du substrat, de la masse du catalyseur, du volume en oxydant et du temps de réaction ont été étudiés.

Le présent manuscrit est constitué de 4 chapitres. Le premier sera consacré à un état de l'art permettant de donner un rappel bibliographique portant sur les connaissances de base relatives à la compréhension de la chimie des polyoxométallates et de l'acide adipique abordés tout au long de ce travail de recherche. Il est à noter que nous nous sommes focalisés sur les phosphomolybdates de type Keggin.

Le deuxième chapitre du manuscrit décrit les méthodes de synthèses effectuées, les méthodes de caractérisation physico-chimique ainsi que les conditions sur lesquelles nous avons basé nos tests catalytiques.

Le chapitre III constitué de deux parties traitera en premier des caractérisations physico-chimiques des matériaux de formule  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Sb, Sn et Bi), préparés et examinés par la suite dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.

Finalement, le dernier chapitre abordera dans un premier lieu les résultats des caractérisations physico-chimiques des polyoxométallates de formule  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Sn, Sb, Co et Mn) et  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x=0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$  et  $1$ ) préparés. Un test d'acidité a également été réalisé par adsorption de pyridine sur une partie de ces matériaux. En second lieu, l'ensemble des polyoxométallates a été évalué dans la réaction de synthèse de l'acide adipique.

Une conclusion qui passera en revue les principaux résultats obtenus dans cette étude et les perspectives que nous laisse envisager ce travail seront données à la fin de ce mémoire de thèse.

Dans l'annexe, seront exposés le reste des résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux préparés.

---

# CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

---

Ce chapitre passera en revue en premier lieu quelques notions issues de la littérature sur les polyoxométallates (POMs), leur formation, leur principales caractéristiques structurales et leur propriétés catalytiques. La seconde partie est consacrée à la réaction de synthèse de l'acide adipique dont son procédé de synthèse industrielle et son impact sur l'environnement ainsi qu'aux différentes recherches réalisées dans le but de trouver une alternative écologique et économique.

## I. Généralités sur les polyoxométallates

### I.1. Origine des polyoxométallates

La chimie des POMs est ancienne mais la compréhension de leurs structures a été relativement tardive. L'étude des hétéropolyanions débute en 1826, quand Berzelius découvrit le composé  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  en mélangeant du molybdate d'ammonium à un excès d'acide phosphorique [1]. Néanmoins, il a fallu attendre 1864 pour connaître précisément la composition chimique de cette molécule. Quant à la structure exacte de ce composé, de nombreux scientifiques dont Werner et Pauling [2] n'ont pu aboutir à sa détermination. Il a fallu attendre la résolution de la structure cristallographique par Keggin en 1933 [3] pour connaître l'agencement des différents atomes dans la molécule confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise quelques années auparavant, la structure étant inconnue et complexe, on la désigna alors par le nom du cristallographe. Après la structure de Keggin, l'identification d'une nouvelle structure de polyanion n'apparaît pas avant 1948 lorsqu'Evans [4] reporte la structure du  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ . Elle avait été suggérée par Anderson [5] douze ans auparavant, en 1937. Dès lors, la chimie des POMs n'a cessé de se développer avec un nombre de plus en plus grandissant de publications chaque année, passant ainsi de 30 en 1990 à plus de 600 en 2015 [6]. Le grand engouement suscité par les POMs peut s'expliquer par leurs nombreuses applications dans des domaines variés comme la catalyse, le magnétisme, la médecine, ou encore l'optique.

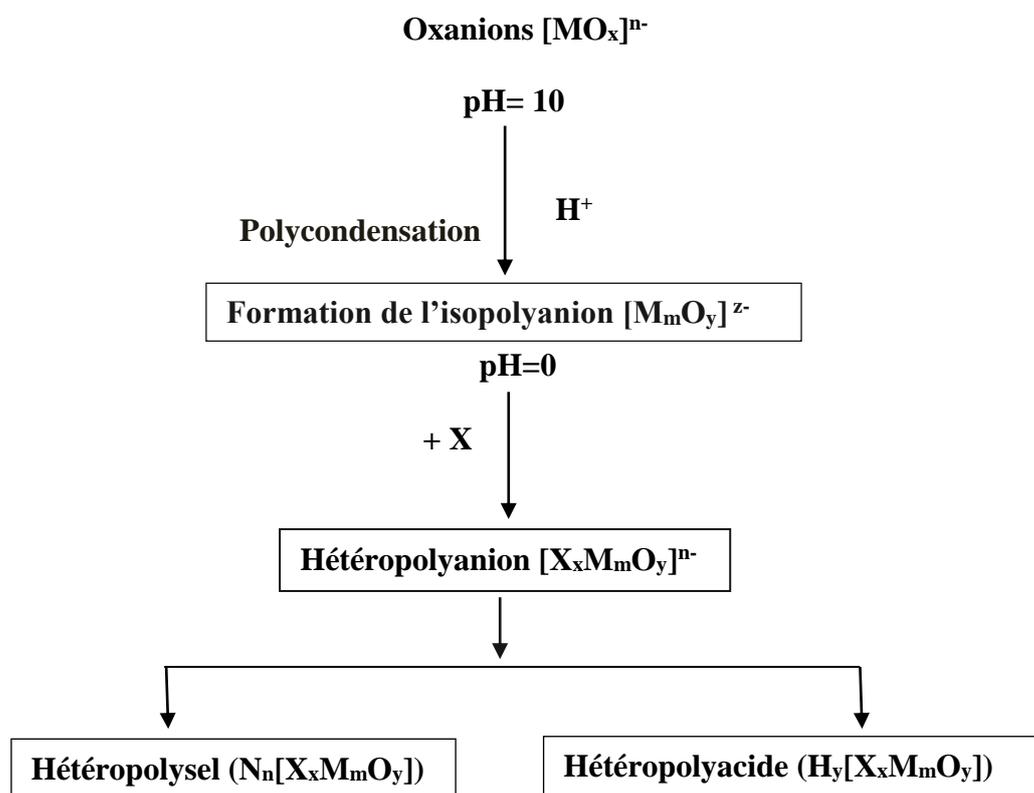
### I.2. Définition et formation des polyoxométallates

Les polyoxométallates sont des clusters anioniques d'oxydes métalliques dont les unités fondamentales sont constituées d'oxoanions, ces derniers s'arrangent en formant des espèces cristallines à structure tridimensionnelle. Ils constituent une vaste famille de composés aux multiples propriétés. Ce sont des assemblages moléculaires constitués de plusieurs atomes de métaux de transition à haut degré d'oxydation ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ...), situés au centre d'octaèdres de ligands oxo ( $\text{O}^{2-}$ ) possédant ainsi, une configuration électronique  $d^0$

[7]. C'est ainsi, par création de pont oxo entre les atomes métalliques, que la polycondensation en milieu acide des oxydes ( $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou  $\text{WO}_4^{2-}$ ), mène à des isopolyanions. Quand la condensation s'effectue en présence d'un hétéroatome, elle conduit à une espèce mixte appelée hétéropolyanion. Ce dernier peut être isolé sous deux formes :

- la première est la forme acide quand le contre-ion est un proton ( $\text{H}^+$ ), dans ce cas le polyoxométallate est appelé hétéropolyacide.
- la seconde est celle du sel quand le contre-ion est un cation métallique ou organique, le polyoxométallate est alors appelé hétéropolysel.

Le schéma I.1 met en évidence la filiation simple, qui à partir de la brique élémentaire  $[\text{MO}_x]^{n-}$  conduit aux hétéropolyanions par polycondensation à pH contrôlé.



**Schéma I.1.** Formation des polyoxométallates  
(M : métal et X : hétéroatome)

C'est ainsi que différentes structures se forment en fonction du pH, de la température ou de la concentration. La nature des contre-ions peut également jouer un rôle, de même que le changement de solvant.

La majorité des éléments du tableau périodique peuvent être incorporés dans les POMs. Cette souplesse dans la synthèse permet d'ajuster virtuellement toutes leurs propriétés, que ce soient leur structure, leur charge, leur acidité, leur propriétés redox, photophysiques, magnétiques ou biologiques. De cette diversité de propriétés en résulte une diversité d'applications qui couvrent un grand nombre de domaines.

### I.3. Différentes architectures des POMs

La grande diversité structurale que possèdent les POMs réside dans leur forme, leur composition et leur nucléarité.

#### I.3.1. Structures classiques

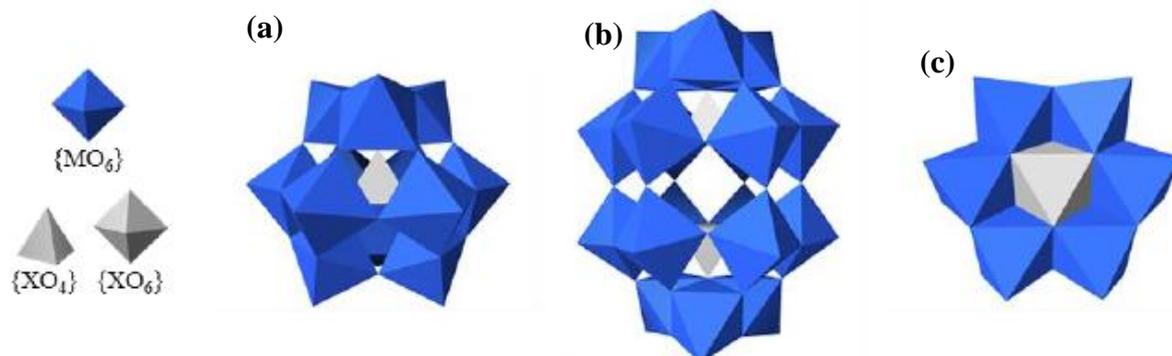
Il existe différentes structures disponibles classées au sein de plusieurs familles. Les plus étudiées sont :

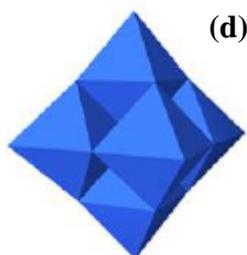
- la structure  $[XM_{12}O_{40}]$  dite de Keggin.
- la structure  $[X_2M_{18}O_{62}]$  dite de Dawson.
- la structure  $[XM_6O_{24}]$  dite d'Anderson.
- la structure  $[M_6O_{19}]$  dite de Linqvist.

Pour comprendre le rôle que jouent les heteropolycomposés dans divers processus, il est important de distinguer la structure primaire de la structure secondaire.

##### I.3.1.1 Structure primaire

La structure de l'hétéropolyanion  $X_xM_yO_z^{n-}$  ou du polyoxoanion en tant que telle est appelée structure primaire. C'est une structure stable. Différentes structures primaires de l'hétéropolyanion (HPA), ont été décrites en fonction du rapport M/X et portent le nom de celui qui l'a établi.





**Figure I.1.** Représentation des hétéropolyanions de type a) Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , b) Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  et c) Anderson  $[XM_6O_{24}]^{n-}$  et d) Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$  [5,9-10]

### a)- Structure de Keggin

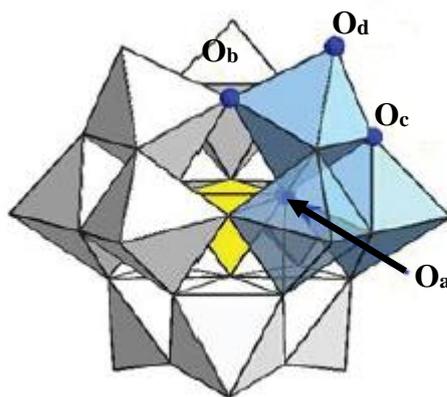
Tout au long de notre travail, nous nous sommes beaucoup plus intéressés à la structure de Keggin. De formule  $XM_{12}O_{40}^{n-}$ , il s'agit de la structure la plus étudiée, et est caractérisée par l'arrangement de 12 atomes métalliques autour d'un seul hétéroatome où :

- M est un atome de tungstène, molybdène....
- X est un atome de silicium, phosphore, ....

L'hétéropolyanion de type Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  est constitué d'un tétraèdre régulier  $XO_4$ , entouré de 12 octaèdres  $MO_6$  qui s'associent par mise en commun d'arrêtes pour former des groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets. Dans cette structure, les atomes d'oxygènes ne sont pas équivalents, on en distingue 4 types différents :

**Tableau I.1.** Les différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin

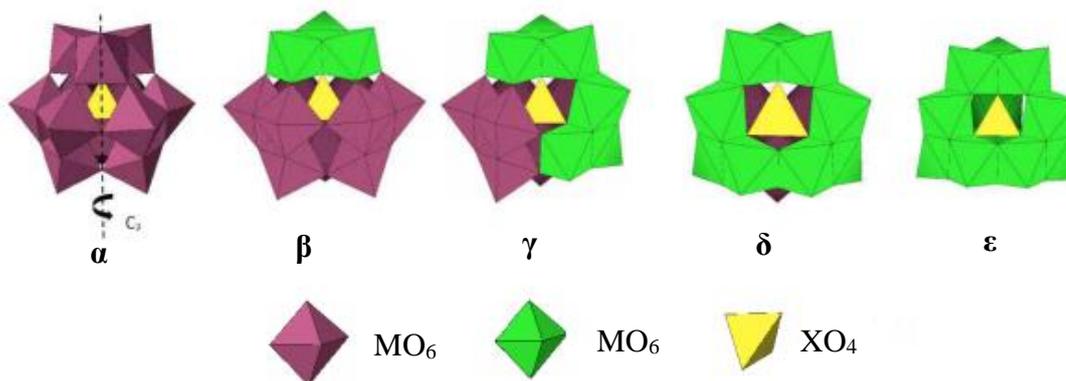
Types d'atome d'oxygène	Liaisons chimiques
$O_a$	Au nombre de 4, ils sont communs au tétraèdre central $XO_4$ et aux trois octaèdres $MO_6$ d'un même groupement trimétalliques $M_3O_{13}$ (X- $O_a$ ).
$O_b$	Au nombre de 12, ils sont communs aux octaèdres de deux groupements $M_3O_{12}$ différents (M- $O_b$ -M)
$O_c$	Au nombre de 12, ils sont communs aux octaèdres d'un même groupement $M_3O_{13}$ (M- $O_c$ -M)
$O_d$ ou $O_t$	Au nombre de 12 (oxygènes terminaux), ils sont reliés à un seul atome métallique M (M= $O_d$ )



**Figure I.2.** Structure de l'anion de Keggin  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ . Octaèdres gris : métal de transition M (Mo, W...). Tétraèdre jaune : hétéroatome X (P, Si...). Octaèdres bleu : une des 4 triades  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  constituée de 3 octaèdres par mise en commun d'arrêtes [10]

### b)- Isomères de la structure de Keggin

Dans la famille des POMs à structure de Keggin, cinq isomères ont été répertoriés. Le passage d'un isomère à l'autre se fait par rotation formelle d'un angle de  $60^\circ$  le long d'un axe ternaire de symétrie  $\text{C}_{3v}$ . Les isomères obtenus sont nommés selon les premières lettres de l'alphabet grec : ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ ) (Figure I.3). Néanmoins, seuls les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été isolés. Il est à noter que l'isomère  $\alpha$  est le plus stable et le plus étudié. Quant à l'isomère  $\delta$ , il n'a à ce jour pas pu être isolé.



**Figure I.3.** Différents isomères de la structure de Keggin [11]

### I.3.1.2 Structure secondaire

La structure du polyoxométallate constitué de l'hétéropolyanion, du contre-ion et des molécules d'eau est appelée structure secondaire [12]. Celle-ci peut évoluer avec les traitements thermiques et la nature du contre-ion. Les POMs de type Keggin forment un réseau ionique à l'état solide. Leur système cristallin est sensible au nombre de molécules d'eau d'hydratation et à la nature du contre-ion [13,14]. Les protons des hétéropolyacides fortement hydratés existent sous forme d'ions oxonium ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) ou  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ , lié à 4 hétéropolyanions voisins par formation de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène terminaux (Ot). A 4°C, les hétéropolyacides cristallisent dans un système cubique avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 29 et 31. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau triclinique stable à 13-15 molécules d'eau. La perte des molécules d'eau à 373-623K conduit à un hétéropolyacide anhydre et sa structure devient quadratique [15,16].

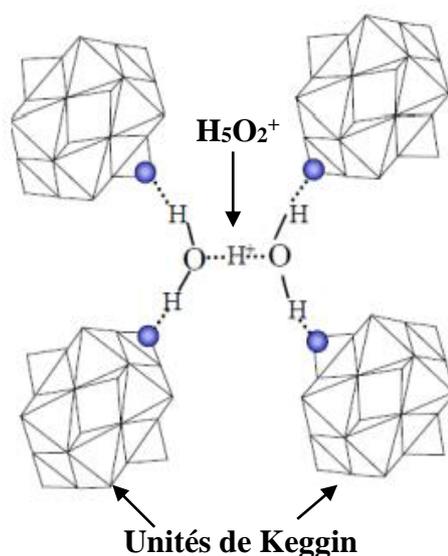


Figure I.4. Structure secondaire des heteropolyacides [16]

Il est possible à partir des hétéropolyacides de synthétiser des hétéropolysels 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). Si le contre-ion est un cation de petit rayon tel que  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  [17], la structure du POM dépend du nombre de molécules d'eau. Ce sont des solides non poreux avec des surfaces spécifiques inférieures à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Par contre lorsque le cation est plus volumineux ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...), la structure de l'hétéropolysel présente une grande symétrie et

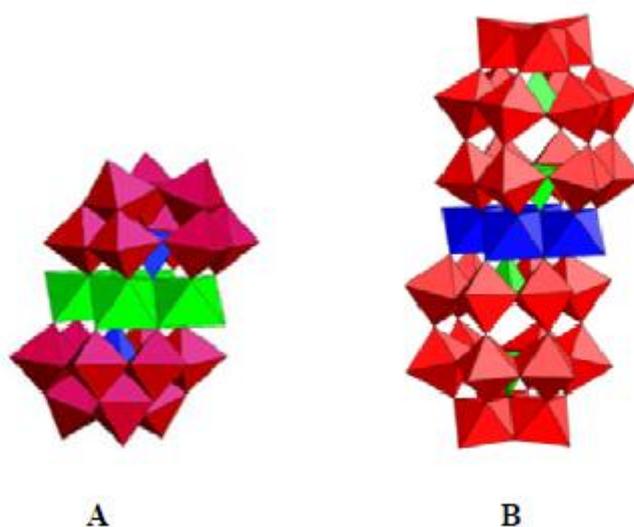
le réseau cristallin est cubique, quel que soit le degré d'hydratation. Leur structure microporeuse est rigide et leur surface spécifique est plus élevée ( $>50 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

#### I.4. Autres structures des polyoxométallates

Dans ce paragraphe, nous ferons une description des POMs dérivant des structures très connues de Keggin et de Dawson et d'autre part, nous allons présenter quelques POMs de haute nucléarité communément appelé Keplerares.

##### I.4.1. Polyoxométallates dérivant des structures classiques

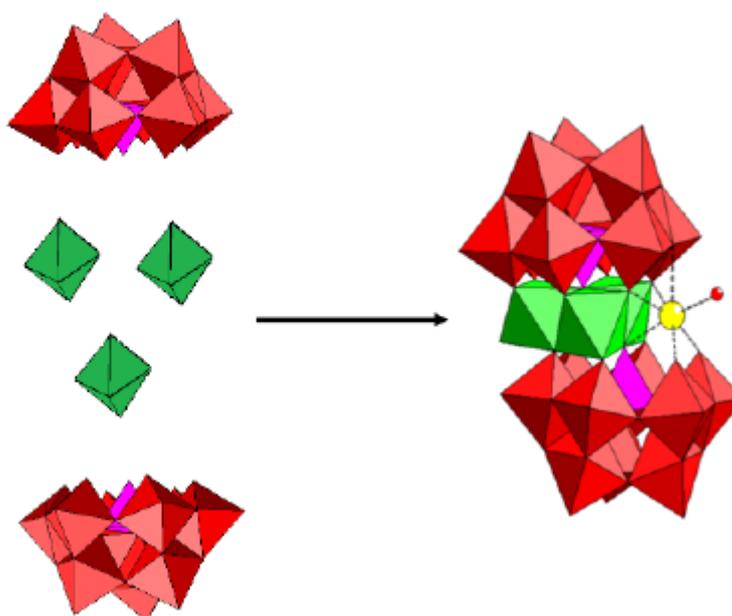
Les réactions mettant en jeu des espèces lacunaires issues de la série de Keggin ou de celle de Dawson conduisent à des composés nouveaux, où leur composition et leur structure dépendent de manière cruciale de la composition du milieu réactionnel et des autres paramètres expérimentales à l'instar du pH du milieu, de la température... Parmi ces structures (Figure I.5) dont certaines ont été obtenues ou développées récemment, citons les dérivés de type «Sandwich», de type «Banane» et de type «Couronne» [18-20].



**Figure I.5.** POMs de Structure «Sandwich» symétrique. (A) Structure de base : un fragment de type Keggin ( $XW_9$ ), (B) Structure de base : un fragment de type Dawson ( $X_2W_{15}$ )

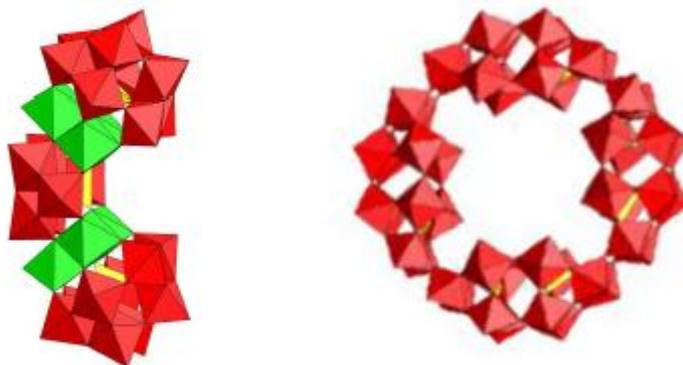
Les composés « sandwich » sont obtenus par l'action des ions métalliques  $M^{n+}$  ( $M^{n+} = Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$ ) sur les entités lacunaires  $[XW_9O_{34}]^{9-}$  de type Keggin (Figure I.6). Deux sous-unités lacunaires prennent en sandwich 2, 3 ou 4 centres métalliques pour former respectivement des composés dinucléaires, trinucéaires ou tétranucléaires.

Les composés di et trinocléaires sont dits lacunaires et les lacunes sont occupées par des ions  $\text{Na}^+$ , tandis que les composés tétranocléaires sont dits saturés. Le premier composé de type « Sandwich » constitué de fragments de type Keggin de formule  $\text{K}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ , a été décrit en 1973 par Weakley et al [21]. Depuis 1990, le nombre et l'étude de ces composés n'a cessé de croître [22-33].



**Figure I.6.** Représentation d'un POM « sandwich » de type Keggin trinocléaire. Les éléments métalliques M sont représentés en polyèdre vert, l'atome de sodium en sphère jaune, la molécule d'eau en sphère rouge et l'hétéroatome X en polyèdre rose

Ces structures sont stables en solution aqueuse dans un large intervalle de pH (0 à 8, pour les plus stables), ce qui a permis d'effectuer de nombreuses caractérisations en solution [34,35]. Par ailleurs, pour les composés de type « sandwich » comportant moins de 4 cations métalliques « d » pris en sandwich, les autres sites vacants (1 ou 2) peuvent être occupés par un métal différent, pour former un hétéropolyanion de type « Sandwich » mixte, dont les exemples sont peu nombreux à l'heure actuelle [36,37]. La figure I.7 montre deux autres structures originales, l'une assez ancienne (b) et l'autre récente (a).



**Figure I.7.** (a) Structure «Sandwich» dite de type «Banane». (b) Structure dite de type «Couronne»

La structure de type «Couronne» de formule  $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}]$  ( $P_8W_{48}$ ), synthétisé par Contant et Tézé [37] il y a près de 30 ans peut être considérée, formellement, comme un tétramère de l'espèce hexavacante de Dawson  $K_{12}H_2P_2W_{12}O_{48}$  ( $P_2W_{12}$ ). L'anion  $P_8W_{48}$  est aussi très stable en solution (pH 0 à 8), d'où son intérêt pour des réactions électro-catalytiques [38].

La structure originale dite structure «Banane» a été décrite pour la première fois en 2004 [36] puis par la suite par d'autres groupes [37,38]. Elle peut être considérée comme un HPA de type «Sandwich» dans laquelle deux entités lacunaires substituées, de type Keggin,  $[XW_9M_3O_{40}]$  ( $M = Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, X = P$  ou  $As$ ) ou  $[XW_9M_2M'O_{40}]$  ( $M = Ni^{II}, M' = Mn^{II}, X = P$ ) sont reliées par un fragment  $[XW_6O_{16}]$  pour former une structure ayant la forme d'une banane ou d'un croissant de lune. Plus récemment, une molécule de structure similaire mais contenant sept atomes de Co a été décrite [39]. D'autres structures de forme plus ou moins complexe ont été synthétisées mais ne seront pas décrites dans ce travail.

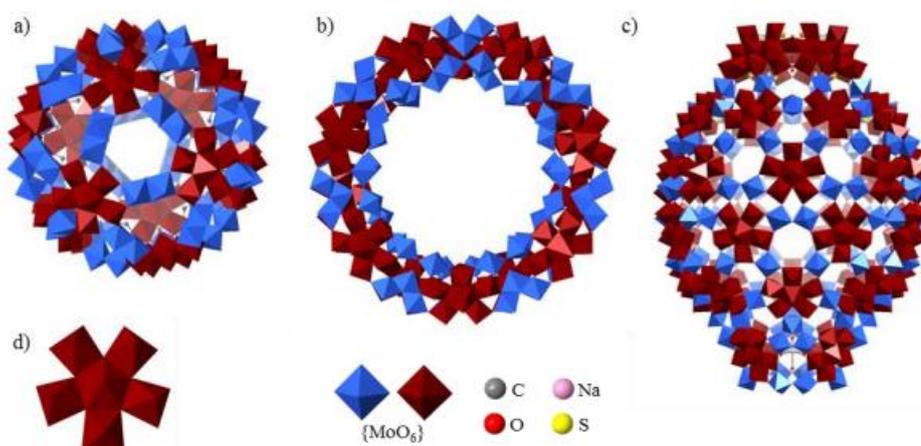
#### I.4.2. Structures géantes ou Keplerates

Parmi les POMs les plus spectaculaires figurent les polyoxomolybdates « géants » synthétisés en 1995 par l'équipe d'Achim Müller [40]. Ils constituent la famille de POMs moléculaires de plus haute nucléarité identifiés à ce jour. L'ensemble de ces composés ont en commun une brique élémentaire consistant en un atome de  $Mo^{VI}$  central dans un environnement octaédrique (Figure I.8). La réaction de cette sous-unité dans différentes conditions conduit à des polyoxomolybdates à très haute nucléarité et de différentes formes. On distingue :

La sphère dite Keplerate  $[\{(Mo^{IV})Mo^{VI}\}_{12}\{M\}_{30}]$  ( $M = Fe^{III}, Cr^{III}, MoV_2O_5(H_2O)_2^{2+}, Mo^V_2O_4(OAC)^+$ ) qui est capable d'encapsuler un polyanion de type Keggin  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  ou de petites molécules organiques [41,42].

Les roues "géantes"  $\{Mo_{146}\}$  ( $[Mo_{118}^{IV}Mo_{28}^VO_{442}H_{14}(H_2O)_{58}]^{22-}$ ) ;  $\{Mo_{154}\}$  ( $Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^VO_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$ ) ;  $\{Mo_{176}\}$  ( $[Mo_{176}O_{528}H_{16}(H_2O)_{80}]^{16-}$ ) et leurs dérivés incorporant des métaux de transition ( $Cu^{II}$ ) ou des terres rares ( $Eu^{III}$ ) [43-45]

Le  $\{Mo_{368}\}$  ( $H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)]^{48-}$  (avec  $x = 6$ ) surnommé « citron bleu » ou « hérissron » en raison de sa forme atypique [46]



**Figure I.8.** Représentation de POMs géants : a) un Keplerate  $\{Mo_{132}\}$ , b) le  $\{Mo_{154}\}$ , c) le  $\{Mo_{368}\}$  d) Représentation de l'unité pentagonale  $\{(M)M_5\}$

### I.5. Propriétés des POMs

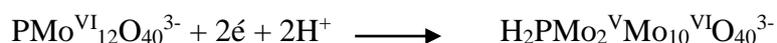
Les POMs possèdent de nombreuses propriétés qui leur sont propres et autorisent une grande variété d'applications [47]. Ils ont occupé les intérêts des chercheurs pour environ deux siècles en raison de leurs propriétés uniques. Leur application à la catalyse est stimulée par leurs propriétés fascinantes, y compris l'acidité de Bronsted qui est supérieure à celle des acides minéraux classiques, et les propriétés redox remarquables qui permettent de les utiliser comme réservoirs d'électrons grâce à la présence de métaux à haut degré d'oxydation (généralement  $d^0$ ), la résistance inhérente à l'oxydation, décomposition, stabilité thermique élevée et sensibilité impressionnante à la lumière et à l'électricité. Puis, ils ont cette capacité à se comporter comme des ligands inorganiques lorsqu'ils sont lacunaires, permettant l'élaboration d'assemblages complexes.

Enfin, leurs solubilités sont contrôlées par la nature et le nombre des contre ions, ce qui permet de les utiliser dans l'eau et les solvants organiques. Ces propriétés remarquables ont une relation étroite avec leurs structures et compositions.

La connectivité atomique bien définie des POM fournit une diversité de composition requise par une évaluation rigoureuse des conséquences de la composition sur la réactivité catalytique [47]. Les POMs de type Keggin sont les structures les mieux étudiées en catalyse en raison de leur stabilité unique. Avec des perspectives tentantes dans l'industrie, ces catalyseurs robustes ont été étudiés pendant des décennies. À ce jour, plusieurs systèmes utilisant les POMs en tant que catalyseurs ont été industrialisés, y compris l'hydratation du propène [48], de l'isobutène, [49], l'oxydation de l'isobutyraldéhyde avec O<sub>2</sub> en acide isobutyrique [50], la polymérisation du tétrahydrofurane [51,52], l'amination des cétones en imines [53], l'oxydation de l'éthylène avec de l'O<sub>2</sub> en acide acétique [54] et l'estérification de l'acide acétique avec de l'éthylène en éthyle acétate [55].

### I.5.1. Propriétés oxydoréductrices

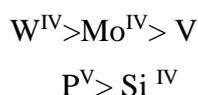
En solution, les HPAs sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multiélectroniques réversibles. La réduction des hétéropolyanions en solution a ainsi été largement étudiée à l'aide des méthodes électrochimiques et notamment par polarographie. Le mécanisme de réduction de la structure de Keggin peut faire intervenir jusqu'à 6 électrons sans qu'il y est une modification notable de la structure primaire. La réduction augmente la charge négative de l'anion et par là sa basicité, et s'accompagne d'une protonation comme le montre cet exemple :



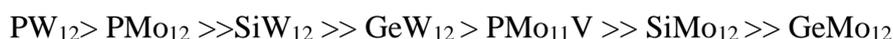
Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (P, Si...). Ainsi le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague E<sub>1/2</sub> sont faibles et moins l'ion est réductible. D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans cet ordre : V > Mo > W [56]; le vanadium est donc le métal le plus réductible. A l'état réduit, les hétéropolycomposés se colorent souvent en bleu foncé, d'où leur désignation dans la littérature par le terme « heteropoly blues »

### I.5.2. Propriétés acides

En solution aqueuse, les hétéropolyacides se comportent comme des acides forts. Ils sont plus forts que de nombreux acides minéraux tels que HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.... Il s'agit principalement d'une acidité de Bronsted. Cette forte acidité est due à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygène du polyanion. En solution aqueuse, les composés sont complètement dissociés. Les propriétés acides dépendent des éléments constitutifs du polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion. La substitution d'un molybdène par un vanadium entraîne une diminution de l'acidité [57, 58] qui est provoquée par l'augmentation de charge négative de l'anion. La force diminuerait selon l'ordre suivant :



De nombreux auteurs [58-61] ont étudié l'acidité des hétéropolyacides, et leur classement par ordre d'acidité décroissante est le suivant :



L'origine de l'acidité des hétéropolysels peut être expliquée par :

- l'hydrolyse partielle durant la préparation du sel,
- l'acidité de Lewis du cation métallique,
- la dissociation de l'eau de coordination du cation métallique,
- la présence de protons non substitués par le cation.

### I.6. Stabilité des hétéropolyanions

La décomposition structurale est un problème majeur de la catalyse par les hétéropolyanion. Dans certains cas, elle a empêché la commercialisation des procédés basés sur ces catalyseurs en raison de leur courte durée de vie, comme c'est le cas par exemple de l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [62]. C'est pourquoi les propriétés thermiques et plus particulièrement les évolutions texturales du solide sont des facteurs essentiels à prendre en compte. En outre, la stabilité du catalyseur est une préoccupation majeure, en partie parce qu'elle a une incidence sur l'activité du catalyseur et sa recyclabilité. Les stabilités se référant aux POMs comprennent habituellement la stabilité thermique, la stabilité hydrolytique et la stabilité à l'oxydation. Ces stabilités varient fortement en fonction du type de POM. Les hétéropolysels de type Keggin sont si stable thermiquement qu'ils sont applicables aux réactions en phase gazeuse à hautes températures, contrairement aux hétéropolyacides.

Dans la famille des hétéropolyanions de type Keggin, la séquence de stabilité thermique est la suivante :



En dehors des hétéroatomes, la substitution des métaux et des contre-ions affecte de manière significative la stabilité thermique des POMs. En général, les POMs substitués sont plus labiles que leurs parents non substitués. Par exemple, les atomes V libérés du squelette de  $\text{H}_{3+n}\text{V}_n\text{PMo}_{12-n}\text{O}_{40}$  ( $\text{H}_{3+n}\text{V}_n\text{PMo}_{12-n}$ ) à température élevée, forment des espèces monomères de vanadium et  $\text{PMo}_{12}$  [64,65]. La stabilité thermique des hétéropolysels en fonction de la nature des contre ion varie comme suit :



Ces derniers sont généralement plus stables que les acides. Cette stabilité est d'autant plus importante lorsque les protons sont substitués par de gros cations tels que le  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  [66]. La structure du  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est conservée jusqu'à environ 500°C et celle du sel de césium  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est stable jusqu'à des températures proche du point de fusion de l'oxyde de molybdène (>650°C) [67]. Il a été conclu que la stabilité des hétéropolyanions est étroitement liée à la formation de la structure cubique [68]. Par conséquent, les températures de réaction appropriées sont cruciales pour les systèmes utilisant les sites acides de Brønsted des POMs en particulier pour les systèmes en phase gazeux à des températures élevées, car une température élevée entraînera la perte de protons actifs.

## I.7. Synthèse des Polyoxométallates

### I.7.1. Cas des hétéropolyacides

#### ▪ Méthode classique dite "Ether"

La méthode la plus simple de synthèse des hétéropolyacides est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les oxoanions et l'hétéroatome désiré [69]. Par exemple la synthèse de  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  peut-être schématisé de la manière suivante :



Le composé « pur » est le plus souvent isolé par la méthode d'extraction au diéthyléther. L'addition d'éther dans la solution acidifiée contenant l'anion donne après agitation efficace et dégazage trois phases par ordre décroissant de densité :

- une phase dense contenant l'éthérate du polyanion (complexe formé entre l'hétéropolyacide et l'éther et éventuellement quelques molécules d'eau).

- une phase aqueuse contenant encore un peu de l'hétéropolyacide et qui sera ensuite retraitée jusqu'à épuisement du composé désiré,

- une phase contenant l'excès d'éther,

Une fois l'éther évaporé, la solution aqueuse est refroidie et des cristaux d'hétéropolyacide sont alors obtenus. Cette méthode nous permet d'obtenir un produit pur et avec un rendement assez important. Lors de nos synthèses, cette méthode a été utilisée dans la préparation de l'acide 12-phosphomolybdique.

#### ▪ Synthèse hydrothermale

Cette synthèse s'effectue à partir des oxydes solides peu solubles dans l'eau [70, 71,72]. Son principe repose sur la formation d'heteropolyanions dans la solution surnageant, ce qui permet de déplacer la solubilité des oxydes. Le principal avantage de cette méthode réside dans l'extrapolation industrielle possible qu'elle permet contrairement à la première méthode (Ether). Néanmoins, on note que cette synthèse conduit à la formation d'un mélange d'acides.

### I.7.2. Cas des hétéropolysels

#### ▪ Synthèse par échange cationique

La synthèse des heteropolysels par la méthode d'échange cationique se fait en deux étapes. La première consiste à synthétiser le sel de baryum de l'hétéropolyacide par addition d'hydroxyde de baryum  $Ba(OH)_2$  à une solution aqueuse de ce dernier dans des conditions stœchiométriques. La seconde étape quant à elle consiste à substituer les ions  $Ba^{2+}$  par le métal de transition  $M^{2+}$  souhaité. Cette méthode a également été utilisée lors de nos synthèses.

#### ▪ Synthèse par précipitation

La méthode est simple et consiste à introduire dans une solution d'hétéropolyacide utilisé dans ce cas comme précurseur, un sel de base forte ou faible du cation à échanger avec l'acide. Tout au long de la synthèse, le pH doit être surveillé afin d'éviter d'aller vers des pH élevés. Les agents précipitants les plus couramment utilisés sont les sulfates, les carbonates et les chlorures ( $A_2SO_4$ ,  $A_2CO_3$  et  $ACl$ , ou  $A : Cs^+$  ou  $NH_4^+$ ). Les carbonates sont éliminés par formation de dioxyde de carbone, contrairement à l'ajout de nitrate qui est difficiles à éliminer, néanmoins, ils représentent une source d'acidité permettant d'éviter une éventuelle décomposition de l'hétéropolyanion. Nous avons utilisé cette méthode dans la préparation des hétéropolysels en utilisant l'ion césium comme contre ion.

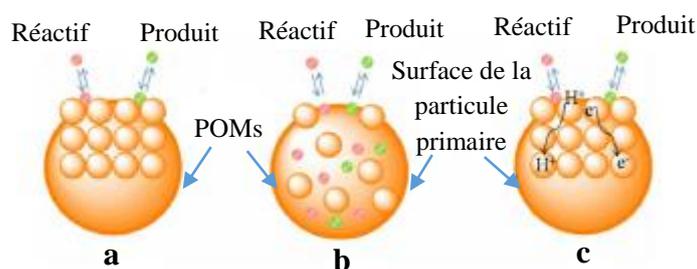
## I.8. Attrait des POMs pour la catalyse

Du fait de leur très grande diversité structurale, l'utilisation des POMs est en pleine expansion dans des domaines très divers allant de la catalyse à la médecine [73].

L'application principale des POMs est sans équivoque la catalyse. Le phénomène a été reconnu par Barzelius en 1835 après avoir formalisé quelques résultats d'expérience, il proposa alors le nom de « catalyse ». Ils sont utilisés depuis des années en laboratoire et dans l'industrie pour des processus de catalyse homogène [74-76] et hétérogène [77] mais aussi en photocatalyse [78] et en électrocatalyse [79]. En effet, ils présentent des structures particulières, du fait qu'ils possèdent de nombreux sites actifs potentiels. Les atomes d'oxygène présents en surface peuvent servir de donneur d'électron leur conférant ainsi un caractère de base molle. Les POMs peuvent aussi posséder des protons acides en surface. Tandis que les centres métalliques possèdent quant à eux grâce à leurs orbitales vides acceptrices d'électron, un caractère acide de Lewis. C'est ainsi que les POMs forment une famille de composés très versatiles capables d'intervenir dans de nombreuses réactions catalytiques. Environ 70% de ces applications catalytiques font appel à des hétéropolyanions de type Keggin et à leurs sels.

### I.8.1. Catalyse hétérogène

Les réactions hétérogènes sont assez compliquées et ont souvent lieu à la surface du solide et dans les pores. Par contre, en présence des HPAs, on assiste à de nouvelles notions expliquant leur mode d'existence en catalyse hétérogène. Ainsi, Misono [80] a proposé 03 types de réactions :



**Figure I.9.** Représentation schématique des différents types de réactions catalytiques sur les POMs : (a) : réaction de surface (état solide) ; (b) : réaction de cœur type I (pseudoliquide) et (c) : réaction de cœur type II (état solide)

**a/-** Le mécanisme de type surface est le plus largement postulé dans la catalyse hétérogène. La réaction a lieu sur la surface externe et la surface interne (dans les pores) du catalyseur ou les molécules des réactifs sont adsorbées.

**b/-** Les réactions de cœur de type I (Bulk-type I) font intervenir un phénomène de diffusion. Les réactifs diffusent dans le réseau du catalyseur en le déformant, cette phase est qualifiée de « nature pseudoliquide ». En raison de la flexibilité et de la nature hydrophile de la structure secondaire des formes acides des hétéropolyanions, les molécules polaires telles que les alcools, les amines, sont facilement adsorbées dans la masse du solide par substitution des molécules d'eau d'hydratation et/ou par dilatation de la distance entre les polyanions. Le nombre de molécules d'azote adsorbées est estimé de 10 à 100 fois plus élevé que le nombre de molécules adsorbées en monocouche. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur. Pour la déshydratation des alcools à basse température ce type de réaction est admis [81].

**c/-** Les réactions de cœur de type II (bulk-type II) impliquent les propriétés redox. Les molécules du réactif restent à la surface et il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur. L'activité ne dépend plus, dans ce cas aussi, de la surface spécifique mais de la quantité de catalyseur. Ce type de catalyse a lieu dans les réactions de type rédox à hautes températures. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface spécifique.

En catalyse hétérogène, l'accent est mis sur la solidification des catalyseurs, pour obtenir une bonne récupération et recyclabilité en plus d'une activité élevée. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour solidifier les hétéropolyanions actifs solubles, y compris l'introduction de grands cations inorganiques et de cations organiques dendritiques, l'encapsulation par des MOFs (armatures organiques métalliques), et la combinaison avec des matériaux, tels que divers matériaux à base de C/Si, oxydes métalliques, polymères, etc. Une autre différence importante entre les systèmes homogènes et hétérogènes avec les POMs est leurs domaines d'application.

### **I.8.2. Catalyse homogène**

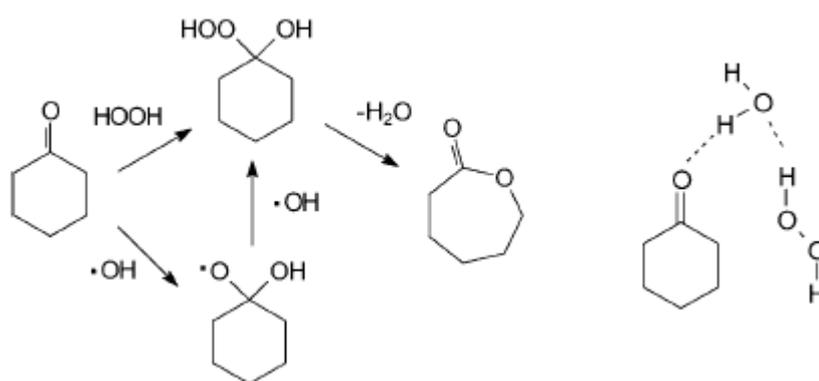
Les POMs peuvent être utilisés à la fois comme catalyseurs homogènes et hétérogènes. Les hétéropolyanions purs sont souvent utilisés comme catalyseurs homogènes en raison de leur bonne solubilité dans l'eau ou les solvants organiques. En général, les

systèmes homogènes sont caractérisés par une efficacité élevée en raison de l'exposition plénière des sites actifs des catalyseurs sur les substrats et donc à une collision fréquente entre les sites actifs et les substrats. En catalyse homogène avec les POMs, les axes de recherche se focalisent sur la conception moléculaire de nouveaux catalyseurs pour régir leur propriétés inhérentes en introduisant des composants spécifiques dans les polyanions ou en changeant les modèles d'arrangement des polyanions. L'utilisation des POMs en milieu homogène a prouvé son efficacité au sein de plusieurs réactions [82,83]. Certains de ces procédés ont même vus le jour à l'échelle industrielle.

## II. Oxydation de la cyclohexanone

La cyclohexanone, composé organique de formule brute  $C_6H_{10}O$  est présente sous la forme d'un liquide huileux incolore dont l'odeur est caractéristique. Elle est produite par oxydation du cyclohexane le plus souvent en présence de cobalt [84]. Utilisée notamment comme précurseur au nylon par le biais de l'acide adipique, des millions de tonnes de cyclohexanone sont produites industriellement chaque année, où près de la moitié est transformée en acide adipique, tandis que l'autre moitié est convertie en son oxime qui donne le caprolactame, précurseur du nylon 6-6, lors d'un réarrangement de Beckmann.

En 1958, une contribution de Starcher et Phillips avait déjà démontré la formation de petites quantités d'AA (1%) comme réaction secondaire dans l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxydation de Baeyer-Villiger en présence d'acide peracétique [85]. La réaction de Baeyer-Villiger se fait selon le mécanisme illustré par la figure I.10 :



**Figure I.10.** Gauche : voie conventionnelle et non conventionnelle de l'oxydation de la cyclohexanone en  $\epsilon$ -caprolactone via l'intermédiaire de Criegee  
Droite : activation possible du carbonyle par l'eau par liaison hydrogène [86,87]

Récemment, en étudiant l'oxydation de Baeyer-Villiger de la cyclohexanone avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\epsilon$ -caprolactone, Cavani et coll ont trouvé qu'une réaction radicalaire ignorée jusqu'ici peut conduire à la formation simultanée d'AA [88]. Leur travail initialement concentré sur l'oxydation thermique non catalysée de la cyclohexanone en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $90^\circ\text{C}$ , à conduit à un rendement étonnant de 22% en AA après 6h de réaction.

Cependant, près d'un demi-siècle plus tard, l'oxydation directe de la cyclohexanone suscita l'intérêt des chercheurs à la recherche de nouvelles voies de synthèse pour l'acide adipique. Divers oxydants ont été utilisés pour l'oxydation de cétones cycliques, y compris  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tout au long de notre travail, nous nous sommes d'avantage focalisés sur la synthèse de l'acide adipique via l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone. En effet, beaucoup d'efforts ont été déployé pour développer de nouveaux catalyseurs d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique tout en respectant les principes de la chimie verte.

## II.1. Définition et caractéristiques de l'acide adipique

Pour l'industrialisation réussie d'un processus chimique, une production sûre et rentable de produits chimiques élémentaires est aujourd'hui très nécessaire. L'acide adipique (AA), également appelé acide 1,6-hexanedioïque, un acide dicarboxylique aliphatique est l'un des produits chimiques élémentaires les plus importants et cruciaux pour divers processus industriels [89-91]. En 2013, plus de 3,5 millions de tonnes d'AA ont été produites, ce qui représente un taux de croissance annuel de  $\sim 5\%$  au cours des 5 dernières années [92]. L'acide adipique est principalement connu pour son application comme précurseur dans la production de nylon 6,6.

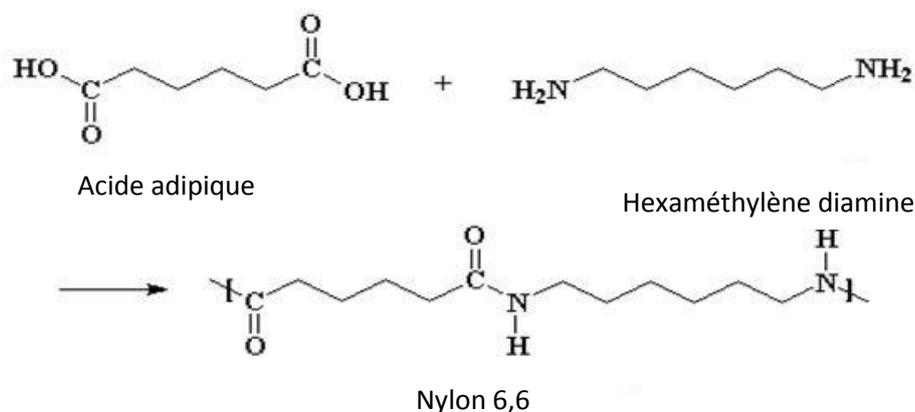


Figure I.11. Formule moléculaire de l'acide adipique

Apparu il y a 80 ans, le Nylon a fait rêver. Il a été découvert en 1935 par Wallace Hume Carothers et Gérard Jean Brechet de la société DuPont De Nemours au cours d'une étude sur des molécules de très haute masse molaire surnommées "super-polymères". C'est ainsi que Carothers et son équipe ont établis les principes de la polymérisation par étapes et que ce type de matériau fut délibérément synthétisé [93, 94].

Le principal intérêt de ces études était la synthèse d'un matériau commercialisable, ils se sont alors concentrés sur les polyamides qui présentaient des points de fusion plus élevés et étaient mécaniquement plus résistants. Le premier polymère commercialisé par Dupont est obtenu par la polymérisation par étapes de l'acide adipique avec l'hexaméthylène diamine, dont la synthèse a été brevetée en 1938 [95, 96]. Le Nylon était né. Il sera vite appelé nylon 6-6, car c'est un polyamide où six atomes de carbone se trouvent de part et d'autre du groupe amide (Fig.I.12).

Initialement utilisé comme fibre textile, ce polymère est aujourd'hui un plastique technique haute performance présent dans de nombreuses applications. En effet, ce dernier révolutionne dans un premier temps la mode avec le succès du bas nylon. Cette nouvelle matière touche aussi l'armée avec l'apparition de nouveaux parachutes plus résistants. Par la suite, ses propriétés de résistance mécanique et thermique ont été étendues à l'industrie automobile où il est moulé à chaud pour produire certaines pièces (vis, engrenages, pare chocs, poignées de portes, tableaux de bords...). Il est à noter que les principaux producteurs mondiaux de nylon sont Rhodia, Invista, Ascend, Asahi, BASF, Solvay et Bayer.



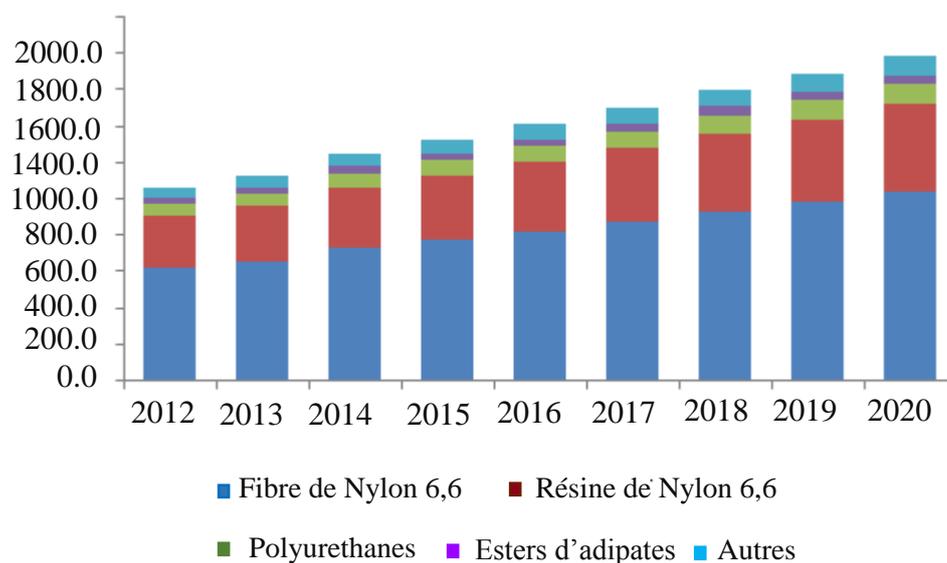
**Figure I.12.** Formation du polyamide 6-6 (appelé nylon 6,6)

L'acide adipique est listé comme régulateur de l'acidité au Codex alimentarius [97]. Il a été utilisé intensivement comme matière première pour la synthèse de lubrifiants synthétiques à basse température, de résines de polyuréthanes, de polyesters, d'agent plastifiants pour la production de précieux gélifiants et de nombreux agents aromatisants dans les industries alimentaires et cosmétiques, notamment pour masquer les odeurs et le goût du produit, où il est connu sous la dénomination E355 mais aussi dans l'industrie pharmaceutique (Sirop Rovamicine ® pour enfant et nourrisson). C'est aussi un additif

approuvé dans les engrais, les insecticides et dans la production de papier [98]. Il existe à l'état naturel dans les betteraves par exemple et peut être aussi synthétisé chimiquement.

**Tableau I.2.** Caractéristiques de l'AA [99]

Structure	Groupe de symétrie	Mode de réseau	Point de fusion	Solubilité
Monoclinique a=7,3672Å° b= 5,1492Å° c=10,0090Å° β= 110,569°	P2 <sub>1</sub> /n	Deux motifs par maille (Z=2)	152°C	Soluble dans : - les alcools légers (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) - l'acétone - le 1,4-dioxane - l'acide acétique - l'eau [0-60°C]



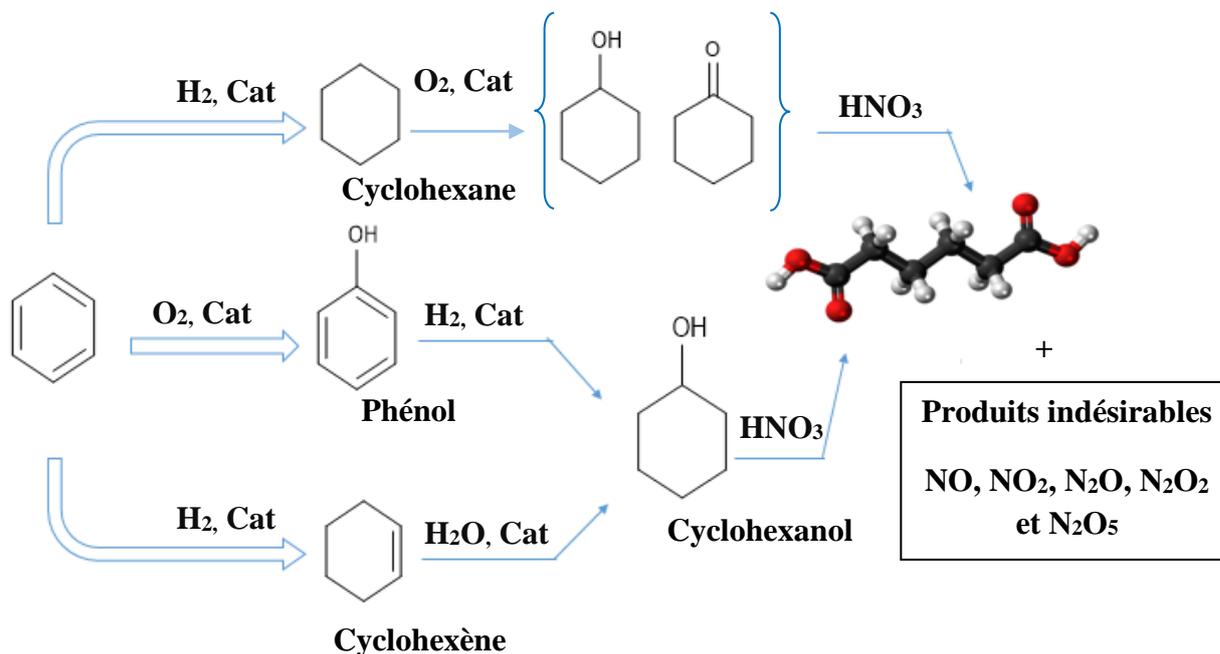
**Figure I.13.** Domaines d'utilisation de l'acide adipique [100]

## II.2 Production industrielle de l'acide adipique

Actuellement, la synthèse industrielle de l'AA repose sur un procédé à deux étapes [101,102]. Le procédé de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène est illustré par la figure I.14. Le cyclohexane, le phénol et le cyclohexène sont obtenus à partir de l'hydrogénation ou de l'oxydation du benzène. Pour la première étape, trois voies sont utilisées :

- l'oxydation du cyclohexane en un mélange de cyclohexanol (-ol) et de cyclohexanone (-one) appelé aussi « olone ou KA-oil » en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant,
- l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol en présence d'hydrogène ou

- l'hydratation du cyclohexène en cyclohexanol en présence de molécules d'eau.



**Figure I.14.** Procédé industriel de synthèse de l'acide adipique à partir du benzène

Dans la deuxième étape, le mélange « KA-oil », ou le cyclohexanol seul est converti en AA en présence d'un excès d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (40-60%) comme oxydant et du Cu (II) et le métavanadate d'ammonium comme catalyseurs [103] à une pression allant de 1 à 3atm [104]. Un rendement d'environ 95% en AA est obtenu. Néanmoins, le plus grand défi de la première étape réside dans la difficulté à contrôler la sélectivité en intermédiaire KA-oil [105]. Un examen récent par Cavani et Alini décrit différentes méthodes pour produire le KA-oil, le plus commun étant l'oxydation catalysée du cyclohexane dérivé du benzène par le cobalt et l'air comme oxydant [106]. Malheureusement, en raison de la dépendance inverse de la sélectivité sur la conversion du cyclohexane, cette oxydation est exécutée à de très faibles conversions (4-8%), ce qui nécessite une distillation et recyclage du cyclohexane non converti [107]. Le procédé de réaction consomme ainsi une grande quantité de NaOH entraînant une pollution environnementale et des coûts croissants.

Enfin, en plus de l'acide adipique, il y a formation des sous-produits : acide glutarique HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH, acide succinique HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH, et un mélange d'oxydes d'azotes NO<sub>x</sub> (NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>...) comme produits indésirables. Néanmoins, de sérieuses contraintes environnementales sont issues de cette étape.

### II.3. Impact de la production de l'acide adipique sur l'environnement

La production industrielle de l'acide adipique suit un processus long et coûteux. Ce dernier participe également à la destruction de la couche d'ozone. En effet, l'utilisation de l'excès d'acide nitrique ( $[\text{HNO}_3]=40-60\%$ ) qui est un produit corrosif et un oxydant agressif, provoque une grande consommation d'énergie et conduit après sa réduction à l'émission de quantités significatives d'oxydes nitreux ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ ) à proportion équivalente de celle de l'acide adipique, soit une mole de  $\text{N}_2\text{O}$  pour une mole d'AA produit. La production d'acide adipique pourrait représenter environ 10% de l'augmentation annuelle du taux d'oxyde nitreux dans l'atmosphère [108, 109].

Parmi ces derniers, le  $\text{N}_2\text{O}$  constitue la principale source d'espèces polluantes, couramment impliqué à la fois dans l'appauvrissement de la couche d'ozone et l'effet de serre [110, 111]. En effet, ce dernier est évacué vers l'extérieur et présente un potentiel de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  [112,113].

La décomposition photochimique du  $\text{N}_2\text{O}$  conduit à la formation d'oxyde nitrique  $\text{NO}$  responsable de la destruction de la couche d'ozone mais aussi de la formation des pluies acides. Enfin, pour l'homme il présente des effets toxiques indéniables : neurologique, hématologique et surtout une toxicité sur la fonction de reproduction (troubles de la fertilité, augmentation des avortements). Cependant, plusieurs améliorations ont été adoptées pour diminuer le taux de pollution en diminuant la quantité de  $\text{HNO}_3$  et en réinjectant dans le milieu réactionnel  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  pour régénérer l'acide nitrique, mais cette solution ne permet pas d'éliminer  $\text{N}_2\text{O}$  qui est le plus grand polluant de ce procédé.

Différentes technologies ont été mis en œuvre par les principaux producteurs d'AA pour récupérer et réutiliser le  $\text{N}_2\text{O}$  ou de le décomposer thermiquement en  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  [114]. Citons le groupe BASF qui a breveté un procédé de préparation de cyclododécanone par l'oxydation du cyclododécène avec du  $\text{N}_2\text{O}$  [115,116]. Une autre option consiste à intégrer l'utilisation du  $\text{N}_2\text{O}$  pour l'hydroxylation du benzène en phénol, [117-119] peut ensuite être hydrogéné en cyclohexanol pour compléter le cycle  $\text{N}_2\text{O}$  [106]. Néanmoins, d'autres méthodes ont été proposés pour substituer le système industriel basé sur l'utilisation de l'acide nitrique mais aucun n'a été commercialisé à ce jour.

#### **II.4 Propositions de nouvelles voies de synthèse de l'acide adipique**

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

C'est dans ce contexte que les stratégies d'amélioration actuelles sont axées à la fois sur la substitution de l'acide nitrique qui pourrait être remplacé par du peroxyde d'hydrogène et l'utilisation de systèmes catalytiques moins nocifs en jouant sur le type de catalyseur et la nature du substrat. La substitution de l'acide nitrique par le peroxyde d'hydrogène comme oxydant nécessite la présence d'un milieu acide. Ce dernier engendre une autre source de pollution vu que cette acidité provient souvent des acides minéraux et /ou organiques ayant des effets négatifs sur l'environnement causés par les phénomènes de corrosion et de toxicité. C'est ainsi que l'utilisation des polyoxométallates (POMs) de type Keggin comme catalyseur a suscité beaucoup d'attention et semble être une voie potentielle pour remédier à ces inconvénients [120,121]. Ils fournissent la propriété oxydante et acide nécessaires pour la réaction de synthèse de l'AA.

L'essentiel des travaux réalisés dans la synthèse de l'acide adipique via de nouveaux systèmes catalytiques autres que le procédé conventionnel sont cités ci-dessous :

Tableau I.3. Synthèse de l'acide adipique via différents

Oxydation du cyclohexène			
Auteurs	Système utilisé	Méthode et observations	Rdt en AA
T.Fujitani et coll. (1988) [122]	Catalyseur à base de tungstène	oxydation du cyclohexène en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (61%). Sous-Produits : 5,0% en AG et 3,0% de en cyclohexadiol (Diol).	<b>61 %</b>
T.Oguchi et coll (1989) [123]	Cat : Acide tungstique Solvant : tert-butanol	oxydation du cyclohexène en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%). Sous-Produits : 18% de rendement en diol	<b>62%</b>
K.Sato et coll (1998) [124]	Cat : Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Le cyclohexène s'oxyde en présence d'un agent de transfert de phase de formule [CH <sub>3</sub> (n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> N] HSO <sub>4</sub>	<b>93%</b>
M.Vafaezadeh et coll (2015) [125]	Cat : Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Oxydation du cyclohexène en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% et d'un liquide ionique (IL 1)	<b>85%</b>
R.Royal et coll (2017) [126]	Cat : AgWCN <sub>x-2</sub>	Oxydation du cyclohexène en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) et de méthanol comme solvant	<b>89%</b>

<b>Oxydation du caprolactam</b>			
<b>Auteurs</b>	<b>Système utilisé</b>	<b>Méthode et observations</b>	<b>Rdt en AA</b>
Y.A. Druzhinina et coll (2009) [127]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxydation du caprolactam dans une gamme de T° : 90-98°C en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) Inconvénient : Utilisation de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>93-96%</b>
<b>Oxydation du cyclohexanol</b>			
B.V.Laylin et coll (2004) [128]	Electrode en NiOOH	oxydation du cyclohexanol en milieu aqueux, basique.	<b>52%</b>
<b>Oxydation du cyclohexane</b>			
J.Dai et coll (2016) [129]	Cata : H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /HTS-1	L'oxydation du cyclohexane s'est faite dans un autoclave en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% et d'acétone comme solvant.	<b>24%</b>

Catalyseur (Cat) ; Acide adipique (AA) ; Acide glutarique (AG), Liquide ionique (IL).

#### II.4.1. Utilisation des polyoxométallates comme catalyseur

En 1984, K. Nomiya et coll [130] ont testé des sels de tetrabutylammonium des hétéropolyacides, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, dans l'oxydation du cyclohexanol (-ol) en cyclohexanone (-one) et l'oxydation de cette dernière en acide adipique en utilisant le peroxyde d'hydrogene comme oxydant. Dans ce procédé, le (-ol) et la (-one) ont été oxydés par le POM et l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'heteropolyanion, qui passe ainsi de la couleur bleu (phase réduite) à la couleur jaune (phase oxydée).

En 2011, F. Cavani et coll. ont rapporté que l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène moléculaire sur le catalyseur  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  ( $x = 1$  et  $2$ ), dans un milieu contenant l'acide acétique, a conduit à une forte augmentation de la conversion par rapport à celle obtenue en présence d'eau seulement [131], ces auteurs ont suggéré que l'addition de l'acide acétique favorise un mécanisme d'auto-oxydation radicalaire alors qu'un milieu aqueux est celui d'un mécanisme redox.

En 2012, H. Lu et coll. ont montré que le polyoxométallate  $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_6Mo_7O_{24}$  de type Anderson est le plus efficace pour l'oxydation du cyclohexane en AA avec 87% de sélectivité AA à 10% de conversion [132].

En 2013, T. Mazari et coll. ont obtenu après l'étude catalytique des hétéropolysels de type Keggin (HPS) de formule  $M_xPMo_{12}O_{40}$  (noté  $MPMo_{12}$  avec M: H, Ni, Co, Fe) sur la synthèse de l'AA, que l'HPS de formule  $FePMo_{12}$  est inactif contrairement à celui à base de Co qui présente le plus haut rendement en acide adipique en raison de la présence simultanée des deux couples redox  $Mo(VI)/Mo(V)$  et  $Co(III)/Co(II)$ , en effet l'ion  $Co(III)$  contribue à l'oxydation du substrat en plus du  $Mo(VI)$  [133]. Au cours de la même année (2013), S. Benadji et coll ont obtenu par l'oxydation du cyclohexanone et /ou cyclohexanol en acide adipique, que les sels de type Keggin  $H_{3-2x}Co_xPMo_{12}O_{40}$  ( $x : 0,0 - 1,5$ ) sont plus efficaces que leur correspondant hétéropolyacide. En effet l'hétéropolysel  $H_1Co_1PMo_{12}$  présente le plus haut rendement en AA (76%) en présence de la cyclohexanone [134].

En 2014, J. Alcaniz-Monge et coll. ont étudié le comportement des POMs type Keggin  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  et  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  dans l'oxydation du cyclohexene en acide adipique faite en présence d'acétonitrile, d'acide acétique et de  $H_2O_2$  (30%). Un rendement de 80% en AA est obtenu en présence du sel de césium  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  [135]

En 2015, A. Lesbani et coll. ont également étudié la production de l'acide adipique par conversion catalytique de cyclohexanol-cyclohexanone en présence des polyoxométallates de formule  $H_5[\alpha-BW_{12}O_{40}]$  et de  $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$  comme catalyseurs. Un rendement élevé en acide adipique (68%) a été obtenu [136]. Au cours de la même année, A. Tahar et coll ont montré que les deux séries d'hétéropolysels de type Keggin  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  avec ( $x: 0,25-1,5$ ) sont efficace pour l'oxydation de cyclohexanone et du mélange cyclohexanone/cyclohexanol, et que le rendement en AA est sensible à la composition chimique et à la valeur de  $x$ . En effet le rendement le plus élevé atteint 45% en présence de  $(NH_4)_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}O_{40}$  et de la cyclohexanone [137].

En 2016, les travaux de M. Moudjahed et coll. ont porté sur l'étude d'une série de polyoxométallates de type Dawson de formule  $\alpha$ - et  $\beta$ - $K_6P_2W_{18}O_{62}$ ,  $\alpha_1$ - et  $\alpha_2$ - $K_6P_2Mo_5W_{13}O_{62}$ ,  $\alpha$ - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$  et  $\alpha_1$ - $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ , qui ont été examinés dans l'oxydation en phase liquide, du cyclohexanol et/ou de la cyclohexanone en présence du peroxyde d'hydrogène. Parmi les catalyseurs testés, l'isomère  $\alpha$ - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$  présente la meilleure performance avec 59 % du rendement en AA provenant de l'oxydation du cyclohexanol et de la cyclohexanone séparément, et 69 % d'acide adipique résultant de l'oxydation du mélange du cyclohexanol (50 %) et de la cyclohexanone (50 %) [138].

Enfin, en 2017, S. Boudjema et coll ont examiné des catalyseurs de type PVMo/Hmont dans l'oxydation du cyclohexène en acide adipique en présence d'acétonitrile comme solvant et de  $H_2O_2$  30%. Un rendement de 89% est obtenu avec le PVMo/bentonite comme catalyseur [139].

Cette dernière décennie, l'utilisation des catalyseurs immobilisés sur un support solide a été largement appliquée dans les réactions d'oxydation en phase hétérogène.

En 2013, S.J. Yang et coll. ont effectué l'oxydation de la cyclohexanone par  $H_2O_2$  sur un catalyseur à base d'hétéropolyanion de formule générale  $H_3PW_6Mo_6O_{40}$  immobilisé sur du  $SiO_2$ . Les résultats expérimentaux ont montré que le meilleur catalyseur est le  $H_3PW_6Mo_6O_{40}/SiO_2$ . Le rendement en acide adipique peut atteindre 90,2 % en présence de  $(NaHSO_4)$  pendant 6h à une température de réaction de 90 °C [140].

En 2014, la même équipe s'est penché sur l'étude du catalyseur  $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/TiO_2-SiO_2$  pour être utilisé dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone qui a donné un rendement en acide adipique de 46 % [141]. Néanmoins, aucun des procédés cités n'ont pu être commercialisés à ce jour.

#### II.4.2. Synthèse biologique de l'acide adipique

Malgré les nombreuses études menées, les chercheurs ont du mal à établir des méthodes de synthèse d'acide adipique plus fiables, renouvelables et surtout abordables, et parmi lesquels, la synthèse biologique de l'acide adipique qui attire beaucoup d'attention. Avec l'émergence de l'ingénierie métabolique et la biologie synthétique, la synthèse biologique de l'acide adipique à partir de substrats renouvelables est maintenant possible, en effet, ils ont examiné les nouvelles approches et technologies pour produire de l'acide

adipique biologiquement, avec la synthèse directe de l'acide adipique via des substrats renouvelables présentant un intérêt particulier [142], nous citerons :

- l'oxydation directe de la cyclohexanone,
- conversion directe du glucose en AA,
- ingénierie métabolique pour la production de l'AA à partir de substrat à longue chaîne carbonée,
- production de l'AA via la biomasse lignocellulosique.

Frost et coll. [143] ont obtenu 99% d'AA après uniquement 2heures de réaction à température ambiante par voie biologique. Le protocole est basé sur la transformation microbienne de D-glucose en acide mucconique en présence des bactéries *Escherichia Coli* puis de le convertir directement par voie catalytique en acide adipique.

On note que la grande majorité des travaux consacrés à la synthèse de l'acide adipique font appel au peroxyde d'hydrogène comme oxydant, pour cela, le paragraphe qui suit sera dédié à une synthèse d'information qui permettra de mieux comprendre la chimie du peroxyde d'hydrogène.

## II.5. Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été isolé pour la première fois en 1818 par Louis Jacques Thénard en faisant réagir du peroxyde de baryum  $BaO_2 \cdot 8H_2O$  avec de l'acide nitrique [144]. Le procédé a pu être amélioré en substituant ce dernier par de l'acide chlorhydrique, suivi par l'ajout d'acide sulfurique pour précipiter le sulfate de baryum comme sous-produit. Néanmoins, il a fallu attendre 1897 pour que Richard Wolffenstein obtienne une solution pure par distillation sous vide [145]. De nombreux facteurs font de ce dernier un oxydant intéressant. Deux des plus importants sont sa disponibilité et son faible coût mais aussi le fait que de nombreux processus l'impliquant ne génèrent que de l'eau et de l'oxygène comme sous-produit (éq.1). Il est à noter que sa teneur en oxygène actif est de l'ordre de 47%, dépassant largement celle des oxydants classiques, à l'exception de l'ozone.



L'une des principales caractéristiques du peroxyde d'hydrogène est son ambivalence vis-à-vis de l'oxydo-réduction. Cette aptitude à se comporter à la fois comme réducteur et oxydant contribue à la variété et à la complexité de la chimie de ce composé. Il représente un

bon agent oxydant tant bien en milieux acides que basiques, il est aussi considéré comme étant un agent réducteur faible et thermodynamiquement instable [146,147]. Sa réactivité dépend fortement de la nature et de l'acidité du milieu réactionnel. En solution aqueuse alcaline, le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  pour former des ions perhydroxydes  $\text{HOO}^-$  selon l'équilibre (2):



Tandis qu'en milieu très acide, ce dernier forme des ions hydroperoxonium  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , résultant de la solvatation des protons par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (éq. 3) :



La propriété la plus caractéristique du peroxyde d'hydrogène qui a provoqué un grand étonnement lors de sa découverte reste celle de sa décomposition facile en eau et en oxygène. Sa décomposition (éq. 1) thermodynamiquement très favorable reste négligeable à température ambiante en l'absence d'impuretés [148,149]. En revanche, elle dépend fortement de la présence de catalyseurs (ions, oxydes ou hydroxydes métalliques), de la température et du pH. En présence de métaux (Fe, Co, Ni, Cu, Mg...), des réactions compétitives peuvent avoir lieu avec une décomposition homolytique du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le métal initie une réaction auto-catalytique de décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  connue sous le nom de réaction de Fenton ou encore cycle d'Haber-Weiss [150-156].

Les applications du peroxyde d'hydrogène sont extrêmement variées et sont essentiellement basées sur ses propriétés oxydantes [157-159]. Ses principaux domaines d'utilisation concernent :

- le blanchiment des pâtes à papier et de certains textiles (laine, coton ... ),
- la détergence,
- la dépollution et le traitement des eaux,
- la synthèse organique.

Enfin, dans un contexte de chimie durable, le peroxyde d'hydrogène apparaît comme un oxydant alternatif écologique pour remplacer les systèmes oxydants conventionnels peu respectueux de l'environnement.

## II.6. Peroxyde d'hydrogène en présence de polyoxométallates

Les réactions d'oxydation peuvent procéder selon un processus homolytique (radicalaire) ou hétérolytique en fonction de l'oxydant utilisé. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène peut se faire via un processus hétérolytique ou via un processus homolytique aussi appelé réaction de Fenton. Les processus d'oxydation organique catalysés par des ions métalliques de transition  $d^0$  présentant le plus grand intérêt sont ceux qui ont lieu via des mécanismes hétérolytiques. Afin d'effectuer une rupture hétérolytique de la liaison O-O, il est nécessaire de l'activer en utilisant un cation métallique.

Le transfert de l'atome d'oxygène du catalyseur-peroxyde vers le substrat organique doit s'effectuer avec le moins d'étapes possibles dans le but d'éviter toute formation de sous-produits non-désirés [160]. En raison de la dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les métaux de transition, les principaux matériaux disponibles sont limités et sont à base de Vanadium, de Molybdène de Tungstène et de Rhénium [161-165]. Ces complexes permettent l'utilisation du peroxyde d'hydrogène de façon hétérolytique.

Ishii a décrit la catalyse d'oxydation d'oléfines terminales en utilisant un système constitué de  $H_3PW_{12}O_{40}$  comme catalyseur de chlorure de cétylpyridinium comme agent de transfert de phase, et d'un mélange d'eau et de solvant chloré comme milieu réactionnel [166].

De son côté, Venturello quant à lui a décrit un système comparable en utilisant le peroxyde d'hydrogène, à la différence notable que le catalyseur n'était plus un POM  $H_3PW_{12}O_{40}$  mais une espèce polyperoxotungstique de formule  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  [167]. Il s'est avéré au final que les deux systèmes étaient équivalents et que le  $H_3PW_{12}O_{40}$  réagit en fait avec le peroxyde d'hydrogène pour former l'espèce peroxotungstique qualifiée depuis d'espèce d'Ishii- Venturello  $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  (abrégé en "PW<sub>4</sub>"). De nombreuses études font référence à cette espèce catalytique, confirmant qu'il s'agit bien de l'espèce active en catalyse [168-171].

L'oxydation du 1-dodécène en son époxyde sous agitation rigoureuse à 90°C avec le  $Na_2WO_4 [CH_3(n-C_8H_{17})_3N]HSO_4NH_2CH_2PO_3H_2$  comme catalyseur en absence de solvant en présence de peroxyde d'hydrogène a été rapportée par Noyori en 1996 avec une conversion de 99% [172]. Le réactif, sous forme liquide, sert de phase organique dans la catalyse biphasique mise en œuvre. Cependant, cette réaction est limitée à seulement quelques substrats alcéniques et n'a pas pu être étendue.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre de généralités, nous avons montré que la gamme des POMs est multiple et variée sur le plan structural. A partir de la structure de base dite de « Keggin » de nombreuses autres structures originales ont été synthétisées. Depuis la synthèse du premier HPA par BERZELIUS il y a environ deux siècles, le nombre de molécules ne cesse d'augmenter. Cet intérêt est dû à leurs importantes activités et stabilités dans les procédés d'oxydation ainsi que leurs faibles coûts, ils représentent un choix intéressant pour réaliser des réactions l'oxydation d'alcool et de cétone. De plus, ils sont souvent aisément recyclables et l'utilisation de différents contre cations permet d'ajuster leurs solubilités.

Les résultats de ces différents travaux montrent que les polyoxométallates pourraient être des candidats de substitution aux acides traditionnels. En plus, ce sont des solides non corrosifs, non toxiques et non polluants. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif de ce travail.

**Références**

1. Seebach, D. (1990). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(11), 1320-1367.
2. Pauling, L. (1929). *Journal of the American Chemical Society*, 51(10), 2868-2880.
3. Keggin, J. F. (1933). *Nature*, 132, 351.
4. Evans Jr, H. T. (1948). *Journal of the American Chemical Society*, 70(3), 1291-1292.
5. Anderson, J. S. (1937). *Constitution of the Poly-acids. Nature*, 140, 850.
6. Données Web of Science en Avril 2016
7. Christidis, G. E., Scott, P. W., & Dunham, A. C. (1997). Greece. *Applied Clay Science*, 12(4), 329-347.
8. Keggin, F. (1934). *Proceeding of the Royal Society*, A144, 75.
9. Lindqvist, I. (1952). *Acta Crystallographica*, 5(5), 667-670.
10. Dawson, B. (1953). *Acta Crystallographica*, 6(2), 113-126.
11. Misono, M. (1987). *Materials chemistry and physics*, 17(1-2), 103-120.
12. Okuhara, T., Mizuno, N., & Misono, M. (1996). In *Advances in catalysis* (Vol. 41, pp. 113-252). Academic Press.
13. Weakley, T.J.R., (1974). Springer Verlag. New York, 18, 131.
14. Fournier, M., Feumi-Jantou, C., Rabia, C., Hervé, G., & Launay, S. (1992). *Journal of Materials Chemistry*, 2(9), 971-978.
15. Misono, M. (1987). *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 29(2-3), 269-321.
16. Misono, M. (1992). *Catalysis letters*, 12(1), 63-71.
17. Rabia, C., Bettahar, M.M., Launay, S., Hervé, G., Fournier, M. (1995). *Journal of Physical Chemistry and Biophysics*. 92, 1442
18. Keita, B., Mbomekalle, I. M., Nadjo, L., & Contant, R. (2001). *Electrochemistry communications*, 3(6), 267-273.
19. Kortz, U., Mbomekalle, I. M., Keita, B., Nadjo, L., & Berthet, P. (2002). *Inorganic chemistry*, 41(24), 6412-6416.
20. Bimbong, B. N. R. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud 11, 2011.
21. Weakley, T. J., Evans, H. T., Showell, J. S., Tourné, G. F., & Tourné, C. M. (1973). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (4), 139-140.
22. Alizadeh, M. H., Razavi, H., Zonoz, F. M., & Mohammadi, M. R. (2003). *Polyhedron*, 22 (7), 933-939.

23. Anderson, T. M., Zhang, X., Hardcastle, K. I., & Hill, C. L. (2002). *Inorganic chemistry*, 41(9), 2477-2488.
24. Finke, R. G., & Weakley, T. J. (1994). *Journal of chemical crystallography*, 24(2), 123-128.
25. Gómez-García, C. J., Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., & Ouahab, L. (1994). *Inorganic Chemistry*, 33(18), 4016-4022.
26. Kortz, U., Al-Kassem, N. K., Savelieff, M. G., Al Kadi, N. A., & Sadakane, M. (2001). *Inorganic chemistry*, 40(18), 4742-4749.
27. Krebs, B.; Droste, E.; Piepenbrink, M.; Vollmer, G. C. R. *Acad. Sci., Ser. IIC: (2000). Chim.* 3, 205.
28. Mbomekalle, I. M., Keita, B., Nadjo, L., Berthet, P., Hardcastle, K. I., Hill, C. L., & Anderson, T. M. (2003). *Inorganic chemistry*, 42(4), 1163-1169.
29. Mialane, P., Marrot, J., Mallard, A., & Hervé, G. (2002). *Inorganica chimica acta*, 328(1), 81-86.
30. Weakley, T. J., & Finke, R. G. (1990). *Inorganic Chemistry*, 29(6), 1235-1241.
31. Zhang, X., Anderson, T. M., Chen, Q., & Hill, C. L. (2001). *Inorganic chemistry*, 40(3), 418-419.
32. Zhang, X., Chen, Q., Duncan, D. C., Campana, C. F., & Hill, C. L. (1997). *Inorganic Chemistry*, 36(19), 4208-4215.
33. Zhang, X., Chen, Q., Duncan, D. C., Lachicotte, R. J., & Hill, C. L. (1997). *Inorganic chemistry*, 36(20), 4381-4386.
34. Keita, B., Mbomekalle, I. M., Nadjo, L., Anderson, T. M., & Hill, C. L. (2004). *Inorganic chemistry*, 43(10), 3257-3263.
35. Mbomekalle, I. M., Keita, B., Nadjo, L., Neiwert, W. A., Zhang, L., Hardcastle, K. I., & Anderson, T. M. (2003). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(21), 3924-3928.
36. Anderson, T. M., Zhang, X., Hardcastle, K. I., & Hill, C. L. (2002). *Inorganic chemistry*, 41(9), 2477-2488.
37. Contant, R., & Teze, A. (1985). *Inorganic Chemistry*, 24(26), 4610-4614.
38. Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. (2000). *Electrochemistry Communications*, 2, 720.
39. Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., Forment-Aliaga, A., Galán-Mascarós, J. R., Giménez-Saiz, C., & Gómez-García, C. J. (2004). *Inorganic chemistry*, 43(8), 2689-2694.
40. Müller, A., Peters, F., Pope, M. T., & Gatteschi, D. (1998). *Polyoxometalates: very large clusters nanoscale magnets. Chemical reviews*, 98(1), 239-272.

41. Ritorto, M. D., Anderson, T. M., Neiwert, W. A., & Hill, C. L. (2004). *Inorganic chemistry*, 43(1), 44-49.
42. Mialane, P., Dolbecq, A., Marrot, J., Rivière, E., & Sécheresse, F. (2003). *Angewandte Chemie International Edition*, 42(30), 3523-3526.
43. Müller, A., Das, S. K., Kögerler, P., Bögge, H., Schmidtman, M., Trautwein, A. X., & Preetz, W. (2000). *Angewandte Chemie International Edition*, 39(19), 3413-3417.
44. Ziv, A., Grego, A., Kopilevich, S., Zeiri, L., Miro, P., Bo, C., & Weinstock, I. A. (2009). *Journal of the American Chemical Society*, 131(18), 6380-6382.
45. Cronin, L., Beugholt, C., Krickemeyer, E., Schmidtman, M., Bögge, H., Kögerler, P., & Müller, A. (2002). *Angewandte Chemie International Edition*, 41(15), 2805-2808.
46. Muller, A; Kogerler, P.; Kuhlmann, C. (1999). *Chemical Communication (Cambridge)*, 1347.
47. de Viguerie, L., Mouret, A., Brau, H. P., Nardello-Rataj, V., Proust, A., & Bauduin, P. (2012). *crystal engineering communication*, 14(24), 8446-8453.
48. Macht, J., Janik, M. J., Neurock, M., & Iglesia, E. (2007). *Angewandte Chemie*, 119(41), 8010-8014.
49. Weissermel, K.; Arpe, H. J. (1997). *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed.; VCH: Weinheim, Germany.
50. Misono, M., & Nojiri, N. (1990). *Applied catalysis*, 64, 1-30.
51. Izumi, Y., Urabe, K., & Onaka, M. (1992). VCH.
52. Aoshima, A., Tonomura, S., & Yamamatsu, S. (1990). *Polymers for advanced Technologies*, 1(2), 127-132.
53. Armor, J. N. (2001). *Applied Catalysis A: General*, 222(1), 407-426.
54. Sano, K. I., Uchida, H., & Wakabayashi, S. (1999). *Catalysis Surveys from Asia*, 3(1), 55-60.
55. Howard, M. J., Sunley, G. J., Poole, A. D., Watt, R. J., & Sharma, B. K. (1999). *Studies in Surface Science and Catalysis*, 121, 61-68.
56. Katsoulis, D. E. (1998). *Chemical Reviews*, 98(1), 359-388.
57. Kozhevnikov, I. V. E. (1987). *Russian Chemical Reviews*, 56(9), 811-825.
58. Okuhara, T, Mizuno, N, Misono, M. (1996). *Advanced Catalysis Related Subjects*.49, 113.
59. Watzenberg, O; Lynch, D.T; Haeberle, T.; (1991). *Catalysis Deactivation*, eds: C.H. Bartholomew, J.B. Butt, Elsevier Amsterdam, 68, 441.
60. Konishi, Y., Sakata, K., Misono, M., & Yoneda, Y. (1982). *Journal of Catalysis*, 77(1), 169-179.

61. Crezee, E., Barendregt, A., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2001). *Catalysis today*, 69(1), 283-290.
62. Misono, M. (2001). *Chemical communications*, (13), 1141-1152.
63. Kozhevnikov, I. V. (2007). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262(1), 86-92.
64. Shinachi, S., Matsushita, M., Yamaguchi, K., & Mizuno, N. (2005). *Journal of Catalysis*, 233(1), 81-89.
65. Molinari, J. E., Nakka, L., Kim, T., & Wachs, I. E. (2011). *ACS Catalysis*, 1(11), 1536-1548.
66. Lefebvre, F., Liu-Cai, F. X., & Auroux, A. (1994). *Journal of Materials Chemistry*, 4(1), 125-131.
67. Albonetti, S, Cavani, F, Kazzano, M, Yu, M, Kutyrev, Trifiro, F, Aissi, F.C, Aboukais, A, M. Guelton, M. (1987). *Journal of Catalysis*, 106, 1.
68. Cavani, F, Etienne, E, Favaro, M, Galli, Trifiro, F, Hecquet, G. (1995). *Catal. Lett*, 32, 215.
69. European Patent Application 425 666 (1989) to Asahi Chemical Industry Co. Ltd
70. Misono, M. (2001). *Chemical communications*, (13), 1141-1152.
71. Mestl, G., Ilkenhans, T., Spielbauer, D., Dieterle, M., Timpe, O., Kröhnert, J., & Schlögl, R. (2001). *Applied Catalysis A: General*, 210(1), 13-34.
72. Lee, J. K., Melsheimer, J., Berndt, S., Mestl, G., Schlögl, R., & Köhler, K. (2001). *Applied Catalysis A: General*, 214(1), 125-148.
73. (a) *Chem. Rev.* 1998, issue 1: Special issue on Polyoxometalates ; (b) *Chem. Soc. Rev.* 2012, issue 22 : Special issue on Polyoxometalates
74. Kozhevnikov, I. V. (1998). *Chemical Reviews*, 98 (1), 171–198.
75. Proust, A., Thouvenot, R., & Gouzerh, P. (2008). *Chemical Communications*, (16), 1837-1852..
76. Wang, S. S., & Yang, G. Y. (2015). *Chemical reviews*, 115(11), 4893-4962.
77. (a) Mizuno, N.; Misono, M. (1998). *Chemical Review*, 98 (1), 199–217. ; (b) Marci, G; García-López, E. I.; Palmisano, L. *Eur. J.* (2014), *Inorganic Chemistry*, 1, 21–35.
78. (a) Streb, C. (2012). *Dalton Trans*, 41 (6), 1651–1659. ; (b) Sivakumar, R.; Thomas, J.; Yoon, M. J. (2012). *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (4), 277–298.
79. (a) Sadakane, M.; Steckhan, (1998). *Chemical Reviews*, 98 (1), 219–238. ; (b) Keita, B.; Nadjo, L. (2007). *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*. 262 (1-2), 190–215.
80. M. Misono, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 75 (1993) 69.
81. Nippon Shokubai Kagaku Kogyo (1980). Co. Ltd, E. P. 0043100.

82. Kozhevnikov, I. V. E. (1987). *Russian Chemical Reviews*, 56(9), 811-825.
83. Misono, M. (1987). *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 29(2-3), 269-321.
84. Musser, M. T. (2000). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
85. Starcher, P. S., & Phillips, B. (1958). *Journal of the American Chemical Society*, 80(15), 4079-4082.
86. Bach, R. D. (2012). *The Journal of organic chemistry*, 77(16), 6801-6815.
87. Boronat, M., Corma, A., Renz, M., Sastre, G., & Viruela, P. M. (2005). *Chemistry-A European Journal*, 11(23), 6905-6915.
88. Cavani, F., Raabova, K., Bigi, F., & Quarantelli, C. (2010). *Chemistry-A European Journal*, 16(43), 12962-12969.
89. Hessel, V., Vural Gürsel, I., Wang, Q., Noel, T., & Lang, J. (2012). *Chemical Engineering & Technology*, 35(7), 1184-1204.
90. ten Brink, G. J., Arends, I. W., & Sheldon, R. A. (2000). *Science*, 287(5458), 1636-1639.
91. D. D. Davis, D. R. Kemp, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. J. I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, John Wiley & Sons, Inc., New York, 4th Ed. 1 (1991) 466-493.
92. Hwang, K. C., & Sagadevan, A. (2014). *Science*, 346(6216), 1495-1498.
93. Carothers, W. H. (1929). *Journal of the American Chemical Society*, 51(8), 2548-2559.
94. Carothers, W. H., & Arvin, J. A. (1929). *Journal of the American Chemical Society*, 51(8), 2560-2570.
95. Hume, C. W. (1938). U.S. Patent No. 2,130,947. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
96. Carothers, W.J. (1938). Synthetic fiber. 2,130,948.
97. Liste SIN 2017. Norme générale pour les additifs alimentaires, mise à jour: 2017.
98. (a) R. A. Mayer, *The 100 most important chemical compounds*, 1sted, Greenwood Press: London; 2007; (b) M. T. Musser, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim; 2005.
99. Gaivoronskii, A. N., & Granzhan, V. A. (2005). *Russian journal of applied chemistry*, 78(3), 404-408.
100. <http://www.grandviewresearch.com/2016>.
101. Deng, Y., Ma, L., & Mao, Y. (2016). *Biochemical Engineering Journal*, 105, 16-26.
102. Castellan, A., Bart, J. C. J., & Cavallaro, S. (1991). *Catalysis Today*, 9(3), 285-299.

103. (a) S. Van de Vyver and Y. Román-Leshkov, (2013). *Catalysis Science & Technology* 3, 1465; (b) Z. Bohström, I. Rico-Lattes and K. Holmberg, (2010). *Green Chemistry*, 12, 1861.
104. Castellan, A., Bart, J. C. J., & Cavallaro, S. (1991). *Catalysis Today*, 9(3), 237-254.
105. Schuchardt, U., Cardoso, D., Sercheli, R., Pereira, R., Da Cruz, R. S., Guerreiro, M. C., & Pires, E. L. (2001). *Applied Catalysis A: General*, 211(1), 1-17.
106. Cavani, F., & Alini, S. (2009). *Sustainable industrial chemistry*, 367-425.
107. Van de Vyver, S., & Román-Leshkov, Y. (2013). *Catalysis Science & Technology*, 3(6), 1465-1479.
108. Wu, Y., Cordier, C., Berrier, E., Nuns, N., Dujardin, C., Granger, P. (2013). *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 151-163.
109. Pietrogiaconi, D., Campa, M. C., Carbone, L. R., Tuti, S., & Occhiuzzi, M. (2016). *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 218-227.
110. Piumetti, M., Hussain, M., Fino, D., & Russo, N. (2015). *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 158-168.
111. Grzybek, G., Stelmachowski, P., Gudyka, S., Indyka, P., Sojka, Z., Guillén-Hurtado, N., & Kotarba, A. (2016). *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 622-629.
112. Castellan, A., Bart, J. C. J., & Cavallaro, S. (1991). *Catalysis Today*, 9(3), 255-283.
113. Bellussi, G., & Perego, C. (2000). *Cattech*, 4(1), 4-16.
114. Cavani, F., & Teles, J. H. (2009). *Chemistry & Sustainability Chemistry*, 2(6), 508-534.
115. Teles, J.H, Rossler, B, Pinkos, R, Genger, T and Preiss, T, (2008) US Pat., 2008/0275276 A1, BASF SE.
116. Teles, J.H, Robler-Feigel, B, Hauk, A, Meier, A, Muller, C, Schelper, M, Kirchner, T, Szeschkus, S, Pinkos, R and Tebben, G.-D, (2012), US Pat., 8,188,320, BASF SE.
117. Parmon, V. N., Panov, G. I., Uriarte, A., & Noskov, A. S. (2005). *Catalysis today*, 100(1-2), 115-131.
118. Notté, P. P. (2000). *Topics in catalysis*, 13(4), 387-394.
119. Kubánek, P., Wichterlová, B., & Sobalík, Z. (2002). *Journal of Catalysis*, 211(1), 109-118.
120. Lane, B. S., & Burgess, K. (2003). *Chemical reviews*, 103(7), 2457-2474.
121. Mizuno, N., Yamaguchi, K., & Kamata, K. (2005). *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17), 1944-1956.
122. Fujitani, T., Nakazawa, M. (1988), Japanese Patent 63-093746.
123. Oguchi, T., Ura, T., Ishii, Y., & Ogawa, M. (1989). *Chemistry Letters*, 18(5), 857-860.
124. Sato, K., Aoki, M., & Noyori, R. (1998). *Science*, 281(5383), 1646-1647.

125. Vafaezadeh, M., & Hashemi, M. M. (2015). *RSC Advances*, 5(40), 31298-31302.
126. Goyal, R., Sameer, S., Sarkar, B., Bag, A., Singhal, N., & Bordoloi, A. (2017). *Chemistry-A European Journal*, 23(65), 16555-16565
127. Druzhinina, Y. A., Glazko, I. L., & Levanova, S. V. (2009). *Petroleum Chemistry*, 49(5), 415-419.
128. Lyalin, B. V., & Petrosyan, V. A. (2004). *Russian chemical bulletin*, 53(3), 688-692.
129. Dai, J., Zhong, W., Yi, W., Liu, M., Mao, L., Xu, Q., & Yin, D. (2016). *Applied Catalysis B : Environmental*, 192, 325-341.
130. Nomiya, K., Miwa, M., & Sugaya, Y. (1984). *Polyhedron*, 3(5), 607-610.
131. Cavani, F., Ferroni, L., Frattini, A., Lucarelli, C., Mazzini, A., Raabova, K., ... & Babini, P. (2011). *Applied Catalysis A: General*, 391(1), 118-124.
132. Lu H, Ren W, Liu P, Qi S, Wang W, Feng Y, Sun F, Wang Y (2012) *Applied Catalysis A General* 441-442:136
133. Mazari, T., Benadji, S., Tahar, A., Dermeche, L., & Rabia, C. (2013). *Journal of Materials Science and Engineering. B*, 3(3B), 146.
134. Benadji, S., Mazari, T., Dermeche, L., Salhi, N., Cadot, E., & Rabia, C. (2013). *Catalysis letters*, 143(8), 749-755.
135. Alcaniz-Monge J, Trautwein G, Garcia-Garcia A (2014) *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 394:211-216
136. Lesbani, A., Sumiati, S., Mardiyanto, M., Fithri, N. A., & Mohadi, R. (2015). *Makara Journal of Science*, 85-90.
137. Tahar, A., Benadji, S., Mazari, T., Dermeche, L., Marchal-Roch, C., & Rabia, C. (2015). *Catalysis Letters*, 145(2), 569-575.
138. Moudjahed, M., Dermeche, L., Benadji, S., Mazari, T., & Rabia, C. (2016). *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 414, 72-77.
139. Boudjema, S., Rabah, H., & Choukchou-Braham, A. (2017). *Acta Physica Polonica, A.*, 132(3).
140. S.J. Yang, S.J, Yu, L, Deng, L.J. (2013). *Applied Mechanics and Materials* 320 (2013) 621-624.
141. Peng, F, Zhao, H, Yang, S.J. (2014). *Applied Mechanics and Materials* 692 (2014) 326-331.
142. Deng, Y., Ma, L., & Mao, Y. (2016). *Biochemical Engineering Journal*, 105, 16-26.
143. Raabova, K. Thèse de doctorat, Université de Bologna, (2010).
144. Thénard, L. J. (1818). *Annales de Chimie Physique*, 8, 306-312.

145. Wolffenstein, R. (1894). 27(3), 3307-3312.
146. Cotton, F. A. (1988). 0. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*'.
147. Latimer, W.M. 2nd Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1952.
148. Giguère P. A. ; Liu, I. D. (1957). *Canadian Journal of Chemistry*, 35,283
149. Evans, D. F.; Upton, M. W.J.(1985). *Chemical Society. Dalton Transactions*, 2525-2529.
150. Fenton, H. J. H. (1894). *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910.
151. Cross, C. F., Bevan, E. J., & Heiberg, T. (1900). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 33(2), 2015-2018.
152. Haber, F., & Weiss, J. (1934). *Naturwiss*, 20, 948 (1932). *Proceeding of the Royal Society of London A*, 147, 332.
153. Kolthoff, I. M., & Medalia, A. I. (1949). *Journal of the American Chemical Society*, 71(11), 3777-3783.
154. Kochkar, H. (1992), thèse de Doctorat, Lyon I.
155. Ratnasamy, P., & Srinivas, D. (2004). *ChemInform*, 35(50).
156. Allian, M. thèse de Doctorat, Montpellier II (1993).
157. Schumb, W. C., Satterfield, C. N., & Wentworth, R. L. (1955). *Hydrogen peroxide*.
158. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition. Inter science Publ., New York, Vol. 13, p 12.
159. Schirmann, J. P ; Delavarenne, S. Y. Paris, 1979.
160. Brégeault, J. M. (2003). *Dalton Transactions*, (17), 3289-3302.
161. Lane, B. S., & Burgess, K. (2003). *Chemical reviews*, 103(7), 2457-2474.
162. Zhang, W., & Yamamoto, H. (2007). *Journal of the American Chemical Society*, 129(2), 286-287.
163. Dinoi, C., Ciclosi, M., Manoury, E., Maron, L., Perrin, L., & Poli, R. (2010). *Chemistry-A European Journal*, 16(31), 9572-9584.
164. Gharah, N., Chakraborty, S., Mukherjee, A. K., & Bhattacharyya, R. (2009). *Inorganica Chimica Acta*, 362(4), 1089-1100.
165. Herrmann, W. A., Correia, J. D., Artus, G. R., Fischer, R. W., & Romão, C. C. (1996). *Journal of organometallic chemistry*, 520(1-2), 139-142.
166. Ishii, Y., Yamawaki, K., Ura, T., Yamada, H., Yoshida, T., & Ogawa, M. (1988). *The Journal of Organic Chemistry*, 53(15), 3587-3593.
167. Venturello, C., D'Aloisio, R., Bart, J. C., & Ricci, M. (1985). *Journal of molecular catalysis*, 32(1), 107-110.

168. Salles, L., Piquemal, J. Y., Thouvenot, R., Minot, C., & Brégeault, J. M. (1997). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 117(1-3), 375-387.
169. Hashimoto, M., Itoh, K., Lee, K. Y., & Misono, M. (2001). *Topics in Catalysis*, 15(2-4), 265-271.
170. Aubry, C., Chottard, G., Platzer, N., Bregeault, J. M., Thouvenot, R., Chauveau, F., & Ledon, H. (1991). *Inorganic Chemistry*, 30(23), 4409-4415.
171. Dengel, A. C., Griffith, W. P., & Parkin, B. C. (1993). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (18), 2683-2688.
172. Sato, K., Aoki, M., Ogawa, M., Hashimoto, T., & Noyori, R. (1996). *The Journal of organic chemistry*, 61(23), 8310-8311.

---

# **CHAPITRE II**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

---

Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental et du principe de la réaction de synthèse de l'acide adipique utilisés pour la réalisation de cette thèse. Il présentera aussi les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux préparés et des produits de la réaction.

## Partie I. Protocole expérimentale de la réaction de synthèse de l'acide adipique

### I.1. Description du test catalytique

La méthode expérimentale adoptée est basée sur celle décrite dans la littérature [1]. Le principe de la réaction consiste à oxyder le substrat qui est un réducteur en acide adipique par le catalyseur (POM) qui est un oxydant (POMox) (figure II.1).

Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est utilisé pour oxyder le POM qui a été préalablement réduit (POMréd) par le substrat. Dans ce cas, les éléments qui subissent une réduction sont les éléments Mo(VI) et /ou A(n) avec ( $\text{A}^{n+}$  :  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). La réduction du catalyseur à base de Molybdène se manifeste par un changement de couleur du jaune, couleur caractéristique du Mo(VI), vers le bleu, couleur caractéristique du Mo(V). 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit uniquement à la formation de l'eau selon l'équation suivante :

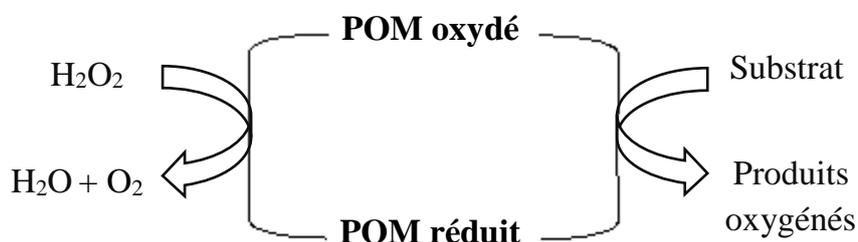


Figure.II.1. Principe de la réaction catalytique

Afin de réaliser nos expériences, nous avons utilisés les produits suivants :

**Tableau II.1.** Caractéristiques des réactifs utilisés

Réactif	Origine	Pureté (%)
Cyclohexanone (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O, M=98g/mol)	SIGMA-ALDRICH	99
Cyclohexanol (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O, M= 100g/mol)	SIGMA-ALDRICH	99
Epsilon-caprolactone (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , M=114g/mol)	SIGMA-ALDRICH	99
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , M=34g/mol)	SIGMA-ALDRICH	30
Iodure de potassium (KI, M =166 g/mol)	SIGMA-ALDRICH	99
Acide acétique (CH <sub>3</sub> COOH, M=60g/mol)	Fluka	99.8

La réaction d'oxydation de la cyclohexanone en phase liquide a été réalisée en utilisant un montage à reflux. Les tests catalytiques d'oxydation sont effectués comme suit :

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, 1,6mL de substrat et 0,125g de catalyseur sont introduit, le ballon est immergé dans un bain d'huile de silicone à 90°C et sous une agitation rigoureuse. A cet instant, nous considérons le temps  $t_0$ .

Après chaque réduction du catalyseur (changement de couleur du jaune au bleu vert pour les solides molybdiques), un volume de peroxyde d'hydrogène est ajouté jusqu'à ce que le mélange reprenne sa couleur initiale correspondant à la réoxydation du catalyseur.

Des prélèvements de mélange réactionnel de 0,05mL sont effectués à l'aide d'une micropipette pour être analysé « in situ » par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Ainsi les produits de la réaction seront quantifiés après les 20h de réaction selon l'objectif du test catalytique (par intervalle de 2h, 4h dans le cas des cinétiques). A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est transvasé dans un cristallisateur et mis au réfrigérateur pour cristalliser l'acide adipique à 4°C, ce dernier apparait sous forme de cristaux blancs après 72h. L'AA est ensuite filtré sous Buchner et est lavé avec de l'eau froide, puis séché à l'air libre. Le solide formé est pesé pour calculer le rendement de la réaction et sa pureté est vérifiée par la mesure de son point de fusion (~ 152 °C) et par l'enregistrement de son spectre IR-TF et <sup>1</sup>H-RMN.

Le spectre IR (fig.II.2-a) de l'AA est identique au spectre du produit commercial. Les bandes de vibrations IR sont situées vers 2954 cm<sup>-1</sup>, 2877 cm<sup>-1</sup>, 1697cm<sup>-1</sup> (bande intense), 1280 cm<sup>-1</sup> et 1195 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux liaisons O-H, CH<sub>2</sub>, C=O, C-O et C-C aliphatique. Les vibrations inférieures à 1500 cm<sup>-1</sup> correspondent à « l'empreinte digitale » de la molécule de l'AA. Le spectre RMN <sup>1</sup>H (fig. II.2-b) met en évidence des pics à 1,49ppm

(CH<sub>2</sub>), 2,20ppm (CH<sub>2</sub>) et 12,02 (COOH) caractéristique de l'AA. Le pic détecté à 2,50ppm est attribué au DMSO-d<sub>6</sub> qui a été utilisé comme solvant.

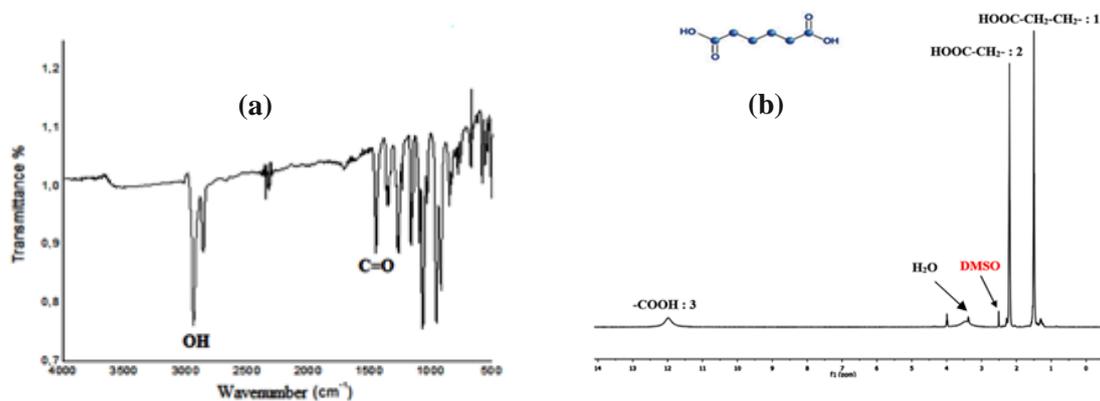


Figure II.2. (a) : Spectre FT-IR de l'acide adipique et (b) : spectre RMN<sup>1</sup>H

## I.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

### I.2.1. Principe de l'HPLC

La chromatographie est une méthode analytique qui permet de séparer et éventuellement d'identifier voir de quantifier différents composés présents dans une phase homogène liquide ou gazeuse. Le principe est basé sur les équilibres successifs des composés présents avec les phases stationnaire (emprisonnée dans une colonne) et mobile (éluant) qui se déplace en entraînant les substances. L'entraînement différentiel des composés conduit à leur séparation. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une chromatographie en phase liquide où l'éluant est poussé grâce à une pompe haute pression. Elle permet l'identification, la séparation et le dosage de composés chimiques dans un mélange. Sa grande précision permet la recherche de traces et il est possible de la coupler à un spectromètre de masse. Un système chromatographique d'HPLC est composé d'un injecteur permettant d'introduire l'échantillon à analyser, d'une colonne avec une phase stationnaire, d'une pompe à haute pression qui débite la phase mobile et d'au moins un détecteur qui analyse en continu le flux sortant de la colonne. Les phases mobiles utilisées sont des mélanges d'eau et d'un solvant organique miscible ou des combinaisons de solvants organiques miscibles entre eux. Souvent, la composition de la phase mobile est modifiée au cours de l'analyse, c'est le mode dit « gradient » ou « élution graduée ».

### I.2.2. Condition d'utilisation de l'HPLC

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe liquide à haute performance Dionex Varian 380-LC équipé d'une colonne Corgel 107H avec une phase mobile constituée de 141 $\mu$ L d'acide sulfurique dilué dans un litre d'eau dégazée et d'un détecteur par indice de réfraction (RID).

La séparation des produits de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

**Tableau II.2.** Conditions d'analyse par chromatographie liquide à haute performance.

Chromatographie	Dionex Varian 380-LC
Colonne	Corgel 107H
Flow rate	0,6ml/min
Température du four	40°C
Température du détecteur	35°C
Volume injecté	25 $\mu$ L
Durée de l'analyse	60min

Les temps de rétention des produits sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau II.3.** Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse définies.

Composé	Temps de rétention (min)
Cyclohexanone (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	46,3
Cyclohexanol (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O)	60,4
Acide succinique (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	10,7
Acide glutarique (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )	12,2
Acide adipique (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )	13,9
Epsilon-caprolactone (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	21,6
1,3 butanediol (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	17,6

### I.2.3. Etalonnage de l'appareil (HPLC)

Des mélanges de concentrations connues dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Une bonne séparation des constituants doit être faite par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

La quantification se fait à partir d'un étalonnage externe classique, en déterminant le coefficient de réponse de chaque produit connu de réaction :

$$A = K \times C$$

- A : aire du composé à une concentration massique donnée.
- K : coefficient de réponse du composé
- C : concentration massique du composé (g/L)

En traçant  $C = f(\text{Aire})$  (voir Fig.II.3) nous avons tiré le coefficient de réponse correspondant à chaque produit connu. L'aire obtenue de chaque pic nous a permis une analyse quantitative du produit correspondant.

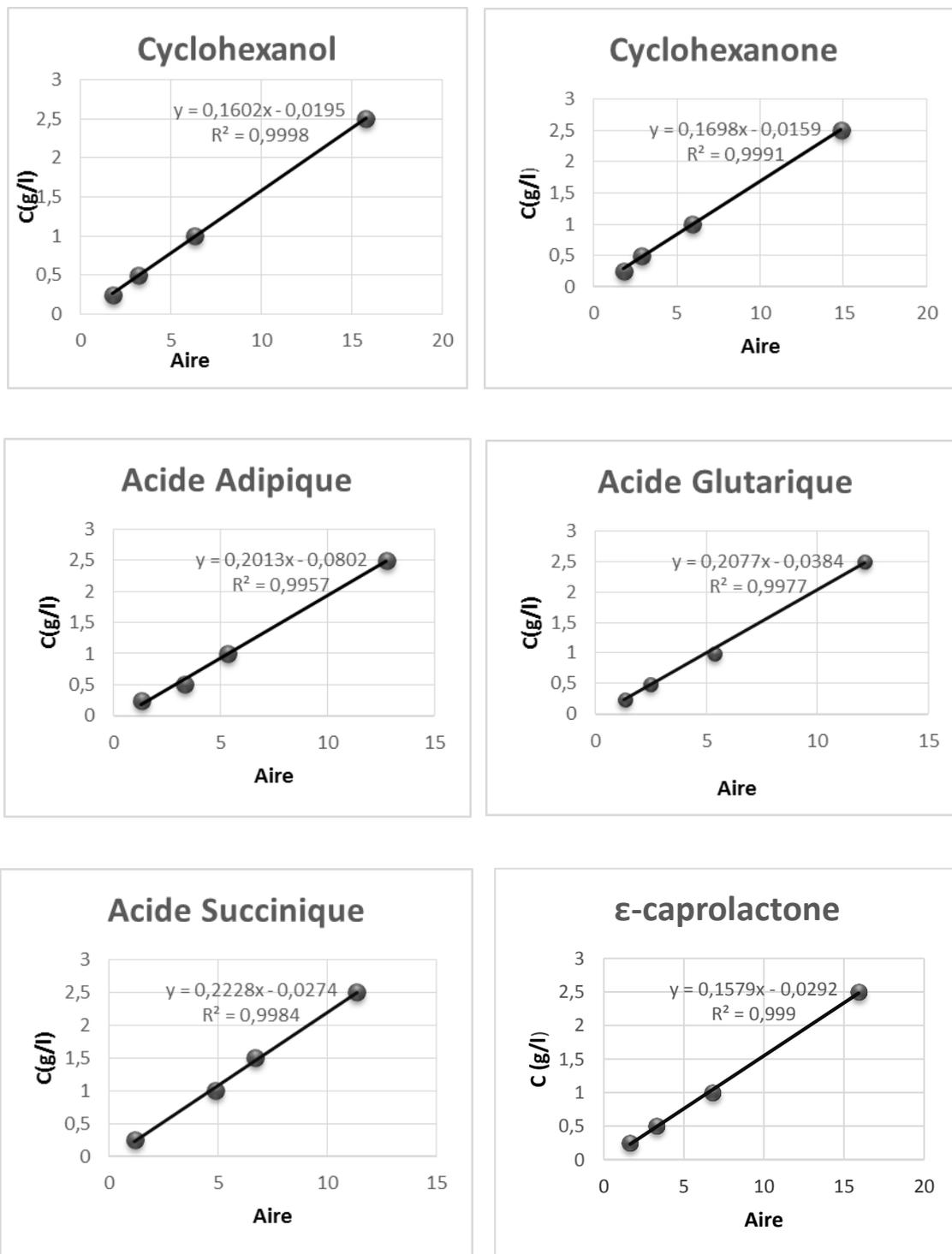


Figure II.3. Courbes d'étalonnage des produits identifiés

La conversion de la cyclohexanone, les sélectivités en produits de la réaction ainsi que les rendements ont été déterminées par les équations ci-dessous :

**Conversion du substrat :**

$$\text{Conv (C}_6\text{H}_{10}\text{O\% mol)} = \frac{n_0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) - n_t(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})}{n_0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})}$$

**Sélectivité du produit (i) :**

$$\text{Sel (i, \% mol)} = 100 \times \frac{n_i(t)}{\sum n_i(t)}$$

**Sélectivité des produits non identifiés (PNI) :**

$$\text{Sel (PNI, \% mol)} = 100 \times \frac{n_0 - \sum n_i(t)}{n_0}$$

**Où :**

- $n_0$  (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O) est la quantité de cyclohexanone à t=0
- $n_t$  (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O) est la quantité de cyclohexanone au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi),
- $n_i$  est la quantité de l'espèce i (produit i) au temps t.

**Rendement en produit (i) : Rdt (%)**

- **Quantification après analyse HPLC**

$$\text{Rendement (HPLC)} = \frac{\text{Conversion} \times \text{Sélectivité}}{100}$$

- **Quantification par cristallisation à froid (rendement isolé)**

$$\text{Rendement (cristallisation à 4°C)} = \frac{\text{Masse expérimentale de l'AA}}{\text{Masse théorique de l'AA}} \times 100$$

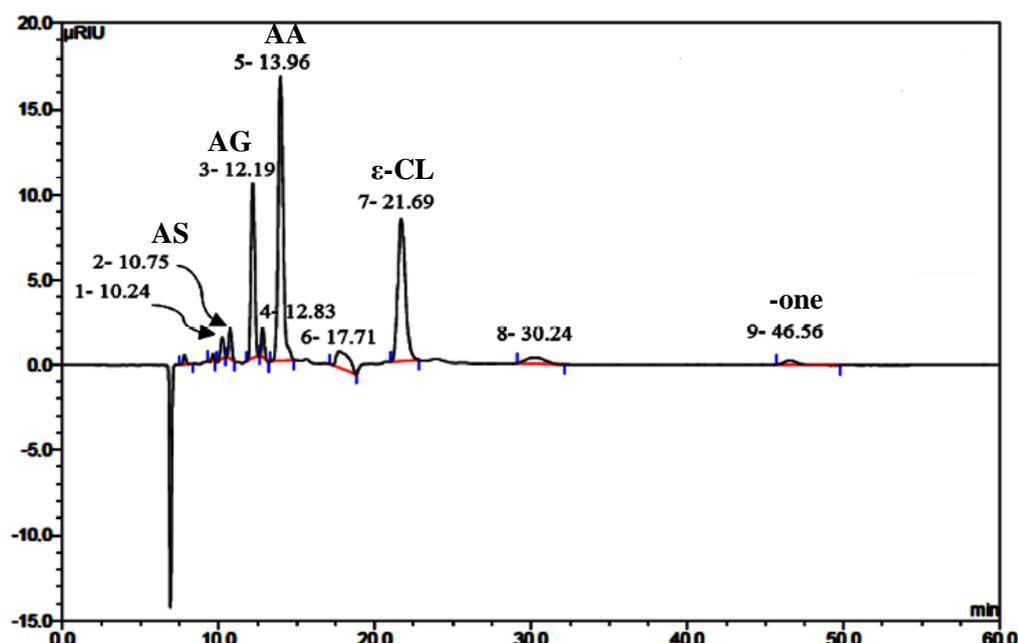


Figure II.4. Exemple de chromatogramme obtenu

### I.3. Dosage du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par le permanganate de potassium

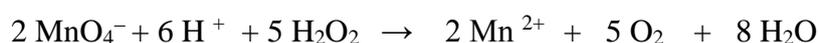
Le peroxyde d'hydrogène est connu pour avoir à la fois des propriétés oxydantes par exemple vis-à-vis d'ions iodure et des propriétés réductrices vis-à-vis par exemple des ions permanganate. Le couple où il intervient comme réducteur est celui qui nous intéresse, à savoir : O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

L'ion permanganate, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, est de couleur rose et intervient comme oxydant par le couple MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> / Mn<sup>2+</sup>. Les autres espèces sont quant à elle incolores.

Les demi-réactions mises en jeu sont :



Réaction globale :



#### I.3.1. Protocole expérimental

##### a)- Dilution de la solution mère

- Prélever précisément 10mL de solution de peroxyde d'hydrogène (S<sub>0</sub>) à l'aide de la pipette jaugée,
- Verser totalement cette prise dans une fiole jaugée de 100mL et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge,

- Homogénéiser par agitation magnétique puis verser le contenu de la fiole dans un grand bécher.

La solution de peroxyde d'hydrogène diluée ainsi préparée est notée S<sub>1</sub>.

### b)- Préparation de la solution de KMnO<sub>4</sub>

Dans une fiole de 500ml, on dissout 1,58g de KMnO<sub>4</sub> dans un minimum d'eau et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (solution notée S<sub>2</sub>).

### c)- Protocol expérimental du dosage

- Mettre dans une burette, en ajustant le zéro, la solution notée S<sub>2</sub> de permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> (de concentration C<sub>2</sub> = 2 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>),
- prélever précisément à l'aide d'une pipette jaugée un volume V<sub>1</sub> = 10mL de solution de peroxyde d'hydrogène (S<sub>1</sub>) et verser dans un erlenmeyer, puis y ajouter environ 20mL d'eau distillée puis 10mL d'acide sulfurique concentré,
- verser goutte à goutte la solution titrante de permanganate de potassium,
- noter le volume nécessaire versé à l'équivalence V<sub>E</sub> pour que la coloration rose persiste.

### d)- Calculs et résultats du dosage

L'équation globale mise en jeu est :



La normalité en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est déterminée à partir de la relation suivante :

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

$$C_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 5C_2 \times V_2 / 2V_1 \quad \text{avec } V_E = 17,6 \text{ ml}$$

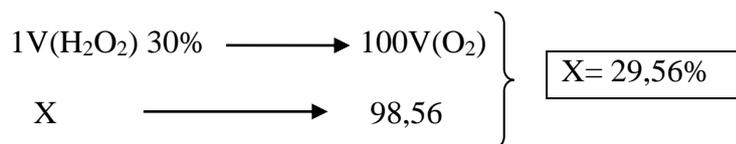
$$C_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 8,8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Avec } C_0 = 100 \times C_1 = 8,8 \text{ M}$$

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

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

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole} \longrightarrow 22,4 \text{ L} \\ 4,4 \text{ mole} \longrightarrow V \end{array} \right\} V = 98,56 \text{ L}$$



## Partie II. Techniques de caractérisation

### II.1. Spectroscopie Infra- Rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires. Elle est basée sur l'irradiation des liaisons non symétriques par une source monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration. Dans notre étude l'analyse par spectroscopie IR nous permet de vérifier la structure des matériaux synthésés par la présence de l'anion de Keggin  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ . Les fréquences des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons X-O et M-O de ce dernier se situent dans le domaine spectral  $1200\text{-}400\text{cm}^{-1}$ .

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine ( $4000$  à  $500\text{cm}^{-1}$ ) sur un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier de type Nicolet 6700 FTIR-CsI comprenant un cristal de diamant et un cristal de Germanium, du laboratoire LPCM de l'université de Tizi-Ouzou.

### II.2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est basée sur la diffraction de ces derniers sur la matière, c'est la plus connue des méthodes cristallographiques qui permet l'identification des phases cristallines présentes dans le solide. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin par la loi de Bragg [2] :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \dots\dots\dots \text{équation (1)}$$

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) exprimée en Å.

$\theta$  : angle de Bragg de diffraction formé par deux faisceaux incident et diffracté à valeur variante exprimé en degrés

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å (pour  $K\alpha$  du cuivre,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ )

$n$  : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg

La diffraction des rayons X d'une partie des catalyseurs a été réalisée sur un diffractomètre de poudre de marque Siemens D5000 de l'université de Versailles, une autre partie à quant à elle été réalisée au service analyse texturale de l'IRCELYON de l'université Claude Bernard, sur un diffractomètre Bruker D5005 constitué d'une anode de cuivre ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement  $K\beta$  et de la fluorescence éventuelle.

La préparation de l'échantillon consiste à broyer ce dernier afin d'obtenir une poudre fine qui est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans un domaine de  $2\theta$  compris entre  $4^\circ$  et  $70^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 1s par pas, puis traités avec le logiciel EVA.

### II.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle ATG-ATD

Les travaux de H. Le Chatelier apparue en 1887 mettent en évidence le principe de l'analyse thermique différentielle (ATD), il consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon étudié et une référence (matériau) inerte thermiquement en fonction du temps ou de la température lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis sous atmosphère contrôlée à une programmation de température. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz). C'est la technique adéquate qui permet de déterminer le nombre de molécules d'eau contenus dans les solides étudiés. La courbe de la perte de masse peut être dérivée pour mieux différencier les différentes étapes de décomposition. Les pertes d'eau physisorbée et l'eau de cristallisation correspondent à des phénomènes endothermiques, alors qu'un changement de structure cristallographique s'accompagne d'un phénomène exothermique [3].

Une masse d'environ 10mg de catalyseur est introduite dans un creuset en platine supporté par le fléau d'une balance placée dans un four. L'analyse a été réalisée au sein du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par un système Setaram-Labsys sous

atmosphère d'azote de 1,5l/h, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sur une gamme de température allant de 20 à 650°C.

#### II.4. Surface spécifique BET et isothermes d'adsorption/désorption d'azote

En adsorption physique un gaz inerte (physisorption), le plus souvent de l'azote, est adsorbé à la surface d'un solide. Plus connue est la détermination de la surface BET par adsorption d'azote. L'unique donnée expérimentale est l'isotherme d'adsorption/désorption. Cette dernière est obtenue point par point en laissant pénétrer dans le tube d'analyse, où se trouve l'échantillon maintenu à température constante, un volume connu de gaz.

Les propriétés texturales des catalyseurs ainsi que leur tenue thermique sont des données primordiales pour la compréhension de leur comportement catalytique. La texture d'un solide pour rappel peut-être définie par les grandeurs suivantes :

- La surface spécifique.
- Le volume poreux et la taille des pores.
- La surface des microporeuse.

La caractérisation texturale des catalyseurs a été réalisée au moyen d'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à la température de l'azote liquide (-196°C) sur un appareil de type ASAP 2020 Micrometrics du service d'analyse texturale de l'IRCELYON. Les catalyseurs (100 à 120mg) ont été préalablement désorbés sous un vide de  $10^{-2}$  MPa à 150°C pendant 4h30 mn (rampe de température 5°C/min).

#### II.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique fondée sur l'existence d'éléments possédant un spin nucléaire non nul et donc applicable au  $^{133}\text{Cs}$  et  $^{31}\text{P}$ . Un champ magnétique  $B_0$  appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins (effet Zeeman). Le phénomène de résonance magnétique est obtenu suite à l'application d'un champ radio-fréquence (de fréquence comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de MHz). Cette technique a été pendant longtemps exclusivement appliquée à des échantillons liquides. Elle a connu un développement considérable permettant d'affiner les raies extrêmement larges obtenues avec des composés à l'état solide. Avec la mise au point de nouvelles techniques telles que la rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning), les séquences d'impulsions, la polarisation croisée .... , la RMN du solide a vu ses potentialités augmenter de manière considérable [4-7]. Elle présente un grand intérêt en

catalyse en raison de son adaptation à l'étude de composés peu ou mal cristallisés [8]. La notion de déplacement chimique «  $\delta$  » traduit l'énergie de liaison de chacun des électrons d'un atome et dépend de l'environnement de coordination de cet atome, de la nature chimique des atomes et du nombre d'atomes (environnement structural) qui l'entourent.

Les mesures RMN MAS des noyaux  $^{31}\text{P}$  et  $^{133}\text{Cs}$  sont réalisées sur un spectromètre BRUKER AVANCE III 500WB du Service de Résonance Magnétique Nucléaire Solide de l'IRCELYON de l'université Claude Bernard, avec une vitesse de rotation de 10KHz, une fréquence spectrale de 202MHz et 65MHz avec un nombre d'acquisition de 428 et 800scans respectivement. Les références utilisées sont 85% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour le noyau  $^{31}\text{P}$  et une solution 1M de  $\text{Cs}(\text{NO}_3)$  pour le noyau  $^{133}\text{Cs}$ .

Les mesures  $^{31}\text{P}$  liquide sont réalisées sur un spectromètre BRUKER Ascend<sup>TM</sup> 400 de l'IRCELYON en présence d'un solvant deutéré ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Le déplacement chimique obtenu sur les spectres enregistrés est caractéristique de l'environnement de l'atome.

## II.6. Analyse élémentaire ICP-OES

La spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif (ICP-OES) est une technique analytique pouvant mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau, dans une fourchette allant du ppt (partie par trillion américain, c'est à-dire par billion français) au pourcentage massique. Les seuls éléments qui ne peuvent être mesurés par cette méthode sont H, C, O, N et les halogènes.

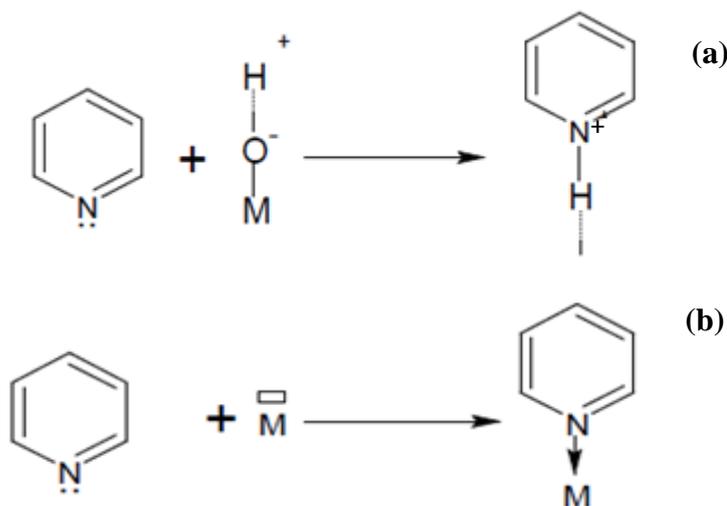
Cette technique repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques qui sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe. La préparation des échantillons se fait par dissolution (aussi appelée minéralisation par voie humide). Une fois l'échantillon mis en solution, il est ensuite vaporisé au cœur d'un plasma induit d'argon, qui peut atteindre des températures de 8000 °C. À une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elle peut alors être détectée et quantifiée.

Les teneurs en éléments des différents catalyseurs ont été déterminées par dosage chimique par émission atomique dans un plasma d'argon (Plasma à couplage inductif - ICP) sous la forme d'un fin aérosol, grâce à un spectromètre « Activa » de Jobin Yvon et par E.A pour le dosage du molybdène et des éléments A (A : Co, Mn, Sn et Sb) et par Crealins au sein du service d'analyse texture de l'IRCELYON de l'université Claude Bernard. Quant au

dosage du césium, il a été réalisé au sein de l'institut des sciences analytiques (ISA) de Lyon. Le principe de la méthode consiste à vaporiser à l'aide d'un plasma la solution dans laquelle a été dissout l'échantillon, la mise en solution s'est faite par attaque en matra ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 +$  chauffage) à  $250\text{-}300^\circ\text{C}$  et à mesurer l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser. Les incertitudes sur les mesures sont inférieures à 2%.

## II.7. Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

L'adsorption de la pyridine est une technique particulièrement intéressante qui permet d'étudier l'acidité des matériaux. La pyridine est une molécule basique ( $\text{p}K_a = 5,2$ ) qui s'adsorbe fortement et qui permet donc de bien différencier les sites acides de Bronsted des sites acides de Lewis. Le mode d'interaction de la pyridine avec la surface d'un matériau dépend de la nature des sites acides. Son interaction avec les sites acides de Bronsted forment l'ion pyridinium ( $\text{PyH}^+$ ) (Fig.II.5-a) et avec les sites acides de Lewis, des espèces coordonnées (PyL) (Fig.II.5-b).



**Figure II.5.** Formation de (a) : ion pyridinium  $\text{PyH}^+$  et (b) : la pyridine coordonnée PyL

Les teneurs en sites acides de Bronsted et en sites acides de Lewis des solides préparés ont été alors dosées par adsorption de cette molécule sonde qui est la pyridine. L'adsorption a été suivie par spectroscopie infra-rouge.

Une suspension de POM (environ 10mg) dans l'eau est déposée sur un support inerte en silicium (disque de 1,5mm d'épaisseur et 17mm de diamètre) préalablement chauffé à  $70^\circ\text{C}$  afin d'obtenir une dispersion fine et homogène du POM à la surface du disque. Les

échantillons sont placés dans une cellule IR spécialement conçue, équipée de deux fenêtres en KBr, pour permettre des mesures IR à des intervalles de températures compris entre 113 et 723K. La cellule IR a évidemment été soigneusement vérifiée pour être sûre qu'il y a aucune fuite. La pastille (support en silicium + suspension du catalyseur) subit un traitement sous vide à 200 °C pendant 2 h (spectre de référence). Le POM est ensuite mis en contact avec un flux de vapeur saturante de pyridine à température ambiante pendant 5min. Puis chauffé à 150°C pendant 30min. Le catalyseur est ensuite désorbé à température ambiante pendant une heure. Ensuite, il subit une autre désorption sous vide pendant une heure à 150°C. Une mesure IR a été réalisée après chaque étape.

Les spectres sont enregistrés à la température ambiante dans un domaine spectral compris entre 1350 et 1750  $\text{cm}^{-1}$  avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Brucker IFS48 et traité en utilisant le logiciel VECTOR 22 de l'équipe chimie durable de l'IRCELYON de l'université Claude Bernard. Le nombre total de sites acides de Bronsted et de Lewis est déterminé de la soustraction entre le spectre enregistré à 150°C et le spectre de référence. On peut ainsi éliminer l'absorbance intrinsèque du catalyseur.

La concentration en sites acides de Bronsted et de Lewis est calculée à partir de la loi de Beer, selon la méthodologie de Emeis et coll. [9] et en utilisant les coefficients d'extinction molaire de vibrations de  $\text{PyH}^+$  et de  $\text{PyL}$  respectivement à  $1545\text{cm}^{-1}$  et à  $1450\text{cm}^{-1}$  déterminés dans l'étude de Guisnet et coll [10] ( $\epsilon=1,3$  pour les sites de Brønsted et  $\epsilon=1,28$  pour les sites de Lewis). L'aire A d'une bande est suivie en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc de ce fait la quantité de pyridine adsorbée à la surface peut être mesurée.

$$C (\text{Py-X}) = \frac{A \times R^2}{m \times \epsilon}$$

-C (Py-X) : Concentration (mmol/g catalyseur) des sites de Bronsted (X=  $1545\text{cm}^{-1}$ ) ou des sites de Lewis ( $1450\text{cm}^{-1}$ ).

-A : aire intégrée de la bande de vibration à  $1545\text{cm}^{-1}$  (Bronsted) ou à  $1450\text{cm}^{-1}$  (Lewis).

-R : rayon du disque du catalyseur (cm)

-m : masse du catalyseur (g)

- $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire de la vibration  $\text{PyB}$  à  $1545\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{PyL}$  à  $1450\text{cm}^{-1}$

**Références**

1. Nomiya, K., Miwa, M., & Sugaya, Y. (1984). *Polyhedron*, 3(5), 607-610.
2. Eberhart, J. P. (1989). *Analyse structurale et chimie des matériaux*. Dunod.
3. Zaki, M. I., & KnözIngem, H. (1987). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 43(12), 1455-1459.
4. Fyfe, C.A. (1983) "Solid State NMR for chemists", CFC Press, Ontario, Canada
5. Maciel, G. E. (1984). *Science*, 226, 282-289.
6. Legrand, A. P. (1987). *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 84(10), 1203-1215.
7. Clayden, N.J. (1988), *Chemica Scripta*, 28, 211.
8. R.E. Wasylshen, R.E, C.A. Fyfe, C.A. (1982), *Annual Report on Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 12, 1.
9. Emeis, C. A. (1993). *Journal of Catalysis*, 141(2), 347-354.
10. Guisnet, M., Ayrault, P., Coutanceau, C., Alvarez, M. F., & Datka, J. (1997). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(8), 1661-1665.

---

# **CHAPITRE III**

PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DES  
POLYOXOMÉTALLATES  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Sn, Bi et Sb)  
DANS LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

---

## PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DES SELS D'AMMONIUM DANS LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

Ce chapitre présente les résultats de l'activité catalytique des hétéropolysels de type Keggin de formule  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec  $\text{A}^{n+}$  :  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  dans la réaction d'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone (-one), du cyclohexanol (-ol) et du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone (-one/-ol) en acide adipique. Les polyoxométallates étudiés ont été préparés et caractérisés dans le cadre de travaux antérieur [1,2].

### I.Préparation et caractérisation des hétéropolysels

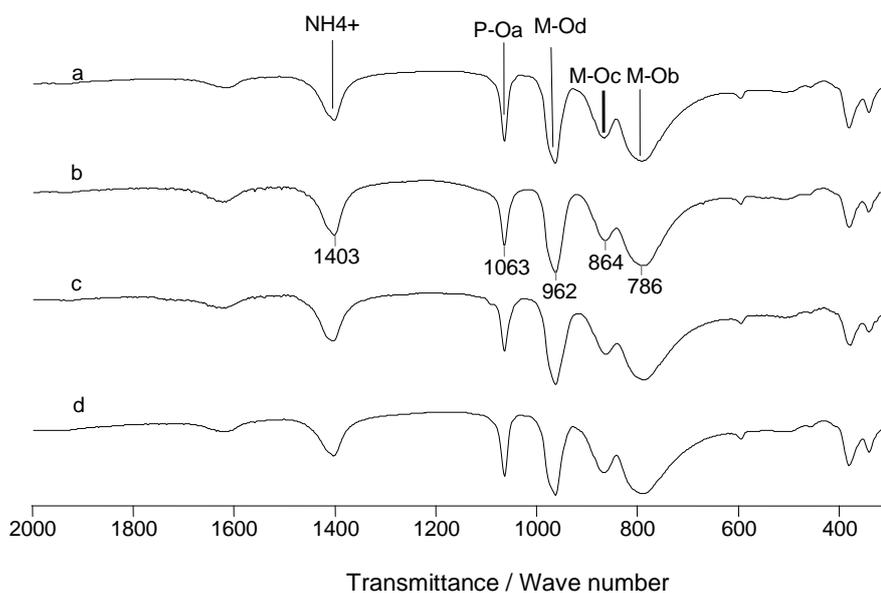
Le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (noté  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$ ) et les sels d'ammonium de formule  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec  $\text{A}^{n+}$  :  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  (notés  $\text{NH}_4\text{APMo}_{12}$ ) ont été précipité à pH=1 à partir de l'heptamolybdate d'ammonium, du chlorure d'étain, d'antimoine ou de bismuth et des deux acides phosphorique et chlorhydrique [1,3]. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimiques. La composition chimique des sels a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique (ICP : inductive coupled plasma). La structure de Keggin, correspondant à l'anion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , a été vérifiée par spectroscopies Infra-Rouge à transformée de Fourier. La pureté des sels préparés a été examinée par RMN du phosphore et leur structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X.

#### I.1. Spectroscopie FTIR

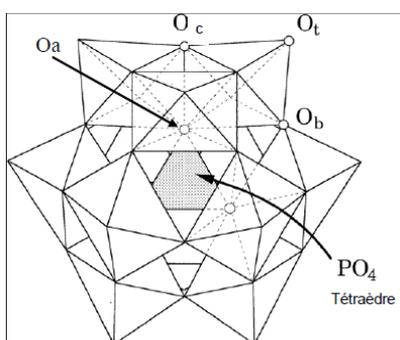
L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge montre que tous les sels présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (Fig.III.1). Ce dernier correspondant à l'isomère  $\alpha$  est constitué de 4 groupements trimétalliques  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ , liés à un tétraèdre central  $\text{XO}_4$ .

Chaque groupement résulte de l'association de trois octaèdres  $\text{MoO}_6$  par mise en commun d'arêtes. On distingue 4 types d'atomes d'oxygène,  $\text{O}_a$  est commun au tétraèdre central  $\text{PO}_4$  et à un groupement trimétallique  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ ,  $\text{O}_b$  assure la jonction entre deux groupements trimétalliques,  $\text{O}_c$  lie deux octaèdres  $\text{MoO}_6$  à l'intérieur d'un même groupement trimétallique et  $\text{O}_t$ , appelé oxygène terminal est lié au métal par une double liaison ( $\text{M}=\text{O}_t$ ) (Fig III.2 : anion de Keggin).

Les différentes liaisons phosphore-oxygène et métal-oxygène sont caractérisées par des bandes de vibration IR dans le domaine spectral  $1100-500\text{ cm}^{-1}$ . En accord avec Rocchiccioli-Deltcheff et coll [4], la bande située à  $1063\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration pur  $\nu_{\text{as}}\text{P-Oa}$  et la vibration de déformation du tétraèdre  $\text{PO}_4$  ( $\delta_{\text{as}}\text{O-P-O}$ ) est observée à  $594\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes situées à  $963\text{ cm}^{-1}$ ,  $867\text{ cm}^{-1}$  et  $789\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations métal-oxygène,  $\nu_{\text{as}}\text{M=Ot}$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{Mo-Ob-Mo}$  et  $\nu_{\text{as}}\text{Mo-Oc-Mo}$  respectivement. La fréquence de vibration observée à  $1402-1407\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence des ions ammonium



**Figure III.1.** Spectres FT-IR de : (a)  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$ , (b)  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$ , (c)  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$  et (d)  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$ .



**Figure III.2.** Anion de Keggin  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$   
(Représentation polyédrique de l'isomère  $\alpha$ )

La comparaison des fréquences IR des bandes de vibration des sels  $\text{NH}_4\text{APMo}_{12}$  (Tableau III.1) avec celles de  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$  ne révèle aucune différence significative dans la région  $1500\text{-}500\text{cm}^{-1}$ . Ces résultats suggèrent que la structure Keggin est conservée et que les ions d'ammonium ont été partiellement substitués par les ions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ .

**Tableau III.1.** Fréquences IR des bandes de vibration des hétéropolysels.

Hétéropolysels	Fréquences des bandes de vibration IR ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	vasP-Oa	vasM-Ot	vasM-Ob-M	vasM-Oc-M	$\delta_{\text{asOa-P-Oa}}$	$\text{NH}_4^+$
$\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$	1063	963	867	789	594	1402
$\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$	1063	964	864	789	595	1405
$\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$	1063	962	864	786	595	1403
$\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$	1063	964	866	789	595	1405

## I.2. Composition chimique

Le tableau III.2 présente les résultats de l'analyse chimique des hétéropolysels déterminée par ICP et les coefficients stœchiométriques. Le calcul de ces derniers a été effectué sur la base de 12 atomes de molybdène par unité de Keggin. Le nombre de phosphore par unité de Keggin dans le cas des sels  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$  et  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$  est de 1,05 et 1,04 ( $\sim 1$ ) respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celle de l'unité de Keggin (1). Dans les cas des sels  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$ , le nombre d'atomes de phosphore est supérieur à 1 (1,30 et 2,20 respectivement). L'excès de phosphore est attribué à la présence d'une autre espèce en plus de celle correspondant à l'anion de Keggin.

**Tableau III.2.** Composition chimique et coefficients stœchiométriques des hétéropolysels

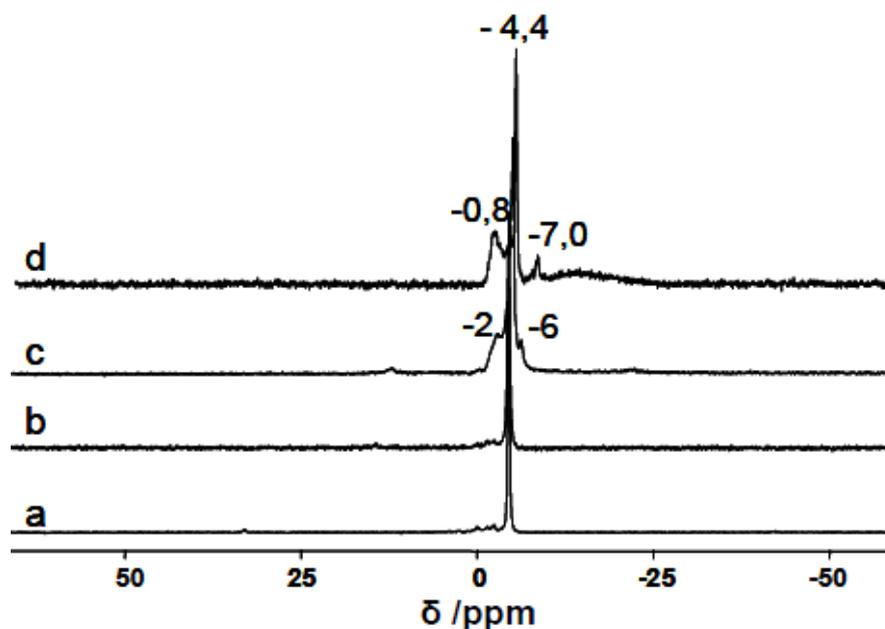
Formule des Hétéropolysels	Composition Chimique (% en masse)			Nombre d'atome/unité de Keggin		
	P	Mo	X	P	Mo	X
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,71	58,42	---	1,05	12	---
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Sn}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2,07	33,32	4,32	2,20	12	1,25
$(\text{NH}_4)_{0,75}\text{Sb}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,91	51,86	4,12	1,30	12	0,75
$(\text{NH}_4)_{2,988}\text{Bi}_{0,004}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	5,03	180	0,13	1,04	12	0,004

Il est à noter que le sel  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$  est très pauvre en bismuth, comparé aux sels  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$  et  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$  dont le coefficient stœchiométrique en Sn ou Sb est voisin de 1 (1,25 et 0,75 respectivement). Ceci est probablement lié soit aux

phénomènes d'hydrolyse où les ions de bismuth pourraient être sensibles ou à son rayon qui est le plus élevé.

### I.3. Résonance magnétique nucléaire ( $^{31}\text{P}$ RMN)

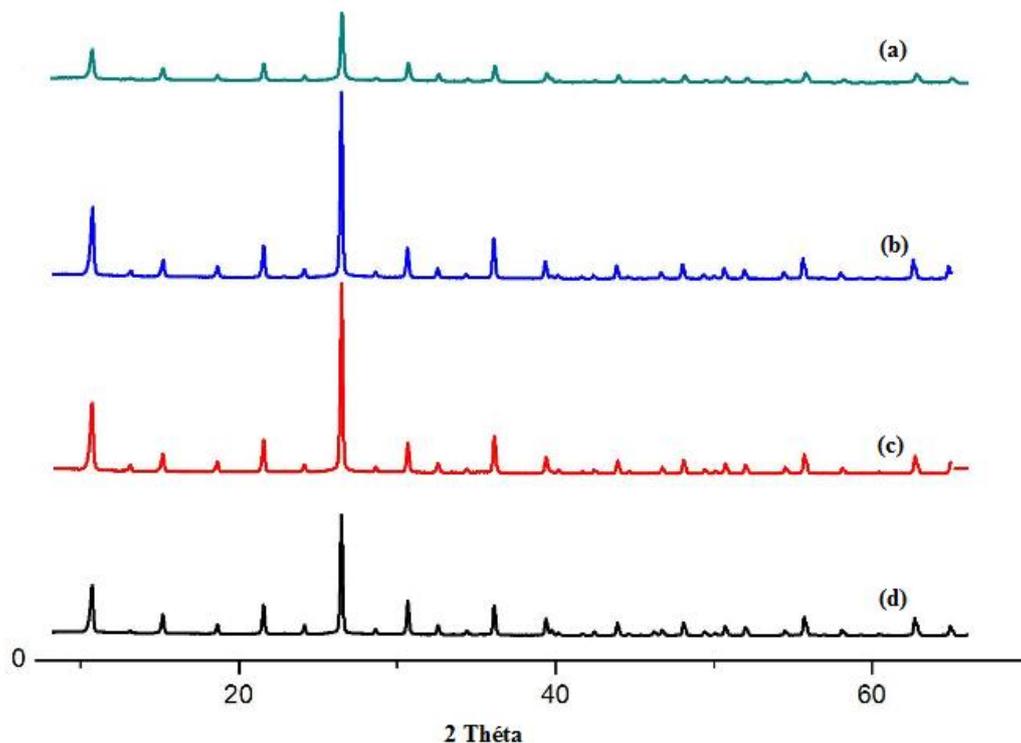
La technique RMN  $^{31}\text{P}$  est très sensible à l'environnement chimique local du phosphore. Les sels  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$  et  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$  présentent, en RMN du phosphore en phase solide, un seul signal dont le déplacement chimique est à  $-4,4$  ppm (Fig. III.3). Cette valeur est identique à celle obtenue en présence de l'hétéropolyacide,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $-4,01$  ppm). Ces observations confirment que l'environnement du phosphore dans les sels est le même que celui du phosphore dans  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ces résultats rejoignent ceux de l'analyse ICP, par conséquent les sels  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$  et  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$  sont relativement purs. En revanche, les spectres  $^{31}\text{P}$  RMN du  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$  et  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$  montrent 3 pics, un pic majoritaire à  $-4,4$  ppm correspondant au polyanion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , et deux pics minoritaires à  $-0,8$  et  $-7,0$  ppm pour  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$  et à  $-2,0$  et  $-6,0$  ppm pour  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$ . Ces pics, de faibles intensités, peuvent être attribués à des impuretés contenant du phosphore. Ce qui explique l'excès de phosphore observé par ICP pour ces deux sels.



**Figure III.3.** Spectres  $^{31}\text{P}$  RMN de  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$  (a),  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$  (b),  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$  (c) et  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$  (d)

#### I.4. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des hétéropolysels substitués,  $\text{NH}_4\text{APMo}_{12}$  (Fig. III.4) sont isotypes de celui du sel  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$ , qui cristallise dans un système cubique (JCPDS 09-0412), suggérant ainsi que la substitution partielle des ions ammonium par les ions Sb(III), Bi(III) ou Sn(II) ne modifie pas la structure cristalline du polyoxométallate.



**Figure III. 4.** Diffractogrammes de RX de  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}$  (a),  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$  (b),  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}$ (c) et  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}$  (d)

## II. Etude des propriétés catalytiques des sels d'ammonium

### II.1. Synthèse de l'acide adipique

Avant de nous lancer dans l'étude des performances catalytiques des matériaux préparés dans l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique, nous avons réalisé une première étude visant à définir les conditions opératoires. Des paramètres doivent être optimisés avant de pouvoir entamer les tests catalytiques dans le but de pouvoir mener une comparaison pertinente des différents polyoxométallates préparés, il est donc indispensable que la réaction soit étudiée dans des conditions rigoureusement identiques pour permettre une reproductibilité des expériences.

Les produits de réaction ont été identifiés par analyse HPLC, et sont les acides adipique (AA), glutarique (AG) et succinique (AS), l'épsilon caprolactone ( $\epsilon$ -CL) et le 1,3 butanediol (diol). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes beaucoup plus focalisé sur la formation de l'acide adipique. En plus de l'analyse HPLC, nous avons également utilisé la méthode classique pour le calcul du rendement en AA (Chapitre II). Il est à noter que pour chaque paramètre de réaction étudié, deux tests catalytiques ont été réalisés (duplicata), pour l'un nous avons récupéré l'AA à la fin de la réaction par cristallisation à froid (4°C) et pour l'autre nous avons prélevé des échantillons du mélange réactionnel pour l'analyse HPLC. L'acide adipique récupéré à l'état solide a été caractérisé par spectroscopie FTIR et par RMN  $^1\text{H}$  (chapitre II). Les polyoxométallates ont quant à eux été caractérisés après test catalytique par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$ .

Afin de ne pas inclure l'influence de la nature du contre ion, nous avons utilisé comme catalyseur de référence, l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  pour les tests préliminaires en présence de la cyclohexanone comme substrat. Seul l'effet du ratio molaire catalyseur/cyclohexanone a été étudié en présence d'un hétéropolysel.

## II.2. Tests préliminaires

### II.2.1. Test sans catalyseur

Le test sans catalyseur a été réalisé en utilisant 15mmol de cyclohexanone à 90°C durant 20h et en présence de 2 mL de peroxyde d'hydrogène 30% ajouté par fraction de 1mL/2h durant les quatre premières heures de la réaction. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Rendements en produits de la réaction obtenus dans l'oxydation non catalysée de la cyclohexanone

Conversion (%mol)	Rendement (% mol)						
	AA	AG	AS	$\epsilon$ -CL	Diol	Autres	PNI
65	5	<1	<1	10	4	1	79

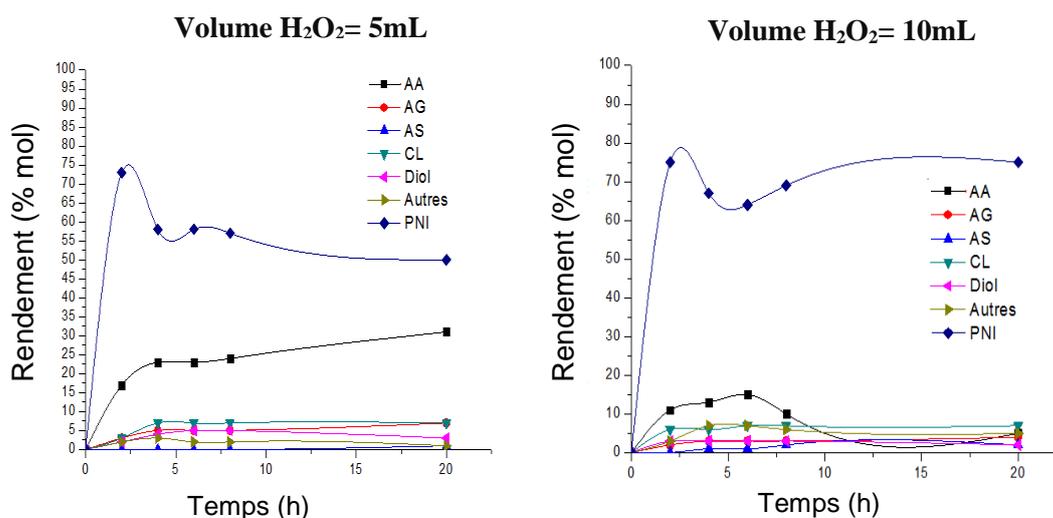
Il est mis en évidence que la conversion de la cyclohexanone atteint 65% au bout de 20h de réaction. Dans ces conditions, le rendement en acide adipique est très faible (5%). Parmi les produits identifiés, c'est l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) qui présente le rendement le plus élevé en AA (10%). Ce résultat supporte l'hypothèse citée dans les travaux de Cavani et coll [5]. En absence de catalyseur (c'est-à-dire sans activation

catalytique spécifique de la cétone), la formation de lactone, puis d'AA, se produit par réaction avec les espèces radicalaires formées par la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, les radicaux générés comme indiqué dans les équations (1) et (2) sont également impliqués dans la transformation de la cyclohexanone.



### II.2.2. Effet de la quantité de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur le rendement en acide adipique

Dans cette étude, l'influence du volume ajouté en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) sur la réaction d'oxydation de la cyclohexanone a été aussi étudiée. Ainsi des volumes de 5mL et 10mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  représentant un débit de 0,5 et 1mL/h respectivement durant les 8 premières heures de la réaction ont été utilisés. Ces essais ont été réalisés avec 125mg de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  comme catalyseur pendant 20h de réaction à  $90^\circ\text{C}$ . Les résultats sont représentés par la figure III.5.



**Figure III.5.** Effet du volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le rendement en acide adipique en fonction du temps

Une conversion presque totale de la cyclohexanone (94%) est observée au bout de seulement 2h de réaction en présence d'une faible quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  contre une conversion plutôt lente en présence d'une quantité plus élevée. Au-delà, la conversion de la cyclohexanone est totale quel que soit le volume de peroxyde d'hydrogène utilisé.

En termes de rendement en AA, on observe clairement que l'augmentation du volume en  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel favorise la formation de produits non

identifiés au détriment de celle de l'AA où le rendement n'excède pas 5% en fin de réaction (20h). Cette baisse d'activité catalytique est probablement due à la présence d'un excès d'eau issu de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. En effet, durant ce test, le mélange réactionnel a viré au blanc au lieu du jaune habituellement observée, laissant supposé que le milieu soit très dilué engendrant ainsi une modification du pH du mélange allant vers un pH moins acide. Cette dernière peut engendrer une décomposition du POM le rendant ainsi inactif vis-à-vis de la formation de l'AA. On conclut qu'une grande quantité d'oxydant influence négativement la formation de l'acide adipique. Par conséquent, pour l'ensemble des tests à suivre, un débit de 0,5mL/h durant les 8 premières heures de la réaction sera fixé.

### II.2.3. Effet du solvant sur le rendement en AA

Nous avons ensuite testé l'activité catalytique du  $H_3PMo_{12}O_{40}$  dans l'oxydation de la cyclohexanone en présence de solvant, à savoir : l'acide acétique, l'eau et le mélange équimolaire eau-acide acétique à 90°C avec un débit en  $H_2O_2$  de 0,5mL/h durant les 8 premières heures de la réaction. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4.** Sélectivités en produits de la réaction en fonction de la nature du solvant

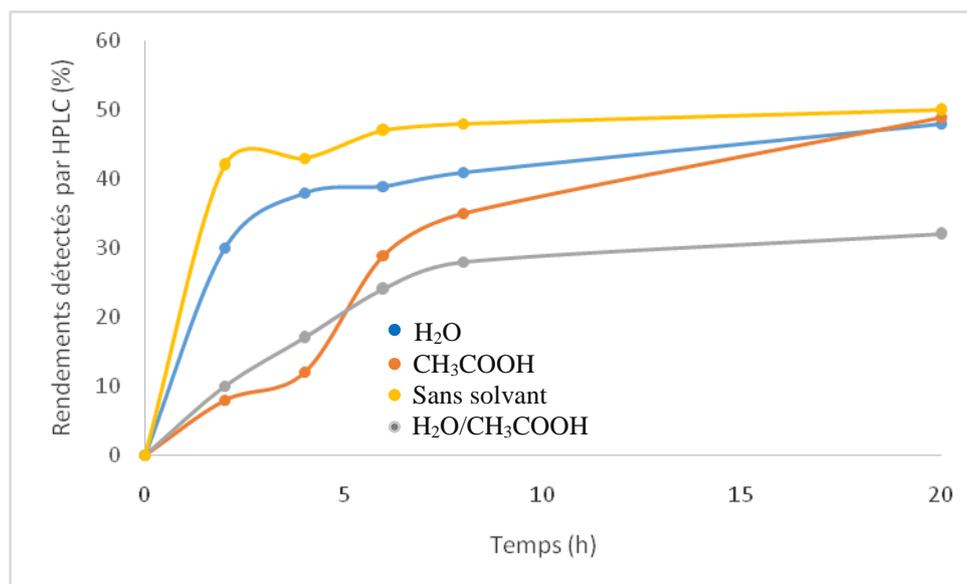
Solvant	Rendement (% mol)						
	AA	AG	AS	$\epsilon$ -CL	Diol	Autres	PNI
Eau	28	7	0	9	3	1	52
Acide acétique	33	2	<1	11	1	2	51
Mélange équimolaire eau-acide acétique	20	1	<1	8	1	2	68
Sans solvant	31	7	1	7	3	1	50

Conditions de réaction : 125 mg du catalyseur ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ), 15mmol cyclohexanone, 5mL  $H_2O_2$ , 20 h, 90 °C, 1000tr/min

Travailler en absence de solvant et en présence d'eau et d'acide acétique conduit à des rendements en acide adipique qui sont du même ordre de grandeur (28-33%), tandis que l'utilisation du mélange équimolaire eau-acide acétique conduit à un rendement en AA de l'ordre de 20%.

La figure III.6 montre la somme des rendements des produits détectés et identifiés (PI) par HPLC. Sans solvant, un rendement important en produits identifiés

est obtenu dès 4h de réaction puis atteint un maximum à 20h de réaction (50%). Le même comportement est observé en présence d'eau comme solvant (48% à 20h). En présence des autres milieux (acide acétique ou eau/acide acétique), l'activité catalytique est lente, il faut plus de 8h de réaction pour avoir les rendements obtenus à 4h de réaction en utilisant l'eau ou en absence de solvant. Les résultats obtenus montrent une activité catalytique stable du  $H_3PMo_{12}O_{40}$  dans l'eau et sans solvant. Notre défi est d'élaborer une méthode de synthèse de l'AA plus propre et la recherche de processus de synthèse plus écologiques et économiques. L'utilisation de solvant dans nos conditions ne permet pas d'améliorer les quantités formées en AA, pour cela et malgré la similitude des rendements obtenus en présence de l'eau avec celles sans solvant, nous avons choisi de réaliser l'ensemble de nos tests en absence de solvant.



**Figure III.6.** Evolution de la somme des rendements des produits identifiés en HPLC en fonction du temps de réaction

#### II.2.4. Effet du ratio molaire catalyseur/cyclohexanone

L'effet du ratio molaire  $n_{\text{catalyseur}}/n_{\text{one}}$  sur la conversion et le rendement en acide adipique a été examiné dans l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone en présence de 125mg de  $NH_4SnPMo_{12}O_{40}$  à 90°C durant 20h avec du peroxyde d'hydrogène 30%. Ce dernier a été ajouté par fraction de 0,5mL/h durant les 8 premières heures de réaction. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Effet du ratio molaire  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$  sur la conversion et le rendement en AA.

$n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}} (10^{-3})$	Conversion (%)	$R_{AA}$ (%)
4,3	100	56
2,2	99	38
1,4	85	31
1,1	77	22

Conditions de réaction : 125 mg du catalyseur ( $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}\text{O}_{40}$ ), 5mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 20 h, 90 °C, 1000tr/min

On y voit une augmentation progressive de la conversion de la cyclohexanone allant de 77 à 100% entraînant ainsi une augmentation significative du rendement en AA passant de 22 à 56% avec un ratio molaire qui passe de  $1,1 \times 10^{-3}$  à  $4,3 \times 10^{-3}$ .

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus dans la première partie de ce travail montre que :

**A/-** la formation de l'AA n'a pas lieu en absence de catalyseur (la quantité formée est très faible comme ça a été décrit plus haut).

L'acide adipique ne se forme pas :

- en absence de peroxyde d'hydrogène,
- si  $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajouté en premier sur le catalyseur avant le substrat,
- si  $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajouté entièrement au début de la réaction

**B/-** le meilleur rendement en AA est obtenu dans les conditions suivantes :

- une masse de catalyseur de 125mg (4%),
- un nombre de mole de cyclohexanone de 15mmol (1,6mL),
- un débit d'ajout du  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,5ml/h durant les huit premières heures de réaction,
- un ratio molaire catalyseur/cyclohexanone de  $4,3 \times 10^{-3}$ .
- une vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 1000tr/min,
- une température de réaction de 90°C.

### II.3. Performances catalytiques des polyoxométallates préparés

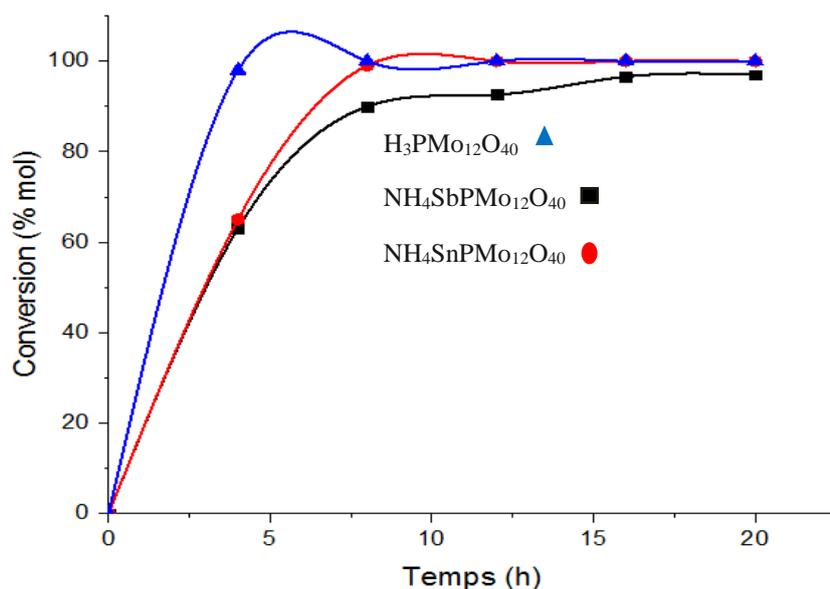
Les performances catalytique de la série des sels d'ammonium mixtes, de formule  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+}=\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$ ), comparés à celles du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , ont été examinés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange cyclohexanol / cyclohexanone.

L'ensemble des tests ont été réalisés avec 15mmol de substrat, une masse de catalyseur de 125mg correspondant à un ratio molaire de  $4,3 \times 10^{-3}$  à  $90^\circ\text{C}$ . L'agitation du mélange réactionnel a été fixée à 1000 tr/min et le temps de réaction à 20h. Le peroxyde d'hydrogène (30%) a été ajouté par fraction de 0,5ml/h durant les 8 premières heures de la réaction.

Il est à noter que les pourcentages mis entre parenthèse et en dehors dans la même colonne de l'ensemble des tableaux représentent les rendements obtenus et les sélectivités respectivement.

#### II.3.1. Oxydation de la cyclohexanone

La figure III.7 montre l'évolution de la conversion de la cyclohexanone en fonction du temps de réaction en présence du  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  comme catalyseur.



**Figure III.7.** Conversion de la cyclohexanone en fonction du temps.  
 $n_{\text{catalyseur}}/n_{\text{substrat}} : 4,30 \times 10^{-3}$ , temps : 20h, température :  $90^\circ\text{C}$

D'après la courbe obtenue, une conversion totale de la cyclohexanone est atteinte au bout de 5h de réaction en présence du  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  prouvant ainsi leur forte activité catalytique. Tandis que dans le cas du  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , la conversion est plus lente et est quasiment totale qu'au bout de 12h de réaction.

Le tableau III.6 présente la conversion de la cyclohexanone et les rendements des produits obtenus après 20h de réaction. On y voit l'influence de la nature du contre ion sur la distribution des produits de réaction. Ainsi, la formation d'AA est favorisée en présence des sels substitués  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec 42, 47 et 56% de rendement en AA respectivement contre 31 et 38% de rendement en AA avec le  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  respectivement.

**Tableau III.6.** Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation de la cyclohexanone

POMs	Cristallisation à froid	Analyse HPLC				
		Sélectivités (Rendement) % mol				
	$R_{AA}(\%)$	Conv (% mol)	AA	AG	AS	PNI
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	35	100	31(31)	7(7)	1(1)	61(61)
$\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	38	100	38(38)	1(1)	<1 (<1)	61(61)
$\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$	41	96	44(42)	26(25)	3(3)	27(26)
$\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$	48	97	48(47)	25(24)	4(4)	23(22)
$\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$	57	100	56(56)	<1 (<1)	<1 (<1)	43(43)

Conditions de réaction :  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ :  $4,3 \times 10^{-3}$ , 5mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 20 h, 90 °C, 1000tr/min  
 $\text{PNI} = (n_0 (\text{cyclohexanone}) - \sum n_i (\text{PI}))$  avec PI : produits identifiés

D'autres par la quantité des produits non identifiés diminue avec la substitution partielle des ions ammonium par les ions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , elle est de 23, 27 et 43% respectivement contre 61% en présence du sel non substitué. L'acide glutarique est particulièrement formé en présence du  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (25, 24 et 7% de rendement respectivement). Un faible rendement en acide succinique est obtenu ( $\leq 4\%$ ) quel que soit la nature du POM utilisé.

Dans la littérature, seule la formation des acides glutarique et succinique comme sous-produits majeurs ont été rapportées [6-9]. Les résultats obtenus dans ce travail indiquent que le processus catalytique, utilisant les sels d'ammonium substitués à l'étain, l'antimoine ou au bismuth et le peroxyde d'hydrogène, est

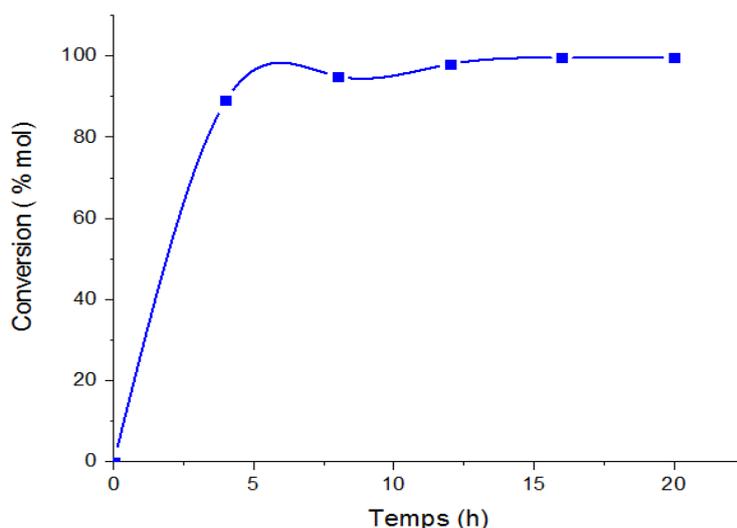
efficace avec une conversion élevée en cyclohexanone et de l'acide adipique comme produit majoritaire. Néanmoins, la difficulté d'identifier le reste des produits (notés PNI) s'est posé comme un obstacle. Ces derniers diminuent quand les conditions opératoires favorisent la formation de l'acide adipique.

Un autre constat a été fait au cours de cette étude. En effet, il convient de souligner que les rendements en AA obtenus après sa cristallisation à froid sont similaires à ceux obtenus par analyse HPLC comme indiqué dans le tableau III.8, avec respectivement 56 et 57% en présence du  $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}\text{O}_{40}$ , 47 et 48% avec le  $\text{NH}_4\text{SbPMO}_{12}\text{O}_{40}$ , 42 et 42% avec le  $\text{NH}_4\text{BiPMO}_{12}\text{O}_{40}$ , 38 et 38% pour le  $\text{NH}_4\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  et enfin 31 et 35% pour le  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ .

De ces résultats, il apparaît que la cristallisation permet de récupérer pratiquement la totalité de l'AA confirmant ainsi la fiabilité de la méthode de synthèse et la reproductibilité du test catalytique. Quel que soit le catalyseur, on obtient le même résultat en répétant 2 à 3 fois le test catalytique.

### II.3.2. Oxydation du cyclohexanol

La série des hétéropolysels d'ammonium préparé a été testée dans l'oxydation du cyclohexanol afin d'examiner l'influence de la variation du substrat sur le rendement en acide adipique et sur les autres produits de réaction. Les tests ont été réalisés dans les conditions optimisés. La figure III.8 montre qu'en présence du  $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}\text{O}_{40}$ , la conversion du -ol est pratiquement totale (97-100%) après 5h de réaction comme dans le cas de la conversion de la -one.



**Figure III.8.** Conversion du cyclohexanol en fonction du temps en présence du  $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}\text{O}_{40}$ .  $n_{\text{catalyseur}}/n_{\text{substrat}} : 4,30 \times 10^{-3}$ , temps : 20h, température : 90°C

On note qu'après 4h de réaction, la conversion du cyclohexanol est plus importante comparée à celle de la cyclohexanone (90 contre environ 65%). Ces résultats indiquent que l'alcool s'oxyde plus facilement. Les résultats des rendements en produits de réaction obtenus sont représentés dans le tableau III.7.

**Tableau III.7.** Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation du cyclohexanol

POMs	Cristallisation à froid	Analyse HPLC				
		Sélectivités (Rendement) % mol				
	R <sub>AA</sub> (%)	Conv (% mol)	AA	AG	AS	PNI
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	6	97	6(5)	1 (1)	<1(<1)	93(90)
<b>NH<sub>4</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	7	97	7(6)	1 (1)	<1 (<1)	92(90)
<b>NH<sub>4</sub>BiPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	2	99	2(2)	<1 (<1)	<1(<1)	97(96)
<b>NH<sub>4</sub>SbPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	10	98	10(10)	1 (1)	<1(<1)	89(87)
<b>NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	17	100	17(17)	3 (3)	<1 (<1)	80(80)

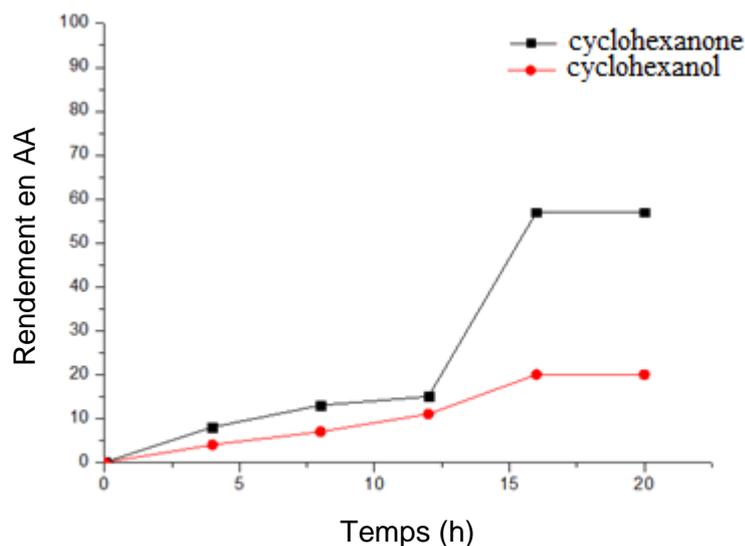
Conditions de réaction :  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ :  $4,3 \times 10^{-3}$ , 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 h, 90 °C, 1000tr/min  
 PNI= (n<sub>0</sub> (cyclohexanone) -  $\sum n_i$  (PI) avec PI : produits identifiés

Des rendements très faibles en AA sont obtenus dans l'oxydation en phase liquide du cyclohexanol, et ceci quel que soit la composition du POM, comparé à ceux obtenu dans l'oxydation de la cyclohexanone (2-17 contre 31-56%). La quantité en produits non identifiés (PNI) formée à partir du cyclohexanol représente 80-96% contre 22-61% en présence de la cyclohexanone. Ces résultats suggèrent que la formation de ces produits non identifié est favorisée dans l'oxydation du cyclohexanol.

Le rendement en AA obtenu après sa cristallisation à froid est dans ce cas aussi similaire à celui obtenu par analyse HPLC, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (5-6%), NH<sub>4</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (6-7%), NH<sub>4</sub>BiPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2-2%), NH<sub>4</sub>SbPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(10-10%) et NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(17-17%). Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans l'oxydation de la cyclohexanone, ce qui confirme la fiabilité de la méthode de récupération de l'acide adipique par cristallisation.

La Fig.III.9 représente l'évolution des rendements en AA, en fonction du temps de réaction, obtenus à partir de la -one et du -ol. Elle met en évidence une progression assez lente de la production d'AA via l'oxydation des deux substrats durant les 12 premières heures de réaction. Cette même progression persiste en présence du -ol où le rendement n'excède pas 17% en fin de réaction. Tandis que

dans le cas de l'oxydation de la cyclohexanone, une nette augmentation du rendement en AA est observée jusqu'à atteindre 60% après 20h de réaction.



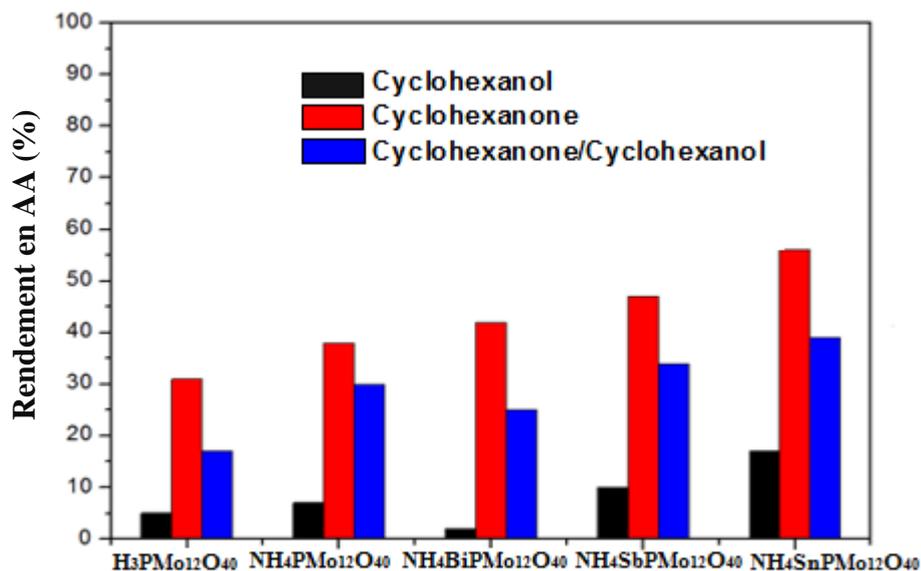
**Figure III.9.** Rendement en AA en fonction du temps. Catalyseur :  $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}\text{O}_{40}$  ;  $n_{\text{catalyseur}}/n_{\text{substrat}}$  :  $4,3 \times 10^{-3}$ , temps : 20h, température :  $90^\circ\text{C}$

Les observations issues des figures III.7, III.8 et III.9, confirmées par les résultats des tableaux III.8 et III.9 montrent un rendement très important en produits non identifiés issu de l'oxydation du cyclohexanol (80%) comparé à ceux obtenu dans l'oxydation de la cyclohexanone (43%). On peut conclure que, dans nos conditions, la conversion du cyclohexanol en AA n'est pas favorisée.

### II.3.3. Oxydation du mélange équimolaire cyclohexanone-cyclohexanol

Dans le procédé industriel, l'acide adipique est obtenu par oxydation du mélange équimolaire cyclohexanone/cyclohexanol (-one/-ol) communément appelé « KA oil » en présence d'acide nitrique comme oxydant [10-12].

Dans ce contexte, les POMs préparés ont été utilisé dans l'oxydation du « KA oil » dans les conditions de réaction optimales. L'acide adipique a été récupéré après cristallisation à froid. Les rendements en AA obtenus à partir du mélange équimolaire -one/-ol comparé aux résultats de l'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol séparément sont illustrés dans la figure III.10.



**Figure III.10.** Rendement en AA en fonction de la nature du POM avec différents substrats.  $n_{\text{catalyseur}}/n_{\text{substrat}}$ :  $4.3 \times 10^{-3}$ , temps : 20h, température : 90°C

On constate que la formation de l'AA est très sensible à la nature du substrat, ainsi, pour tous les catalyseurs, les rendements les plus élevés en AA ont été obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone avec 35-57% contre 17-39% et 2-17% dans l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone et du cyclohexanol respectivement.

Indépendamment de la nature du substrat, le catalyseur à base d'étain NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> a conduit aux meilleures performances catalytiques avec des rendements en AA de 57, 39 et 17% contre 48, 34 et 10% avec le NH<sub>4</sub>SbPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et 41, 25 et 2% avec le NH<sub>4</sub>BiPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, obtenu dans l'oxydation de la cyclohexanone, cyclohexanol/cyclohexanone et du cyclohexanol respectivement.

Les faibles rendements en AA, observés à partir de l'oxydation du mélange cyclohexanol/cyclohexanone par rapport à ceux obtenus à partir de l'oxydation de la cyclohexanone, peuvent être attribués à la formation de liaisons hydrogène entre le groupement C=O de la cyclohexanone et le groupement C-OH du cyclohexanol qui rend difficile l'oxydation des deux substrats. Ce qui suggère que l'alcool inhibe la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique. Ces observations sont en accord avec celles décrites dans la littérature [13-17].

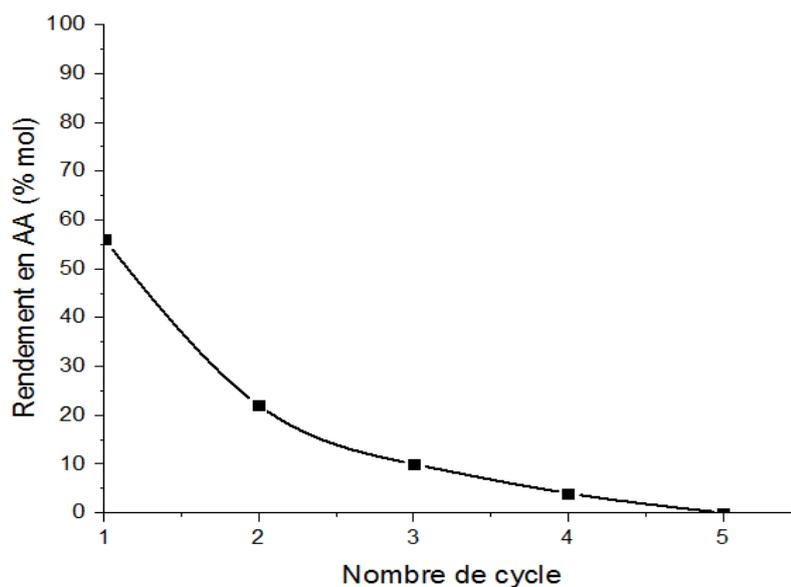
L'ensemble de ces résultats montrent que l'insertion du Sn<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup> et Bi<sup>3+</sup> comme contre ion dans la structure du polyoxométallate favorise la formation de

l'acide adipique. En effet, l'activité catalytique élevée des POMs, partiellement substitués par un élément moins métallique qu'un métal de transition peut être attribuée au caractère multifonctionnel des sites actifs (acide de Lewis et oxydante) associé à la présence des couples redox Mo(VI)/Mo(V) et Sn(IV)/Sn(II), Sb(V)/Sb(III) ou Bi(V)/Bi(III) comme cela a été signalé dans un travail antérieur [18] et à la présence d'une acidité de Brønsted provenant des ions ammonium.

Ces différents sites interviennent simultanément dans l'activation du substrat, de l'oxydant ( $H_2O_2$ ), le transfert d'oxygène et le transfert multi-électron. La meilleure performance catalytique de  $NH_4SnPMo_{12}O_{40}$  peut être aussi attribuée au nombre élevé d'atomes de Sn (1,25 contre 0,75 et 0,004 atomes par unité de Keggin pour Sb et Bi respectivement) et sa haute réductibilité, conduisant ainsi à une meilleure distribution des ions avec différents états d'oxydation.

### II.3.4. Durée de vie de catalyseur

Le  $NH_4SnPMo_{12}O_{40}$  a été choisi pour être réutilisé afin de tester sa stabilité et son efficacité catalytique. Après chaque cycle de réaction, l'acide adipique a été récupéré après cristallisation à froid, puis 15mmol de cyclohexanone sont ajoutés au mélange réactionnel et la réaction d'oxydation est réalisée avec le catalyseur soluble utilisé, dans les conditions optimisées. Chaque cycle dure 20 heures. Les résultats de l'activité catalytique du POM sont représentés sur la figure III.11.



**Figure III.11.** Rendement en AA après plusieurs cycles de réaction.  
Catalyseur :  $NH_4SnPMo_{12}O_{40}$ ,  $n_{catalyst}/n_{one}$  :  $4,3 \times 10^{-3}$ , temps : 20h

Une baisse progressive du rendement en AA est observée durant 5 cycles de réactions passant ainsi de 56% à 0%. Cette baisse significative du rendement en AA après chaque cycle catalytique provient probablement de l'action de plusieurs facteurs tels que la diminution de l'acidité des ions ammonium, ce qui entraînerait une réduction du pouvoir oxydant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ensuite une diminution des espèces peroxy, sites actifs nécessaires à la formation de produits oxygénés.

Ces résultats montrent néanmoins, que le NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> peut être utilisé au moins 3 fois dans des cycles de réaction de 20h sans régénération.

### II.3.5. Caractérisation des POMs après réaction

Après chaque cycle catalytique, des prélèvements du mélange réactionnel sont effectués, et à ces derniers sont ajoutés une quantité de solvant deutéré (D<sub>2</sub>O) pour être ensuite analysé par RMN <sup>31</sup>P

L'analyse RMN <sup>31</sup>P du H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, NH<sub>4</sub>BiPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et du NH<sub>4</sub>SbPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, obtenus après 20h d'activité catalytique (Tableau III.8) a montré des déplacements chimiques à -0,48 ; -0,46 et à -1,68ppm respectivement, valeurs différentes de celles obtenues avec les catalyseurs frais où un pic à - 4,4 ppm est observé, valeur caractéristique de l'espèce oxydée [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> [1, 18].

Ces résultats ont mis en évidence la présence de nouvelles espèces à base de phosphore. Il a été rapporté qu'en présence de peroxyde d'hydrogène, les POMs se décomposent habituellement en complexes « peroxométallates ». Dans le cas du H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, les espèces identifiées par RMN <sup>31</sup>P étaient principalement {PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}<sup>3-</sup> et {PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> [19-23]. Alors que dans notre cas, c'est le POM réduit par le substrat qui réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ce qui est confirmé par le changement de couleur du bleu au jaune. Ce changement de couleur peut suggérer que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pourrait simultanément oxyder le POM réduit et former des espèces POM peroxy-oxydées (noté peroxy-POMox). Ces dernières pourraient réagir avec des espèces intermédiaires produisant des produits oxygénés dont l'acide adipique. Il a été souligné que les espèces peroxy-POM peuvent jouer un rôle clé dans les réactions d'oxydation des substrats organiques [21,22]. Dans le cas de NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, un pic situé à -4,1ppm a été observé démontrant que la structure de Keggin était conservée avec probablement une substitution de certains atomes d'oxygène pont, (O<sup>2-</sup>), par l'oxygène "peroxy" (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) dans une structure symétrique.

Ces observations semblent indiquer que le  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  peut subir un processus redox multi-électron par étapes sans aucune modification structurale contrairement à  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , ce qui expliquerait la valeur de déplacement chimique de -4,1 proche de 4,4 ppm.

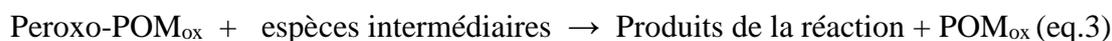
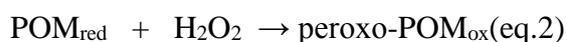
**Tableau III.8.** Résultats  $^{31}\text{P}$  RMN des POMs avant et après l'oxydation de la cyclohexanone

POMs	Avant réaction $\delta$ (ppm)	Après réaction $\delta$ (ppm)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4,4	-0,48
$\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4,4	-0,46
$\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4,4	-1,68
$\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4,4	-4,0

### II.3.6. Mécanisme réactionnel

Les POMs sont connus pour être de bons accepteurs d'électrons présentant des transformations redox multiélectroniques réversibles et rapides dans des conditions douces. Dans le cas des POMs à base de molybdène, la couleur est sensible à son état d'oxydation. Ainsi, le POM passe du jaune, couleur caractéristique de Mo (VI), au bleu, couleur caractéristique de Mo (V), en présence de composé réducteur sans modification structurale. Il est à noter que seulement deux Mo (VI) par anion de Keggin peuvent subir une réduction et donc entraîner un POM possédant une valence mixte. Le changement de couleur nous permettrait de proposer des voies de réaction possibles.

En se référant à la méthode de K. Nomiya et coll. [24] qui permet de visualiser les différentes étapes d'oxydation catalytique et les résultats RMN  $^{31}\text{P}$  obtenus qui montrent la formation d'une nouvelle espèce attribuée à l'espèce « peroxy-POM<sub>ox</sub> », trois voies catalytiques pourraient être proposées :



La première étape (eq.1) a lieu entre le substrat organique (-one) et le POM, conduisant aux produits intermédiaires de la réaction et à la forme réduite du catalyseur (couleur bleue).

Dans la deuxième étape (eq.2), la réaction a lieu entre le POM réduit (noté POMred) et le peroxyde d'hydrogène conduisant à l'oxydation simultanée du POM réduit (couleur jaune) et la formation de l'espèce POM peroxy-oxydé (noté peroxy-POMox), qui est l'espèce active. Cette deuxième étape peut être considérée comme l'étape déterminante.

Le changement de couleur du bleu au jaune peut durer 10 minutes. Après un temps de 9-10 h, aucun changement de couleur n'a été observé suggérant que seules les espèces peroxy-POMox sont présentes dans le mélange réactionnel. Ces dernières réagissent avec les espèces intermédiaires pour donner des produits oxygénés et le POM oxydé (POMox) (eq.3). Le temps de réaction total doit être de 20h, temps nécessaire pour obtenir un maximum de rendement en AA. Le mécanisme prédominant est du type redox, et ce quel que soit le stade de la réaction, avec une implication directe du POM dans la réaction en formes oxydées, réduites et peroxy.

En conclusion, ces observations indiqueraient que la formation des composés oxygénés ne serait initiée qu'après addition de peroxyde d'hydrogène et que le POM seul ne serait pas capable d'oxyder le substrat organique en composés oxygénés.

Cette proposition de voies de réaction est en accord avec celles rapportées par d'autres auteurs qui ont suggéré que l'espèce peroxy pourrait être l'intermédiaire catalytique actif clé, dans le clivage oxydatif en une étape du cyclohexène en acide adipique [21, 22, 25, 26] et dans les réactions d'oxydation en phase liquide des alcènes et des alcools [27,28].

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, les hétéropolysels de formule  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+} = \text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ ), en présence de peroxyde d'hydrogène (30%), se sont révélés très actifs dans l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone et du cyclohexanol avec des taux de conversions allant de 96-100%. Pour l'ensemble des catalyseurs, la formation d'acide adipique est favorisée par l'oxydation de la cyclohexanone et celle des produits non identifiés par l'oxydation du cyclohexanol. Parmi les catalyseurs testés, le  $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Sn}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est le plus efficace vis-à-vis de la formation de l'acide adipique avec 56% de rendement. L'activité catalytique élevée des sels  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+} = \text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ ) pourrait être due au caractère multifonctionnel des sites actifs et à la présence d'espèces de peroxy-polyoxométallates.

**Références**

1. Dermeche L., Thouvenot R., Hocine S., Rabia C (2009). *Inorganica Chimica Acta* 362:3896-3900.
2. Thèse de doctoral L. Dermeche.
3. Cavani, F., Mezzogori, R., Pigamo, A., & Trifirò, F. (2000). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 3(6), 523-531.
2. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., Franck, R., & Thouvenot, R. (1983). *Inorganic Chemistry*, 22(2), 207-216.
4. Albonetti, S., Cavani, F., Trifiro, F., Gazzano, M., Koutyrev, M., Aissi, F. C., & Guelton, M. (1994). *Journal of Catalysis*, 146(2), 491-502.
5. Cavani, F., Raabova, K., Bigi, F., & Quarantelli, C. (2010). *Chemistry-A European Journal*, 16(43), 12962-12969.
6. Blach, P., Böstrom, Z., Franceschi-Messant, S., Lattes, A., Perez, E., I. Rico-Lattes (2010) *Tetrahedron* 66:7124-7128.
7. Penate, I. Q., Lesage, G., Cognet, P., Poux, M (2012). *Chemical Engineering Journal* 200-202:357-364.
8. Alcaniz-Monge, J., Trautwein, G., Garcia-Garcia, A. (2014) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 394:211-216.
9. Shang, M., Noël, T., Wang, Q., Su, Y., Miyabayashi, K., Hessel, V., Hasebe, S. (2015) *Chemical Engineering Journal* 260: 454-462.
10. Castellan, A., Bart, J.C.J. and Cavallaro, S. (1991) *Catalysis Today* 9:255.
11. Castellan, A., Bart, J.C.J. and Cavallaro, S. (1991) *Catalysis Today*, 9:285-299.
12. Castellan, A., Bart, J.C.J. and Cavallaro, S. (1991) *Catalysis Today* 9:301.
13. Mazari, T., Benadji, S., Tahar, A., Dermeche, L., Rabia, C. (2013) *Journal of Materials Science and Engineering: B* 3 (3): 146-15.
14. Benadji S., Mazari T., Dermeche L., Salhi N., Cadot, E., Rabia, C. (2013) *Catalysis Letters* 143: 749-755.
15. Tahar, A., Benadji, S., Mazari, T., Dermeche, L., Roch-Marchal, C., Rabia, C. (2015) *Catalysis Letters* 145: 569-575.
16. Moudjahed, M., Dermeche, L., Benadji, S., Mazari, T., Rabia, C. (2016) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414:72-77.
17. Chavan, S.A., Srinivas, D., Ratnasamy, P. (2002) *Journal of Catalysis* 212:39-45.

18. Chami, F., Dermeche, L., Saadi, A., Rabia, C. (2013) *Applied Petrochemical Research* 3:35-45
19. Salles, L., Aubry, C., Thouvenot, R., Robert, F., Doremieux-Morin, C., Chottard, G., & Bregeault, J. M. (1994). *Inorganic Chemistry*, 33(5), 871-878.
20. Duncan, D. C., Chambers, R. C., Hecht, E., & Hill, C. L. (1995). *Journal of the American Chemical Society*, 117(2), 681-691.
21. Kuznetsova, L. I., Kuznetsova, N. I., Maksimovskaya R. I., Aleshina G. I., Koscheeva, O. S., Utkin V. A (2011) *Catalysis letters*, 141(10):1442.
22. Meng, L., Zhai, S., Sun, Z., Zhang, F., Xiao, Z., & An, Q. (2015). *Microporous and Mesoporous Materials*, 204, 123-130.
23. Maksimovskaya, R. I. (2013). *Polyhedron*, 65, 54-59.
24. Nomiya, K., Miwa, M., Sugaya, Y. (1984) *Polyhedron* 3:607-610
25. Shang, M., Noël, T., Wang, Q., Su, Y., Miyabayashi, K., Hessel, V., & Hasebe, S. (2015). *Chemical Engineering Journal*, 260, 454-462.
26. Peñate, I. Q., Lesage, G., Cognet, P., & Poux, M. (2012). *Chemical engineering journal*, 200, 357-364.
27. Bösing M., Nöh A., Loose I., Krebs B. (1998) *Journal of American Chemical Society* 120:7252-7259
28. Mizuno, N., Seki, Y., Nishiyama, Y., Kiyoto, I., Misono, M. (1999) *Journal of Catalysis* 184:550-552

---

# **CHAPITRE IV**

PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DES  
POLYOXOMÉTALLATES  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Sn, Co, Mn et Sb)  
ET  $\text{Cs}_{3-2x}\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  DANS LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE

---

## PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET RÉACTIVITÉ DES POMs DE CÉSIUM DANS LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

Dans ce chapitre seront donnés les résultats de l'étude des hétéropolysels de césium de formules  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ces derniers ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques (IR, RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{133}\text{Cs}$ , ICP, DRX, BET, ATD-ATG et adsorption de pyridine pour évaluer la nature de sites acide), ce qui sera la première partie du chapitre. Les propriétés catalytiques des polyoxométallates préparés ont été évaluées dans la synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange équimolaire cyclohexanol/cyclohexanone à  $90^\circ\text{C}$ , en utilisant le peroxyde d'hydrogène (30%) en absence de solvant.

### I. Synthèse des polyoxométallates

#### I.1. Synthèse de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

La synthèse est basée sur la réaction de Copeaux améliorée par Rocchiccioli-Deltcheff et coll [1,2]. Elle nécessite les 2 étapes suivantes et la réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit :



La première étape consiste en la préparation du sel dissodique  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , et la seconde à l'extraction à l'éther de l'acide 12-phosphomolybdique.

##### **Première étape :** Préparation du sel dissodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$

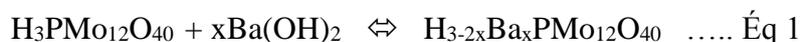
72,6g de molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sont dissout dans le mélange constitué de 105mL d'eau distillée et de 1,7mL d'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% et laissé sous agitation pendant quelques minutes. Ensuite, 71mL d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  à 60% sont ajoutés. La précipitation est immédiate, la solution devient jaune : le sel dissodique se forme. Le mélange est laissé sous agitation puis filtré. Un précipité de couleur jaune est obtenu.

**Deuxième étape :** Extraction de l'hétéropolyacide à l'éther.

60g du sel dissodique  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  préparé sont dissout dans 75ml d'eau acidifiée par 18,8ml d'HCl 37% concentré (2M). L'hétéropolyacide est extrait par addition d'éther. Trois phases sont alors observées : une phase supérieure qui est l'excès d'éther, une phase médiane aqueuse de couleur jaune clair qui contient le reste des phosphomolybdates et une phase dense inférieure contenant l'éthérate de l'hétéropolyacide. Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau. Cette dernière est mise à cristalliser à 4°C. Des cristaux jaunes translucides de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  sont récupérés et séchés. Ils s'effleurissent en donnant l'hydrate à  $13\text{H}_2\text{O}$ .

### I.2. Synthèse du $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'hétéropolysel de formule  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  a été préparé par échange cationique à deux étapes [3], une méthode différente de celle utilisé pour les sels de césium. La première consiste à préparer le sel de baryum de l'hétéropolyacide par addition d'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  à une solution aqueuse de ce dernier dans des conditions stœchiométriques (équation 1).



La seconde étape consiste à substituer les ions  $\text{Ba}^{2+}$  par les ions  $\text{Sn}^{2+}$  suite à la précipitation du sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  après ajout de sulfate d'étain  $\text{SnSO}_4$  (équation 2). Après filtration, le filtrat est récupéré et séché à 50 °C sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif.



### I.3. Synthèse du $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le sel de césium  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est obtenu par voie aqueuse [4], par précipitation à partir de l'acide phosphomolybdique  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  selon l'équilibre de réaction suivant :

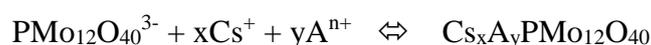


Une solution mère d'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (0,1M) constituée de 5,15g d'acide phosphomolybdique dans 25 ml d'eau distillée est préparée. A cette solution est ajoutée 1,5 ml d'une solution aqueuse de CsCl (5M) versé goutte à goutte. Une

fois le précipité formé, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1h. Le précipité jaune formé est ensuite filtré sous vide, lavé et séché à l'étuve à 50°C pendant une nuit.

#### I.4. Synthèse des sels $Cs_xA_yPMo_{12}O_{40}$

La méthode consiste à précipiter l'hétéropolysel de formule  $Cs_xA_yPMo_{12}O_{40}$  ( $A^{n+}$  :  $Sb^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ) à partir de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}.13H_2O$ , selon l'équilibre suivant :



Avec  $x=y=1$  dans le cas où  $A^{n+} = Sn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ou  $Co^{2+}$   
et  $x=1$  et  $y=0,5$  dans le cas où  $A^{n+}=Sb^{3+}$ )

Une solution mère d'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}.13H_2O$  (0,1M) constituée de 2,1g d'acide phosphomolybdique dans 10mL d'eau distillée est préparée. A cette solution sont ajoutés 5mL d'une solution de  $ACl_n$  (0,2M) et 1mL d'une solution de  $Cs_2CO_3$  (1M). Un précipité de couleur jaune se forme pour les sels contenant le cobalt et le manganèse, et il est de couleur vert foncé pour ceux contenant l'étain et l'antimoine. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure puis filtré sous vide et lavé à l'eau distillé. Le produit récupéré est séché à l'étuve à 50°C pendant une nuit.

#### I.5. Synthèse des sels $Cs_{3-2x}Sn_xPMo_{12}O_{40}$

La hétéropolysels de formule  $Cs_{3-2x}Sn_xPMo_{12}O_{40}$  ( $x=0,25$  ; 0,5 et 0,75) ont été préparés à partir du  $H_3PMo_{12}O_{40}.13H_2O$  dans les rapports stœchiométriques notés dans la réaction suivante :



Avec ( $x=0,25$  ; 0,5 , 0,75 et 1)

A 10 ml d'une solution aqueuse de  $H_3PMo_{12}O_{40}.13H_2O$  (0,1M), on ajoute les deux solutions de  $SnCl_2$  (0,2M) et  $CsCl$  (5M) et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 1h. Un précipité de couleur vert foncé se forme. Le mélange est filtré sous vide puis mis à sécher à l'étuve à 50°C pendant une nuit.

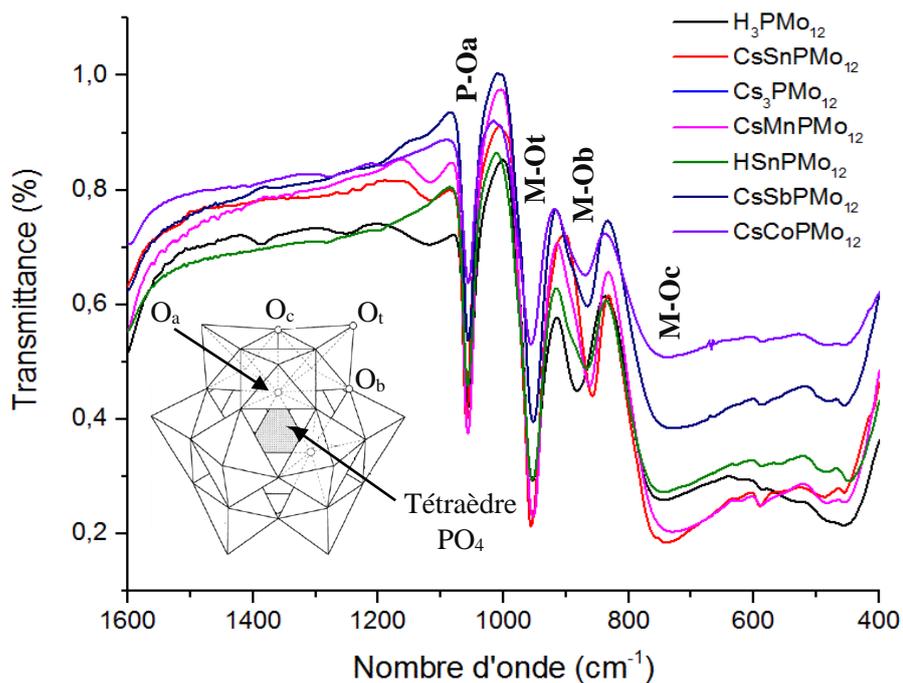
## II. Caractérisation physico-chimique des hétéropolysels

Les différentes bandes de vibration caractéristiques des POMs de structure Keggin ont été vérifiées par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) et la pureté des matériaux par RMN  $^{31}\text{P}$ . La structure cristalline a été examinée par diffraction des rayons X (DRX). La stabilité thermique a été suivie par analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD) et les surfaces des solides ont été déterminées par la méthode BET. La nature des sites acides de Bronsted et de Lewis ainsi que leur teneur a été mise en évidence par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infra-rouge.

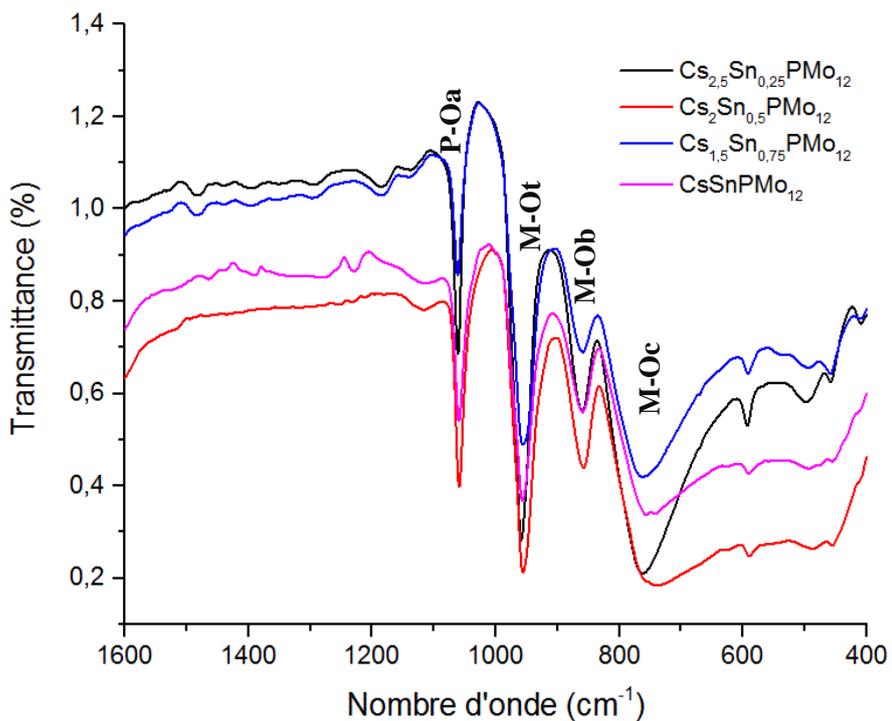
### II.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier IR-TF

Les polyoxométallates de type Keggin présentent des bandes de vibration caractéristiques situées dans le domaine spectral allant de  $1200$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . La figure IV.1 présente les spectres IR des POMs  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HSnPMO}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{CsAPMO}_{12}\text{O}_{40}$ , la figures IV.2 présente quant à elle les résultats de la série  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 0,25 ; 0,5, 0,75$  et  $1$ ). L'examen de l'ensemble des spectres montre qu'ils sont tous de structure Keggin. Ils présentent tous les 04 bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin  $[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  liées aux 04 types d'oxygène  $\text{O}_a$ ,  $\text{O}_b$ ,  $\text{O}_c$  et  $\text{O}_d$  [5] :

- $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$  : bande attribuée à la vibration asymétrique de la liaison phosphore-oxygène observée dans l'intervalle  $1066-1060\text{ cm}^{-1}$ ,
- $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_d)$  : bande attribuée à la vibration asymétrique de la double liaison métal-oxygène terminal , observée dans l'intervalle  $970-951\text{ cm}^{-1}$ ,
- $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})$  : bande attribuée à la vibration des liaisons métal-oxygène de jonction par sommets de deux groupements trimétalliques, observées dans l'intervalle  $890-869\text{ cm}^{-1}$ ,
- $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$  : bande liée à la vibration des liaisons métal-oxygène liant deux octaèdres à l'intérieur du même groupement trimétallique, observée dans l'intervalle  $810-760\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV.1.** Spectres IR du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ , du  $\text{HSnPMo}_{12}$  et des sels de césium substitués de formule  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Co, Sn, Mn et Sb)



**Figure IV.2.** Spectres IR des sels de formule  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 0, 0,25 ; 0,5, 0,75$  et 1)

La comparaison des fréquences IR des bandes de vibration des sels  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Co, Mn, Sb ou Sn) et  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 0,25 ; 0,5$  et  $0,75$ ) avec celles de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ne révèle aucune différence significative dans la région  $1500\text{-}500\text{cm}^{-1}$ . Ces résultats suggèrent que la structure de Keggin est conservée et que la substitution partielle des ions césium par les ions  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  ne modifie pas la symétrie de l'anion de Keggin.

## II.2. Analyse élémentaire par ICP-OES

Le tableau IV.1 présente les résultats de l'analyse par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP) de la composition chimique des hétéropolysels et les coefficients stœchiométriques des éléments : Mo, Cs, Co, Mn, Sb et Sn. Les résultats ont été ajustés en considérant 12 atomes de molybdène par unité de Keggin.

Les sels de formule  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Sn, Mn ou Co) ont été préparés en introduisant 1 atome de l'élément A par unité de Keggin. La valeur expérimentale du coefficient stœchiométrique des éléments "A" des sels est de 1,007 ; 0,75 et 0,17 pour le  $\text{CsMnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$  respectivement. Ces résultats sont relativement en bon accord avec les valeurs attendues fixées théoriquement par rapport à l'unité de Keggin pour les sels à base de Mn et Sn. En effet, le coefficient stœchiométrique, calculé sur la base des résultats ICP, de Mn est égale à 1 et celui de Sn est voisin de 1 (0,75). En présence du sel substitué au cobalt, un très faible coefficient (égale à 0,06) est mis en évidence, ceci est probablement dû aux phénomènes d'hydrolyse où le cobalt est sensible et instable. D'autre part, dans le cas des sels de formules  $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  préparé en introduisant 0,5 atome de Sb (ou de Sn) par unité de Keggin, la valeur expérimentale du coefficient stœchiométrique obtenue (0,48 et 0,43 respectivement) est en bon accord avec la valeur théorique attendue. En revanche, dans le cas du  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , où un atome de Sn par unité de Keggin a été introduit théoriquement lors de la préparation, une valeur très faible du coefficient stœchiométrique est obtenue (0,1), ceci est probablement dû au protocole de préparation qui est différent de celui des autres sels et aux conditions opératoires. Il est à noter que cette préparation a été réalisée deux fois et l'analyse ICP des deux préparations a donné le même résultat. Le Tableau IV.1 présente aussi la stœchiométrie déterminée par ICP des sels de formules  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (avec  $x = 0,25$  et  $0,75$ ).

La comparaison des résultats expérimentaux aux coefficients fixés théoriquement montre qu'il y a un excès de césium principalement dans le cas du  $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$  contre des valeurs correctes légèrement supérieures à 1 dans le cas du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , ce qui est plus tard expliqué par RMN du  $^{133}\text{Cs}$ . Cet excès est dû au protocole de synthèse où le précurseur ( $\text{Cs}^+$ ) a été ajouté à la préparation en excès.

**Tableau IV.1.** Composition chimique des catalyseurs.

Formule des Hétéropolysels	Composition Chimique (% en masse)			Nombre d'atome/unité de Keggin		
	Cs	Mo	M	Cs	Mo	M
	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	-	-	-	12
$\text{H}_{2,9}\text{Sn}_{0,1}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	53,02	0,51	-	12	0,1
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	16	50,34	-	3	12	-
$\text{Cs}_{2,88}\text{Co}_{0,06}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	46,08	0,17	-	12	0,06
$\text{Cs}_{1,56}\text{Sb}_{0,48}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	49,97	2,87	-	12	0,48
$\text{Cs}_1\text{Mn}_{1,007}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	47,11	2,75	-	12	1,007
$\text{Cs}_{1,5}\text{Sn}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	44,38	4,29	-	12	0,75
$\text{Cs}_{2,8}\text{Sn}_{0,10}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	50,30	0,52	-	12	0,10
$\text{Cs}_{2,14}\text{Sn}_{0,43}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	46,26	2,20	-	12	0,43
$\text{Cs}_{2,2}\text{Sn}_{0,40}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	47,15	2,10	-	12	0,40

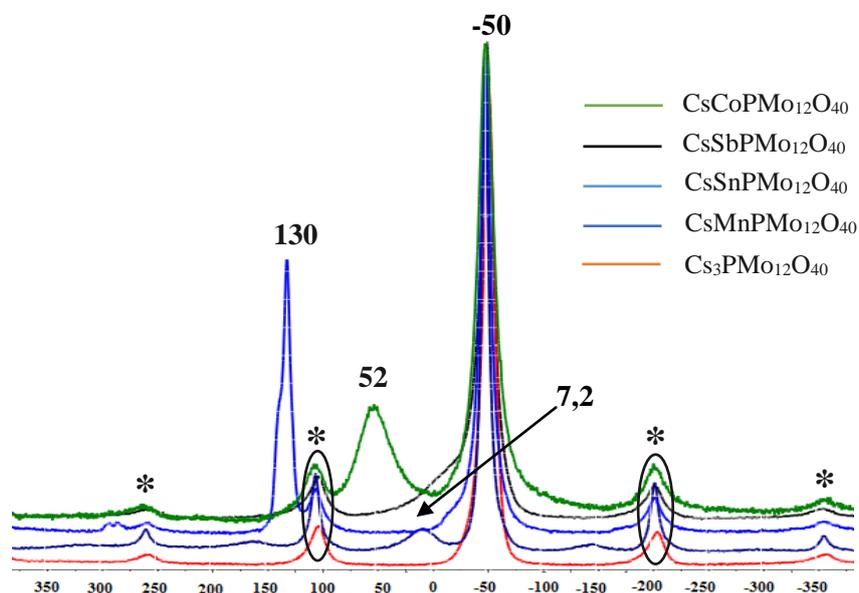
### II.3. Caractérisation par spectroscopie RMN $^{133}\text{Cs}$

La RMN du  $^{133}\text{Cs}$  est une méthode de choix pour apprécier la structure de l'hétéropolysel de césium  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et des hétéropolysels substitués. Notre choix s'est porté sur la réalisation de cette analyse dans le but de vérifier l'excès de césium mis en évidence par l'analyse ICP.

Il est à noter que le précurseur ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{CsCl}$ ) a été introduit en excès lors de la préparation des matériaux.

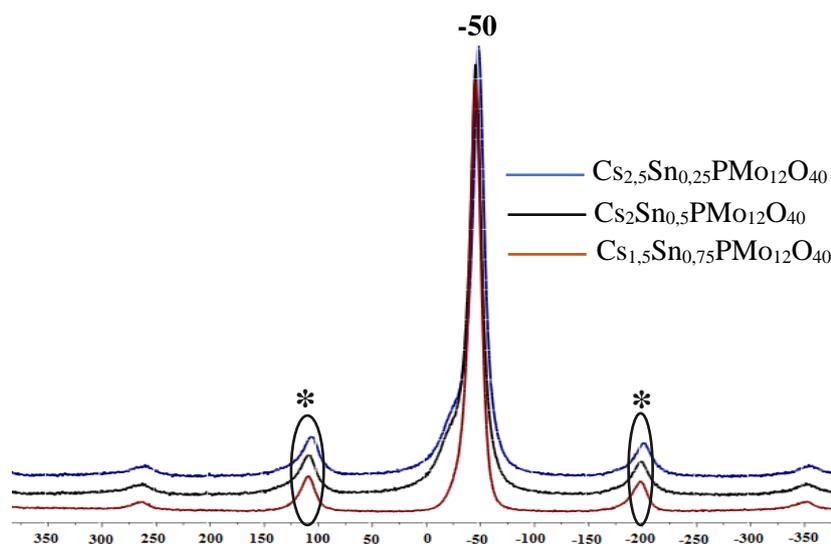
Les spectres obtenus sont illustrés dans les figures IV.3 et IV.4. On observe sur les spectres des sels  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , l'apparition d'un pic intense isotrope à -50ppm, caractéristique de l'environnement du césium dans l'unité de Keggin. Le signal est blindé ce qui est attendu dans le cas d'une structure cubique compacte.

Tandis que dans le cas du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsMnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , où en plus de l'apparition du pic majoritaire à -50ppm, des pics supplémentaires sont détectés à 130, 7,2 et 52ppm respectivement. Ceci serai attribué à un excès de césium probablement présent sous forme d'autres espèces présentes à la surface des cristallites, d'où une baisse du blindage par rapport au sel de césium non substitué. Cette étude RMN  $^{133}\text{Cs}$  nous a permis de mettre en évidence la pureté de la majorité des catalyseurs préparés avec la présence d'un seul pic, quant à l'apparition des deux pics dans les autres sels, ceci est attribué au césium excédentaire présent entre les cristallites en interstices, comme cela a été confirmé par l'analyse ICP.



**Figure IV.3.**  $^{133}\text{Cs}$  RMN MAS du  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et des hétéropolysels de formule  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Co, Sn, Mn et Sb)

\* : bandes de rotation des pics isotropes

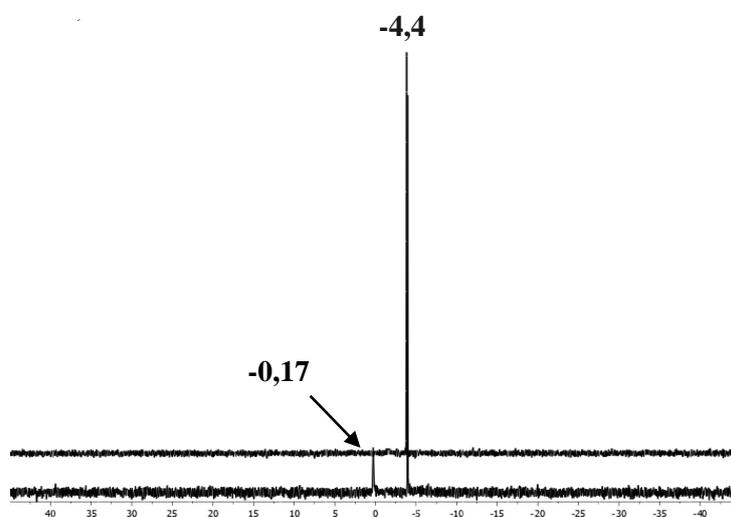


**Figure IV.4.**  $^{133}\text{Cs}$  RMN MAS des sels de formule  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   
\* : bandes de rotation des pics isotropes

#### II.4. Caractérisation par spectroscopie RMN $^{31}\text{P}$

La spectroscopie RMN du noyau  $^{31}\text{P}$  permet d'obtenir des informations sur l'environnement proche du phosphore. Dans le cas d'une molécule symétrique comme le  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , le tétraèdre de phosphore central partage ces sommets avec quatre triades  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ . Son environnement est donc bien défini, ce qui donne lieu à un signal fin caractéristique de cet HPA situé à  $-4,4\text{ppm}$  [6].

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en solution du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  représentés sur la figure IV.5 illustrent la présence d'un pic intense à  $-4,4\text{ppm}$  caractéristique de l'anion de Keggin. Dans le cas du  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  révèle l'apparition d'un pic supplémentaire de très faible intensité à  $-0,17\text{ppm}$  indiquant la présence d'une impureté à base de phosphore de très faible quantité.

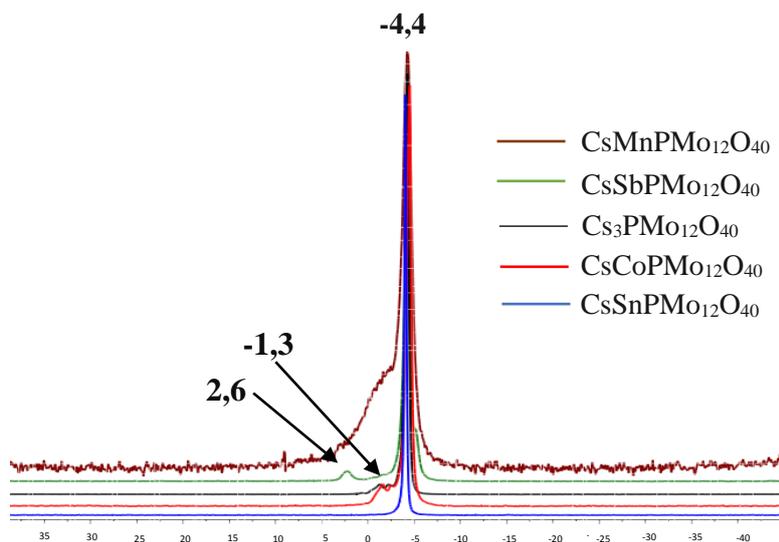


**Figure IV.5.** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en solution ( $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ) du (a) :  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   
et (b) :  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$

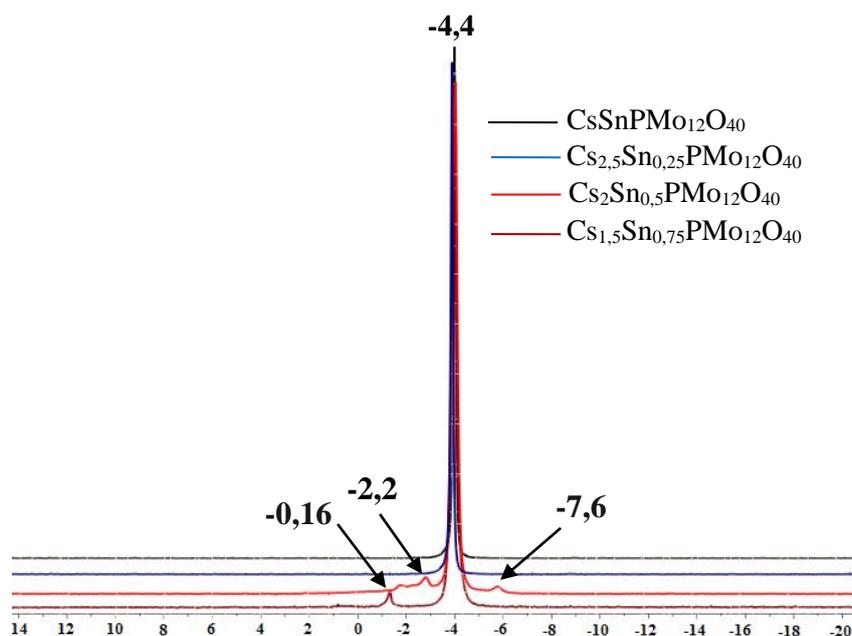
Les figures IV.6 et IV.7 illustrent les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  MAS des sels de césium de formule  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{\text{n}+}$  :  $\text{Sb}^{3+}$  avec  $x=1$ ,  $y=0,5$  et  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$  avec  $x=y=1$ ) respectivement. L'ensemble des sels présentent un signal intense dont le déplacement chimique est situé à  $-4,4$  ppm, identique à celui observé avec l'hétéropolyacide et le sel de césium non substitué  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ces résultats montrent que la substitution partielle des ions césium par les ions ( $\text{A}^{\text{n}+}$ ) ne modifie pas l'environnement du phosphore dans l'anion de Keggin. Néanmoins dans le cas de certain hétéropolysels, des pics supplémentaires de très faibles intensités apparaissent, ils sont attribués à des impuretés contenant du phosphore [6]. Ces impuretés sont à l'état de trace. Parmi les sels de la série  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , les spectres de  $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$  montrent un pic d'intensité négligeable à  $-1,3$  et à  $2,6$  ppm respectivement (figures IV.7).

De la série des sels de formule  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}$  ( $x=0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$  et  $0,75$ ) qui présentent tous le pic caractéristique de l'anion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $\text{Cs}_{1,5}\text{Sn}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  présentent des pics supplémentaires de faible intensité à  $-0,16$  et à  $-2,2$  et  $-7,6$  ppm respectivement.

L'ensemble des résultats obtenus suggèrent que les sels préparés sont relativement tous purs, cette pureté est comprise dans un intervalle allant de 95 à 100%.



**Figure IV.6.**  $^{31}\text{P}$  RMN MAS du sel de césium  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et des sels de césium de formule  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Co, Sn, Mn et Sb)



**Figure IV.7.**  $^{31}\text{P}$  RMN MAS des sels de formule  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   
( $x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$  et  $1$ )

## II.5. Surface spécifique BET et isothermes d'adsorption/désorption d'azote

Les surfaces spécifiques, les surfaces spécifiques externes t-plot, le volume des pores ainsi que la surface des micropores des matériaux de formule  $\text{Cs}_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A: Co, Mn, Sb ou Sn),  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , et  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  sont résumés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Propriétés texturales des polyoxométallates préparés

POMs	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S^t_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_p^{\text{BJH}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V^t_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$T_{\text{pores}}$ ( $^\circ\text{A}$ )
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	5	-	-	-	-	-
$\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$	3	-	-	-	-	-
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	205	40	154	0,88	0,017	190
$\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$	159	97	60	0,13	0,043	30
$\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$	70	48	19	0,078	0,023	40
$\text{CsMnPMo}_{12}\text{O}_{40}$	96	61	27	0,12	0,027	50
$\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$	69	42	15	0,09	0,018	40
$\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}$	153	86	48	0,17	0,040	40

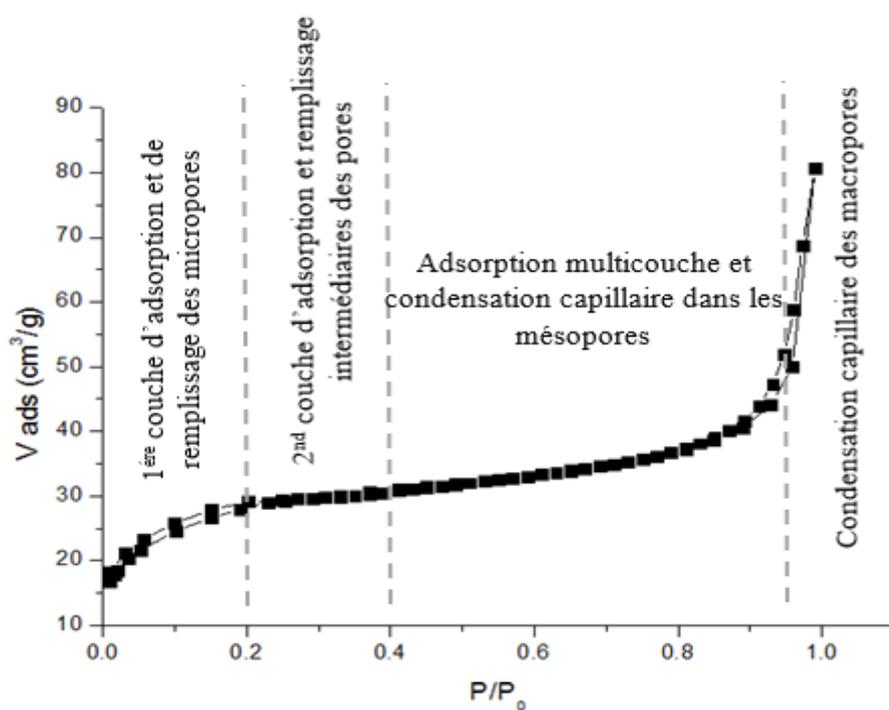
Les résultats obtenus montrent que les surfaces spécifiques du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$  et du  $\text{HSnPMo}_{12}$  sont très faible (5 et  $3\text{m}^2/\text{g}$  respectivement), ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature où le  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est connu pour être des matériaux de porosité faible et presque nulle [7]. Leur surface spécifique est très faible en raison de la présence d'eau d'hydratation qui est une eau de cristallisation. Il est à noter que la composition chimique du  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  est particulièrement proche de celle du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , comme cela a été prouvé par ICP ( $\text{H}_{2,98}\text{Sn}_{0,1}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), ce qui explique que les surfaces obtenues sont du même ordre de grandeur ( $3\text{-}5\text{m}^2/\text{g}$ ).

Contrairement aux acides, les hétéropolysels de formule  $\text{Cs}_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{\text{n}+}$  :  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ) présentent des surfaces spécifiques élevées laissant suspecter l'existence d'une microporosité au sein du POM. En effet, Moffat et Coll. [8,9] ont mis en évidence par mesure d'adsorption d'azote, dans le cas des sels neutres d'alcalin de taille importante et d'ammonium, la présence de micropores quand les échantillons sont traités pendant 2h à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  sous vide ( $10^{-5}$  Torr). Le diamètre des pores pour l'ensemble des hétéropolysels se situe entre 30 et  $190\text{\AA}$ , ceci indique que ces composés sont de nature mésoporeuse. Les surfaces des micropores varient selon la séquence suivante :



On note que le  $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$  présente des propriétés texturales particulièrement intéressantes avec la surface des micropores la plus élevée ( $97\text{m}^2/\text{g}$ ) et un volume de micropores de  $0,043\text{ cm}^3/\text{g}$ . Néanmoins, le diamètre des pores le plus élevé est obtenu avec le  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $190\text{ \AA}$  contre  $30\text{ \AA}$  avec le  $\text{CsCoPMo}_{12}$ ).

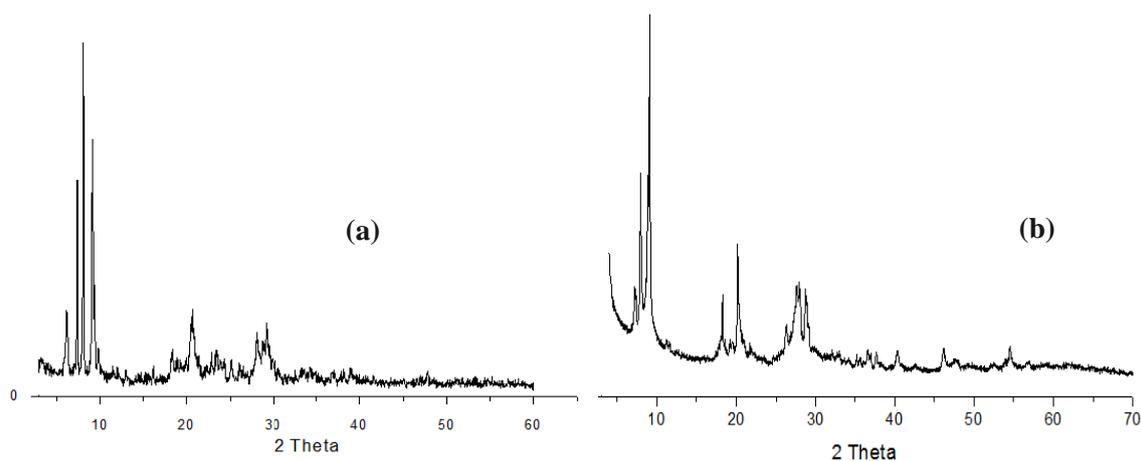
Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ainsi que les hystérésis des différents matériaux obtenues sont tous de types II et  $\text{H}_3$  respectivement, il s'agit d'une adsorption monocouche suivie d'une adsorption multicouche, un exemple est illustré par la figure IV.8



**Figure IV.8.** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du CsSbPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

## II.6. Diffraction des rayons X (DRX)

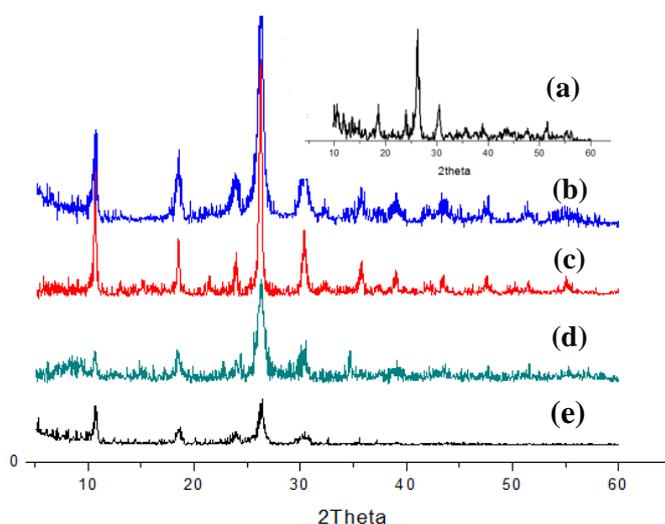
Les diffractogrammes des rayons X du H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et du HSnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> sont représentés par la figure IV.9. Ils sont caractéristiques du système cristallin triclinique du POM cristallisé à 13-14 H<sub>2</sub>O [1].



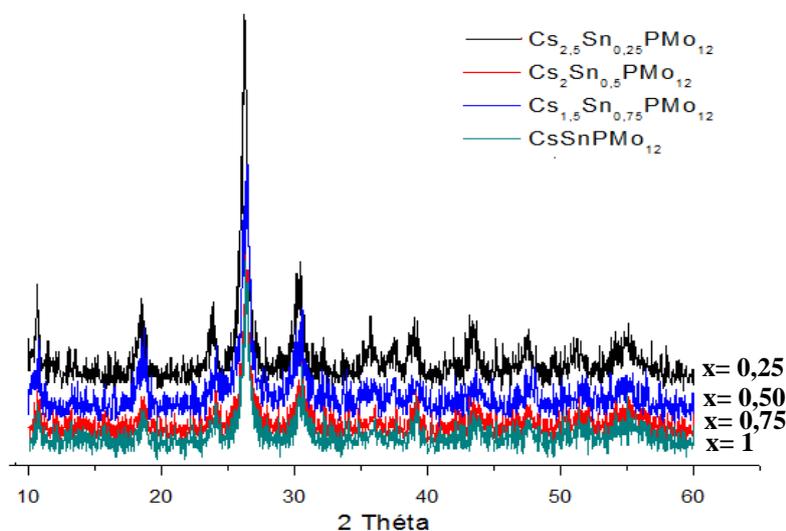
**Figure IV.9.** Diffractogramme RX du (a) :H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.13H<sub>2</sub>O et (b) : HSnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

Les diffractogrammes des hétéropolysels substitués de formule  $\text{Cs}_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+}$  :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) et  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x=0,25$  ;  $0,5$ ,  $0,75$  et  $1$ ), donnés sur les figures (IV.10 et IV.11) sont isotypes de celui du sel de césium  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Fig. IV.10). Ils montrent la présence d'une seule phase de structure cubique dont la raie la plus intense est la raie d'indice 222, ce qui est connu dans le cas de la présence de gros cations ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...).

Les résultats suggèrent que la structure cubique, attribuée aux sels de gros cation tel que  $\text{Cs}^+$ , est conservée après la substitution partielle des ions césium par les ions  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ .



**Figure IV.10.** Diffractogrammes des rayons X de : (a) :  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , (b) :  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  ; (c) :  $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; (d) :  $\text{CsMnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et (e) :  $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$

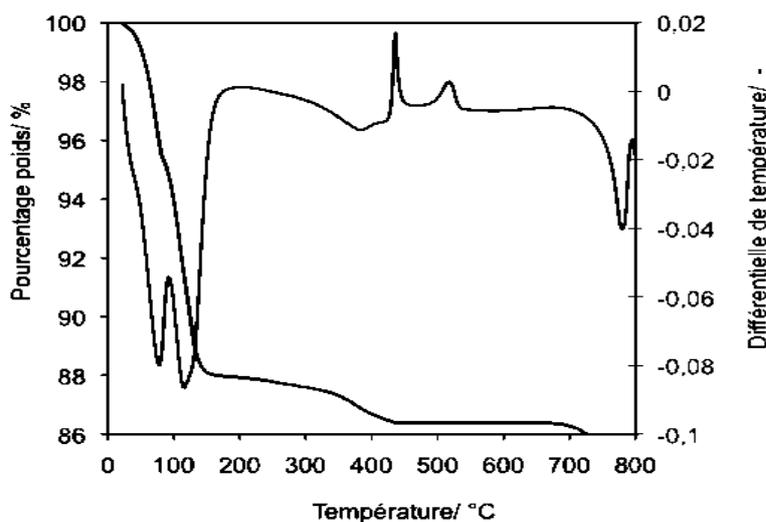


**Figure IV.11.** Diffractogrammes RX des sels de formule  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x=0,25$  ;  $0,5$ ,  $0,75$  et  $1$ )

## II.7. Analyse thermogravimétrique et différentielle ATG-ATD

La stabilité thermique de l'hétéropolyacide et des hétéropolysels a été examinée par analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG-ATD).

Dans le cas de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (Fig IV.12), deux pertes de masse accompagnées par deux pics endothermiques sont observées sur la courbe ATD dans l'intervalle de température allant de 75 et 120°C, elles sont attribuées à la perte d'eau de cristallisation [10]. Il s'agit d'un phénomène réversible qui se fait sans que la structure de l'hétéropolyanion ne soit détruite [11,12].

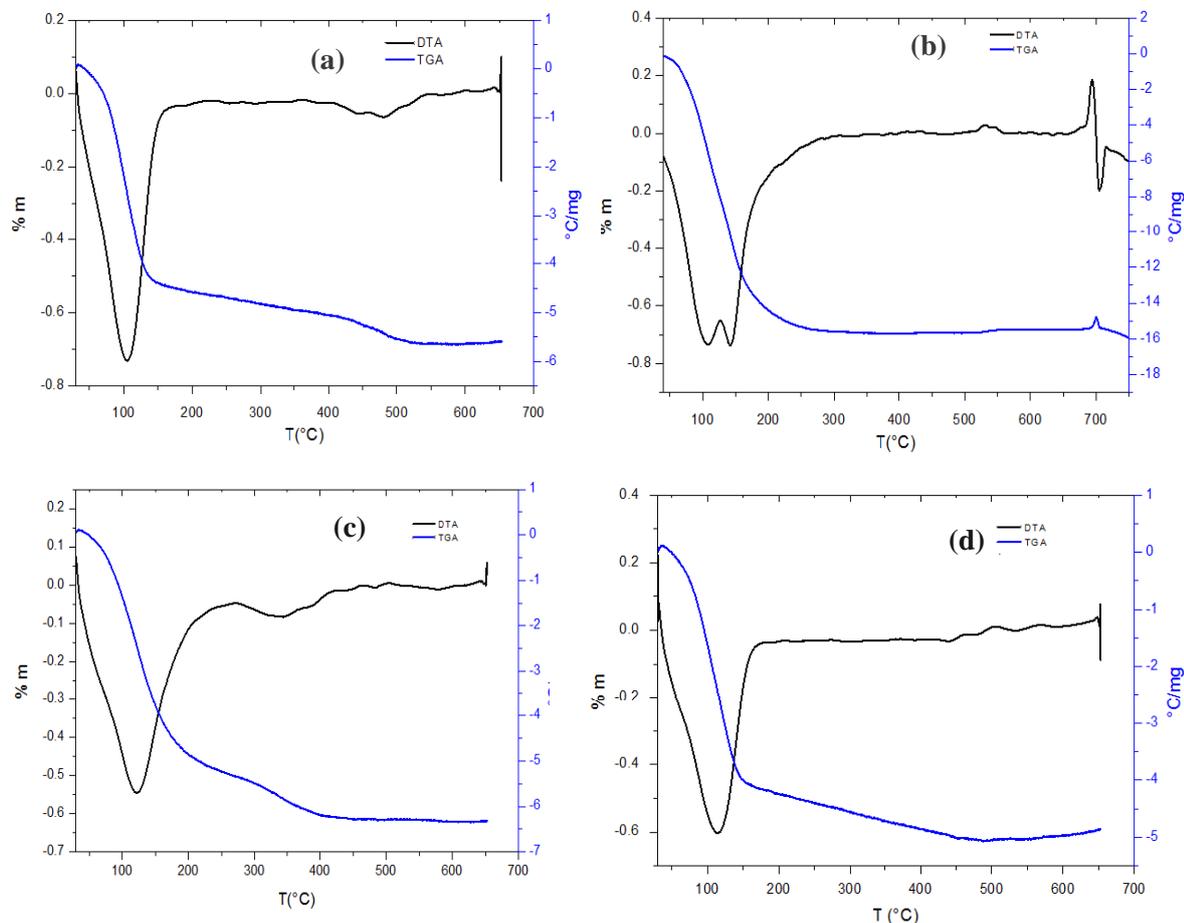


**Figure IV.12.** Diagramme ATG-ATD de l' $H_3PMo_{12}O_{40}.13H_2O$

La seconde perte de masse est observée à 370°C, elle correspond à l'élimination de l'eau de constitution correspondant à 1,5 molécules d'eau pour donner le  $PMo_{12}O_{38,5}$  conduisant ainsi à une structure lacunaire en oxygène, qui est suivie d'une décomposition irréversible de l'acide en oxydes  $MoO_3$  et  $P_2O_5$  [10,13]. Cette décomposition se manifeste par deux pics exothermiques à 436 et à 510°C liés respectivement aux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  de  $MoO_3$ .

Les courbes de l'analyse thermique des hétéropolysels sont illustrées par la figure IV.13. On y voit un seul pic endothermique similaire entre 100 et 200°C attribué à la perte de l'eau d'hydratation. Le second palier se situe dans une gamme de température (allant de 200 à 400°C) associé à la perte de l'eau de coordination et à l'eau de constitution du POM en cas de présence de proton dans les sels. Ceci qui conduit à une perte de 7 molécules d'eau de cristallisation pour  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ,

$\text{CsMnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et une perte de 5 molécules d'eau de cristallisation pour le  $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .



**Figure IV.13.** Diagrammes ATG-ATD du: (a):  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}$ , (b):  $\text{CsSnPMo}_{12}$ , (c):  $\text{CsMnPMo}_{12}$  (d):  $\text{CsSbPMo}_{12}$

Comparé à l'hétéropolyacide, les hétéropolysels ne présentent aucun pic exothermique sur les diagrammes ATD dans l'intervalle de température allant de 0 à 600°C. Les résultats de l'analyse ATD montrent que les sels de césium partiellement substitués sont tous stables jusqu'à 600°C. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature qui indiquent que les sels de gros cation comme l'ion césium sont stable thermiquement [14,15].

## II.8. Mesure de l'acidité des polyoxométallates par adsorption de pyridine

La pyridine est une base forte qui permet de bien distinguer l'acidité de type de Bronsted de celle de type de Lewis. Son adsorption représente une technique particulièrement intéressante qui permet d'étudier l'acidité des matériaux.

L'interaction de la pyridine avec les sites acides de Bronsted forment l'ion pyridinium (noté  $\text{PyH}^+$ ), et avec les sites acides de Lewis, des espèces coordonnées (notées  $\text{PyL}$ ). Les différentes fréquences de vibration en fonction de la nature des espèces de surface sont listées dans le tableau IV.3.

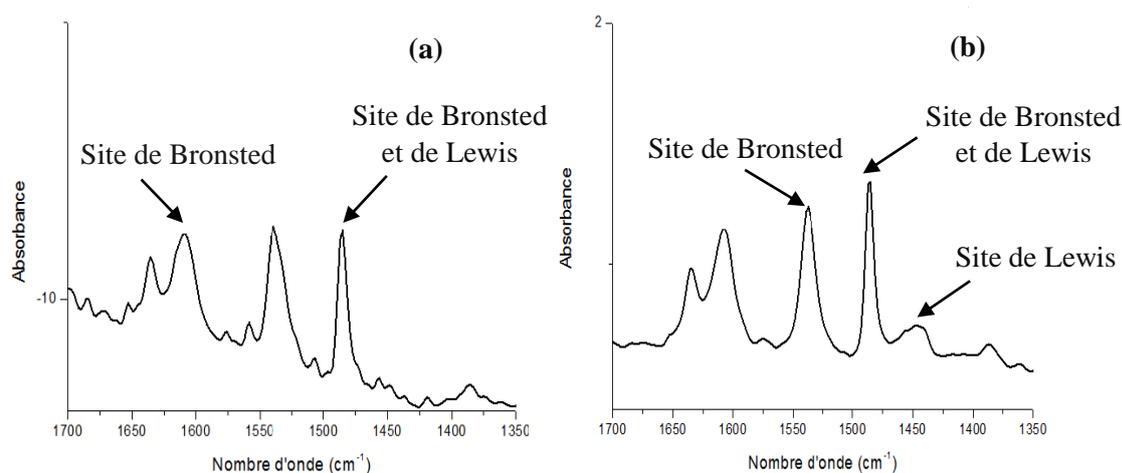
**Tableau IV.3.** Fréquences des modes de vibration de la pyridine adsorbées sur les sites de Bronsted ( $\text{PyH}^+$ ) et sur les sites de Lewis ( $\text{PyL}$ ) [16].

Mode de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espèces adsorbées	Nature du site acide	Référence
1655-1627	Ion pyridinium	Bronsted	10
1595-1575	Pyridine	Lewis	10
1545	Ion pyridinium	Bronsted	11
1490	Pyridine+ion pyridinium	Lewis+ Bronsted	12
1455-1442	Pyridine ( $\text{PyL}$ )	Lewis	11

La bande à  $1545\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'ion pyridinium ( $\text{PyH}^+$ ) résulte de la protonation de la pyridine sur un site de Bronsted et la bande à  $1455\text{cm}^{-1}$  est associée à la base coordonnée en un site de Lewis ( $\text{PyL}$ ). La bande à  $1490\text{cm}^{-1}$  est quant à elle associée à la fois aux sites de Bronsted et aux sites de Lewis. Seules les bandes à  $1545\text{cm}^{-1}$  et à  $1455\text{cm}^{-1}$  sont présent en compte [16-18].

La nature des sites acides de Bronsted et sites acides de Lewis des POMs préparés ainsi que leurs teneurs ont été identifiées par adsorption de cette molécule sonde qui est la pyridine, suivie par spectroscopie infra-rouge. Les résultats de la proportion en sites acides de Lewis et en sites acides de Bronsted sont listés dans le tableau IV.4.

La quantification a été faite selon la méthodologie décrite par Emeis et coll [19] et les spectres obtenus sont illustrés par la figure IV. 14 qui représentent les résultats de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Les spectres des autres polyoxométallates sont donnés en annexe.



**Figure IV.14.** Spectres IR obtenu après adsorption de la pyridine à température ambiante suivie d'une désorption à 150°C pendant une heure de (a) :  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  et (b) :  $\text{HSnPMO}_{12}\text{O}_{40}$

Le spectre IR d'adsorption de la pyridine du  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  (Fig.IV.14 a) révèle la bande représentative de l'espèce pyridinium  $\text{PyH}^+$  adsorbée sur un site acide de Bronsted à  $1545\text{ cm}^{-1}$  et ne montre aucune bande caractéristique des pyridines coordonnées sur les sites acides de Lewis, témoignant ainsi de l'absence de l'acidité de Lewis. L'acide 12-phosphomolybdique est connu pour être un acide fort (superacide) qui se présente sous la forme d'un cluster possédant une structure de Keggin où les atomes de Mo se trouvent dans une symétrie octaédrique, sans aucune lacune électronique ne possédant aucune acidité de Lewis. L'enregistrement de son spectre IR confirme qu'il est un acide pur de Bronsted avec une proportion en sites acides de 100%, nos résultats rejoignent ceux rapportés par M. Furuta et coll [20].

On observe sur le spectre IR pyridine du  $\text{HSnPMO}_{12}\text{O}_{40}$  (Fig.IV.14 b) une bande intense à  $1545\text{ cm}^{-1}$  représentative de l'espèce pyridinium  $\text{PyH}^+$  et une très faible vibration située à  $1450\text{ cm}^{-1}$  représentant l'espèce  $\text{PyL}$ , soit la pyridine coordonnée sur un site acide de Lewis. Le tableau IV.4 résume les résultats de la teneur et la nature des sites acides des polyoxométallates obtenus.

**Tableau IV.4.** Nombre de sites acides (mmol/g)

Formule théorique	Formule expérimentale	Sites acide de Lewis	Sites acide de Bronsted
$H_3PMo_{12}O_{40}$	$H_3PMo_{12}O_{40}$	0	0,87
$HSnPMo_{12}O_{40}$	$H_{2,98}Sn_{0,1}PMo_{12}O_{40}$	0,13	0,77
$Cs_3PMo_{12}O_{40}$	$Cs_{2,98}PMo_{12}O_{40}$	0,015	0,0009
$CsSnPMo_{12}O_{40}$	$Cs_{1,5}Sn_{0,75}PMo_{12}O_{40}$	0,19	0,38
$CsSbPMo_{12}O_{40}$	$Cs_{1,56}Sb_{0,48}PMo_{12}O_{40}$	0,18	0,31
$CsCoPMo_{12}O_{40}$	$Cs_{2,88}Co_{0,06}PMo_{12}O_{40}$	0,0096	0,05
$CsMnPMo_{12}O_{40}$	$Cs_1Mn_{1,007}PMo_{12}O_{40}$	0,17	0,69
$Cs_2Sn_{0,5}PMo_{12}O_{40}$	$Cs_{2,14}Sn_{0,43}PMo_{12}O_{40}$	0,01	0,21

Ces résultats classe le  $HSnPMo_{12}O_{40}$  dans la catégorie des acides de Bronsted comme c'est le cas du  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . La proportion en site acide de Bronsted obtenue en présence du  $HSnPMo_{12}O_{40}$  (0,77mmol/g) est très proche de celle observée avec le  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (0,87mmol/g). Tandis que dans le cas des sites acides de Lewis, on note une proportion de 0,13 mmol/g en présence du  $HSnPMo_{12}O_{40}$  contre une proportion nulle en présence du  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Ces résultats confirment ceux de l'analyse ICP où une faible teneur en étain est détectée (0,1) contre une teneur élevée en proton (2,98).

L'analyse des spectres IR pyridine du  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  et du  $CsCoPMo_{12}O_{40}$  (figures en annexe) révèlent quant à eux de très faibles vibrations caractéristiques des deux bandes représentatives des sites acides de Bronsted et de Lewis.

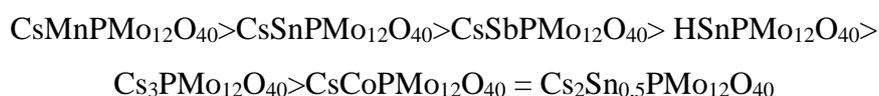
En présence du sel de césium  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ , une proportion en site acide de Lewis de 0,015mmol/g est observée (Tableau IV.4), contre une proportion du même ordre de grandeur (0,0096mmol/g) en présence du sel substitué au cobalt. Cette similitude est observée en analyse ICP où la composition chimique des deux POMs est très proche, en effet, une très faible quantité en cobalt a été détectée dans le  $CsCoPMo_{12}O_{40}$ . En termes de sites acide de Bronsted, ce dernier présente une proportion légèrement supérieure à celle obtenue en présence du sel de césium ( $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ) qui tend vers une valeur nulle.

Dans le cas des hétéropolysels de formule CsAPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (A : Sn, Sb et Mn) et du Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0,5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, les résultats d'adsorption de la pyridine (Tableau IV.4) révèlent la présence des espèces ions pyridinium et des espèces pyridine coordonnées sur les sites acides de Lewis confirmant ainsi qu'ils possèdent une acidité mixte de Bronsted et de Lewis.

Le classement des POMs par ordre croissant d'acidité de Bronsted est le suivant :



Et par ordre d'acidité de Lewis :



Les solides ainsi caractérisés ont été étudiés dans l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange cyclohexanone/cyclohexanol dans des conditions douces de réaction en présence du peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

### III. Etude des propriétés catalytiques des hétéropolysels de césium

#### - Synthèse de l'acide adipique

Les conditions opératoires pour optimiser le rendement en acide adipique ont été déterminées et exposées dans le chapitre III. Les produits de réaction ont été analysés par HPLC et les POMs après tests catalytiques ont été caractérisés par spectroscopie RMN <sup>31</sup>P. La réactivité des polyoxométallates préparés a été examinée dans la synthèse de l'acide adipique où différents paramètres influençant la réaction ont été étudiés.

L'ensemble des tests catalytiques a été réalisés avec 15mmol de substrat, une masse de catalyseur de 125mg et à 90°C. L'agitation du mélange réactionnel a été fixée à 1000 tr/min et le temps de réaction à 20h. Le peroxyde d'hydrogène (30%) a été ajouté par fraction de 0,5ml par heure durant les 8 premières heures de réaction.

Il est à noter que les rendements en AA obtenus après sa cristallisation à froid sont similaires à ceux obtenus par analyse HPLC, comme ça a été le cas avec la série ammonium (chapitre III) confirmant ainsi la fiabilité des deux méthodes. Pour cela,

nous avons donné, pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, les rendements obtenus par analyse HPLC.

Les produits identifiés par HPLC sont les acides adipique (AA), glutarique (AG) et succinique (AS), l'épsilon caprolactone (noté  $\epsilon$ -CL) et le 1,3 butanediol (noté Diol). La case « Autres » représente les rendements des produits détectés mais non identifiés par HPLC. Tandis que dans la case notée PNI sont représentés le pourcentage des produits non détectés par HPLC.

#### - Justification du choix des catalyseurs

Parmi les spécificités de la chimie des POMs de structure Keggin, leur capacité à moduler ou à modifier leurs propriétés acido-basique et redox selon les besoins de la réaction en modifiant leur composition chimique. C'est dans ce contexte que s'inscrit la partie suivante de notre travail. Différents POMs ont été préparés. En premier, un catalyseur pur acide de Bronsted,  $H_3PMO_{12}O_{40}$ . En second, une famille composée des hétéropolysels de formule  $HSnPMO_{12}O_{40}$ ,  $Cs_2Sn_{0,5}PMO_{12}O_{40}$  et  $CsAPMO_{12}O_{40}$  (A : Co, Mn, Sb ou Sn), ayant une acidité bifonctionnelle de Bronsted et de Lewis ayant chacune des propriétés catalytiques propres.

Il est à noter que dans le cas des sels d'ammonium (chapitre III), le choix de l'élément (A) inséré en position cationique s'est porté sur le Bi, Sn et Sb, ces deux derniers ont présenté une activité catalytique remarquable contrairement à l'utilisation du Bi. Pour cela, dans le cas des sels de césium, nous avons choisi de reprendre le Sn et le Sb, deux éléments non métallique à insérer dans la structure des POMs, et d'ajouter deux métaux de transition qui sont le Co et le Mn afin de voir l'influence que ces derniers peuvent avoir sur la conversion des différents substrats utilisés en acide adipique. Les POMs ont été sélectionnés de façon à disposer d'un pouvoir redox, d'une gamme d'acidité en termes de nature de sites en premier lieu, mais aussi de force comme c'est le cas avec l'acide 12-phosphomolybdique, connu pour être un super-acide. La nature et la teneur de ces sites acides (Bronsted et/ou Lewis) a été identifiée et quantifiée pour chaque catalyseur étudié ; les résultats ont été présentés plus haut.

### III.1. Application des polyoxométallates dans la réaction de synthèse de l'acide adipique

#### III.1.1. Oxydation de la cyclohexanone

L'oxydation de la cyclohexanone a été réalisée en présence de POMs de différentes compositions chimiques de formules  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $HSnPMo_{12}O_{40}$ , et  $CsAPMo_{12}O_{40}$  (A : Co, Mn, Sb ou Sn). Les résultats obtenus sont portés sur le tableau IV.5 et illustrés par la figure IV.16.

La conversion de la cyclohexanone est pratiquement totale (97-100%) avec l'ensemble des POMs étudiés mis à part en présence du  $CsCoPMo_{12}O_{40}$  où une conversion de l'ordre de 88% est enregistrée. Le rendement en acide adipique diminue de 31 à 9% quand les protons de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  sont totalement substitués par les ions césium. Alors qu'une substitution partielle des protons par l'étain améliore le rendement, en effet, il augmente de 31 à 59% en présence de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et du  $HSnPMo_{12}O_{40}$  respectivement. Ce résultat suggère qu'une acidité de Bronsted en plus de la présence du Sn favorise la formation de l'AA.

**Tableau IV.5.** Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation de la cyclohexanone.

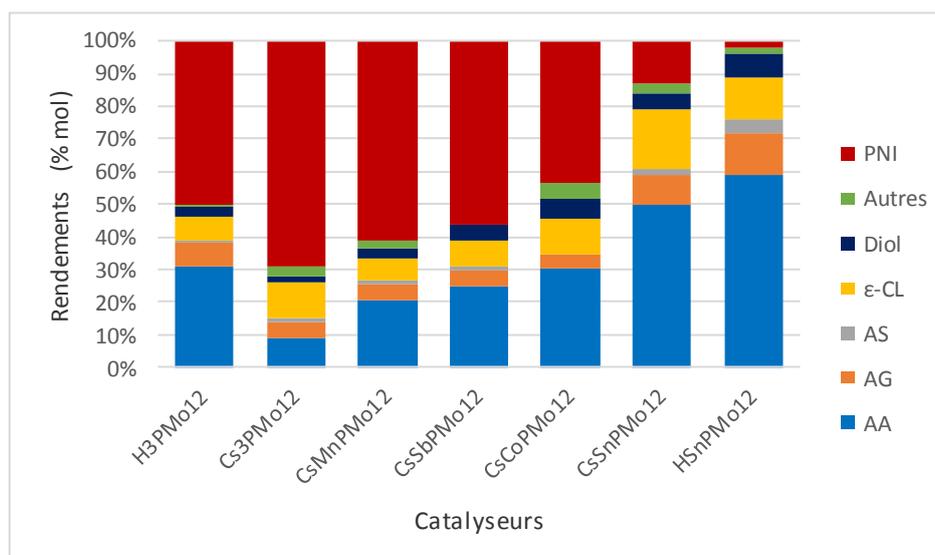
POMs	Conv (%mol)	Rendement (% mol)						
		AA	GA	SA	$\epsilon$ -CL	Diol	Autres	PNI
<b><math>H_3PMo_{12}</math></b>	100	31	7	1	7	3	1	50
<b><math>Cs_3PMo_{12}</math></b>	97	9	5	1	11	2	3	69
<b><math>CsMnPMo_{12}</math></b>	97	21	4	1	7	3	2	62
<b><math>CsSbPMo_{12}</math></b>	100	25	5	1	8	5	0	56
<b><math>CsCoPMo_{12}</math></b>	88	30	4	<1	11	6	5	43
<b><math>CsSnPMo_{12}</math></b>	100	50	9	2	18	5	3	13
<b><math>HSnPMo_{12}</math></b>	100	59	13	4	13	7	2	2

Conditions de réaction :  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ :  $4,3 \times 10^{-3}$ , 5mL  $H_2O_2$ , 20 h, 90 °C, 1000tr/min  
 PNI= ( $n_0$  (cyclohexanone) -  $\sum n_i$  (PI) avec PI : produits identifiés

D'autre part, la substitution partielle des ions césium par l'élément A (A : Mn, Sb, Co et Sn) favorise la formation de l'AA, le rendement augmente de 9 à 21-50%. La combinaison de l'élément A avec le molybdène renforce les propriétés rédox des POMs. L'examen de l'ensemble des résultats montre que le sel de césium substitué à

l'étain de formule  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  est celui qui a conduit au rendement le plus élevé en AA (50%).

L'épsilon caprolactone, qui représente le second produit formé juste après l'AA, est particulièrement obtenue en présence des catalyseurs  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (18% et 13% respectivement). La figure IV.15 met en valeur les rendements de l'ensemble des produits analysés.



**Figure IV.15.** Rendements obtenus en produits de la réaction d'oxydation de la cyclohexanone

Des rendements allant de 4% à 16% en AG sont obtenues. Tandis que des quantités très faibles en AS et en diol sont observées ( $\leq 4\%$  et  $\leq 7\%$  respectivement) quelle que soit la nature du POM. A l'exception des sels contenant l'étain, la somme des rendements des produits non identifiés est élevée. En effet, les POMs de formule  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  présentent les plus faibles quantités en PNI qui sont de 13 et 2% respectivement.

La présence dans le milieu réactionnel d'un solide ayant une acidité modérée de Lewis associée à celle de Bronsted en plus des propriétés rédox se révèle avoir un impact positif sur la conversion de la cyclohexanone en acide adipique. L'acidité de Bronsted seule n'est pas suffisante pour favoriser la formation de l'AA. L'effet combiné des deux phénomènes acides et redox est nécessaire. Il convient aussi de souligner que l'effet combiné des protons et de l'étain engendre la formation de

quantités faibles voir même négligeables en produits non identifiés passant de 13 à 2%. Ainsi cette étude a montré l'influence de la composition chimique, des propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques des POMs sur la formation de l'acide adipique. Les sels de césium partiellement substitués à l'étain sont les systèmes les plus performants conduisant à des rendements élevés en AA. Nous pouvons dire qu'un bon rendement en AA nécessiterait à la fois une acidité mixte de Bronsted-Lewis et un pouvoir redox modéré apporté par la présence de l'étain dans nos conditions.

### III.1.2. Effets des paramètres de réaction sur le rendement en acide adipique

Une étude plus approfondie a été réalisée sur les systèmes catalytiques les plus efficaces. Les deux polyoxométallates ayant une acidité mixte de Bronsted et de Lewis de formule  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  ont été sélectionnés en raison de leurs performances catalytiques remarquables afin d'étudier l'influence de quelques paramètres de réaction qui sont :

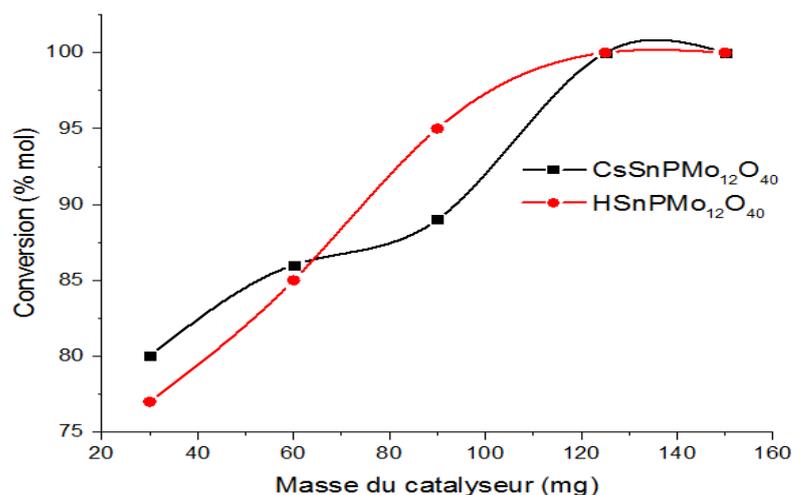
- la variation de la masse du catalyseur,
  - la variation de la température,
  - l'effet de la teneur en étain,
  - l'effet du temps de réaction et
  - l'effet du substrat
- sur le rendement en acide adipique

Des tests ont également été réalisés en présence du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dans le but d'essayer de comprendre l'impact d'une acidité exclusive de Bronsted sur l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique.

#### III.1.2.1. Effet de la variation de la masse du catalyseur

L'étude de l'influence de la masse de catalyseur (30mg-150mg) sur le rendement en AA a été réalisée sur les POMs  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  à 90°C sous agitation magnétique de 1000tr/min et un temps de réaction de 20h.

La figure IV.16 met en évidence l'augmentation progressive de la conversion de la cyclohexanone avec celle de la quantité de catalyseur.



**Figure IV.16.** Effet de la masse du catalyseur sur la conversion de la cyclohexanone

Le taux de conversion atteint 100% quand la quantité de catalyseur est de 125mg avec un maximum de rendement en AA en présence des deux catalyseurs. Le tableau IV.6 regroupe l'ensemble des résultats obtenus. En effet, le rendement en AA augmente de 19 à 50% et de 15 à 59% en présence des catalyseurs CsSnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et HSnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> respectivement avec une augmentation de la masse du catalyseur qui passe de 30mg à 125mg, contre une diminution progressive des PNI.

**Tableau IV.6.** Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation de la cyclohexanone en fonction de la masse du catalyseur.

POMs	m(mg)	Rendement (% mol)							
		Conv (% mol)	AA	AG	AS	ε-CL	Diol	Autres	PNI
CsSnPMo <sub>12</sub>	30	80	19	2	0	8	4	1	66
	60	86	27	3	0	11	7	4	48
	90	89	35	4	0	27	8	1	25
	125	100	50	9	2	18	5	3	13
	150	100	38	3	1	16	2	2	38
HSnPMo <sub>12</sub>	30	77	15	2	0	6	7	3	67
	60	85	31	2	0	16	10	5	36
	90	95	37	5	0	23	7	6	22
	125	100	59	13	4	13	7	2	02
	150	100	32	11	3	11	3	3	37

Conditions de réaction :  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ :  $4,3 \times 10^{-3}$ , 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 h, 90 °C, 1000tr/min

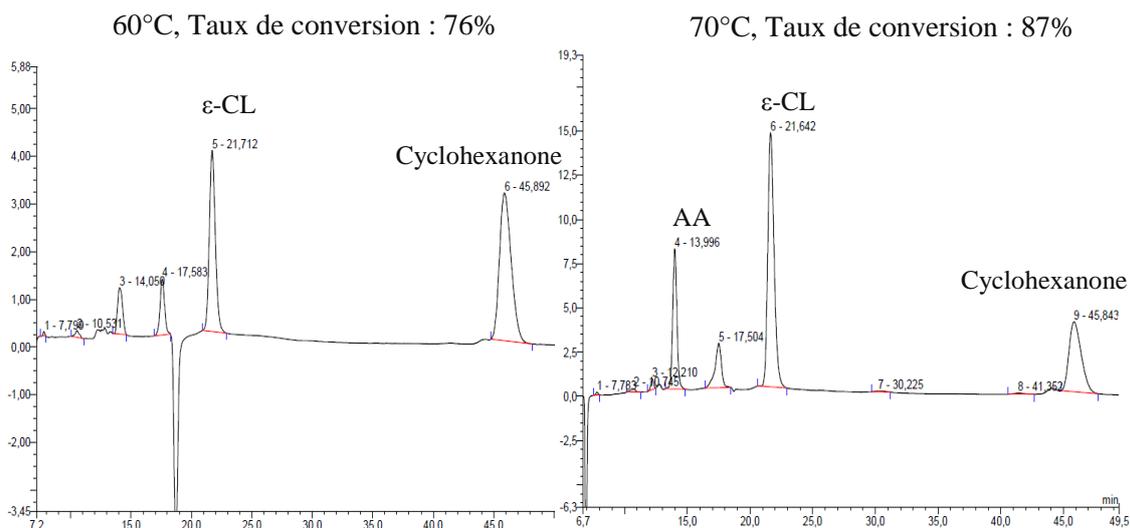
PNI= ( $n_0$  (cyclohexanone) -  $\sum n_i$  (PI) avec PI : produits identifiés

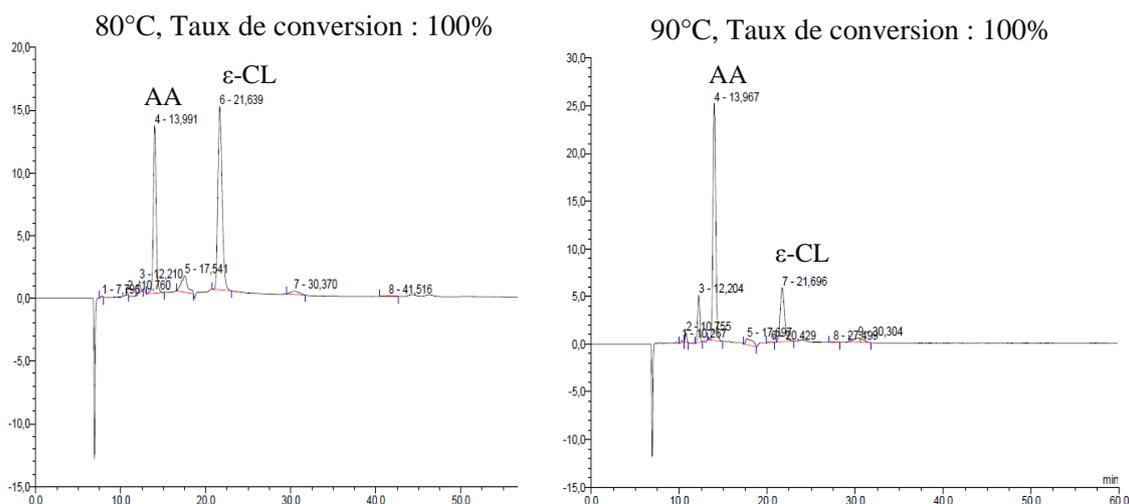
Au-delà de 125mg de catalyseur, on constate une baisse du rendement en AA en faveur de la formation des PNI qui augmente de 13 à 38% et de 2 à 37% en présence du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  respectivement. Une quantité importante d' $\epsilon$ -CL est formée en présence de ces deux catalyseurs. Avec 90mg de  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , le rendement en  $\epsilon$ -CL atteint 27 et 23% respectivement. Des quantités plutôt faible et stable en AG, AS et en diol sont aussi détectées.

Il ressort de cette étude que 125mg de catalyseur est la masse optimale nécessaire pour atteindre un maximum de rendement en AA tout en générant de faibles quantités en produits non identifiés.

### III.1.2.2. Effet de la température de réaction

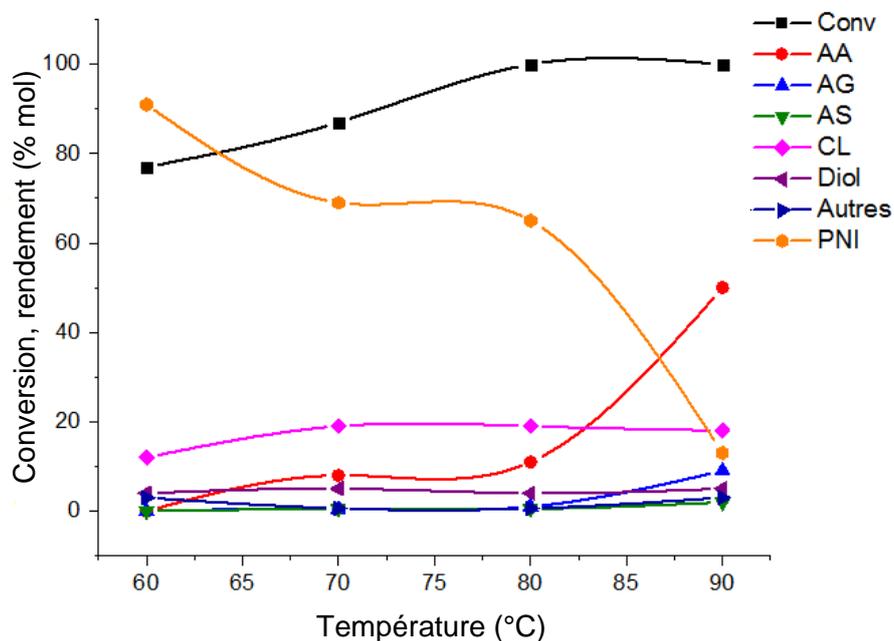
Les grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction sont fonction de la température, cette dernière est un facteur cinétique important. Ainsi, l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs peuvent être modifiées en variant la température de la réaction. L'oxydation de la cyclohexanone a été réalisée en présence du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) durant 20h à 60, 70, 80 et 90°C. L'évolution de la conversion de la cyclohexanone ainsi que la distribution des produits de la réaction en fonction de la température sont illustrés par les quatre chromatogrammes de la figure IV.17 suivante.





**Figure IV.17.** Chromatogrammes HPLC des mélanges réactionnels après conversion de la cyclohexanone à différentes températures

Les chromatogrammes indiquent que la conversion du cyclohexanone augmente avec la température de réaction. En effet, on observe la consommation de ce substrat qui devient totale à 80°C.



**Figure IV.18.** Performances catalytiques du CsSnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> dans l'oxydation de la cyclohexanone en fonction de la température de réaction

D'après ces résultats, une température de réaction de 60°C ne conduit pas à la formation d'acide adipique. Par contre, elle semble favoriser celle de l'épsilon caprolactone (12%) et d'autres produits non détectés dans nos conditions. A 70°C, l'acide adipique commence à se former (8%), tandis que l'épsilon caprolactone reste le produit majoritaire (19%). Le même comportement est observé à 80°C. Enfin, à 90°C, une augmentation remarquable de la quantité d'AA formée est observée (50%) en faveur de la diminution de la quantité des produits non identifiés, ce qui correspond à une conversion totale de la cyclohexanone. Le rendement de l'épsilon caprolactone quant à lui vari peu dans ce cas (15-20% de rendement quand la température de réaction passe de 70 à 90°C). Enfin, indépendamment de la température de réaction, des rendements très faibles en acide glutarique, succinique et en diol sont obtenus. On peut alors conclure que 90°C est la température optimale pour atteindre un maximum de rendement en acide adipique dans nos conditions.

### III.1.2.3. Effet de la teneur en étain

La série des hétéropolysels à base d'étain  $Cs_{3-2x}Sn_xPMo_{12}$  avec  $x=0,25 ; 0,5 ; 0,75$  et  $1$  a été testée dans l'oxydation de la cyclohexanone afin d'examiner l'influence de la stœchiométrie de l'étain sur le rendement en acide adipique. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.7. Il est à noter que dans ce cas, les formulations issues de l'analyse ICP sont prises en compte.

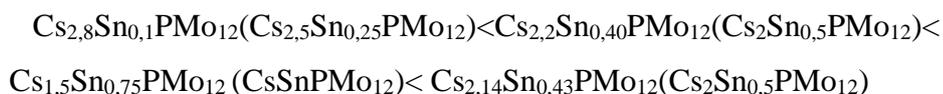
**Tableau IV.7.** Rendements en acide adipique en fonction de la teneur en ion Sn(II) par unité de Keggin

POMs	Conv (%mol)	Rendements (% mol)						
		AA	AG	AS	$\epsilon$ -CL	Diol	Autres	PNI
$Cs_{2,8}Sn_{0,1}PMo_{12}$	100	27	20	5	16	8	4	20
$Cs_{2,2}Sn_{0,40}PMo_{12}$	100	40	14	3	18	3	6	16
$Cs_{2,14}Sn_{0,43}PMo_{12}$	100	55	16	3	14	5	3	4
$Cs_{1,5}Sn_{0,75}PMo_{12}$	100	50	9	2	18	5	3	13

Conditions de réaction :  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ :  $4,3 \times 10^{-3}$ , 5mL  $H_2O_2$ , 20 h, 90 °C, 1000tr/min

PNI=  $(n_0 \text{ (cyclohexanone)}) - \sum n_i \text{ (PI)}$  avec PI : produits identifiés

La conversion de la cyclohexanone est totale quelle que soit la teneur en étain. On note un parallèle entre la teneur en étain « x » et le rendement en AA (Tableau IV.7). En effet, le rendement augmente d'un facteur de 2 allant de 27 à 55% quand x augmente de 0,1 à 0,43 atome de Sn par unité de Keggin. Avec 0,75 atome de Sn par unité de Keggin, une légère diminution du rendement en AA (de 5%) est observée. Les autres produits formés dont les rendements sont les plus importants après l'AA sont l'épsilon caprolactone et l'acide glutarique, où des quantités allant de 14 à 18% et de 9 à 20% sont obtenus respectivement. Il est à noter que le POM  $\text{Cs}_{2,8}\text{Sn}_{0,1}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  a conduit à la formation de 20% d'acide glutarique, un rendement très proche de celui de l'AA qui est de 27%. Les polyoxométallates les plus efficaces comme catalyseurs sont le  $\text{Cs}_{2,14}\text{Sn}_{0,43}\text{PMo}_{12}$  et le  $\text{Cs}_{1,5}\text{Sn}_{0,75}\text{PMo}_{12}$ , ils conduisent à 55 et 50% de rendement en AA respectivement avec les plus faibles quantités en PNI (4 et 13% respectivement contre 16% et 20% en présence du  $\text{Cs}_{2,2}\text{Sn}_{0,4}\text{PMo}_{12}$  et  $\text{Cs}_{2,8}\text{Sn}_{0,1}\text{PMo}_{12}$ ). Sur la base des résultats obtenus, la séquence de rendement en acide adipique suivante est observée :

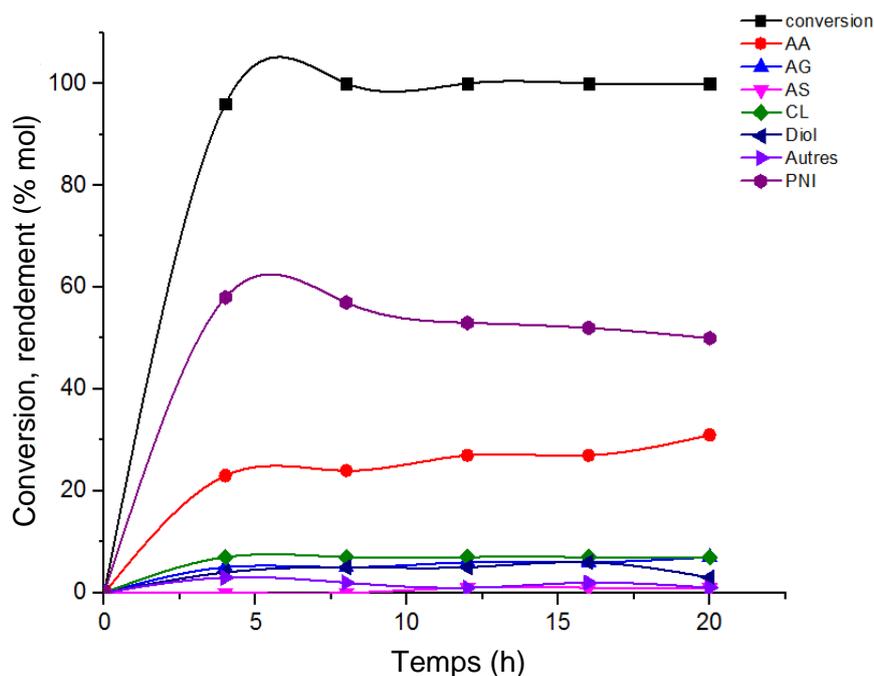


#### III.1.2.4. Effet du temps de la réaction

L'évolution au cours du temps du taux de conversion de la cyclohexanone ainsi que celle des rendements des différents produits obtenus (PI et PNI) a été étudié. L'ensemble des tests catalytiques ont été réalisés dans les conditions optimales. Le peroxyde d'hydrogène (30%) a été ajouté par fraction de 0,5ml par heure durant les 8 premières heures de réaction. Les solides testés sont  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et le  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

#### -Performances catalytiques au cours du temps de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les propriétés catalytiques du POM soluble  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , pur acide de Bronsted, ont été examinées dans l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone. La figure IV.19 illustre l'évolution des rendements et la conversion en fonction du temps en présence de 125mg de catalyseur.

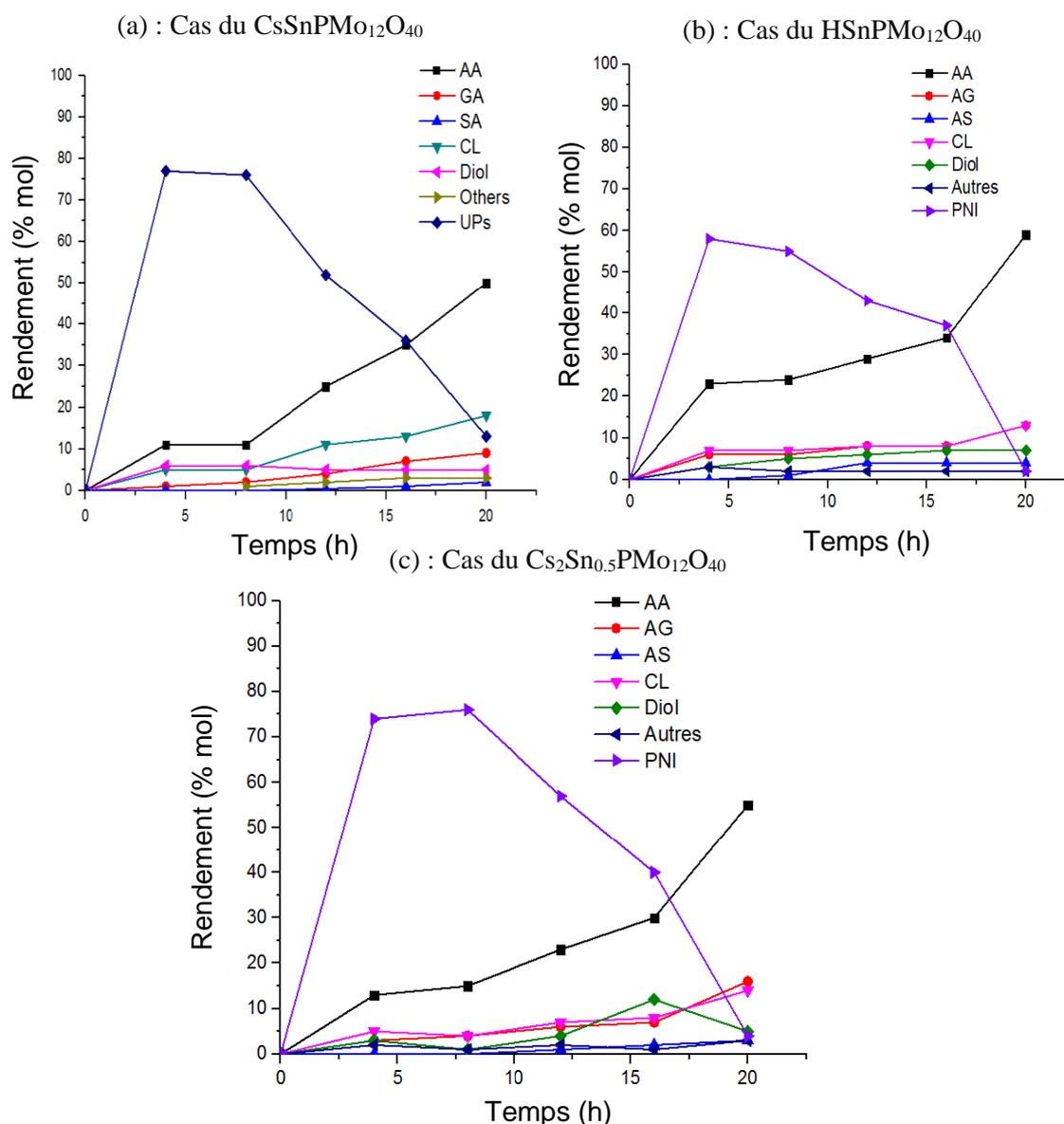


**Figure IV.19.** Cinétique de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de  $H_3PMo_{12}$ . Evolution en fonction du temps de la conversion de la cyclohexanone et des rendements en produits identifiés (PI) et non identifiés (PNI)

Le taux de conversion de la cyclohexanone atteint 100% au bout de 4h de réaction. Lorsque l'on regarde l'allure des courbes représentatives des produits identifiés par HPLC, nous remarquons une évolution lente et plutôt stable de la distribution des produits de la réaction à partir des 4 premières heures de réaction. Le rendement en AA varie peu, il passe de 23% à 4h de réaction jusqu'à atteindre un maximum (31%) à 20h. Les quantités obtenues en epsilon caprolactone et en acide glutarique sont stables (5-7% et 7-7% respectivement allant de 4h à 20h). Il est à noter que des traces d'acide succinique commencent à se former qu'après 12h de réaction. Ici, les sites acides de Brønsted du  $H_3PMo_{12}O_{40}$  combinés à ses propriétés redox issues du molybdène montrent une évolution assez efficace et stable du processus d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique.

- Performances catalytiques au cours du temps du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'étude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction du temps a été également réalisée en présence de 125mg de  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ces derniers possèdent une acidité bifonctionnelle de Bronsted et de Lewis en plus des propriétés rédox. La figure (IV.20 (a), (b) et (c)) montre l'évolution des rendements en produits identifiés (PI : AA, AG, AS, CL, Diol et autres) et non identifiés (PNI) durant les 20h de réaction d'oxydation de la cyclohexanone. On rappelle qu'en présence des sels substitués à l'étain la conversion de la cyclohexanone est totale.



**Figure IV.20.** Evolution au cours du temps des rendements des produits de l'oxydation de la cyclohexanone en présence du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (ratio molaire  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}}$  :  $4,3 \times 10^{-3}$ , température:  $90^\circ\text{C}$ )

Les rendements en AA en fonction du temps augmentent pour atteindre 50%, 55% et 59% en présence du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  respectivement en faveur de la diminution des quantités en PNI (13%, 4% et 2% sont obtenus respectivement). Prolonger le temps de réaction jusqu'à 20h montre que les systèmes catalytiques contenant de l'étain engendrent une diminution considérable des PNI, probablement convertie en AA au cours des 16 dernières heures de réaction, comme cela est mis en évidence par les figures (a) ; (b) et (c), où un croisement des courbes représentatives des rendements obtenus en AA et des quantités en PNI est observé. Ces derniers pourraient être des produits intermédiaires qui se transformeraient en AA.

En présence de  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , des quantités faibles et stables en  $\epsilon$ -CL et en AG sont obtenues. Les rendements obtenus sont compris entre 7 et 13% pour l' $\epsilon$ -CL et l'AG et entre 3 et 7% pour le diol. Ce comportement est similaire à celui obtenu en présence de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Tandis qu'en présence du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et du  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , des quantités plus élevées en AG et en CL sont obtenues variant de 3 à 16% en AG et de 4 à 14% en CL avec le  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , et de 1 à 9% en AG et de 5 à 18% en CL avec le  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Il est à noter que pour l'ensemble des POMs, l'AS est formé après 8h de réaction, mais de très faibles rendements sont (<4%) obtenus.

En conclusion, les résultats de cette étude mettent en avant les avantages considérables de l'utilisation des POMs à base d'étain qui mettent en évidence une forte activité catalytique et une sélectivité élevée en AA contre de faibles quantités formées en PNI comparés à celle obtenues en présence du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ce qui se distingue en présence de ces catalyseurs en fonction du temps, est l'augmentation des rendements en AA qui se croise avec la diminution des PNI alors que les rendements des autres produits varient peu. Ces résultats indiquent que le fort caractère acide de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  n'est pas suffisant pour atteindre un maximum de rendement en AA, mais il est probablement en faveur d'autres produits non détectés dans nos conditions. L'association des deux acidités de Bronsted et de Lewis avec les propriétés rédox engendre un effet remarquable sur le processus d'oxydation de la cyclohexanone en AA dans nos conditions.

## III.1.3. Effet de la nature du substrat sur le rendement en acide adipique

## III.1.3.1. Oxydation du cyclohexanol

Le tableau IV.8 présente les résultats des tests catalytiques obtenus dans l'oxydation de 15mmol de cyclohexanol avec 125mg de catalyseur à 90°C durant 20h.

Tableau IV.8. Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation du cyclohexanol

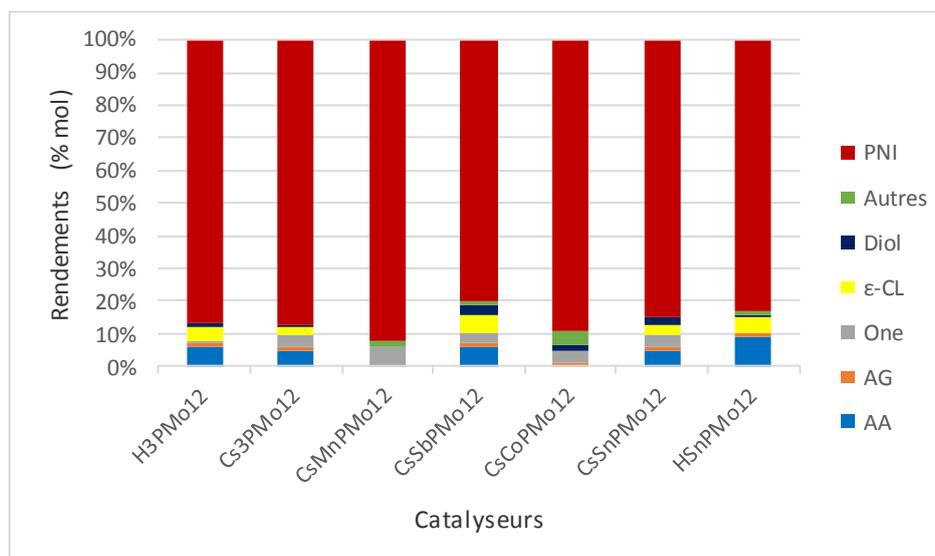
POMs	Rendements (% mol)								
	Conv (% mol)	AA	AG	AS	$\epsilon$ -CL	One	Diol	Autres	PNI
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub></b>	97	6	1	<1	4	1	1	<1	85
<b>HSnPMo<sub>12</sub></b>	99	9	1	<1	5	<1	1	1	83
<b>Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub></b>	95	4	1	<1	2	4	1	<1	88
<b>CsMnPMo<sub>12</sub></b>	68	0	0	0	0	6	0	2	93
<b>CsSbPMo<sub>12</sub></b>	95	6	1	<1	6	3	3	1	80
<b>CsCoPMo<sub>12</sub></b>	85	0	1	0	0	4	2	4	91
<b>CsSnPMo<sub>12</sub></b>	96	5	1	<1	3	4	2	<1	86

Conditions de réaction :  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}} : 4,3 \times 10^{-3}$ , 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 h, 90 °C, 1000tr/min  
 PNI= ( $n_0$  (cyclohexanone) -  $\sum n_i$  (PI)) avec PI : produits identifiés

Des conversions presque totales ( $\geq 95\%$ ) sont observées avec la majorité des catalyseurs testés accompagnées de très faibles rendements en AA (4-14%), tandis qu'aucune formation en AA n'est observée en présence des catalyseurs CsMnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et CsCoPMo<sub>12</sub> qui présentent des taux de conversion du cyclohexanol de 68% et 85 respectivement. Ce résultat laisse supposer que l'action de ces POMs en présence du cyclohexanol est différente de celle en présence de la cyclohexanone dans nos conditions. Ils favorisent l'oxydation du cyclohexanol en d'autres produits différents de ceux identifiés dans le cadre de cette étude (75-93%).

La figure IV.21 met en évidence la quantité élevée des produits non identifiés (PNI), obtenu à partir de l'oxydation du cyclohexanol en présence de l'ensemble des POMs (75-93%), comparée à celle de l'acide adipique qui est très faible ( $\leq 13\%$  de rendement). La quantité des produits non identifiés (PNI) obtenue dans l'oxydation du cyclohexanol (75-93%) est supérieure à celle obtenue à partir de l'oxydation de la cyclohexanone (2-69%). La même observation a été signalé dans la série des sels

d'ammonium (chapitre III) où l'oxydation du cyclohexanol favorise la formation d'autres produits de réaction non identifiés dans nos conditions.

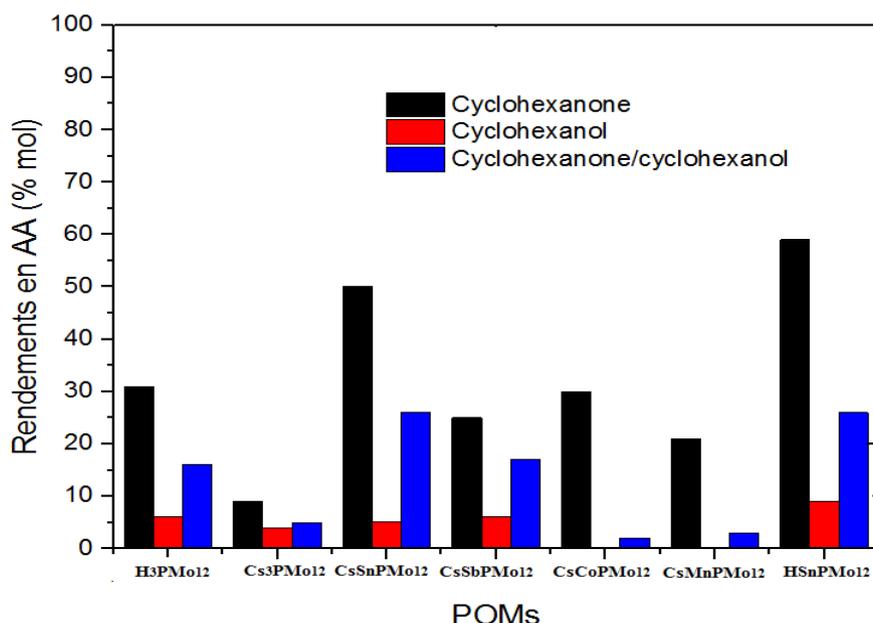


**Figure IV.21.** Rendements en produits de la réaction dans l'oxydation du cyclohexanol

### III.1.3.2. Oxydation du mélange équimolaire cyclohexanone-cyclohexanol

Les POMs préparés ont été utilisés dans l'oxydation du mélange constitué de 50% en cyclohexanol et 50% en cyclohexanone appelé « KA oil » dans les conditions de réaction optimales. L'acide adipique formé a été récupéré après cristallisation à froid pour cette partie. La Figure IV.22 illustre les rendements en AA obtenus dans l'oxydation de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange cyclohexanone/cyclohexanol.

Pour l'ensemble des catalyseurs testés, les rendements en AA obtenus à partir du mélange équimolaire cyclohexanone/cyclohexanol sont inférieurs comparé à ceux obtenus à partir de la cyclohexanone. D'autre part, quelle que soit la nature du substrat, les catalyseurs à base d'étain conduisent aux meilleures performances catalytiques avec des rendements en AA de 59, 9 et 26% avec le  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; 55, 13 et 42% avec le  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; et 51, 5 et 25% en présence du  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  dans l'oxydation de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange cyclohexanol/cyclohexanone respectivement. La présence de cobalt et de manganèse dans la composition du POM conduit quant à elle à l'absence de formation d'AA dans l'oxydation du cyclohexanol et un rendement négligeable ( $\leq 3\%$ ) dans l'oxydation du mélange cyclohexanone/cyclohexanol.



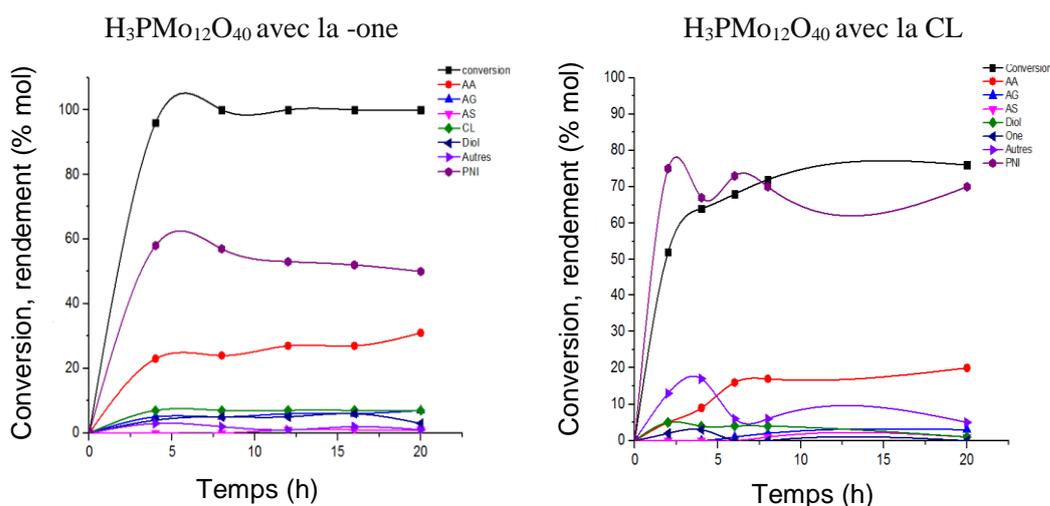
**Figure IV.22.** Rendement en AA avec différents substrats en présence de l'hétéropolyacide, du Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et des sels CsAPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (A : Sn, Sb, Co et Mn) ( $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}} : 4,3 \times 10^{-3}$ , temps : 20h, température : 90°C)

Ces résultats suggèrent que la présence de l'alcool dans le mélange réactionnel inhiberait l'oxydation de la cyclohexanone. Ceci pourrait être attribués à la formation de liaisons hydrogène entre le groupement C=O de la -one et le groupement C-OH du cyclohexanol qui rend difficile l'oxydation des deux substrats.

Ces observations ont déjà été rapportées par d'autres auteurs dans la synthèse de l'acide adipique à partir du mélange (cyclohexanone/cyclohexanol) [21]. Ces résultats rejoignent ceux obtenus avec la série des sels d'ammonium précédemment étudié (chapitre III)

### III.1.3.3. Oxydation de l'épsilon caprolactone

L'épsilon caprolactone représente le second produit majoritaire formé juste après l'acide adipique dans nos conditions. Pour cela, nous avons choisi de la tester comme substrat dans les conditions optimales en présence du catalyseur de référence H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. La figure ci-dessous présente l'évolution durant 20h de réaction, de la conversion et des rendements des produits pour les réactions d'oxydation de l'épsilon caprolactone comparé à celle de l'oxydation de la cyclohexanone.



**Figure IV.23.** Oxydation de la cyclohexanone et de l'épsilon caprolactone en présence du H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ( $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}} : 4,3 \times 10^{-3}$ , temps : 20h, température : 90°C)

L'examen des courbes montre que le H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> favorise l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique avec 33% de rendement tandis que l'oxydation de l' $\epsilon$ -CL ne conduit qu'à 16% d'acide adipique. Néanmoins, en termes de conversion, celle-ci est beaucoup plus faible lorsque l'épsilon caprolactone est utilisée comme substrat contrairement à la présence de la cyclohexanone, où une conversion totale est déjà atteinte au bout de quelques heures de réaction. L' $\epsilon$ -caprolactone représente le second produit détecté dans l'oxydation de la cyclohexanone. Tandis que la formation des acides glutarique et succinique survient au bout de 4 et 8h de réaction respectivement. Ces derniers semblent s'être formés par des réactions ultérieures sur un produit secondaire présent dans le milieu réactionnel conduisant à la formation de diacides plus légers. Ces conclusions rejoignent celles faites par Cavani et coll [22].

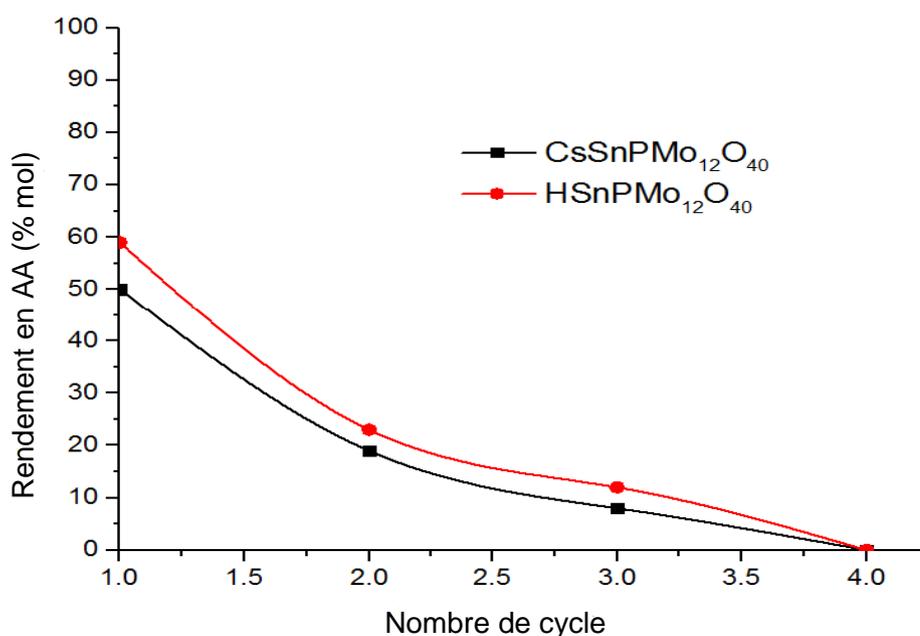
En présence de catalyseur, la formation de l'acide adipique via un processus d'oxydation de la cyclohexanone semble se faire rapidement favorisant ainsi la formation de ce dernier dans nos conditions. Tandis que le passage direct de la caprolactone vers l'AA semble quelque fois ralenti, favorisant la formation d'autres produits non identifiés dans le cadre de notre étude. D'autre part, Cavani et coll [22] ont rapporté dans leur condition opératoire que l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique était indirecte, elle passe par l'épsilon caprolactone. Ce qui ne correspond pas aux conclusions tirées dans le cadre de notre étude.

Dans notre cas, la quantité formée en epsilon caprolactone augmente au cours du temps, ce qui nous conforte dans l'idée que dans nos conditions, cette dernière représente un intermédiaire réactionnel qui ne se converti pas totalement en AA après 20h de réaction. La quantité importante des PNI obtenus à partir de l'epsilon caprolactone nous éloigne de ce qui a été rapporté dans la littérature [22].

En conclusion, les résultats obtenus prouvent que l'oxydation de la cyclohexanone mène au rendement le plus élevé en acide adipique. Il représente, dans nos conditions, le meilleur substrat favorisant la formation de l'AA en présence des POMs étudiés.

### III.2. Durée de vie de catalyseur

Des tests catalytiques ont été effectués pour évaluer l'activité des POMs après 20h de réaction. Après chaque cycle catalytique, les cristaux d'acide adipique sont récupérés après cristallisation à froid, puis 15mmoles de cyclohexanone (-one) sont ajoutées au filtrat contenant le catalyseur soluble utilisé dans le premier cycle de réaction. L'oxydation du substrat ajouté a été réalisée avec un débit d' $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,5mL/h durant les 8 premières heures du test et une vitesse d'agitation de 1000t/min. Chaque cycle de réaction dure 20h à 90°C. La figure IV.24 présente les résultats obtenus après chaque cycle de réaction avec le  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .



**Figure IV.24.** Rendement en AA après plusieurs cycles de réaction avec  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$   
( $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}} : 4,3 \cdot 10^{-3}$ , temps : 20h, température : 90°C)

Une baisse progressive du rendement en AA est observée au cours des 4 cycles de réactions avec 50, 19 et 7% contre 59, 23 et 11% de rendement en AA obtenu durant le 1<sup>er</sup>, le 2<sup>nd</sup> et le 3<sup>ème</sup> cycle de réaction en présence du CsSnPMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et du HSnPMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> respectivement. Les deux POMs deviennent inactifs à partir du 3<sup>ème</sup> cycle catalytique.

La baisse d'activité des POMs après chaque cycle provient probablement de l'action de plusieurs facteurs tels que la diminution de l'acidité du milieu engendrée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène. En effet, ce dernier se décompose en H<sub>2</sub>O rendant ainsi le milieu réactionnel dilué. Ceci peut également engendrer la décomposition des POMs, la structure de ces derniers est sensible à la nature du pH du milieu, ce dernier ne devant pas dépasser une valeur de 1 (très acide). Un comportement similaire a été observé dans le cas du test réalisé avec le sel d'ammonium NH<sub>4</sub>SnPMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [26] décrit dans le chapitre III.

Ces résultats montrent que les POMs peuvent être utilisés au moins 3 fois dans des cycles de réaction de 20h sans régénération.

### III.3. Caractérisation des POMs après réaction

Les POMs testés dans l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone ont été caractérisés par RMN <sup>31</sup>P après test catalytique. Les résultats des déplacements chimiques obtenus avant et après réaction sont illustrés dans le tableau IV.9.

H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et CsSbPMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> présentent des déplacements chimiques à -0,48 et à -1,61ppm respectivement, valeurs différentes de celles obtenues avec les catalyseurs frais où un pic à -4,4 ppm, valeur caractéristique de l'anion de Keggin [PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> [6, 23]. Ces résultats mettent en évidence la présence de nouvelles espèces à base de phosphore. Il a été rapporté qu'en présence de peroxyde d'hydrogène, les POMs se décomposent habituellement en complexes « peroxométallates ». Ces dernières pourraient réagir avec des espèces intermédiaires produisant des produits oxygénés dont l'acide adipique. Il a été souligné que les espèces peroxo-POM peuvent jouer un rôle clé dans les réactions d'oxydation des substrats organiques [24, 25].

**Tableau IV.9.** Résultats  $^{31}\text{P}$  RMN des POMs avant et après l'oxydation de la cyclohexanone à  $90^\circ\text{C}$  en présence du  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) durant 20h

POMs	Avant réaction $\delta(\text{ppm})$	Après réaction $\delta(\text{ppm})$
<b><math>\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}</math></b>	-4,4	-0,48
<b><math>\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}</math></b>	-4,4	-1,61
<b><math>\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}</math></b>	-4,4	-4,2
<b><math>\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}</math></b>	-4,4	-4,3
<b><math>\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}</math></b>	-4,4	-4,0
<b><math>\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}</math></b>	-4,4	-4,4

Dans le cas du  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et des POMs contenant l'étain ( $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), des pics situés vers  $-4,4\text{ppm}$  sont observés démontrant ainsi que la structure de Keggin est conservée avec probablement une substitution de certains atomes d'oxygène pont, ( $\text{O}^{2-}$ ), par l'oxygène "peroxo" ( $\text{O}_2^{2-}$ ) dans une structure symétrique, comme il a été signalé dans le cas du sel d'ammonium  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  [26]. Ces résultats suggèrent que ces POMs subissent un processus redox multi-électron par étape sans modification structurale.

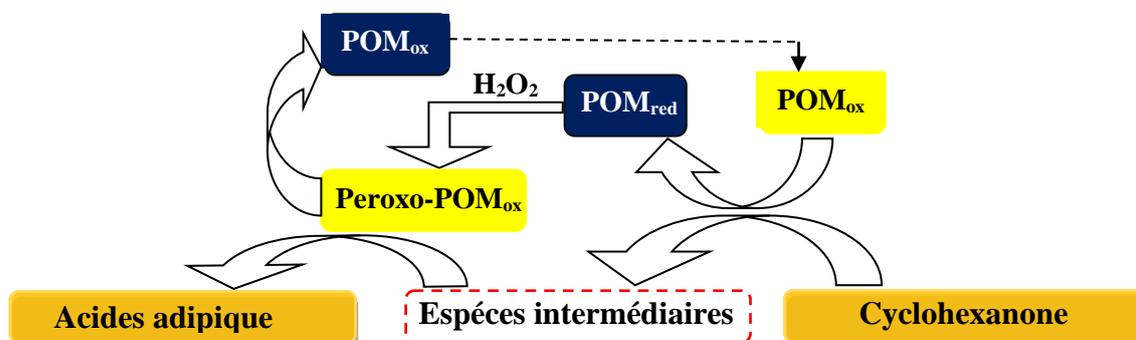
### III.4. Mécanisme réactionnel

Après l'étude du comportement catalytique des polyoxométallates préparés, les résultats obtenus viennent rejoindre et confirmer la voie réactionnelle proposée dans le chapitre III. En effet, même en présence des hétéropolysels de césium, le POM passe de la couleur caractéristique de Mo (VI) qui est jaune, au bleu, couleur caractéristique du Mo (V) en présence de composé réducteur sans modification de structure. Ce changement de couleur du bleu au jaune peut persister durant 10min. Après 8h de réaction, aucun changement de couleur n'a été observé suggérant ainsi que les espèces peroxo-POMox seules sont présentes dans le mélange réactionnel.

Dans cette étude, les POMs à base d'étain se sont révélés être les plus actifs dans l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique où des rendements allant de 50 à 59% sont obtenus. Cette efficacité est liée à l'existence des espèces peroxo originaires de l'interaction du  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec le POM. Ces dernières ne se seraient pas formées dans le cas des autres POMs ayant une activité catalytique plus faible, cela pourrait

être dû à la baisse du pouvoir oxydant des sites actifs ou à une forte résistance pour former des groupes peroxy.

Le Schéma IV.1 illustre le mécanisme proposé pour l'oxydation du substrat organique en acide adipique comme cela a été montré pour les sels d'ammonium [26].



**Schéma IV.1.** Proposition de mécanisme réactionnel pour la réaction de synthèse de l'acide adipique [26]

## Conclusion

Cette étude a eu comme objectif d'étudier par différentes techniques d'analyses physico-chimiques la structure, la stabilité et la pureté des divers séries de polyoxométallates de type Keggin à base de molybdène, de cobalt, de manganèse, d'étain et d'antimoine préparés dans le cadre de cette thèse. Les résultats obtenus ont montré que l'ensemble des POMs préparés présentent les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et que l'ensemble des hétéropolysels de césium sont stables jusqu'à 600°C. La diffraction des RX a confirmé que la structure de l'acide phosphomolybdique et du  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  est triclinique et que les hétéropolysels sont de structure cubique. L'analyse RMN a montré que l'ensemble des POMs présentaient une pureté comprise dans un intervalle allant de 95 à 100% confirmant ainsi la fiabilité de nos méthodes de synthèse.

Les propriétés catalytiques des polyoxométallates ainsi préparés et caractérisés ont été étudiées à partir de l'oxydation de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange équimolaire cyclohexanone/cyclohexanol en présence de peroxyde d'hydrogène, en absence de solvant. L'acide adipique et les sous-produits de la réaction dont les acides glutarique et succinique, le butane-1,3-diol et l' $\epsilon$ -caprolactone, ont été identifiés et quantifiés par HPLC. Des conversions allant de 68-100% sont obtenues. Quelle que soit la composition du catalyseur, l'oxydation de la cétone favorise la formation de l'acide adipique, contrairement à l'oxydation de l'alcool qui favorise celles des produits non identifiés.

Les sels à base d'étain sont les plus efficaces vis-à-vis de la formation de l'acide adipique (50-59%) à partir de l'oxydation de la cyclohexanone après 20h de réaction. L'analyse par RMN  $^{31}\text{P}$  après réaction de ces derniers montre qu'ils ont conservés la structure de Keggin contrairement aux autres catalyseurs et qu'ils peuvent être réutilisés au moins 3 fois 20h de réaction, sans régénération.

A partir de différents tests catalytiques et des données RMN  $^{31}\text{P}$  obtenues, des voies de réaction ont été proposées. Les espèces actives pourraient être des peroxy-polyoxométallates.

**Références**

1. Copaux, H. (1909). *Annales de Chimie*, 17, 217.
2. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., & Franck, R. (1976). *Spectro chimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32(3), 587-597.
3. Mazari, T., Benadji, S., Tahar, A., Dermeche, L., Rabia, C. (2013) *Journal of Materials Science and Engineering: B* 3 (3): 146-15.
4. Cavani, F., Mezzogori, R., Pigamo, A., & Trifiro, F. (2001). *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3), 33-42.
5. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., Franck, R., & Thouvenot, R. (1983). *Inorganic Chemistry*, 22(2), 207-216.
6. Dermeche, L., Thouvenot, R., Hocine, S., & Rabia, C. (2009). *Inorganica Chimica Acta*, 362(11), 3896-3900.
7. Okuhara, T., Mizuno, N., & Misono, M. (1996). In *Advances in catalysis*, 41,113-252). Academic Press.
8. Moffat, J. B. (1989). *Journal of molecular catalysis*, 52(1), 169-191.)
9. Moffat, J. B. (1986). *Polyhedron*, 5(1-2), 261-269.
10. Sasca, V., Ștefănescu, M., & Popa, A. (1999). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 56(2), 569.
11. Botto, I. L., Garcia, A. C., & Thomas, H. J. (1992). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(8), 1075-1080.
12. Porta, P., Minelli, G., Pettiti, I., Botto, L. I., & Thomas, H. J. (1997). *Journal of Materials Chemistry*, 7(2), 311-313.
13. Popa, A., Sasca, V., Ștefănescu, M., Kiš, E. E., & Marinković-Nedučin, R. (2006). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 71(3), 235-249.
14. Molinari, J. E., Nakka, L., Kim, T., & Wachs, I. E. (2011). *ACS Catalysis*, 1(11), 1536-1548.
15. Cavani, F, Etienne, Favaro, M, Galli, Trifiro, F, Hecquet, G. (1995).*Catal. Lett*, 32, 215.
16. Jacobs, P.A. *Characterization of heterogeneous catalysts*, (1984). Marcel Dekker Inc.ed., Newyork.
17. Parry, E. P. (1963). *Journal of Catalysis*, 2(5), 371-379.
18. Yashima, T., & Hara, N. (1972). *Journal of Catalysis*, 27(2), 329-333.
19. Emeis, C. A. (1993). *Journal of Catalysis*, 141(2), 347-354.

20. Furuta, M., Sakata, K., Misono, M., & Yoneda, Y. (1979). *Chemistry Letters*, 8(1), 31-34.
21. Chavan, S. A., Srinivas, D., & Ratnasamy, P. (2002). *Journal of Catalysis*, 212(1), 39-45.
22. Cavani, F., Raabova, K., Bigi, F., & Quarantelli, C. (2010). *Chemistry-A European Journal*, 16(43), 12962-12969.
23. Chami, F., Dermeche, L., Saadi, A., Rabia, C. (2013) *Applied Petrochemical Research* 3:35-45.
24. Kuznetsova, L. I., Kuznetsova, N. I., Maksimovskaya, R. I., Aleshina, G. I., Koscheeva, O. S., Utkin, V. A. (2011) *Catalysis letters*, 141(10) :1442.
25. Meng, L., Zhai, S., Sun, Z., Zhang, F., Xiao, Z., & An, Q. (2015). *Microporous and Mesoporous Materials*, 204, 123-130.
26. **Mouheb, L.**, Dermeche, L., Mazari, T., Benadji, S., Essayem, N., & Rabia, C. (2018). *Catalysis Letters*, 148(2), 612-620.
27. Nomiya, K., Miwa, M., Sugaya, Y. (1984) *Polyhedron* 3:607-610.
28. Shang, M., Noël, T, Wang, Q., Su, Y., Miyabayashi, K., Hessel, V., Hasebe, S. (2015) *Chemical Engineering Journal* 260: 454-462.
29. Quesada Penate, I., Lesage, G., Cognet, P., Poux, M. (2012) *Chemical Engineering Journal* 200–202:357–364.
30. Bösing, M., Nöh, A., Loose, I., Krebs, B. (1998) *Journal of American Chemistry Society* 120:7252-7259.
31. Mizuno, N., Seki, Y., Nishiyama, Y., Kiyoto, I., Misono, M. (1999) *Journal of Catalysis* 184:550-552.

---

# **Conclusion générale**

---

L'objectif de ce travail a été de préparer, caractériser et étudier l'activité catalytique des polyoxométallates (POMs) de type Keggin de formule  $H_3PMO_{12}O_{40}$ ,  $HSnPMO_{12}O_{40}$ ,  $Cs_3PMO_{12}O_{40}$  et  $CsAPMO_{12}O_{40}$  et  $Cs_{3-2x}Sn_xPMO_{12}O_{40}$  ( $x=0,25$  ;  $0,5$  ;  $0,75$  et  $1$ ) avec A : Sn, Sb, Co et Sb dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Ce dernier a été synthétisé à partir de l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone, du cyclohexanol et du mélange cyclohexanol-cyclohexanone et en présence du peroxyde d'hydrogène (30%).

L'ensemble des solides préparés a été caractérisé par différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Les résultats de caractérisation IR ont montré que tous les POMs synthétisés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin et la pureté des matériaux a été vérifiée par RMN  $^{31}P$  et  $^{133}Cs$ . L'analyse élémentaire a précisé la formulation des différents sels et la diffraction des rayons X a révélé quant à elle que les hétéropolyacides et hétéropolysels de césium et d'ammonium cristallisent respectivement dans les systèmes tricliniques et cubiques. Il ressort des résultats des analyses BET que les propriétés de surface dépendent de la nature du contre-ion. L'analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD) a montré que l'ensemble des sels de césium sont stables jusqu'à  $600^\circ C$ . Enfin, l'analyse par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infra-rouge nous a permis de mettre en évidence la nature des sites acides de Bronsted et de Lewis des différents matériaux préparés, de quantifier ces derniers et ainsi révéler le caractère acide bifonctionnel des hétéropolysels.

L'étude de l'activité catalytique des différentes séries des sels préparés montre que la formation de l'acide adipique est sensible aussi bien à la nature du substrat cyclohexanone (-one) ou du mélange cyclohexanol-cyclohexanone (50% -ol/ 50% -one), aux conditions de la réaction qu'à la composition chimique du polyoxométallate. Ces derniers se sont révélés très actifs dans l'oxydation en phase liquide de la cyclohexanone avec des taux de conversions allant de 88 à 100%. Pour l'ensemble des matériaux, la formation d'acide adipique est favorisée par l'oxydation de la cyclohexanone. Parmi les catalyseurs testés, les POMs contenant l'étain de formule  $CsSnPMO_{12}O_{40}$ ,  $Cs_2Sn_{0,5}PMO_{12}O_{40}$   $NH_4SnPMO_{12}O_{40}$  et  $HSnPMO_{12}O_{40}$  sont les plus efficaces vis-à-vis de la formation de l'acide adipique avec 50, 55, 56 et 59% de rendement obtenus respectivement.

L'examen des effets des paramètres de la réaction en présence de ces derniers a permis de cerner les conditions optimales favorables à la formation de l'acide adipique. L'ensemble

des résultats catalytiques ont aussi mis en évidence les effets de l'acidité et du pouvoir redox du polyoxométallate en fonction de la composition chimique sur le rendement en acide adipique.

Les rendements les plus élevés sont obtenus avec 15mmol de cyclohexanone, une masse de catalyseur de 125mg ayant une acidité bifonctionnelle de Bronsted et de Lewis associée à un pouvoir oxydant modéré, un ratio molaire (catalyseur/cyclohexanone) de  $4,3 \times 10^{-3}$  à 90°C et un temps de réaction de 20h. L'activité catalytique élevée de ces hétéropolysels peut être aussi due au caractère multifonctionnel des sites actifs et à la présence d'espèces peroxy-polyoxométallates.

A cette fin, cette étude doctorale a mis en œuvre un oxydant propre, le peroxyde d'hydrogène comme donneur d'oxygène qui ne génère que de l'eau comme sous-produit et des polyoxométallates de type Keggin à base de molybdène contenant de l'étain comme catalyseur. La combinaison des deux forme un système catalytique efficace et prometteur sur le plan environnemental et économique pour la réaction de synthèse de l'AA. Ce système est un candidat potentiel pour substituer le procédé industriel qui utilise l'oxydant HNO<sub>3</sub> 60% en excès et qui engendre la formation du gaz à effet de serre N<sub>2</sub>O.

En perspective, il serait intéressant de réaliser une étude plus approfondie des matériaux préparés dans une réaction en catalyse hétérogène, en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant, en effet, il est à noter que les hétéropolysels préparés sont des catalyseurs hétérogènes d'oxydation, donc recyclable, mais associé au peroxyde d'hydrogène comme oxydant, ils deviennent partiellement solubles rendant ainsi difficile leur récupération à l'état solide. Il est aussi proposé de prospecter la possibilité d'utiliser une ressource renouvelable comme les hexoses pour l'obtention d'acides carboxyliques en C6 au moyen des systèmes catalytiques proposés.

---

# **Annexe**

---

## I. Diagrammes ATG-ATD

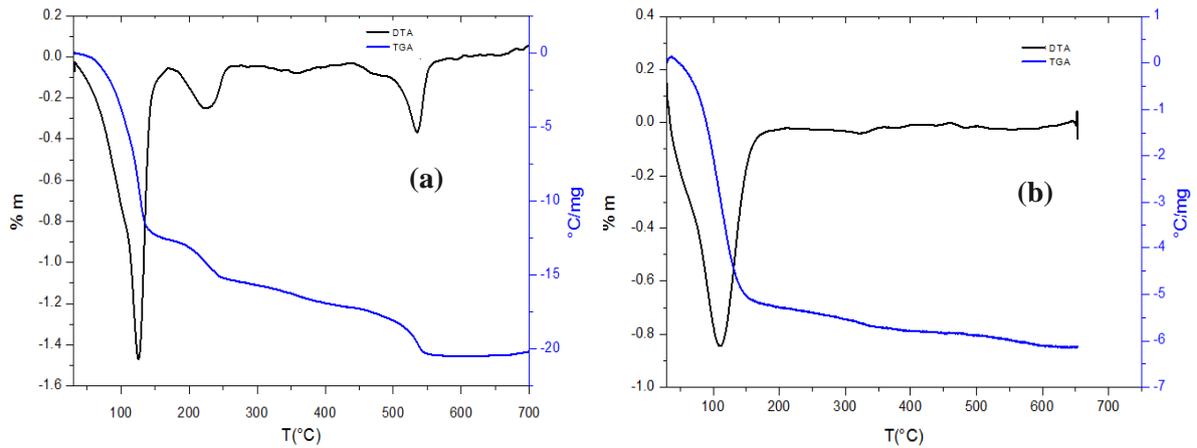
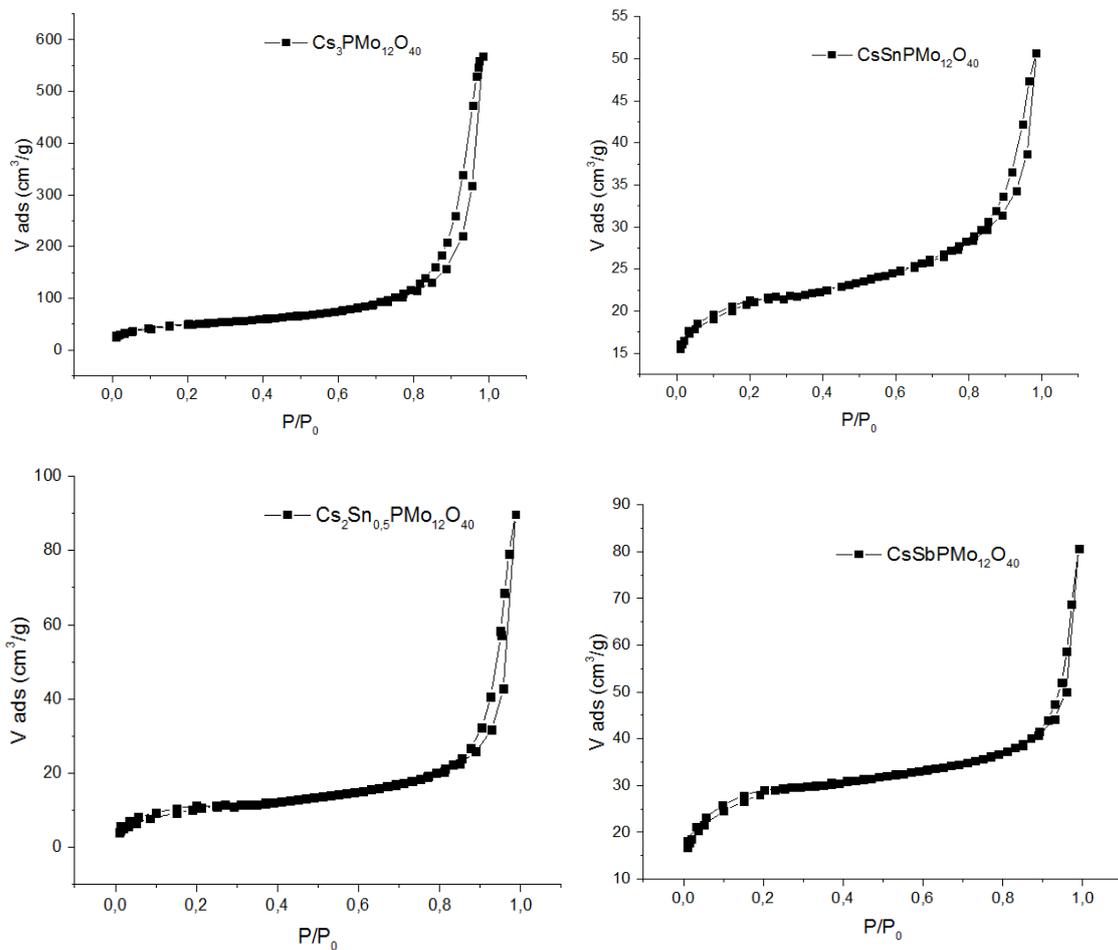


Figure I. Diagrammes ATG-ATD de : (a) :  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PMo}_{12}$  et (b) :  $\text{CsCoPMo}_{12}$ .

## II. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des hétéropolyés de césium



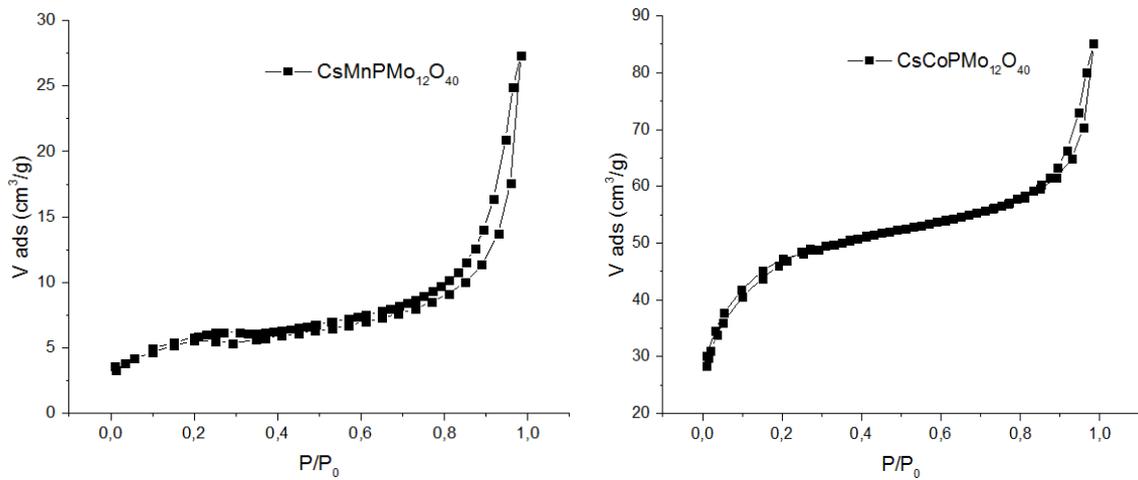
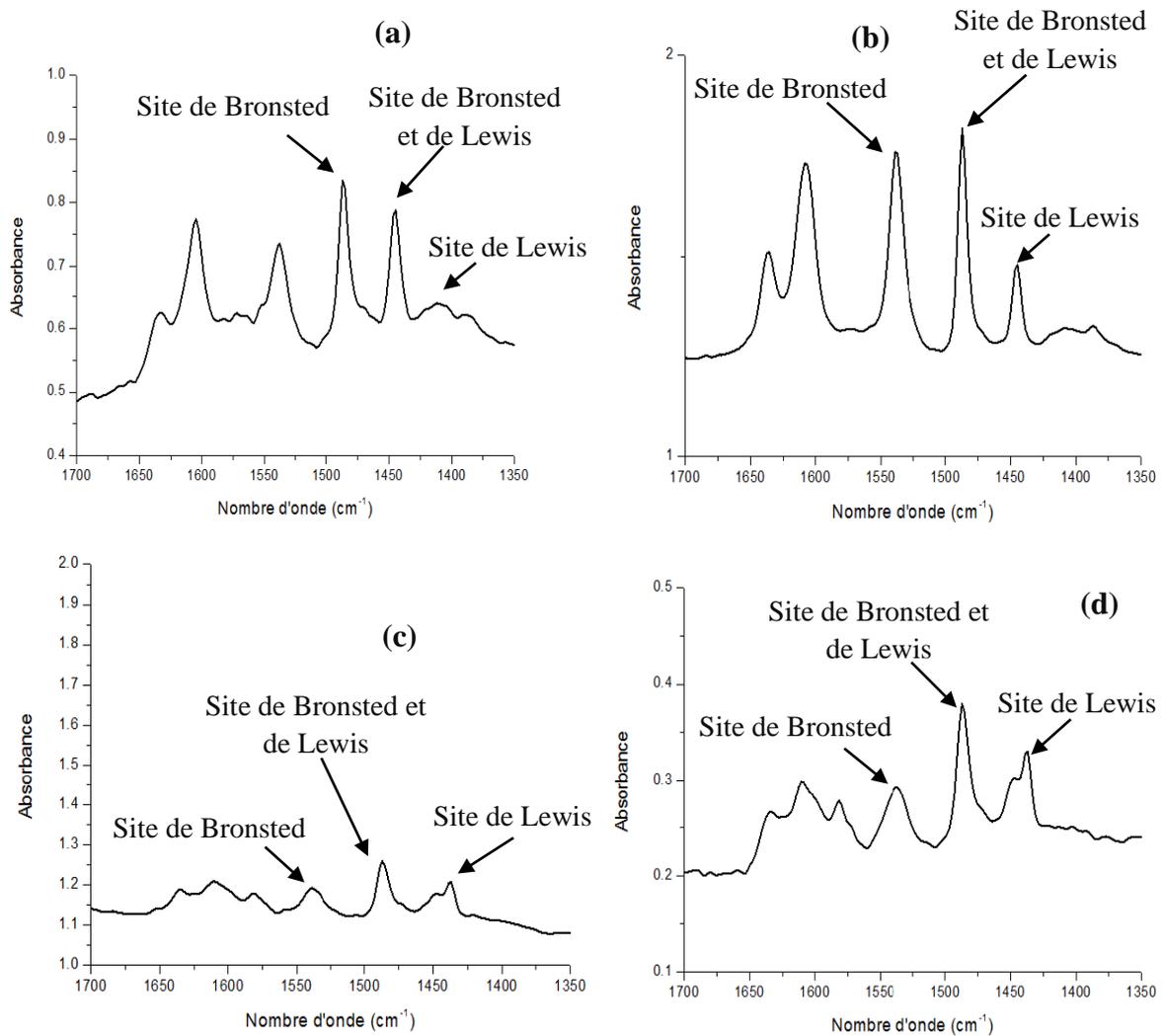
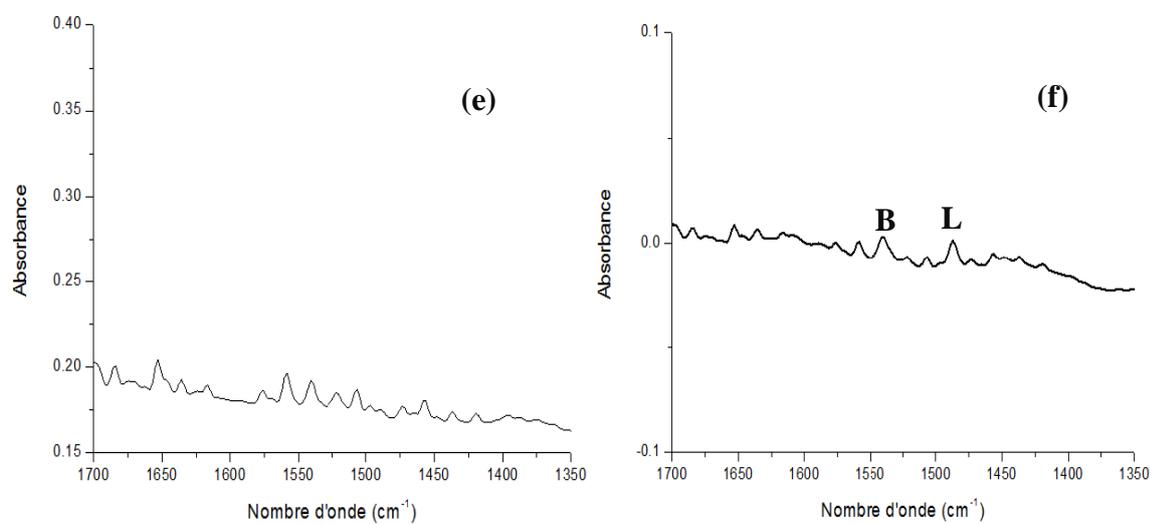


Figure II. Isothermes d'adsorption d'azote des sels de césium

### III. Mesure de l'acidité des polyoxométallates par adsorption de pyridine





**Figure III.** Spectres IR obtenu après adsorption de la pyridine à température ambiante suivie d'une désorption à 150°C pendant une heure de : (a) : CsSnPMo<sub>12</sub>, (b) : CsMnPMo<sub>12</sub>, (c) : CsSbPMo<sub>12</sub>, (d) : Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0,5</sub>PMo<sub>12</sub> (e) : Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub> (f) : CsCoPMo<sub>12</sub>

<b>Schéma I.1.</b> Formation des polyoxométallates .....	4
<b>Figure I.1.</b> Représentation des hétéropolyanions de type a) Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , b) Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ et c) Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$ et d) Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$ .....	6
<b>Figure I.2.</b> Structure de l'anion de Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-}$ . .....	7
<b>Figure I.3.</b> Différents isomères de la structure de Keggin .....	7
<b>Figure I.4.</b> Structure secondaire des heteropolyacides .....	8
<b>Figure I.5.</b> POMs de Structure «Sandwich» symétrique. (A) Structure de base : un fragment de type Keggin ( $XW_9$ ), (B) Structure de base : un fragment de type Dawson ( $X_2W_{15}$ ). .....	9
<b>Figure I.6.</b> Représentation d'un POM « sandwich » de type Keggin trinuécléaire .....	10
<b>Figure I.7.</b> (a) Structure «Sandwich» dite de type «Banane». (b) Structure dite de type «Couronne». .....	11
<b>Figure I.8.</b> Représentation de POMs géants : a) un Keplérate $\{Mo_{132}\}$ , b) le $\{Mo_{154}\}$ , c) le $\{Mo_{368}\}$ . d) Représentation de l'unité pentagonale $\{(M)M_5\}$ .....	12
<b>Figure I.9.</b> Représentation schématique des différents types de réactions catalytiques sur les POMs : (a) : réaction de surface (état solide) ; (b) : réaction de cœur type I (pseudoliquide) et (c) : réaction de cœur type II (état solide) .....	17
<b>Figure I.10.</b> Gauche : voie conventionnelle et non conventionnelle de l'oxydation de la cyclohexanone en $\epsilon$ -caprolactone via l'intermédiaire de Criegee Droite : activation possible du carbonyle par l'eau par liaison hydrogène.....	19
<b>Figure I.11.</b> Formule moléculaire de l'acide adipique.....	20
<b>Figure I.12.</b> Formation du polyamide 6-6 (appelé nylon 6,6).....	21
<b>Figure I.13.</b> Domaines d'utilisation de l'acide adipique.....	22
<b>Figure I.14.</b> Procédé industriel de synthèse de l'acide adipique à partir.....	23
<b>Figure II.1.</b> Principe de la réaction catalytique.....	43
<b>Figure II.2.</b> (a) : Spectre FT-IR de l'acide adipique et (b) : spectre RMN $^1H$ . .....	45
<b>Figure II.3.</b> Courbes d'étalonnage des produits identifiés. ....	47
<b>Figure II.4.</b> Exemple de chromatogramme obtenu .....	49

## *Liste des figures*

---

<b>Figure II.5.</b> Formation de (a) : ion pyridinium $\text{PyH}^+$ et (b) : la pyridine coordonnée $\text{PyL}$ .....	55
<b>Figure III.1.</b> Spectres FT-IR de : (a) $\text{NH}_4\text{PMO}_{12}$ , (b) $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}$ , (c) $\text{NH}_4\text{SbPMO}_{12}$ et (d) $\text{NH}_4\text{BiPMO}_{12}$ .....	59
<b>Figure III.2.</b> Anion de Keggin $[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (Représentation polyédrique de l'isomère $\alpha$ )....	59
<b>Figure III.3.</b> Spectres $^{31}\text{P}$ RMN de $\text{NH}_4\text{PMO}_{12}$ (a), $\text{NH}_4\text{BiPMO}_{12}$ (b), $\text{NH}_4\text{SbPMO}_{12}$ (c) et $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}$ (d). .....	61
<b>Figure III.4.</b> Diffractogrammes de RX de $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}$ (a), $\text{NH}_4\text{PMO}_{12}$ (b), $\text{NH}_4\text{SbPMO}_{12}$ (c) et $\text{NH}_4\text{BiPMO}_{12}$ (d).....	62
<b>Figure III.5.</b> Effet du volume de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur le rendement en acide adipique en fonction du temps .....	64
<b>Figure III.6.</b> Evolution de la somme des rendements des produits identifiés en HPLC en fonction du temps de réaction. ....	66
<b>Figure III.7.</b> Conversion de la $\alpha$ -one en fonction du temps. ....	68
<b>Figure III.8.</b> Conversion du cyclohexanol en fonction du temps .....	70
<b>Figure III.9.</b> Rendement en AA en fonction du temps. ....	72
<b>Figure III.10.</b> Rendement en AA en fonction de la nature du POM avec différents substrats. ....	73
<b>Figure III.11.</b> Rendement en AA en fonction de la nature du POM avec différents substrats.....	74
<b>Figure III.11.</b> Rendement en AA après plusieurs cycles de réaction. Catalyseur : $\text{NH}_4\text{SnPMO}_{12}\text{O}_{40}$ .....	78
<b>Figure IV.1.</b> Spectres IR du $\text{H}_3\text{PMO}_{12}$ , du $\text{HSnPMO}_{12}$ et des sels de césium substitués de formule $\text{CsAPMO}_{12}\text{O}_{40}$ (A : Co, Sn, Mn et Sb) .....	85
<b>Figure IV.2.</b> Spectres FT-IR des sels de formule $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ (x = 0,25 ; 0,5, 0,75 et 1).....	85
<b>Figure IV.3.</b> $^{133}\text{Cs}$ RMN MAS du $\text{Cs}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ et des sels de césium de formule $\text{CsAPMO}_{12}\text{O}_{40}$ noté $\text{CsAPMO}_{12}\text{O}_{40}$ (A : Co, Sn, Mn et Sb).....	88
<b>Figure IV.4.</b> $^{133}\text{Cs}$ RMN MAS des sels de formule $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ noté $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ (x = 0,25 ; 0,5, 0,75 et 1).....	89

## *Liste des figures*

---

<b>Figure IV.5.</b> Spectres RMN $^{31}\text{P}$ en solution ( $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ) du (a) : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (b) : $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	89
<b>Figure IV.6.</b> $^{31}\text{P}$ RMN MAS du sel de césium $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et des sels de césium de formule $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A : Co, Sn, Mn et Sb).....	90
<b>Figure IV.7.</b> $^{31}\text{P}$ RMN MAS des sels de formule $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ( $x = 0,25 ; 0,5, 0,75$ et 1).....	91
<b>Figure IV.8.</b> Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	93
<b>Figure IV.9.</b> Diffractogramme RX du (a) : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ et (b) : $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	93
<b>Figure IV.10.</b> Diffractogrammes des rayons X de : (a) : $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , (b) : $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; (c) : $\text{CsSbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; (d) : $\text{CsMnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (e) : $\text{CsCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	94
<b>Figure IV.11.</b> Diffractogrammes RX des sels de formule $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ( $x = 0,25 ; 0,5, 0,75$ et 1).....	94
<b>Figure IV.12.</b> Diagramme ATG-ATD de l' $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .....	95
<b>Figure IV.13.</b> Diagrammes ATG-ATD du : (a) : $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}$ , (b) : $\text{CsSnPMo}_{12}$ , (c) : $\text{CsMnPMo}_{12}$ (d) : $\text{CsSbPMo}_{12}$ .....	96
<b>Figure IV.14.</b> Spectres IR obtenu après adsorption de la pyridine à température ambiante suivie d'une désorption à $150^\circ\text{C}$ pendant une heure de (a) : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (b) : $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_4$ .....	98
<b>Figure IV.15.</b> Rendements obtenus en produits de la réaction d'oxydation de la cyclohexanone .....	103
<b>Figure IV.16.</b> Effet de la masse du catalyseur sur la conversion de la cyclohexanone.....	105
<b>Figure IV.17.</b> Chromatogrammes HPLC des mélanges réactionnels après conversion de la cyclohexanone à différentes températures.....	107
<b>Figure IV.18.</b> Performances catalytiques du $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans l'oxydation de la cyclohexanone en fonction de la température de réaction.....	107
<b>Figure IV.19.</b> Cinétique de l'oxydation de la cyclohexanone en présence de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ . Evolution en fonction du temps de la conversion de la cyclohexanone et des rendements en produits identifiés (PI) et non identifiés (PNI) .....	110

## *Liste des figures*

---

<b>Figure IV.20.</b> Evolution au cours du temps des rendements des produits de l'oxydation de la cyclohexanone en présence du $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ et du $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	111
<b>Figure IV.21.</b> Sélectivités en produits de la réaction dans l'oxydation du cyclohexanol.....	114
<b>Figure IV.22.</b> Rendement en AA avec différents substrats en présence de l'hétéropolyacide, du $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}$ et des sels $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A : Sn, Sb, Co et Mn).....	115
<b>Figure IV.23.</b> Oxydation de la cyclohexanone et de l'épsilon caprolactone en présence du $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	116
<b>Figure IV.24.</b> Rendement en AA après plusieurs cycles de réaction avec $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	117
<b>Schéma IV.1.</b> Proposition de mécanisme réactionnel pour la réaction de synthèse de l'acide adipique.....	120

## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau I.1.</b> Différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin .....	6
<b>Tableau I.2.</b> Caractéristiques de l'AA .....	22
<b>Tableau I.3.</b> Synthèse de l'acide adipique via différents substrat.....	26
<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques des réactifs utilisé .....	44
<b>Tableau II.2.</b> Conditions d'analyse par chromatographie liquide à haute performance.....	46
<b>Tableau II.3.</b> Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse définies...46	
<b>Tableau III. 1.</b> Fréquences IR des bandes de vibration des hétéropolysels.....	60
<b>Tableau III.2.</b> Composition chimique et coefficients stœchiométriques des hétéropolysels.....	60
<b>Tableau III.3.</b> Rendements en produits de la réaction obtenus dans l'oxydation non catalysée de la cyclohexanone.....	63
<b>Tableau III.4.</b> Sélectivités en produits de la réaction en fonction de la nature du solvant.....	65
<b>Tableau III.5.</b> Effet du ratio molaire $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ sur la conversion et le rendement en AA.....	67
<b>Tableau III.6.</b> Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation de la cyclohexanone.....	69
<b>Tableau III.7.</b> Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation du cyclohexanol.....	71
<b>Tableau III.8.</b> Résultats $^{31}\text{P}$ RMN des POMs avant et après l'oxydation de la cyclohexanone.....	76
<b>Tableau IV.1.</b> Composition chimique des catalyseurs.....	87
<b>Tableau IV.2.</b> Propriétés texturales des polyoxométallates préparés.....	91
<b>Tableau IV.3.</b> Fréquences des modes de vibration de la pyridine adsorbées sur les sites de Bronsted ( $\text{PyH}^+$ ) et sur les sites de Lewis ( $\text{Py} : \text{L}$ ) .....	97
<b>Tableau IV.4.</b> Nombre de sites acides (mmol/g) .....	99
<b>Tableau IV.5.</b> Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation du la cyclohexanone. ....	102
<b>Tableau IV.6.</b> Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation de la cyclohexanone en fonction de la masse du catalyseur.....	105
<b>Tableau IV.7.</b> Rendements en acide adipique en fonction de la teneur en ion Sn(II) par unité de Keggin.....	108
<b>Tableau IV.8.</b> Performances catalytiques des POMs dans l'oxydation du cyclohexanol.....	113
<b>Tableau IV.9.</b> Résultats $^{31}\text{P}$ RMN des POMs avant et après l'oxydation de la cyclohexanone à 90°C en présence du $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%) durant 20h.....	118

*Clean Adipic Acid Synthesis from Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexanone and Cyclohexanol Using  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A: Sb, Sn, Bi) Mixed Heteropolysalts and Hydrogen Peroxide in Free Solvent*

**Lynda Mouheb, Leila Dermeche, Tassadit Mazari, Siham Benadji, Nadine Essayem & Chérifa Rabia**

**Catalysis Letters**

ISSN 1011-372X

Volume 148

Number 2

Catal Lett (2018) 148:612-620

DOI 10.1007/s10562-017-2263-6



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



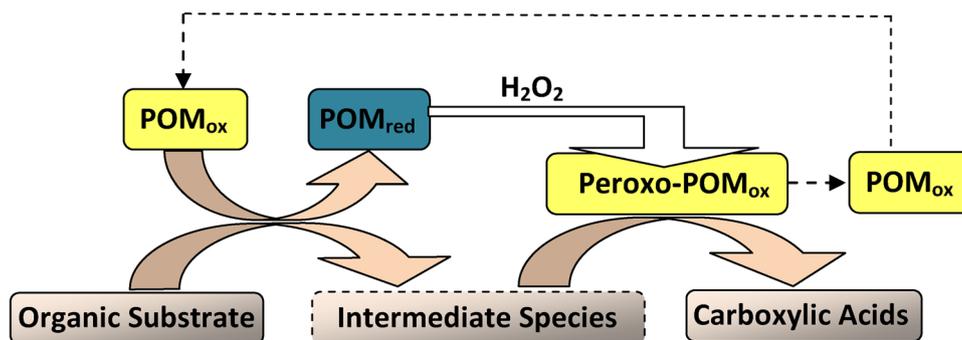
# Clean Adipic Acid Synthesis from Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexanone and Cyclohexanol Using $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A: Sb, Sn, Bi) Mixed Heteropolysalts and Hydrogen Peroxide in Free Solvent

Lynda Mouheb<sup>1,2</sup> · Leila Dermeche<sup>1,2</sup> · Tassadit Mazari<sup>1,2</sup> · Siham Benadji<sup>1</sup> · Nadine Essayem<sup>3</sup> · Chérifa Rabia<sup>1</sup>Received: 18 July 2017 / Accepted: 29 November 2017 / Published online: 18 December 2017  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2017

## Abstract

Clean synthesis of adipic acid (AA) from oxidation of cyclohexanone, cyclohexanol or mixture cyclohexanol/cyclohexanone, was carried out at 90 °C, in the presence of hydrogen peroxide (30%) in free solvent, using Keggin-type polyoxometalates,  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+}=\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$ ), as catalysts. HPLC analysis of reaction mixture showed the formation of adipic, succinic and glutaric acids and unidentified products. The salts were found to be effective for AA synthesis. Whatever the composition of the catalyst, the alcohol oxidation favors the formation of the unidentified products, unlike the ketone oxidation which favors that of the adipic acid.  $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Sn}_{1.25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  led to the highest AA yield (56%) from cyclohexanone oxidation, after 20 h of reaction. In addition,  $^{31}\text{P}$  NMR analysis showed that it has conserved the Keggin structure contrary to others catalysts and that it can be used at least 3 times with reaction times of 20 h, without regeneration. From different catalytic tests and  $^{31}\text{P}$  NMR data, reaction pathways have been proposed. The active species could be peroxo-polyoxometalates.

## Graphical Abstract

**Keywords** Oxidation · Keggin-type polyoxometalates · Cyclohexanone · Cyclohexanol · Hydrogen peroxide · Adipic acid✉ Chérifa Rabia  
c\_rabia@yahoo.fr; crabia@usthb.dz

- <sup>1</sup> Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB), BP 32, El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algeria
- <sup>2</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri (UMMTO), 15000 Tizi Ouzou, Algeria
- <sup>3</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon 1 -CNRS- 2, Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, France

## 1 Introduction

In the current chemical industry framework, adipic acid, important precursor in the nylon production is obtained from oxidation of a mixture of cyclohexanone and cyclohexanol (KA oil) by nitric acid [1–4]. However, the reduction of this latter leads to nitrogen oxides gases as by-products. Among them,  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}$  are recycled and  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{N}_2\text{O}$  are vented to the outside, thus contributing to global warming and ozone depletion.

To avoid these drawbacks, many research groups are trying to develop a process environmentally friendly, to substitute nitric acid by oxidants such as air, molecular oxygen [5–7] or hydrogen peroxide [8–13], so-called “Green Chemistry”. The hydrogen peroxide is the oxidant that has focused a considerable attention for the adipic acid synthesis, because its reduction leads only to water as by-product. The used catalysts are peroxotungstates, peroxomolybdates, peroxotungstate-organic complexes [8–11], silica-functionalized ammonium tungstate [12] and alumina supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mesoporous nanoparticles [13].

Nevertheless, hydrogen peroxide, very sensitive to reaction conditions, decomposes easily to water and oxygen molecular, therefore its oxidizing power is found reduced. To prevent its decomposition, several authors have suggested the addition of co-catalysts, phase transfer compounds and surfactants [8–11]. However, despite the obtained high AA yields, the presence of these harmful reactants, that are relatively expensive, makes the process of AA production, less environmentally friendly.

Polyoxometalates (POMs), particularly those based on molybdenum are known for their strong oxidizing power, stability and high resistance to oxidizing conditions. In addition, to facilitate the oxygen transfer to the substrate, POMs may undergo multi-electron redox process without any structural modifications [14–16]. Although, their catalytic performance has been established, for oxidation of alkenes and alcohols in presence of the hydrogen peroxide [17–23], their degradation over time was also observed. It was showed by  $^{31}\text{P}$  NMR that the hydrogen peroxide led to the POM decomposition into peroxy-species as  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  and  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$ , in the case of the  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  use [24–27].

So, to make more efficient the use of both POM and hydrogen peroxide, Nomiya et al. [28], have adopted a strategy that consists to perform the catalytic oxidation at two-steps. In the first step, the reaction takes place between the organic substrate and POM catalyst, leading to reaction products and reduced form of the catalyst that is of blue color, characteristic color of POM, in its reduced state. In the second one, the reduced catalyst is oxidized by the hydrogen peroxide that is manifested by a color change from blue to yellow, characteristic color of POM, in its oxidized state. The latter continues to react with the remaining substrate and so on until the reagent is exhausted or total reduction of POM. This process was already used in our previous works to examine the catalytic properties of Keggin type transition metal substituted POM series of formula  $\text{M}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (M: H, Ni, Co, Fe),  $\text{H}_{3-2x}\text{Co}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{H}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x$ : 0.25–1.5) [29–31] and Dawson-type POM series of formula  $\text{K}_6\text{P}_2\text{Mo}_x\text{V}_y\text{W}_{18-x}\text{O}_{62}$  ( $x$ :5,6 and  $y$ :0) and ( $x$ :5 and  $y$ :1) [32] for adipic acid synthesis. It is a clean process that does

not require the addition of reagents as solvent, co-catalysts, phase transfer compounds, surfactants and/or acid.

As, it was shown that the presence of a less metallic element than molybdenum in the POM, modified the redox properties with a better distribution of both reduced Mo(V) and oxidized Mo(VI) sites and in addition, facilitated electron transfer during redox process [33, 34], our choice was made on element introduction as antimony, bismuth or tin. Thus, in this work, the ammonium salts of 12-molybdophosphoric acid were partially substituted by these elements. The POMs have as formula  $(\text{NH}_4)_{2.988}\text{Bi}_{0.004}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (noted  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ),  $(\text{NH}_4)_{0.75}\text{Sb}_{0.75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (noted  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) and  $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Sn}_{1.25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (noted  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). This salt series was tested in the adipic acid synthesis from the liquid phase oxidation of cyclohexanone, cyclohexanol or cyclohexanol/cyclohexanone mixture at 90 °C, using hydrogen peroxide (30%). The operation conditions to optimize the AA yield were determined. The effects of chemical composition and reaction time on AA yield were examined. Reaction products were analyzed by HPLC and the POMs were characterized after catalytic test by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The physico-chemical characterizations of these materials were published previously [35].

## 2 Experimental

### 2.1 Synthesis

$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (noted  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) and the series of mixed ammonium salts  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  with  $\text{A}^{n+}=\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$  (noted  $\text{NH}_4\text{APMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) were precipitated at pH 1 from ammonium heptamolybdate, phosphoric acid and  $\text{AlCl}_3$  (Sb or Bi) or  $\text{AlCl}_2$  (Sn) with added hydrochloric acid, according with the method described in literature [34, 35].  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  are yellow and  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  are light green.

### 2.2 Catalytic Test

The adipic acid synthesis method is that described by Nomiya et al. [28]. The liquid-phase oxidation of cyclohexanone (-one), cyclohexanol (-ol) or -one/-ol mixture was carried out at 90 °C, using a 100 mL round-bottomed flask equipped with a magnetic stirring bar and a reflux condenser. The reaction mixture consists of calculated amounts of catalyst and substrate. Whenever the catalyst exhibited a change in color from yellow or light green to blue, the hydrogen peroxide (30%) was added by fraction of 0.5 mL until the color change from blue to the initial color of catalyst and so on. The reaction mixture was stirred at 1000 rpm. The catalytic cycle is finished when the POM catalyst is no longer reduced after 20 h, indicating that the substrate was

completely consumed. Hydrogen peroxide (30%) concentration was verified by potassium permanganate method prior to use. It is noteworthy that beyond 90 °C, hydrogen peroxide may be decomposed.

To further verify the adipic acid yield, two separate experiments were tested, with each catalyst. The reaction mixture of the first one is analyzed by HPLC to determine the substrate conversion and the selectivities of reaction products. The reaction mixture of second experiment, after completion of the reaction, is set to 4 °C overnight and the adipic acid is recovered as crystals. These latter were identified by melting point (152 °C) and FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopies.

The two experiments will allow to compare the AA yields calculated as follows:

$$\text{AA yield (\%)} = \left[ \frac{\text{substrate conversion (\%)} \times \text{AA selectivity (\%)}}{100, \text{ for first experiment}} \right]$$

$$\text{AA yield (\%)} = \frac{\text{AA recovered mass}}{\text{theoretical AA mass, for second experiment}} \times 100$$

The selectivities of products were calculated as follows:

$$\text{Selectivity (\% of identified product)} = \frac{\text{product mole number}}{\sum \text{product mole number}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{Selectivity (\% of unidentified products)} \\ = \left[ \frac{\text{substrate mole number} - \sum \text{identified products mole number}}{\text{substrate mole number}} \right] \times 100 \end{aligned}$$

### 2.3 Analysis

<sup>31</sup>P MAS NMR spectra of used catalyst were recorded at room temperature on a Bruker Avance 400 spectrometer. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was used as an external reference.

The reaction products were analyzed by HPLC (Dionex Varian 380-LC) equipped of a 107H Corgel column and a RID. Sulfuric acid diluted in degassed water is used as mobile phase.

The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of adipic acid was recorded over Bruker Ascend 400 spectrometer (<sup>1</sup>H-NMR 128 scans). Dimethylsulfoxide-d<sub>6</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>) was used as solvent.

The FT-IR spectrum of adipic acid was recorded over a Fourier Transformer Shimadzu FTIR-8400 on the 4000–400 cm<sup>-1</sup> range.

## 3 Results and Discussion

The catalytic performances of the series of Keggin-type salts, (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>A<sub>y</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (A<sup>n+</sup>=Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> or Sn<sup>2+</sup>) together with H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, were examined in the liquid-phase oxidation of -ol, -one and equimolar mixture (-ol/-one) at 90 °C, in the presence of hydrogen peroxide (30%) in free solvent.

Several preliminary tests were carried out with NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalyst. In the following different mixtures: (i) POM + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (ii) -one + POM and (iii) -one + POM + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a blue color characteristic to reduced POM (Mo(VI) → Mo(V)) was observed. The (i) mixture demonstrates that the POM has an oxidative power more high than that of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. This latter is oxidized to molecular oxygen. The protons, required to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, come from the ammonium ions of POM ((NH<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>Sn<sub>1.25</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). In the case of (ii) mixture, the reaction take place, the substrate was oxidized, but AA was not obtained suggesting that probably intermediates species were formed. In (iii) mixture, both substrate and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were oxidized by the POM but in this case also, AA was not obtained. In conclusion, for that the hydrogen peroxide to be able to act as an oxidant, it must be added after reduction of the catalyst by the substrate. These observations were already signaled in previous works [20–23]. It should be noted that in the absence of catalyst, AA was obtained as traces from -one oxidation by hydrogen peroxide.

Moreover, it should be emphasized that the (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>A<sub>y</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> salts are not soluble in the presence of substrate, but they become soluble in the reaction medium, after addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The decomposition of this latter, very sensitive to contact of the metal surface, could involve the formation metal-peroxo species as observed in the presence of metal ions with electronic configurations d<sup>0</sup> [24, 25, 36, 37]. Therefore, the formation of metal-peroxo species can be the cause of the solubility of ammonium salts.

HPLC analysis of reaction mixture showed the formation of adipic (AA), succinic (SA) and glutaric (GA) acids, in addition of unidentified products (UPs). An example of chromatogram obtained from -one oxidation, in the presence of NH<sub>4</sub>SbPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalyst, is given in Fig. 1. In the present work, we were particularly interested to the AA formation. Figure 2 shows the characteristic <sup>1</sup>H-NMR and FT-IR spectra of AA.

In order to fix the molar ratio, n<sub>catalyst</sub>/n<sub>-one</sub>, leading to the highest AA yield, the catalytic tests were carried out with NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. As shown in Table 1, there is a parallel between the results, so the AA yield increases from 22 to 56% with the -one conversion from 77 to 100% and with the n<sub>catalyst</sub>/n<sub>-one</sub> molar ratio from 1.08 × 10<sup>-3</sup> to 4.30 × 10<sup>-3</sup>. From these results, all catalytic tests were carried out with

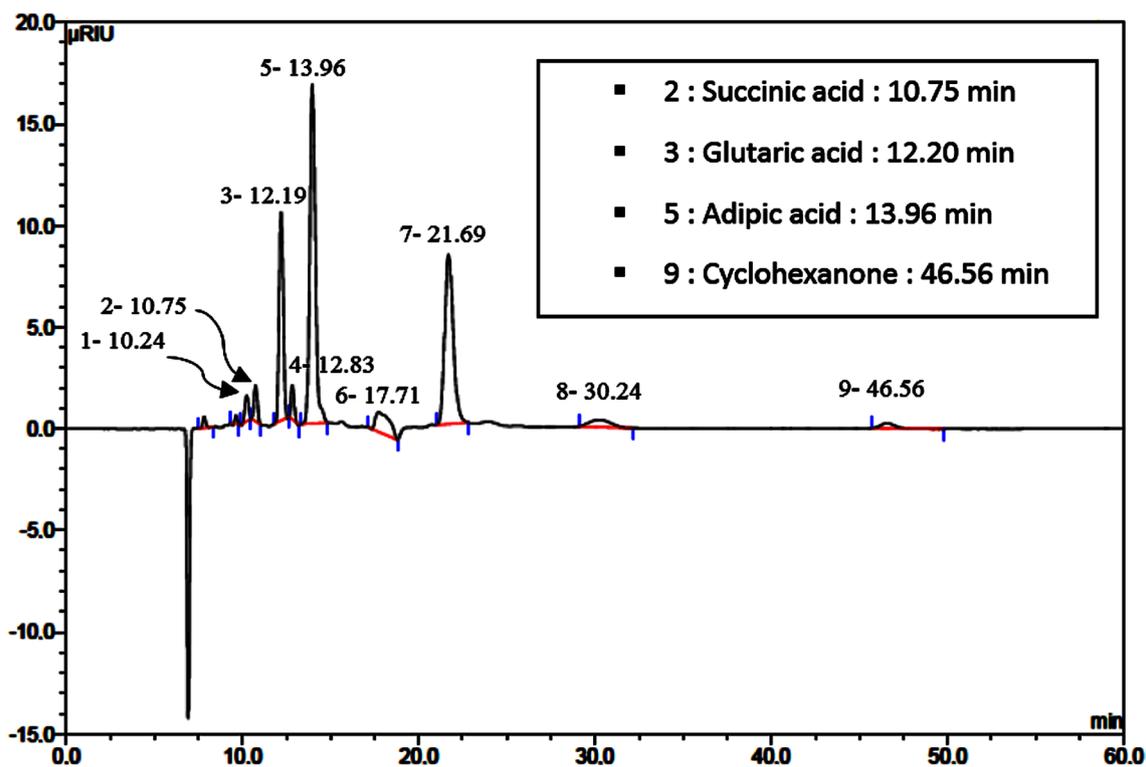
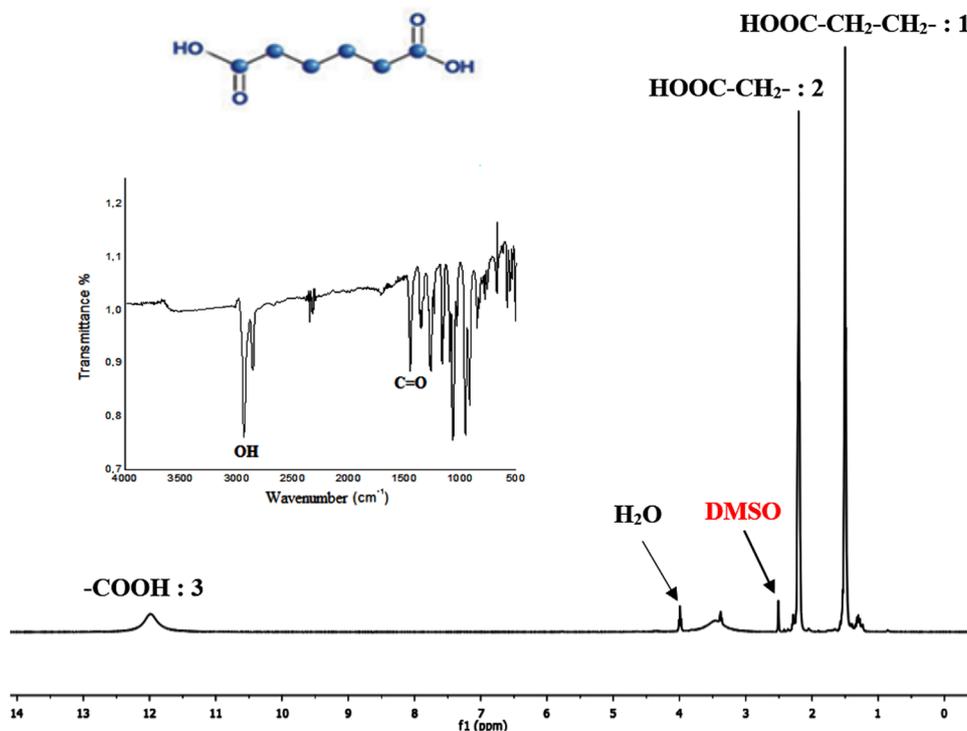


Fig. 1 HPLC chromatogram of reaction products obtained from cyclohexanone oxidation, catalyst:  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C

Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  and FT-IR spectra of adipic acid



a  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$  molar ratio of  $4.30 \times 10^{-3}$  corresponding to 125 mg catalyst and 15 mmol of substrate.

### 3.1 Cyclohexanone Oxidation

Figure 3 shows that the -one conversion is total after 5 h of reaction for  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  evidencing the high activity of POMs. The catalytic results summarized in Table 1, were recovered after 20 h of reaction. The counter-cation has an influence on reaction product distribution. Thus, the AA formation is favored in the presence of substituted salts with yields of 42, 47 and 56% for  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  respectively against 31 and 38% for

**Table 1** AA yield and conversion as function of  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ , catalyst:  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C

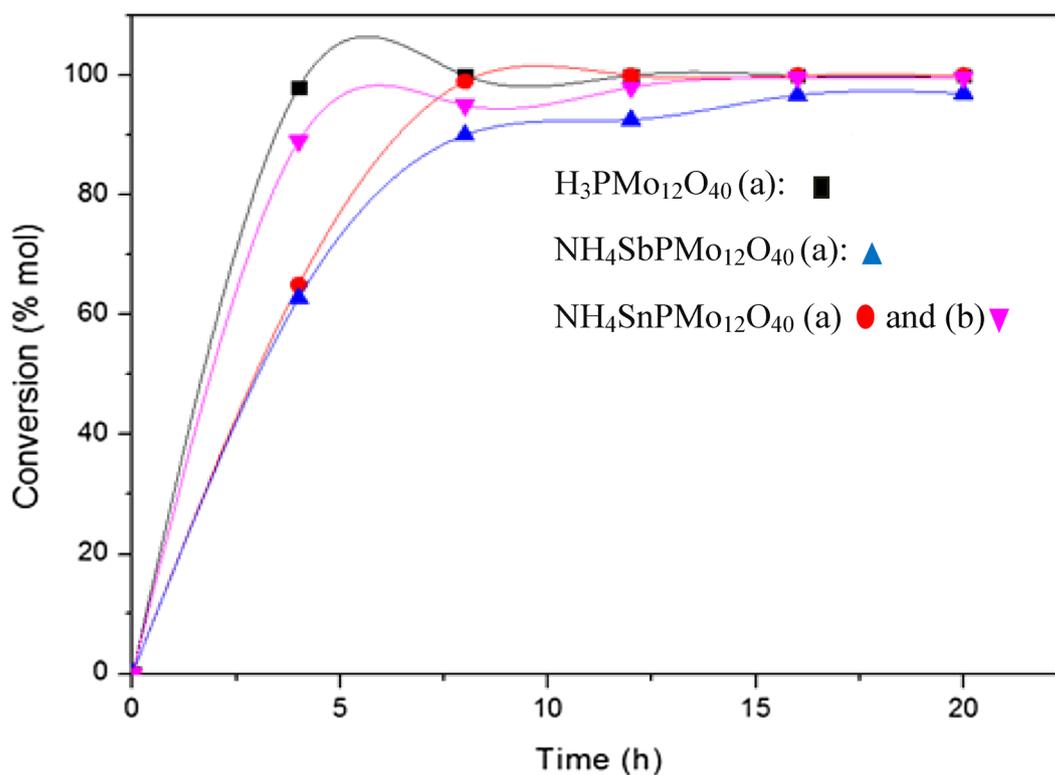
$n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$ ( $10^3$ )	Conversion (%)	AA yield (%)
4.30	100	56
2.16	99	38
1.44	85	31
1.08	77	22

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  respectively. Glutaric acid appears particularly in the presence of  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (25, 24 and 7% of yield respectively). Whatever the used POM, succinic acid is obtained with a low yield ( $\leq 4\%$ ) while the unidentified products are obtained with a high yield sum varying between 22 and 61%. In literature, only the formation of both glutaric and succinic acids as major by-products were reported [8–11]. The results obtained indicate that the catalytic process used in this work makes the action of both POM and  $\text{H}_2\text{O}_2$  more efficient with high cyclohexanone conversion, but with also more unidentified products.

It should be emphasized that the obtained AA yields after its cold crystallization are similar to those obtained by HPLC analysis as shown in Table 2, with respectively, 56 and 57% for  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 47 and 48% for  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 42 and 42% for  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 38 and 38% for  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and 31 and 35% for  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . From these results, it appears that the crystallization allows practically to recover the totality of AA.

### 3.2 Cyclohexanol Oxidation

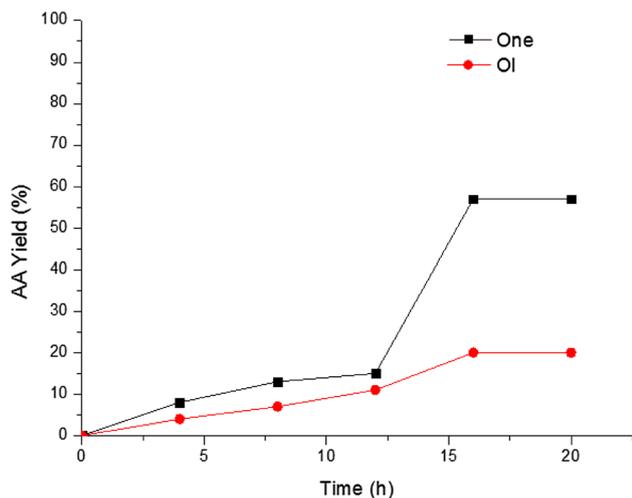
Figure 3b shows that -ol conversion in presence of  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  is practically total (97–100%) after 5 h



**Fig. 3** Conversion of cyclohexanone (a) and cyclohexanol (b) as function of the reaction time.  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C

**Table 2** Catalytic performances of POMs for cyclohexanone oxidation,  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{-one}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C

Catalysts	Cold crystallization of AA AA Yield (%)	HPLC analysis				
		Conversion (%mol)	Selectivities (yields) (%)			
			AA	GA	SA	UPs
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	35	100	31(31)	7 (7)	1 (1)	61 (61)
NH <sub>4</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	38	100	38(38)	1 (1)	<1 (<1)	61 (61)
NH <sub>4</sub> BiPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	41	96	44(42)	26 (25)	3 (3)	27 (26)
NH <sub>4</sub> SbPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	48	97	48(47)	25 (24)	4 (4)	23 (22)
NH <sub>4</sub> SnPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	57	100	56(56)	<1 (<1)	<1 (<1)	43 (43)



**Fig. 4** Adipic acid yield as function of reaction time, catalyst: NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; Substrate: -one and -ol,  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C

of reaction as in the case of the -one conversion. It is noted that, after 4 h of catalytic test, the -ol conversion is more important than that of -one (ca.90 against ca.65%). These results indicate that the alcohol oxidizes more readily. However, the curves of the Fig. 4 show a slow progression of AA production with the time from -ol oxidation, while it is brutal beyond 10 h from -one oxidation. The AA yield does not exceed 17% in the first case, while it

achieves ca.60% in the second one. The observations made from the Figs. 3 and 4, are confirmed by the results of Tables 2 and 3, that show high yields toward unidentified products (UPs) from -ol oxidation (80%) compared to those obtained from -one oxidation (43%).

The AA yields obtained after its cold crystallization are similar to those obtained by HPLC analysis as shown in the Table 2, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (5–6%), NH<sub>4</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (6–7%), NH<sub>4</sub>BiPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2–2%), NH<sub>4</sub>SbPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (10–10%) and NH<sub>4</sub>SnPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (17–17%). These results are consistent with those observed with the ketone oxidation which confirms that the AA loss after crystallization is negligible.

Whatever the composition of the catalyst, the obtained AA yields from -ol oxidation are much lower than those obtained from -one oxidation (2–17 against 31–56%), whereas, the unidentified products represent 80–96 against 22–61% of yields. These results, showing that the formation of UPs favored from -ol oxidation, can be explained by the presence of the more reactive hydroxyl group than the ketone group, so the oxidation of the alcohol will lead to more products.

### 3.3 Oxidation of Cyclohexanol and Cyclohexanone Mixture

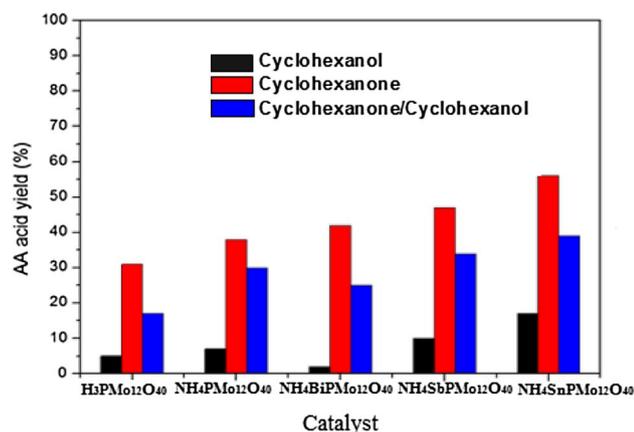
In the industrial process, adipic acid is obtained from oxidation of KA oil (mixture of cyclohexanol(50%) and cyclohexanone(50%)) by nitric acid [2–4]. In this context, the POMs were used for KA oil oxidation in the same operation

**Table 3** Catalytic performances of POMs for cyclohexanol oxidation,  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{-one}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C

Catalysts	Cold crystallization of AA AA yield (%)	HPLC analysis				
		Conversion (%mol)	Selectivities (yields) (%)			
			AA	GA	SA	UPs
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	6	97	6 (5)	1 (1)	<1 (<1)	93 (90)
NH <sub>4</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	7	97	7 (6)	1 (1)	<1 (<1)	92 (90)
NH <sub>4</sub> BiPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2	99	2 (2)	<1 (<1)	<1 (<1)	97 (96)
NH <sub>4</sub> SbPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	10	98	10 (10)	1 (1)	<1 (<1)	89 (87)
NH <sub>4</sub> SnPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	17	100	17 (17)	3 (3)	<1 (<1)	80 (80)

conditions ( $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C) and AA was recovered by cold crystallization. The obtained AA yields, from oxidation of -one, -ol and -ol/-one, are displayed in Fig. 5. The results show that the AA formation is very sensitive to the substrate nature, thus, for all catalysts, the highest AA yields were obtained from -one oxidation with 35–57% against 17–39 and 2–17% from -ol/-one oxidation and -ol oxidation, respectively. Regardless of the substrate nature, the tin based catalyst led to best catalytic performances with AA yields of ca. 57, 39 and 17% against ca. 48, 34 and 10% for  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and ca. 41, 25 and 2% for  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , obtained from oxidation of -one, -ol/-one and -ol respectively. The observed low AA yields from oxidation of -ol/-one mixture compared to those obtained from -one oxidation can be attributed to the formation of hydrogen bonds between the C=O group of -one and the hydrogen of C–OH group of -ol, that makes difficult the oxidation of both substrates. Therefore, the alcohol has inhibited the -one oxidation. Results are in agreement with those observed in literature [29–32, 38].

All these results showed that the introduction of Sn, Sb or Bi as counter ion into the polyoxometalate is favorable to the AA formation. Indeed, the high catalytic activity of POM, partially substituted by an element less metallic than transition metal, Mo, can be attributed to the multifunctional character of active sites (Lewis acid and oxidative) associated to the presence of redox couples, Mo(VI)/Mo(V) and Sn(IV)/Sn(II), Sb(V)/Sb(III) or Bi(V)/Bi(III) as reported in previous work [35] and the presence of a Brønsted acidity coming from ammonium ions. These different sites intervene simultaneously in the activation of substrate, oxidant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and oxygen-transfer and multielectron transfer. The better catalytic performance exhibited by  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  can be linked to the high Sn atom number (1.25 against 0.75 and 0.004



**Fig. 5** Adipic acid yield as function of the POM composition, substrate: -one, -ol and -one/-ol,  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{substrat}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C

atoms per Keggin unit for Sb and Bi respectively) and its high reducibility, leading thus to a better distribution of ions with different states of oxidation.

### 3.3.1 Characterization of the Used Catalyst

$^{31}\text{P}$  NMR results of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , used catalysts (Table 4) exhibit, after 20 h of reaction, chemical shifts at  $-0.48$ ,  $-0.46$  and at  $-1.68$  ppm, respectively, values, different to those of fresh POMs that were observed at  $-4.4$  ppm, characteristic value of the oxidized species,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , [35, 39]. These results evidenced the presence of new phosphorous based species. It was reported that in the presence of hydrogen peroxide, POMs usually decomposes into peroxo-based meta- late complexes. In the case of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , the identified species by  $^{31}\text{P}$  NMR were principally  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  and  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$  [24–27, 40]. Whereas in our case, this is the reduced POM by the substrate that reacts with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , confirmed by blue-to-yellow color change. This color change can suggested that  $\text{H}_2\text{O}_2$  could simultaneously oxidize the reduced POM and form peroxo-oxidized POM species (noted peroxo-POM<sub>ox</sub>). These latter could react with intermediates species yielding oxygenated products whose adipic acid. It was emphasized that peroxo-based POM species can play a key role in oxidation reactions of organic substrates [26, 27]. In the case of  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , one peak located at  $-4.1$  ppm was observed, demonstrating that the Keggin structure was conserved with probably a substitution of some oxygen atoms bridge, ( $\text{O}^{2-}$ ), by oxygen “peroxo” ( $\text{O}_2^{2-}$ ) in a symmetrical manner which would explain the chemical shift value of  $-4.1$  close to  $4.4$  ppm. These observations seem indicate that  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  can undergo stepwise multielectron redox process without any structural modification contrarily to  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

### 3.4 Catalyst Stability

$\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst was reused in order to test its catalytic stability. After each catalytic cycle, the adipic acid is recovered after cold crystallization, then 15 mmol of cyclohexanone were added to reaction mixture and the

**Table 4**  $^{31}\text{P}$  NMR results of POMs before and after ketone oxidation

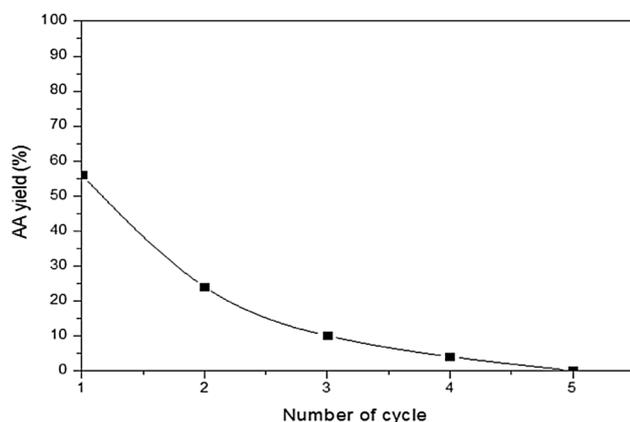
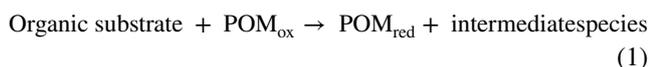
POMs	$\delta$ (ppm) of fresh catalyst	$\delta$ (ppm) after catalytic test
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$-4.4$	$-0.22$
$\text{NH}_4\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$	$-4.4$	$-0.46$
$\text{NH}_4\text{SbPMo}_{12}\text{O}_{40}$	$-4.4$	$-1.68$
$\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$	$-4.4$	$-4.0$

oxidation reaction was carried out with the soluble used catalyst, under the optimized conditions. Each cycle lasts 20 h. The catalytic activity results are represented in Fig. 6. A progressive decrease of adipic acid yield from 56 to 0% is observed after five reaction cycles. The significant decrease in AA yield after each cycle would probably arise from the action of several factors such as the decrease in acidity from ammonium ions, which results in reduction of the oxidizing power of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (the protons being necessary for its reduction), and subsequently decrease of peroxy species, active sites, necessary for the formation of oxygenated products. These results showed that  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst can be used at least 3 times with reaction times of 20 h, without regeneration.

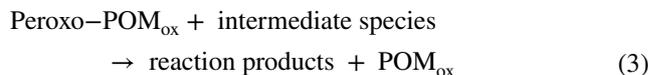
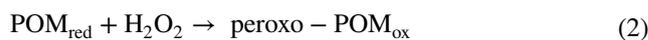
### 3.5 Reaction Pathways

It is known that clusters POMs are good electron acceptors exhibiting fast reversible multielectron redox transformations under mild conditions. In the case of molybdenum based POMs, the color is sensitive to the oxidation state of Mo. Thus, the POM changes from yellow, characteristic of Mo (VI), to blue, characteristic of Mo (V), in the presence of reducing compound without any structural modification. It should be pointed out that only two Mo(VI) per Keggin anion can undergo a reduction and therefore, result POM with mixed valence. The change of color would allow us to propose possible reaction pathways.

From the method of Nomiya et al. [28] that allows to visualize the different catalytic oxidation steps and  $^{31}\text{P}$  NMR results that show the formation of a new specie attributed to peroxy-POM<sub>ox</sub>, the following pathways could be proposed:



**Fig. 6** Adipic acid yields after several reaction cycles, catalyst:  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $n_{\text{catalyst}}/n_{\text{one}}$  molar ratio:  $4.30 \times 10^{-3}$ , reaction time: 20 h, reaction temperature: 90 °C



The first stage (Eq. 1) occurs between the organic substrate (-one) and POM, leading to reaction product intermediates and to the reduced form of the catalyst (blue color). In the second stage (Eq. 2), the reaction takes place between reduced POM (noted POM<sub>red</sub>) and hydrogen peroxide leading to simultaneous oxidation of reduced POM (yellow color) and formation of peroxy-oxidized POM (noted peroxy-POM<sub>ox</sub>), active species. This second step can be considered as the rate-determining step. The color change from blue to yellow can last 10 min. After a time of 9–10 h, no color change was observed suggesting that in the reaction mixture, only peroxy-POM<sub>ox</sub> species are present. These latter react with intermediate species to give oxygenated products and oxidized POM (POM<sub>ox</sub>) (Eq. 3). The total reaction time must be of 20 h, required time to obtain the maximum AA yield. Whatever the stage, the predominant mechanism is of the redox type, with direct involvement of the POM in the reaction in oxidized, reduced and peroxy species forms. In conclusion, these observations would indicate that the formation of the oxygenated compounds would be initiated only after addition of hydrogen peroxide and the POM alone is not able to oxidize the organic substrate, to oxygenated compounds.

This proposition of reaction pathways is according with those reported by others authors which have suggested that the peroxy species could be the key active catalytic intermediate, in the one-step oxidative cleavage of cyclohexene to adipic acid [8, 10, 11, 41] and in the liquid phase oxidation reactions of the alkenes and alcohols [24, 25].

## 4 Conclusion

In this work, the heteropolysalts,  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+} = \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$ ), in the presence of hydrogen peroxide (30%), were found to be very active for both cyclohexanone and cyclohexanol oxidation with 96–100% of conversion. For all catalysts, the formation of adipic acid is favored from cyclohexanone oxidation while that of unidentified products from cyclohexanol oxidation. Among, the tested catalysts,  $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Sn}_{1.25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  is the most effective towards adipic acid with 56% of yield. The high catalytic activity of  $(\text{NH}_4)_x\text{A}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  salts can be due to the multifunctional character of active sites and to the presence of peroxy-polyoxometalate species.

This green process of AA production can be an alternative to that of current industrial using nitric acid as oxidant.

## References

1. Lindsay AF (1954) *Spec Suppl Chem Eng Sci* 8:78
2. Castellan A, Bart J CJ, Cavallaro S (1991) *Catal Today* 9:255
3. Castellan A, Bart J CJ, Cavallaro S (1991) *Catal Today* 9:285–299
4. Castellan A, Bart J CJ, Cavallaro S (1991) *Catal Today* 9:301
5. Chavan SA, Srinivas D, Ratnasamy P (2002) *J Catal* 212:39
6. Cavani F, Ferronia L, Frattini A, Lucarelli C, Mazzinia A, Raabova K, Alini S, Accorinti P, Babini P (2011) *Appl Catal A* 391:118
7. Piyali B, Kajari G, Sk. Safikul I, Astam KP, Sk Manirul I, Asim B (2016) *ACS Sustain* 4:7147–7157
8. Blach P, Böstrom Z, Franceschi-Messant S, Lattes A, Perez E, I. Rico-Lattes (2010) *Tetrahedron* 66:7124–7128
9. Penate IQ, Lesage G, Cognet P, Poux M (2012) *Chem Eng J* 200–202:357–364
10. Alcaniz-Monge J, Trautwein G, Garcia-Garcia A (2014) *J Mol Catal A* 394:211–216
11. Shang M, Noël T, Wang Q, Su Y, Miyabayashi K, Hessel V, Hasebe S (2015) *Chem Eng J* 260:454–462
12. Vafaezadeh M, Hashemi MM (2014) *Catal Commun* 43:169–172
13. Astam K, Patra AK, Dutta A, Bhaumik A (2013) *Chem Eur J* 19:12388–12395
14. Misono M (1987) *Catal Rev Sci Eng* 29:269–321
15. Hill CL, Prosser-McCartha CM (1995) *Coord Chem Rev* 143:407–455
16. Kozhevnikov IV (1998) *Chem Rev* 98:171–198
17. Vazylyev M, Dorit S-R, Haimov A, Maayan G, Neumann R (2005) *Top Catal* 34(1–4):93–99
18. Neumann R, Gara M (1994) *J Am Chem Soc* 116:5509–5510
19. Zhang X, Chen Q, Duncan DC, Campana CF, Hill CL (1997) *Inorg Chem* 36:4208–4215
20. Bösing M, Nöh A, Loose I, Krebs B (1998) *J Am Chem Soc* 120:7252–7259
21. Mizuno N, Seki Y, Nishiyama Y, Kiyoto I, Misono M (1999) *J Catal* 184:550–552
22. Ben-Daniel R, Khenkin AM, Neumaun R (2000) *Chem Eur J* 6:3722–3728
23. Mizuno N, Kamata K, Yamaguchi K (2011) *Top Organomet Chem* 37:127–160
24. Salles L, Aubry C, Thouvenot R, Robert F, Doremieux-Morin C, Chottard G, Ledon H, Jeanin Y, Bregault P (1994) *Inorg Chem* 33:871–878
25. Duacan DC, Chambers C, Hecht E, Hill CL (1995) *J Am Chem Soc* 117:681–691
26. Kuznetsova LI, Kuznetsova NI, Maksimovskaya RI, Aleshina GI, Koscheeva OS, Utkin VA (2011) *Catal Lett* 141(10):1442
27. Mengs LY, Zhai SR, Sun ZC, Zhang F, Xiao ZY, An QD (2015) *Microporous Mesoporous Mater* 204:123
28. Nomiya K, Miwa M, Sugaya Y (1984) *Polyhedron* 3:607–610
29. Mazari T, Benadji S, Tahar A, Dermeche L, Rabia C (2013) *J Mater Sci* 3:146–151
30. Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Salhi N, Cadot E, Rabia C (2013) *Catal Lett* 143:749–755
31. Tahar A, Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Roch-Marchal C, Rabia C (2015) *Catal Lett* 145:569–575
32. Moudjahed M, Dermeche L, Benadji S, Mazari T, Rabia C (2016) *J Mol Catal A* 414:72–77
33. Cavani F, Mezzogori R, Pigamo A, Trifiro F (2001) *Chem Eng J* 82:33
34. Cavani F, Mezzogori R, Pigamo A, Trifiro F (2000) *Surf Chem Catal* 3:523
35. Dermeche L, Thouvenot R, Hocine S, Rabia C (2009) *Inorg Chimica Acta* 362:3896–3900
36. Clerici MG (1990) *Heterogeneous Catal Fine Chem III*, E. P. 0.412596 A1. ENI
37. Ingle RH, Kola NK, Manikandan P (2007) *J Mol Catal A* 262:52–58
38. Chavan SA, Srinivas D, Ratnasamy P (2002) *J Catal* 212:39–45
39. Chami F, Dermeche L, Saadi A, Rabia C (2013) *Appl Petrochem Res* 3:35–45
40. Maksimovskaya RI (2013) *Polyhedron* 65:54
41. Quesada Penate I, Lesage G, Cognet P, Poux M (2012) *Chem Eng J* 200–202:357–364

## Résumé

Une synthèse verte de l'acide adipique (AA) a été réalisée via l'oxydation de la cyclohexanone à 90 ° C, en présence de peroxyde d'hydrogène (30%) et sans solvant en utilisant les polyoxométallates de type Keggin. Les matériaux testés sont de formules  $\text{NH}_4\text{APMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+} = \text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ ),  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+} : \text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ) et  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$  et  $1$ ). Ces derniers ont été préparés et caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques (IR, RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{133}\text{Cs}$ , ICP, DRX, BET, ATD-ATG et adsorption de pyridine). L'acide adipique et les sous-produits de la réaction dont les acides glutarique et succinique, le butane-1,3-diol et l' $\epsilon$ -caprolactone, ont été identifiés et quantifiés par HPLC. Les substrats utilisés sont la cyclohexanone, le cyclohexanol et le mélange des deux substrats. Quelle que soit la composition du catalyseur, l'oxydation de la cétone favorise la formation de l'acide adipique, contrairement à l'oxydation de l'alcool qui favorise celles des produits non identifiés. Les catalyseurs à base d'étain de formules  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  sont les plus efficaces vis-à-vis de la formation de l'AA avec 50, 55, 56 et 59% de rendement respectivement dans l'oxydation de la cyclohexanone après 20h de réaction. L'analyse par RMN  $^{31}\text{P}$  après réaction de ces catalyseurs montre qu'ils ya conservation de la structure de Keggin contrairement aux autres polyoxométallates. Les polyoxométallates à base d'étain peuvent être réutilisés au moins trois fois 20h de réaction, sans régénération. A partir des différents tests catalytiques et des données RMN  $^{31}\text{P}$ , des voies de réaction ont été proposées. Les espèces actives pourraient être des peroxy-polyoxométallates.

**Mots clés :** *Acide adipique, cyclohexanone, polyoxométallates, Keggin.*

## Abstract

Green synthesis of adipic acid (AA) from cyclohexanone oxidation was carried out at 90 ° C, in the presence of hydrogen peroxide (30%) in free solvent, using prepared Keggin-type polyoxometalates. The tested material are of formula  $\text{NH}_4\text{APMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+} = \text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$ ),  $\text{CsAPMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{A}^{n+} : \text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  or  $\text{Mn}^{2+}$ ) et  $\text{Cs}_{3-2x}\text{Sn}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$  or  $1$ ). These latter were characterized by IR spectroscopy,  $^{31}\text{P}$  and  $^{133}\text{Cs}$  NMR, ICP, XDR, BET, thermal and differential analysis, TG-DT and adsorption of pyridine. Adipic acid and reaction by-products, including glutaric and succinic acids, butane-1,3-diol and  $\epsilon$ -caprolactone, were identified and quantified by HPLC. The used substrates are cyclohexanone, cyclohexanol and the mixture of the two substrates. Whatever the composition of the catalyst, the ketone oxidation promotes the formation of adipic acid, unlike the alcohol oxidation which favors those of unidentified products. The tin based-salts of formula  $\text{CsSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{NH}_4\text{SnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{HSnPMo}_{12}\text{O}_{40}$  led to the highest AA yield with 50, 55, 56 and 59% respectively from cyclohexanone oxidation, after 20h of reaction. The  $^{31}\text{P}$  NMR analysis of these used catalysts show the Keggin structure conservation unlike other polyoxometalates. Tin polyoxometalates can be reused at least three times 20h reaction without regeneration. From the different catalytic tests and the  $^{31}\text{P}$  NMR data, reaction pathways have been proposed. The active species could be peroxy-polyoxometalates.

**Keywords:** *Adipic acid, cyclohexanone, polyoxometalates, Keggin*