

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES



Domaine
Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Option : chimie de l'environnement

Thème

***UNE NOUVELLE APPROCHE POUR UNE
PRODUCTION PROPRE DE L'ACIDE
ADIPIQUE***

Présenté par :

M^{elle} HOSNI Ourdia

M^{elle} OUMSALEM Razika

Proposé et dirigé par :

M^{me} MAZARI Tassadit

Soutenu publiquement le 13/07/2016 devant le jury composé de :

M ^{me} N.OUABADI	MCB	UMMTO	Présidente
M ^{me} N. AMEUR	MCB	UMMTO	Examinatrice
M ^f M.HALOUANE	MAA	U.BOUIRA	Examineur
M ^{me} T.MAZARI	MCA	UMMTO	Rapporteur

Remerciements

*Avant tout, nous remercions **Dieu** le tout puissant de nous avoir guidé toutes ces années d'étude et de nous avoir donné la santé, la volonté, la patience, le courage, à fin de pouvoir accomplir ce modeste travail.*

*En premier lieu, nous remercions tout particulièrement notre promotrice **M^{me} Tassadit MAZARI**, nos sincères reconnaissances, pour avoir accepté de nous encadrer et d'avoir dirigé ce présent travail, qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude pour toute l'aide et les précieuses orientations qu'elle a su nous apporter.*

*Nous tenons également à remercier **Mme N.OUABADI** pour qui nous a fait l'honneur de présider le jury, et ainsi de juger ce travail.*

*Nous remercions s'adressent aussi à **Mr M.HALOUANE** et **Mme N. AMEUR** d'examiner notre travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à **M^{elle} AMITOUCHE Dahbia** doctorante de notre université et stagiaire au laboratoire de chimie du gaz naturel, faculté de chimie de l'USTHB pour ses conseils, ses orientations et surtout sa gentillesse.*

*Nos vifs remerciements à monsieur le Professeur **S. YEFSAH** pour les analyses DRX.*

Nos remerciements vont également aux ingénieurs du laboratoire de travaux pratiques de chimie organique, pour leur disponibilité.

Enfin nous ne saurons conclure ces remerciements sans exprimer notre profonde gratitude et affection à nos parents et nos deux familles pour leur soutien.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

*A Mes très chers parents (**Yemma et Baba**) qui ont sacrifié pour que je puisse arriver un jour jusque là et qui m'ont beaucoup soutenu durant mon cursus.*

*Mes frères : **Mustapha et Ghiles.***

*Ma sœur : **Souhila** et son époux **Aziz***

*A mes grands parents maternels (**Yeh et Djedi lhadj**)*

*A la mémoire de mes grands parents paternels (**Djeddi et Yemma zizou**)*

*À mes amies : **Razika, Nouara, Lila.***

À tous ceux qui m'ont soutenu et aidé pour la réalisation de ce modeste travail et tous ceux qui me sont chers.

Ourdia



Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

*À mes amies : **Ourdia, Nouara, Lila.***

Razika



Liste d'abréviation

- AA** : Acide adipique.
- AG** : Acide glutarique.
- AS** : Acide succinique.
- AO** : Acide oxalique
- ATG** : Analyse thermogravimétrique.
- C_{0,75}VO_x** : C_{0,75}VO_xH_{1,5-2x}PMO₁₂O₄₀
- Cu_aVO_b** : Cu_aVO_bH_cPMO₁₂O₄₀
- DRX** : Diffraction des rayons X.
- EDX** : Spectrométrie à dispersion d'énergie
- H₃PMO₁₂O₄₀** : PMO₁₂
- HPA** : Hétéropolyanion.
- IR-TF** : Infrarouge à transformée de Fourier.
- m_{catal}** : masse de catalyseur
- MEB** : Microscopie à balayage électronique.
- MO**: Micro-ondes
- Ol** : Cyclohexanol.
- One**: Cyclohexanone
- (Ol-One)** mélange cyclohexanone -cyclohexanol
- POM** : Polyoxométallates.
- % Volumique** : Pourcentage volumique
- R(AA)**: Rendement en acide adipique.
- RMN** : Résonance magnétique nucléaire
- UV-Visible** : Ultraviolet-visible.

Figure I.1 : Domaines d'utilisation de l'acide adipique.	3
Figure I.2 : Oxydation de cyclohexanone en AA par le permanganate de potassium.	4
Figure I.3 : Procédé industriel de production de l'AA à partir du benzène.	5
Figure I.4 : Mécanisme de destruction de la couche d'ozone par le N ₂ O.	6
Figure I.5 : Mécanisme de formation des pluies acides à partir du N ₂ O.	6
Figure I.6 : Formation des POMs.	10
Figure I.7 : Structure de a) Keggin ; b) Anderson ; c) Lindqvist ; d) Dawson	11
Figure I.8 : Structure de l'anion de Keggin.	11
Figure I.9 : Agencement structurale (primaire, secondaire et tertiades hétéropolyacides.	12
Figure I.10 : Domaines de recherche des POMs .	14
Figure I.11 : Représentation des trois types de réactions catalysées par les HPA.	15
Figure I.12 : Un four micro-ondes de synthèse chimique.	17
Figure I.13 : Comparaison schématique (a) chauffage conventionnel et (b) chauffage micro-ondes.	18
Figure II.1 : Dispositif expérimental du dosage de l'eau oxygénée par KMnO ₄ .	23
Figure II.2 : Principe de la réaction catalytique.	24
Figure II. 3 : Montage à Reflux « chauffage classique ».	25
Figure II. 4 : Chauffage sous radiations micro-ondes.	26
Figure. III.1 : Spectres FT-IR de PMo ₁₂ et des sels Co _{0,75} VO _x .	30
Figure. III.2 : Spectres FT-IR des sels Cu _a VO _b .	30
Figure III.3: Specters UV-Visible a) PMo ₁₂ b) Co _{0,75} VO _x .	32
Figure III.4 : Spectres UV-Visible des sels Cu _a VO _b .	32
Figure III.5 :Diffractogrammes RX d'acide PMo ₁₂ et des sels Co _{0,75} VO _x , a=Co _{0,75} VO _{0,75} , b= Co _{0,75} VO _{0,50} , c= Co _{0,75} VO _{0,25} , d= Co _{0,75} VO _{0,05} et e= PMo ₁₂ .	33
Figure III.6 : Diffractogrammes RX des sels Cu _a VO _b .	33
Figure.III.7 : Courbe TG du système Co _{0,75} VO _{0,5} .	35
Figure. III.8 : Clichés MEB de l'acide PMo ₁₂ et sels (Cu _a VO _b ; Co _{0,75} VO _x).	36
Schéma. I : Oxydation de la cyclohexanone en acide adipique	38
Figure IV.1 : (A) Spectre IR de l'acide adipique commercial (B) Spectre IR du produit (α) obtenu en présence de Cu _{0,5} VO _{0,5} .	39

Liste des figures

Figure IV.2 : Rendement en AA en fonction de la nature du solvant en présence de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$.	42
Figure IV.3 : Rendement en AA en fonction de la quantité de la (-one) à différentes masses du système $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$.	45
Figure IV.4 : Rendement en AA en fonction du temps de la réaction.	46
Figure IV.5 : Spectre IRTF de l'acide adipique synthétisé par voie d'irradiation (MO).	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Propriétés physiques et chimiques de l'acide adipique.	4
Tableau I.2: Les différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin.	12
Tableau I.3 : Comparaison du chauffage sous micro-ondes avec le chauffage classique.	19
Tableau II.1: les volumes de KMnO_4 .	22
Tableau II.2: Résultats du dosage de H_2O_2 par KMnO_4 .	23
Tableau II.3:Caractéristiques physique des composés organiques étudiés.	27
Tableau III.1 : Résultats DRX de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,5}$	28
Tableau III.2 : Résultats DRX de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$	28
Tableau III.3 : Résultats DRX de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,00}$	28
Tableau III.4 : Résultats DRX de $\text{Cu}_1\text{VO}_{0,00}$	29
Tableau III.5:Compositions chimiques réelles des POMs (Co-VO et Cu-VO).	29
Tableau III.6:Comparaison entre les formules théoriques et les formules expérimentales.	29
Tableau III.7: Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR de l'acide PMo_{12} et des sels $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$.	31
Tableau III.8: Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR des sels Cu_aVO_b .	31
Tableau III.9: Résultats des analyses thermiques des solides Co-VO.	34
Tableau IV.1: Fréquences des bandes de vibration IR caractéristiques des acide carboxyliques AA, AS et AG et celles obtenues en présence du produit(α).	39
Tableau IV.2 : Rendements en AA en présence de la série $\text{Cu}_a\text{VO}_b\text{H}_c\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.	40
Tableau IV.3: Rendement en AA en présence de PMo_{12} et de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x\text{H}_{1,52x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.	41
Tableau IV.4 : Rendements en AA en fonction de la concentration de H_2O_2 à différentes masse de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$.	43
Tableau IV.5 : Rendements en AA en fonction de la concentration de H_2O_2 à 0,03g.	43
Tableau IV.6 : Rendement en AA en fonction de la variation de la masse du catalyseur a différentes quantités du substrat en présence du système $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$.	44
Tableau IV.7: Paramètres préliminaires de la réaction d'oxydation de la (-one) en AA en présence de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sous activation(MO).	48
Tableau IV.8: Rendement en AA en fonction de la nature de solvant.	49
Tableau IV.9 : Rendement en AA en fonction de la composition du mélange (one)/(ol).	50
Tableau IV.10: Rendement en AA en fonction de la composition cationique du POM.	50
Tableau IV.11: Comparaison entre les conditions optimales des deux modes d'activation (chauffage classique et MO).	51

Introduction générale 1

Chapitre I :Etude bibliographique

I.1.L'ACIDE ADIPIQUE..... 3

I.1.1. Définition et applications 3

I.1.2. Proprietes physico-chimique 3

I.1.3. Production de l'acide adipique 4

 I.1.3.1. Procédé du laboratoire..... 4

 I.1.3.2. Procédé industriel 4

I.1.4. Impact de la production de l'acide adipique sur l'environnement 5

 I.1.4.1. Le protoxyde d'azote et l'environnement 6

 I.1.4.2. Le protoxyde d'azote et la santé humaine 6

 I.1.4.3. Des procédés pour la réduction du N₂O 7

I.1.5. Propositions de nouvelles voies de synthese de l'acide adipique 7

I.1.6. Utilisation du peroxyde d'hydrogène 8

I.1.7. Utilisation des POMs pour la production de l'AA..... 8

I.2. GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES 9

I.2.1. Définition des polyoxométallates..... 9

I.2.2. Structure des polyoxométallates..... 10

 I.2.2.1.structure primaire 10

 a. Structure de l'hétéropolyanion de type keggin 11

 I.2.2.2. Structure secondaire 12

 I.2.2.3. Structure cristalline 12

I.2.3. Propriétés des hétéropolycomposés 13

 I.2.3.1. Propriétés acido-basiques..... 13

 I.2.3.2. Propriétés redox 13

I.2.4. Stabilité thermique des Hétéropolyanions..... 13

 I.2.4.1. A l'état solide 13

 I.2.4.2 En solution 14

I.2.5. Domaine d'utilisation des polyoxometallates 14

 • En catalyse 15

Sommaire

a. Catalyse hétérogène.....	15
b. Catalyse homogène	16
I.3. LES MICRO-ONDES.....	16
I.3.1. Introduction	16
I.3.2. Définition	17
I.3.3. Le chauffage micro-onde	17
I.3.4. Mode de fonctionnement des micro-ondes	18
Références bibliographiques	

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....	20
II.1.1. Spectroscopie infra-rouge (IR)	20
II.1.2. Spectroscopie uv-visible(UV).....	20
II.1.3. Diffraction des rayon X.....	20
II.1.4. Microscopie electronique a balayage (MEB) et spectrometrie a dispersion d'energie (EDX) couplée au MEB	21
II.1.5. Analyse thermogravimetric(ATG).....	21
II.1.6. Mesure du point de fusion.....	21
II.2. PARTIE CATALYTIQUE	21
II.2.1. Dosage de H ₂ O ₂ par le permanganate de potassium.....	22
II.2.2. Tests catalytiques	24
II.2.2.1. Mode opératoire.....	24
A. Chauffage classique	24
B. Chauffage sous irradiation micro-ondes.....	25

Chapitre III : Caracterisation physico-chimique

III.1. SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE (EDX) COUPLEE AU MEB	28
III.2 SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (FTIR).....	30
III.3. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE (UV)	32
III.4. DIFRACTION DES RAYON X (DRX)	33
III.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE(ATG)	34
III.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	35
III.7. Conclusion	37
Références	

Chapitre IV : Activité catalytique

IV.1.SYNTHESE DE L'ACIDE ADIPIQUE EN MODE D'ACTIVATION CLASSIQUE (CHAUFFAGE SOUS REFLUX)	38
IV.1.1.Effet de la composition de l'heteropolysel sur le rendement en acide adipique . 40	
IV.1.1.1.Activité catalytique de la série Cu_aVO_b dans la synthèse d'AA via l'oxydation de la cyclohexanone	40
IV.1.1.2. Activité catalytique de la série $Co_{0,75}VO_x$ dans la synthèse d'AA via l'oxydation de la cyclohexanone.....	41
IV.1.2.Effet de la variation des parametres reactionnels sur le rendement en AA en presence du systeme $Co_{0,75}VO_{0,25}$	42
IV.1.2.1. Effet de la nature du solvant	42
IV.1.2.2. Effet de la concentration de H_2O_2	42
IV.1.2.3. Effet du rapport masse du catalyseur/quantité du substrat.....	44
IV.1.2.4. Effet du temps de la réaction.....	45
IV.1.3.Conclusion.....	46
IV.2.SYNTHESE DE L'ACIDE ADIPIQUE EN MODE D'ACTIVATION SOUS IRRADIATION MICRO-ONDE	47
IV.2.1. Etude priliminaire.....	48
IV.2.2. Effet de la nature du solvant sur le rendement en AA.....	49
IV.2.3. Effet du rapport one) / (-ol) sur le rendement en AA	49
IV.2.4. Effet de la composition cationique du POM sur le rendement en AA	50
IV.2.5. Etude comparative.....	51
IV.2.6.conclusion.....	52
Références	
Conclusion générale.....	53

La chimie fait partie de notre quotidien, mais souffre d'une image négative auprès du grand public. Considérée comme polluante et dangereuse, la chimie connaît depuis le début des années 1990 une profonde mutation avec l'émergence de la chimie durable ou chimie verte. La catalyse, un des piliers fondamentaux de cette nouvelle chimie dite verte, occupe une place stratégique dans la recherche de procédés de synthèse plus écologiques et plus économiques en atomes et en énergie dans le but de limiter l'impact négatif de la chimie sur l'Homme et sur l'environnement.

La synthèse écologique de l'acide adipique (AA) par voie catalytique est d'intérêt capital. Avec une capacité de production $> 2\text{Mt/an}$ et un large éventail de domaines d'applications (la fabrication du nylon 6,6, des plastiques polyuréthanes, comme additif alimentaire, dans le monde des cosmétiques...), l'AA est l'un des produits les plus synthétisés dans le monde industriel d'aujourd'hui.

Le procédé habituellement utilisé pour couvrir le besoin du marché mondial en AA implique l'utilisation de l'acide nitrique concentré comme oxydant, selon une méthode indirecte qui conduit à un rendement de 98% en AA à partir du cyclohexane via la cyclohexanone et le cyclohexanol, en présence de catalyseur Cu/V.

L'inconvénient major de ce procédé est la formation des oxydes d'azote notamment l'oxyde nitreux N_2O . Ce dernier est un puissant gaz à effet de serre avec un pouvoir de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que le CO_2 et une période de séjour dans l'atmosphère supérieure à 100ans. Il est également à l'origine de la destruction de la couche d'ozone et aussi un des responsables majeurs de la formation des pluies acides. Il est ainsi qualifié de puissant vecteur de pollution atmosphérique. Il apparaît donc urgent de trouver une issue écologique pour substituer ce procédé.

Afin de remédier à ces contraintes environnementales, plusieurs voies ont été proposés dans la littérature pour remplacer l'acide nitrique par des oxydants propres et écologiques tel que le peroxyde d'hydrogène qui présente plusieurs atouts environnementaux. En effet, il est considéré comme une source propre d'oxygène, non corrosif, non toxique, non polluant et surtout bon marché en plus sa décomposition conduit uniquement à la formation de l'eau comme sous produit. En contrepartie son utilisation en phase liquide nécessite un milieu acide qui provient généralement des acides organiques ou minéraux. Ces acides forment une autre source de pollution.

La combinaison ou l'association des polyoxometalates (POMs) de type Keggin, matériaux bifonctionnels, propres et facile à synthétiser avec le peroxyde d'hydrogène dans le protocole de synthèse de l'acide adipique semble être la formule la mieux adaptée pour une production écologique de l'AA.

C'est dans cette voie que se situe cette présente étude qui a pour but dans un premier temps, de caractériser par diverses techniques d'analyses physico-chimiques deux familles de polyoxométallates de structure Keggin à contre ion mixte de formule $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x\text{H}_{1,5-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Co-VO) et $\text{Cu}_a\text{VO}_b\text{H}_c\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cu-VO), et dans un second temps, d'étudier l'activité catalytique de ces solides dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique en présence de H_2O_2 comme oxydant, dans des conditions douces sans solvant. En dernier, et pour la première fois, nous nous sommes proposé d'étudier cette réaction de synthèse de l'AA par un nouveau mode d'activation sous irradiations micro-ondes(MO)).

Le présent manuscrit se divise en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique partagée en trois volets (AA, POMs et MO). Le second, s'intéresse aux techniques de caractérisation des solides et les conditions du test catalytique. Le troisième chapitre est réservé aux résultats des différentes caractérisations physico-chimiques des matériaux étudiés. Le quatrième, regroupe les résultats de la réactivité catalytique de ces solides dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en AA via les deux modes d'activation (classique et MO). Une conclusion générale clôturera ce travail.

Cet aperçu bibliographique est divisé en deux grands volets. Le premier est dédié à l'acide adipique et le second à la famille des matériaux polyoxométalliques (POMs). Un dernier court aperçu est dédié aux micro-ondes.

I.1.L'ACIDE ADIPIQUE

I.1.1. DEFINITION ET APPLICATIONS

L'acide adipique (AA) de structure monoclinique est un composé organique de la famille des diacides carboxyliques de formule brute $C_6H_{10}O_4$, solide blanc cristallisé, Principalement utilisé dans la production industrielle du nylon (6,6 polyamide), des résines.... Il est aussi employé comme agent plastifiant dans la production du polyvinyle chloride (PVC) et polyvinyle butyral (PVB), comme régulateur de l'acidité de nombreux aliments(E355), dans le domaine des cosmétiques, des produits pharmaceutiques, des engrais, ou encore dans les papiers et cires (Figure I.1).Il est naturellement présent en petites quantités dans le jus de betterave et de canne à sucre [1-3].



Figure I.1 : Domaines d'utilisation de l'acide adipique [4].

I.1.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les propriétés physico-chimiques de l'acide adipique sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Propriétés Physiques et chimiques d'AA

Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	C ₆ H ₁₀ O ₄	T° fusion	152 °C
pKa	pK _{a1} : 4,43 pK _{a2} : 5,42	T° ébullition	338 °C
Solubilité	Dans l'eau : 14 g/l à 15 °C)	Masse volumique	1,36 g·cm ⁻³
		Masse molaire	146,1412 ± 0,0067 g/mol

I.1.3. PRODUCTION DE L'ACIDE ADIPIQUE

En 2010, la capacité globale de la production de l'AA était d'environ 2,6 millions de tonnes par an, et atteindra les 3,3 millions de tonnes vers la fin 2016, soit une croissance annuelle de l'ordre de 3% [5]. Ce monomère est produit soit à l'échelle du laboratoire ou à grande échelle en industrie.

I.1.3.1. Procédé du laboratoire

Au laboratoire l'acide hexanedioïque est obtenue via l'oxydation de la cyclohexanone C₆H₁₀O par le permanganate de potassium en milieu basique selon la réaction suivante [6]:

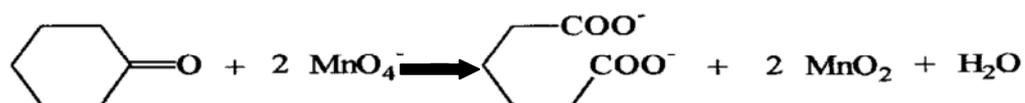


Figure I.2 : Oxydation de cyclohexanone en AA par le permanganate de potassium.

I.1.3.2. Procédé industriel

L'AA est produit industriellement par un procédé à deux étapes (Figure .I.3) [7,8].

Première étape : elle correspond soit à :

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

Les réactifs, cyclohexane, cyclohexène et phénol sont obtenus à partir de l'hydrogénation ou de l'oxydation du benzène.

Seconde étape : dans cette seconde étape, le mélange (-ol /-one) ou le (-ol) seul est oxydé en AA en présence d'acide nitrique (HNO_3), comme oxydant et d'un catalyseur à base de cuivre et de vanadium (Cu/V).

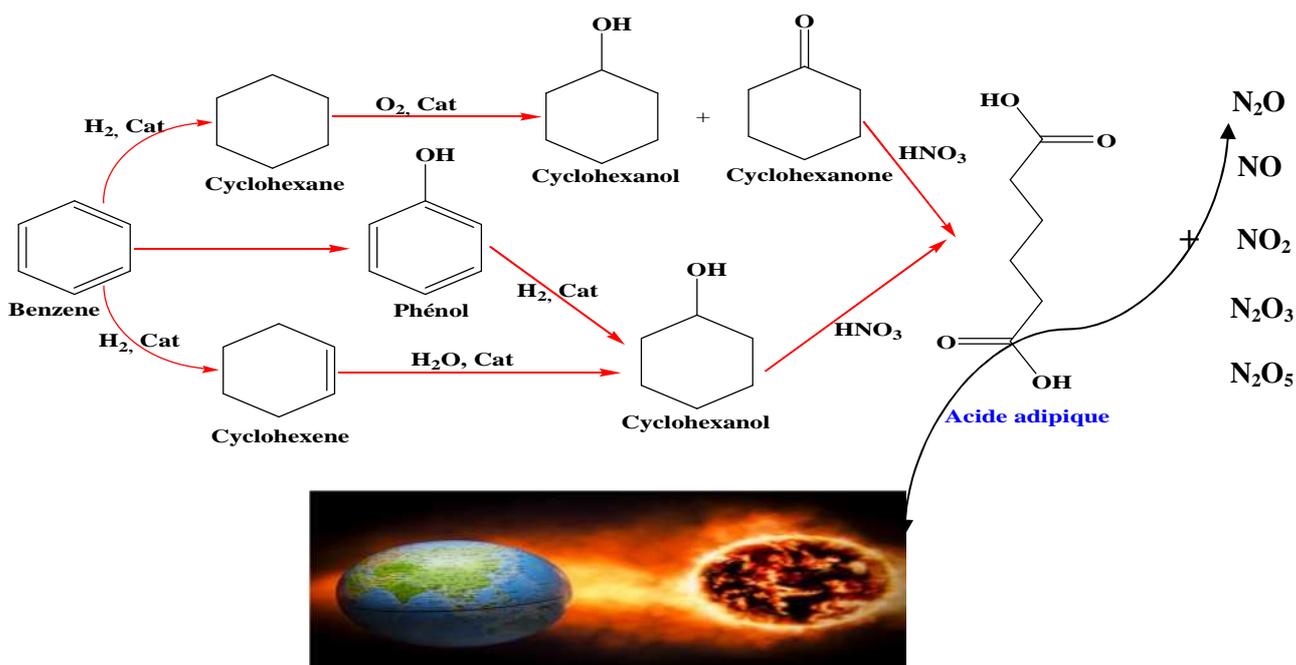


Figure I.3 : Procédé industriel de production de l'AA à partir du benzène [8].

1.1.4. IMPACT DE LA PRODUCTION DE L'ACIDE ADIPIQUE SUR L'ENVIRONNEMENT

En plus d'être un procédé coûteux et multi-étapes, le processus industriel de production de l'acide adipique présente de sérieuses contraintes environnementales (2ème étape). En effet, l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3]=60\%$), oxydant agressif, conduit après sa réduction à la formation d'oxydes d'azote (NO , NO_2 et N_2O) à proportion équivalente de celle de l'acide adipique (1 mole de N_2O pour 1 mole d'AA produit) soit un dégagement de l'ordre de 700 000t/an [9]. Les gaz NO , NO_2 sont recyclés pour former l'acide nitrique, alors que le protoxyde d'azote N_2O , gaz polluant, nocif et à effet de serre, qui en plus d'être à l'origine de la destruction de la couche d'ozone, a un pouvoir de réchauffement

climatique global d'environ 310 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone CO₂ [10], est évacué vers l'extérieur [11, 12].

I.1.4.1. Le protoxyde d'azote et l'environnement

L'oxyde nitreux de formule chimique N₂O et une période de vie d'environ 120 ans, est un gaz incolore et ininflammable, très stable dans les basses couches atmosphériques (troposphère). Cependant, sa décomposition photochimique dans la stratosphère (couche plus élevée de l'atmosphère) conduit à la formation l'oxyde nitrique NO. Ce dernier est le fameux destructeur de la couche d'ozone (Figure .I.4) et aussi un des responsables majeurs à la formation des pluies acides (Figure .I.5) [13,14]. N₂O est produit naturellement par le sol et les océans mais il est également issu de l'utilisation d'engrais azotés et de la combustion de matière organique et de combustibles fossiles. En outre, 10% du protoxyde d'azote libéré dans l'atmosphère chaque année provient de la production d'acide adipique [15].

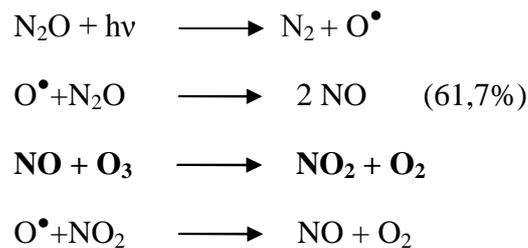


Figure I.4 : Mécanisme de destruction de la couche d'ozone par le N₂O

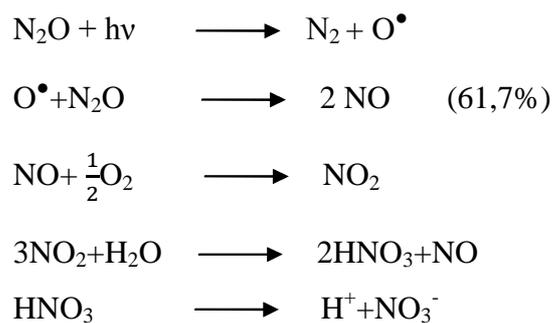


Figure I.5 : Mécanisme de formation des pluies acides à partir du N₂O.

I.1.4.2. Le protoxyde d'azote et la santé humaine

Le protoxyde d'azote est classé comme un gaz non cancérigène pour l'homme, en revanche, il présente des effets toxiques indéniables : neurologique, hématologique et

surtout une toxicité sur la fonction de reproduction (troubles de la fertilité, augmentation des avortements) [16].

I.1.4.3. Des procédés pour la réduction du N₂O

En raison de la restriction de la loi, les industries produisant de l'acide adipique ont dû mettre en œuvre des technologies de réduction des émissions de N₂O tels que :

- La dissociation catalytique du N₂O en N₂ et O₂.
- La décomposition de N₂O dans les chaudières (destruction thermique).
- La conversion de N₂O [17].

I.1.5. PROPOSITIONS DE NOUVELLES VOIES DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE

Dans le cadre de l'industrie chimique actuelle, les processus de production d'AA doivent se conformer aux normes environnementales restrictives et les technologies mises en œuvre devraient être durables d'un point de vue énergétique et environnemental. En ce sens, les stratégies actuelles d'amélioration sont axées à la fois sur la substitution de l'acide nitrique par d'autres oxydants et l'utilisation de systèmes catalytiques moins nocifs et moins corrosifs.

- S. Chavan et coll ont obtenu des rendements intéressants en AA via l'oxydation du cyclohexane à 413 K en présence des systèmes catalytiques Co/Mn dopé au titane silicalite de structure (HTS) en utilisant l'oxygène comme oxydant [18].
- K.Sato et coll ont obtenu, 93% de rendement en AA, en absence de solvant organique, en utilisant [CH₃ (n-C₈H₁₇)₃N] HSO₄ comme agent de transfert de phase, H₂O₂ à 30% comme oxydant et Na₂WO₄.2H₂O comme catalyseur via l'oxydation du cyclohexène [19].
- Fujitani et coll. ont obtenu 61% de rendement en AA via l'oxydation du cyclohexène en présence d'un catalyseur tungstique et de H₂O₂ [20].
- Oguchi et coll. ont obtenu 62% de rendement en AA et 18% de rendement en diol à partir de l'oxydation du cyclohexène en présence de H₂O₂ à 35% en utilisant le tert-butanol comme solvant et un acide tungstique comme catalyseur [21].
- Laylin et coll [22] ont obtenu 52% de rendement en AA à partir de l'oxydation du cyclohexanol en milieu aqueux, basique en utilisant une électrode en NiOOH.
- Frost et al [23] ont obtenu 99% d'AA après uniquement 2 heures de réaction à température ambiante par voie biologique. Le protocole est basé sur la transformation

microbienne de D-glucose en acide mucique en présence des bactéries *Esterichia Coli* puis de le convertir directement par voie catalytique en acide adipique.

1.1.6. UTILISATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE

Dans un contexte de chimie durable, des systèmes oxydants alternatifs plus écologiques dont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont apparus pour remplacer les systèmes oxydants conventionnels peu respectueux de l'environnement. Ce dernier est l'oxydant préféré des industriels. En plus d'être relativement non toxique, facile à manipuler, sa décomposition conduit uniquement à l'eau comme sous-produit [24-27]. En revanche, son utilisation comme substituant à l'acide nitrique dans le processus de production de l'acide adipique nécessite en plus un milieu acide. Cette acidité constitue une autre source de pollution vue qu'elle provient généralement des acides organiques ou minéraux qui engendrent des conséquences négatives sur l'environnement en raison des phénomènes de corrosion et de toxicité.

L'utilisation des polyoxométallates (POMs) de type Keggin comme catalyseur est une voie potentielle pour faire face à ces inconvénients. En effet, ils sont de nature bifonctionnelle (acide et redox). Ainsi l'acidité et les propriétés oxydantes nécessaires à l'oxydation du substrat pourraient provenir uniquement du POM.

1.1.7. UTILISATION DES POMS POUR LA PRODUCTION DE L'AA

Divers systèmes hétéropolyanioniques (HPA) ont été testés dans les processus de production de l'acide adipique par voie catalytique en présence du peroxyde d'hydrogène. Ainsi :

- En 1984, Nomiya et coll [28] ont obtenu des rendement en AA variant de 38 à 95% sur des hétéropolysels de formule $[(n C_4H_9)_4N]_3PMo_{12}O_{40}$ et $[(n-C_4H_9)_4N]_3PW_{12}O_{40}$, dans la réaction d'oxydation du (ol) en AA via la (one), en présence de H_2O_2 .
- En 2011, F. Cavani et coll [29] ont examiné l'activité catalytique des hétéropolyacides de type Keggin $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ avec ($x = 1$ et 2) dans l'oxydation homogène de la cyclohexanone en AA par l'oxygène en présence de l'acide acétique.
- Depuis 2013 à ce jour C. Rabia et coll [30] ont montré l'efficacité de différentes familles d'hétéropolysels de structure Keggin ou Dawson dans des procédés économiques et écologiques de production de l'acide adipique via l'oxydation de la (-one), du (-ol) ou du mélange (-ol/-one) en AA en présence de H_2O_2 et dans des conditions douces sans

solvant. En conséquence, ils ont obtenu des rendements variant de 32-75% en AA sur des catalyseurs de type Keggin de formule $H_{3-2x}Co_xPMo_{12}O_{40}$, [30] $H_{3-2x}M_xPMo_{12}O_{40}$ (M=Ni, Co ou Fe) [31] et $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ [32]. En présence des matériaux de structure Dawson, $K_6P_2W_{18}O_{62}$, $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$, $K_6P_2Mo_5W_{13}O_{62}$ et $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ les rendements en AA atteints sont de l'ordre de 69% [33]. Les auteurs ont attribué ce rendement élevé en AA non pas uniquement au caractère acide du catalyseur comme rapportés par certains chercheurs dans le cas des POMs P/W et P/Mo [34] mais également à son pouvoir oxydant, mis en évidence par le changement de couleur du jaune, vert ou marron (forme oxydée du POM) vers le bleu (forme réduite du POM) après la réaction d'oxydation du réactif. Ils ont également mis en évidence par RMN du phosphore la présence de nouvelles espèces péroxo qui seraient probablement l'espèce active de ces systèmes.

La synthèse des résultats de ces divers travaux de recherche et d'autres mettent en évidence la capacité des polyoxométallates, comme candidats de substitution à l'acide nitrique dans le processus d'une production propre et saine, sans aucune contrainte environnementale de l'acide adipique. En plus, ce sont des solides non corrosifs, non toxiques et non polluants. Ainsi, une description générale des polyoxométallates et de leurs capacités et particularités s'imposent.

I.2. GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

Depuis les années 1970, la chimie des POMs est un secteur en pleine expansion dans des domaines très variés tels que le traitement des déchets nucléaires, la chimie analytique, le magnétisme moléculaire, la médecine et la catalyse. Et c'est essentiellement sur cette dernière que nous allons nous concentrer. Mais avant toute chose, on commence par leurs descriptions.

II.2.1. DEFINITION DES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates sont des nano composés non toxiques et non odorants de masses molaires élevées de 2000 à 4000 g/mole. Ils sont constitués d'hétéropolyanions noté HPA de formule $X_xM_yO_z^{n-}$, où M est un métal de transition (Mo^{VI} , W^{VI} et V^V) et X un hétéroatome (P^V , Si^{IV} , As^V), de contre-ions A ($A=H_3O^+$, alcalins, alcalino-terreux,

métaux de transition, groupements organiques) et de molécules d'eau d'hydratation ($n\text{H}_2\text{O}$) (Figure. I.6).

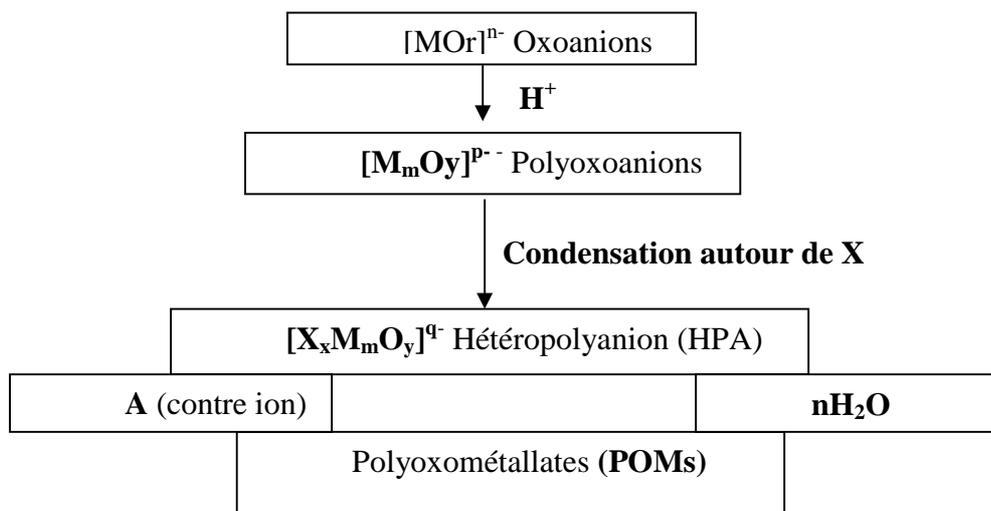


Figure I.6 : Formation des POMs

II.2.2. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES

La recherche dans ce domaine continue à donner des structures variées et souvent spectaculaires. De très nombreux composés sont obtenus soit par variation du rapport M/X (9, 11, 12, 17, 18, ...), soit en changeant X ($\text{Si}(\text{IV})$, $\text{Ge}(\text{IV})$, $\text{P}(\text{V})$, $\text{As}(\text{V})$, etc.) ou M ($\text{W}(\text{VI})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{V}(\text{V})$, etc.) La structure de l'hétéropolyanion $\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y^{n-}$ est appelée structure primaire et celle du polyoxométallate constitué de l'hétéropolyanion, du contre ion et des molécules d'eau, structure secondaire [35]. La structure primaire est généralement stable, alors que la secondaire peut évoluer avec les traitements thermiques et la nature du contre-ion.

II.2.2.1. Structure primaire

Les hétéropolyanions (HPA), les mieux connus sont ceux qui ont un rapport M/X , dans lesquels les octaèdres sont organisés autour d'un ou de deux tétraèdre(s) XO_4 suivant une structure qui porte le nom de celui qui l'a résolue (Fig. I-1). Ces structures possèdent en commun l'octaèdre MO_6 comme unité de base, dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène, l'atome métallique étant situé au centre. On distingue ainsi plusieurs structures, les plus connus sont ceux avec des rapports : $\text{M}/\text{X}=12$ ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$) isolée en 1934 par Keggin [36], $[34]\text{M}/\text{X}=6$ ($\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$) isolée en 1937 par Anderson [37] ou

($\text{XM}_6\text{O}_{19}^{n-}$) isolée en 1952 par Linvist [38] et $\text{M/X}=9$ ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$) isolée en 1954 par Dawson [39].

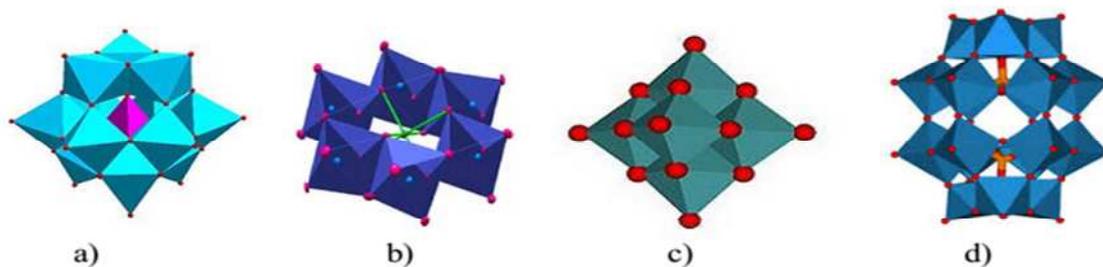


Figure I.7 : Structure de a) Keggin ; b) Anderson ; c) Lindqvist ; d) Dawson.

Dans ce travail on s'intéressera uniquement à la structure de Keggin.

a- Structure de l'hétéropolyanion de type Keggin

La structure primaire de l'anion Keggin $\{\text{XM}_{12}\}$ peut être décrite comme l'assemblage de quatre groupements $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$, appelés triades, autour d'un hétéroélément de type $\{\text{XO}_4\}$. Chaque triade est composée de trois groupements $\{\text{MO}_6\}$ possédant trois arêtes communes, ainsi qu'un atome d'oxygène formant un pont oxo avec le tétraèdre central. Les triades sont connectées entre elles par leurs sommets ou leurs arêtes.

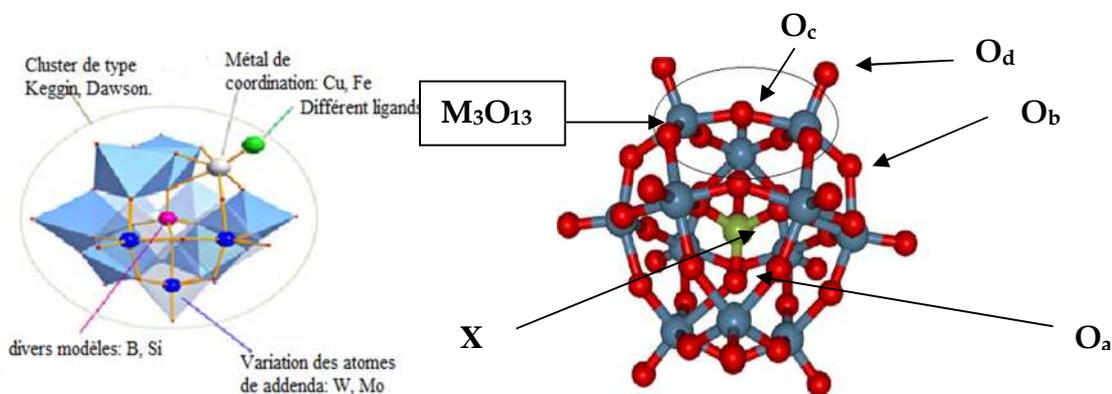


Figure I.8 : Structure de l'anion de Keggin [40 ,41]

Dans cette structure les 40 atomes d'oxygène notés O_a , O_b , O_c et O_d (ou O_t) occupent quatre positions différentes présentées dans le tableau I.2.

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

Atomes d'oxygène	Nombre d'atomes	Liaisons atomiques
O_a	04	Atomes d'oxygène communs au tétraèdre central XO ₄ et aux trois octaèdres MO ₆ d'un même groupement trimétallique M ₃ O ₁₃ (X-O _a)
O_b	12	Atomes d'oxygène communs aux octaèdres de 2 groupements M ₃ O ₁₃ différents (M-O _b -M).
O_c	12	Atomes d'oxygènes communs aux octaèdres d'un même groupement M ₃ O ₁₃ (M-O _c -M)
O_d ou O_t	12	Atomes d'oxygène (oxygènes terminaux) reliés à un seul atome métallique M (M=O _d).

II.2.2.2. Structure secondaire

La structure secondaire du polyoxométallates est très sensible au nombre de molécules d'eau d'hydratation et à la nature du contre- ion [42]. Plus le degré d'hydratation du HPA est élevé plus la symétrie de la structure est grande.

Les protons de l'hétéropolyacide hydraté s'associent à deux ou à quatre molécules d'eau pour former des ponts dihydroxonium H₅O₂⁺ ou tétrahydroxonium H₉O₄⁺ entre les différentes unités de Keggin (Figure.I.9).

II.2.2.3. Structure cristalline

Egalement appelée structure tertiaire, ture cristalline la struc représente quant à elle la façon dont la structure secondaire s'arrange pour former le cristal (Figure.I.9), et touche aux propriétés texturales comme la taille des particules, la superficie, ou la porosité.

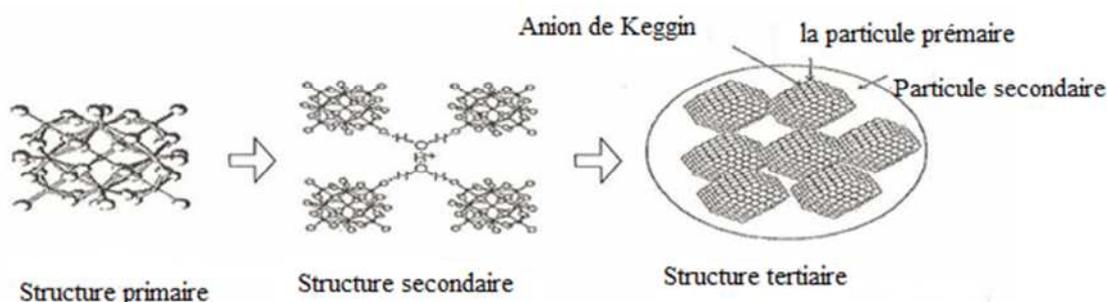


Figure I.9 : Agencement structurale (primaire, secondaire et tertiaire) des hétéropolyacides [43]

1.2.3. PROPRIETES DES HETEROPOLYCOMPOSES

Les POMs présentent une large gamme de propriétés acides et redox qui peuvent être modulées en fonction de la nature des constituants. Ils ont aussi l'avantage de pouvoir être utilisés aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide.

1.2.3.1. Propriétés acido-basiques

Dotés d'une très forte acidité de Brønsted, plus élevée que celle des acides minéraux (HCl, HClO₄, HNO₃...), les HPA sont qualifiés de super acide. Leur force d'acidité est attribuée à la forte dispersion des charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et au niveau des liaisons M–O_d [44]. Contrairement aux acides conventionnels (polyacides), tous les protons de l'HPA sont équivalents et très mobiles. En plus de cette acidité de Bronsted, les POMs possèdent également une acidité de Lewis qui est liée à la nature des éléments constitutifs (composition de l'hétéropolyacide). Ainsi, les tungstates sont plus acides que les molybdates qui sont à leur tour plus acide que les vanadates (W > Mo > V) et les phosphates sont plus acides que leur homologue silicates (P > Si). Selon la nature de l'anion, les POMs de type Keggin sont plus acides que les POMs de type Dawson [45].

1.2.3.2. Propriétés Redox

En plus de leur super acidité, les HPA ont un pouvoir oxydant très élevé. A l'état liquide comme à l'état solide, ils sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropolybleus", tout en conservant leur structure [46,47], ils sont ainsi qualifiés de réservoirs d'électrons. Leur potentiel d'oxydation dépend de l'atome de coordination (V, Mo, W) et de la nature des contre-ions. Il croit dans l'ordre suivant : **HPA-W < HPA-Mo < HPA-V** [39,48] D'autres travaux ont souligné l'effet de la nature du contre ion sur le pouvoir rédox du POM. Ainsi avec des métaux de transition (Ni, Cu, Fe, Co...) en position de contre ion le POM devient plus oxydant que l'acide correspondant. [30,31,19]

1.2.4. STABILITE THERMIQUE DES HETEROPOLYANIONS

1.2.4.1. A l'état solide

Un des obstacles majeurs auxquels sont confrontés les industriels et les chercheurs universitaires dans le secteur des POMs est leur faible stabilité thermique avec de basses températures de décomposition entre 340°C (pour les acides) et avoisinant 500°C (pour les sels) [49] En effet, un catalyseur actif et sélectif ne peut être développé dans un procédé

catalytique industriel que si ses performances sont stables dans le temps. Un ordre de stabilité thermique des acides et des sels est établi respectivement comme suit :



I.2.4.2 En solution

La stabilité des polyoxométallates de structure de Keggin en solution dépend de la nature du solvant, de l'acidité et de la concentration du milieu. Ils sont stables en solution à pH acide. En solution aqueuse diluée, ils ont tendance à se décomposer. Leur stabilité est renforcée en milieu organique, lorsque le contre ion est un cation alkylammonium [50-51]. Il est à noter que la forme la plus stable des HPAs non réduits, en solution aqueuse, est la forme α .

I.2.5. DOMAINE D'UTILISATION DES POLYOXOMETALLATES

Avec cette diversité de caractéristiques très particulières, les POMs trouvent des applications potentielles dans divers domaines de recherche (Figure.1.10) tels que :

- La médecine, en raison de leur activité antivirale et anti-tumorale [52].
- En science des matériaux, en raison de leur versatilité chimique, structurale et électronique [53].
- En chimie analytique, pour le dosage de plusieurs éléments tels que : As, P, Si.
- En électronique, comme conducteurs protoniques.
- Dans le traitement des déchets radioactifs, ils peuvent simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans ces déchets.

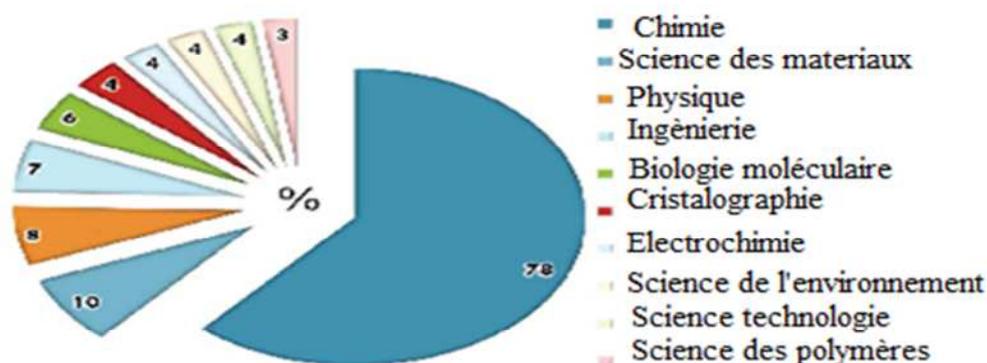


Figure I.10 : Domaines d'application des POMs(web of période 1945-2013)[54].

- **En catalyse :**

Près de 80-85 % des brevets et des publications consacrés à l'application des POMs, appartiennent au domaine de la catalyse [55]. En effet, ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés dans des réactions faisant intervenir des sites acides et/ou des sites redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Généralement, les tungstates sont utilisés en catalyse acide et les molybdates en catalyse redox.

a. Catalyse hétérogène

Dans des systèmes hétérogènes, les réactions catalysées par les HPAs peuvent être classées en trois familles (Figure I.11) :

Des réactions de surface (Surface-type) : dans les quelles les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface du POM. L'activité est alors proportionnelle à la surface spécifique du POMs. L'oxydation de la méthacroléine [56] du monoxyde de carbone et l'isomérisation du cis-2-butène sont des exemples de ces réactions redox de surface.

Des réactions de cœur de type I (Bulk-type I) : dans les quelles les réactifs polaires pénètrent au cœur du polyanion en se substituant à l'eau de cristallisation pour réagir. Ceci à été observé en catalyse acide dans des réactions de déshydratation des alcools à basse température [57], La vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur.

Des réactions de cœur de type II (Bulk-type II) : sont des réactions redox de haute température. Les molécules des réactifs restent à la surface et il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur. L'activité dépend de la quantité du catalyseur et non pas de la surface spécifique.

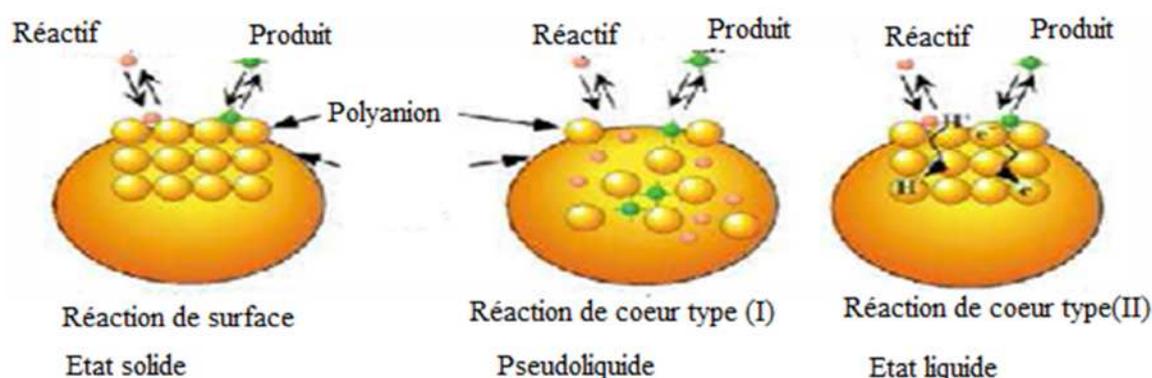


Figure I.11 : Représentation des trois types de réactions catalysées par les HPA [58-59]

b. Catalyse homogène

En solution les POMs sont également actifs dans des réactions acides d'hydratation du propène [60], du n-butène et de l'isobutène, de condensation pour la synthèse des vitamines E et C (procédés industriels [61]) de polymérisation du tétrahydrofurane, d'isomérisation des n-paraffines et d'alkylation de l'isobutane et dans les réactions redox telles que l'époxydation des oléfines [62], des amines aliphatiques et aromatiques, des cétones cycliques et dans les coupure oxydante des oléfines.

Un bref aperçu sur le second mode d'activation (chauffage sous irradiation micro-ondes (MO)) utilisé pour la première fois dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique est donné donc le passage suivant. En effet l'objectif recherché est d'ordre économique (une économie d'énergie et en particulier un gain de temps, 30min sous MO contre 20heures sous le mode de chauffage classique) et aussi d'ordre environnemental (absence de solvant, limitation de dégagement de CO₂, synthèse propre ...).

I.3. LES MICRO-ONDES

I.3.1. INTRODUCTION

La chimie sous micro-ondes (Figure.I.12) est une voie en expansion ces dernières années. En effet, elle est de plus en plus utilisée dans les laboratoires de recherches et par les industriels puisque elle répond aux critères de la chimie verte. A la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts et permet de synthétiser de nombreux composés. C'est au cours des années 1975 que les fours micro-ondes domestiques sont apparus dans les laboratoires [63]. Utilisés initialement pour sécher la verrerie ou réaliser des réactions de minéralisation, ce n'est que depuis le milieu des années 1980 que le four à micro-ondes s'est révélé être un bon équipement pour réaliser des synthèses organiques, remplaçant le célèbre « reflux ». La première publication relatant l'utilisation d'un four à micro-ondes pour réaliser une réaction chimique remonte à 1986. C'est un chauffage au cœur de la matière assurant ainsi un gain de temps et une réduction d'énergie considérable (des synthèses en quelques minutes).



Figure I.12 : Un four micro-ondes de synthèse chimique.

1.3.2. DEFINITION

Les micro-ondes sont des radiations électromagnétiques dont les longueurs d'onde varient de 1 mm (ou 1 cm selon les sources) à 1 m, une région comprise entre l'infrarouge et les fréquences hertziennes. La plupart des fours à micro-ondes utilisent une fréquence de 2450 MHz, l'énergie absorbée par les substances polaires stimule la rotation des dipôles moléculaires à une vitesse égale à 4.9×10^9 rotations par seconde, si bien que les frictions causées par ces mouvements génèrent une augmentation rapide de la température du milieu. Donc, contrairement à ce qui se passe lors d'un chauffage classique, la chaleur est transférée de l'intérieur du milieu vers les parois du réacteur [63].

1.3.3. LE CHAUFFAGE MICRO-ONDE

C'est un mode de dissipation de chaleur au cœur de la matière, il résulte une répartition finale de la température bien mieux homogène que par chauffage classique qui offre un gradient de température très important. C'est un chauffage diélectrique qui peut se révéler particulièrement efficace là où les procédés conventionnels sont limités ou inopérants. Il présente les avantages suivants : rapidité, absence d'inertie (seul le produit est chauffé), facilité de mise en œuvre, transfert d'énergie au cœur de la matière sans surchauffe locale, spécificité pour les molécules polaires. Seules les molécules polaires sont échauffées, et plus leur moment dipolaire est élevé, plus elles sont sensibles aux MO, alors que les substrats non polaires ne le sont pas (ils sont dits transparents aux MO). Dans le cas des matériaux solides ou métalliques, la polarisation dite par charge d'espace apparaît quand ceux ci contiennent des électrons de conduction libres mais dont les

déplacements sont limités par certains obstacles. Il est à l'origine de l'échauffement de certains solides et des métaux. Il est à noter que, alors qu'ils réfléchissent les ondes lorsqu'ils présentent une surface polie, les métaux absorbent celles-ci s'ils sont à l'état de poudres, ils deviennent alors utilisables comme catalyseurs ou milieux réactionnels en synthèse organique sous microondes [63]

I.3.4. MODE DE FONCTIONNEMENT DES MICRO-ONDES

L'activation sous micro-ondes résulte de deux contributions (Figure. I.13) :

- Une contribution d'origine thermique résultant de l'agitation moléculaire. En effet, cette activation par rayonnement permet un chauffage extrêmement rapide, uniforme de tout le mélange réactionnel provoqué par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique.
- Une contribution spécifique, d'origine électrostatique résultant d'interactions de type dipôles-dipôles entre les molécules polaires et le champ électrique. Ceci a un effet direct sur la cinétique de la réaction en diminuant ainsi son énergie d'activation [64].

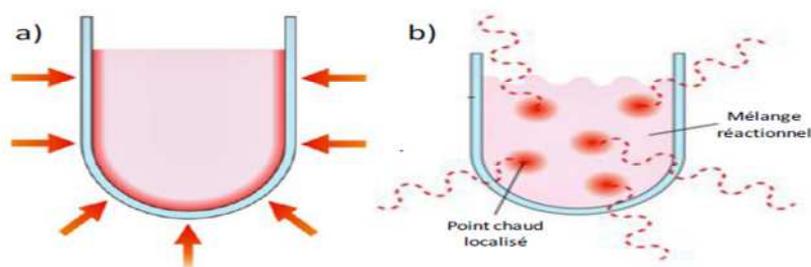


Figure I.13 : Comparaison schématique (a) chauffage conventionnel et (b) chauffage micro-ondes [65].

Le tableau I.3 montre une comparaison entre le mode d'activation conventionnel, chauffage à reflux et le mode d'activation sous micro-ondes.

Tableau I.3 : Comparaison du chauffage sous micro-ondes avec le chauffage classique.

Paramètres	Chauffage Conventionnel	Chauffage par Micro-ondes
Processus de transfert d'énergie	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Primaire par conduction ✓ Secondaire par convection 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Primaire par interaction MO/matière ✓ Secondaire par conduction/convection
Limitations	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Faible rendement énergétique ✓ Chauffage lent ✓ Effet de paroi 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chauffage spécifique ✓ Technologie industrielle en développement
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chauffage général ✓ Technologie industrielle mature. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Meilleure utilisation de l'énergie ✓ Chauffage rapide sélectif ✓ Effets de paroi réduits ✓ Chauffage spécifique

REFERENCES

- [1] N. Spravochnik. Khimika; New Handbook for Chemists and Production Engineers, Professional,” (2005) 1142.
- [2] A.Castellan, J.C.J Bart, and S.Cavallaro, Catal.Today, 9 (1991) 237.
- [3] S. Van de Vyver and Y. Roman-Leshkov, Catal Scies &Tech, (2013) 1465-1479.
- [4] <http://www.grandviewresearch.com/2016>.
- [5] M. Research & Consulting Ltd., Adipic acid 2011 World Market Outlook and Forecast, 2011.
- [6] auvergne.udppc.asso.fr/IMG/doc/TPecole.doc (2016).
- [7] A. Castellan, J.C.J. Bart and S. Cavallaro, Catal. Today 9 (1991) 285.
- [8] A.Castellan,J.C.J.Bart, Cvallaro, Catal. Tod, 9(1991) 255-283
- [9] http://www.chemplan.com/chemplan_demo/sample_reports/Adipicacid.pdf
- [10] M.H. Thiemens, and W.C. Trogler, Science, 251 (1991) 932.
- [11] G. Bellusi, and C. Perego, Kluwer Academic, Plenum, 4 (2000) 4.
- [12] The Kyoto Protocol, United Nations Framework Convention on Climate Change, COP 3 Kyoto, Japan, December 11, 1997.
- [13] H. Rodhe, Science 248 (1990) 1217.
- [14] R.E. Dickinson, R.J. Cicerone, Future global warming from atmospheric trace gases, Nature 319 (1986) 109–115.
- [15] S.Alini, F.Basile,S.Blasioli,C.Rinaldi,A .Vaccari .2007..Appl Catal B: Environmental, 7.
- [16] <http://www.encyclo-ecolo.com/2016>.
- [17] Cavani et al., Sustainable Industrial Processes, Wiley-VCH, 1st edition (2009)
- [18] S. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, J. Catal. 212 (2002) 39–45.
- [19] K. Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, Science, 281 (1998) 1646.
- [20] T. Fujitani, M. Nakazawa, JP 63093746 (1988).
- [21] Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa, Chem. Lett. 18 (1989) 857.
- [22] B. V. Lyalin, V. A. Petrosyan, Russian Chemical Bulletin.“International Edition”, 53,(3) (2004) 688–692.
- [23] M. Draths, J.W. Frost, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 399
- [24] Deng, Y.; Wang, Z. M.; Chen, J. Green Chem, 1 (1999) 275-276.
- [25] Karimi, B.; Ghoreishi-Nezhad, M.; Clark, J. H. Org. Lett, 7 (2005), 625,628
- [26] Jiang, H.; Gong, H.; Yang, Z.; Zhang, X.; Sun, Z. React.Kinet.Catal.Lett. 75(2002) 315,321.
- [27] Recyclable process for sustainable adipic acid production in microemulsions 2010.

- [28] K. Nomiya; M. Miwa; Y.Sugaya. *Polyhedron*. 3, (5), (1984) 607–610.
- [29] F.Cavani, L.Ferroni, A.Frattini, C.Lucarelli, A.Mazzini, K.Raabova, S.Alini, P.Accorinti, P.Accorinti, P.Babini, *Appl Catal A: Gen* 391 (2011) 118-124.
- [30] S.Benadji, A.Tahar, T.Mazari, L.Dermeche, C.Roch.Marchal, C.Rabia, *Catal Lett*, 143, 8 (2013) 749-755.
- [31] T.Mazari, A.Tahar, S.Benadji, L.Dermeche, C.Rabia, *JMSE B3(3)* (2013) 146-152.
- [32] A.Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C.Roch .Marchal and C. Rabia *Catal Lett*, 145,2 (2015) 569-575.
- [33] M.Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Journal of Molecular Catal A: Chemical*, 414 (2016) 72–77.
- [34] S.Ren, Z.Xie, L.Cao, X.Xie, G.Qin, J.Wang. *Catal Comm*, 10, (2009) 464-467.
- [35] M. Misono, in *Proc.10th Int. Congr. Catal. Budapest* (1992).
- [36] F. Keggin, *Proc. Roy. Soc, A*144, (1934) 75.
- [37] J.S Anderson, *Nature*, 140 (1937) 850.
- [38] I. Linvist, *Acta. Cryst.*, 5 (1952) 667.
- [39] B. Dawson, *Acta. Cryst.*, 6 (1953) 113-126.
- [40] S. Herrmann, *Best Masters*, DOI 10.1007/978-3-658-08796-8_4, © Springer Fachmedien Wiesbaden (2015).
- [41] K. Don D. Gunaratne, Venkateshkumar Prabhakaran, Grant E. Johnson, Julia Lask
- [42] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113.
- [43] K. Raabova , *Thèse de doctorat, Université de Bologna*, (2010).
- [44]W.El Nadjar ,*Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi ouzou* ,(2013).
- [45] K. Eguchy, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, M. Takita, *J. Catal.* 101 (1988) 336.
- [46] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal. Rel. Subj.* 49, (1996) 113.
- [47] S. Albonetti, F. Cavani, M. Gazzano, M.Yu. Kutyrev, F. Trifiro, F.C. Aissi, A. Aboukais, M. Guelton, *J. Catal.* 146 (2) (1994) 491.
- [48] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D.Masure, *J. Catal.* 119 (1989) 400.
- [49] D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.* 98 (1998) 359.
- [50] E. Cadot, V. Béreau, B. Marg, S. Halut and F. Sécheresse, *Inorg Chem*,35(1996) 3099-3106.
- [51] C. Rocchiccioli-Deltcheff and M. Fournier, *J. Chem Soc, Faraday Transactions*, 87(1991) 3913-3920.
- [52] Lindqvist, I., *Arkiv Kemi.* 5 (1952) 247.

- [53] D. Sattari, C.L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 634.
- [54] F. Doungmene, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, (2014).
- [55] D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.* 98 (1998) 359.
- [56] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd, E. P. 0043100 (1980).
- [57] M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 69.
- [58] M. Misono, *Chem Comm* (2001) 1141-1152;
- [59] N. Mizuno and M. Misono, *Chem reviews* 98 (1998) 199-218.
- [60] Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama and Y. Izumi, *Chem Reviews* 143 (1995).
- [61] F. Cavani, *Catal. Today* 41 (1998) 73.
- [62] M. Misono, *Catal. Rev.* 29 (1987) 269.
- [63] Cresswell S.L, Haswell S.J. *J. Chem. Educ* 78 (2001) 900-904.
- [64] Pdf Xavier Bataille/RNChimie, 14/04/2005.
- [65] André Loupy, *l'actualité chimique* - février 2004.

II.1. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

Les diverses techniques d'analyse physico-chimiques utilisées dans cette étude pour examiner la structure et la texture des différents matériaux préparés et confirmer la fiabilité des modes de synthèse suivront : les spectroscopies Infra Rouge (IR-TF) et UV-visible (UV), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Quand à l'acide adipique produit principal de notre réaction, sa pureté a été examinée par (IR-TF) et par la mesure de son point de fusion.

II.1.1. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode de choix et de grand intérêt pour l'analyse des systèmes hétéropolyanioniques en particulier ceux à structure de Keggin. En effet, elle permet de vérifier la pureté du composé synthétisé par la présence des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons X-O et M-O de l'anion de Keggin $[XMo_{12}O_{40}]^{n-}$ dans le domaine spectral $1300-300\text{cm}^{-1}$.

Les spectres IR sont enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet **6700 FTIR-CsI**, comprenant un module ATR avec un cristal de diamant et un cristal de Germanium.

II.1.2. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE (UV)

Cette analyse spectrale permet d'identifier les différents transferts de charge ligand-métal au sein d'un solide par absorption de radiations lumineuses à de longueurs d'ondes déterminées. Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 800 nm, sur un spectromètre UV-Visible de marque **Shimadzu UV-1601PC**.

II.1.3. DIFFRACTION DES RAYON X (DRX)

La diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre de poudre de marque **Siemens D5000**, avec une radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel EVA. Cette analyse permet d'identifier le réseau de cristallisation du polyoxométallate synthétisé.

II.1.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE (EDX) COUPLEE AU MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'observation directe de la morphologie du matériau, à savoir la taille et la forme des agglomérats des particules de dimension de l'ordre du micro ou inférieure. Il est cependant difficile d'obtenir une estimation précise de la distribution et de la taille des particules. Les clichés MEB ont été enregistrés sur un microscope de marque **ESEM xL30** de marque Philips. Dans notre étude l'analyse EDX couplée au MEB permet de déterminer les coefficients stochiométriques des éléments de l'HPA confirmant ainsi les formulations théoriques de ces derniers.

II.1.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE(ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la perte de masse en fonction de la température jusqu'à stabilisation de la masse du solide. Les différentes pertes de masse correspondent, dans notre cas, au départ des différentes molécules d'eau selon l'ordre suivant : d'abord l'eau d'hydratation suivi de l'eau de coordination du métal de transition et enfin l'eau de constitution. L'obtention d'un palier correspond à la formation des oxydes provenant de la décomposition du solide. L'ATG a été réalisée sous flux d'azote avec une vitesse de montée en température de 5°C/min jusqu'à 600°C sur un appareil de type TGA 2050.

II.1.6. MESURE DU POINT DE FUSION

Le point de fusion (Tf), caractéristique d'un solide est un moyen simple de vérifier sa pureté. Il correspond à la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous pression atmosphérique. La température de fusion de l'acide adipique (AA) est de 152°C. L'appareil utilisé est de type : **Stuart SMP30**.

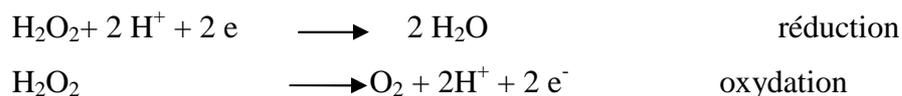
II.2. PARTIE CATALYTIQUE

L'activité catalytique de l'ensemble des matériaux préparée a été examinée dans la réaction d'oxydation en phase homogène de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol (-ol) /cyclohexanone (-one) en acide adipique (AA) suivant deux modes d'activation : un mode conventionnel chauffage classique sous reflux et un autre mode plus économique et plus

respectueux de l'environnement sous irradiation micro-ondes. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à différents % volumiques a été utilisé comme oxydant dans cette réaction.

II.2.1. DOSAGE DE H_2O_2 PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

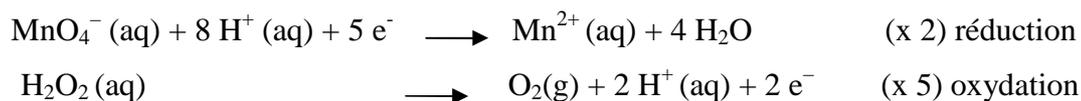
Le dosage de H_2O_2 est indispensable afin de vérifier son % volumique vue que c'est un réactif très sensible à la lumière et à la chaleur. Ce dernier se décompose facilement en eau et en oxygène par dismutation selon les réactions suivantes:



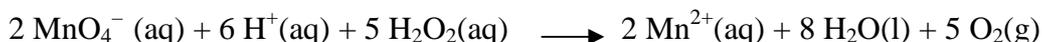
Réaction globale



Principe : Le principe du dosage direct de H_2O_2 par KMnO_4 , consiste à oxyder l'eau oxygénée par le permanganate de potassium suite aux équations suivantes.



Réaction globale :



Protocole du dosage : on prépare d'abord une solution de KMnO_4 (couleur violette) à 0.02M par dilution de 1,58g de KMnO_4 dans 500ml. Puis une dilution à 100ml de 1mL de H_2O_2 . Enfin, on procède au dosage (Figure.II.2) du mélange incolore constitué de 20mL d'eau distillée, 10mL d'acide sulfurique (0,1M) et 10mL d'eau oxygénée par le KMnO_4 (0,02M).

Remarque : le rôle de l'acide sulfurique est d'acidifier le milieu pour éviter la formation d'oxyde de manganèse (MnO_2) et d'avoir le Mn^{2+} .

Il est à noter que dans le cadre de cette étude nous avons utilisé différents % volumiques en H_2O_2 et à chaque fois nous procédons d'abord à son dosage pour vérifier sa concentration. Les résultats du tableau II.1 sont ceux obtenus dans le cadre du dosage d'une eau oxygénée à 30%.

Tableau II.1 : les volumes de KMnO_4 .

Essai	1	2	3	V_{eq}
Volume (KMnO_4) (ml)	20,5	20,9	21,2	20,86

Tableau II.2 : Résultats du dosage de H₂O₂ par KMnO₄

Ve(KMnO ₄)	C(H ₂ O ₂)	C ₀ (H ₂ O ₂)	V(O ₂)	% H ₂ O ₂
20,86ml	0,096mol/L	9,6mol/L	107,52 L	29,32

Le calcul de la concentration en H₂O₂ se fait suivant la réaction globale de titrage.

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

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{(5 * V_e * C(\text{MnO}_4^-))}{2V(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{diluée}) = 0,096\text{M}$$

$$C_0 = 100 * C$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,096 * 100 = 9,6\text{M}$$

$$C_0 = [\text{H}_2\text{O}_2] = 9,6\text{M}$$

Le volume de H₂O₂ est déduit par la loi des gaz parfait:

$$n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2)/2 = 4,8\text{mole}$$

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

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{mole} \longrightarrow 22,4 \text{ L} \\ 4,8\text{mole} \longrightarrow V \end{array} \right\} V = 107,52\text{L}$$

Comme 1volume (1V) d'une solution de H₂O₂ (30%) libère 110V d'O₂

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{V}(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ 30\%} \longrightarrow 110\text{V}(\text{O}_2) \\ X \longrightarrow 107,52 \end{array} \right\} X = 29,32\%$$

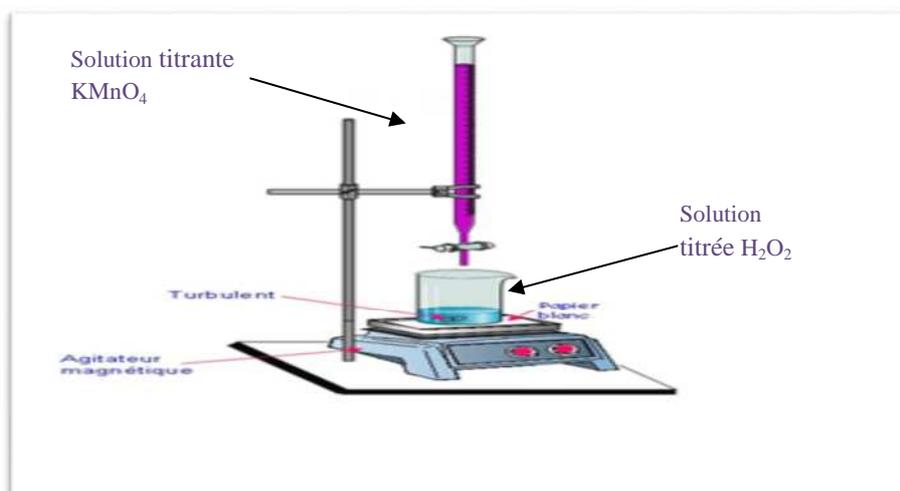


Figure II.1 : Dispositif expérimental du dosage de l'eau oxygénée par KMnO₄

II.2.2. TESTS CATALYTIQUES

Le principe de la réaction consiste à oxyder le substrat qui est un réducteur en acides adipique(AA), glutarique(AG) et succinique(AS) par le catalyseur hétéropoyanionique qui est un oxydant (Figure II.2). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est ensuite utilisé comme oxydant pour réoxyder le POM. Ainsi, le catalyseur réduit avec le passage de Mo(VI) (couleur jaune) en Mo(V) (couleur bleu) est ensuite réoxydé par l'eau oxygénée qui à son tour se réduit en eau.

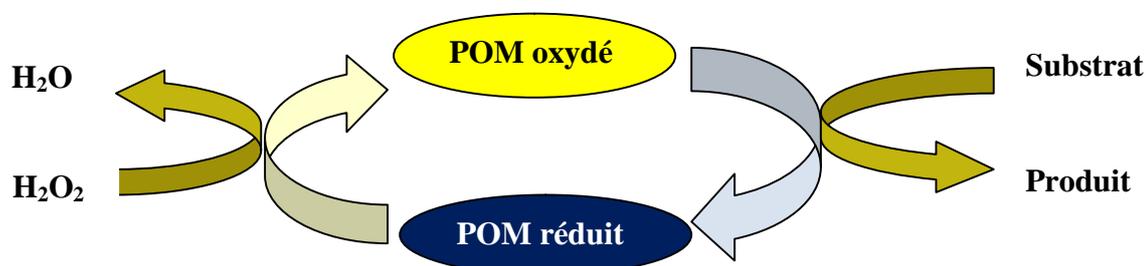


Figure II.2: Principe de la réaction catalytique

Il est à noter qu'en présence des solides vanadomolybdiques le changement de couleur passe de l'orange clair au marron orange.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la formation de l'acide adipique (AA) qui est séparé des autres produits par cristallisation à froid ($4^\circ C$).

II.2.2.1. Mode opératoire

A. Chauffage à classique

1- Introduire une masse m du catalyseur et un volume v du substrat dans un ballon terricole de 250 ml, placé sous réfrigérant dans un bain d'huile à $90^\circ C$ et sous une agitation rigoureuse jusqu'à réduction du catalyseur (couleur bleu).

2- Ajouter un volume $v=0,5ml$ de H_2O_2 jusqu'à ce que le mélange reprenne sa couleur initiale réoxydation du catalyseur (jaune clair). Cette opération est répétée plusieurs fois pendant 20heures.

3- A la fin de réaction (après 20h), le mélange réactionnel est transvasé dans un cristalliseur et mis immédiatement au réfrigérateur. L'AA se cristallise à $4^\circ C$ sous forme de cristaux blancs après 3 à 4 jours.

4- L'AA est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec une solution saturée d'AA, puis séché à l'air libre.

5- Le solide formé est pesé pour calculer le rendement de la réaction par la relation suivante : $R\% = (\text{Masse de l'AA expérimentale} / \text{Masse de l'AA théorique}) \times 100$.

Sur la figure II.3 est schématisé le dispositif à reflux utilisé.

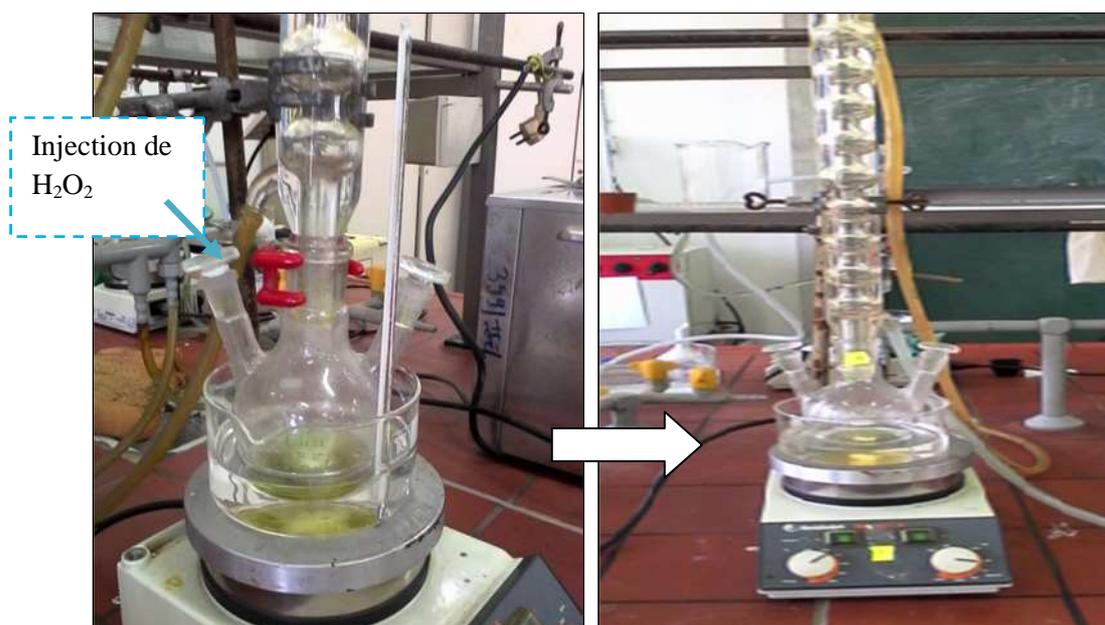


Figure II. 3 : Montage à Reflux « chauffage classique »

B. Chauffage sous irradiation micro-ondes

1- Introduire dans un ballon de 50ml un volume v de substrat (-one ou -ol) et une masse m du catalyseur (POM) puis mélanger jusqu'à dissolution totale du catalyseur dans le substrat.

2- Placer le ballon dans un micro-onde (MO) domestique équipé d'un condensateur puis régler la puissance à 100W et lancer l'activation.

3- Après uniquement 1min la solution devient bleu (oxydation du substrat et réduction du catalyseur). Ajouter 0,5 ml de H_2O_2 et agiter jusqu'à l'apparition de la couleur jaune (réoxydation du POM) puis remettre sous activation MO pendant 2min encore avant de refaire la même opération. Cette opération est répétée plusieurs fois pendant 30 ou 70min.

Remarque : Si la couleur du mélange reste jaune après 2min d'activation on remet au MO sans ajout de l'eau oxygénée, on continue ainsi toutes les 2min jusqu'au bleuissement pour ajouter le peroxyde d'hydrogène.

4-A la fin de réaction, l'acide adipique est récupéré de façon similaire (cristallisation, filtration, séchage, pesée puis calcul de rendement).

La figure II.4, montre le dispositif expérimental de la réaction sous irradiation micro-ondes.

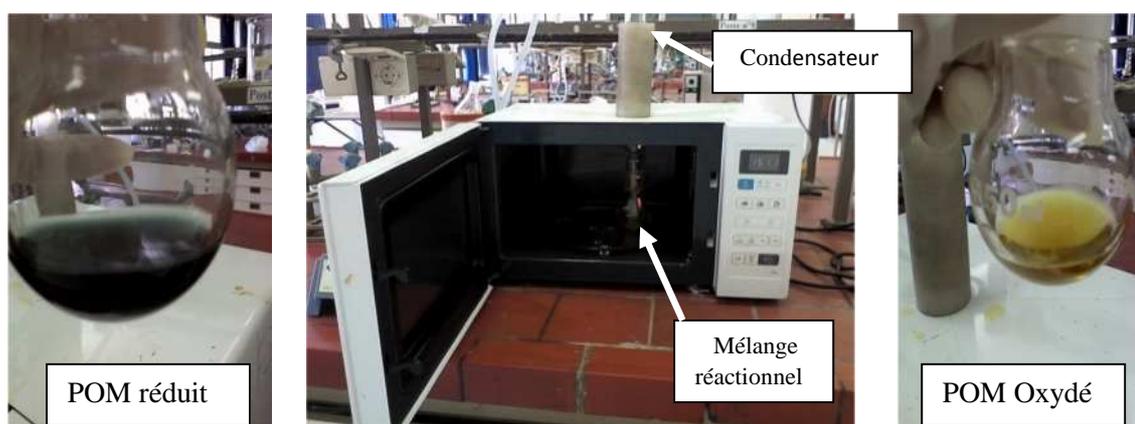
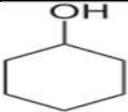
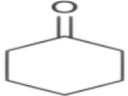


Figure II. 4 : Chauffage sous radiations micro-ondes

Les différentes caractéristiques des composés organiques utilisés et synthétisés lors de ce travail sont illustrées dans le tableau II.2.

Tableau II.3: Caractéristiques physiques des composés organiques étudiés.

Nomenclature et formule brute	Formule semi développée	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité
Cyclohexanol $C_6H_{12}O$		26	161	0,96
Cyclohexanone $C_6H_{10}O$		-28	155	0,95
Acide Adipique $C_6H_{10}O_4$		152	337	1,36
Acide Glutarique $C_5H_8O_4$		98	303	1,43
Acide Succinique $C_4H_6O_4$		188	235	1,51
Acide Oxalique $C_2H_2O_4$		189	□ 160	1,9

Une des caractéristiques potentielles des phosphomolybdates de structure Keggin est la possibilité de moduler leurs propriétés selon les besoins de la réaction, soit par substitution cationique des protons de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}(PMo_{12})$ par d'autres éléments ou par substitution anionique de un ou deux atomes de molybdène de l'anion $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ par d'autres métaux de transition. Ainsi, deux séries de POMs à contre ion mixte Co-VO ou Cu-VO (substitution des protons), préparés par Mme Mazari selon la littérature [1], de formules $Co_{0,75}VO_xH_{1,5-2x}PMo_{12}O_{40}$, notés $(Co_{0,75}VO_x)$ avec $x=0-0,75$ et $Cu_aVO_bH_cPMo_{12}O_{40}$, notés (Cu_aVO_b) avec $a+b+c=3$ respectivement seront étudiés dans le cadre de ce mémoire. Ce chapitre est dédié à l'examen de leurs propriétés physico-chimiques par diverses méthodes d'analyses (MEB-EDX, FTIR, UV-Visible, DRX et ATG).

III.1. SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE (EDX) COUPLEE AU MEB

Les formulations théoriques de certains des systèmes préparés ont été vérifiées par l'analyse EDX.

✓ **Tableau III.1** : Résultats DRX de $Co_{0,75}VO_{0,5}$

Atome /Teste	1	2	3	4	Moyenne
P	6,36	7,41	7,73	7,35	7,21
Mo	81,45	86,79	84,19	84,34	84,19
V	3,88	0,93	3,2	5,36	3,34
Co	8,32	4,87	4,85	2,94	5,25

✓ **Tableau III.2** : Résultats DRX de $Co_{0,75}VO_{0,25}$

Atome/Teste	1	2	3	4	Moyenne
P	7,59	6,98	5,85	10,69	8,81
Mo	85,35	85,49	85,4	71,82	85,41
V	1,78	0,62	1	9,68	1,13
Co	5,14	6,8	7,67	7,81	7,42

✓ **Tableau III.3** : Résultats DRX de $Co_{0,75}VO_{0,00}$

Atome /Teste	1	2	3	4	Moyenne
P	8,24	7,86	8,48	3,24	8,19
Mo	89,47	85,47	90,72	85,56	88,55
Co	2,29	6,85	0,85	11,19	5,22

✓ **Tableau III.4** : Résultats DRX de $\text{Cu}_1\text{VO}_{0,00}$

Atome/Teste	1	2	3	4	Moyenne
P	6,65	6,41	6,9	7,11	6,76
Mo	76,8	82,69	81,23	76,57	79,32
Cu	16,35	10,76	11,86	16,09	13,76

Les compositions chimiques réelles ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau III.1. Il est à noter que les calculs ont été faits sur la base de 12Mo.

Tableau III.5 : Compositions chimiques réelles des POMs (Co-VO et Cu-VO).

Solide	$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,00}$	$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$	$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,50}$	$\text{Cu}_{1,00}\text{VO}_{0,00}$	$\text{Cu}_{0,75}\text{VO}_{0,75}$	$\text{Cu}_{0,50}\text{VO}_{0,50}$
Mo/P	11,81	11,25	11,73	12,9	11,71	11,79
12V/Mo	00,00	00,25	00,48	00,00	00,72	00,45
12Co/Mo	00,73	00,72	00,75	/	/	/
12Cu/Mo	/	/	/	01,56	00,71	00,49

En se servant des résultats de ce tableau, les coefficients stœchiométriques des POMs ont été déduits d'où leurs formules expérimentales présentées dans le tableau III.2 qui montrent une très bonne corrélation entre les formules théoriques supposées au départ et les formules expérimentales réelles. Ces résultats confirment la fiabilité de ces synthèses.

Tableau III.6 : Comparaison entre les formules théoriques et les formules expérimentales

Formules expérimentales	Formules théoriques
$\text{H}_{1,54}\text{Co}_{0,73}\text{VO}_{0,00}\text{P}_{0,98}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1,50}\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{H}_{1,06}\text{Co}_{0,72}\text{VO}_{0,25}\text{P}_{0,93}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1,00}\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{H}_{0,54}\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,48}\text{P}_{0,97}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{0,50}\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,50}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{H}_{0,00}\text{Cu}_{1,56}\text{VO}_{0,00}\text{P}_{1,07}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1,00}\text{Cu}_{1,00}\text{VO}_{0,00}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{H}_{0,12}\text{Cu}_{0,71}\text{VO}_{0,72}\text{P}_{0,97}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{0,00}\text{Cu}_{0,75}\text{VO}_{0,75}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{H}_{1,12}\text{Cu}_{0,49}\text{VO}_{0,45}\text{P}_{0,98}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{H}_{1,00}\text{Cu}_{0,50}\text{VO}_{0,50}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

III.2. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (FTIR)

Les spectres IR-TF des divers solides préparés (Co-VO et Cu-VO) sont illustrés sur les figures III.1 et III.2 et leurs fréquences des bandes de vibrations IR sont portées dans les tableaux III.3 et III.4.

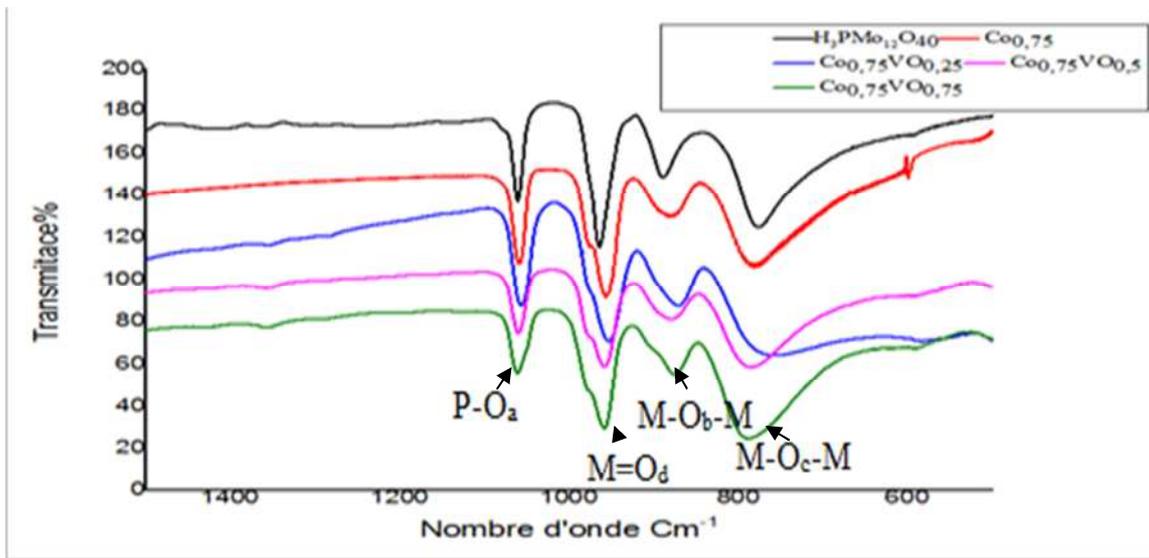


Figure. III.1 : Spectres FT-IR de PMo_{12} et des sels $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$

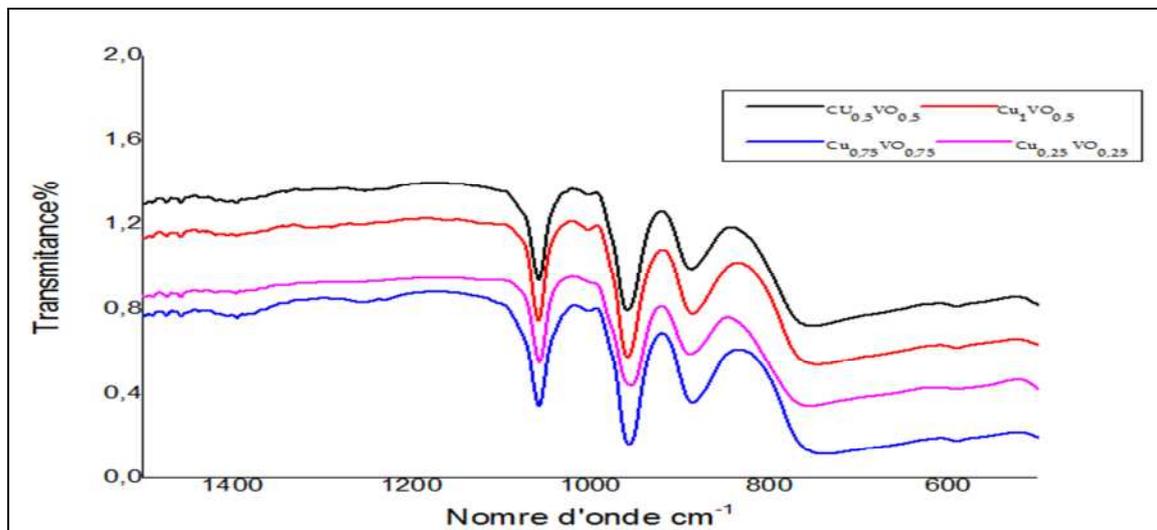


Figure. III.2 : Spectres FT-IR des sels Cu_aVO_b

Tableau III.7: Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR de l'acide PMo_{12} et des sels $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$

Solides	$\bar{\nu}(\text{P-O}_a)$	$\bar{\nu}(\text{M=O}_d)$	$\bar{\nu}(\text{M-O}_b\text{-M})$	$\bar{\nu}(\text{M-O}_c\text{-M})$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1062	965	890	775
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,00}$	1058	955/ 973*	878	781
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$	1060	955 /973*	871	772
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,50}$	1056	953 /973*	873	774
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,75}$	1060	959 / 973*	875	789

*Épaulement

Tableau III.8 : Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR des sels Cu_aVO_b

Solides	$\bar{\nu}(\text{P-O}_a)$	$\bar{\nu}(\text{M=O}_d)$	$\bar{\nu}(\text{M-O}_b\text{-M})$	$\bar{\nu}(\text{M-O}_c\text{-M})$
$\text{Cu}_{0,25}\text{VO}_{0,25}$	1058	957/973*/1003**	886	764
$\text{Cu}_{0,50}\text{VO}_{0,50}$	1056	957/974*/1003**	889	768
$\text{Cu}_{0,75}\text{VO}_{0,75}$	1056	955/973*/1005**	889	760
$\text{Cu}_{1,00}\text{VO}_{0,50}$	1056	957/973*/1003**	886	767
$\text{Cu}_{1,00}\text{VO}_{0,00}$	1056	957/973*	887	770

*Premier épaulement, ** Deuxième épaulement

Les spectres FTIR de l'ensemble des solides préparés (Figures III.1 et III.2) montrent la présence des bandes de vibration caractéristiques de la structure de l'anion de Keggin. Les bandes situées à $(1062-1056) \text{ cm}^{-1}$ correspondent au mode de vibration pure $\nu(\text{P-O}_a)$, les bandes situées à $(959-953) \text{ cm}^{-1}$, $(890-871) \text{ cm}^{-1}$ et $(789-760) \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations métal-oxygène, $\nu(\text{M=O}_d)$, $\nu(\text{M-O}_b\text{-M})$ et $\nu(\text{M-O}_c\text{-M})$, respectivement. Toutefois, en présence de la série $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$, un épaulement de la bande de vibration Mo=O_d (bande caractéristique de la symétrie de l'anion de Keggin) est observé vers 973 cm^{-1} . Ce même épaulement est aussi observé en présence du sel de cobalt non substitué au vanadyl $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,00}$ (Tableau III.3). Ces résultats suggèrent un passage probable de l'ion Co^{2+} de la position cationique vers la position anionique de l'hétéropolyanion vu que le rayon ionique de Co^{2+} ($r=65 \text{ pm}$) est proche de celui de Mo^{6+} ($r=59 \text{ pm}$). Des observations similaires ont été signalées par d'autres auteurs [1]. Cependant, en présence des solides mixtes cuivre-vanadyl (Figure III.2 et Tableau III.4), un

deuxième épaulement supplémentaire de la bande Mo=O_d (en plus du premier à 973Cm⁻¹) est observé vers (1005-1003Cm⁻¹). Ce dernier est d'autant plus intense que la quantité du vanadyle en contre ion augmente, il peut être ainsi attribué au vibreur V=O des ions vanadyles comme rapporté dans la littérature [1].

III.3.SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE (UV)

Il est connu que les POMs de type Keggin présentent une large bande d'absorption caractéristique des transferts de charges Mo-O dans le proche UV-visible [2]. Effectivement cette bande est observée sur l'ensemble des systèmes étudiés (Co-VO et Cu-VO) (Figures III.3 et III.4). Elle est sous forme de deux composantes en présence des systèmes mixtes Co-VO dont, une première bande intense vers 260nm et une deuxième de moindre intensité vers 330nm accordées respectivement aux transferts de charges Mo-O_t et Mo-O_b/O_c [3]. Cependant, en présence des solides à base de cuivre-vanadyle, cette bande de transfert de charge se trouve divisée en trois composantes d'intensités différentes dans le domaine 190-400nm (Figure III.4).

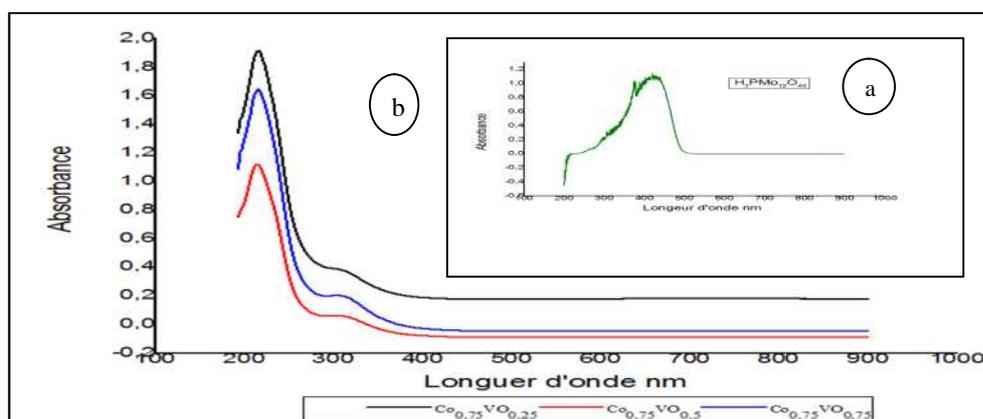


Figure III.3: Spectres UV-Visible a) PMo₁₂ b) Co_{0,75}VO_x

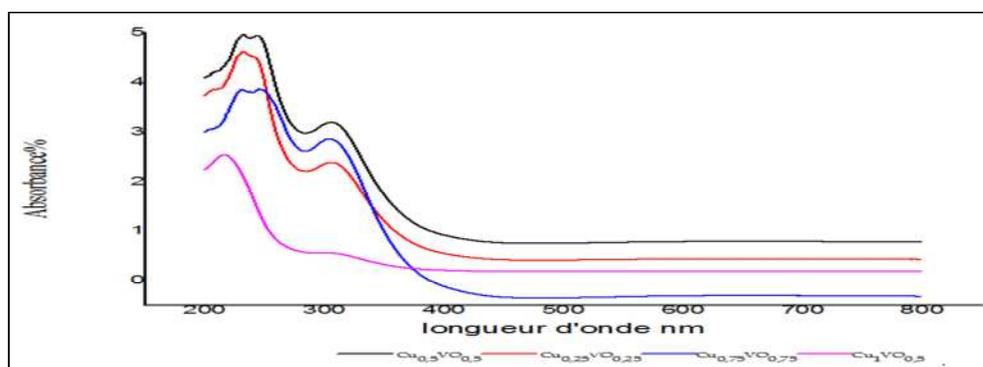


Figure III.4: Spectres UV-Visible des sels Cu_aVO_b

III.4.DIFRACTION DES RAYON X (DRX)

Le diffractogramme RX correspondant à l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) est caractéristique du système cristallin triclinique (Figures III.5 et III.6) suggérant que l'acide est hydraté à environ 13 molécules d'eau [4]. Des diffractogrammes similaires à celui de l'acide sont obtenus en présence des sels de $Co_{0,75}VO_x$ (Figure III.5) indiquant ainsi que la substitution des protons par les ions de cobalt ou cobalt-vanadyle ne modifie pas le réseau cristallin de l'acide. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature [2].

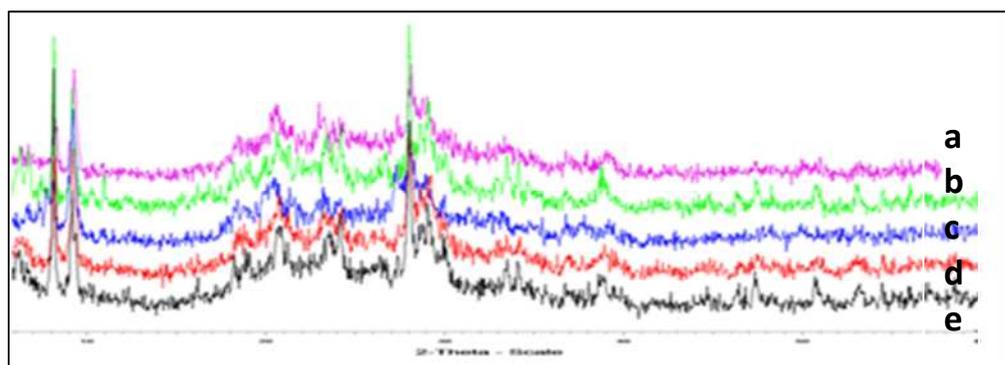


Figure III.5 : Diffractogrammes RX d'acide PMo_{12} et des sels $Co_{0,75}VO_x$: a= $Co_{0,75}VO_{0,75}$, b= $Co_{0,75}VO_{0,50}$, c= $Co_{0,75}VO_{0,25}$, d= $Co_{0,75}VO_{0,05}$ et e= PMo_{12} .

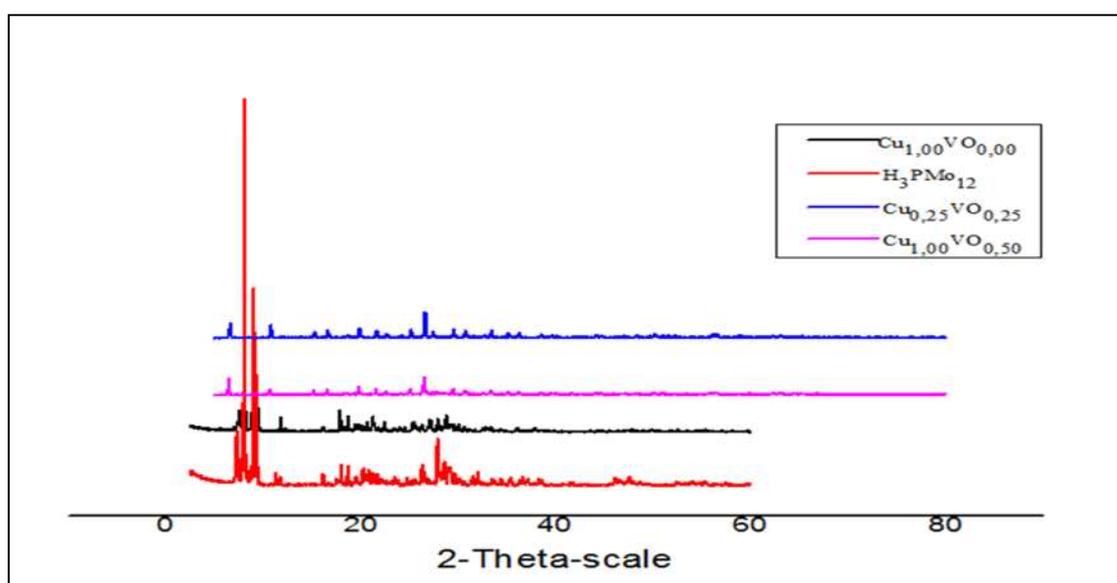


Figure III.6: Diffractogrammes RX des sels Cu_aVO_b

En revanche l'association cuivre-vanadyle en position de contre ion conduit à une amélioration de la cristallinité du système triclinique qui tend vers le réseau cubique

similaire à celui observé avec des gros cations. Cette différence de cristallinité entre les deux séries de POMs mixtes est probablement due au rayon ionique élevé du cuivre ($r_{\text{Cu}^{2+}}=73\text{pm}$) comparé à celui du cobalt ($r_{\text{Co}^{2+}}=65\text{pm}$).

III.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE(ATG)

Il est connu dans la chimie des POMs que le nombre de molécules d'hydratation du matériau a une influence directe sur son réseau de cristallisation (structure secondaire et tertiaire), ainsi les POMs hydratés à 11-14H₂O cristallisent dans un système triclinique alors que les hydrates à 29H₂O cristallisent plutôt dans un système cubique [5,6]. L'analyse thermogravimétrique est la technique la mieux adaptée pour déterminer ce degré d'hydratation à partir des courbes TG. En effet, les courbes de l'analyse thermique des POMs (Co-VO), montrent plusieurs paliers de pertes de masses similaires et distincts dont le premier à $T < 200^\circ\text{C}$ est attribué au départ des molécules d'eau d'hydratation. Le second palier entre 200 et 450°C est associé à la perte de l'eau de coordination accompagnant les ions métalliques (VO^{2+} et Co^{2+}) et à l'eau de constitution du POM (protons du contre ion + oxygène de l'anion). Au-delà de 450°C le polyanion se décompose en un mélange d'oxydes (P_2O_5 , MoO_3 et CoO et VOO). Exemple en figure III.7.

Dans le tableau III.8 sont portés les degrés d'hydratation des POMs Co-VO ainsi que leurs températures de décomposition déduites des courbes TG.

Tableau III.9: Résultats des analyses thermiques des solides Co-VO

Matériaux	Nbre de H ₂ O d'hydratation	T de décomposition (°C)
PMO ₁₂	14H ₂ O	430
Co _{0,75} VO _{0,25}	12H ₂ O	475
Co _{0,75} VO _{0,50}	12H ₂ O	511
Co _{0,75} VO _{0,75}	11H ₂ O	504

Ces résultats sont en accord avec ceux de la DRX qui préconisent que les solides Co-VO cristallisent dans un système triclinique d'une part et montrent que l'association cobalt-vanadyle en position de contre ion est très bénéfique sur le plan stabilité thermique. En effet, une amélioration de l'ordre de 81°C est atteinte en présence du système Co_{0,75}VO_{0,5} (511 contre 430°C en présence de l'acide non substitué).

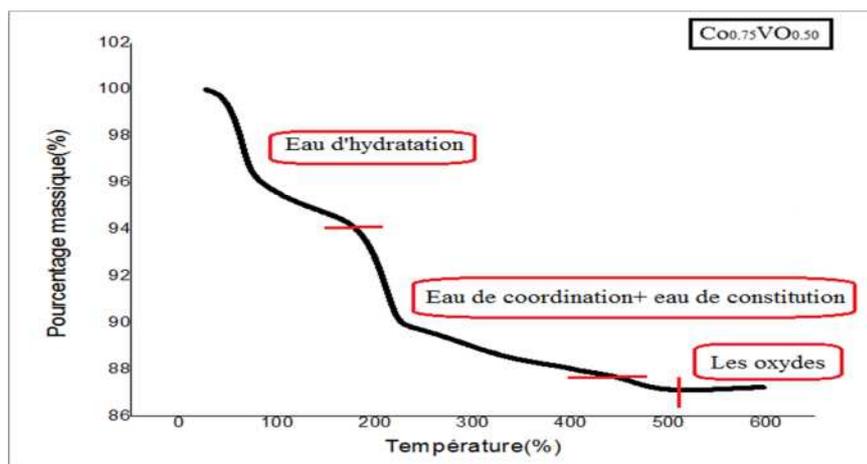


Figure.III.7 : Courbe TG du système $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,50}$

III.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le but d'observer l'organisation structurale à l'échelle microscopique, comparer la morphologie des matériaux étudiés et d'examiner l'effet de la substitution cationique des protons de l'acide phosphomolybdique par les éléments de transition Co-VO et Cu-VO sur la texture de ce dernier. Les résultats des observations au MEB sont résumés dans la figure III.8.

Ces clichés MEB montrent des morphologies différentes en fonction de la composition du POM. L'acide non substitué présente une morphologie plutôt poreuse.

La substitution par le cobalt seul, donne naissance à une nouvelle texture poreuse, brillante, fine et lisse. En revanche l'introduction du vanadyle conduit à des structures plutôt denses et compactes (absence de pores apparents) sous forme d'agrégats composés de petites cristallites élémentaires. Cependant le solide substitué au cuivre, présente une morphologie en forme de choux fleur et l'ajout du vanadyle dans le matériau rend sa texture plutôt dense quoiqu'elle présente quelques vides (cavités) interstitiels. L'augmentation de la teneur en VO fait apparaître une texture pleine avec quelques cristallites en surface. Ces différences peuvent être liées à la différence de taille entre le cobalt et le cuivre d'une part. D'autre part l'introduction du VO^{2+} , un cation volumineux en position de conduit à des entassements de la texture du matériau d'où l'aspect dense observé.

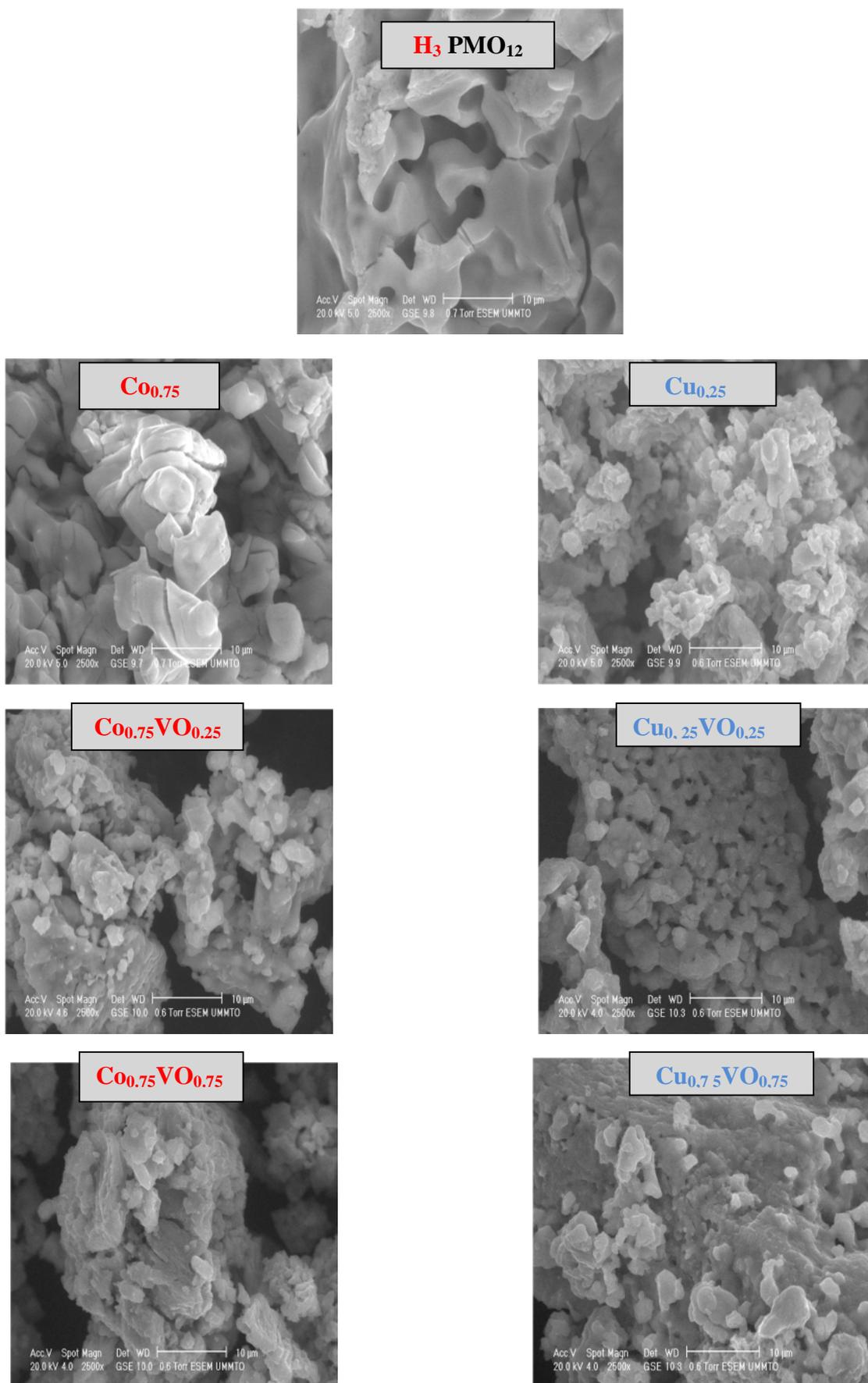


Figure. III.8 : Clichés MEB de l'acide PMO_{12} et sels (Cu_aVO_b ; $Co_{0.75}VO_x$)

III.7. Conclusion

Les résultats des analyses physico-chimiques des solides $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$ et Cu_aVO_b montrent :

- Par EDX que les formulations des solides préparés sont très proches des estimations théoriques confirmant ainsi les fiabilités des synthèses.
- Par FTIR que :
 - ✓ l'ensemble des POMs des deux séries ont la structure de l'anion de Keggin.
 - ✓ la substitution cationique par un seul métal de transition Cu^{2+} ou Co^{2+} , conduit à une légère perturbation de la symétrie de la bande $\text{Mo}=\text{O}_d$ qui se manifeste par un épaulement à 973cm^{-1} indiquant une légère migration du métal dans l'anion.
 - ✓ l'association de deux cations volumineux (VO^{2+} et Cu^{2+}) en position de contre ion conduit à une deuxième perturbation supplémentaire qui se manifeste par un épaulement de la bande $\text{Mo}=\text{O}_d$ à 1003cm^{-1} caractéristique du vibreur $\text{V}=\text{O}$.
- Par DRX que les POMs (Co-VO) cristallisent dans un système triclinique isotype de celui de l'acide non substitué et qu'une amélioration de la cristallinité vers un réseau cubique caractéristique des gros cations est observée en présence des POMs (Cu-VO).
- Par spectroscopie UV-visible que la bande de transfert de charge molybdène-oxygène caractéristique de l'état de valence VI du molybdène est mise en évidence.
- Par ATG que les POMs (Co-VO), sont hydratés à 11, 12 ou 14 H_2O confirmant ainsi les résultats des DRX et que cette combinaison mixte Co/VO est très bénéfique d'un point de vue stabilité thermique. En effet, le système $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,5}$ se décompose après 80°C de plus que l'acide (511 contre 430°C).
- Par MEB que la morphologie des POMs est sensible à la nature et à la teneur du cation substitutif.

REFERENCE

- [1] R. BAYER, Thèse de Doctorat, Paris 6, (1995).
- [2] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche and C. Rabia, *J. Mater. Sci. and Eng. B* 3 (2013) 146.
- [3] K. Nomya, M. Sugaya, M. Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jp.* 52(10), (1979) 3107.
- [4] H. Copaux; *Ann. Chim.*, Vol. 17, (1909) 217.
- [5] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay; *J. Mater. Chem.* 2 (9) (1992) 971.
- [6] M. Misono, *Catal. Rev.* 29 (1987) 269.

Effectuer la synthèse de l'acide adipique (AA), dans des conditions respectueuses de l'environnement est le but de cette étude. Pour ce faire, le choix s'est porté sur l'utilisation d'un oxydant tel que H_2O_2 , dont sa réduction donne uniquement de l'eau, et les POMs de type de Keggin comme catalyseurs solides qui sont non toxiques, non corrosifs et non polluants.

La synthèse de l'acide adipique sera réalisée sous activation micro-ondes (MO) et selon la méthode classique, sous reflux.

IV.1.SYNTHESE DE L'ACIDE ADIPIQUE EN MODE D'ACTIVATION CLASSIQUE (CHAUFFAGE SOUS REFLUX)

Les propriétés catalytiques de deux séries de POMs mixtes Co-VO de formule $Co_{0,75}VO_xH_{1,5-2x}PMo_{12}O_{40}$ notés $(Co_{0,75}VO_x)$ avec $x=0-0,75$ et Cu-VO de formule $Cu_aVO_bH_cPMo_{12}O_{40}$ ($a+b+c=3$) notés (Cu_aVO_b) , ont été examinées dans la synthèse de l'acide adipique (AA) à partir de l'oxydation de la cyclohexanone (-one), en présence de H_2O_2 à $90^\circ C$ (Schéma. I). En plus de l'AA, l'oxydation de la (-one) conduit aux acides glutarique (AG) et succinique (AS) et oxalique(AO). Il est à noter que dans cette étude, nous nous sommes intéressés uniquement à la formation de l'AA qui est séparé des autres produits par cristallisation à froid ($4^\circ C$) [1]. La pureté de ce dernier a été vérifiée par la mesure de son point de fusion ($T_f \sim 152^\circ C$) et par l'enregistrement de son spectre IR-TF (Figure IV.1A). Ce dernier est identique au spectre de l'AA commercial. Les bandes IR situées vers 3000cm^{-1} (bande large) et 1700cm^{-1} (bande intense), correspondent respectivement aux liaisons OH et C=O des acides carboxyliques. Les autres vibrations inférieures à 1500cm^{-1} correspondent à "l'empreinte digitale" de la molécule de l'AA (Tableau IV.1).

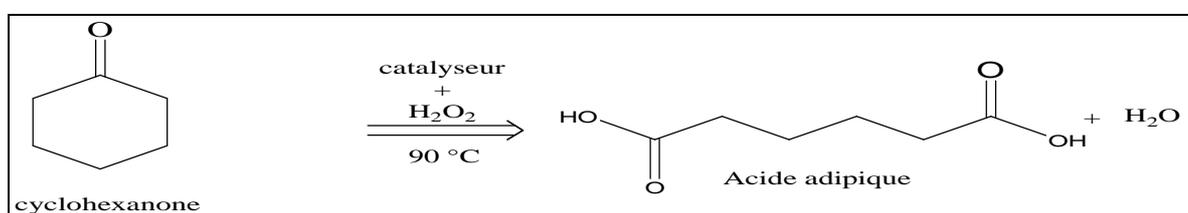


Schéma. I : Oxydation de la cyclohexanone en acide adipique

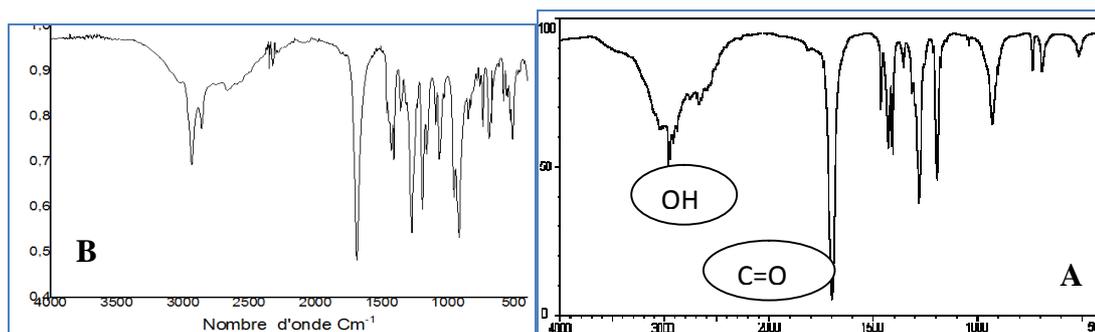


Figure IV.1: (A) Spectre IR de l'acide adipique commercial (B) Spectre IR du produit (α) obtenu en présence de $\text{Cu}_{0,5}\text{VO}_{0,5}$,

Au cours de cette étude, les points de fusions des produits des réactions récupérés après cristallisation à froid varient entre 140 et 151°C pour la majorité des tests confirmant ainsi la pureté de l'AA formé en l'occurrence l'absence de sous-produits secondaires. En revanche en présence du système $\text{Cu}_{0,5}\text{VO}_{0,5}$, le produit de la réaction noté (α) fond à 89° C. Une température proche du point de fusion de l'acide glutarique (Tf fusion= 98°C). Le spectre IR de ce produit (Figure IV.1B) présente un mélange de bandes de vibrations caractéristiques de l'AA et de l'AG (Tableau IV.1) indiquant ainsi que ce produit est un mélange des deux acides carboxyliques.

Tableau IV.1 : Fréquences des bandes de vibration IR caractéristiques des acides carboxyliques AA, AS et AG [2] et celles obtenues en présence du produit(α).

Acide	Fréquences des bandes IR (cm-1)	Attribution
AA, AS, AG	3000 – 2200 1710 – 1680 1250 – 1000 1430	O-H (σ) C=O (σ) C-O (σ) O-H (δ)
AG	1465, 1435, 1408, 1346, 1303, 1278, 1262, 1232, 1203, 1160, 1064, 920, 752	*
AA	1460, 1410, 1370, 1274, 1191, 920, 732, 682	*
α	1425, 1405, 1350, 1270, 1189, 1155, 1061, 913, 838, 731, 683	

(σ) Elongation (δ) Déformation

* Ces vibrations correspondent à "l'empreinte digitale" (fingerprint) de la molécule [2].

Des travaux antérieurs réalisés, au LCGN de l'USTHB, ont montré que l'oxydation de la cyclohexanone ne conduisait pas à la formation de l'AA en absence de catalyseur et d'eau oxygénée et si le mélange réactionnel est constitué simultanément de H_2O_2 , catalyseur et

substrat. Ainsi, la formation de l'AA nécessite un temps d'activation de 20h à 90°C, une vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 1000tr/min et un mode d'ajout de H₂O₂ par fraction de 0,5ml après chaque réduction du catalyseur.

IV.1.1. EFFET DE LA COMPOSITION DE L'HETEROPOLYSEL SUR LE RENDEMENT EN ACIDE ADIPIQUE

IV.1.1.1 Activité catalytique de la série Cu_aVO_b dans la synthèse d'AA via l'oxydation de la cyclohexanone

Les résultats de la synthèse de l'acide AA réalisée en présence de la série Cu_aVO_b (a=0-1, b=0-0,75) via l'oxydation de la (-one) sont donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Rendements en AA en présence de la série Cu_aVO_bH_cPMo₁₂O₄₀

Catalyseur	VH ₂ O ₂ (mL)	R (AA)%	Tf (°C)
H ₃ PMo ₁₂	04,50	23	132
Cu _{1,00} VO _{0,00}	06,50	14	150
Cu _{0,25} VO _{0,25}	12,00	11	146
Cu _{0,50} VO _{0,50}	06,00	11	87
Cu _{0,75} VO _{0,75}	30,00	06	148
Cu _{1,00} VO _{0,50}	04,00	10	86

Conditions: T_{réact}= 90 °C, Vitesse d'agitation: rigoureuse, Temps de réaction=20h, m_{catalyseur}= 0,03g (1%), n_{one} = 30mmol, %H₂O₂=30%.

Ces résultats montrent que :

- la substitution totale ou partielle des protons de H₃PMo₁₂O₄₀ par les cations cuivre ou cuivre-vanadyle conduit à une nette diminution du rendement en AA de 23% à 6-14% ;
- en absence du vanadyle, le rendement en AA, est plus élevé avec 14% contre 6-11% en présence de la série cuivre-vanadyle ;
- Cu_{0,50}VO_{0,50} et Cu_{1,00}VO_{0,50} favoriseraient plutôt la formation de l'acide glutamique (AG), confirmé par sa valeur de point de fusion (86 et 87°C).

La présence de Cu²⁺ ou Cu²⁺/VO²⁺ en position de contre ion dans les POMs phosphomolybdiques, ne sont pas favorables à la formation de l'acide adipique dans nos conditions opératoires. Ils conduiraient préférentiellement aux autres produits acides (AG, AS ou AO).

Le point de fusion de 132° C observé en utilisant H₃PMo₁₂O₄₀ montre que l'AA contient des impuretés associées à la présence des autres acides.

IV.1.1.2. Activité catalytique de la série $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$ dans la synthèse d'AA via l'oxydation de la cyclohexanone

Le tableau IV.3 résume les résultats de l'activité catalytique de la série $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$ ($x=0-0,75$) dans la réaction de synthèse de l'acide adipique par oxydation de la (-one).

Tableau IV.3 : rendement en AA en présence de PMo_{12} et de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x\text{H}_{1,5-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

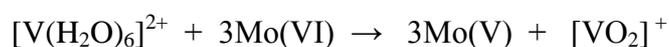
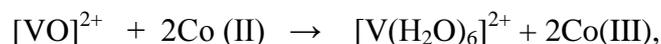
Catalyseur	$\text{VH}_2\text{O}_2(\text{mL})$	R(AA)%	Tf (°C)
$\text{Co}_{0,00}\text{VO}_{0,00}(\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$	04,50	23	132
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,00}$	04,00	21	149
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$	10,50	28	149
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,5}$	06,00	15	143
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,75}$	08,00	26	147

Conditions : $T_{\text{réact}} = 90^\circ\text{C}$, Vitesse d'agitation: rigoureuse, Temps de réaction=20h, $m_{\text{catalyseur}} = 0,03 \text{ g}$, $n_{\text{one}} = 30\text{mmol}$, $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 30\%$.

Les résultats obtenus montrent que parmi les sels mixtes, les combinaisons $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ et $\text{Cu}_{0,50}\text{VO}_{0,50}$ sont celles qui donnent les meilleurs rendements en AA (28 et 11% respectivement). Par ailleurs, l'ordre suivant est observé :



L'activité plus élevée de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ comparée à celles de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de $\text{Cu}_{0,50}\text{VO}_{0,50}$ pourrait s'expliquer par la position de contre-ion de $[\text{VO}]^{2+}$ dans le POM qui agirait comme un ion libre, capable d'oxyder les ions Co (II) en Co(III), les ions Cu(II) et Mo(VI) sont déjà dans leur état d'oxydation le plus élevé ou de s'oxyder. La présence de tous ces ions sous forme oxydée et sous forme réduite pourrait entraîner un enchainement de réactions redox telles que :



Il est difficile de prévoir quelle serait l'espèce catalytique qui interviendrait dans l'oxydation du substrat et la réduction du peroxyde d'hydrogène.

L'étape suivante sera dédiée à une étude plus approfondie en présence du sel $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ qui a conduit au meilleur rendement en AA(28%). Ainsi, l'évaluation de ses

propriétés catalytiques en fonction du rapport catalyseur/ substrat (soit variation de masse ou variation de la quantité du substrat), de la nature du solvant et du % de H_2O_2 .

IV.1.2.EFFET DE LA VARIATION DES PARAMETRES REACTIONNELS SUR LE RENDEMENT EN AA EN PRESENCE DU SYSTEME $Co_{0,75}VO_{0,25}$.

IV.1.2.1. Effet de la nature du solvant

La figure IV.2 montre les R(AA) obtenus dans l'oxydation de la (-one) en AA en présence de différents solvants. En effet, le R(AA) est très sensible à la nature du solvant. Les meilleurs rendements de 28% sont obtenus soit en absence du solvant ou en présence de CH_3CN qui un solvant aprotique polaire. En revanche, en présence d'eau ou d'acide acétique, solvants protiques polaires, favorisant la formation des liaisons hydrogènes entre les protons et les composés nucléophiles, le rendement en AA chute brutalement, il est de 12% en présence de CH_3COOH et de 0% en présence d' H_2O . Toutefois, l'objectif de notre étude, vise une synthèse propre de l'AA, donc nous avons opté pour une synthèse sans solvant pour la suite de cette étude on se basant sur les règles de la chimie verte qui soulignent que le meilleur solvant en chimie verte reste l'absence de solvant.

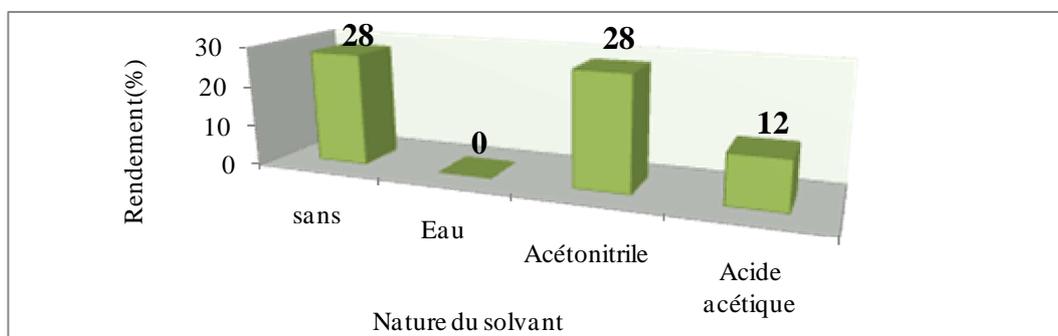


Figure IV.2 : Rendement en AA en fonction de la nature du solvant en présence de $Co_{0,75}VO_{0,25}$.

Conditions : $T_{réact} = 90\text{ }^{\circ}C$, Vitesse d'agitation: rigoureuse, Temps de réaction=20h,
 $m_{catalyseur} = 0,03\text{ g}$, $n_{one} = 30\text{ mmol}$, $\%H_2O_2 = 30\%$, $v_{solvant} = v(-one)$.

IV.1.2.2. Effet de la concentration de H_2O_2

Deux pourcentage en H_2O_2 sont étudiés (30 et 50%) pour trois masses de catalyseurs différentes (0,03, 0,06 et 0,12g). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.4 suivant.

Tableau IV.4 : Rendements en AA en fonction de la concentration de H₂O₂ à différentes masse de Co_{0,75}VO_{0,25}.

Masse du catalyseur (g)	% H ₂ O ₂	VH ₂ O ₂ (mL)	R(AA) %	Tf (°C)
0,03(1%)	30	10,50	28	148
	50	09,30	22	140
0,06(2%)	30	10,50	32	149
	50	06,00	17	149
0,12(4%)	30	14,00	27	143
	50	05,50	21	150

Conditions : T réact= 90 °C, Vitesse d'agitation: rigoureuse, Temps de réaction = 20 h, n_{one}= 30 mmol.

Ces résultats montrent des importantes chutes de R(AA) avec l'augmentation du pourcentage volumique en H₂O₂ quelque soit la masse du système catalytique. Ceci indique que 30% en H₂O₂ est le pourcentage volumique optimale pour une quantité de substrat de 30mmol dans la formation de l'AA. En conséquence, 50% en H₂O₂ conduirait préférentiellement à la formation des autres acides carboxylique (AG et AS) de chaîne aliphatique plus courte.

Afin de mieux cerner l'effet du % en H₂O₂ sur le rendement en AA nous avons en plus varié la quantité du substrat pour les deux pourcentages (30 et 50%) avec 0,03g du catalyseur. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IV.5. Ils montrent une baisse du rendement de l'ordre de 6% pour une quantité de 30mmol en (-one) et de l'ordre de la moitié (15%) pour 15mmol de (-one) lorsque le % en eau oxygénée augment de 30 à 50%. Ces derniers confirment que le meilleur % en H₂O₂ est de 30% indépendamment de la masse du catalyseur et de la quantité du la cyclohexanone.

Tableau IV.5 : Rendements en AA en fonction de la concentration de H₂O₂ à 0,03g

Quantité de la (-one)	% H ₂ O ₂	VH ₂ O ₂ (mL)	R(AA) %	Tf (°C)
30mmol	30	10,50	28	148
	50	09,30	22	140
15mmol	30	07,20	31	148
	50	06,30	15	148

Conditions: T réact= 90 °C, Vitesse d'agitation: rigoureuse, Temps de réaction = 20 h, m_{catalyseur} : 0,03,.

IV.1.2.3. Effet du rapport masse du catalyseur/quantité du substrat

Afin d'examiner l'effet du rapport de la quantité du catalyseur (en masse)/ la quantité du substrat sur la formation de l'AA. Nous avons choisi d'examiner l'effet de la variation de la masse du catalyseur $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ (0,03(1%), 0,06(2%) et 0,12(4%)) pour chacune des quatre quantités de la cyclohexanone suivantes : 15, 30, 60 et 75mmol.

L'ensembles des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.6 et schématisés sur la figure IV.3 qui montre la variation du rendement en AA, en fonction de la variation de la masse du catalyseur à différentes quantités de substrat.

Tableau IV.6 : Rendement en AA en fonction de la variation de la masse du catalyseur a différentes quantités du substrat en présence du système $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$.

n_{one} (mmole)	m_{catal} (g)	$m_{\text{catal}}(\text{g})/ n_{\text{one}}$ (mole)	$V(\text{H}_2\text{O}_2)$ (ml)	R(AA)%	Tf(°C)
15	0,03	2	07,2	31	148
	0,06	4	08,5	18	143
	0,12	8	14,0	15	141
30	0,03	1	10,5	28	148
	0,06	2	10,5	32	149
	0,12	4	14,0	27	143
60	0,03	0,5	04,5	14	125
	0,06	1	08,0	31	143
	0,12	2	07,5	24	141
75	0,03	0,4	07,0	15	125
	0,06	0,8	10,0	24	143
	0,12	1,6	13,0	28	149

Conditions : $T_{\text{réact}} = 90$ °C, Vitesse d'agitation: rigoureuse, Temps de réaction = 20 h, % $\text{H}_2\text{O}_2 = 30\%$

Ce tableau mis en évidence les points suivantes :

- *Pour 15mmol de cyclohexanone :* le R(AA) diminue avec l'augmentation de la masse du catalyseur, il baisse ainsi de 31% pour 0,03g de catalyseur à 17 et 15% pour des masses de catalyseur multipliée par deux et par quatre respectivement. 1% (0,03g) de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ est ainsi la quantité optimale du catalyseur pour 15mmol de cyclohexanone.
- *Pour 30 et 60mmol de cyclohexanone :* un même comportement est observé. En effet, une augmentation de la masse d'un facteur de 2 (0,03 à 0,06g) conduit à une élévation du R(AA) de 4% à 30mmol en (-one) et de 16,5% à 60mmol pour atteindre une valeur de R(AA) presque identique 32 et 31% respectivement. Au delà de cette masse on assiste à une légère

baisse du R(AA). 2% (0,06g) de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ est ainsi la quantité optimale du catalyseur pour 30 et 60 mmol de cyclohexanone.

▪ Pour 75mmol de cyclohexanone : une augmentation graduelle du R(AA) est observée en fonction de l'augmentation de la masse du système catalytique. Le formation de l'AA passe ainsi du simple ou double (15 à 28%) quand la quantité du catalyseur est multipliée par un facteur de 4(0,03 à 0,12). 4%(0,12g) de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ est ainsi la quantité optimale pour 75mmol de (-one).

Ces résultats montrent un parallèle entre la quantité du substrat et la masse du catalyseur. Pour une masse importante de catalyseur, une quantité considérable du substrat est nécessaire pour atteindre de bons rendements, il en est de même pour les faibles masses du catalyseur qui nécessitent uniquement de faibles quantités de substrat. Le maximum du rendement atteint est de l'ordre de 30%, il est similaire dans chaque cas : 15mmole de (-one) /0,03g de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ / 31% de R(AA), 30 et 60 mmole de (-one) /0,06g de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ /32 et 31% de R(AA), 75mmole de (-one) /0,12g de $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ / 28% de R(AA) correspondants respectivement à des rapports $m_{\text{catal}}(\text{g})/n_{\text{one}}(\text{mole})=2,2,1$ et 1,6.

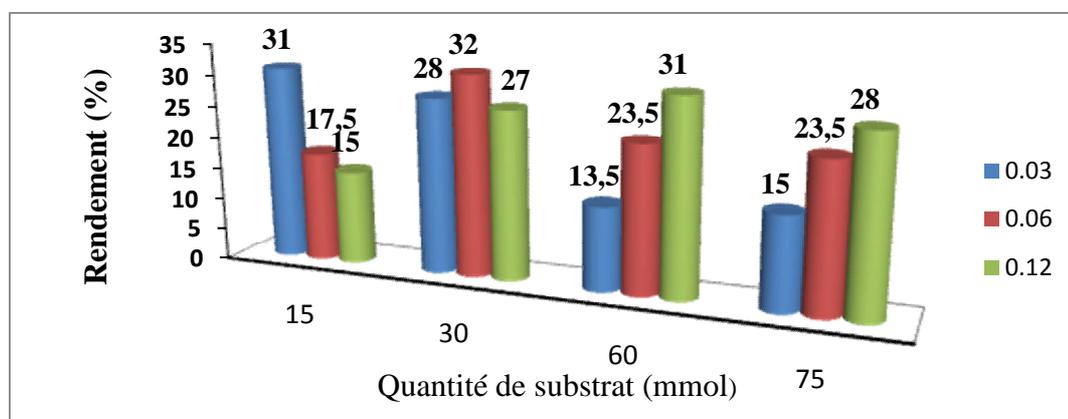


Figure IV.3 : Rendement en AA en fonction de la quantité de la (-one) à différentes masses du système $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$.

IV.1.2.4. Effet du temps de la réaction

L'étude de l'influence du temps de réaction sur le R_{AA} , à été réalisée dans un intervalle de temps variant de 5 à 25heures par pas de 5heures (Figure. IV.4) Les résultats obtenus montrent que le R(AA) est sensible à l'élévation du temps uniquement pendant les dix premières heures de la réaction. Il passe de 13,5 à 31% quand le temps augmente de 5h (de 5 à 10h), au-delà, la courbe de la variation du R(AA) en fonction du temps prend l'aspect d'un

palier. En conséquence, uniquement 3% de plus en R(AA) est observée pendant 15h de réaction (de 10 à 25).

Ces résultats assignent que dans nos conditions opératoires et en présence du système catalytique $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$, 10 heures de réaction est un temps suffisant pour atteindre le maximum de R(AA) d'une part. D'autre part, l'acide adipique une fois formé (après les 10h de réaction) reste stable au court du temps sans aucune décomposition préalable (31% à 10h, 32% à 28h et 33% à 25h). Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux déjà obtenus par l'équipe du Professeur RABIA [3-6] dans l'étude d'autres systèmes hétéropolyanioniques de structure Keggin et Dawson dont le temps de réaction optimale parvenu pour des meilleurs R(AA) était de 20h, ce qui explique notre choix du départ de cette étude.

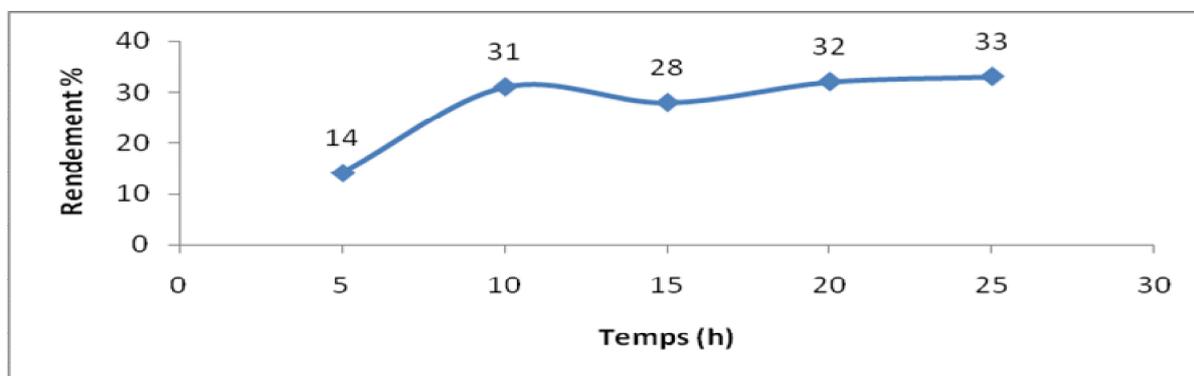


Figure IV.4: Rendement en AA en fonction du temps de la réaction.

Conditions : $T_{\text{réact}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vitesse d'agitation rigoureuse, $m_{\text{catalyseur}} = 0,06\text{ g}$, $n_{\text{one}} = 30\text{ mmol}$, $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 30\%$.

IV.1.3.CONCLUSION

- Les performances catalytiques des POMs de type Keggin à contre ion mixte Co-VO ou Cu-VO, étudiés dans ce volet, dans le cadre d'une production propre de l'acide adipique via l'oxydation de la cyclohexanone sont avérées très sensibles à la composition chimique du POM. Ainsi, l'association Cu-VO en position de contre ion a un effet négatif sur la formation de l'AA, contrairement aux systèmes Co-VO qui sont plutôt favorables.
- La formation de l'AA exige un pouvoir oxydant modéré comme celui des systèmes Co-VO.
- Un pouvoir oxydant puissant semblable à celui des systèmes Cu-VO peut conduire à la formation des acides carboxyliques à courte chaîne aliphatique (AG, AS et AO).
- L'examen des effets des paramètres de la réaction de synthèse de l'AA, en présence du système le plus actif vis-à-vis de la production de l'AA, $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ (31% en R(AA)), a

permis de bloquer les conditions optimales suivantes : 15 mmol de la(-one), 0,03 g du catalyseur, 10 heures de réactions, une vitesse d'agitation rigoureuse, 7 mL de H₂O₂ à 30% en absence de solvant.

▪ La synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation de la (-one) ferait probablement appel à un mécanisme redox comme suit :



▪ H₂O₂, en plus de sa fonction d'oxyder le POM, conduirait à la formation d'espèces « Peroxo-POMox », espèces intermédiaires qui seraient probablement les espèces actives dans la formation de l'acide adipique comme rapporté dans la littérature [7].

Cette étude catalytique est très intéressante du point de vue économie d'énergie (10h contre 20h de réaction) d'une part et du point de vue respect de l'environnement (synthèse sans solvant et sans dégagement de N₂O) d'autre part. Elle respecte ainsi 5/12 des principes de la chimie verte (1, 3, 5, 6 et 9) élaboré par Paul T. Anastas [8].

IV.2. SYNTHÈSE DE L'ACIDE ADIPIQUE EN MODE D'ACTIVATION SOUS IRRADIATION MICRO-ONDE

Avec une économie considérable de temps et d'énergie, l'application des micro-ondes (MO) pour activer les réactions chimiques peut être considérée comme faisant partie de la « Chimie Verte ». Ceci devient encore plus évident dans le cas où on évite l'emploi de solvants organiques, toujours chers, toxiques, polluants et dangereux, c'est le cas de notre réaction (oxydation de la (-one) en AA sans solvant). C'est dans ce contexte que s'inscrit cette initiative. Dans un premier temps notre objectif est de vérifier d'abord la faisabilité de la réaction d'oxydation de la cyclohexanone sous (MO) en utilisant H₂O₂ comme oxydant et des POMs comme catalyseurs puis d'effectuer dans la mesure du possible une étude comparative avec les résultats obtenus dans le cas du chauffage classique.

Étant donné que c'est la première fois que cette réaction soit réalisée sous irradiations (MO) une étude préliminaire très poussée en présence de l'acide phosphomolybdique H₃PMo₁₂O₄₀ a été effectuée dans le cadre de ce mémoire.

IV.2.1. ETUDE PRILIMINAIRE

La recherche des conditions optimales de la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en AA sous irradiations (MO) est une étape très compliquée et très longue. Elle nécessite un nombre très important de tests. En effet, il faut tout d'abord vérifier la faisabilité de la réaction, optimiser la puissance des (MO), introduire un mode d'ajout adéquat de l'eau oxygénée sans une grande perte énergétique d'une part mais aussi éviter les réactions exothermiques d'autre part. La reproductibilité des tests est aussi un paramètre important à vérifier.

Les résultats de la première étape sont avérés positifs. Effectivement la réaction peut être activée sous (MO), avec une puissance de 100W on ajoutant le H₂O₂ par fraction de 0,5mL (voir chapitre II) après chaque bleuissement. En revanche il est très difficile de trouver une corrélation entre les divers paramètres de la réaction. La pureté de l'AA formé et récupéré après uniquement une nuit de cristallisation a été vérifiée par FTIR (un spectre identique (Figure IV.5) à celui de la littérature est obtenu) et par la mesure de son point de fusion qui est de 145°C.

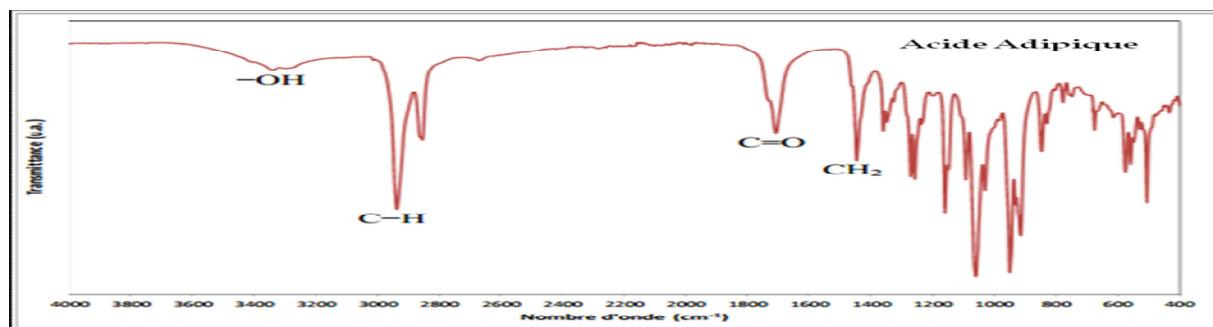


Figure IV.5: Spectre IRTF de l'acide adipique synthétisé par voie d'irradiation (MO)

Les premiers paramètres de la réaction arrêtés sont regroupés dans le tableau IV.8 suivant :

Tableau IV.7: Paramètres préliminaire de la réaction d'oxydation de la (-one) en AA en présence de H₃PMo₁₂O₄₀ sous activation(MO)

Temps (min)	% H ₂ O ₂	n (-one)mmol	Masse(g)	R(AA)%
70	30	15	0,12	27
30	50	30	0,09	25

Ces résultats montrent que des rendements intéressants en AA sont obtenus en présence de l'acide phosphomolybdique dans des conditions extraordinaires en termes de temps de réaction sous micro-onde. En effet, après uniquement 30 ou 70 min de réaction, on atteint des rendements en AA (25 et 27% respectivement) supérieur à celui obtenu après 20h de réaction sous chauffage classique (23%).

Demeurant toujours dans un contexte d'une chimie verte assignant qu'une réduction du temps conduit à une réduction d'énergie, nous avons opté pour les conditions optimales à 30min.

IV.2.2. EFFET DE LA NATURE DU SOLVANT SUR LE RENDEMENT EN AA

Identiquement à l'étude précédente en mode de chauffage classique, les mêmes solvants ont été testés en mode (MO) (Tableau IV.9). Les résultats obtenus sont similaires à ceux du mode classique, les meilleures conditions restent ainsi l'absence de solvant avec 25% en AA, suivit de l'acétonitrile avec 24% et de l'acide acétique avec 15%. Tandis qu'en présence d'eau comme solvant la formation de l'acide adipique n'a pas eu lieu.

Tableau IV.8 : Rendement en AA en fonction de la nature de solvant

Solvant	V(H ₂ O ₂) mL	R(AA)%	Tf (°C)
Sans solvant	3,3	25	143
CH ₃ CN	1	24	140
H ₂ O	2	0	/
CH ₃ COOH	4	15	140

IV.2.3. EFFET DU RAPPORT ONE) / (-OL) SUR LE RENDEMENT EN AA

Différents rapports du mélange (-one)/(-ol) ont été examinés (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100). Les résultats obtenus dans cette étude (Tableau IV.10) montrent que la présence de l'alcool dans le mélange réactionnel conduit à une diminution du rendement en AA. Ainsi, il passe de 25 à 21%, lorsque 25% de cyclohexanol sont ajoutés à la cyclohexanone. Par ailleurs, pour un rapport (-one)/(-ol) de 25/75%, l'AA se trouve sous forme de traces et en présence du mélange équimolaire 50/50, la formation de l'acide adipique n'a pas eu lieu. Ceci peut s'expliquer qu'effectivement l'ajout du (-ol) inhibe la formation de l'AA en particulier pour le mélange équimolaire comme signalé par d'autres auteurs [3, 4, 5, 7,10]. Egalement cette baisse du R(AA) observée en présence du mélange (-

one/-ol) peut être lié au fait que la vitesse d'oxydation de la (-one) étant supérieure à celle du (-ol) et qu'après 30min de réaction, la masse de l'AA provenant de la(-one) est plus élevée que celle qui proviendrait du (-ol). Par conséquent, le rendement en AA sera toujours inférieur à celui provenant uniquement de la (-one). Ces observations ont déjà été signalées par d'autres auteurs dans la synthèse de l'AA à partir du mélange (-ol/-one) en utilisant de sels phosphomolybdique de type Keggin substitué au cobalt ou au nickel comme catalyseurs et de l'eau oxygénés comme oxydant.

Tableau IV.9 : Rendement en AA en fonction de la composition du mélange (-one)/(-ol)

(-one)/(-ol) %	V(H ₂ O ₂) mL	R(AA)%	Tf (°C)
0/100	2	<5	/
25/75	2	<5	/
50/50	2	0	/
75/25	2	21	142
100/0	3,3	25	143

IV.2.4. EFFET DE LA COMPOSITION CATIONIQUE DU POM SUR LE RENDEMENT EN AA

L'effet de la substitution cationique par des ions mixtes Cu-VO ou Co-VO (composition du POM) a été réalisé sur les deux séries de sels $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x\text{H}_{1,5-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x$) notés $\text{Cu}_a\text{VO}_b\text{H}_c\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ notés (Cu_aVO_b), comme dans le cas du chauffage classique, dans les conditions optimales arrêtées à 30min de réaction (Tableau IV.11) .

Tableau IV.10: Rendement en AA en fonction de la composition cationique du POM

Catalyseurs	V(H ₂ O ₂)mL	R%	T f (°C)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	3,5	25	142
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,00}$	3,3	20	143
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$	4	15	140
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,5}$	5,1	11	138
$\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,75}$	5,7	8	140
Cu_aVO_b		00	/

Il ressort de ce tableau les points suivant:

- L'association Cu-VO dans le mode (MO) ne conduit pas à la formation de l'AA dans nos conditions.

Il est à noter que pendant les tests catalytiques en présence des ces matériaux les cycles de réduction du Mo(VI) (bleuissement) étaient très fréquents et la couleur est d'autant plus foncée, indiquant ainsi que le substrat est oxydé par le POM qui s'est réduit mais pas en AA probablement en les autres produits de la réaction vue que c'est une oxydation très forte. Cette force d'oxydation peut être liée simultanément au puissant potentiel rédox du matériau (Cu-VO) et aux interactions très fortes des radiations électromagnétiques et des ions métalliques.

L'association Co-VO n'améliore pas le R(AA) n'en plus. En effet, la présence des protons seuls comme contre ions est meilleure pour la formation de l'AA (25%). Cependant, la substitution par des ions Co conduit à une perte d'activité de l'ordre de 5% (20% en R(AA)) d'une part. D'autre part, l'ajout des ions de vanadyle est défavorable. Ainsi, une baisse d'activité croissante en fonction du degré de substituions en VO est observée (20 à 8%).

Ces résultats montrent que la synthèse de l'AA sous irradiation micro-onde nécessite plus d'acidité que de pouvoir rédox. Ces derniers sont accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs dans le cas des POMs P/W et P/Mo [10]. Probablement les interactions métal-MO peuvent être suffisantes pour compenser le pouvoir redox nécessaire dans le cas du chauffage classique.

IV.2.5. ETUDE COMPARATIVE

La comparaison entre les conditions optimales des deux modes d'activations pour la synthèse de l'AA via l'oxydation de la cyclohexanone en présence de l'eau oxygénée comme oxydant et des POMs comme catalyseurs est résumée dans le dernier tableau ci-dessous (Tableau IV.12).

Tableau IV.11: Comparaison entre les conditions optimales des deux modes d'activation (chauffage classique et MO)

Paramètres	Chauffage classique	Microondes
Temps de la réaction	20h	30min
La quantité du substrat	30mmole	30mmole
La masse de catalyseur	0,06g	0,09g
La concentration de H ₂ O ₂	30%	50%
La nature de solvant	Sans solvant	Sans solvant

IV.2.6.CONCLUSION

Cette comparaison montre qu'effectivement cette nouvelle approche d'activation sous micro-ondes pour la réaction de production de l'AA est possible et fiable. Elle permet une économie de temps extraordinaire de l'ordre de 19h et 30min d'où un gain d'énergie considérable. Néanmoins, la compréhension des phénomènes mis en jeu et la possibilité de tirer des explications judicieuses (interprétations) afin d'exploiter cette voie à grande échelle nécessite des études plus approfondies à l'avenir.

REFERENCES

- [1] S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 212, (2002) 39.
- [2] D.Hadzi, A.Novak, *NuovoCimento*, 11, (3) (1955) 715.
- [3] T.Mazari, A.Tahar, S.Benadji, L.Dermeche, C.Rabia,*JMSE B3(3)* (2013).146-152.
- [4] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Cadot ; C. Rabia, *Catal. Lett.* 143 (2013) 143.
- [5] A.Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C.Roch.Marchal ;C. Rabia *Catal Lett*,Novembre 2014.
- [6] M.Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 414 (2016) 72–77.
- [7] F.Cavani, L.Ferroni, A.Frattini, C.Lucarelli, A.Mazzini, K.Raabova, S.Alini, P.Accorinti, P.Babini, *ApplCatal A: Gen* 391 (2011) 118–124.
- [8] Paul T. Anastas et John C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [9] D. E. Katsoulis, *chem. Rev.* 98 (1998) 359.
- [10] D. Ghoussoub, *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois* (1990).

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt de cette étude est triple, scientifique, économique et surtout environnemental. En effet, nous nous sommes proposés de substituer l'acide nitrique, oxydant destructif, polluant, toxique et corrosif dans le processus de production de l'acide adipique via l'oxydation de la cyclohexanone par une combinaison entre l'eau oxygénée comme oxydant vert et des polyoxometallates (POMs) de structure Keggin, des matériaux à caractère bifonctionnel (acide et redox), propres et inertes vis-à-vis de l'environnement comme catalyseurs. Cette combinaison, limitera les effets néfastes (effet de serre + destruction de la couche d'ozone) du protoxyde d'azote issu de la réduction de l'acide nitrique sur l'homme et sur l'environnement.

Pour ce faire, deux séries de POMs à contre ion mixte (Co-VO et Cu-VO) préalablement préparés ont été d'abord caractérisé par divers techniques d'analyse physico-chimiques afin d'évaluer l'effet de la nature et de la teneur en contre ion sur la texture et la structure du POM. Puis testé dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique dans des conditions douces respectueuses de l'environnement sans solvant. Deux modes d'activation ont été utilisés, chauffage classique conventionnel sous reflux à 90°C et pour la première fois une activation verte de cette réaction sous irradiation micro-onde (MO à 100W).

L'analyse physico-chimique des solides étudiés a mis en évidence l'effet de la nature et la teneur en contre ion sur la structure et la texture du POM.

Les résultats catalytiques en mode de chauffage classique, ont montrés que la combinaison cobalt-vanadyle est favorable à la formation de l'acide adipique contrairement aux systèmes mixte cuivre-vanadyle qui favoriseraient probablement la formation des autres diacides carboxylique à courte chaine aliphatique(AS,AG et AO) et que la production de l'AA nécessiterait plutôt un milieu redox modéré. La meilleure formulation vis-à-vis de la production de l'AA ($\text{Co}_{0,75}\text{VO}_{0,25}$ avec 31% en R(AA)), a permis de bloquer les conditions optimales suivantes : 30mmol de la (-one), 0,03g du catalyseur, 10heures de réaction, une vitesse d'agitation rigoureuse, 7mL de H_2O_2 à 30% en absence de solvant. Ces conditions sont très intéressantes du point de vue économie d'énergie (10h contre 20h de réaction) d'une part et du point de vue respect de l'environnement (synthèse sans solvant et sans dégagement de N_2O) d'autre part respectant ainsi 5/12 des principes de la chimie verte.

En mode d'activation (MO), les résultats de cette initiative sont plutôt prometteurs avec des rendements importants en AA en seulement 30min de réaction. Ils montrent ainsi qu'effectivement cette nouvelle approche d'activation est possible et fiable, permettant un gain considérable en temps et en énergie. C'est une nouvelle voie qui mérite d'être exploitée d'une façon plus approfondie afin de mieux comprendre son mode de fonctionnement et d'envisager des applications à grande échelle.

Résumé

Dans le but de limiter les effets néfastes (effet de serre + destruction de la couche d'ozone) du protoxyde d'azote issu de la réduction de l'acide nitrique utilisé dans le processus industriel de production de l'acide adipique (AA), deux séries de polyoxometalates (POMs) à contre ion mixte de formules $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x\text{H}_{1,5-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Co-VO) et $\text{Cu}_a\text{VO}_b\text{H}_c\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cu-VO) ont été proposés comme catalyseurs pour une production propre et douce de l'AA via l'oxydation de la cyclohexanone en présence de H_2O_2 comme oxydant vert sans solvant. Deux modes d'activations ont été étudiés, un chauffage classique sous reflux à 90°C et pour la première fois une activation plus économique et plus écologique, sous irradiations micro-ondes (MO) à 100Watt. Des résultats prometteurs ont été obtenus en 10h de réaction sous chauffage classique avec la formulation $\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,25}$ (31% de R(AA)) et après seulement 30min sous irradiation MO en présence de l'acide non substitué $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (28% de R(AA)). Cette nouvelle approche en plus d'être propre et fiable, elle permet un gain en temps et en énergie considérable, accédant ainsi au monde de la chimie verte.

Abstract

In order to limit the harmful effects (greenhouse + destruction of the ozone layer) of nitrous oxide outcome from the reduction of nitric acid used in the industrial process of adipic acid (AA) production, two series of polyoxometalates (POMs) with mixed counter ion with formulas of $\text{Co}_{0,75}\text{VO}_x\text{H}_{1,5-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Co-VO) and $\text{Cu}_a\text{VO}_b\text{H}_c\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cu-VO) have been proposed as catalysts for a clean and fresh production of AA via cyclohexanone oxidation using H_2O_2 as green oxidant without solvent. Two modes of activation were studied, a conventional heating under reflux at 90°C and for the first time, microwave irradiation (MO) at 100Watt have been used as a more economical and ecological activation technical. Promising results were obtained after 10 hours under conventional heating reaction over $\text{Co}_{0,75}\text{V}_{0,25}$ system (31% of R (AA)) and only after 30min under MO irradiation over the unsubstituted acid $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (28% of R (AA)). This new approach in addition to being clean and reliable, it provides a considerable saving in time and energy allowing then, an access to the green chemistry world.