

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

**UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme

**MASTER**

Spécialité : chimie

Option : Chimie de l'environnement

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET APPLICATION  
CATALYTIQUE DES HETEROPOLYSELS DE TYPE  
KEGGIN. UNE ALTERNATIVE ECOLOGIQUE A LA  
SYNTHESE DE L'ACIDE ADIPIQUE**

Présenté par :

**AZIEZ Tinhinane**

**HADDADI Ghenima**

Soutenu publiquement le : 26 /09/ 2016.

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> AYATI Fadhila	Maître de conférence B	UMMTO	Présidente
M <sup>me</sup> MAZARI-HACHI Tassadit	Maître de conférence A	UMMTO	Examinatrice
M <sup>me</sup> AMEUR Nadia	Maître de conférence B	UMMTO	Examinatrice
M <sup>me</sup> DERMECHE Leila	Maître de conférences A	UMMTO	Promotrice

# Remerciements

Nos remerciements les plus sincères ainsi que notre profonde gratitude s'adressent à M<sup>me</sup> Leila DERMECHE maitre de conférences A à l'UMMTO, pour avoir accepté de nous encadrer, guider, encourager, conseiller, ainsi que pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à M<sup>me</sup> AYATI Fadhila, maître de conférence B à l'UMMTO de nous avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury.

Nous remercions également M<sup>me</sup> MAZARI-HACHI Tassadit, maître de conférences A à l'UMMTO et M<sup>me</sup> AMEUR Nadia maître de Conférences B à l'UMMTO d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, notamment M<sup>elle</sup> Lynda MOUHEB doctorante de notre université et stagiaire au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie de l'USTHB pour son aide précieuse et ses nombreux conseils, ainsi que tout le personnel responsable du Laboratoire de Chimie Organique, pour leur aide et leur patience.

Nous remercions également M<sup>r</sup> S.YEFSAH pour les analyses DRX, M<sup>r</sup> ADKHIS pour les analyses IR et M<sup>r</sup> A.SAIFI pour les analyses MEB.

Enfin, nous tenons à exprimer notre gratitude et remerciements à nos chers parents pour leurs soutiens et sacrifices auxquels nous devons notre réussite.



## *Dédicaces*

À la mémoire de mon très cher père (que dieu puisse te garder dans son vaste paradis) et à ma très chère mère, qui par leur amour, patience, soutien et leur sacrifices m'ont permis d'arriver là où je suis.

À mon cher frère et sa femme et à ma chère sœur et son mari, ainsi qu'à leurs belles familles.

À ma grand-mère, mes oncles et tantes.

À mes amies (Lyna, Lynda, Hanane, Tina, Taous, Kamilia) ainsi qu'à toutes personnes qui me connaissent.

À mon très cher binôme Ghenima, ainsi qu'à toute sa famille.

*Tinhinane*



# *Dédicaces*

À ma mère qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est consacrée pour mon bonheur et ma réussite. À mon père, ce travail est le fruit de ses sacrifices qu'il a consentis pour mon éducation et ma formation.

À mon mari Yazid, son soutien, ses conseils, son encouragement m'ont permis de réussir mes études. A mon petit bébé Dylan, qui restera pour toujours le rayon du soleil qui égaye ma vie.

À mes frères et mes sœurs ainsi qu'à leurs femmes et enfants.

À ma belle mère ainsi qu'à toute ma belle famille.

À tous les membres de ma famille, petits et grands.

À mon binôme Tina, en souvenir des moments agréables que nous avons passés ensemble.

À mes amis et à tous ceux que j'ai omis de citer.

*Ghenima*



## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Formation des polyanions ( $M = W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, Nb^{4+}$ et $X = P^{5+}, Si^{4+}$ ).....	3
<b>Figure I.2 :</b> Historique des polyoxométallates .....	4
<b>Figure I.3 :</b> Représentation d'un groupement trimétallique $M_3O_{13}$ et la structure de l'hétéropolyanion de Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-}$ (isomère $\alpha$ ) .....	6
<b>Figure I.4:</b> Représentation polyédrique des cinq isomères de l'hétéropolyanion $XM_{12}O_{40}^{n-}$ ..	6
<b>Figure I.5 :</b> Structure secondaire de l'hétéropolyacide $H_z [X_xM_mO_y]$ .....	7
<b>Figure I.6 :</b> Formation du nylon 6,6 .....	12
<b>Figure I.7 :</b> Procédés industriels de production d'acide adipique .....	13
<b>Figure I.8 :</b> Mécanisme de destruction de la couche d'ozone par le $N_2O$ .....	14
<b>Figure I.9 :</b> Méthode électrochimique de production de l'AA.....	15
<b>Figure I.10 :</b> Mécanisme d'oxydation du cyclohexane en AA sur Mn –HTS .....	16
<b>Figure I.11 :</b> Oxydation du butadiène en acide adipique .....	16
<b>Figure II.1 :</b> Principe du test catalytique.....	23
<b>Figure II-2 :</b> Dispositif expérimental pour la synthèse de l'acide adipique.....	23
<b>Figure II.3:</b> Principe de la règle du gamma.....	26
<b>Figure II.4 :</b> Dispositif expérimental du dosage de l'eau oxygénée par $KMnO_4$ .....	27
<b>Figure III.1:</b> Structure de l'anion Keggin .....	32
<b>Figure III.2:</b> Spectres IR de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (a) et $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ (b) .....	32
<b>Figure III.3:</b> Spectres IR de $CsSb_{0,66}PMo_{12}O_{40}$ , (c) $Cs_{0,5}Sb_{0,83}PMo_{12}O_{40}$ (d) et $Cs_{1,5}Sb_{0,5}PMo_{12}O_{40}$ (e) .....	33
<b>Figure III.4:</b> Spectres IR de (a) $Cs_{0,9}Sb_{0,5}Mn_{0,3}PMo_{12}O_{40}$ , (b) $Cs_{0,6}Sb_{0,5}Cr_{0,3}PMo_{12}O_{40}$ , (c) $Cs_{0,9}Sb_{0,5}Zn_{0,3}PMo_{12}O_{40}$ et (d) $Cs_{0,9}Sb_{0,5}Co_{0,3}PMo_{12}O_{40}$ .....	33
<b>Figure III.5:</b> Diffractogrammes RX de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (a) ; $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ (b) ; $CsSb_{0,66}PMo_{12}O_{40}$ (c) et $Cs_{0,5}Sb_{0,83}PMo_{12}O_{40}$ (d).....	35
<b>Figure III.6:</b> Diffractogrammes RX de $Cs_{0,9}Sb_{0,5}Mn_{0,3}PMo_{12}O_{40}$ (a) et $Cs_{0,6}Sb_{0,5}Cr_{0,3}PMo_{12}O_{40}$ (b) .....	35
<b>Figure III.7:</b> Diffractogrammes RX de (a) $Cs_{0,5}Sb_{0,83}PMo_{12}O_{40}$ et (b) $H_3PMo_{12}O_{40}$ .....	36
<b>Figure III.8:</b> Clichés MEB des POMs synthétisés.....	37
<b>Figure IV.1 :</b> Spectre IR de l'acide adipique.....	40

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Différentes structures primaires de l'hétéropolyanion.....	5
<b>Tableau I.2:</b> Différents types d'atomes d'oxygène dans l'hétéropolyanion $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ .....	5
<b>Tableau I.3:</b> Evolution de la symétrie cristalline des hétéropolyacides hydratés en fonction de la température.....	8
<b>Tableau I.4:</b> Modes d'action des HPAs en phase hétérogène .....	10
<b>Tableau I.5:</b> Caractéristiques de l'AA .....	12
<b>Tableau II.1:</b> Les conditions opératoires du test catalytique .....	25
<b>Tableau II.2:</b> Justification du changement de couleur à l'équivalence.....	26
<b>Tableau II.3:</b> Dosage de $H_2O_2$ .....	28
<b>Tableau III.1:</b> Caractérisation des cations substitués aux protons de l'hétéropolyacide par complexation .....	31
<b>Tableau III.2:</b> Fréquences des bandes de vibration IR des POMs synthétisés .....	34
<b>Tableau IV.1:</b> Rendements en acide adipique en fonction de la composition chimique des POMs phosphomolybdiques de type Keggin.....	42
<b>Tableau IV.2:</b> Rendements en acide adipique en fonction de la teneur en ion Sb(III) par unité de Keggin.....	43
<b>Tableau VI.3:</b> Rendement en AA en fonction du pourcentage en $H_2O_2$ .....	44
<b>Tableau IV.4:</b> Rendement en acide adipique en fonction de la masse de $CsSb_{0,66}PMo_{12}O_{40}$ .....	44
<b>Tableau IV.5:</b> Rendement en AA en fonction du temps de réaction.....	45
<b>Tableau IV.6:</b> Rendement en AA en fonction du nombre de mole de substrat .....	46

## Liste des abréviations

AA : Acide adipique

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie à balayage électronique.

DRX: Diffraction des Rayons X

POMs : Polyoxométallates

HPA : Hétéropolyanion

HPS: hétéropolysel

-ol : Cyclohexanol

-one : Cyclohexanone

$R_{AA}$  (%) : Rendement en acide adipique

$m_{cata}$  : Masse du catalyseur

## SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### A- GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

I. Introduction.....	3
II. Origine des polyoxométallates .....	4
III. Structure des polyoxométallates.....	4
III.1. Structure primaire.....	4
III.2. Structure secondaire .....	7
IV. Propriétés des polyoxométallates.....	8
IV.1. Propriétés redox .....	8
IV.2. Propriétés acido-basiques.....	9
V. Application des polyoxométallates.....	9
V.1. Application des polyoxométallates en catalyse.....	9
V.2. Application des polyoxométallates en médecine .....	10
V.3. Application des polyoxométallates en biochimie.....	11
V.4. Application des polyoxométallates dans le traitement des déchets radioactifs.....	11
V.5. Application en chimie analytique.....	11

#### B-SYNTHESE DE L'ACIDE ADIPIQUE

I. Définition et Caractéristique .....	11
II. Production industrielle de l'acide adipique .....	12
III. Impact de la production de l'acide adipique sur l'environnement .....	13
IV. Propositions d'autres voies de synthèse de l'acide adipique .....	14
IV.1. Oxydation de cyclohexéne .....	14
IV.2. Oxydation de cyclohexanol.....	15

IV.3. Oxydation de cyclohexane .....	15
IV.4. Oxydation de butadiène .....	16
IV.5. Oxydation de caprolactam .....	17
V. Utilisation des polyoxométallates comme catalyseurs .....	17
Références bibliographiques .....	19

## **Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

I.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR- TF) .....	22
I.2. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	22
I.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	22
I.4. Mesure de point de fusion.....	22
II. Protocole et principe de la réaction de la synthèse de l'AA.....	23
II.1. Description du montage catalytique de la réaction de synthèse de l'acide adipique.....	23
II.1.1. Mode opératoire .....	24
II.1.2. Méthode de calcul de rendement .....	24
II.1.3. Conditions opératoires .....	25
II.2. Dosage d'une solution d'eau oxygénée par $\text{KMnO}_4$ .....	25
II.2.1. But du dosage .....	25
II.2.2. Mode opératoire.....	26

## **Chapitre III : PREPARATION ET CARACTERISATION**

I. Synthèse des catalyseurs .....	29
I.1. Synthèse de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .....	29
I.2. Synthèse de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	29
I.3. Synthèse de $\text{Cs}_{3-3x}\text{Sb}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	30
I.4. Synthèse des sels $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,33}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{A}_{0,33}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	30
II. Caractérisation des heteropolysels .....	31
II.1. Test de complexation.....	31
II.2. Caractérisation par spectroscopie à transformée de Fourier (IR-TF).....	31
II.3. Caractérisation par diffraction des Rayons X (DRX).....	34
II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	36
III. Conclusion.....	38
Références bibliographiques .....	39

---

## Chapitre IV : REACTIVITE CATALYTIQUE

I. Effet de la composition chimique du catalyseur sur le rendement en AA .....	41
II. Effet de la teneur en ion Sb (III) par unité de Keggin dans la série $Cs_{3-3n}Sb_nPMo_{12}$ sur le rendement en acide adipique.....	43
II.1. Effet de la concentration en $H_2O_2$ sur le rendement en acide adipique.....	43
II.2. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique.....	44
II.3. Effet du temps de réaction sur le rendement en acide adipique .....	45
II.4. Effets du nombre de mole du substrat .....	45
III. Conclusion.....	46
Références Bibliographiques.....	47
Conclusion générale	
Résumé	
Abstract	

### INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est une condition impérative pour préserver une meilleure qualité de vie sur terre et ainsi minimiser les risques de la pollution. L'industrie qui suit les travaux de la recherche scientifique s'engage à prendre en compte les grands problèmes écologiques, en respectant les principes de la chimie verte. De nombreux travaux se focalisent sur la mise au point de nouvelles voies économiques et écologiques afin de remplacer les méthodes traditionnelles produisant de nombreux polluants. Le challenge est de produire en minimisant les déchets, de réduire au maximum l'emploi de produits toxiques et d'utiliser des réactions directes, rapides et efficaces.

L'acide adipique (AA) est un diacide carboxylique à 6 carbones utilisé pour la production de résines en polyamide mais aussi dans l'industrie alimentaire et cosmétique. Sa synthèse selon le procédé industriel basé sur l'oxydation d'un mélange cyclohexanol-cyclohexanone, un excès d'acide nitrique concentré et un catalyseur à base de cuivre et vanadium présente de sérieuses contraintes environnementales. En effet, le rejet des gaz nocifs ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ) provenant de la réduction de l'acide nitrique engendre une pollution de l'air et une destruction de la couche d'ozone. Le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) dégagé présente un potentiel de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que celui de  $\text{CO}_2$ . De nombreux essais ont été faits pour chercher une nouvelle voie de production de l'acide adipique. Parmi les travaux publiés, l'application des polyoxométallates qui sont des matériaux non toxiques, non polluants et efficaces, serait une voie intéressante pour développer un procédé écologique de synthèse de l'AA. Dans ce procédé l'acide nitrique, oxydant polluant et corrosif, a été remplacé par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , considéré comme une source propre d'oxygène, non toxique et non corrosif, n'engendrant que de l'eau comme sous-produit.

Les polyoxométallates (POMs) forment une famille de composés extrêmement variés. Parmi eux, on retrouve ceux de structure Keggin qui sont les plus étudiés en catalyse, ils possèdent des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qui dépendent de leur composition, ce qui leur confère la possibilité d'intervenir dans des réactions mettant en jeu des sites acides et/ou des sites redox.

L'objectif de notre travail consiste à appliquer une nouvelle série de polyoxométallates de type Keggin dans la réaction de synthèse de l'acide adipique, à partir de la cyclohexanone en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), dans des conditions opératoires douces et en absence de solvant.

Dans la première partie de ce travail, les hétéropolysels mixtes de formule :  $Cs_{3-3x}Sb_xPMo_{12}O_{40}$  ( $x=0,83 ; 0,66 ; 0,5$ ),  $Cs_{0,6}Sb_{0,5}Cr_{0,3}PMo_{12}O_{40}$  et  $Cs_{0,9}Sb_{0,5}A_{0,33}PMo_{12}O_{40}$  ( $A=Mn, Zn, Co$ ) ont été préparé et caractérisé par IR, DRX et MEB. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux trouvés en présence de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et de son sel de césium  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ .

Dans la seconde partie, nous avons testé l'activité catalytique des hétéropolysels préparés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone en présence de  $H_2O_2$  (30%). Nous avons également examiné les effets de la masse du catalyseur, du volume du substrat et du temps de réaction sur le rendement en AA.

Le présent mémoire est constitué de quatre chapitres, le premier est destiné à l'étude bibliographique sur les polyoxométallates et l'acide adipique. Le second chapitre décrit les techniques de caractérisation ainsi que les conditions du test catalytique. Le chapitre suivant présente la méthode de synthèse et la caractérisation des polyoxométallates de type Keggin tandis que le dernier expose les résultats de l'activité catalytique des solides étudiés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.



# **CHAPITRE I**

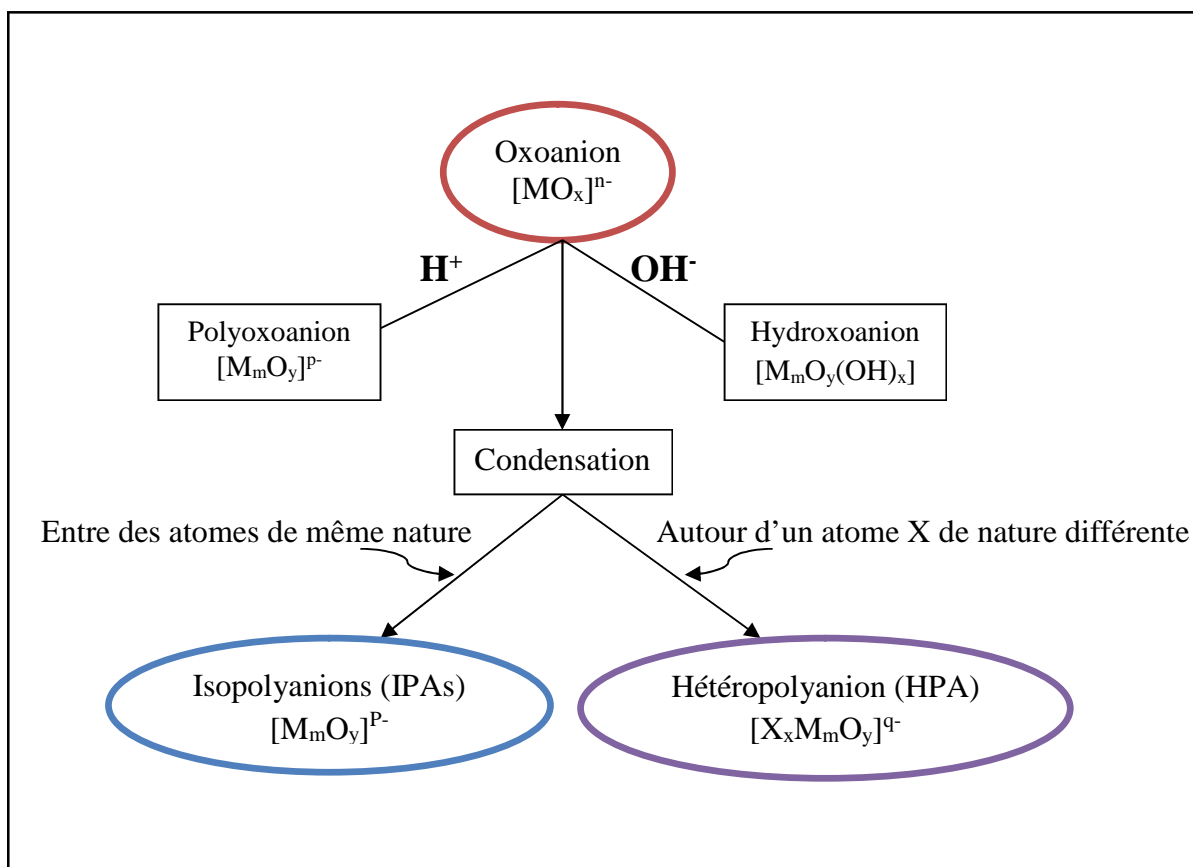
## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## A- GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

### I. Introduction

Les polyoxométallates (POMs) sont des nano composés inodores et non toxiques, de masses molaires élevées (2 à 4 Kg/mol). Ce sont des matériaux de composition très variées dont les propriétés qui relèvent de la chimie inorganique, peuvent être modulées en fonction de la nature des éléments constitutants. Ils sont constitués de l'assemblage d'octaèdres de métaux de haut degré d'oxydation (Mo(VI), W(VI), V(V)) par les ligands oxo. Ils forment une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène [1,2].

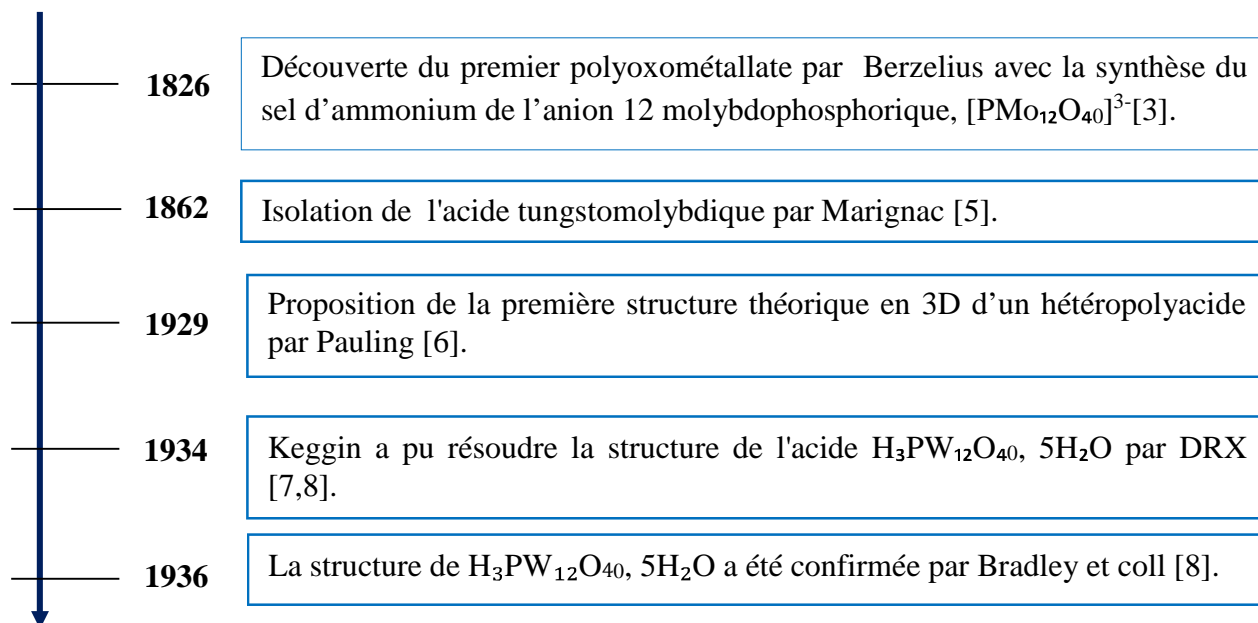
Le schéma suivant (Figure I.1) résume la filiation simple, qui, à partir de la brique élémentaire  $[MO_x]^{n-}$ , conduit aux polyanions par polycondensation, à pH contrôlé [3,4].



**Figure I.1 :** Formation des polyanions ( $M = W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, Nb^{4+} \dots$  et  $X = P^{+5}, Si^{4+} \dots$ ).

## II. Origine des polyoxométallates

Les premiers éléments polyoxométalliques sont connus depuis près de deux siècles et leur synthèse s'est développée de façon remarquable à la fin du 19<sup>ème</sup> et au début du 20<sup>ème</sup> siècle. La figure suivante résume l'historique de la mise en évidence des polyoxométallates.



**Figure I.2:** Historique des polyoxométallates.

## III. Structure des polyoxométallates

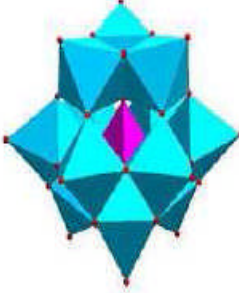
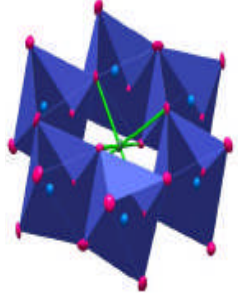
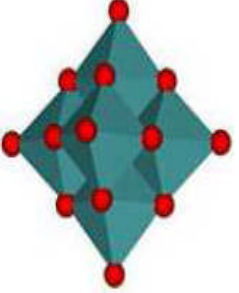
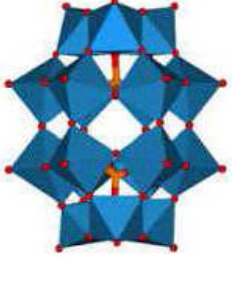
Les polyoxométallates se composent d'hétéropolyanion  $\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z^{n-}$  appelé structure primaire, de contre-ion et de molécules d'eau. L'arrangement cristallographique de l'ensemble de ces constituants présente la structure secondaire [9].

La structure primaire est généralement stable tandis que la structure secondaire peut évoluer avec les traitements thermiques et la nature du contre-ion.

### III.1 Structure primaire

Différentes structures primaires de l'hétéropolyanion  $\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z^{n-}$ , ont été décrites en fonction du rapport M/X et portent le nom de celui qui l'a établie. Les HPAs connus jusqu'à présent sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau I.1:** Les différentes structures primaires de l'hétéropolyanion.

Structure de HPAs	KEGGIN	ANDERSON	LINVIST	DAWSON
Année de découverte	1934	1937	1952	1954
Rapport M/X	12	6	6	9
Formule	$XM_{12}O_{40}^{n-}$	$XM_6O_{24}^{n-}$	$XM_6O_{19}^{n-}$	$X_2M_{18}O_{62}^{n-}$
Schéma				
Références	[10]	[11]	[12]	[2]

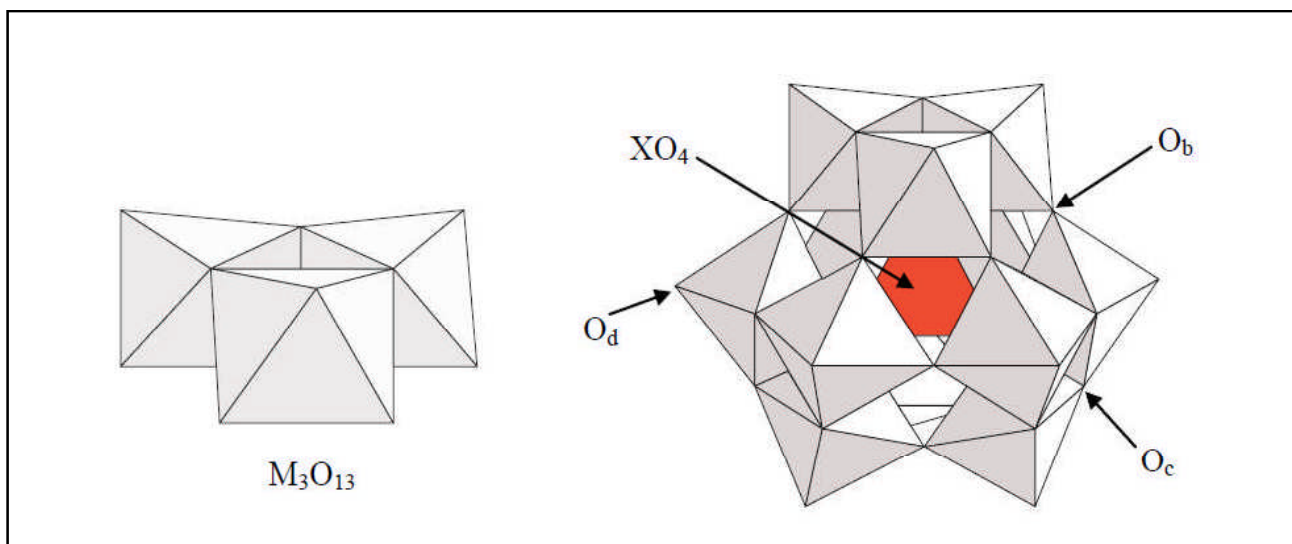
### ➤ Structure de type Keggin

L'anion de Keggin de formule  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  est constitué :

- d'un tétraèdre  $XO_4$  se trouvant au centre de la structure ( $X = P^{+5}, Si^{4+} \dots$ ),
- de quatre groupements trimétalliques ( $M_3O_{13}$ ) qui entourent le tétraèdre  $XO_4$ ,
- de trois octaèdres  $MO_6$  qui par leur assemblage en mise en commun d'arêtes forment les groupements trimétalliques ( $M_3O_{13}$ ). Dans cette structure, les atomes d'oxygène notés  $O_a$ ,  $O_b$ ,  $O_c$  et  $O_d$  occupent les 4 positions suivantes :

**Tableau I.2 :** Les différents types d'atomes d'oxygène dans l'hétéropolyanion  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ 

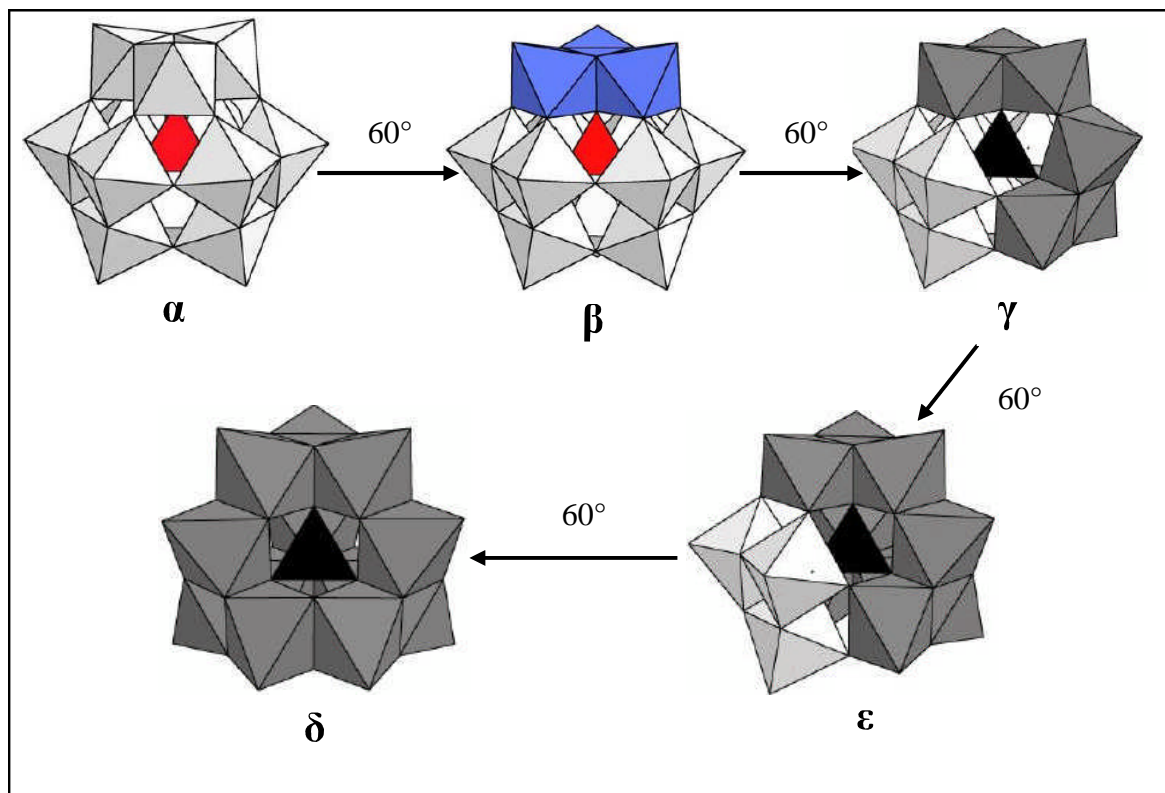
Type	Nombre d'atomes d'oxygènes	Position des atomes d'oxygènes
$O_a$	4	Communs au tétraèdre $XO_4$ et aux trois octaèdres $MO_6$ d'un même groupement trimétallique $M_3O_{13}$ .
$O_b$	12 Oxygènes pontant	Communs à deux groupements trimétalliques $M_3O_{13}$ .
$O_c$	12 oxygènes pontant	Communs à deux octaèdres d'un même groupement trimétallique $M_3O_{13}$ .
$O_d$	12 oxygènes terminaux	Liés à un seul atome de métal M.



**Figure I.3:** Représentation d'un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$  et la structure de l'hétéropolyanion de Keggin  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  (isomère  $\alpha$ )

#### ➤ Isomères de Keggin

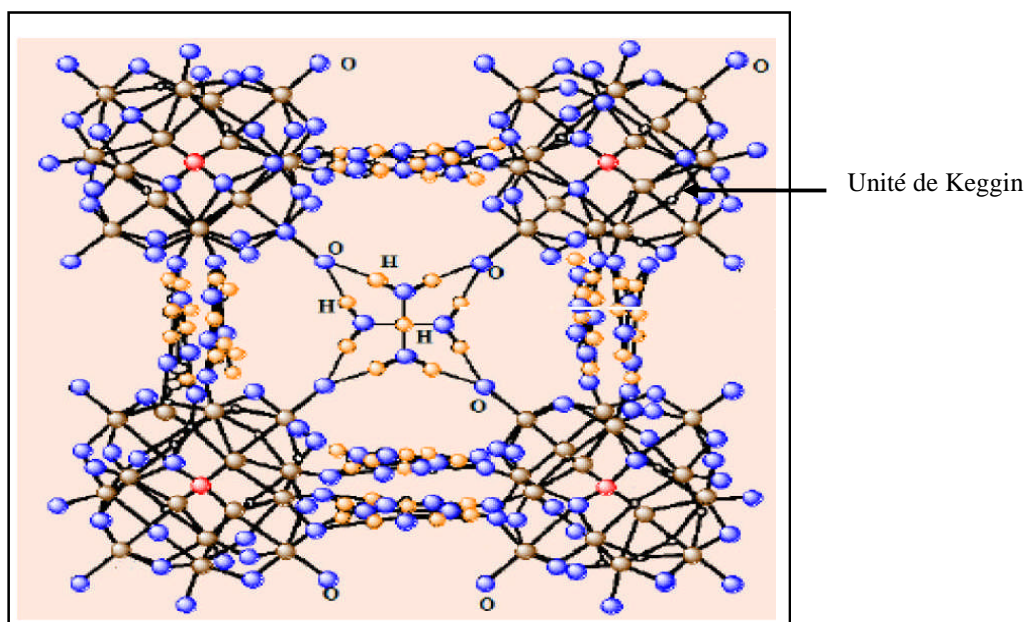
Il existe environ cinq isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$ ) obtenus par rotation d'un angle de  $60^\circ$  de l'un des octaèdres constituant  $Mo_3O_{13}$  (Figure I.4) [13]. Seul les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  ont été isolés. L'isomère le plus stable et le plus étudié est le  $\alpha$ .



**Figure I.4:** Représentation polyédrique des cinq isomères de l'hétéropolyanion  $XM_{12}O_{40}^{n-}$

### III.2. Structure secondaire

Les polyoxométallates de type Keggin forment un réseau ionique à l'état solide. Leur système cristallin est sensible au nombre de molécules d'eau d'hydratation et à la nature du contre-ion. Dans le cristal, les hétéropolyanions sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de cristallisation. Ces interactions conduisent à la formation d'une structure secondaire [6-14].



**Figure I.5:** Structure secondaire de l'hétéropolyacide  $H_z[X_xM_mO_y]$ .

Les hétéropolyacides cristallisent généralement à 4°C avec un grand nombre de molécules d'eau (29 à 32), formant ainsi un réseau cubique de symétrie élevée. À température ambiante des hydrates plus stables avec (12 à 13) molécules d'eau se forment et le réseau devient triclinique [15] tandis qu'en absence de molécules d'eau (milieu anhydre) la symétrie du réseau et le volume de la maille augmente et la structure de l'hétéropolyacide  $H_nXM_{12}O_{40}$  devient quadratique (tableau I.3).

**Tableau I.3:** Evolution de la symétrie cristalline des hétéropolyacides hydratés en fonction de la température [16].

Hétéropolyacide	Nombre de molécule d'eau	Température °C	Symétrie cristalline
$H_3PMo_{12}O_{40}$ $H_4PMo_{11}VO_{40}$	29H <sub>2</sub> O	-	Cubique
$H_3PMo_{12}O_{40}$ $H_4PMo_{11}VO_{40}$	13H <sub>2</sub> O	20	Triclinique
$H_3PMo_{12}O_{40}$ $H_4PMo_{11}VO_{40}$	8-7H <sub>2</sub> O	60-62	Instable
$H_3PMo_{12}O_{40}$ $H_4PMo_{11}VO_{40}$	Milieu anhydre	100-350	Quadratique

La synthèse des sels se fait à partir des hétéropolyacides par substitution partielle ou totale des protons. Dans ce cas, la structure primaire de l'anion de Keggin est conservée tandis que la structure secondaire dépendra de la nature du substituant. En effet, la structure triclinique de l'hétéropolyacide est conservée si la substitution partielle des protons est réalisée par un cation de petite taille tel que Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup> [17]. Cependant, si le cation est plus volumineux (K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>...), la structure sera cubique quelque soit le degré d'hydratation.

#### IV. Propriétés des polyoxométallates

Les polyoxométallates ont des propriétés oxydo-réductrices mais aussi acido-basiques qui peuvent être modulées en fonction de la nature des constituants, leur offrant ainsi un large domaine d'application.

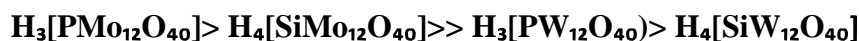
##### IV.1. Propriétés redox

Les groupements M-O présents dans la structure des polyoxométallates de types Keggin leurs confèrent des propriétés oxydantes, en effet l'élément M est dans son état d'oxydation le plus élevé (Mo(VI), W(VI)) qui correspond à la configuration électronique d<sup>0</sup>. De plus, certains POMs peuvent accepter jusqu'à 6 électrons sans se décomposer [18,19], permettant ainsi des transformations redox multiélectroniques réversibles (réservoir d'électrons) [20]. Ce qui explique qu'à l'état liquide comme à l'état solide, les POMs sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", sans que leur structure ne soit modifiée [9]. Les propriétés redox du POMs sont liées à la

nature des éléments qui compose ce dernier [21], ainsi le pouvoir oxydant en solution varie dans l'ordre suivant:

- pour un atome de coordination donné :  $V(V) > Mo(VI) > W(VI)$  [22].
- pour un hétéroatome donné :  $P(V) > Si(IV) > B(III)$ .

Pour les structures à base de tungstène et de molybdène, l'ordre des potentiels d'oxydation traduisant la capacité de l'HPA à se réduire est le suivant [23]:



## IV.2. Propriétés acido-basiques

D'après la théorie électrostatique, la délocalisation de la charge négative sur la surface de l'hétéropolyanion qui tient compte de la taille de l'anion et du nombre d'atomes d'oxygène disponibles, procure aux hétéropolyacides de type Keggin une très forte acidité de Brønsted [24], qui est supérieure à celle des acides minéraux usuels comme  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  et  $HNO_3$  [25]. En effet, deux types de sites sont susceptibles de se protoner : les oxygènes terminaux  $M=O$  ou les oxygènes des ponts  $M-O-M$ .

Les propriétés acides des POMs dépendent de la composition de l'hétéropolyacide, de l'électronégativité et la charge du contre-ion [2,26]. Ainsi, les tungstates sont plus acides que les molybdates et la substitution d'un ou de plusieurs atomes de ces éléments (Mo et W) par le vanadium diminue la force d'acidité du POM. L'acidité varie aussi en fonction de la nature de l'hétéroatome, elle suit l'ordre décroissant suivant :  $P(V) > Si(IV) = Ge(IV)$  [1].



## V. Application des polyoxométallates

Les POMs possèdent un grand nombre d'applications dans divers domaines, on distingue parmi elles la catalyse.

### V.1. Application des polyoxométallates en catalyse

Les POMs présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène [28]. En général, en catalyse hétérogène gaz-solide ou liquide-solide, les réactions ont lieu à la surface du solide et dans les pores. En présence des HPA, on assiste à de nouvelles notions

expliquant leur mode d'action. Selon Misono et coll [29,30], il existe trois types de réactions (Tableau I.4) :

**Tableau I.4:** Modes d'action des HPAs en phase hétérogène

Type de la réaction	Description
Surface-type	Les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface du solide. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface spécifique. Tel que l'oxydation de la methacroleine [31].
Bulk-type I	La réaction se fait au cœur du catalyseur, les réactifs pénètrent à l'intérieur du réseau du catalyseur en se substituant aux molécules d'eau d'hydratation. Le système est ainsi appelé «phase pseudo-liquide» Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur. Tel que la déshydratation des alcools (propane-2-ol, méthanol) et d'alkylation du benzène [32].
Bulk-type II	Les molécules des réactifs restent à la surface et il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur [33]. Pour ce genre de réaction, l'activité ne dépend plus de la surface spécifique du catalyseur mais de sa quantité.

Ils sont aussi utilisés en phase homogène tel que:

- L'époxydation des oléfines,
  - L'oxydation des alkylaromatiques,
  - L'hydroxylation des alcanes,
  - La cyclocondensation et récemment dans la synthèse des hétérocycles (chimie fine).
- Certains de ces procédés ont vus le jour même à l'échelle industrielle [34,29].

## V.2. Application des polyoxométallates en médecine

D'après les travaux de H. N. Mukherjee et al reportés en 1965, certains POMs présentent des propriétés antitumorales et antivirales [35,36]. En effet, cela s'explique par le fait que les POMs peuvent être réduits, dans les cellules tumorales, en espèces suffisamment toxiques capables de tuer les cellules cancéreuses [37].

### V.3. Application des polyoxométallates en biochimie

Les POMs sont connus pour être de bons agents précipitant pour des protéines cibles. Par exemple la mesure quantitative du cholestérol-HDL repose sur la précipitation sélective du cholestérol-LDL avec du phosphotungstate de sodium ( $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ) et du chlorure de magnésium [38].

### V.4. Application des polyoxométallates dans le traitement des déchets radioactifs

Les POMs sont considérés comme susceptibles de simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans ces déchets. On retrouve par exemple, les deux isomères  $\alpha 2$ - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  et  $\alpha 1$ - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  qui sont utilisés pour certains aspects de la séparation des actinides. Ces anions stabilisent l'état d'oxydation (IV) hautement réactif de l'américium, du curium, du berkélium et du californium [39].

### V.5. Application en chimie analytique

Les HPAs sont souvent utilisés pour le dosage de plusieurs éléments tel que l'arsenic As [40].

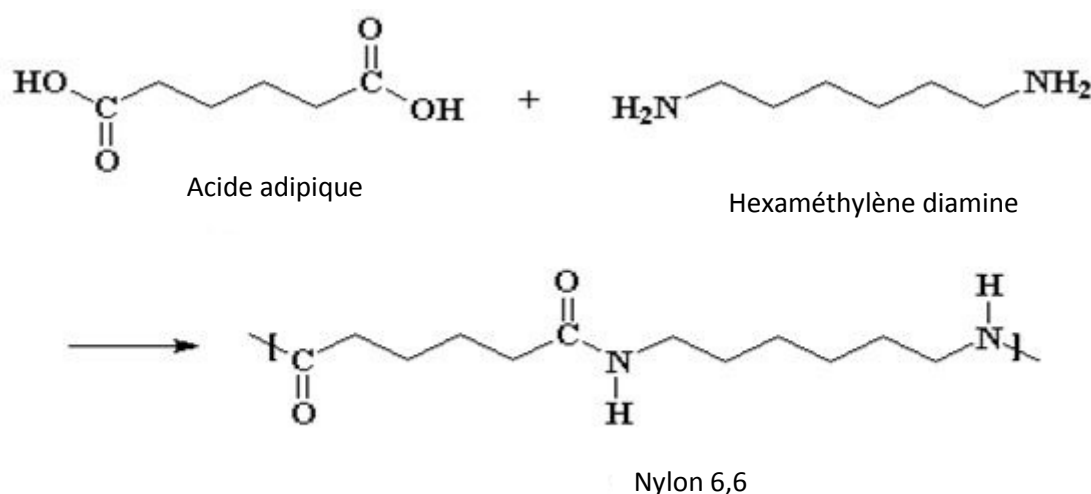
## B-SYNTHESE DE L'ACIDE ADIPIQUE

### I. Définition et Caractéristiques

Se présentant sous la forme d'un solide cristallisé, l'acide adipique est un composé organique de la famille des diacides carboxyliques. Egalement appelé acide 1,6-hexanedioïque, il est particulièrement utilisé dans la fabrication du nylon, dont il est l'un des deux produits intermédiaires. L'acide adipique est également un additif alimentaire présenté sous la dénomination E355 servant à acidifier des boissons ou utilisé en cosmétique [41].

**Tableau I.5 :** Caractéristiques de l'AA. [42]

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

**Figure I.6:** Formation du nylon 6,6[43].

## II. Production industrielle de l'acide adipique

La production actuelle en AA peut atteindre les 3 millions de tonnes par an. La croissance annuelle de la production de l'AA est de l'ordre de 3% [44-45], plus que 90% d'AA sont produits au niveau mondial à partir de l'oxydation du cyclohexanol, ou de l'oxydation d'un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone, avec de l'acide nitrique. Le processus industriel est composé de deux étapes (Figure I.7), dans la première a lieu l'oxydation du cyclohexane en un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone en utilisant comme oxydant l'oxygène de l'air (a), l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol en présence d'hydrogène (b), et l'hydratation du cyclohexène en cyclohexanol en présence de molécules d'eau (c). Dans la seconde étape le mélange cyclohexanol-cyclohexanone ou le cyclohexanol est oxydé en acide adipique en présence d'un excès de HNO<sub>3</sub> concentré à 50-60% et du catalyseur à base de Cu-V (d). Le rendement atteint 95% et les sous-produits

sont les acides glutarique (AG) et succinique (AS) en plus des produits azotés NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

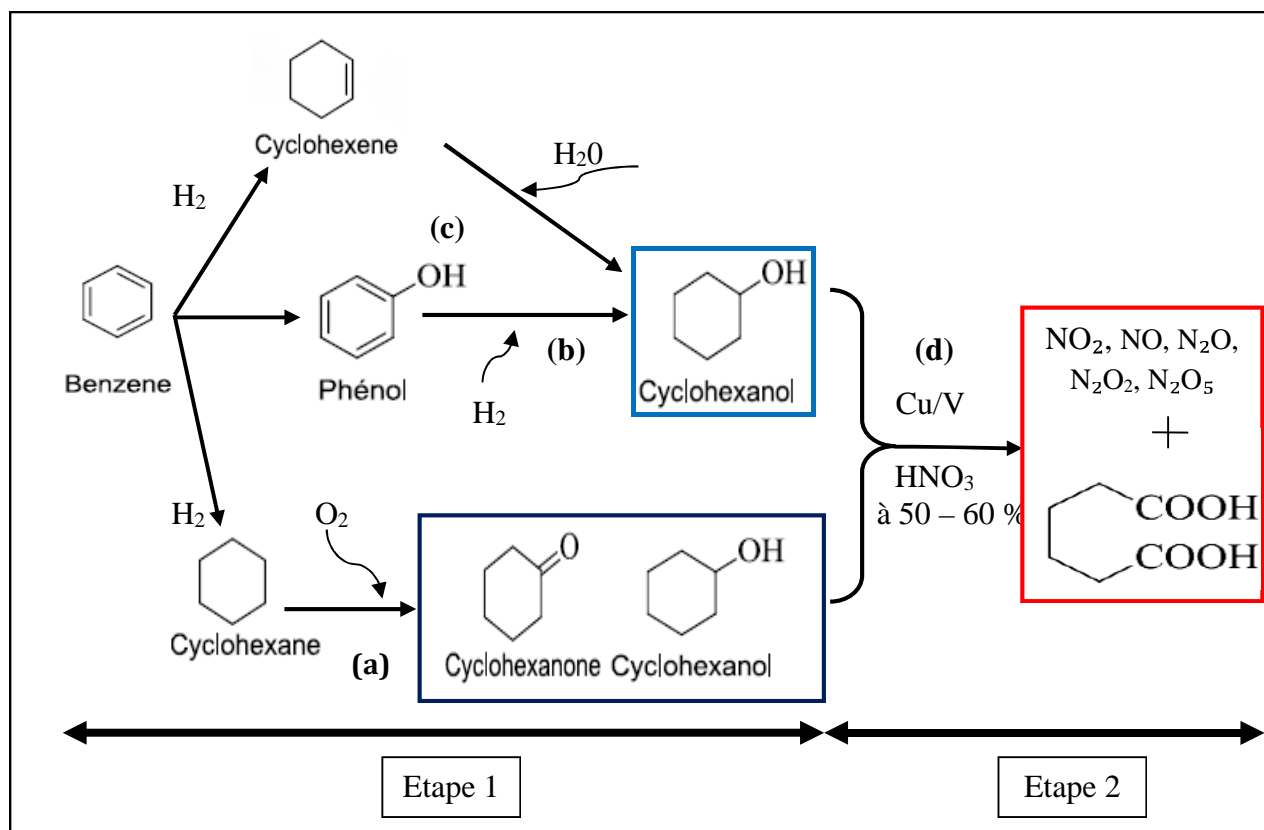
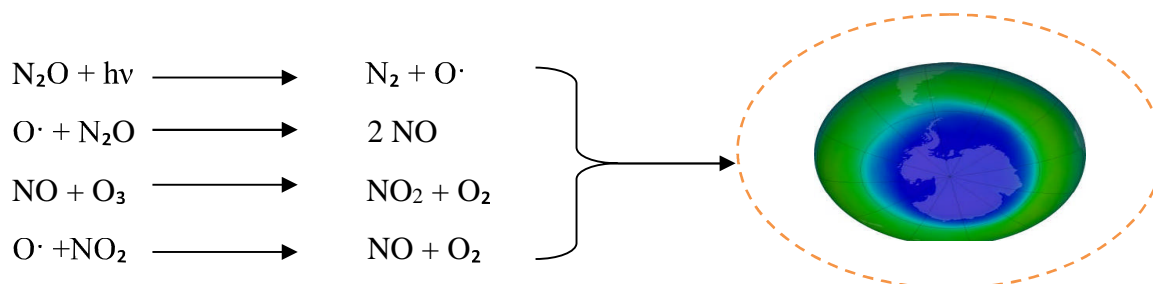


Figure I.7 : Procédés industriels de production d'acide adipique.

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

Le processus industriel de production de l'acide adipique est un procédé long et coûteux, il présente aussi de sérieuses contraintes environnementales. En effet, l'utilisation de l'excès d'acide nitrique ([HNO<sub>3</sub>] = 60%) qui est un produit corrosif et un oxydant agressif, conduit après sa réduction à la formation d'oxydes d'azote (NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O) à proportion équivalente de celle de l'acide adipique soit une mole de N<sub>2</sub>O pour une mole d'AA produit.

Le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O, est évacué vers l'extérieur, gaz polluant, nocif et à effet de serre qui présente un potentiel de réchauffement climatique de 310 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> [46] il présente aussi de sérieuses contraintes environnementales [47,48] (Figure I.8).



**Figure I.8:** Mécanisme de destruction de la couche d’ozone par le  $\text{N}_2\text{O}$

Cependant, plusieurs améliorations ont été adoptées pour diminuer le taux de pollution en faisant diminuer la quantité de  $\text{HNO}_3$  et en réinjectant dans le milieu réactionnel  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  pour régénérer l’acide nitrique, mais cette solution ne permet pas d’éliminer  $\text{N}_2\text{O}$  qui est le plus grand polluant de ce procédé. Cependant, d’autres méthodes ont été proposées pour substituer le système industriel acide nitrique-Cu/V mais aucun n’a été commercialisé jusqu’à présent.

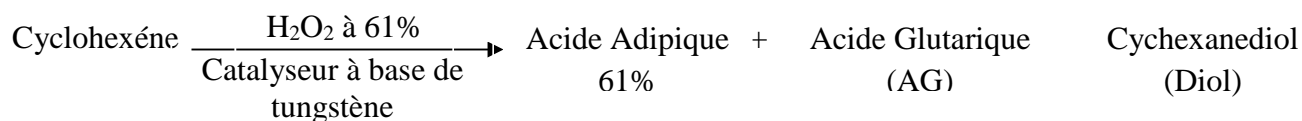
#### IV. Propositions d’autres voies de synthèse de l’acide adipique

Afin d’éviter ces inconvénients, la majorité des travaux de recherches visent le but de trouver un moyen écologique et économique pour la synthèse de l’acide adipique. Parmi les différentes voies de synthèse proposées on distingue les réactions suivantes :

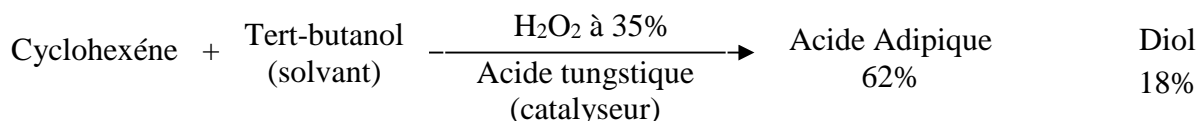
##### IV.1. Oxydation de cyclohexène

L’acide adipique est préparé par oxydation de cyclohexène selon différentes méthodes proposées par :

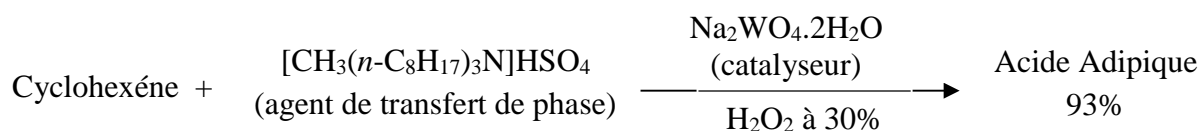
- **Fujitani et coll [49]:**



- **Oguchi et coll [50]:**

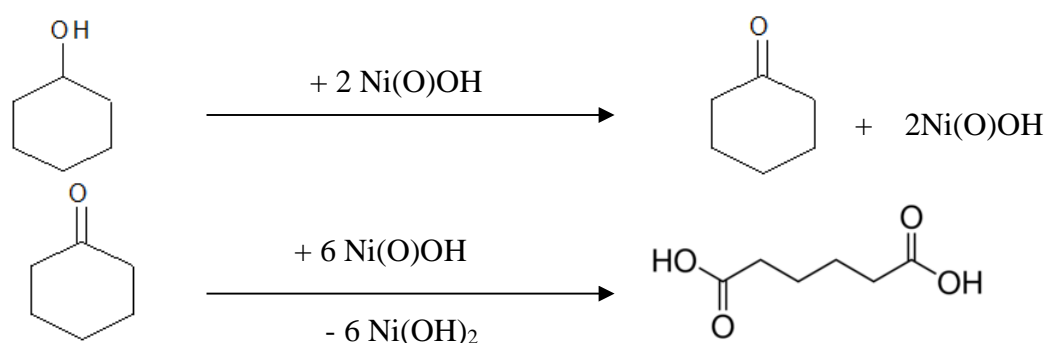


- **Sato et coll** [51] ont travaillé sans solvant :



#### IV.2. Oxydation de cyclohexanol

L'acide adipique a été synthétisé par oxydation du cyclohexanol dans un milieu aqueux et basique en présence d'une électrode en NiOOH, selon la réaction suivante proposée par Laylin et coll [52], le rendement obtenu est de 47% :



**Figure I.9:** Méthode électrochimique de production de l'AA

L'électrosynthèse a été également étudiée en deux étapes :

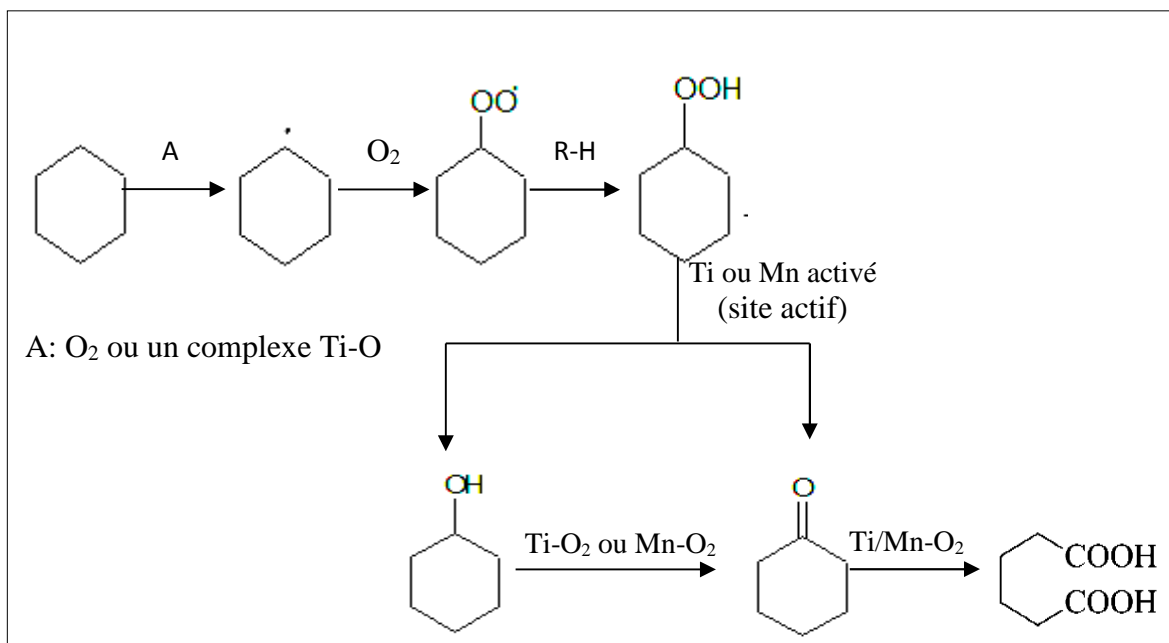
1<sup>ère</sup> étape : oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone (75% rendement)

2<sup>ème</sup> étape : oxydation de cyclohexanone en acide adipique (52% rendement)

Les acides glutarique et succinique ont été obtenus avec environ 10% de rendement.

#### IV.3. Oxydation de cyclohexane

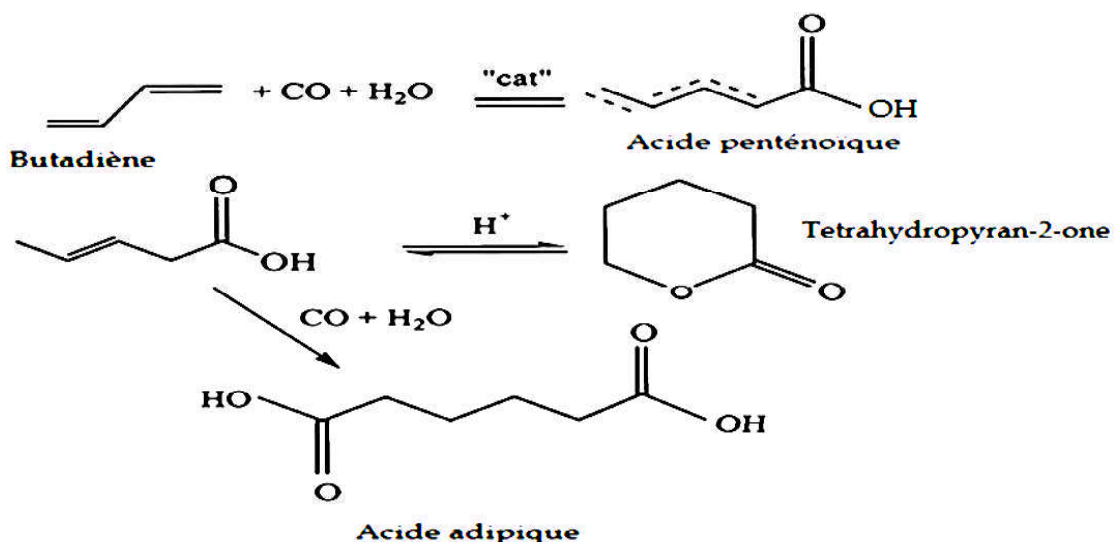
L'oxydation de cyclohexane en acide adipique, avec la présence du manganèse dopé au titane silicalite de structure (HTS) et à 413 K, a été réalisée en utilisant l'oxygène comme oxydant, le procédé est décrit par le mécanisme suivant [53]:



**Figure I.10:** Mécanisme d'oxydation du cyclohexane en AA sur Mn-HTS.

#### IV.4. Oxydation du butadiène

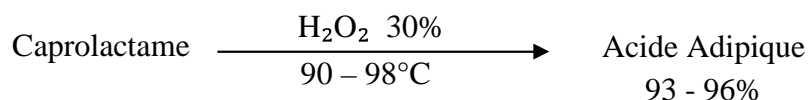
La synthèse de l'acide adipique à partir du butadiène se fait par hydroxycarboxylation (Figure I.11) [54]. Ce procédé présente un obstacle dû à l'agencement de l'acide penténoïque, intermédiaire subissant une cyclisation catalysée par un acide  $\gamma$ -valérolactone. De bons rendements en acide adipique sont obtenus par l'addition d'un deuxième équivalent de monoxyde de carbone/eau.



**Figure I.11:** Oxydation du butadiène en acide adipique.

#### IV.5. Oxydation du caprolactam

Druzhinina et coll proposent une autre méthode de synthèse de l'AA avec un rapport molaire de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CL} = 5/1$ . L'inconvénient de ce processus est l'ajout d'acide sulfurique à la fin de la réaction suivie d'une réaction d'hydrolyse pour récupérer les cristaux de l'AA [55].



#### V. Utilisation des polyoxométallates comme catalyseurs

- **W. Kanjina et coll** : ont montré que les sels de type Keggin  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$  sont efficaces pour l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec un rendement de 98% en cyclohexanone [56].

- **K. Nomiya et coll** : ont montré après avoir effectué des travaux sur les hétéropolysels  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3 \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3 \text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , que ces derniers réagissent d'une façon stœchiométrique en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'une façon catalytique en son absence dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol en AA via la cyclohexanone. Les auteurs ont montré aussi dans ce procédé que le cyclohexanol et la cyclohexanone ont été oxydés par le POM et l'eau oxygénée intervient uniquement pour oxyder la phase réduite de l'hétéropolyanion, qui passe ainsi du bleu (phase réduite) au jaune (phase oxydée) [57].

- **Lu H et coll** : ont montré que le polyoxométallate  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}$  de type Anderson est le plus efficace pour l'oxydation du cyclohexane en AA avec 87% de sélectivité AA à 10% de conversion [58].

- **T. Mazari et coll** : ont obtenus après l'étude catalytique des hétéropolysels de type Keggin (HPS) de formule  $\text{M}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (noté  $\text{MPMo}_{12}$  avec M: H, Ni, Co, Fe) sur la synthèse de l'AA, que l'HPS de formule  $\text{FePMo}_{12}$  est inactif contrairement à celui à base de Co qui présente le plus haut rendement en acide adipique en raison de la présence simultanée des deux couples redox  $\text{Mo(VI)/Mo(V)}$  et  $\text{Co(III)/Co(II)}$ , en effet, l'ion  $\text{Co(III)}$  contribue à l'oxydation du substrat en plus du  $\text{Mo(VI)}$  [59].

- **S. Benadji et coll** : ont obtenus par l'oxydation du cyclohexanone et /ou cyclohexanol en acide adipique, que les sels de type Keggin  $\text{H}_{3-2x}\text{Co}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (x: 0,0 - 1,5) sont plus

efficaces que leur correspondant hétéropolyacide. En effet l'hétéropolysel  $H_1Co_1PMo_{12}$  présente le plus haut rendement en AA (76%) en présence de la cyclohexanone [60].

- **A. Tahar et coll** : ont montré que les deux séries d'hétéropolysels de type Keggin  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  avec ( $x$ : 0,25-1,5) sont efficaces pour l'oxydation de cyclohexanone et du mélange cyclohexanone/cyclohexanol, et que le rendement en AA est sensible à la composition chimique et à la valeur de  $x$ . En effet, le rendement le plus élevé atteint 45% en présence de  $(NH_4)_{0,5}Ni_{1,25}PMo_{12}O_{40}$  et de la cyclohexanone [61].

- **M. Moudjahed et coll** : ont montré que les POMS de type Dawson de formule :  $K_6P_2W_{18}O_{62}$ ,  $K_6P_2Mo_5W_{13}O_{62}$ ,  $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$   $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ , sont efficaces dans l'oxydation du cyclohexanol et/ou la cyclohexanone en acide adipique. Le catalyseur  $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$  a donné le rendement le plus élevé (69%). De plus la spectroscopie RMN  $^{31}P$  de ces différents POMs après oxydation de cyclohexanol a montré l'apparition de nouvelles espèces actives qui pourraient être attribuées à la forme "peroxo-POMox" [62].

## Références bibliographiques

- [1] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal. Rel. Subj*, 49, (1996) ,113.
- [2] B. Dawson, *Acta. Crystallogr*, 6, (1953), 113-126.
- [3] J. Berzelius, *Poggend. Ann. Phys. Chem.* 6, (1826), 369.
- [4] I. V. Kosevnikov, K. I. Matveev, *Appl. Catal.* 5, (1983), 135.
- [5] C. Marignac, *C. R. Acad. Sci.* 55, (1862), 888.
- [6] L. C. Pauling, *J. Am. Soc.* 51 (1929) 2868.
- [7] J. F. Keggin, *Nature* 131 (1933) 908; *Proc. Roy. Soc. A*, 134 (1934) 75.
- [8] A. J. Bradley, J. W. I. Lingroth, *Proc. Roy. Soc. A* 157, (1936), 113.
- [9] Baker, L. C. W.; Glick, D. C., *Chem. Rev.* 1, 98, (1998), 23-49.
- [10] F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.* A144, (1934) ,75.
- [11] J.S Anderson, *Nature*, 140, (1937), 850.
- [12] I. Linvist, *Acta. Cryst.* 5, (1952), 667.
- [13] M. Misono, *Mater. Chem. Phy.* 17, (1987), 103.
- [14] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* B33, (1977), 1038.
- [15] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay; *J. Mater. Chem.* 2 (9), (1992), 971.
- [16] K. Na, T. Okuhara and M. Misono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 91, (1995) ,375.
- [17] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier *J. Chim. Phys. Biol.* 92, (1995), 1442.
- [18] E. Papaconstantinou, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* 6, (1967), 1152.
- [19] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay, *J. Less-Comm Met.* 36, (1974), 139.
- [20] M. T. Pope, Springer-Verlag, Berlin. (1983).
- [21] F. Cavani, E. Etienne, A. Galli, G. Selleri, F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A*, 114, (1996), 343
- [22] H. Tsuneki, H. Niyama, E. Echigoyo, *chem. Lett*; (1978), 645.
- [23] P. Souchay, Gauthier-Villars ed., (1963).
- [24] G. M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta. Cryst.* B3, (1977), 10-38
- [25] V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98, (1998), 171–198.
- [26] I.V. Kosevnikov, K. I., *Appl. Catal.*, 5, (1983), 135.
- [27] E. Crezee, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today*, 69, (2001), 283–290.
- [28] Katsoulis, D. E. A. *Chem. Rev.* 98, (1) (1998), 359-387.

- [29] M. Misono, *Catal.Rev.*, 29 (1987) 269.
- [30] M. Misono, in *Proc.10thInt. Congr. Catal,Budapest (1992)*. P.69.Elsevierz. Amsterdam. And *Akademica Kiado.Budapest(1993)*.
- [31] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd, E. P. 0043100 (1980).
- [32] M.T. POpe, A. Müller, *Angew.chem.Int.Ed.Engl.*,30 (1991),34.
- [33] M. Misono. *Stud. Surf.Sci. Catal.*, 69 (1993), 75.
- [34] I.V. Kozhevnikov; *Russ. Chem. Rev.*, 56, (1987), 811
- [35] J. T. Rhule; C. L.Hill; D. A.Judd; Schinazi, R. F., *Chem. Rev.*98, (1) (1998), 327-357.
- [36] B. Hasenknopf, *F. Biosci.*, 10, (2005), 275-287.
- [37]T. Yamase, *Mol. Eng.*, 3, (1993), 241-262.
- [38] G. R. Warnick; C.Mayfield; J. Benderson; Chen, J. S.; Albers, J. J., *Am. J. Clin. Pathol.*, 78, (5), (1982), 718-723.
- [39] R. Bimbong, Thèse de doctorat, Paris 11 ORSAY(2011).
- [40] R. Contant, J. M. Fruchart, G. Hervé, A. Tézé, *C.R. Acad. Sci.Ser. C*.278,(1974), 199.
- [41] Sante-Medecine. [Acide adipique - Définition] < [http://www. Santé\\_medicine.commentcamarche.net](http://www.Santé_medicine.commentcamarche.net)>.
- [42] Russ *J. Appl Chem*, 3, 78, (2005), 404-408.
- [43] <http://pslc.ws/macrog/nysyn.htm>
- [44]U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Da Cruz, M. C.Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires, *Appl. Catal.A* 211, (2001), 1–17.
- [45]F. Cavani, *J Chem Technol Biotechnol*, 85, (2010), 1175–1183.
- [46] The Kyoto Protocol, United Nations Framework Convention on Climate Change, COP 3 Kyoto, Japan, December 11, (1997).
- [47] G. Bellusi, C. Perego, *Kluwer Academic*, 4, (2000), 4.
- [48] M. H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science*, 251, (1991), 932.
- [49]T. Fujitani, M. Nakazawa, Japanese Patent 63– 093746 (1988).
- [50]T. Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa, *Chem. Lett.*, 18, (1989), 857.
- [51]K. Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, *Science*, 281, (1998), 1646.
- [52]B. V. Lyalin, V. A. Petrosyan, *Russian Chem Bulletin “International Edition”*, 53,(3),(2004), 688–692.
- [53] S. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 212 (2002) 39–45.
- [54] M. Roper, *Stud. Surf.Sci. Catal*, 64,(1991), 381.
- [55]Yu. A. Druzhinina, I. L. Glazko, S.V. Levanova, *Neftekhimiya*, 49(5), (2009),436–440

- [56] W. Kanjina, W. Trakarnpruk, *Silpakorn University Science & Technology Journal*, (2009), 3(1), 7–12.
- [57] K. Nomiya, M. Miwa, Y. Sugaya, *Polyhedron*, (1984), 3(5), 607–610.
- [58] Lu H, Ren W, Liu P, Qi S, Wang W, Feng Y, Sun F, Wang Y (2012) *Appl Catal A Gen* 441–442:136
- [59] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, and C. Rabia, *Journal of Materials Science and Engineering, B* 3, 3, (2013), 146-152.
- [60] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia. *Catal Lett*, 143, (2013), 749-755.
- [61] A. Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C. Marchal-Roch, C. Rabia, *Catal Lett*, 145, (2015), 569-575.
- [62] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414, (2016), 72–77.

A decorative border resembling a scroll, with a grey shaded area at the top right corner and a white area at the bottom left corner, framing the text.

# **CHAPITRE II**

## **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## I. TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

Les méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées dans cette étude pour caractériser les POMs synthétisés sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'acide adipique a été caractérisé par la mesure de son point de fusion.

### I.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes utilisées pour déterminer la structure des molécules organiques ou inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Dans notre étude cette technique permet de vérifier la pureté du composé synthétisé par la présence de l'anion de Keggin  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . Les fréquences des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons P-O et M-O de ce dernier se situent dans le domaine spectral 1300-300 $\text{cm}^{-1}$ . L'enregistrement des spectres infrarouge a été effectué sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR-8400 et tracé à l'aide du logiciel Origine8.

### I.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X permet d'identifier le système cristallin du polyoxométallate. L'analyse a été effectuée sur un diffractomètre de poudre de marque SIEMENS D-5000 et les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel EVA et tracer avec le logiciel HighScor plus.

### I.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le MEB est généralement utilisé pour étudier la morphologie en 3D d'une surface ou d'un objet mais aussi la composition chimique (microanalyse X). Les clichés ont été enregistrés sur un microscope de marque ESEM xL30.

### I.4. Mesure de point de fusion

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

température de fusion. L'enregistrement du point de fusion a été effectuée par un appareil de type Stuart melting point [SMP 11].

## II. Protocole et principe de la réaction de la synthèse de l'AA

Le principe de la réaction consiste à oxyder le substrat (cyclohexanone (one)) en acide adipique, par les polyoxométallates (catalyseur). Ce dernier est réduit avec le passage de Mo(VI) (couleur jaune) en Mo(V) (couleur bleu). Par la suite le POM réduit est oxydé après l'ajout du peroxyde d'hydrogène (30%) qui à son tour se réduit en eau. Ainsi le catalyseur sera à nouveau utilisé pour oxyder le substrat et cette opération est répétée jusqu'à l'arrêt du bleuissement du POM, ce qui signifie qu'il n'y a plus de substrat à oxyder.

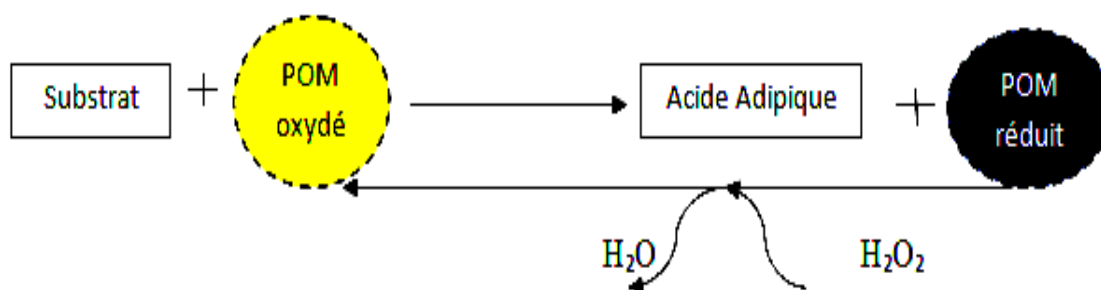


Figure II.1: Principe du test catalytique

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

Les tests catalytiques utilisés pour la réaction d'oxydations du substrat (-one) en acide adipique, ont été effectués à reflux à 90°C selon le dispositif expérimental schématisé sur la figure II.2.

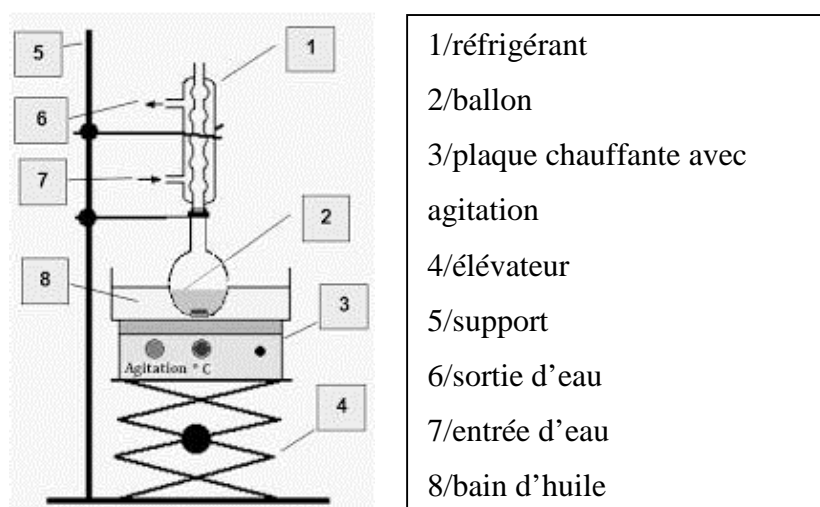


Figure II.2: Dispositif expérimental pour la synthèse de l'acide adipique.

### II.1.1 Mode opératoire

1- Introduire, dans un ballon 15 mmoles de substrat (-one) correspondant à un volume de 1,55mL.

2-Ajouter une masse m de catalyseur.

3-Munir le ballon d'un réfrigérant puis le placer dans un bain d'huile chauffé à 90°C sous agitation rigoureuse. La réaction dure environ 20h.

4-Ajouter 0,5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% quand le mélange vire au bleu foncé, couleur caractéristique du POM réduit où le molybdène est à l'état d'oxydation (V). Le peroxyde d'hydrogène permet au mélange de reprendre sa couleur initiale, ce qui correspond à la réoxydation du catalyseur. Cette opération est répétée jusqu'à consommation totale du réactif.

5-A la fin de la réaction, transvaser le mélange réactionnel dans un cristalliseur et mettre directement au réfrigérateur à 4°C.

6-Récupérer l'acide adipique qui s'est déposé sous forme de cristaux blancs après 3 à 4 jours. Puis laver avec une solution saturée en AA et sécher à 50°C.

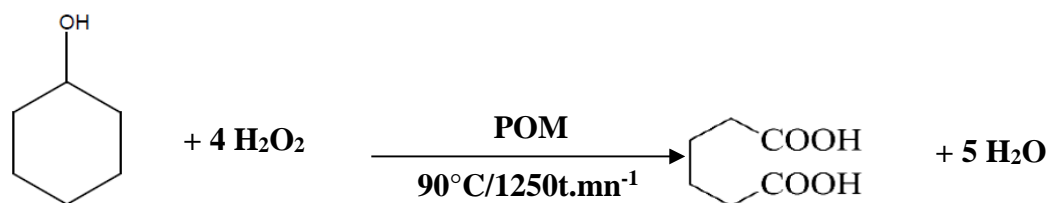
La pureté de l'acide adipique est vérifiée par la mesure de son point de fusion (150°C) et par l'enregistrement de son spectre IR.

### II.1.2 Méthode de calcul de rendement

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

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

Réaction mise en jeu :



D'après la réaction mise en jeu :

1 mole du cyclohexanone (substrat)  $\longrightarrow$  1 mole de l'acide adipique.

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

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

### II.1.3 Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau suivant :

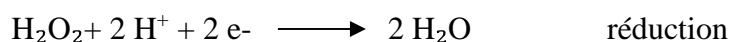
**Tableau II.1:** Les conditions opératoires du test catalytique

Substrat (mmol)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (ml)	Catalyseur (mg)	Température (°C)	Temps de réaction (h)
15 mmol de cyclohexanone	0,5/ réduction	125	90°C	20

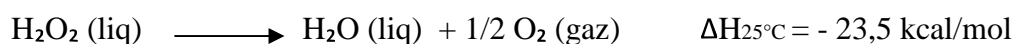
## II.2. Dosage d'une solution d'eau oxygénée par KMnO<sub>4</sub>

### II.2.1. But du dosage

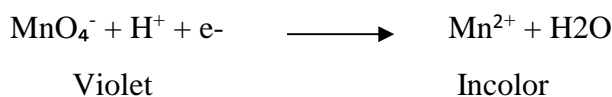
Est de vérifier le pourcentage volumique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, étant donné que c'est un réactif qui se décompose facilement en présence de chaleur et de lumière en eau et en oxygène par dismutation, accompagné d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique), selon les réactions suivantes:



Réaction globale :



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



L'oxydant le plus fort ( $\text{MnO}_4^-$ ) réagit avec le réducteur le plus fort ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) selon la règle du gamma.

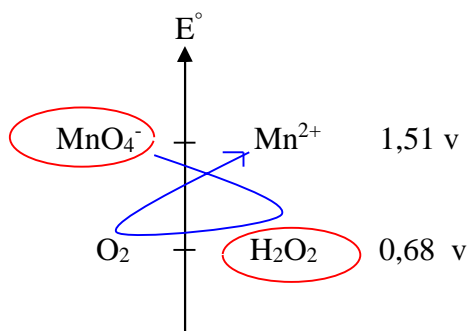
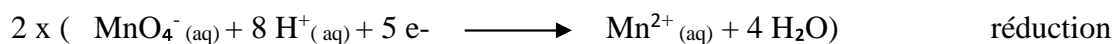
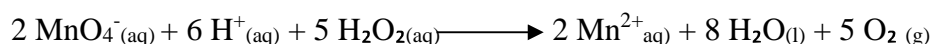


Figure II.3: Principe de la règle du gamma.

➤ Les demi-équations :



➤ L'équation globale :



On détecte l'équivalence grâce à la persistance de la couleur violette de l'ion permanganate.

Tableau II.2 : Justification du changement de couleur à l'équivalence

Avant l'équivalence	A l'équivalence	Juste après l'équivalence
les ions $\text{MnO}_4^-$ (violets) sont réduits en $\text{Mn}^{2+}$ (incolore) par $\text{H}_2\text{O}_2$ en excès. Le mélange est incolore.	les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques ils ont donc été entièrement consommés $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ est entièrement neutralisé	les ions $\text{MnO}_4^-$ ne sont plus consommés. Ils sont ajoutés en excès et colorent donc la solution en violet.

## II.2.2 Mode opératoire

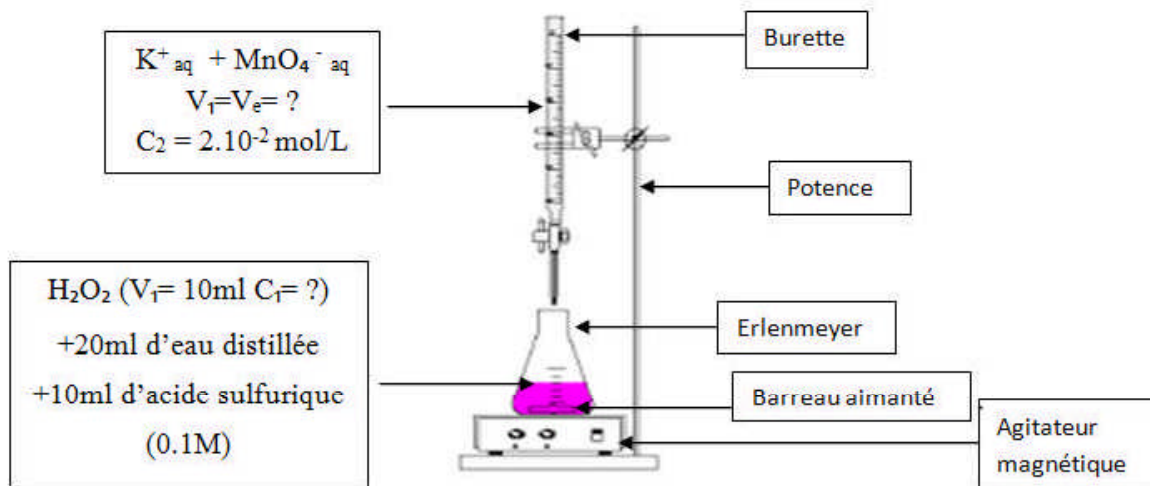
1-Préparation d'une solution de  $\text{KMnO}_4$  (0,02M) :

Dans une fiole de 500mL, dissoudre 1,58g de  $\text{KMnO}_4$  dans un minimum d'eau et compléter jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée.

2- Mettre dans une fiole de 100ml, 1ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et compléter jusqu'au trait jauge par de l'eau distillée.  $\text{H}_2\text{O}_2$  est 100 fois dilué.

3- Prélever dans un erlenmeyer 10ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dilué, 20mL d'eau distillée et 10mL d'acide sulfurique (0,1M) pour acidifier le milieu et éviter la formation d'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) afin d'avoir le  $\text{Mn}^{2+}$ . Le mélange est incolore.

4- Doser le mélange par  $\text{KMnO}_4$  (0,02M) jusqu'à persistance de la couleur rose qui marque la fin du dosage.



**Figure II.4** : Dispositif expérimental du dosage de l'eau oxygénée par  $\text{KMnO}_4$

➤ A l'équivalence on a :

$$n_{(\text{MnO}_4^-)}/2 = n_{(\text{H}_2\text{O}_2)}/5 \Leftrightarrow n_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 5/2 n_{(\text{MnO}_4^-)}$$

- Du dosage on obtient :  $V_e = 32,2 \text{ ml}$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 * V_e [\text{MnO}_4^-] / V_{\text{H}_2\text{O}_2} * 2 \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,161 \text{ mol/L}$$

➤ Vérification du pourcentage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{diluée}} = 0,161 \text{ mol/L} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2] \times 100 \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 16,1 \text{ mol/L}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \Leftrightarrow n_{\text{O}_2} = (n_{\text{H}_2\text{O}_2})/2 \Leftrightarrow n_{\text{O}_2} = 8,05 \text{ mol}$$

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

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \longrightarrow 22,4 \text{ L} \\ 8,05 \text{ mol} \longrightarrow V_{\text{O}_2} \end{array} \right\} V_{\text{O}_2} = 180,32 \text{ L}$$

-On a:

$$\left. \begin{array}{l} 110 V_{O_2} \longrightarrow 30\% \\ 180, 32 \longrightarrow P \end{array} \right\} \boxed{P = 49, 17 \%}$$

➤ Préparation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% à partir du 50 % :

$$49,17\% / 30\% = 1,6 \longrightarrow 25/1,6 = 15,6 \text{ mL}$$

Dans une fiole de 25ml prélever 15,6mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

**Remarque :**

Suivre le même protocole pour le dosage afin de vérifier le pourcentage du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et aussi pour la préparation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40%.

**Tableau II.3 : Dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

	30%	40%
Ve	19 ml	25,4 ml
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	9,5mol/L	12,7mol/L
Pourcentage de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	29,02%	38,79%

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

# **CHAPITRE III**

## **PREPARATION ET CARACTÉRISATION**

Dans ce chapitre, deux séries de polyoxométallates (POMs) de type Keggin ont été préparées par échange cationique :

- des hétéropolysels de formule  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_{3-3x}\text{Sb}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x : 0,83 ; 0,66 ; 0,5$ )
- des hétéropolysels de formule  $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{A}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Mn, Zn ou Co).

Ces POMs ont été obtenus à partir de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  en substituant les protons par les ions  $\text{Cs}^+$ , ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{Sb}^{3+}$ ) ou par l'introduction du métal A ( $\text{A}^{n+} : \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ ) en plus des ions césium et antimoine.

Il est à noter que nous avons utilisé pour la préparation de ces sels, l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  synthétisé antérieurement au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, USTHB, Alger.

La présence des métaux substituant a été vérifiée par des tests de complexation. La structure de Keggin, a été vérifiée par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la structure cristalline a été examinée par diffraction des rayons X (DRX) et la morphologie (texture) des solides par microscopie électronique à balayage (MEB).

## I. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

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

La synthèse est basée sur la réaction de Copeaux améliorée par Rocchiccioli-Deltcheff et coll [1-2]. Elle se fait en deux étapes, la première consiste à la préparation du sel de sodium  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , et la seconde à l'extraction de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à l'éther. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit comme suit :



### I.2. Synthèse de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le sel  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est obtenu par précipitation à partir de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  selon l'équilibre suivant :



5,15 g de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  sont dissout dans 25 mL d'eau distillée (0,1M), on lui ajoute un volume de 1,5 mL d'une solution aqueuse de CsCl (5M) en excès. Le précipité

formé est de couleur jaune. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure puis récupéré après séchage par évaporateur rotatif.

### I.3. Synthèse de $\text{Cs}_{3-3x}\text{Sb}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les sels  $\text{Cs}_{3-3x}\text{Sb}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x$  : 0,83 ; 0,66 ; 0,5) ont été préparés selon la méthode décrite par F. Cavani et coll [3]. Elle consiste à précipiter l'hétéropolysel à partir de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , selon la réaction suivante :

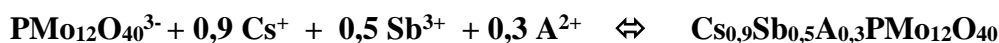


Avec  $x$  : 0,5 ; 0,66 ; 0,83

On ajoute à 10 mL de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (0,1M) une solution de  $\text{SbCl}_3$  (0,2M). Par la suite, on verse au mélange une solution de carbonate de césium (1M) puis on garde la préparation sous agitation pendant 30 minutes pour précipiter le sel de couleur vert foncé. L'hétéropolysel est récupéré après séchage à l'aide d'un rot-à-vapeur.

### I.4. Synthèse des sels $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{A}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les hétéropolysels de formule  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{A}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Mn ou Zn) ont été préparés par substitution cationique à partir de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  selon les équilibres suivants :



Dans un bécher contenant 10 mL de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (0,1M) on ajoute, dans les rapports stœchiométriques, une solution de  $\text{SbCl}_3$  (0,2M) et une solution de concentration 0,2M du métal A sous forme de chlorure avec A = Mn, Zn et Cr. On garde le mélange sous agitation pendant environ 30mn puis on ajoute goutte à goutte une solution de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1M) pour précipiter les sels.

## II. CARACTERISATION DES HETEROPOLYSELS

### II.1 Test de complexation

Le test de complexation est un test qualitatif effectué pour la caractérisation des cations qui ont été substitués aux protons. A quelques milligrammes de l'hétéropolyssel à analyser, sont ajoutés quelques millilitres de réactifs. Un changement de coloration ou la formation d'un précipité atteste de la présence du cation dans la structure du POM synthétisé. L'ensemble des résultats des tests effectués est donné dans le tableau III.1 suivant :

**Tableau III.1:** Caractérisation des cations substitués aux protons de l'hétéropolyacide par complexation.

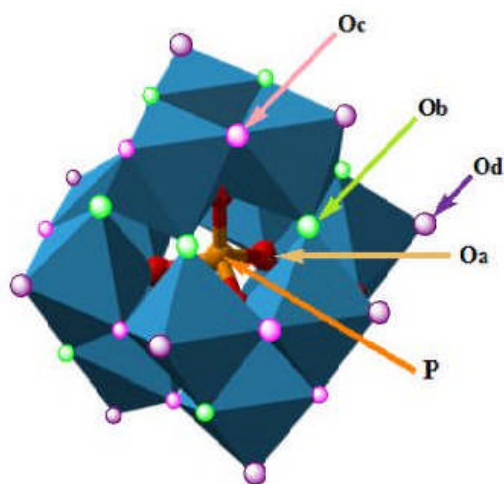
Cation	Réactifs	Observation
$Mn^{2+}$	$HNO_3 + KIO_4$	Coloration de la solution en Vert
$Cr^{3+}$	$CH_3COOH + Pb(CH_3COOH)$ en excès	Coloration de la solution en Jaune
$Zn^{2+}$	$HCl + K_4Fe(CN)_6$	Coloration de la solution en vert foncé
$Co^{2+}$	$NH_4SCN + Alcool amylique$	Formation d'un précipité vert

Les résultats obtenus montrent la présence des ions analysés ( $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) dans la structure des sels synthétisés.

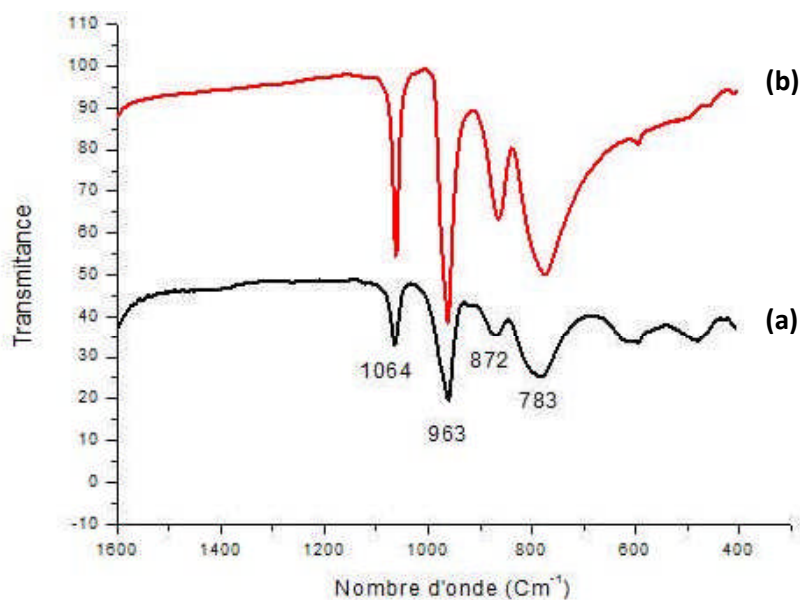
Il est à noter que dans le cadre de ce travail, les coefficients stœchiométriques de l'ensemble des polyoxométallates préparés sont théorique (coefficients calculés) et qu'on n'a pas eu le moyen de les caractériser afin d'avoir les coefficients réels.

### II.2 Caractérisation par spectroscopie à transformée de Fourier (IR-TF)

L'analyse par spectroscopie IR-TF permet d'identifier les bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons phosphore-oxygène et métal-oxygène de l'anion de Keggin, dans le domaine spectral  $1300-300\text{ cm}^{-1}$ . La figure III.2 montre que les spectres IR de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et de son sel de césium  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  présentent les 4 bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin. R.Thouvenot et al [4], les ont attribuées aux liaisons mettant en jeu les différents atomes d'oxygène ( $O_a$ ,  $O_b$ ,  $O_c$ ,  $O_d$ ).



**Figure III.1 :** Structure de l'anion de Keggin



**Figure III.2:** Spectres IR de  $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  (a) et  $\text{Cs}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$  (b).

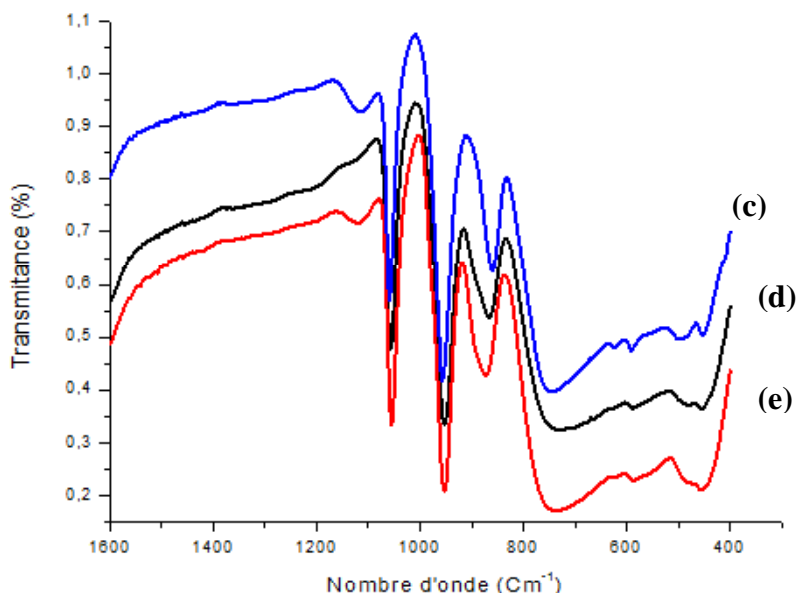
$\nu_{\text{as}}(\text{P-Oa})$  : correspond à la vibration asymétrique de la liaison phosphore-oxygène observée à  $1064 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{as}}(\text{M-Od})$  : attribuée à la vibration asymétrique de la double liaison métal-oxygène terminal observée à  $963 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-M})$  : attribuée à la vibration des liaisons métal-oxygène de jonction par sommets de deux groupements trimétalliques observées à  $872 \text{ cm}^{-1}$

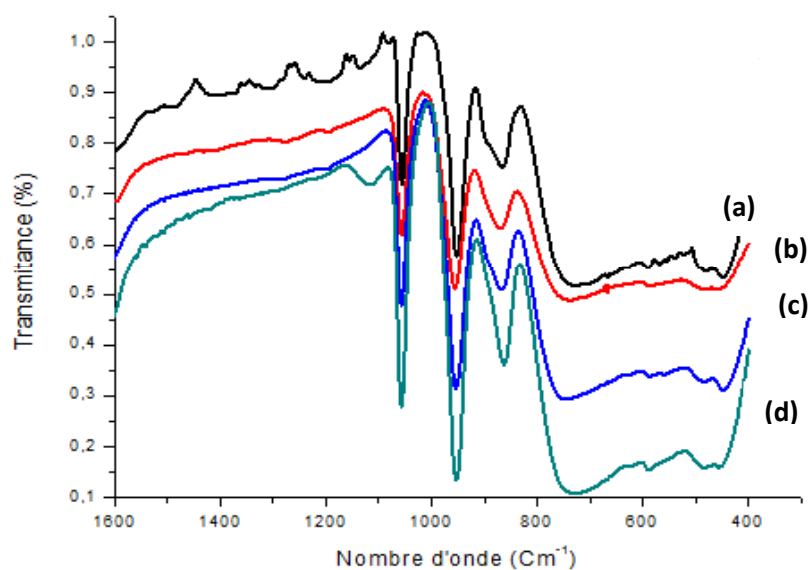
$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$  : se rapporte à la vibration des liaisons métal-oxygène liant deux octaèdres à l'intérieur du même groupement trimétallique observées à  $783 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres IR des sels  $\text{Cs}_{3-3x}\text{Sb}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x : 0,83 ; 0,66 ; 0,5$ ) montrent que les 04 fréquences de vibration de l'anion de Keggin  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  sont conservées après la substitution partielle des ions césium par les ions antimoine (Figure III.3).



**Figure III.3:** Spectres IR de (c)  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , (d)  $\text{Cs}_{0,5}\text{Sb}_{0,83}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et (e)  $\text{Cs}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Egalement, les sels de formules  $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{A}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (A : Mn, Zn ou Co) présentent la structure de Keggin quelque soit la composition chimique (Figure III.4).



**Figure III.4:** Spectres IR de (a)  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , (b)  $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , (c)  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et (d)  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

L'épaule observé entre 1200 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  pour les sels :  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (figure III.3) et  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Figure III.4), est probablement dû à la substitution anionique du métal.

Les différentes fréquences de vibration des liaisons phosphore-oxygène et métal-oxygène, données dans le tableau III.3, sont en accord avec les données de la littérature [4]. Les bandes de vibration IR caractéristiques de l'anion de Keggin sont observées pour l'ensemble des POMs préparés. Il est à noter que la substitution partielle des ions césium par les ions  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  ne modifie pas la structure de Keggin.

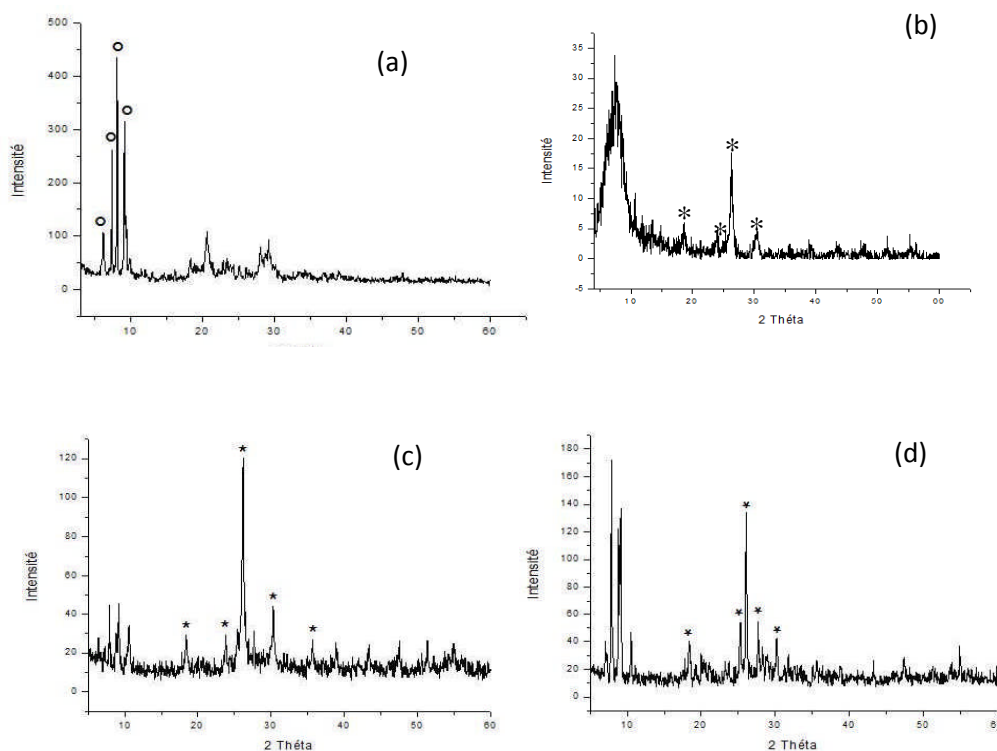
**Tableau III.2 :** Fréquences des bandes de vibration IR des POMs synthétisés.

POMs	Fréquences I.R ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\bar{\nu}_{\text{as P-O}_a}$	$\bar{\nu}_{\text{as Mo-O}_d}$	$\bar{\nu}_{\text{as Mo-O}_b\text{-Mo}}$	$\bar{\nu}_{\text{as Mo-O}_c\text{-Mo}}$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	963	871	783
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	963	864	772
$\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1057	952	868	736
$\text{Cs}_{0,5}\text{Sb}_{0,83}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1054	952	875	739
$\text{Cs}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1057	959	861	749
$\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1057	952	868	739
$\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1057	956	871	739
$\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1057	956	868	749
$\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1057	952	864	736

### II.3 Caractérisation par diffraction des Rayons X (DRX)

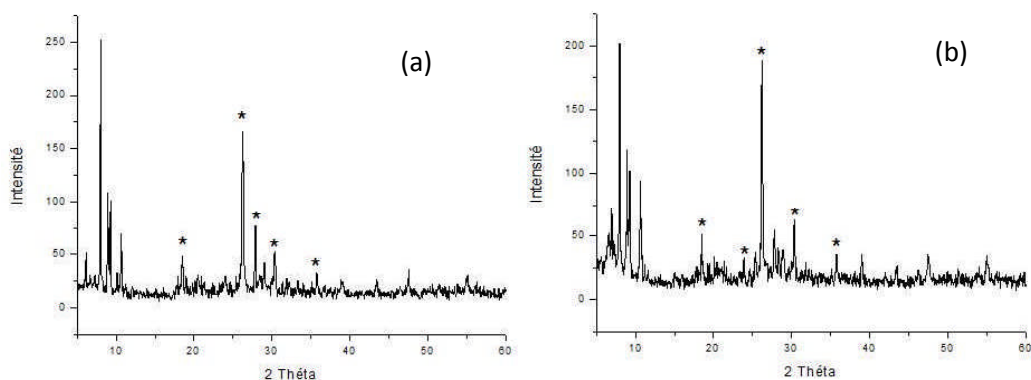
Le diffractogramme de l'acide phosphomolybdique est représenté dans la figure III.5(a). Il est caractéristique du système cristallin triclinique qui montre que l'acide est hydraté à 13 molécules d'eau [1].

Les sels de césium quant à eux cristallisent dans un système cubique, ce qui est connu dans le cas de la présence de gros cations ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...) comme contre ion [5]. En effet, le sel de césium  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  présente la structure cubique (Figure III.5(b)).



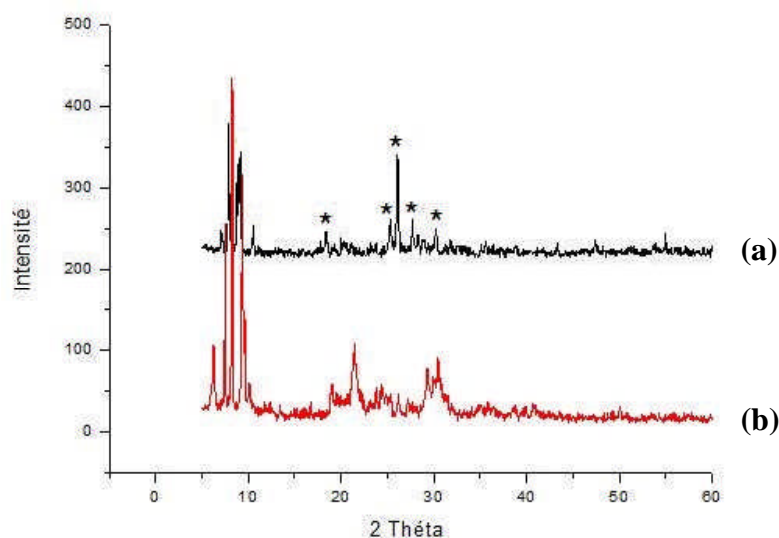
**Figure III.5:** Diffractogrammes RX de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (a) ;  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (b) ;  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (c) et  $\text{Cs}_{0,5}\text{Sb}_{0,83}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (d). (\*) : Raies du réseau cubique. (°) : Raies du réseau triclinique.

La substitution partielle des ions césium par les ions antimoine ( $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) conduit à un sel qui cristallise dans le réseau cubique, les raies de ce dernier ( $40 > 2\theta > 15$ ) sont accompagnées d'autres raies supplémentaires de faible intensité ( $5 < 2\theta < 10$ ). Ces dernières sont beaucoup plus intenses sur le spectre DRX de  $\text{Cs}_{0,5}\text{Sb}_{0,83}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Figure III.5(d)) qui présente un diffractogramme isotype de celui de  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Egalement, les spectres RX de  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (a) et  $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (b) (Figure III.6 (a) et III.6 (b) respectivement) présentent les raies du réseau cubique et sont isotopes de celui de  $\text{Cs}_{0,5}\text{Sb}_{0,83}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .



**Figure III.6:** Diffractogrammes RX de  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (a) et  $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (b). (\*) : Raies du réseau cubique

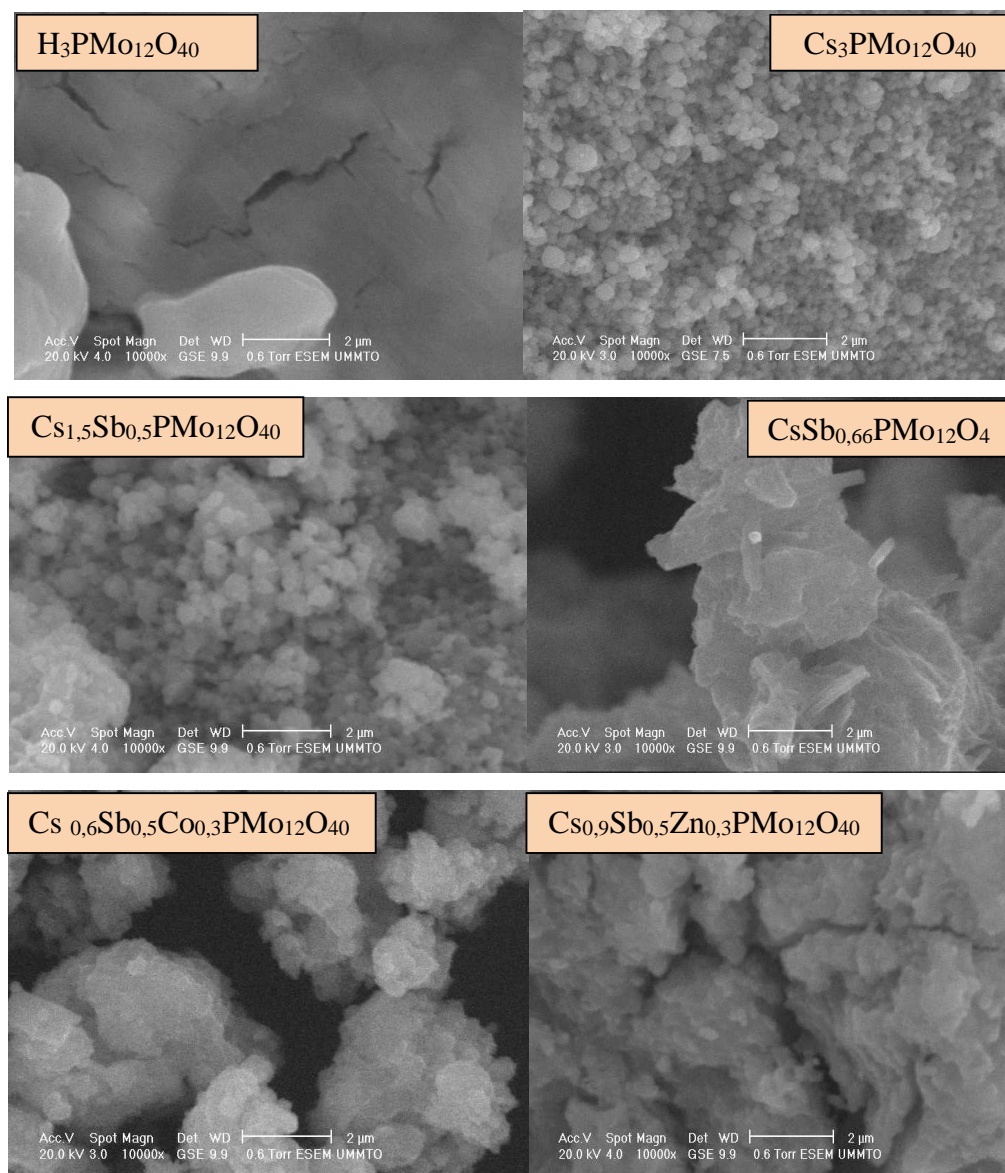
Les résultats de l'analyse par DRX des sels préparés suggèrent que la structure cubique, attribuée aux sels de gros cation tel que Cs, est conservée après la substitution partielle des ions Cs par les ions Sb. Il est à noter que d'autres raies différentes de celle de la structure cubique apparaissent sur les spectres DRX des sels substitués notamment les sels  $\text{Cs}_{0,5}\text{Sb}_{0,83}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Cr}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ces raies pourraient être attribuées soit à la trace de l'hétéropolyacide (Figure III.7) non substitué déposé sur l'hétéropolysel ou au sel de césium partiellement substitué en phase de formation.



**Figure III.7:** Diffractogrammes RX de (a)  $\text{Cs}_{0,5}\text{Sb}_{0,83}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et (b)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .  
(\*): Raies du réseau cubique.

#### II.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie des différents hétéropolysels synthétisés. Les clichés MEB de la figure III.8 montrent que la texture des sels phosphomolybdiques est fonction de la nature du contre ion. En effet, l'analyse montre que la nature cristalline de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (figure III.8.a) se transforme en une structure de forme sphérique et compacte avec la substitution des ions  $\text{H}^+$  par les ions  $\text{Cs}^+$  (cliché du sel  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ).



**Figure III.8:** Clichés MEB des POMs synthétisés.

D'autre part, l'image de surface du sel  $\text{Cs}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  présente une forme similaire à celle du sel de césium non substitué  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  mais avec plus de porosité. Par contre, dans le cas du sel  $\text{Cs}_{1,5}\text{Sb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_4$  où la quantité d'antimoine a été légèrement augmentée, le cliché MEB présente une morphologie cristalline isotype de celle de l'hétéropolyacide et différente de celle du sel  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Egalement, la substitution partielle des ions césium par les couples Sb/Co ou Sb/Zn conduit à une nouvelle morphologie sous forme d'agrégats. Ces derniers sont dispersés dans le cas de  $\text{Cs}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  alors qu'ils sont compacts donnant une structure moins poreuse dans le cas du sel contenant le zinc ( $\text{Cs}_{0,9}\text{Sb}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Ce résultat est probablement dû à la petite taille de l'ion métallique  $\text{Zn}^{2+}$ .

### III. CONCLUSION

Les caractérisations physico-chimiques des polyoxométallates synthétisés ont conduit aux résultats suivants:

- la spectroscopie infrarouge a montré que tous les POMs préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin, confirmant ainsi la fiabilité des méthodes de synthèse utilisées. La substitution des protons de l'hétéropolyacide par les ions  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  avec la présence des ions césium ne modifie pas la structure de l'anion de Keggin ( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ).

- la diffraction des RX a confirmé que la structure de l'acide phosphomolybdique est triclinique et que les hétéropolysels préparés sont de structure cubique. Les raies supplémentaires observées sur les diffractogrammes de l'ensemble des hétéropolysels ( $5 < 2\theta < 10$ ), elles sont probablement dues à la présence de trace de l'hétéropolyacide non substitué déposé sur l'hétéropolysel. Il est à noter que ces raies sont de faible intensité dans le cas du sel  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

- l'analyse MEB a montré que la morphologie des hétéropolysels dépend de la nature du contre ion et que la cristallinité est meilleure dans le cas du sel  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

## Références bibliographiques

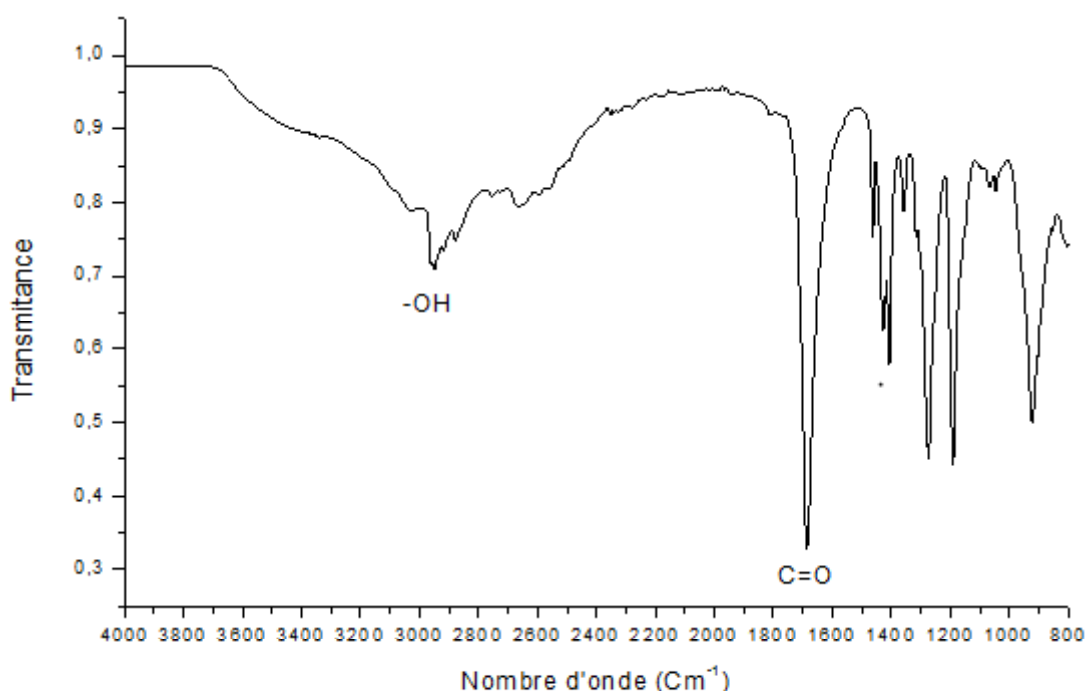
- [1] H. Copaux; Ann. Chim., Vol. 17, (1909), p. 217.
- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochimica Acta, Vol 32A, (1976), p.587-597.
- [3] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, Chem. Eng. J. 82, (2001), 33.
- [4] C.R. Deltchef, M. Fournier, R. Frank, R. Thouvenot, Inorg. Chem., 22 (1983), 207.
- [5] G. M. Brown, M. -R. Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy ; Acta Cryst., B3 1038(1977).

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right. The text is centered within this scroll.

# **CHAPITRE IV**

## **REACTIVITE CATALYTIQUE**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés catalytiques des polyoxométallates type Keggin, de formule  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $Cs_{3-3x}Sb_xPMo_{12}O_{40}$  ( $x=0,83 ; 0,66 ; 0,5$ ),  $Cs_{0,6}Sb_{0,5}Cr_{0,3}PMo_{12}O_{40}$  et  $Cs_{0,9}Sb_{0,5}A_{0,3}PMo_{12}O_{40}$  ( $A= Mn, Zn, Co$ ) dans la réaction de synthèse de l'acide adipique (AA) à partir de la cyclohexanone (-one) en présence de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (30%). L'oxydation de ce substrat réalisé sans solvant, conduit aux acides adipique, glutarique et succinique. Il est à noter que dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés uniquement à la formation de l'acide adipique qui est isolé des autres produits par cristallisation à froid ( $4^\circ C$ ). La pureté de l'acide adipique formé a été vérifiée par la mesure de son point de fusion et l'enregistrement de son spectre IR (Figure IV.1).



**Figure IV.1** : Spectre IR de l'acide adipique.

Le groupe **-OH** se manifeste par une bande qui se situe entre  $2600\text{cm}^{-1}$  et  $3200\text{cm}^{-1}$  suffisamment large pour englober la bande d'absorption des vibrateurs **C-H**. Le groupe carbonyle présente une absorption à  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Les autres vibrations inférieures à  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'empreinte digitale de la molécule.

Le point de fusion du produit récupéré après cristallisation à froid de chaque test catalytique varie entre  $145$  et  $150^\circ C$ , ce qui confirme que l'acide adipique formé est pur.

Des tests préliminaires antérieurs ont été effectués au sein du laboratoire de chimie du gaz naturel de l'USTHB [1-4] pour déterminer les conditions optimales afin d'atteindre un bon rendement en AA, il a été montré que :

1- La synthèse de l'acide adipique ne se fait pas :

- en absence de catalyseur ou d'eau oxygénée.
- si H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est ajouté en premier sur le catalyseur avant la cyclohexanone.

2- les rendements les plus élevés en AA sont observés sous les conditions suivantes :

- un temps d'agitation de 20h à 90°C,
- une vitesse d'agitation du mélange réactionnel de 1000tr/min,
- ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par fraction de 0,5ml après chaque réduction du catalyseur.

Dans ce travail, nous avons pris comme référence ces paramètres de réaction avec une agitation magnétique rigoureuse et nous avons varié la composition chimique des catalyseurs.

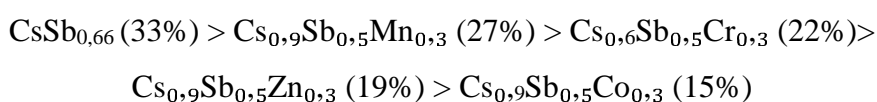
A notre tour, nous avons testé, sur le meilleur catalyseur de la série étudiée, les effets de :

- la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,
- la masse du catalyseur,
- du nombre de mole du substrat,
- du temps de réaction sur le rendement en acide adipique.

## I. Effet de la composition chimique du catalyseur sur le rendement en AA

Les résultats catalytiques portés sur le tableau IV.1 représentent les rendements en AA obtenus en présence des POMs phosphomolybdiques de différentes compositions chimiques ; l'hétéropolyacide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, le sel de césium non substitué Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et les sels de césium partiellement substitués CsSb<sub>0,66</sub>PMo<sub>12</sub> (noté CsSb<sub>0,66</sub>), Cs<sub>0,6</sub>Sb<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,3</sub>PMo<sub>12</sub> (noté Cs<sub>0,6</sub>Sb<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,3</sub>) et Cs<sub>0,9</sub>Sb<sub>0,5</sub>A<sub>0,3</sub>PMo<sub>12</sub> (notés Cs<sub>0,9</sub>Sb<sub>0,5</sub>A<sub>0,3</sub> avec A : Mn, Zn, Co). La réaction a été réalisée avec 15mmol de la cyclohexanone, 125mg de catalyseur, une température de réaction de 90°C, une agitation rigoureuse et 20h de réaction. L'ajout du peroxyde d'hydrogène (30%) a été fait par fraction de 0,5mL après chaque changement de couleur (du jaune au bleu) correspondant à la réduction du catalyseur. Il ressort des résultats regroupés dans le tableau IV.1 les observations suivantes :

- le rendement en acide adipique diminue de 26 à 8% quand les protons de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  sont totalement substitués par les ions césium ( $Cs^+$ ). Ce résultat suggère que la présence de césium dans le POM ne favorise pas la formation de l'AA.
- par contre, la présence simultanée d'un ion de césium avec l'antimoine en contre ion ( $CsSb_{0,66}PMo_{12}$ ) conduit à une augmentation de rendement en AA (33%) comparé au sel de césium non substitué et à l'hétéropolyacide.
- d'autre part, l'introduction d'un élément de transition A (A : Mn, Zn, Co, Cr) en plus de l'antimoine et du césium dans la composition du contre-ion présente un effet négatif sur la formation de l'acide adipique. En effet, le rendement en AA diminue de 33 à 15% après ajout de l'élément A. La séquence suivante est observée :



Ainsi cette étude a montré l'influence de la composition chimique et des propriétés oxydo-réductrices des POMs sur la formation de l'acide adipique. Le sel de césium partiellement substitué à l'antimoine est le plus performant avec un rendement en acide adipique égale à 33%.

**Tableau IV.1** : Rendements en acide adipique en fonction de la composition chimique des POMs phosphomolybdiques de type Keggin.

Catalyseurs polyoxométallates	V $H_2O_2$ (ml)	Rendements en AA (%)
$H_3PMo_{12}O_{40}$	5,5	26
$Cs_3PMo_{12}O_{40}$	4,5	8
$CsSb_{0,66}PMo_{12}O_{40}$	4,0	33
$Cs_{0,9}Sb_{0,5}Mn_{0,3}PMo_{12}O_{40}$	5,5	27
$Cs_{0,6}Sb_{0,5}Cr_{0,3}PMo_{12}O_{40}$	7,5	22
$Cs_{0,9}Sb_{0,5}Zn_{0,3}PMo_{12}O_{40}$	4,5	19
$Cs_{0,9}Sb_{0,5}Co_{0,3}PMo_{12}O_{40}$	5,5	15

## II. Effet de la teneur en ion Sb (III) par unité de Keggin dans la série Cs<sub>3-3x</sub>Sb<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

### sur le rendement en acide adipique

La série des hétéropolysels mixtes Cs<sub>3-3x</sub>Sb<sub>x</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> avec x=0,5 ; 0,66 ; 1 ; 0,83 a été testée dans l'oxydation de la cyclohexanone afin d'examiner l'influence du nombre d'atomes de Sb sur le rendement en acide adipique. La réaction a été réalisée à 90°C avec 15mmol de substrat, et une masse de catalyseur de 125mg. L'agitation du mélange réactionnel a été fixée à 1250 tr/min et le temps de réaction à 20h. Le peroxyde d'hydrogène (30%) a été ajouté par fraction de 0,5ml après chaque réduction du catalyseur. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** Rendements en acide adipique en fonction de la teneur en ion Sb(III) par unité de Keggin.

Catalyseurs	Rendement en AA (%)
CsSb <sub>0,66</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	33
Cs <sub>0,5</sub> Sb <sub>0,83</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	28
Cs <sub>1,5</sub> Sb <sub>0,5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	18

Il n'y a pas de parallèle entre le coefficient stœchiométrique 'n' et le rendement en AA. Le système catalytique le plus efficace est le CsSb<sub>0,66</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> avec 33% de rendement en AA, tandis qu'avec 0,5 et 0,83 atome de Sb par unité de Keggin, on observe une diminution du rendement en AA (28% pour Cs<sub>0,5</sub>Sb<sub>0,83</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et 18% pour Cs<sub>1,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>).

Une étude plus approfondie a été réalisée sur le catalyseur le plus efficace qui est CsSb<sub>0,66</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (33% de rendement en AA) pour améliorer ses performances catalytiques. Ainsi, les effets de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de la masse du catalyseur, du nombre de mole de cyclohexanone et du temps de réaction sur le rendement en AA ont été examinés.

### II.1. Effet de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le rendement en acide adipique

L'effet du pourcentage du peroxyde d'hydrogène (30, 40, 50%) dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en AA a été évalué en présence du sel CsSb<sub>0,66</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Les tests ont été réalisés avec 15mmol de cyclohexanone et 125mg de catalyseur. Les résultats mentionnés dans le tableau IV.3 montrent que le rendement le plus élevé en AA est obtenu avec l'eau oxygénée à 30%.

Une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène semble être défavorable à la formation de l'AA. On peut supposer que l'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  favoriserait probablement la formation des autres produits.

**Tableau VI.3:** Rendement en AA en fonction du pourcentage en  $H_2O_2$ .

Catalyseur	$C_{H_2O_2}$ (%)	Rendement en AA (%)
CsSb <sub>0,66</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	30	33
	40	15
	50	29

## II.2. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement en acide adipique

Les résultats catalytiques regroupés dans le tableau IV.4 présentent les rendements en AA en fonction de la masse du catalyseur (30-150mg). L'étude a été réalisée avec 15mmol de cyclohexanone,  $H_2O_2$  à 30%, une vitesse d'agitation de 1250t/min et un temps de réaction de 20h.

**Tableau IV.4:** Rendement en acide adipique en fonction de la masse de CsSb<sub>0,66</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

m catalyseur(g)	$V_{H_2O_2}$ (ml)	Rendement en AA (%)
0,03	4,5	15
0,06	5,0	24
0,09	3,5	25
0,125	4,0	33
0,150	5,5	19

Paramètres : n(-one) = 15mmol,  $T^{\circ}=90^{\circ}C$ , agitation : 1250tr/min, t=20h,  $H_2O_2$  30% ajouté par fraction de 0,5ml. Catalyseur CsSb<sub>0,66</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Ces résultats montrent que l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique est liée à la variation de masse du catalyseur. Ainsi, le rendement en AA augmente de 15 à 33% avec l'augmentation de la masse de catalyseur de 30 à 125mg. Au delà de 125mg, une baisse de rendement en AA est observée (19% d'AA en présence de 150mg de catalyseur). L'excès de catalyseur favoriserait la formation des autres produits de réaction. Le rendement le plus élevé en AA (33%) est obtenu avec 125mg de catalyseur

### II.3. Effet du temps de réaction sur le rendement en acide adipique

L'effet du temps de réaction sur le rendement en AA a été réalisée en utilisant 15mmol de cyclohexanone, 125mg de catalyseur  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , une vitesse d'agitation de 1250t/mn et  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%. Les tests catalytiques ont été effectués pendant 9, 12, 15 et 20h. Les résultats obtenus montrent que le rendement en AA augmente de 15 à 33% avec le temps de réaction (Tableau IV.5). Un temps de réaction de 20h est celui qui conduit au rendement en AA le plus élevé (33%). Il est à noter que dans les conditions opératoires mentionnées ci dessus, seul 4% d'AA supplémentaires ont été formés au-delà de 15h de réaction, ce qui suggère que la formation d'acide adipique atteint son maximum avant 20h de réaction.

**Tableau IV.5:** Rendement en AA en fonction du temps de réaction

Temps de réaction (h)	$\text{V}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (ml)	Rendement en AA(%)
9	5	15
12	4,5	20
15	3,5	29
20	4	33

### II.4. Effet du nombre de mole du substrat

Le tableau IV.6 présente les rendements obtenus en AA en fonction du nombre de mole de substrat (15 et 30mmol de cyclohexanone). La réaction a été réalisée avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% et 60mg de catalyseur  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . D'après les résultats notés sur le tableau, on constate que le rendement en AA augmente de 34% quand le nombre de mole de la cyclohexanone augmente de 15 à 30 mmol en présence de 60mg de catalyseur.

**Tableau IV.6:** Rendement en AA en fonction du nombre de mole de substrat

Cyclohexanone (mmol)	Rendement en AA (%)
15	14
30	48

Paramètres :  $m_{\text{cata}} = 60\text{mg}$ ,  $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ , agitation : 1250tr/min,  $t = 20\text{h}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% ajouté par fraction de 0,5ml, catalyseur  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

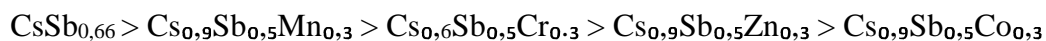
### III. Conclusion

L'étude de l'activité catalytique des polyoxométallates, préparés dans le cadre de ce travail, a montré que la formation de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone est sensible à la composition chimique du polyoxométallates et aux conditions de la réaction. Les principaux résultats obtenus ont montré que :

- la présence de césium dans la composition chimique du POM (en contre ion), ne favorise pas la formation de l'AA (8% de rendement en AA en présence de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  contre 26% en présence de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ).

- la substitution partielle des ions césium par l'antimoine favorise la formation de l'AA, le système catalytique le plus performant est  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec un rendement en acide adipique égale à 33%.

- l'introduction de l'élément chimique A (A : Mn, Zn, Co, Cr) en plus de l'antimoine et du césium dans la composition du contre-ion provoque une diminution du rendement en AA, selon l'ordre suivant :



- l'examen de l'effet des paramètres de la réaction de synthèse de l'AA, en présence de  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , a permis de cerner les conditions optimales favorables à la formation de l'AA. Le rendement le plus élevé (48%) est obtenu avec 30mmol de cyclohexanone, une masse de catalyseur de 60mg, une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 30% et un temps de réaction de 20h.

## Références Bibliographiques

- [1] T.Mazari, S.Benadji, A.Tahar, L.Dermeche, and C.Rabia, *Journal of Materials Science and Enseineening*, B 3, 3, (2013), 146-152.
- [2] S.Benadji, T.Mazari, L.Dermeche, N.Salhi, E.Cadot, C.Rabia, *catal Lett*, 143, (2013), 749-755.
- [3] A. Tahar, S.Benadji, T. Mazari, L.Dermeche, C.Marchal-Roch,C. Rabia, *catal Lett*, 145, (2015), 569-575.
- [4] M.Moudjahed, L. Dermeche,S. Benadji, T.Mazari,C.Rabia,*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414,(2016),72–77.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'activité catalytique des polyoxométallates phosphomolybdiques de type Keggin de différentes compositions, comme catalyseurs dans la réaction de synthèse de l'acide adipique. Le substrat utilisé est la cyclohexanone en présence du peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Deux séries de polyoxométallates ont été préparés, caractérisés par IR, DRX et MEB et testés dans la réaction de synthèse de l'acide adipique :

- des polyoxométallates de formule  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  et  $Cs_{3-3x}Sb_xPMo_{12}O_{40}$  (x : 0,83 ; 0,66 ; 0,5) et
- des polyoxométallates de formule  $Cs_{0,6}Sb_{0,5}Cr_{0,3}PMo_{12}O_{40}$  et  $Cs_{0,9}Sb_{0,5}A_{0,3}PMo_{12}O_{40}$  (A : Mn, Zn ou Co).

La spectroscopie infrarouge a montré que tous les POMs préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin et que la substitution des protons de l'hétéropolyacide par les ions  $Sb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  avec la présence des ions césium, ne modifie pas la structure de cet anion.

La diffraction des RX a confirmé que la structure de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  est triclinique et que les hétéropolysels préparés sont de structure cubique. Les raies supplémentaires observées sur les diffractogrammes de l'ensemble des hétéropolysels ( $5 < 2\theta < 10$ ), sont probablement dues à la présence de trace de l'hétéropolyacide non substitué imprégné sur l'hétéropolysel. Elles sont de faible intensité dans le cas du sel  $CsSb_{0,66}PMo_{12}O_{40}$ .

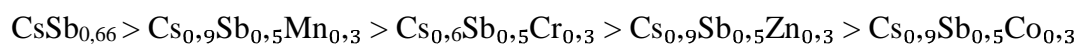
L'analyse MEB a montré que la morphologie des hétéropolysels dépend de la nature du contre ion et que la cristallinité est meilleure dans le cas du sels  $CsSb_{0,66}PMo_{12}O_{40}$ .

L'étude de l'activité catalytique des polyoxométallates, préparés dans le cadre de ce travail, a montré que la formation de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone est sensible à la composition chimique du polyoxométallates et aux conditions de la réaction. Les principaux résultats obtenus ont montré que :

- la présence de césium dans la composition chimique du POM (en contre ion), ne favorise pas la formation de l'AA (8% de rendement en AA en présence de  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  contre 26% en présence de  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ).

- la substitution partielle des ions césium par les ions antimoine favorise la formation de l'AA, le système catalytique le plus performant est  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec un rendement en acide adipique égale à 33%.

- l'introduction de l'élément chimique A (A : Mn, Zn, Co,Cr) en plus de l'antimoine et du césium dans la composition du contre-ion provoque une diminution du rendement en AA, selon l'ordre suivant :



- l'examen des effets des paramètres de la réaction de synthèse de l'AA, en présence de  $\text{CsSb}_{0,66}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , a permis de cerner les conditions optimales favorables à la formation de l'AA avec un rendement égale à 48% :

- ✓ 30mmol de cyclohexanone,
- ✓ 60mg de catalyseur,
- ✓ une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  égale à 30% et
- ✓ un temps de réaction égale à 20h.

Cette étude a montré que l'association des polyoxométallates de type Keggin avec l'oxydant vert  $\text{H}_2\text{O}_2$  forment un système catalytique efficace et non polluant pour la réaction de synthèse de l'AA. Cette méthode semble être une alternative écologique au procédé industriel de fabrication de l'AA utilisant un excès de l'oxydant  $\text{HNO}_3$  60% qui se réduit à  $\text{N}_2\text{O}$ , un polluant atmosphérique.