

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

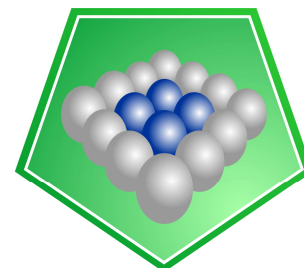
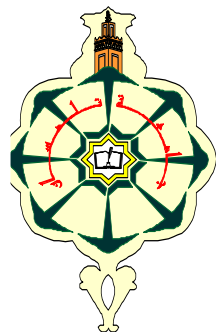
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



**LCSCO**  
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

# THÈSE

Pour l'obtention le grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Option : Catalyse et chimie verte

Présentée par :

**M<sup>elle</sup> BOUDJEMA Souheyla**

\*\*\*\*\*

*Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène.*

\*\*\*\*\*

Soutenue le 18/05/ 2015, devant le Jury composé de :

Président	Mr Yahia HAREK	Professeur à U. Tlemcen
Encadreur	Mr Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM	Professeur à U. Tlemcen
Examineurs	Mr Abdelkader BENGUEDDACH	Professeur à U. Oran
	Mme Leïla CHERIF	Professeure à U. Tlemcen
	Mr José Antonio MAYORAL	Professeur U. Saragosse, Espagne
	Mme Cherifa RABIA	Professeure à U. Alger

## *Dédicaces*

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

*A mes chères sœurs Nouria et Hassiba*

*Ainsi qu'à mes frères Mohamed et Adel*

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

*Et à toute personne qui me connaisse.*

## **Remerciements**

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur **Redouane BACHIR**.*

*Cette thèse a été dirigée par **Monsieur Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Monsieur Yahia HAREK**, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude à l'égard **Madame Leila Cherif**, Professeur à l'Université de Tlemcen, non seulement d'avoir accepté de juger ce travail, mais surtout pour ses conseils toujours précieux et ses encouragements tout au long de ma formation au Laboratoire. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Madame Chérifa RABIA**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houauri Boumédiène (STHB) d'Alger, pour sa participation au jury de ma thèse.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **Monsieur Abdelkader BENGUEDDACH**, Professeur à l'Université d'Oran pour sa participation à mon jury de thèse et surtout pour sa générosité, sa main toujours tendue et toute l'aide qu'il accorde aux membres de notre Laboratoire.*

*Aussi, je suis très honorée par la présence de **Monsieur José Antonio MAYORAL**, Professeur et vice recteur à l'Université de Saragosse (CSIC)-Espagne, à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté de siéger dans ce jury et pour m'avoir accueilli dans l'Institut de Synthèse Chimique et Catalyse Homogène « ISQCH ». Je lui suis très reconnaissante pour sa disponibilité et son aide précieuse.*

*Je tiens, par la même occasion, à remercier vivement **Monsieur Eugenio VISPE**, pour toute sa disponibilité, son aide, ses conseils, son amitié, sa sympathie, sa générosité et pour tout ce qu'il a fait pour moi tout au long de mon séjour à ISQCH. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers **Monsieur José Maria FRAILE** et **Madame Elizabet PIREZ EZQUERRA** pour leur aide et leur disponibilité. Un grand merci à Alex, Alejandro, Nuria, Carla, Marta, Maria, Carlos, Marwa, ainsi que tous les membres du Laboratoire pour leur gentillesse, leur aide et leur amitié.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes très chers amis **Ilhem REKKAB, Sanaa EI-KORSO, Amel ANSRI, Mohammed BENABDALLAH, Cherif BELBCHOUCHE, Halim BENADELA et Djamal HADJ ALI**, pour leur disponibilité et leur aide qui m'a été précieuse dans la réalisation de cette thèse. Je leur dit merci beaucoup.*

*Je n'oublierai pas mes chers amis du laboratoire LCSCO, Ghania , Amina, Fatima Mokri, Asma, Wahiba, Souad, Nawel, Wassila, Amina, Fatima Belhadj ,Amina Maseli, Téma,, Anissa, Hanane, Hajer, Sarah, Hafsa, Ahmed, Ayyoub, Soufiane, Nouri, Abdelkader, Amine, Ilyes,, et Mustapha pour leurs encouragements et leur amitié.*



# *Sommaire*

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Etude bibliographique</b> .....	
I.1. Pourquoi s'intéresser aux hétéropolyanions?.....	7
I.2. D'abord un peu d'histoire.....	8
I.3. Conditions de formation.....	9
I.4. Que sont les hétéropolyanions?.....	10
I.4.1. Définition.....	10
I.4.2. Diversité des structures.....	11
I.5. Description des synthèses.....	14
I.5.1. Synthèse d'hétéropolyacides.....	14
I.5.1.1. Méthodes classique dite "Ether".....	15
I.5.1.2. Synthèse hydrothermale.....	16
I.6. Stabilité des hétéropolyanions.....	16
I.6.1. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution.....	17
I.6.2. Stabilité thermique des hétéropolyanions.....	16
I.6.3. Stabilité structurale des hétéropolyanions.....	18
I.7. Caractéristiques de la surface des hétéropolyanions.....	20
I.8. Propriétés acides des hétéropolyanions.....	21
I.9. Propriétés oxydo-réductrices.....	22
I.10. les hétéropolyanions en catalyse.....	23
I.11. Informations générales sur l'oxydation des alcènes.....	24
I.11.1. Catalyse par les hétéropolyanions à base P-Mo et PMo-V de type Keggin	26
I.11.1.1. Homogène.....	26
I.11.1.2. Hétérogène.....	28
I.12. Autres applications.....	31
II.1. Généralités sur les argiles.....	32
II.1.1. Composition des argiles.....	32
II.1.2. Eléments structuraux de base des argiles.....	33
II.2. Présentation de la structure cristalline de la bentonite.....	35
II.3. Propriétés physicochimiques des argiles.....	37
II.3.1. Surfaces spécifiques des montmorillonites naturelles.....	37
II.3.2. Propriétés acido-basique d'une argile naturelle.....	38

II.4. Modification des argiles.....	40
II.5. Méthodes de modification des argiles.....	40
II.5.1. Intercalation des argiles.....	40
II.5.2. Organo-clays.....	41
II.5.3. Activation thermique.....	42
II.5.4. Activation acide.....	43
II.5.5. Mécanisme d'activation par acide.....	43
II.6. Catalyse par les argiles.....	45
III. Les argiles et les polyoxométalates.....	47
III.1. Les hétéropolyanions supportés sur l'argile.....	47
III.2. Synergie entre les hétéropolyanions et l'argile activée par acide.....	50
IV. Conclusions et perspectives.....	51
V. Référence.....	53
<b>Chapitre II: Partie expérimentale.....</b>	
II.1. Synthèse des catalyseurs.....	63
II.1.1. Préparations des précurseurs (les HPAs).....	63
II.1.2. Préparation des supports.....	64
II.1.3. Préparation des catalyseurs par voie d'imprégnation.....	65
II.1.4. Intercalation des HPAs dans les argiles.....	65
II.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	67
II.2.1. Fluorescence des rayons X (FRX).....	67
II.2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	68
II.2.3. Spectroscopie UV-visible du solide.....	70
II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	73
II.2.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	74
II.2.6. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG/ATD.....	76
II.2.7. Analyse texturales (BET).....	76
II.2.8. Capacité d'échange cationique.....	88
II.2.9. Dosage potentiométrique.....	89
II.3. Evaluation des performances catalytique en époxydation du cyclohexène.....	89
II.4. Référence.....	97
<b>Chapitre III: Caractérisations des matériaux préparés.....</b>	
III.1. Introduction.....	99

III.2. Récapitulatif des notions.....	99
III.3. Caractérisation des catalyseurs.....	101
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>31</sup> P.....	101
III.3.2. Propriétés texturales et structurales des catalyseurs.....	103
III.3.2.1. Analyse élémentaire par Fluorescence des rayons X (FRX).....	103
III.3.2.2. Analyse ATG/ATD.....	105
2.a. Les HPAs.....	105
2.b. Les HPAs imprégnés sur l'argile activée par acide.....	108
2.c. Les HPAs intercalés dans l'argile.....	110
III.3.2.3. Analyse texturale BET.....	112
3.a. Les HPAs imprégnés sur l'argile activée par acide.....	112
3.b. Les HPAs intercalés dans l'argile.....	118
III.3.2.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	123
4.a. Les HPAs.....	123
4.b. Les HPAs imprégnés sur l'argile activée par acide.....	125
4.c. Mécanisme de formation des matériaux HPA-SPC-SG.....	128
4.d. Les HPAs intercalés dans l'argile.....	129
III.3.2.5. Spectroscopie IRTF.....	131
5.a. Les HPAs.....	131
5.b. Les HPAs imprégnés sur l'argile activée par acide.....	133
5.c. Les HPAs intercalés dans l'argile.....	134
III.3.2.6. Analyse UV-Visible du solide.....	136
6.a. Les HPAs.....	136
6.b. Les HPAs imprégnés sur l'argile activée par acide.....	137
6.c. Les HPAs intercalés dans l'argile.....	139
III.3.2.7. Capacité d'échange cationique de la bentonite.....	140
III.3.2.8. Titrage potentiométrique.....	141
III.4. Conclusion.....	142
III.5. Référence.....	144
<b>Chapitre IV: Evaluation des performances des catalyseurs.....</b>	
IV.1. Introduction.....	149
IV.2. Tests préliminaires.....	150
IV.2.1. Test d'epoxydation à blanc.....	150



IV.2.2. Test avec le support.....	151
IV.2.3. Test avec PVMo.....	151
IV.2.4. Effet de la méthode d'addition du l'eau oxygénée.....	152
IV.2.5. La masse du catalyseur.....	156
IV.2.6. Le rapport molaire cyclohexene/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	158
IV.2.7. Effet de solvant.....	160
IV.3. Performances catalytiques des systèmes PVMo.....	161
IV.3.1. Effet du % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	161
IV.3.2. Effet de la température.....	162
IV.3.3. Effet de la méthode de préparation.....	164
IV.3.4. Cinétique de la réaction.....	166
IV.3.5. Etude de la stabilité des catalyseurs.....	168
IV.4. Influence du type de POMs sur l'époxydation du cyclohexene par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30	169
%	
IV.5. Conclusion.....	172
Référence.....	173
<b>Conclusions et discussions.....</b>	<b>177</b>

## Liste des abréviations et symboles

**Amb** : Température ambiante

**ATD** : Analyse thermique différentielle

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**BET** : Brunauer-Emmet-Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir d'isotherme d'adsorption

**BJH** : Barrett, Joyner et Halenda ; modèle d'exploitation des données de volumétrie d'adsorption à l'azote donnant la distribution des tailles de pores du solide analysé

**CTAB** : Cetyltriméthylammonium bromide

**DRX** : Diffraction des rayons X en poudre

**Eq**: Equation.

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

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

**Hmont** : Argile activée par acide

**HPA** : Hétéropolyanion

**IRTF** : Infra-rouge à transformer de Fourier

**IUPAC**: L'Union internationale de chimie pure et appliquée (The international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC))

**CPG** : Chromatographie en phase gaz

**LDH**: Argile anionique (layered double hydroxide)

**PMo** : Acide phosphomolybdique H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

**POM** : Polyoxométalate

**ppm**: Partie par million (10<sup>-6</sup>)

**PRuW**: Acide undecatungstophospho(aqueux)rutheniumate(II) H<sub>5</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Ru(H<sub>2</sub>O)]13H<sub>2</sub>O

**PVMo**: Acide phosphovanadomolybdique H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

**PW11**: Acide phosphotungstique H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

**R<sup>dnt</sup>** : Rendement d'une réaction chimique

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**SG** : méthode sol-gel (c'est une méthode de préparation des catalyseurs)

**SPC** : Argile à pilier de silice

**T** : Température (°C)

**TEOS** : Tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$

**UV** : Ultra-violet

**Vis** : Visible

**XRF** : Fluorescence des rayons X

*Note : d'autres grandeurs et unités pourront être utilisées et définies lors de leur première apparition dans le texte.*

*Introduction générale*

Les réactions d'époxydation sont indispensables pour l'industrie chimique en raison de la facilité avec laquelle ils peuvent être utilisés pour convertir les oléfines en composés oxygénés, dits époxydes, par transfert d'oxygène. Les époxydes sont des intermédiaires essentiels utilisés comme matière première clé pour une grande variété de produits en raison de plusieurs réactions qu'ils peuvent subir [1]. Il y a différentes manières pour l'oxydation des oléfines et la plupart d'entre elles utilisent la fonction peroxydique à la laquelle, généralement, l'addition d'autres réactifs active ce réactif. Lors des dernières décennies l'époxydation des alcènes utilisant des acides peroxycarboxyliques ont été étudiées [2].

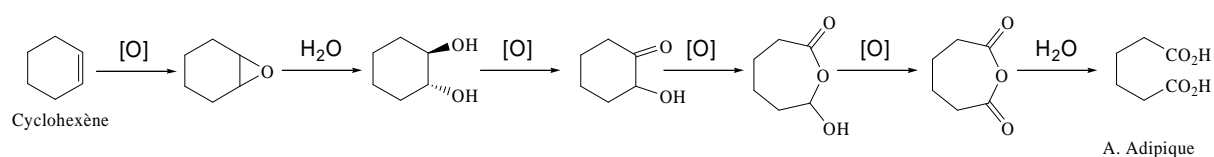
Différents métaux de transition peuvent servir de catalyseurs dans les réactions d'oxydation organique. Les catalyseurs à base des métaux de transition de la première période sont d'une grande utilité dans ce domaine à cause de leur grande réactivité [3]. Parmi ces métaux, le vanadium, le molybdène, le tungstène et le ruthénium sont largement utilisés dans la catalyse tant qu'oxyde métallique. Les études indiquent que la grande charge positive des métaux rendent ces composés capables d'accepter des électrons dans les orbitales d vides, de plus les complexes qui se forment avec les peroxydes organiques sont stables [4]. Diverses études ont été consacrées à l'oxydation des oléfines catalysée par les oxydes métalliques pour l'étude de la réactivité ainsi que pour les études des mécanismes réactionnels [5].

Spécifiquement, l'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante utilisée pour produire l'époxyde de cyclohexane, qui est un intermédiaire essentiel dans le domaine de la chimie fine. La production d'époxydes ouvre une voie de développement des procédés chimiques doux et verts, pour la synthèse de l'acide adipique matière première utilisée dans la production du nylon 6,6 [6]. Divers réactifs possédant la fonction métal-oxo [7] et l'oxyde de ruthénium [8] sont rapportés comme catalyseurs pour cette réaction. L'addition de divers donneurs d'oxygène, tels que NaOCl [9] et NaIO<sub>4</sub> [10], peuvent faire augmenter l'activité de ces catalyseurs. L'acide adipique est traditionnellement préparé par un processus en deux étapes : oxydation du cyclohexane avec le dioxygène en mélange ol/one (cyclohexanol et cyclohexanone) suivie d'une oxydation catalytique (Cu/V) en présence de HNO<sub>3</sub> [7, 11]. Mais ce processus a comme inconvénient la formation du protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O, un gaz de serre indésirable qui doit être décomposé.

Notre travail fait appel aux polyoxométallates (POMs), oxydes moléculaires aux propriétés nombreuses et variées, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Ces composés, entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants, ce qui permet de les considérer comme une matière première

renouvelable. Par ailleurs, ils peuvent stocker et restituer réversiblement un nombre important d'électrons sans changer de structure. Il en résulte que les POMs constituent de formidables catalyseurs ayant prouvé leur efficacité dans de nombreuses réactions. Citons, à titre d'exemples, quelques processus catalysés en solution par des POMs judicieusement choisis: la réduction du proton en hydrogène, la réduction catalytique des oxydes d'azote, du dioxygène, du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, l'oxydation de la coenzyme NADH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide), l'oxydation de la cystéine, etc. Les polyoxométalates sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation des cycloalcènes [12].

Ainsi l'oxydation hétérogène du cyclohexène en présence des hydroperoxydes a beaucoup plus d'avantages dans le domaine de la chimie synthétique [13]. Le développement des procédures pratiques vertes pour l'oxydation du cyclohexène est fortement souhaitable en particulier pour la synthèse à grande échelle de divers intermédiaires et produits chimiques [14].



**Schéma 1 :** Procédé d'obtention de l'acide adipique

La recherche d'un procédé simple de l'oxydation catalytique du cyclohexène pour obtenir un rendement et une sélectivité élevés, avec une combinaison favorable en point de vue économiques et environnementaux, reste toujours un champ de recherches à développer [15]. Beaucoup de recherches ce sont intéressées à concevoir un tel catalyseur pour l'oxydation du cyclohexène et le système réactionnel doit impliquer seulement le catalyseur, le substrat, et  $H_2O_2$  [16]. Plus d'atomes d'oxygène activés sont exigés si un mécanisme direct de transfert de l'oxygène est opératif dans la réaction d'oxydation [17].

Le peroxyde d'hydrogène aqueux est l'oxydant le plus attrayant (après l'oxygène moléculaire) puisqu'il est un oxydant « vert », tout à fait bon marché et facile à manipuler [7, 11a, 18]. Beaucoup de chercheurs ont rapporté l'époxydation du cyclohexène en utilisant  $H_2O_2$  [19]. Ces dernières années beaucoup de recherche a été effectuée sur l'époxydation du cyclohexène pour examiner l'activité catalytique du métal de transition supporté sur les matériaux argileux.

Les argiles ont été largement utilisées dans des applications industrielles et au niveau des laboratoires, sous leurs formes naturelles ou après modification. Les minerais d'argile

comme catalyseurs ont attiré l'attention croissante des chercheurs parce qu'ils représentent une classe de matériaux dont la porosité et l'acidité peut être adaptée après des traitements spéciaux [20]. L'attaque acide est une méthode utile pour modifier le comportement catalytique et l'acidité des argiles [21]. L'argile activée par acide a des larges applications industrielles telles que l'élimination des déchets radioactifs [22], l'élimination des métaux lourds des eaux usagées industrielles [23] et est aussi utilisée comme catalyseur [24]. Beaucoup de travaux indiquent l'efficacité catalytique des argiles activées par acide dans plusieurs réactions organiques [25].

Ce travail se situe dans ce contexte et a pour but dans un premier temps, de préparer et de caractériser des polyoxométalates de type Keggin ( $H_4PVMoO_{40} \cdot n H_2O$ ,  $H_7PW_{11}O_{39}$  et  $H_5PW_{11}RuO_{39}$ ). Dans un deuxième temps, de préparer et de caractériser les matériaux x% PVMo/Hmont, x % PRuW/Hmont, x% PVMo-SPC-SG et x% PRuW/SPC (x = 10 ou 20) par imprégnation ou par intercalation. Et d'autre part, d'étudier l'activité de ces matériaux en époxydation du cyclohexène en présence de l'eau oxygénée comme oxydant.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à un état de l'art englobant d'une part les connaissances relatives aux polyoxométalates et les argiles, et d'autre part la méthode de préparation notamment les méthodes d'activation par acide et l'intercalation. Nous représenterons par la suite une étude bibliographique concernant les différentes réactions d'époxydation du cyclohexène en présence de différents catalyseurs.

Le deuxième chapitre contiendra quatre volets: le premier volet portera sur la préparation des polyoxométalates et les supports. Le deuxième volet traitera de la préparation des catalyseurs par imprégnation et intercalation. Le troisième volet décrira les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et enfin le dernier volet concernera la réaction du test catalytique. Les procédures de préparation, les techniques de caractérisation ainsi que les conditions du test catalytique seront détaillées dans ce volet.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les résultats des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (DRX, ATG-ATD, BET, FRX,  $^{31}P$  RMN, FT-IR, et UV-visible) des matériaux préparés par imprégnation et intercalation.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons les résultats des tests catalytiques de nos matériaux sur la réaction d'époxydation du cyclohexène en utilisant l'eau oxygénée comme oxydant. Les résultats sont présentés par rapport à une comparaison de conversion et de sélectivité dont les valeurs sont extraits des analyses par chromatographie en phase gaz.

Enfin, nous présenterons une discussion et une conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

### **Références bibliographiques**

- [1] a) S. Bhaduri and M. Doble in *Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications.*, Vol. Wiley-Interscience, New York, **2000**; b) B. Cornils and A. W. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1: Applications* (Ed. n. ed), Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [2] N. Prilezhaev and D. Swern, *Organic Peroxide* **1971**, *42*, 4811-4815.
- [3] S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik and B. C. Ray, *Appl. Catal. B: Env* **2006**, *68*, 12-20.
- [4] R. A. Sheldon and J. A. Van Doorn, *Journal of Catalysis* **1973**, *31*, 427-437.
- [5] a) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer and A. Mitschler, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *250*, 291-310; b) M. K. Trost and R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1172-1178; c) Y.-L. Wong, D. K. P. Ng and H. K. Lee, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5276-5285.
- [6] J. M. Thomas and R. Raja, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 551-560.
- [7] R. A. Sheldon and J. K. Kochi in *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds : mechanistic principles and synthetic methodology including biochemical processes, Vol.* (Ed. New York : Academic Press), **1981**.
- [8] D. Lee and M. van den Engh in *The oxidation of organic compounds by RuO<sub>4</sub>, Vol. 5* Academic Press New York, **1973**.
- [9] S. Wolfe, S. K. Hasan and J. R. Campbell, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970**, 1420-1421.
- [10] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin and K. B. Sharpless, *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*, 3936-3938.
- [11] a) P. Arpentinier, F. Cavani and F. Trifirò, *The technology of catalytic oxidations(1, Safety aspects)*, Paris, **2001**, p. 368; b) F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti and P. Babini, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *391*, 118-124.
- [12] a) K. Sato, M. Aoki and R. Noyori, *Science* **1998**, *281*, 1646-1647; b) P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot and F. Sécheresse, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2398-2401.



- [13] G. Lapisardi, F. Chiker, F. Launay, J. P. Nogier and J. L. Bonardet, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 78, 289-295.
- [14] L. Chen, X. Wang, X. Guo, H. Guo, H. o. Liu and Y. Chen, *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, 4469-4478.
- [15] K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto and R. Noyori, *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61, 8310-8311.
- [16] T. J. Collins, *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35, 782-790.
- [17] A. Jimtaisong and R. L. Luck, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 10391-10402.
- [18] a) J.-M. Bregeault, *Dalton Transactions* **2003**, 3289-3302; b) R. A. Sheldon and J. Dakka, *Catalysis Today* **1994**, 19, 215-245.
- [19] a) M. A. Cambor, A. Corma and J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **1993**, 13, 82-87; b) M. H. Zahedi-Niaki, M. P. Kapoor and S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis* **1998**, 177, 231-239; c) T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro and J. P. Pariente, *Journal of Catalysis* **1995**, 156, 65-74; d) M. Besson, M. C. Bonnet, P. Gallezot, I. Tkatchenko and A. Tuel, *Catalysis Today* **1999**, 51, 547-560; e) H. Weiner, A. Trovarelli and R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2003**, 191, 253-279; f) S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik and B. C. Ray, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 68, 12-20.
- [20] J. M. Adams and R. W. McCabe in *Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts, Vol. Volume 1* Eds.: B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard), Elsevier, **2006**, pp. 541-581.
- [21] a) J. Ravichandran and B. Sivasankar, *Clays and Clay Minerals* **1997**, 45, 854-858; b) P. Komadel and J. Madejová in *Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals, Vol. Volume 1* Eds.: B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard), Elsevier, **2006**, pp. 263-287.
- [22] G. Wang, X. Wang, X. Chai, J. Liu and N. Deng, *Applied Clay Science* **2010**, 47, 448-451.
- [23] J. U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and V. P. Mallapur, *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 13, 1359-1363.
- [24] S. R. Chitnis and M. Mohan Sharma, *Reactive and Functional Polymers* **1997**, 32, 93-115.
- [25] a) I. Khedher, A. Ghorbel, J. M. Fraile and J. A. Mayoral, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 255, 92-96; b) D. Dutta, B. J. Borah, L. Saikia, M. G. Pathak, P. Sengupta and D. K. Dutta, *Applied Clay Science* **2011**, 53, 650-656; c) B. Paul, W. N. Martens and R. L. Frost, *Applied Surface Science* **2011**, 257, 5552-5558.



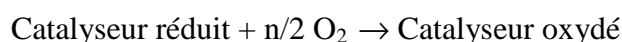
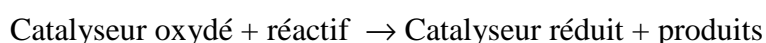
*Etude bibliographique*

La chimie des polyanions se situe à la jonction entre la chimie de coordination traditionnelle et la chimie du solide. Les composés polyoxométalates (POMs) sont des solides pouvant être préparés dans une large gamme de composition et de structure. Les membres les plus étudiés de cette famille sont les POMs à structure de Keggin, grâce à leur plus grande stabilité et à leur facilité de préparation.

De plus, la capacité de ces composés à jouer à la fois le rôle de catalyseur acide et de catalyseur redox a incité les chercheurs à focaliser leurs efforts sur ce sujet, et il en a résulté un nombre de publications et de brevets en constante croissance depuis 10 ans <sup>[1]</sup>.

### I.1. Pourquoi s'intéresser aux polyoxométalates ?

Comme la plupart des réactions d'oxydation catalytiques sur des oxydes mixtes, l'époxydation du cyclohexène s'effectue suivant un cycle de réduction - réoxydation de la masse du catalyseur. Ce mécanisme redox est appelé mécanisme Mars Van Krevelen. Les équations bilan sont :



L'activation d'un alcène <sup>[2]</sup> nécessite en premier lieu une catalyse acide. D'autre part, l'insertion d'oxygène dans la molécule nécessite également un catalyseur ayant des propriétés oxydo-réductrices. Les POMs ont la capacité de réaliser ces étapes grâce à leurs propriétés multiples. En effet, en plus de leurs propriétés acides, les polyoxométalates échangent, en milieu acide, de manière réversible de nombreux électrons par étapes bi-électroniques. Mais ces propriétés acides et oxydo-réductrices doivent être convenablement ajustées afin de réussir à activer l'alcène sans le dégrader en oxydes de carbone.

Il apparaît donc que les polyoxométalates, et plus particulièrement ceux ayant la structure de Keggin, sont les systèmes les plus attractifs pour ce type de catalyse. Les procédés industrialisés, utilisant les hétéropolycomposés comme catalyseurs sont regroupés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Les différents procédés industriels catalysés par les polyoxométalates [3]

Réaction	Catalyseur	Type	Année
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	Homogène	1972
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Mo-V-P-HPA	Hétérogène	1982
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Homogène	1984
$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Homogène	1989
$\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix} + \text{NH}_3 \longrightarrow \begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{matrix}$	HPA supporté	Hétérogène	1996
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$\text{Pd}-\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	Hétérogène	1997
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{C}-\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_3$	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	Hétérogène	2001

L'objectif de notre travail est de comprendre quelles propriétés texturales associées à une formulation hétéropolyanionique donnée sont susceptibles d'influer sur les performances en catalyse d'époxydation du cyclohexène. C'est pourquoi nous allons décrire ces composés, dans un premier temps, et définir les liens éventuels entre la structure du solide et ses propriétés acido-basiques et redox, texturales et de stabilité thermique.

## I.2. D'abord un peu d'histoire

Les polyoxométallates sont des clusters constitués de cations des éléments du début de la série de transition à haut degré d'oxydation et des ligands oxo. De par leurs structures, leurs dimensions et leurs propriétés, ils sont des intermédiaires entre les petites molécules et les oxydes. Ils sont connus depuis plus de deux siècles, mais en raison des difficultés d'analyse, ils ont longtemps constitué l'un des domaines les plus confus de la chimie inorganique. Les hétéropolyanions (HPAs) sont les formes acides de polyoxométallates

L'étude des hétéropolyanions débute au 19<sup>ème</sup> siècle. Le premier composé a pu être synthétisé par Berzelius en 1826. C'est le 12-phosphomolybdate d'ammonium, un précipité jaune de formule  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  obtenu par addition de molybdate d'ammonium à l'acide phosphorique. Mais ce n'est qu'à partir de 1929 qu'apparaissent les premiers concepts structuraux avec Pauling qui propose la première structure théorique en 3D d'un hétéropolyacide. En effet, en se fondant sur des considérations géométriques, Pauling montre qu'en raison du faible rayon ionique (0,34 Å dans le cas du cation  $\text{P}^{5+}$ ), l'atome central ne

peut adopter qu'une coordinence tétraédrique alors que les atomes métalliques de transition peuvent présenter une coordinence octaédrique.

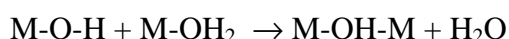
C'est en 1934 que Keggin établit la première structure de l'acide 12-phosphotungstique  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre, confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise cinq ans auparavant. La structure était tout à fait inconnue et complexe, elle a été désignée donc par le nom du cristallographe.

La structure cristallographique des espèces de type Keggin est actuellement bien connue, et plusieurs tentatives de nomenclature ont été proposées. Une nomenclature chimique basée sur les règles de l'IUPAC <sup>[4]</sup> permet de reconstruire l'arrangement structural à partir du nom, même pour un chimiste qui n'est pas familier à la chimie des polyoxométallates.

### I.3. Conditions de formation

En solution aqueuse, les cations d'ions de transition peuvent se condenser pour former des entités neutres ou chargées, dans lesquelles ils sont liés par des ligands oxo  $O^{2-}$  ou hydroxo  $OH^-$ . Les composés ainsi formés, précipitent sous la forme d'oxydes ou d'hydroxydes s'ils sont neutres, mais restent en solution s'ils sont chargés. Ce processus de condensation est fonction de la nature du cation et des conditions physico-chimiques du milieu <sup>[5]</sup>. Il peut s'effectuer de deux façons :

- par une réaction d'olation (mécanisme  $SN_1$ ) :



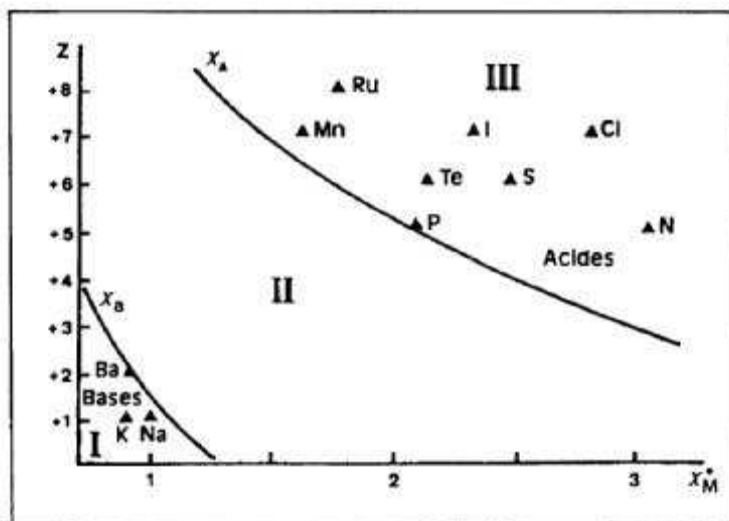
- par une réaction d'oxolation (mécanisme  $SN_2$ ) :



La présence de ligands de type hydroxo dans la sphère de coordination du cation considéré est donc indispensable. Le modèle des charges partielles <sup>[5]</sup> permet de déterminer les éléments susceptibles de se condenser en solution aqueuse. La figure 1 représente la charge d'un cation en fonction de son électronégativité. Le modèle des charges partielles permet de délimiter les trois domaines I, II et III.

En solution aqueuse, les cations des domaines I et III sont respectivement des bases et des acides forts. Ils n'ont donc pas de ligand de type hydroxo et ne peuvent se condenser. Ils existent en solution sous une forme monomère cationique (ions aquo) ou anionique (ions oxo). En revanche, les cations du domaine intermédiaire peuvent exister sous la forme de

complexes hydroxo-aquo ou oxo-hydroxo. Ce sont ces espèces qui seront susceptibles de présenter le phénomène de condensation.



**Figure 1:** Diagramme de la charge d'un atome en fonction de son électronégativité <sup>[5]</sup>

#### I.4. Que sont les hétéropolyanions (HPAs) :

Les hétéropolyanions (HPA) constituent une classe de composés particuliers par la diversité de leurs structures moléculaires et de leur réactivité. Ils sont utilisés en catalyse, en biologie, en médecine, en science des matériaux et en géochimie.

##### I.4.1. Définition

La polycondensation résulte de l'acidification d'ions oxométallates  $[MO_4]^{n-}$ , de degré d'oxydation élevé, et en général de configuration  $d^0$ . Ainsi, les isopolyanions sont obtenus par condensation d'oxoanions. Il y a alors création de ponts oxo entre les atomes métalliques après extension de coordinence et élimination de molécules d'eau. En présence d'un élément étranger (oxoanion  $XO_4^p$ , où X est un atome différent de M), celui-ci oriente le processus d'addition vers une polycondensation des polyèdres métalliques autour de lui-même.

La polycondensation conduit alors à une espèce mixte appelée hétéropolyanion et cette réaction est régie par des facteurs thermodynamiques tels que l'acidité du milieu, la concentration des différentes espèces, la nature du solvant. On peut ainsi obtenir, les ions 12-molybdophosphates, par exemple :

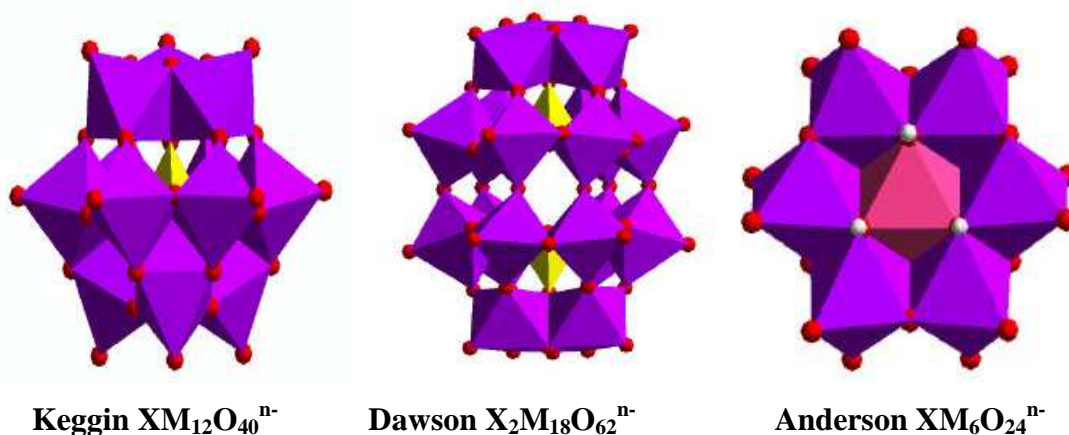


Le molybdène à son état d'oxydation maximum (+ 6) est un précurseur de polyoxoanions par excellence. En effet, la présence d'orbitales « d » vacantes sur le cation métallique, de symétrie convenable, permet la formation des liaisons de type  $\pi$  par combinaison des états métalliques vacants et des états « p » remplis des atomes d'oxygène. Les hétéropolyanions sont habituellement caractérisés par le rapport du nombre d'atomes métalliques à l'atome central : M/X. De nombreux composés sont obtenus par variation de l'atome central X ( $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ...) ou de l'atome M ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ...) mais aussi du rapport M/X (12, 11, 9, 6...).

#### 1.4.2 Diversité des structures

Il existe diverses structures d'hétéropolyanions <sup>[6]</sup>, mais les plus couramment utilisées sont :

- La structure  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$  (dite de Keggin),
- La structure  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]$  (dite de Dawson),
- La structure  $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]$  (dite d'Anderson).



**Figure 2 :** Représentations polyédrique de certaines structures des POMs

##### 1.4.2.1. La structure de type Keggin

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure de Keggin car c'est cette structure qui est au cœur de la thèse.

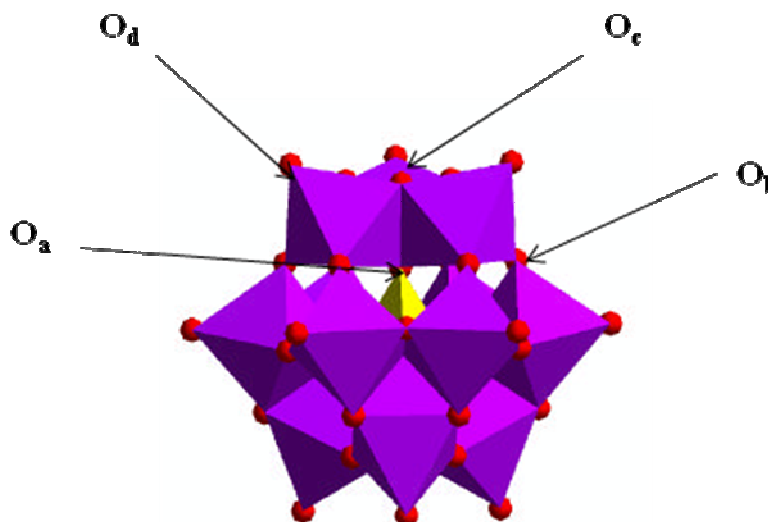
##### 1.4.2.1.1. L'hétéropolyanion

C'est l'hétéropolyanion le plus couramment utilisé en catalyse. Il présente un rapport

M/X égal à 12 et une structure dite de « Keggin » [7]. Cet hétéropolyanion est constitué d'arrangements d'octaèdres  $MO_6$  autour du tétraèdre  $XO_4$  et pour un même rapport M/X, plusieurs arrangements sont possibles. Ainsi, plusieurs isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) peuvent être isolés selon les conditions de synthèse et distingués par leurs caractéristiques spectroscopiques différentes.

L'hétéropolyanion de type Keggin  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  (Figure 3) est constitué d'un tétraèdre régulier  $XO_4$ , entouré de 12 octaèdres  $MO_6$  qui s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets. Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types d'atomes différents :

- 4 atomes d'oxygène, notés  $O_a$ , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$ ,
- 12 atomes d'oxygène, notés  $O_b$ , communs aux octaèdres de 2 groupements  $M_3O_{13}$  différents,
- 12 atomes d'oxygène, notés  $O_c$ , communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$ ,
- 12 atomes d'oxygène, notés  $O_d$ , reliés à un seul atome métallique M.



**Figure 3 :** Hétéropolyanion de type Keggin

#### 1.4. 2.1.2. Le réseau cristallin

La structure moléculaire de l'hétéropolyanion  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  décrite précédemment est souvent appelée abusivement « structure primaire » forment un réseau ionique à l'état solide. Le système cristallin adopté par le solide est essentiellement fonction du type de cation en



contre ion et de l'hydratation du solide <sup>[4, 8]</sup>. Cependant, cet arrangement n'est pas idéal car les atomes métalliques n'occupent pas le centre de leur polyèdre de coordination mais sont déplacés vers l'extérieur de leur octaèdre.

En effet, la liaison M-O<sub>a</sub> présente une distance particulièrement longue par rapport à la distance M-O<sub>d</sub>. La liaison M-O<sub>d</sub> dénote un caractère de double liaison entre ces atomes dont l'une des conséquences est de limiter le processus polycondensation à l'entité α-PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>.

Les hétéropolyacides cristallisent généralement à 4 °C avec un grand nombre de molécules d'eau sous forme d'hydrates contenant de 29 à 32 molécules d'eau. La structure cristalline est alors de symétrie élevée. Mais ces cristaux s'effleurissent rapidement sous atmosphère ambiante pour former des hydrates plus stables (à 12 ou 13 molécules d'eau) de symétrie plus basse <sup>[9]</sup>, et de faible cristallinité due à la déshydratation rapide.

A partir des acides, il est possible de synthétiser des sels par substitution partielle ou totale des protons. Dans ce cas, la structure primaire de l'anion de Keggin est conservée, alors que la structure tridimensionnelle est différente.

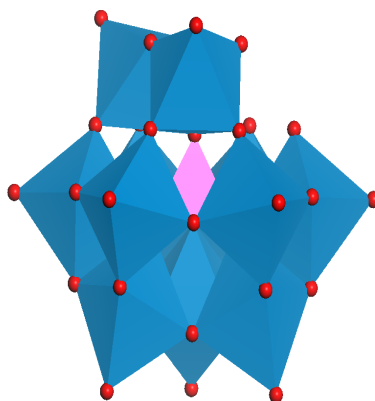
En effet, lorsque l'on substitue partiellement les protons de l'hétéropolyacide par un cation de petite taille de polarité analogue, la structure du sel obtenu est proche de celle de l'acide <sup>[10]</sup> car l'arrangement des molécules d'eau gouverne le réseau cristallin. Ceci n'est plus le cas lorsque le cation est plus volumineux ; le réseau peut alors être compact et le solide anhydre, comme dans le cas du sel K<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> où les ions potassium occupent les sites des ions dioxonium (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> de l'acide 12-phosphomolybdique H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.6H<sub>2</sub>O.

Les structures cristallines des différents sels d'hétéropolyanions peuvent ainsi être classées en deux familles selon la taille du cation <sup>[4]</sup>. Lorsqu'il est de petite taille, comme le cation cuivrique, le réseau dépend du degré d'hydratation de l'hétéropolyanion. Le solide présente alors une faible surface spécifique de 1 à 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Si le cation a un rayon plus important comme les cations césium ou ammonium, le réseau présente une symétrie cubique et est peu hydraté. Le solide est peu soluble et présente une surface spécifique bien plus élevée.

#### **1.4. 2.2. Structure de Keggin lacunaire et dérivés substitués**

Une structure dérivée est la structure de Keggin dite « lacunaire » ou à « structure ouverte » (Figure 4). Elle correspond à la structure de Keggin dans laquelle un ou plusieurs sites occupés préalablement par le molybdène ou le tungstène sont rendus vacants. Les séries correspondent à un rapport M/X de 11 <sup>[11]</sup> ou 9 <sup>[11-12]</sup>, obtenues par enlèvement d'un ou trois atomes métalliques d'un même groupement ou de groupements M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> différents. Ces

composés lacunaires peuvent être synthétisés directement à partir d'une composition des réactifs dans un milieu d'acidité approprié, ou à partir des hétéropolyanions saturés par dégradation partielle en milieu alcalin (cas de la série M/X = 11). Selon le pH du milieu, on obtient des hétéropolyanions mono ou pluri vacants et des passages d'une forme à l'autre deviennent possibles.



**Figure 4 :** Hétéropolyanion de type Keggin lacunaire

### I.5. Description des synthèses

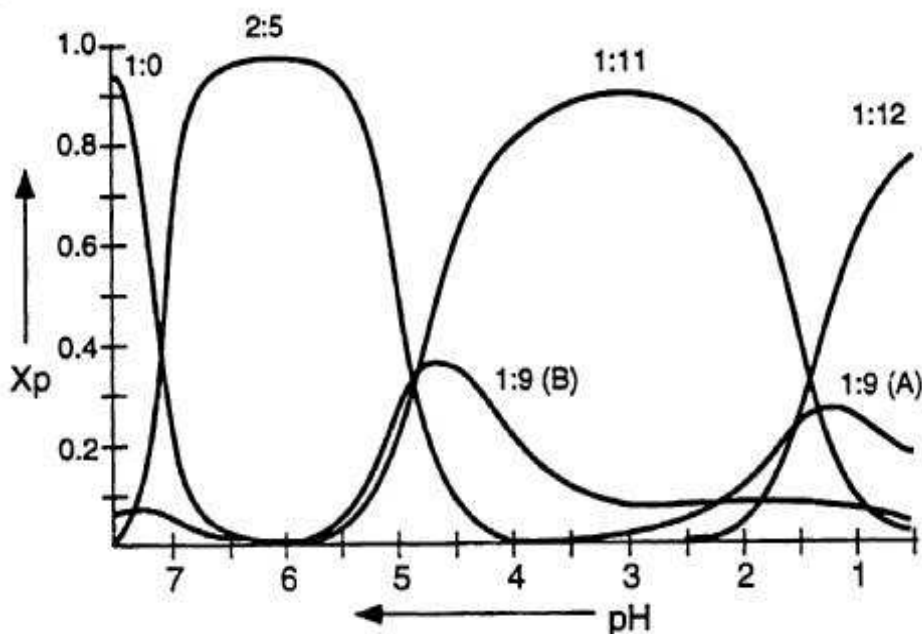
Les formules écrites dans cette thèse ne prétendent pas représenter les phases ou les structures mêmes des solides, mais représentent seulement les stœchiométries des éléments constituant les solides.

#### I.5.1. Synthèse d'heteropolyacides

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction. Par exemple, l'acidification de tungstate en présence de phosphate conduit suivant les conditions précédemment énoncées à des complexes de structures moléculaires très différentes :



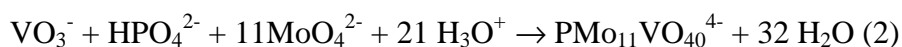
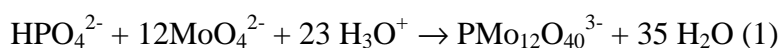
On peut alors dire que les synthèses des composés hétéropolyanioniques mériteraient sans aucun doute une étude à part entière afin de déterminer de façon précise la répartition des espèces obtenues. En effet, et en règle générale, il y'a formation simultanée de plusieurs HPA de composition voisine ou, si la composition a pu être maîtrisée, d'isomères.



**Figure 5** : Diagramme de distribution des espèces présentes en solution contenant  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  en ratio molaire 12 : 1 à différents pH [6a, 13]

**1.5. 1. 1. Méthode classique dite « Ether »**

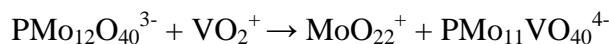
Il s'agit de la méthode la plus utilisée. Elle a été reprise par Courtin [14] pour la synthèse de l'acide phosphovanadomolybdique, et a été améliorée par la suite [10]. Elle repose sur l'acidification d'un mélange de phosphate et molybdate, dans le cas de la synthèse de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ou d'un mélange de phosphate, vanadate et molybdate dans le cas de la synthèse de l'hétéropolyacide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , par un acide fort (HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dans les conditions stoechiométriques selon les réactions globales :



Cette synthèse des hétéropolyacides se déroule classiquement en trois étapes [15]:

1. Précipitation ou formation d'un sel alcalin acide de l'hétéropolyanion en solution acide ;
2. Extraction à l'éther, après redissolution du sel et acidification. Cette étape est difficilement réalisable à l'échelle industrielle car elle nécessite la manipulation de grandes quantités d'éther ;
3. Cristallisation à froid de l'acide d'une solution aqueuse saturée obtenue par déplacement de l'éther par ajout d'un minimum d'eau.

Dans le cas de la synthèse de l'acide  $H_4PVMo_{11}O_{40}$ , la réaction conduit à un mélange d'espèces dépendant de la concentration et du pH. L'extraction par l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèces les moins chargées :  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ ,  $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$  et  $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$ . En effet, la réaction (2) est partiellement concurrencée par la réaction (1), mais on arrive à un équilibre global dans la solution finale fortement déplacé dans le sens de formation de  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$  :



L'extraction à l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèce  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ . En effet, après évaporation de l'éther, l'hétéropolyanion dans la solution de synthèse est en équilibre avec les constituants et  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ , et cet équilibre dépend de la température. La cristallisation des acides à froid (4 °C) après remise de l'éthérate en solution permet d'obtenir l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ , car la diminution de solubilité avec la température est beaucoup plus grande pour l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  que pour l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Cette synthèse permet l'obtention de produits avec une bonne pureté (> 95 %) facilitant ainsi les analyses et les caractérisations.

### ***1.5. 1.2. Synthèse hydrothermale***

Cette synthèse s'effectue à partir des oxydes solides peu solubles dans l'eau [16]. Son principe repose sur la formation d'hétéropolyanions dans la solution surnageante, ce qui permet de déplacer la solubilité des oxydes.

Le principal avantage de cette méthode réside dans l'extrapolation industrielle possible qu'elle permet (reflux 24 h d'une solution d'oxydes et évaporation), contrairement à la première méthode (extraction à l'éther).

## **I.6. Stabilité des hétéropolyanions**

### ***1.6. 1. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution***

La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH et de la concentration des différents constituants.

Les hétéropolyacides et leurs sels formés avec de petits cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ ...) sont très solubles dans les solvants polaires. Les hétéropolyacides présentent, entre autres, une grande affinité pour les solvants oxygénés et en particulier pour l'éther, ce qui a permis

d'extraire un grand nombre de composés. En revanche, les gros cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ...) donnent des sels peu solubles, voir insolubles dans l'eau.

La stabilité des polyoxométallates de structure de Keggin en solution dépend de la nature du solvant, de l'acidité du milieu et de la concentration. Ils sont, en effet, stables en solution à pH acide. Mais en solution aqueuse diluée et à pH élevé, ils ont tendance à se décomposer. Leur stabilité est renforcée en milieu organique, lorsque le contre ion est un cation alkylammonium.

La stabilité de ces composés dépend également de la nature de l'atome central et de la nature des atomes métalliques constitutifs. Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions non réduits, en solution aqueuse, est la forme  $\alpha$ . L'isomérisation de la forme  $\beta$  en forme  $\alpha$  est souvent très rapide en particulier pour les composés molybdiques.

En revanche, en milieu hydro-organique, il est souvent possible de stabiliser la forme isomère  $\beta$ , la vitesse d'isomérisation dans un tel milieu étant lente <sup>[17]</sup>. Ce n'est pas le cas de l'anion 12-molybdophosphate, dont le seul isomère utilisable reste la forme  $\alpha$ .

### 1.6.2. Stabilité thermique des hétéropolyanions

La température de décomposition des hétéropolyanions est une des caractéristiques les plus importantes en réactivité. En effet, un catalyseur actif et sélectif ne peut être développé dans un procédé catalytique industriel que si ses performances sont stables dans le temps. C'est la difficulté à laquelle sont confrontés industriels et chercheurs universitaires. Cependant, la température de décomposition des catalyseurs de type  $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$  et de leurs dérivés est de 340 °C <sup>[18]</sup>. C'est pourquoi les propriétés thermiques et en particulier les évolutions texturales du solide sont des facteurs essentiels à prendre en compte.

Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés dont les protons sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène pour former les ions dioxonium  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ . Deux types d'eau peuvent ainsi être éliminés par élévation de température :

- l'eau de cristallisation qui est de l'eau d'hydratation, assez peu liée ;
- l'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre.

Les composés perdent leur eau de cristallisation dans un domaine étendu de température (de 30 °C à 150 °C selon les hydrates) <sup>[15]</sup>. Le composé obtenu est alors anhydre.

Le second type de perte de masse correspond à la perte de l'eau de constitution. Les protons se combinent avec des atomes d'oxygène de l'hétéropolyanion pour former des

molécules d'eau. Cette perte est observée au-dessus de 270 °C pour les composés molybdiques. Le composé intermédiairement formé, parfois considéré comme un anhydride n'est pas réellement identifié.

Au dessus de 450 °C, il y a formation d'un mélange d'oxydes. Ainsi l'acide phosphomolybdique se décompose en  $P_2O_5$  et  $MoO_3$ .

Les facteurs cinétiques apparaissent importants puisque les mesures thermiques sont généralement faites par analyse thermogravimétrique (ATG) donc en montée de température. Il faudra alors distinguer la stabilité thermodynamique de la stabilité cinétique des composés. En effet, les résultats dépendent du processus employé : statique (stabilité thermodynamique) ou dynamique (stabilité cinétique) ainsi que des conditions expérimentales.

Dans le cas de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ , le départ de l'eau de constitution affecte fortement l'environnement du vanadium : sa sphère de coordination est touchée. Celui-ci initialement présent dans l'entité de Keggin  $PMo_{11}VO_{40}$  quitte cette structure dès 200 °C [9].

De manière générale, et pour les acides de type  $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ ,  $nH_2O$  il a été suggéré que le vanadium sortirait de la structure anionique dès 200 °C conduisant à des mélanges contenant principalement l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ , des espèces vanadophosphates et des polymolybdates. Les structures lacunaires qui en résultent ne sont pas encore élucidées. Il semblerait qu'elles se recomposent pour former l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ .

### 1.6.3. Stabilité structurale des hétéropolyanions

La décomposition structurale est un problème majeur de la catalyse par hétéropolycomposés. Dans certains cas, elle a empêché la commercialisation de procédés basés sur ces catalyseurs en raison de leur courte durée de vie. C'est le cas par exemple de l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique : les excellentes performances initiales du catalyseur se détériorent progressivement au cours du temps. Le catalyseur  $Cu_{0.5}H_3PMo_{11}VO_{40}$  a fait l'exception en conservant ses performances catalytiques pendant près d'un an [19].

Sous atmosphère oxydante, la température de décomposition est fonction de l'hétéroatome, de l'atome métallique du polyanion et de la nature du contre-cation [15]. Avec les acides, la décomposition survient pour des températures inférieures à 350 °C. Dans les conditions de réaction, la stabilité structurale peut être compromise soit par la température élevée nécessaire pour activer une molécule stable comme les alcanes, soit par l'atmosphère de la réaction, qui est généralement réductrice, spécialement pour des rapports

hydrocarbure/oxygène élevé. La décomposition structurale du catalyseur peut être minimisée ou retardée par différents moyens.

### *1.6. 3.1. Amélioration de la stabilité structurale en agissant sur le procédé*

- ✓ En opérant dans des conditions qui permettent d'abaisser la température de réaction, en augmentant le temps de contact par exemple.
- ✓ En alimentant MoO<sub>3</sub> sous forme d'un composé volatil. En effet, il a été observé qu'à température élevée et en présence d'eau dans le flux réactionnel, les hétéropolycomposés de type PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> perdent du molybdène sous forme d'oxydes réduits à l'état vapeur. Cette alimentation en MoO<sub>3</sub> favorise alors la reconstruction superficielle et atténue les effets de la décomposition structurale du catalyseur.
- ✓ En agissant sur l'environnement du catalyseur, celui-ci étant également important dans le processus de dégradation. Il est plus rapide en milieu réducteur. La coexistence d'eau et d'oxygène en phase gazeuse améliore la stabilité thermique des HPAs à haute température et permet même, parfois, la régénération de la structure de Keggin précédemment décomposée <sup>[20]</sup>.

### *1.6. 3.2. Amélioration de la stabilité structurale en agissant sur le catalyseur*

- La substitution du molybdène par du vanadium ou du tungstène permet de former des hétéropolycomposés plus stables. Il semble que la monosubstitution conduit à la stabilité maximum. C'est le cas notamment des acides de type H<sub>4</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, nH<sub>2</sub>O qui est le plus stable <sup>[21]</sup>.
- En utilisant des sels d'hétéropolyacides plutôt que les hétéropolyacides eux-mêmes. Certains sels d'hétéropolyacides sont plus stables que les acides. En particulier, les sels ayant un cation de rayon ionique supérieur à 1 Å forment des composés remarquablement stables <sup>[22]</sup>. Une exceptionnelle stabilité est obtenue en utilisant des hétéropolycomposés salifiés avec le potassium <sup>[23]</sup> ou le césium : K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> est revendiqué comme étant stable jusqu'à 500 °C ; Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> quant à lui, est stable jusqu'à des températures proches du point de fusion (≈ 650 °C). Ceci semble indiquer que la stabilité des HPAs est liée à l'obtention d'une structure secondaire de type

cubique [24]. Malheureusement, certains des composés complètement neutralisés sont beaucoup moins actifs que leurs homologues acides.

- En supportant l'hétéropolycomposé sur d'autres hétéropolycomposés complètement salifiés plus stables [25], sur de la silice, de la silice dopée avec des métaux alcalins ou sur du carbone activé, sur les zéolithes et les résines cationiques. Cependant l'effet bénéfique du support reste sujet à polémiques. De nombreux problèmes d'interaction néfaste entre le support et la phase active, par exemple, ont été rencontrés comme dans le cas de l'alumine.
- D'autres auteurs proposent l'utilisation de sels alcalins d'hétéropolyacides comme supports. Ces composés neutres ou basiques stabiliseraient thermiquement l'hétéropolyacide déposé par la formation d'une couche épitaxiale isostructurale du support (maille cubique). Ainsi Brückman et al. [26] ont étudié différentes techniques pour préparer des HPAs supportés ( $H_{3+x}PMo_{12}V_x/K_3PMo_{12}$ ) ainsi que leurs performances. Il a été observé un renforcement de la stabilité thermique et de l'activité des catalyseurs.

## I.7. Caractéristiques de la surface des HPAs

### I.7.1. Disponibilité superficielle d'espèces oxygène mobiles

La disponibilité d'espèces oxygène mobiles à la surface des catalyseurs permet l'insertion nucléophile dans l'hydrocarbure activé. Toutefois, pour avoir un procédé catalytique qui ne soit pas limité par la disponibilité en oxygène, et pour éviter une réduction trop importante qui peut entraîner une désactivation et peut-être la décomposition structurale, le catalyseur doit se réoxyder. C'est l'oxygène gazeux qui va remplacer l'oxygène de surface perdu. Le catalyseur doit donc avoir aussi pour rôle l'activation du dioxygène gaz et sa transformation en espèces  $O^{2-}$ . Le solide doit donc posséder des éléments susceptibles d'une telle activation.

Les hétéropolyanions P/Mo sont prédominants dans la littérature scientifique. Ceci est dû à la plus grande réactivité de la liaison Mo-O par rapport aux composés P/W, Si/Mo ou Si/W. Pratiquement tous les brevets revendiquent l'utilisation de vanadium et de cuivre pour modifier l'activité catalytique de l'acide 12-molybdophosphorique. Dans certains cas, l'arsenic est aussi revendiqué comme étant un élément important. Le cuivre et le vanadium, tous deux, sont connus pour influencer fortement les propriétés redox du composé de départ [27] et ainsi



modifier les interactions avec l'hydrocarbure qui implique un changement de l'état d'oxydation.

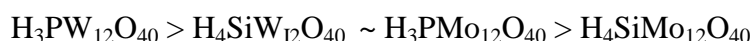
Par ailleurs, une trop forte mobilité d'espèces  $O^{2-}$  en provenance de l'hétéropolyanion peut entraîner son évolution irréversible vers des espèces polyoxo, soit inactives, soit trop oxydantes. C'est pourquoi il est nécessaire d'atteindre un compromis en ce qui concerne la disponibilité en oxygène.

## I.8. Propriétés acides des hétéropolyanions

### I.8.1. L'acidité de Brönsted en solution

La plupart des hétéropolyacides se comportent comme des acides forts en solution aqueuse. Ils sont plus forts que les oxoacides ( $XO_n(OH)_m$ ) correspondants à l'hétéroatome. Ils sont plus forts que de nombreux acides minéraux (HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ...). Il s'agit principalement d'une acidité de Brönsted. Cette force d'acidité est due à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygène du polyanion conduisant à des densités électroniques surfaciales très faibles, de l'ordre de  $0,6 \text{ C m}^{-2}$  dans le cas de l'anion  $H_3PMo_{12}O_{40}^{3-}$ . Ainsi en solution aqueuse, les composés sont complètement dissociés. Le degré de dissociation peut être modifié en milieu non aqueux (acétone, éthanol...).

Les propriétés acides sont fonction des éléments constituant le polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion <sup>[28]</sup>. Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant :  $W^{VI} > Mo^{VI} > V^V$  et  $P^V > Si^{IV}$ . Y. Izumi et coll. <sup>[29]</sup> rapportent que la force acide dans l'acétone diminue selon l'échelle suivante :



Toutefois ces comparaisons restent discutées dans la mesure où la solvatation des ions n'est jamais prise en compte et où des inversions inattendues par rapport à l'eau, dans le cas des acides forts usuels, jettent le doute sur ces déterminations. De plus ces échelles, réalisées en solution et fortement dépendantes du solvant, rendent difficilement compte des classements à l'état solide.

### I.8.2. L'acidité de Brönsted à l'état solide

A l'état solide, les sels présentent également des propriétés acides soit de Brönsted, soit de Lewis lorsque le contre-ion est un acide de Lewis. Mais Il est difficile de déterminer l'acidité des solides en dépit du grand nombre de méthodes disponibles telles que l'adsorption d'une base (pyridine ou ammoniac) qui doivent être appréciées avec beaucoup de précautions

car il est difficile d'éviter une réaction d'hydrolyse partielle de l'anion, même à l'état solide lors de ces adsorptions.

La substitution partielle de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  par  $\text{V}^{\text{V}}$  entraîne une augmentation de la charge sur l'anion de Keggin donc du nombre de protons de constitution disponibles, d'acidité a priori plus faible et donc une diminution de l'acidité par rapport à  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  [30]. Concernant les hétéropolysels, la nature et le taux de substitution du contre-ion ont aussi une influence importante sur l'acidité du solide. En effet, le remplacement de protons solvatés  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  dans l'acide de Brønsted fort, par un cation moins acide doit diminuer l'acidité globale du solide, au moins en termes de sites accessibles.

L'acidité des sels s'apprécie donc d'une double façon : par le degré de remplacement des protons par le cation métallique d'une part (nombre de sites), et par le degré d'acidité intrinsèque du cation métallique hydraté d'autre part (force des sites).

Les propriétés acides des polyoxométallates peuvent donc être contrôlées par :

- ✓ le choix des éléments constituant le polyanion ;
- ✓ la neutralisation partielle des protons : sels acides ;
- ✓ le choix du contre-ion.

### I.9. Propriétés oxydo-réductrices

En solution, de nombreux hétéropolyanions peuvent participer à des échanges d'électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques. La réduction des hétéropolyanions en solution a ainsi été largement étudiée à l'aide des méthodes électrochimiques et notamment par la polarographie [6b, 11]. Réalisée sur électrode à goutte de mercure dans le cas des hétéropolytungstates ou sur électrode tournante de platine (ou carbone vitreux) dans le cas des hétéropolymolybdates, elle permet l'observation des vagues de réduction ou d'oxydation (courbes intensité-potentiel), qui correspondent aux différents échanges électroniques.

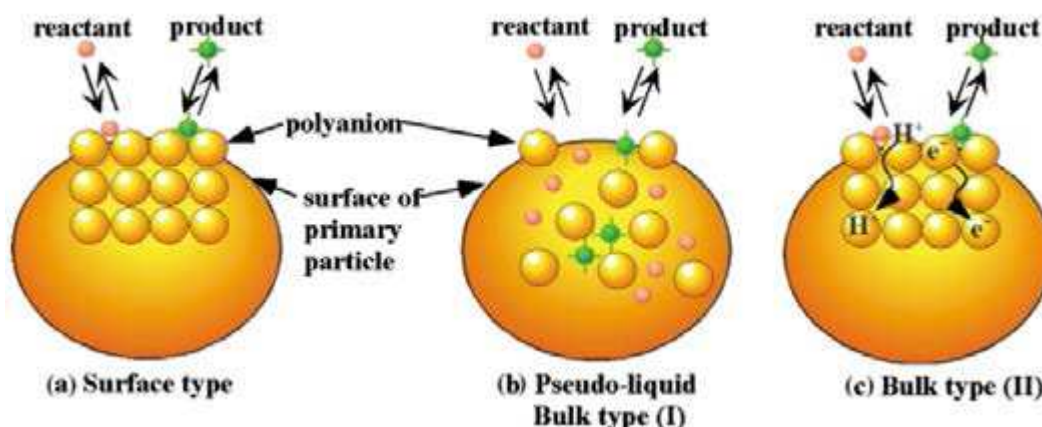
Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (P, Si...). Ainsi le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague  $E_{1/2}$  sont faibles et moins l'ion est réductible. Ainsi  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  est moins réductible que  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans l'ordre suivant :  $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$  [6b]; le vanadium est donc le métal le plus réductible. A l'état réduit, les hétéropolycomposés se colorent souvent en bleu

foncé. Ils sont souvent désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « heteropoly blues ».

### I.10. Les hétéropolyanions en catalyse

Les hétéropolyanions sont d'excellents candidats pour la catalyse. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en catalyse hétérogène. C'est pourquoi près de 80-85 % des brevets et des publications abordant l'application des HPA appartiennent au domaine de la catalyse <sup>[31]</sup>.

Trois mécanismes différents pour la catalyse en surface par les hétéropolyanions solides ont été proposés par Mizuno et Misono, bulk type-I et bulk type-II (Figure 6) <sup>[32]</sup>. Le mécanisme de type surface est le plus largement (ou au moins postulé) dans la catalyse hétérogène. La réaction a lieu sur la surface externe et la surface interne (dans les pores) du catalyseur. Pour le mécanisme de la réaction de « bulk type-I », la molécule réactive peut diffuser dans les treillis « lattice » du solide. Ceci nécessite que le taux de diffusion soit sensiblement plus haut que le taux de réaction (en d'autres termes, le régime chimique), de sorte que la réaction peut avoir lieu à l'intérieur du solide. Les molécules de produits répandent alors à l'intérieur du catalyseur sur sa surface et à la phase gazeuse. Ce mécanisme est également référé comme phase pseudo-liquide. D'autres part, les réactions d'oxydation à température élevée généralement procéder selon le mécanisme « bulk type-II » parce que « bulk solid » participe à la réaction. En outre, il montre une migration rapide des porteurs redox tels que des protons et des électrons <sup>[32]</sup>.



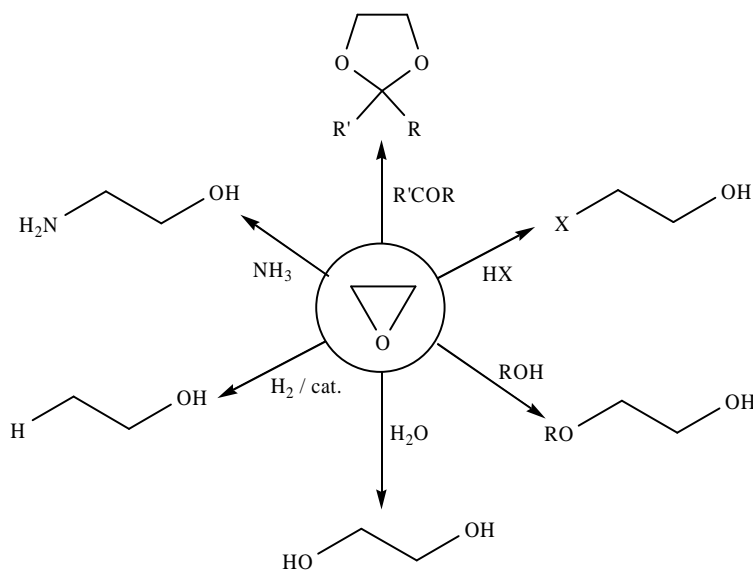
**Figure 6 :** Trois types du procédé catalytique sur les heteropolyanions <sup>[32a]</sup>.

### I.11. Informations générales sur l'oxydation des alcènes

L'époxydation des oléfines est une réaction importante en synthèse organique. Les époxydes sont des précurseurs essentiels pour la synthèse des diverses substances organiques importantes (Schéma 1). En effet, ils peuvent être ouverts par attaque nucléophile et conduisent ainsi à la formation de composés de plus haute valeur ajoutée. Ces époxydes sont utilisés, aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine, parfumerie, plastique, agents phytosanitaires et dans l'industrie pharmaceutique [33].

L'époxydation catalytique directe des alcènes a été le processus principal pour préparer ces composés. Les réactions gaz-solide ont lieu seulement pour de petits alcènes tels que l'éthylène et le propylène en utilisant l'oxygène comme agent oxydant et des catalyseurs basés sur l'argent. Cependant, pour les molécules encombrantes, la sélectivité en époxydes est très faible et les alcènes sont presque totalement convertis en anhydride carbonique et eau. Dans ces systèmes l'utilisation de l'oxygène comme oxydant n'est pas efficace, les péraacides et les peroxydes organiques sont plus largement répandus [34].

L'échelle de la production s'étend à des millions des tonnes par an à quelques grammes par an. La diversité des catalyseurs est grande et entoure toutes les catégories connues de type de catalyseur : homogène, hétérogène, et biologique. De grandes études avancées ont été faites dans le domaine de l'époxydation catalytique durant la dernière décennie, et continuent à être réalisés avec de nouveaux catalyseurs et des réactions sont découvertes et de nouveaux processus sont développés [35].



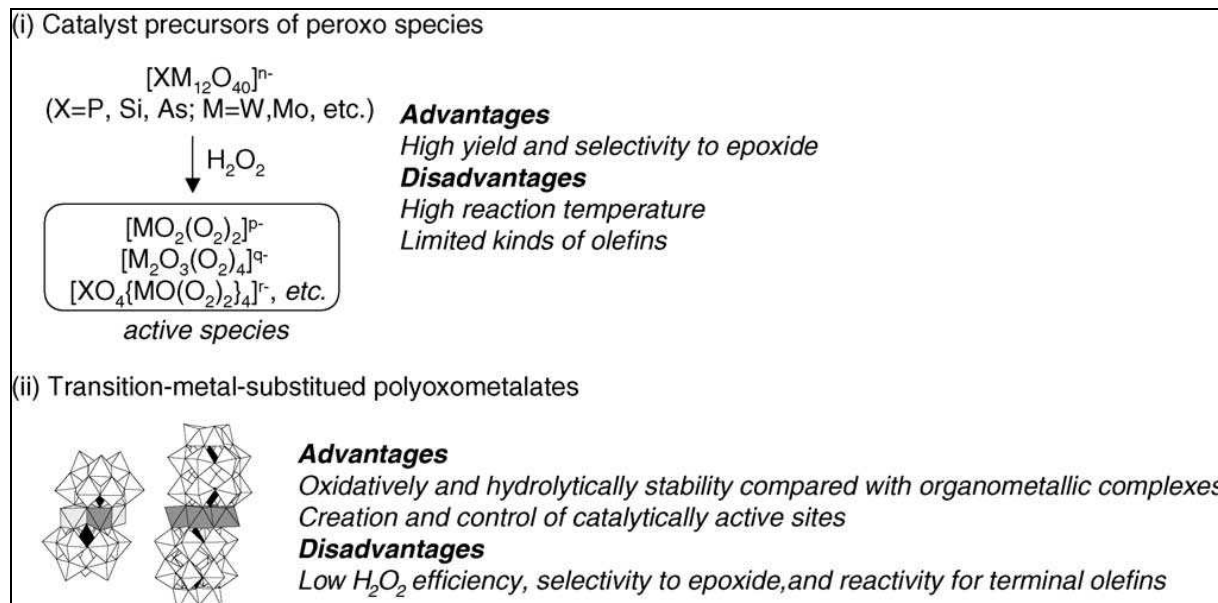
**Schéma 1 :** Divers produits obtenus par ouverture de l'époxyde

Contrairement aux processus classiques, l'époxydation catalytique avec du peroxyde d'hydrogène comme oxydant pourrait offrir quelques avantages parce que (i) il ne produit que de l'eau comme sous-produit et (ii) il a une teneur élevée d'espèces actives de l'oxygène [36]. Bien que les composés à base des métaux de transition comme les complexes de vanadium [37], les complexes de ruthenium [38], les composés à base de molybdène [39] et les polyoxometalates [40] ont été utilisés en tant que catalyseurs efficaces pour l'époxydation homogène et hétérogène avec du peroxyde d'hydrogène, ces systèmes ont quelques inconvénients. L'utilisation d'une quantité excessive de peroxyde d'hydrogène ainsi que le bas pH de la phase aqueuse dans le cas des systèmes biphasés mènent à la baisse de l'efficacité du peroxyde d'hydrogène. Ce qui mène à une faible sélectivité en époxydes, particulièrement pour les époxydes hydrosolubles de court-chaîne, et à la perte de la stéréosélectivité [40-41] ou les types d'oléfines sont limités, par exemple, en raison de la petite taille des pores de TS-1 [42]. Dans ce contexte, des catalyseurs efficaces pour l'époxydation d'un éventail large d'oléfines avec du peroxyde d'hydrogène sont encore désirés.

Divers systèmes catalytiques pour l'époxydation en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par des polyoxometalates ont été développés. Ces systèmes peuvent être classés en deux groupes selon les aspects structuraux et mécanistiques des polyoxometalates (schéma 2) :

(i) précurseurs de catalyseur d'espèces de peroxotungstate ou de peroxomolybdate : les espèces monomériques, dimères, et tetramères du groupement peroxy sont produites par la réaction des polyoxometalates avec du peroxyde d'hydrogène, et c'est l'espèce peroxy qui peut catalyser l'époxydation. Les polyoxometalates agissent en tant que précurseurs de catalyseur.

(ii) polyoxometalates substitués par les métaux de transition: les polyoxometalates substitués par les métaux de transition sont oxydants et stables vis-à-vis de l'eau. Divers types des sites catalytiquement actifs peuvent être présentés. Ces sites influencent l'activité et la sélectivité pour l'époxydation.



**Schéma 2 :** Systèmes catalytiques pour l'époxydation à base de  $H_2O_2$  catalysée par des polyoxometalates

**1.11.1. Catalyse par les polyoxometalates à base P-Mo et P-Mo-V de type keggin :**

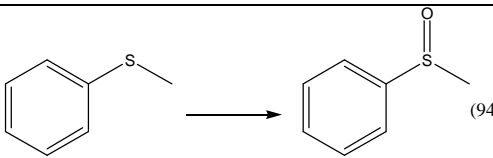
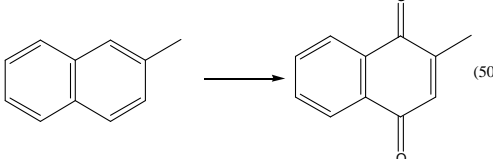
**1.11.1.1. Homogène :**

Des exemples typiques pour des réactions d'oxydation catalysées par POMs à base du vanadium en phase homogène sont donnés dans le tableau I-2 [43].

Les POMs à base du vanadium et du molybdène,  $H_{3+x}[PMo_{12-x}V_xO_{40}]$ , ont montré des activités catalytiques pour l'oxydation des composés aromatiques [43a, b, 43d, 43f, 44], les alcanes [43c, 43h], les alcènes [43e, f, 45], les phénols [46], et les sulfures [43i] en présence de  $H_2O_2$ . Parmi ces réactions, l'époxydation du cyclohexène a été souvent étudiée; et a été à peine catalysée par  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ , suggérant que la présence du vanadium soit essentielle pour la réaction. Le turnover number TON (basée sur l'atome de vanadium) du polyoxomolybdate substitué avec un seul atome de vanadium,  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ , était plus élevé que ceux du di- ou tri-substitué. De même le monosubstitué présente la plus grande stabilité pendant la réaction.

**Tableau 2 :** Réactions d'oxydations homogènes avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysé par POMs à base de vanadium

Catalyseurs	Réaction (R <sup>dmt a</sup> (%))	Solvant	Temp. (°C)	Ref.
H <sub>6</sub> [PV <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ]		CH <sub>3</sub> CN	25	[43b]
H <sub>4</sub> [PVMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub> ]		CH <sub>3</sub> CN	65	[43d]
H <sub>6</sub> [PV <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ]		AcOH	Amb	[44a]
H <sub>6</sub> [PV <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ]		CH <sub>3</sub> CH/AcOH	65	[43k]
H <sub>4</sub> [PVMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>b</sup>	CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> OH(<1)+HCO <sub>2</sub> H(11)+HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (24)+CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (4)+CO <sub>x</sub> (2)	(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	80	[43j]
H <sub>5</sub> [PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> ]		AcOH	80	[43a]
K <sub>5</sub> [PV <sub>2</sub> W <sub>10</sub> O <sub>40</sub> ]		CH <sub>3</sub> CN	Amb	[43i]
Q <sub>4</sub> [(VO)H <sub>2</sub> F <sub>6</sub> Na W <sub>11</sub> O <sub>55</sub> ] <sup>c</sup>		ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Amb	[43e]
H <sub>4</sub> [PVMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub> ]		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	20	[46]
H <sub>9</sub> [P <sub>2</sub> V <sub>3</sub> Mo <sub>15</sub> O <sub>62</sub> ]		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	40	[43h]

$H_5[PV_{0.5}Al_{0.5}Mo_{11}O_{40}]$		$CH_3CN$	20	<a href="#">[43i]</a>
$H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]$		$CH_3CN$	60	<a href="#">[43j]</a>

<sup>a</sup> Rendement basé sur substrat

<sup>b</sup> Rendement basé sur  $H_2O_2$ .

<sup>c</sup> Q = tricaprylméthylammonium.

$[Ru^{III}(H_2O)PW_{11}O_{39}]^{4-}$  est obtenu en mélangeant  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  et  $[Ru(H_2O)_6](C_7H_7SO_3)_2$  dans l'eau, sous atmosphère d'argon, suivi d'une oxydation avec  $O_2$ . Ce composé est électrochimiquement réductible en solution donnant du  $Ru^{II}(H_2O)$  et oxydable en  $Ru^{IV}(O)$  et  $Ru^V(O)$ . Son sel  $Bu_4N^+$  catalyse l'époxydation du trans-stilblène par l'iodosylbenzène dans l'acétonitrile <sup>[47]</sup>.  $[Ru^{III}(H_2O)PW_{11}O_{39}]^{4-}$  est également un catalyseur efficace pour l'oxydation du styrène en benzaldehyde et l'acide benzoïque  $NaIO_4$  dans un système biphasique 1,2 dichloroéthane/ $H_2O$  <sup>[48]</sup>.

$[Ru^{III}(H_2O)PW_{11}O_{39}]^{4-}$  est testé dans l'époxydation aérobie des alcènes (1-octène) en utilisant les alcanes (cumène) pour former des intermédiaires de transfert d'oxygène. Dans les réactions avec le dioxygène le polytungstate mono substitué au Ru est catalytiquement inerte, selon Neumann et al. <sup>[49]</sup>.

Dernièrement, une synthèse en une seule étape (one pot) à partir  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $RuCl_3$  activé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique a été réalisée. Les cristaux  $Na_5[Ru^{II}(H_2O)PW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$  ont été testés dans l'oxydation des alcènes en phase liquide et sans solvant, et en présence de l'oxygène moléculaire. Le cyclohexène a été oxydé en époxyde de cyclohexane avec une activité élevée (69 %) et une sélectivité de 100 %. De plus, le catalyseur est stable dans les conditions de la réaction <sup>[50]</sup>.

### I.11. 1.2. Hétérogène :

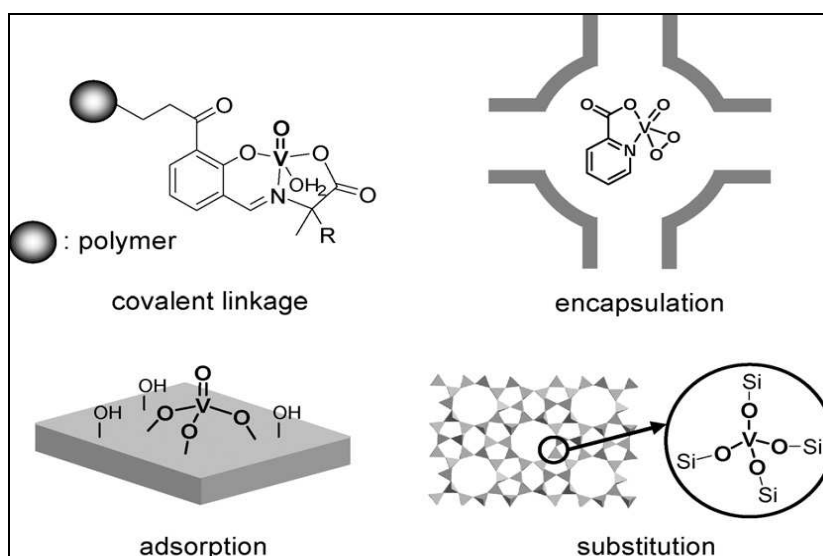
Beaucoup de réactions catalytiques efficaces avec les POMs à base du vanadium ont été développées comme mentionnées ci-dessus. La plupart de ces matériaux présentent des



inconvénients communs aux systèmes homogènes. Nous citons principalement le problème de séparation et donc de leur réutilisation, sachant que ces derniers sont relativement chers [51].

Pour cette raison, plusieurs auteurs ont proposé de les disperser sur les supports poreux avec de grandes surfaces spécifiques pour rendre les sites actifs de HPAs plus accessibles aux réactifs. Le dépôt du HPA modifié sur des supports est important pour augmenter sa surface spécifique.

L'application pratique aurait besoin des développements pour faciliter la récupération et la recyclisation des catalyseurs hétérogènes en utilisant différentes stratégies par liaison covalente, l'encapsulation, l'adsorption, et la substitution covalente (Figure 7).



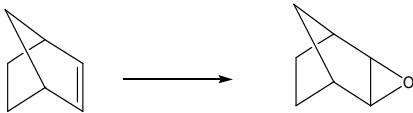
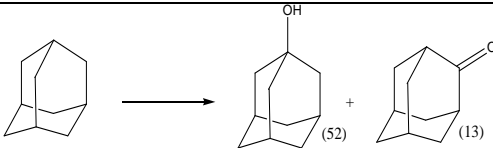
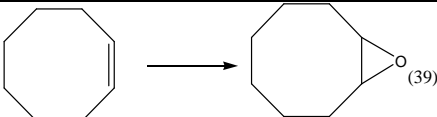
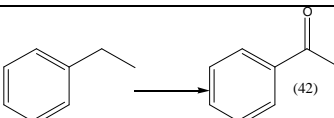
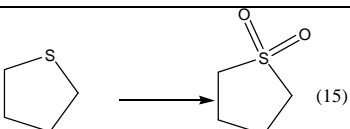
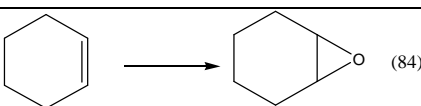
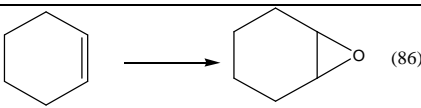
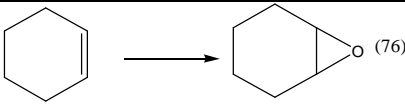
**Figure 7 :** Représentation schématique des stratégies pour l'hétérogénéisation des complexes de vanadium.

Récemment, des développements des catalyseurs hétérogènes d'oxydation basés sur les POMs et les composés relatifs ont été essayés et seraient classifiés dans les deux catégories suivantes ; "solidification" des POMs (formation des matériaux ioniques solides insolubles avec des contre-cations appropriés) et "immobilisation" des POMs sur différents supports par adsorption, liaison covalente, et l'échange ionique [52]. La structure, la stabilité le pourcentage du POMs déposé et la méthode de préparation et les propriétés catalytique sont souvent dépendent des supports utilisés. [53].

Des exemples typiques pour l'oxydation de façon hétérogène catalysée par POMs à base vanadium sont énumérés dans le tableau I-3 [54]. Les POMs à base du Vanadium ont été immobilisés sur la SBA15 et la MCM-41 dont les surface ont été modifiés avec des

groupements fonctionnels aminés [54a, 54c, d] , ou bien sont intercalés dans l'argile de doubles hydroxydes (LDHs) par l'intermédiaire d'échange anionique [54e]. Les heteropolyoxometalates,  $H_{3+x}[PMo_{12-x}V_xO_{40}]$ , immobilisés sur SBA-15 et MCM-41 fonctionnalisés par des amines ont catalysé l'oxydation des alcanes [54d] et des alcènes [54a, 54c, 54e] en présence d' $H_2O_2$ .

**Tableau 3 :** Réactions d'oxydations hétérogène avec  $H_2O_2$  catalysé par POMs à base de vanadium

Catalyseurs	Réaction ( $R^{dmt a}$ (%))	Solvant	Temp. (° C)	Ref.
$H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] / NH_2$ - SBA-15 <sup>b</sup>	 (26)	CH <sub>3</sub> CN	60	[54c]
$H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] / NH_2$ - SBA-15 <sup>b</sup>	 (52) + (13)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	85	[54d]
$Na_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] / MCM$ - 41	 (39)	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Irradiation ultrasonique	[54a]
$Na_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] / MCM$ - 41	 (42)	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Irradiation ultrasonique	[54a]
V Isopolyoxometalates /LDH <sup>c</sup>	 (15)	CH <sub>3</sub> CN	25	[54e]
$Na_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] / CNT$ <sup>d</sup>	 (84)	CH <sub>3</sub> CN	Irradiation ultrasonique	[54b]
$Na_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] / PANI$ <sup>e</sup>	 (86)	CH <sub>3</sub> CN	Reflux	[55]
$Na_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] / MCM41$	 (76)	CH <sub>3</sub> CN	Irradiation ultrasonique	[54a]

<sup>a</sup> Rendement basé sur substrat.

<sup>b</sup> NH<sub>2</sub>-SBA-15 = SBA-15 fonctionnalisé par l'amine

<sup>c</sup> LDH = layered double hydroxide.

<sup>d</sup> CNT = nanotube de carbone

<sup>e</sup> PANI= polyaniline nano composite

Il est nécessaire de noter que l'emploi des mêmes matériaux (POMs) avec des supports différents conduit à des structures de surfaces et des propriétés chimiques différentes.

Les comportements dépendent également de la méthode de préparation. Ces différences doivent toujours être considérées.

### **I.12. Autres applications**

Les polyoxométallates sont étudiés depuis le siècle dernier. Ils font l'objet d'applications dans différents domaines <sup>[31, 56]</sup>. Les applications des polyoxométallates s'étendent à divers secteurs tels que la photochimie, chimie analytique, déchets de traitement radioactifs, électrochimie/électrodes, dopants en polymères non-conducteurs, dopants en polymères conducteurs, dopants dans des matrices de solénoïde-gel, échangeurs cationiques, blanchissement de la pulpe de papier, analyse clinique, chimie alimentaire,..... En médecine, l'intérêt des HPAs réside dans leur activité anti-virale et anti-rétro virale <sup>[57]</sup>. Les HPA sont également rencontrés en électronique où certains peuvent servir de conducteurs photoniques et en chimie analytique où ils servent à séparer, identifier et quantifier de nombreux éléments ainsi que dans le domaine des matériaux. Les hétéropolycomposés peuvent également agir comme retardateurs de flamme pour le bois et d'autres matériaux tels que le Polyméthacrylate de Méthyle PMMA.

## II.1. Généralité sur les argiles

Une argile résulte essentiellement de la désintégration physique/mécanique et d'une transformation chimique des roches ignées et métamorphiques. A l'état naturel, l'argile appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelés couramment les phyllosilicates [58].

Les argiles sont caractérisées par des grains ayant une taille environ de 2  $\mu\text{m}$  qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins [58-59]. Elles se rapportent à des minéraux microporeux naturels composés de particules de texture très fine à différentes échelles. A l'échelle macroscopique, ces particules sont souvent associées aux minéraux tels que le quartz, le feldspath...etc, et à l'échelle microscopique, les particules correspondent à des matériaux de structure en feuillets bidimensionnelles [58-59]. La taille fine de ces particules et le caractère aplati de ces minéraux constitutifs, donne à l'argile une grande surface spécifique.

Une argile peut contenir plusieurs phyllosilicates ; le phyllosilicate majoritaire donnera son nom à l'argile naturelle. Par exemple, si le phyllosilicate majoritaire est une montmorillonite, l'argile sera donc «une argile-montmorillonite».

La structure de l'argile naturelle est constituée d'un empilement de feuillets lamellaires qui sont organisés en couches planes bidimensionnelles constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets [58, 60]. L'argile a une forte capacité à adsorber des composés à l'état gazeux ou liquide et à admettre de nombreux échanges cationiques dans son réseau. Ces différentes propriétés font que ces matériaux sont utilisés dans plusieurs applications industrielles telles que la séparation des gaz et la récupération des polluants atmosphériques [61].

### II. 1.1. Composition des argiles

L'argile est composé d'un mélange de minéraux naturels appelés «minéraux argileux » (quartz, feldspaths, oxyde de fer, oxyde titane, oxyde terreux et alcalinoterreux...etc.).

Dans une argile, les minéraux argileux à plus fortes teneurs sont :

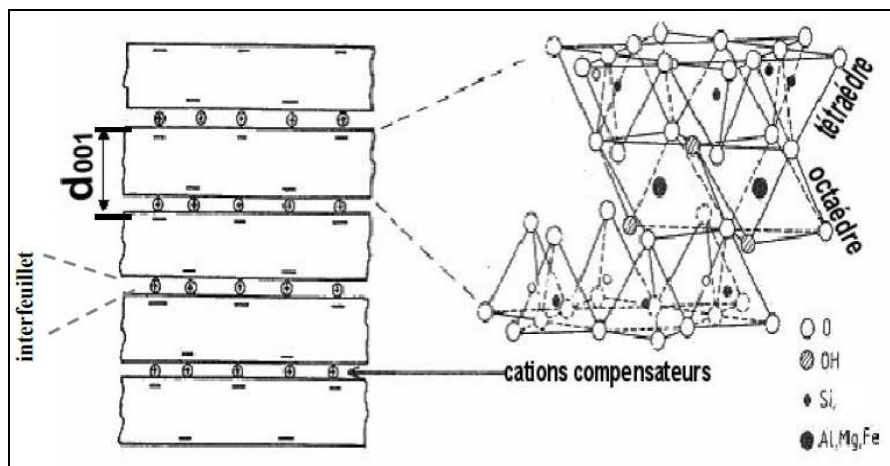
- La silice (quartz, cristobalite, tridymite)
- Les oxydes et hydroxydes d'aluminium (corindon, gibbsite, diasprore, boehmite...)
- Les carbonates (dolomite, giobertite, sidérite, calcite, aragonite...)

Ces minéraux argileux sont évolutifs et sont caractérisés par une certaine plasticité lorsqu'ils sont mouillés et par une dureté et une compacité lorsqu'ils sont secs ; la plasticité étant l'aptitude du minéral argileux à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage.

### II. 1.2. *Eléments structuraux de base des argiles*

Une argile est formée de plaquettes (ou *feuillet*s) de formes hexagonales irrégulières chargées négativement et d'un espace interlamellaire contenant des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) compensateurs de charges.

Un feuillet est un assemblage de couches d'octaèdres et de tétraèdres et de cavités hexagonales (Figure 8). Les couches ou unités tétraédriques sont formées de groupements  $\text{SiO}_4$  et les couches octaédriques sont formées d'oxydes métalliques (oxydes de : Al, Fe, Mg). Les unités tétraédriques et octaédriques existent le plus souvent dans un rapport 2/1 (2 pour les tétraèdres contre 1 pour les octaèdres) ou un rapport 1/1. Ces rapports déterminent le type des phyllosilicates (tableau 4).



**Figure 8 :** Représentation générale de l'empilement des feuillets unitaires, de la distance basale et de l'interfeuillet dans une argile.

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les minéraux argileux est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles <sup>[58]</sup>. Trois grandes classes sont définies :

- les minéraux phylliteux
- les minéraux fibreux
- les minéraux interstratifiés

Notre argile algérienne appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique, il existe trois types d'argiles phyllosilicates <sup>[58, 62]</sup> (tableau 4) :

- type 1/1 (Minéraux à 7 Å)
- type 2/1 (Minéraux à 10-18 Å)
- type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å)

Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser au phyllosilicate de type 2/1 car notre argile algérienne est d'origine smectite.

**Tableau 4 :** Classification des phyllosilicates [58, 62]

(n\* =nombre de cations en couche octaédrique)

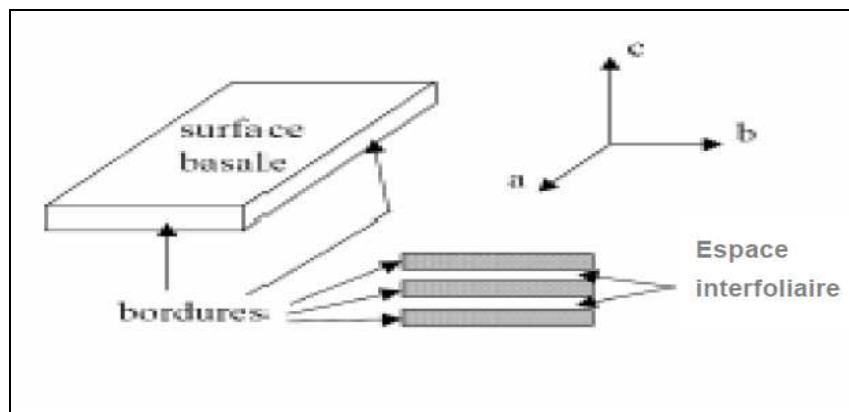
Type et équidistance entre les couches	Groupe et Charge du feuillet (z)	Sous-groupe caractère de la couche octaédrique et n*	Exemple de nature du minéral	Formules générales (minéraux hydratés; n.H <sub>2</sub> O)
<b>1/1 (T-O)</b> Minéraux à 3 plans anioniques (distance basale ≈7 Å)	Kaolinites z=0	kaolinite dioctaédrique n=4	nacrite kaolinite métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Serpentines z=0	Serpentine trioctaédrique n=6	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
<b>2/1 (T-O-T)</b> Minéraux à 4 ou 6 plans anioniques (distance basale entre 10 et 18 Å)	Pyrophyllites z=0	pyrophyllite dioctaédrique n=4	pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Talcs z=0	talc trioctaédrique n=6	talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	<b>Smectites</b> 0,25<z<0,6	smectite dioctaédrique n=4	montmorillonite beidellite nontronite	$Na_{0,3}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$ $Na_{0,3}Al_2(Si,Mg)_4O_{10}(OH)_2$ $Na_{0,3}Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		smectite trioctaédrique n=6	hectorite saponite	$Si_4[(Mg)_{3-x}Li_x]O_{10}(OH)_2M^{+x}$ $(Si_{4-x}Al_x)(Mg_3)O_{10}(OH)_2 M^{+x}$
	Vermiculites 0,6<z<0,9	vermiculite dioctaédrique n=4	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédrique n=6	vermiculite trioctaédrique	$(Mg,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Micas z≈1	micas dioctaédrique n=4	muscovite illite	$K_1Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ $K_xAl_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédrique n=6	phlogopite	$K_1Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
<b>2/1/1 (T-O-T-O')</b> (distance basale =14 Å)	Chlorites z variable	chlorite dioctaédrique n=4	sudoite	$Al_4Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$
		chlorite trioctaédrique n=6	Plusieurs espèces différentes de Mg et Fe	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

L'arrangement des unités tétraédriques et octaédriques (Figure 8) est basé sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [58, 63]. Les sommets des octaèdres sont occupés par des ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  et les sommets des tétraèdres sont occupés uniquement par les anions  $O^{2-}$ .

Les éléments Si, Al, Fe, Mg s'organisent suivant un plan X, Y et Z pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'ensemble (feuillet + espace interfoliaire) forme une unité structurale appelée l'entre-couche. La distance basale ou équidistance (Figure 9), notée  $d_{001}$ , représente la distance de l'entre-couche [64].

Pour le système hexagonale présent dans l'argile, la distance basale correspond à la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  associée aux plans d'indices de Miller  $(hkl)=(001)$ . La distance  $d_{001}$ , déterminée par DRX, est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun des cations.

La figure 9 de la littérature [64c], illustre l'épaisseur du feuillet ou bordure du feuillet.



**Figure 9 :** Illustration de l'épaisseur du feuillet (bordures), la surface basale, ainsi que l'espace interfoliaire de l'argile [64c].

## II.2. Présentation de la structure cristalline de la Bentonite

La bentonite, argile de type 2 :1, est un silicate naturel principalement composé de la montmorillonite. La *montmorillonite* est la smectite dioctaédrique la plus répandue dans la nature [64c] et dans laquelle les substitutions cationiques sont majoritairement réalisées dans la couche octaédrique. L'ion en site octaédrique est l'aluminium ; il est remplacé par du magnésium ou du fer.

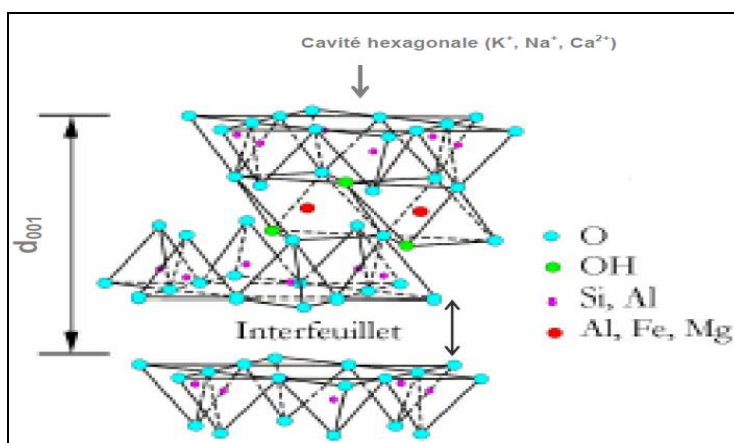
La formule stoechiométrique de la smectite dioctaédrique [65] est :



où, M' est le cation interchangeable de valence «n» et les cations M et M' occupent respectivement les sites tétraédrique et octaédrique, possèdent des charges plus faibles que celle du cation de substitution M'.

La montmorillonite cristallise dans un système hexagonal avec un réseau P. Les paramètres linéaires et angulaires de la maille sont:  $a = b = 5,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,54 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . Les différents plans cristallographiques sont : 00l (001, 002,...etc) ; 100 ; 105 et 300.

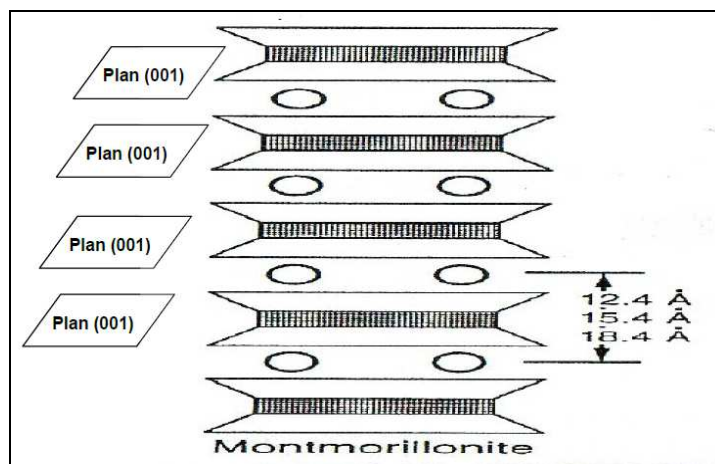
La figure 10 représente la structure cristalline de la montmorillonite proposée par P. F. Luckham et col. [66]. La montmorillonite naturelle de formule générale  $(Al_{(2-x)}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2C_x.nH_2O$  (C : représente les cations  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $K^+$  compensateurs de charge) est constituée d'octaèdres aluminiques  $AlO_6^{9-}$  condensés avec des tétraèdres siliciques  $SiO_4^{4-}$  (la substitution de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  dans le feuillet tétraédrique est moins fréquente). Tous les tétraèdres siliciques et octaèdres aluminiques résultent de la superposition des trois plans anioniques tridimensionnels X, Y et Z contenant des anions d'oxygène  $O^{2-}$  et des groupements hydroxyle  $OH^-$ . Dans certains sites octaédriques, les ions  $Fe^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  se substituent à  $Al^{3+}$  (substitutions isomorphiques) ; la conséquence de cette substitution isomorphe étant la génération permanente d'un excès de charge négative sur les couches de la structure de la montmorillonite. Le déficit en charge positive est alors compensé par l'adsorption de cations échangeables. La montmorillonite est dioctaédrique, car les cations trivalents  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  ont un taux d'occupation de 4/6. L'ion aluminium trivalent  $Al^{3+}$  hexacoordonné et les  $(SiO_4)^{4-}$  forment des feuillets bidimensionnels qui s'étendent dans un plan cristallographique (001). Ces plans (001) se superposent pour aboutir à des motifs qui peuvent correspondre soit à 2 couches, à 3 couches ou même à 4 couches [67]. La figure 10 schématise 3 entre-couches, selon J.M Dominguez et M.L.Occelli [67], où la distance basale  $d_{001}$  d'une entre-couche varie entre 12,4 et 18,4 Å.



**Figure 10 :** Structure idéale de la montmorillonite [66].



Le feuillet normal de la montmorillonite possède une distance basale autour de 14 Å. Selon les différentes modifications physico-chimiques de l'argile, cette distance  $d_{001}$  peut augmenter et atteindre 18 Å. Cette propriété provient du fait que la montmorillonite possède la possibilité de gonfler. En revanche, si l'on chauffe le minéral, la distance basale de la montmorillonite se réduit à 12 Å (figure 11).



**Figure 11 :** Illustration de l'entre-couche et la variation de  $d_{001}$  d'une montmorillonite selon la superposition des plans (001) [67].

### II.3. Propriétés physicochimiques des argiles

#### II. 3.1. Surfaces spécifiques des Montmorillonites naturelles

La littérature [68] mentionne plusieurs montmorillonites naturelles de surfaces spécifiques comprises entre 80 et 100  $m^2/g$ . Les surfaces spécifiques, les plus répandues dans la littérature, sont rassemblées dans le tableau 5. Elles montrent que l'aire spécifique de la montmorillonite de Maghnia est la plus élevée, comparée aux montmorillonites d'autres régions du monde.

**Tableau 5 :** Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles

<i>Origines de l'argile montmorillonite naturelle</i>	<i>Surface spécifique BET (<math>m^2/g</math>)</i>
Maghnia (ouest d'Algérie)	70 [69]
Mostaganem (nord Algérie)	40 [70]
Expansia (France)	67 [71]
Wyoming (USA)	56 [72]
Guangdong (Chine)	39 [73]

### II. 3.2. Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle

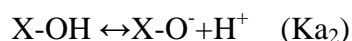
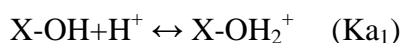
L'acidité des catalyseurs est une notion complexe qui dépend de plusieurs paramètres tels que :

- ❖ La nature des sites acides (Brønsted, Lewis, superacides).
- ❖ Le nombre de sites acides.
- ❖ La force des sites acides et leur répartition à la surface du solide.

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements silanols ou aluminols superficiels de bordure X-OH (X= Al ou Si) <sup>[61a]</sup>. Le rapport Si/Al fixe le nombre de sites acides potentiels et détermine la distance moyenne entre ces sites.

#### ✓ Acidité de Brønsted

Les propriétés d'acido-basicité, au sens de Brønsted, sont liées aux caractères amphotères des silanols ou aluminols superficiels X-OH (X = Al ou Si) ; elles correspondent aux réactions suivantes :



où,  $\text{Ka}_1$  et  $\text{Ka}_2$  sont les constantes d'équilibres. En milieu acide, les espèces prédominantes sont  $\text{X-OH}_2^+$  et en milieu basique, ce sont les espèces  $\text{X-O}^-$  qui prédominent. Selon la valeur du pH du milieu, la charge superficielle du minéral argileux peut être positive ou négative. Il existe une valeur de pH pour laquelle les proportions en  $\text{X-OH}_2^+$  et  $\text{X-O}^-$  sont équivalentes ; elle correspond à un point de charge nul (P.C.N). Ce P.C.N est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques précédents selon la relation suivante :

$$\text{pH(P.C.N)} = 1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

#### ✓ Acidité de Lewis

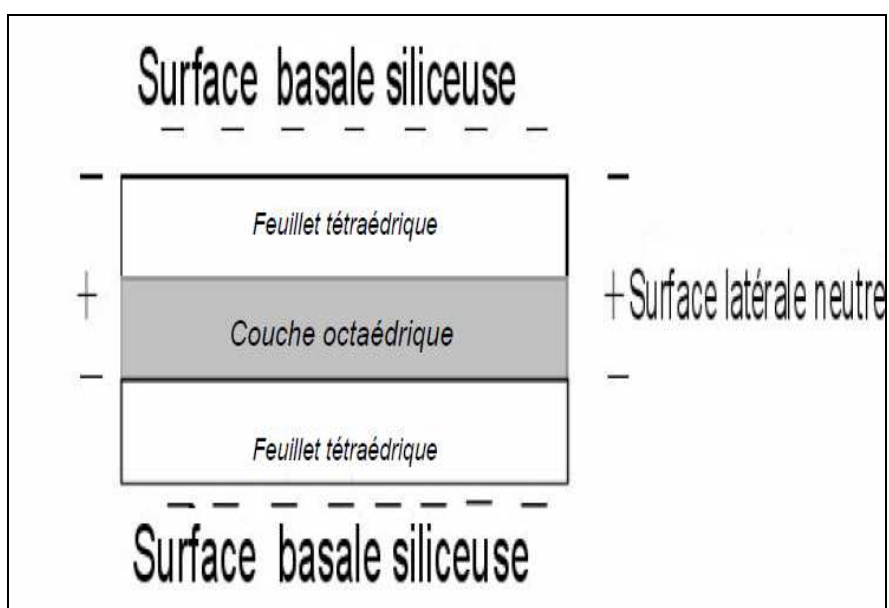
Pour les argiles, la participation directe des sites de Lewis dans l'activité catalytique n'a pas encore été prouvée de manière irréfutable. Toutefois, certains auteurs <sup>[74]</sup> pensent que les sites de Lewis sont associés aux sites basiques et seraient responsables de nombreuses réactions catalytiques telle que l'isomérisation des oléfines.

#### ✓ Superacidité (couplage Lewis- Brønsted)

Lors de la synthèse en solution, la force des sites de Brønsted peut être augmentée par action combinée d'un acide plus faible avec un acide de Lewis. Dans les argiles, la présence simultanée de sites de Lewis et de sites de Brønsted (sites superacides) permet d'envisager la formation d'une acidité exaltée par interaction entre les deux types de sites [75]. Ces sites superacides seraient responsables de la catalyse de réactions particulièrement difficiles telles que le craquage du n-hexane [76] ou l'hydroconversion du benzène [77].

D'après la littérature [61a], les phénomènes d'adsorption sur les composés argileux sont attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales (figure 12). L'approche communément admise est une approche de type Brønsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure (figure 12). Ainsi, les atomes de silicium et d'aluminium de bordure fixeraient des groupements OH<sup>-</sup> pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide (Si-O<sup>-</sup>/H<sup>+</sup>) et des entités aluminols (Al-OH) ayant un comportement amphotère (AlO<sup>-</sup>/H<sup>+</sup> ou Al<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>) [61a].

D'autres études [78] concernant le comportement des argiles en milieu aqueux (figure 12), considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement, tandis que les surfaces latérales seraient électriquement neutres. Sur la surface basale siliceuse, où un atome d'oxygène est lié à 2 atomes de silicium, se fixent uniquement les accepteurs d'électrons (cations ou l'hydrogène des molécules d'eau). Alors que, sur la surface latérale, contenant des groupes O<sup>δ-</sup>-H<sup>δ+</sup>, peuvent se greffer les donneurs ou accepteurs d'électrons.



**Figure 12 :** Etats des charges de surface d'une plaquette argile 2/1 (T-O-T) [61a].

## II.4. Modification des argiles

La modification peut changer la structure d'argile pour agrandir sa surface spécifique, donc augmentant la capacité d'adsorption [79]. La modification de la bentonite est essentielle pour augmenter leur gamme d'application en catalyse [80]. La variation de la composition chimique de l'argile minérale dépend de l'origine donc influençant la charge de couche, la capacité d'échange cationique, la capacité d'adsorption et la morphologie. Ces facteurs jouent un rôle très important dans la modification des argiles naturelles [81]. Après la modification avec des agents tensio-actifs cationiques, les groupes organiques sont attachés à la surface des argiles naturelles et en grande partie changent les propriétés de la surface spécifique [79].

## II.5. Méthode de modification des argiles

Le terme activation se rapporte à des traitements chimiques et physiques utilisés pour augmenter les propriétés catalytiques d'argiles [82]. Il y a diverses méthodes pour modifier les argiles, comme l'activation acide [81], le traitement avec un agent tensio-actif cationique [83], argile modifiée par polymère [79], le traitement thermique [84], l'intercalation par différents types de polycations (hydroxo métal), la polymérisation, la déshydroxylation, la calcination, l'échange d'ion avec les cations inorganiques et organiques lié à des anions inorganiques et organiques (principalement aux bords) et le greffage des composés organiques [85].

### II. 5.1. Intercalation des argiles

Les argiles à pilier sont considérées comme une nouvelle génération des matériaux microporeux, où de grands pores bidimensionnels permettent à des grandes molécules de réagir. Ces matériaux sont préparés par intercalation des cations compensateurs après avoir échangé le cation original dans l'espace interfoliaire avec différents précurseurs par condensation d'espèce hydroxylée en solution. Cette technique est plutôt générale, elle a été appliquée à Al, Ti, Cr, Zr, Fe, Si [86].

Après calcination, les précurseurs insérés de cations deviennent des oxydes, espèces rigides thermiquement stables appelée piliers. Ils maintiennent les couches d'argile et empêchent leur effondrement à des températures élevées [86a].

L'objectif principal du pontage des argiles est de réaliser un espacement basal aussi grand que possible, dont l'opération contribue au développement de la surface spécifique, du volume poreux, de polarité et d'autres caractéristiques qui régissent leur utilisation comme catalyseurs [86a]. En raison de ces possibilités étendues, en plus de leur compatibilité avec

l'environnement et leurs bas prix, beaucoup d'effort sont consentis pour découvrir de nouvelles méthodes d'utiliser des argiles sous leurs formes originales ou modifiées comme catalyseurs pour des réactions organiques diverses <sup>[87]</sup>.

Bergaya (1994) a suggéré trois critères qui doivent être respectés pour que le pontage ait lieu avec succès :

- (i) l'intercalation : généralement par échange des cations interfoliaires inorganiques avec d'autres cations donnant naissance à des piliers, l'augmentation de l'espacement  $d_{001}$  d'au moins 0,7 nm (ce qui donne une structure avec des propriétés semblables à celles des zéolithes) ;
- (ii) d'une hauteur libre qui n'est pas toujours correctement évaluée par des mesures de porosité ;
- (iii) l'espacement basal et la hauteur libre ne change pas lorsque le matériau est chauffé à au moins 200 °C et, dans certains cas jusqu'à 700-800°C, en milieu anhydre ou en présence d'une atmosphère hydrothermales, de même lorsque le pH varie (en milieux acides ou basiques) <sup>[88]</sup>.

Le pontage défini par ces trois notions (intercalation, porosité et stabilité thermique) conduit à ce qui est appelé argiles à piliers interlamellaire, traduit du terme anglais par *pillared inter-layered clays (P.I.L.C)*.

## II. 5.2. Organo-clays

Les agents tensio-actifs cationiques tels que des sels d'ammonium quaternaire de la forme  $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$  (où R est un racine alkylique) <sup>[89]</sup> sont généralement utilisés pour la formulation des organoclays <sup>[90]</sup>. L'utilisation large du bentonite pour la fabrication des organoclays est due à son capacité élevée d'échange cationique, sa surface spécifique, sa capacité d'adsorption et sa capacité au gonflement <sup>[91]</sup>. La préparation des organoclays à partir des agents tensio-actifs cationiques est un processus en deux étapes, qui comporte l'échange cationique et la liaison hydrophobe. Quand la concentration des agents tensio-actifs cationiques est basse, seulement l'échange ionique a lieu formant une monocouche. La formation de la bi-couche a lieu quand la concentration des agents tensio-actifs cationiques augmente avec les interactions de Van der Waal <sup>[92]</sup>.

Récemment, il a été rapporté une méthode d'introduire la source du Silicium organique dans la montmorillonite sans étape de pré-gonflement, se concentrant seulement sur l'intercalation simultanée de TEOS et des agents tensio-actifs dans la montmorillonite

naturelle. Ici, l'agent tensio-actif cationique joue le rôle d'un extenseur de l'espace interfoliaire formant une association moléculaire dans de façon semblable à celle observée avec les tamis moléculaires mésoporeux. Ce processus d'intercalation de la silice en utilisant les agents tensio-actifs cationiques est un processus très important pour les matériaux mésoporeux avec la taille uniforme de pore et la grande surface spécifique. En particulier, les matériaux intercalé par la silice « silica-pillared clays » sont préparé par ce processus et sont fortement applicables en tant que catalyseurs dans les réactions à hautes températures, en raison de leur stabilité thermique <sup>[93]</sup>.

La dispersion d'argile réagit avec une solution du tetraethoxysilane (TEOS) dans l'éthanol. L'hydrolyse alcaline ou acide mène à la formation des ions de silicate, avec la formation des réseaux tridimensionnels de silice amorphe. La silice amorphe pourrait former des piliers entre les couches des minerais d'argile. Cependant, aucune raison pour que des domaines de silice soient localisés seulement dans l'espace de couche interfoliaire n'a été trouvée en littérature. L'introduction des agents tensio-actifs dans le processus de TEOS laisse faire un modèle d'hétérostructure. Dans le travail de Xia et al. <sup>[94]</sup>, l'utilisation du bromure cétylique de triméthylammonium a été décrite pour réaliser une structure mésoporeuse bimodale de la montmorillonite par un processus hydrothermique. Le chargement des agents tensio-actifs a excédé la concentration critique en micelle. L'intercalation de ces micelles dans les espaces de couche interforliaire et le chargement et l'hydrolyse supplémentaires de TEOS a eu comme conséquence la formation des couches de silice pénétrées par des micelles. La calcination à une température modérée a éliminé le composant organique avec formation d'une hétérostructure poreuse d'argile.

### ***II. 5.3. Activation thermique***

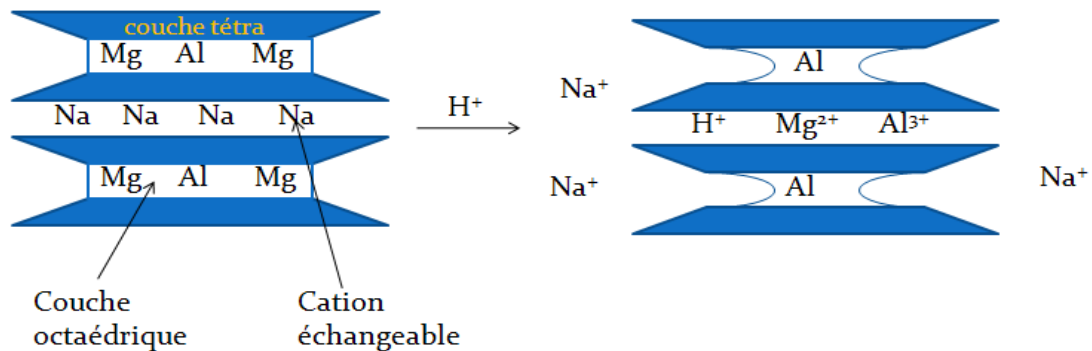
L'activation thermique est un traitement physique qui comporte la calcination des argiles à des températures élevées <sup>[84]</sup>. Le changement de la structure et de la composition pendant le chauffage n'est pas le même pour différentes argiles et dépend en grande partie de la dimension des particules et du régime de chauffage <sup>[95]</sup>. En outre, les argiles minérales sont généralement calcinées avant leur utilisation afin d'enlever n'importe quelles impuretés ou humidité attachée aux particules d'argile <sup>[81]</sup>. Les argiles activés thermiquement sont généralement utilisés dans l'industrie du textile, du pétrole et du sucre pour enlever la coloration et les impuretés <sup>[96]</sup>.

Initialement, dans l'étape de déshydratation, l'eau et les impuretés adsorbées et hydratées attachées aux particules d'argile sont enlevées. Ceci a comme conséquence la perte

de poids des particules d'argile et l'augmentation de la surface spécifique, permettant d'accéder à plus de sites pour l'adsorption [95]. Plus loin le chauffage correspond à la dehydroxylation. Si le chauffage continu au delà de la dehydroxylation la structure d'argile et les groupes fonctionnels extérieurs sont changés. La destruction des liaisons dans la structure d'argile résulte de l'effondrement de la structure et la réduction de la surface spécifique [95, 97].

#### II. 5.4. Activation acide

L'argile obtenue par traitement avec des acides inorganiques à températures élevées se nomme argiles activées par acide [98]. L'activation acide des argiles est normalement faite en les traitant avec HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [99], signalons que le coût de production de ces argiles activés par acides est bas [100]. L'activation acide des argiles change les propriétés physiques, elle permet notamment l'augmentation de la surface spécifique et du volume moyen de pore [101]. Il peut également changer les propriétés chimiques telles que la capacité d'échange cationique et l'acidité extérieure des argiles, de ce fait, produisant des caractéristiques souhaitables exigées pour un catalyseur efficace. L'activation acide est une méthode favorable pour augmenter la surface spécifique car la décomposition de la structure cristalline peut être contrôlée [102].



**Figure 13 :** Représentation de l'effet de l'activation acide [103].

#### II. 5.5. Mécanisme d'activation par acide

L'activation acide des argiles est un procédé en deux étapes dont se dédoubler des particules dans la feuille octaédrique a lieu. Dans la première étape les cations échangeables sont remplacés par les protons (H<sup>+</sup>). La deuxième étape comporte la lixiviation des cations octaédriques tels que Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> des feuilletts octaédriques et tétraédriques [81]. Les cations octaédriques d'Al<sup>3+</sup> peuvent être facilement lixiviés par attaque acide que les cations tétraédriques Si<sup>4+</sup>. Cependant empêcher la lixiviation excessive d'Al<sup>3+</sup> à des concentrations

élevées, a comme conséquence la rupture de la structure de trellis <sup>[79]</sup> et la diminution de la surface spécifique de l'argile <sup>[99]</sup>. Il est nécessaire, donc, de n'utiliser qu'une quantité appropriée d'acide. L'activation acide de la bentonite est effectuée en le traitant avec HCl 6,7, sous reflux pendant 3h. La force d'acides élevée ainsi que température peuvent causer la décomposition de la structure de la montmorillonite et la formation de la silice amorphe excessive <sup>[104]</sup>.

Indépendamment de la lixiviation des cations des feuillets octaédriques et tétraédriques, l'activation acide enlève également des impuretés comme calcite et expose les bords des plaquettes menant à une augmentation de la surface spécifique. Les argiles activés par acide ont une charge de couche faible, une capacité d'échange cationique faible et une surface spécifique plus élevée que les argiles naturelles, et peuvent être intéressants pour la catalyse <sup>[81]</sup>. Jovanović et Jonačković <sup>[105]</sup> ont activé la bentonite avec HCl sur une gamme de concentration de 0,5 à 4 M. Ils ont constaté que la surface spécifique de la bentonite a augmenté avec l'augmentation de la concentration de l'acide. La surface spécifique maximale et la porosité optimale ont obtenu par activation avec 2 M HCl et diminue avec un accroissement plus ultérieur de concentration acide. L'augmentation de la surface spécifique à une faible concentration est attribuée à l'échange cationique et au déplacement des impuretés ; cependant la diminution de la surface spécifique au delà de 2 M en HCl est due aux changements structurels et à la décomposition des échantillons.

Les propriétés des argiles activés par acide sont contrôlées par les facteurs suivants : la concentration en acide, la température, le temps du traitement, le rapport acide/argile, la température de séchage de l'argile et le procédé de lavage <sup>[99]</sup>. Bhattacharyya et Gupta <sup>[106]</sup> ont activé la kaolinite et la montmorillonite par activation acide avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M pendant 3 h. Sur l'activation acide la surface spécifique de la kaolinite augmente de 3 à 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, tandis que la surface spécifique de la montmorillonite augmente de 19 à 52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La surface spécifique élevée des particules d'argile après activation acide est attribuée à la réduction de la taille de pore des particules <sup>[107]</sup>. La surface spécifique des argiles augmente largement si l'activation acide est suivie d'activation thermique <sup>[108]</sup>.

Yildiz et al. ont analysé l'effet de l'activation acide sur les propriétés de la bentonite <sup>[109]</sup>. L'activation acide a été effectuée en préparant la bentonite avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,2 M–4 M). Ils ont signalé que la surface spécifique augmente généralement avec l'augmentation de la concentration de l'acide et la surface est maximale pour des échantillons traités avec une concentration en acide de 2M. Cette surface spécifique diminue pour des concentrations plus élevées. L'augmentation de la surface à une faible concentration d'acide est attribuée à



l'échange cationique (c.-à-d. remplacement des cations échangeables par des ions de  $H^+$  et au déplacement des impuretés). La valeur maximale de la surface spécifique BET est de  $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Christidis et al. ont observé une augmentation du 4-5 fois de la surface de la bentonite de activé par acide Milos et de Chios de la Grèce comparé à la bentonite du Grèce [82]. Les résultats ont prouvé que l'activation acide dépend en grande partie de la force d'acide et du temps du traitement : à un plus long temps de séjour la concentration inférieure de l'acide peut atteindre la même surface maximale que les échantillons qui ont été traités avec une concentration acide plus élevée pour des courtes durées. Les propriétés d'argile minérale peuvent être changées considérablement quand des argiles activés acides sont combinés avec des intercalations d'alkylammonium [110].

L'activation acide permet d'augmenter la surface spécifique aussi bien que les sites acides [111]. Les propriétés catalytiques des argiles dépendent en grande partie de l'acidité extérieure en termes de force et du nombre des sites [112]. L'augmentation de la surface spécifique de l'argile activée acides est attribuée à la décomposition de la structure de smectite. L'augmentation de la concentration d'acide et de la température augmente le taux de décomposition de smectites augmentant la surface spécifique de la bentonite également [113]

Une étude comparative de l'effet de l'activation acide avec du  $H_2SO_4$  et le HCl a été rapportée par Pushpaletha et al. [114]. Les résultats ont indiqué que la modification de l'argile par l'acide sulfurique est plus efficace que l'acide chlorhydrique. L'activation a été effectuée sur une gamme de concentration de 0,35 à 10 N. La conversion maximum du benzène a été obtenue par des échantillons traités à 1,5 N pour acide et l'augmentation significative de la conversion sur les bentonites activés par acide a été observée a comparé à la bentonite du départ. Kara et al. ont étudié l'effet du  $HNO_3$ , HCl et du  $H_2SO_4$  sur la modification du sepiolite [100]. L'évaluation de la surface spécifique indique que celle de la sepiolite a augmenté après activation acide, cette augmentation suit l'ordre suivant :  $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$ . En outre, les résultats ont prouvé qu'une activation acide suivie d'une activation thermique augmente rigoureusement la surface spécifique.

## II. Catalyse par les argiles

Les argiles sont largement utilisées comme catalyseur dans la chimie organique synthétique pour les différentes alkylations (C, O, N, S) et acylation des composés aromatiques, l'estérification, l'isomérisation, le craquage et la déshydratation, la cyclisation, la condensation, la nitration, la réduction de  $NO_x$  ainsi que l'hydrodésulfuration [115]. En comparaison avec des résines changeuses d'ions qui peuvent fonctionnées jusqu'à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , les

argiles possèdent une stabilité thermique plus élevée et peuvent être sans risque utilisés ainsi jusqu'à 280 °C. En outre les argiles sont peu coûteuses en comparaison avec d'autres catalyseurs acides solides hétérogènes de nouvelle génération. K10, KSF, KS, Filtrol-24 et KP10 sont quelques exemples des argiles traitées par acide commerciale du type montmorillonite activée par acide. Les formes modifiées de ces argiles ont montré leurs facultés à catalyser beaucoup de réactions chimiques. Par exemple, les formes modifiées par échange ionique et les sels imprégnés sur la montmorillonite sont utilisées dans de nombreuses réactions industrielles importantes telles que l'alkylation <sup>[116]</sup>, Friedel-Crafts alkylation <sup>[117]</sup>, la réaction Diels-Alder <sup>[118]</sup>, etc.

Des exemples typiques pour différentes réactions organiques catalysée par l'argile activée par acide sont cités dans le tableau 6 :

**Tableau 6 :** Différentes réactions organiques catalysée par l'argile activée par acide

<i>Catalyseur</i>	<i>Réaction</i>	<i>Réf.</i>
Hmont (Serra de Dentro, Portugal <sup>a</sup> )	Isomérisation de limonène	[119]
K10	Acétylation des alcools	[120]
K10 et K5	Alkylation de toluène avec du chlorure benzylique Réarrangement du $\alpha$ -pinene Addition de méthanol à 3,4-dihydropyran	[121]
Hmont (India <sup>a</sup> )	Déshydratation de méthanol Alkylation du benzène (synthèse du cumène)	[122]
Hmont avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Chine)	Déshydratation du glycérol	[123]
Hmont avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Chine)	Hydrolyse de cellulose au sucre	[124]
Hmont (Texas – USA.)	Estérification de l'acide laurique avec du méthanol	[125]
Hmont avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Production sélectif d'alkylbenzène linéaire	[126]
K10	Oxydation des alcènes et des alcanes	[127]
K10	Tert-buthylation du phénol	[128]
K10	Synthèse du 2-phenylbenzimidazole	[129]
K10	Oxydation de l'eau à l'oxygène moléculaire	[130]
K10	Alkylation d'Aniline	[131]

<sup>a</sup> : Origine de la montmorillonite

Hmont : argile activée par acide (HCl)

### III. Les argiles et les polyoxométalates

Les argiles naturelles traitées par acide pour être utilisés en tant qu'acides solides, et l'acidité et la structure de pore dépendent de la méthodologie du traitement [115, 132]. Une autre classe importante des catalyseurs est les hétéro poly acides (HPA), qui sont utilisés en tant que catalyseurs homogènes ou hétérogènes, ayant des propriétés acides et redox importantes [53-54, 133].

Dans cette partie, on s'intéresse aux travaux effectués sur la synergie entre les argiles et les hétéropolyacides pour le développement des processus verts. Une comparaison est également donnée pour l'activité de ces catalyseurs et d'autres acides solides.

#### III.1. Les hétéropolyanions supportés sur l'argile

L'argile activée par acide peut être un support efficace [134] parce qu'elle présente une surface plus élevée, un volume de pore, un diamètre de pore et une acidité plus élevées [135]. En particulier, les catalyseurs à base d'argile traitée par acide ont attiré une attention considérable dans différentes synthèses organiques comme catalyseur ou comme support en raison de leur compatibilité environnementale et leur bas coût. L'utilisation des catalyseurs à base d'argile conduit à la chimie verte au niveau industriel et aussi à l'échelle de laboratoire.

La force d'acidité de HPA supporté sur certains des matériaux mentionnés ci-dessus est inférieure à celle du HPA, en raison de l'interaction de HPA avec les groupes fonctionnels extérieurs du support. L'argile activée par acide possède des sites acides forts [136]. Plusieurs groupes de recherche rapportent l'utilisation de HPA supporté sur argile activé par acide (par exemple, acide 12-tungstophosphorique) dans l'éthérification de l'alcool phénéthylique [137], la synthèse des dérivés 1,5-benzodiazepine en solution et dans des conditions exemptes de solvant [138], l'estérification de l'acide acétique avec le sec-butanol [134, 139], et l'hydroxyalkylation du phénol. Sans compter que les HPAs, beaucoup de métaux ou oxydes de métal peuvent être stratégiquement supporté sur l'argile activé par acide, l'oxyde de métal intercalé à l'argile (PILCs), et les matériaux poreux des hétérostructures d'argile (PCHs) comme catalyseurs pour la synthèse organique [140].

Yadav et al. [141] ont synthétisé  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  supporté sur une montmorillonite commerciale K-10 avec une structure intacte complet d'anion de Keggin. Ce catalyseur a montré une activité excellente pour la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène exclusivement dans le phénol et l'acétone. Le catalyseur est stable et réutilisable, avec une

conversion de 100 % et une sélectivité exclusive en phénol de 100 % et en acétone pendant tous les cycles.

Salavati et al <sup>[142]</sup> ont préparé un catalyseur hétérogène (PVMo/ nanocomposite de Bentonite) se composant du vanadium substitué dans l'hétéropolyomolybdate avec une structure de type Keggin et de formule  $\text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (PVMo) supporté sur de la bentonite nanocomposite. Il est utilisé comme catalyseur hétérogène efficace pour l'époxydation des alcènes. Divers alcènes cycliques et linéaires ont été oxydés en époxydes correspondants avec des rendements élevés avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueux à 30 %. Le catalyseur a été réutilisé plusieurs fois, sans perte observable d'activité et sélectivité. Les résultats obtenus ont montré que l'activité catalytique du PVMo/Bentonite était plus élevée que celle du heteropolyanion pur (PVMo).

Le tableau 6 résume quelques applications des heteropolyanions supportés sur des argiles commerciale ou synthétique activées par acide, argile anionique à double lamellaire (LDH) ou argile à pilier de silice.

**Tableau 6 :** Application des hétéropolyanions supportés sur une argile dans différent réactions

<i>Catalyseur</i>	<i>Méthode de préparation</i>	<i>Réaction</i>	<i>Ref.</i>
$H_3PW_{12}O_{40}/K10$	Imprégnation	Esterification du l'alcool phenelethyl avec methanol	[143]
(I) 20% $H_3PW_{12}O_{40}/KSF$ (II) 20% $H_3PW_{12}O_{40}/K10$	Imprégnation	Syntheèse de 1,5-benzodiazepine	[144]
5-60% $H_3PW_{12}O_{40}/K10$	Imprégnation	Hydroxylation du phénol	[145]
20% $H_3PW_{12}O_{40}/K10$	Imprégnation	Esterification d'acide levulinique en n-butyl levulinate	[146]
5, 10,15,20 et 30% CsCoPW11/ K10	Imprégnation	Esterification d'acide oléique avec méthanol	[147]
5, 10,15,20 et 30% CsCoPW11/ K10	Imprégnation	Oxydation de l'alcool benzyl par $H_2O_2$	[147]
$(\alpha-P_2W_{17}O_{61})^{10-}/LDHs$	Intercalation	Oxydation du cyclohexene	[148]
$[XW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{n-}/LDHs$	Intercalation	Oxydation d'acétaldehyde avec $H_2O_2$	[149]
$H_3PW_{12}O_{40}/LDHs$ $H_3PMo_{12}O_{40}/LDHs$	Intercalation	Estérification de l'acide acétique par n-butanol	[150]
$H_{10}[SiW_9O_{37}(Co(H_2O))_3]/LDHs$	Intercalation	Oxydation du cyclohexanol	[151]
$[CoW_{12}O_{40}]^{5-}/LDHs$	Intercalation	Oxydation du benzaldehyde	[152]
$[PW_{11}O_{39}]^{7-}/LDHs$	Intercalation	Epoxydation de l'alcool allilique	[153]
$H_3PW_{12}O_{40}/Hmont$ (procured from Gujarat, India)	Imprégnation	Estérification de l'acide acétique par n-butanol	[154]
$Na_5[PV_2Mo_{10}O_{40}] \cdot 14H_2O/$ montmorillonite nanocomposite	Imprégnation	Oxydations des oléfines	[546]
$H_3PW_{12}O_{40}/Hmont$ (procured from Gujarat, India)	Imprégnation	Estérification de l'acide acétique par n-butanol	[139]
$H_3PW_{12}O_{40}/SPC$ (silica pillared clays)	Intercalation	Désulfuration oxydante de dibenzothiophene	[155]
$H_3PW_{12}O_{40}/montmorillonite$	Imprégnation	Désulfuration oxydante de dibenzothiophene	[155]

### III.2. Synergie entre les hétéropolyanions et l'argile activée par acide

L'argile activée par acide a été utilisée comme catalyseur dans un certain nombre de réactions [143, 156]. Dans beaucoup de travaux, les auteurs ont supporté différents HPA sur l'argile activée par acide et ont étudié l'effet de divers paramètres sur leur activité dans les réactions de déshydratation et les réactions de condensation [156a]. La montmorillonite K-10, séchée à 150 °C avant utilisation, présente une surface spécifique de 230 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, un volume poreux de 0,352 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, et des tailles de pore dans la gamme de 4,5-15 nm.

Le HPA (DTP : H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> .nH<sub>2</sub>O) a été initialement dissous dans un solvant approprié. La quantité de substrat à supporter et le choix du solvant sont importants pour cette matière. Une fois que la quantité désirée de substrat est mise en présence du support, le traitement thermique est effectué pour enlever l'eau et d'autres matières volatiles, le catalyseur est par la suite calciné (le Tableau 6). La température de calcination joue un rôle important pendant la préparation des HPA supportés. Les propriétés du support et du précurseur doivent être prises en considération pendant la calcination. La quantité de HPA sur l'argile commerciale (Filtrol-24 et Amberlyst-15) a été changée dans la gamme de 5-40 % comme l'effet de la température de calcinations de 150-650 °C a été étudié systématiquement sur l'activité et la réutilisabilité des catalyseurs. Ainsi, le DTP (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), les DTS (H<sub>3</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), et les DMP (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) ont été supportés sur l'argile activée par acide commerciale K-10. 20 % (% massique) en HPA sur l'argile K10 avec 285 °C comme température de calcination s'est avéré le meilleur catalyseur réutilisable sans la lixiviation. La lixiviation a été étudiée indépendamment par un procédé bien établi [156a]. Le catalyseur Filtrol-24 est filtré et la réaction a été relancée, elle n'a montré aucune autre conversion. L'argile perd toute l'eau quand il est chauffé au delà de 200 °C ayant pour résultat la réduction énergétique de la surface spécifique. En raison de la présence d'hétéropoly acide dans les couches intercalaires, l'argile a la capacité de résister aux températures plus élevées. Mais à température élevée, au delà de 400 °C, l'hétéropoly acide s'agglomère ayant pour résultat la perte de surface spécifique et l'activité. Il y a également une probabilité de la formation des hétéropolyacides lacunaire. Ces auteurs ont constaté que l'activité de HPA/K10 atteint un maximum pour une température de 285 °C. Au delà de cette température ils ont observé une perte progressive de l'activité. Le 20%DTP/K10 s'est avéré le meilleur catalyseur dans un certain nombre de réactions d'importance industrielle. Yadav et al. ont discuté la synergie des hétéropolyacides avec des argiles pour donner une activité et une sélectivité beaucoup plus élevées.

**Tableau 7 :** Surface spécifique, volume poreux et diamètre du pore des catalyseurs <sup>[156f, 157]</sup>

<i>Catalyseur</i>	<i>Surface spécifique</i> ( $m^2 g^{-1}$ )	<i>Volume poreux</i> ( $cm^3 g^{-1}$ )	<i>Diamètre du pore</i> (nm)
K-10	230	0,36	6,4
20% m/m DTP/K-10	107	0,32	7,1
20% m/m $CS_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}/K-10$	207	0,29	5,8

#### IV. Conclusions et perspectives

L'oxydation des alcènes présente un défi et un challenge au niveau académique et industriel. L'époxyde issu de l'oxydation du cyclohexène trouve son intérêt dans plusieurs procédés industriels (surfactants, détergents, huiles lubrifiants, textiles, cosmétiques. De plus, l'époxyde du cyclohexène, en particulier, constitue un intermédiaire organique employé dans la synthèse des produits pharmaceutiques. Par conséquent la conception et le développement des systèmes catalytiques doivent être concentrés sur l'optimisation de ces paramètres. Les travaux de recherches sont principalement basés sur la composition, les techniques de préparation du catalyseur et l'optimisation des conditions de la réaction.

D'autre part, le développement des matériaux poreux, particulièrement les argiles, offre une nouvelle manière de préparer des catalyseurs plus actifs avec une surface spécifique plus élevée, que celle des polyoxometalates (hétéropolyanions) qui est plutôt faible. En outre, nous avons constaté que quand des hétéropolyanions et leurs sels ont été supportés sur l'argile, leurs propriétés telles que l'acidité, redox, stabilité thermique et texture *etc...* ont été améliorés. Par conséquent, le rapport entre chaque propriété telle que la texture, l'acidité, les propriétés redox et la stabilité thermique doivent être traités avec plus d'attention pour optimiser la conception « design » d'un catalyseur.

Donc les deux composants de nos matériaux (les hétéropolyanions et les argiles), les compositions de la phase active et du support sont très importants pour une bonne activité catalytique. Pour les catalyseurs supportés, la technique de préparation joue toujours le rôle clé avec la problématique. De par la combinaison unique de propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qu'ils présentent, les composés hétéropolyanioniques sont d'excellents candidats pour les réactions d'oxydations telles que l'époxydation du cyclohexène.

Les objectifs de ce travail sont dans un premier lieu de préparer des polyoxométalates de type Keggin à base de vanadium et de ruthénium et de les supportés sur l'argile activée par

acide par voie imprégnation; et les intercalés dans l'argile à pilier de silice par voie sol-gel; de les caractériser par plusieurs méthodes physico-chimique et en fin, d'évaluer leur performances catalytique dans la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase liquide.



**V. Références bibliographiques :**

- [1] D. L. Long, R. Tsunashima and L. Cronin, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1736-1758.
- [2] F. Cavani, *Catalysis Today* **1998**, *41*, 73-86.
- [3] I. Kozhevnikov, *Catalysts for fine chemical synthesis, catalysis by polyoxometalates*, Wiley, **2002**, p.
- [4] T. Okuhara, N. Mizuno and M. Misono, *Advances in catalysis* **1996**, *41*, 113.
- [5] J. Jolivet, *InterEditions/CNRS Editions, Paris* **1994**.
- [6] a) M. Souchay, *Polyanions et polycations*, Gauthier-Villars, **1963**, p; b) M. T. Pope, Y. Jeannin and M. Fournier, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, Springer-Verlag Berlin, **1983**, p.
- [7] J. Keggin, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1934**, *144*, 75-100.
- [8] I. Kozhevnikov, *Russian Chemical Reviews* **1987**, *56*, 811.
- [9] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé and S. Launay, *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*, 971-978.
- [10] C. Rabia, M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé and M. Fournier, *Journal de chimie physique* **1995**, *92*, 1442-1456.
- [11] P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson et Cie, **1969**, p.
- [12] R. Strandberg, *Acta Chem. Scand. A* **1975**, *29*, 359.
- [13] L. Pettersson, I. Andersson and L. O. Oehman, *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 4726-4733.
- [14] P. Courtin, *Revue de chimie minérale* **1971**, *8*, 75.
- [15] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck and R. Thouvenot, *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 207-216.
- [16] a) G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger and R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *210*, 13-34; b) J. Lee, J. Melsheimer, S. Berndt, G. Mestl, R. Schlögl and K. Köhler, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *214*, 125-148; c) A. Pöppel, P. Manikandan, K. Köhler, P. Maas, P. Strauch, R. Böttcher and D. Goldfarb, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4577-4584; d) C.-Y. Sun, S.-X. Liu, D.-D. Liang, K.-Z. Shao, Y.-H. Ren and Z.-M. Su, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1883-1888.
- [17] J. Fruchart, G. Herve, J. Launay and R. Massart, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38*, 1627-1634.

- [18] a) E. Cadot, V. Béreau, B. Marg, S. Halut and F. Sécheresse, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 3099-3106; b) C. Rocchiccioli-Deltcheff and M. Fournier, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, 3913-3920.
- [19] E. Blouet-Crusson, M. Rigole, M. Fournier, A. Aboukaïs, F. Daubrege, G. Hecquet and M. Guelton, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 178, 69-83.
- [20] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *Journal of Catalysis* **1982**, 77, 169-179.
- [21] F. Ritschl and R. Fricke, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1987**, 83, 1041-1053.
- [22] Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama and E. Echigoya, *Journal of Catalysis* **1985**, 95, 49-56.
- [23] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro and M. Koutyrev, *Catalysis Letters* **1995**, 30, 253-262.
- [24] F. Cavani, E. Etienne, M. Favaro, A. Galli, F. Trifiro and G. Hecquet, *Catalysis letters* **1995**, 32, 215-226.
- [25] J. Black, N. Clayden, P. Gai, J. Scott, E. Serwicka and J. Goodenough, *Journal of Catalysis* **1987**, 106, 1-15.
- [26] E. Serwicka, K. Bruckman, J. Haber, E. Paukshtis and E. Yurchenko, *Applied Catalysis* **1991**, 73, 153-163.
- [27] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe and E. Echigoya, *Journal of Catalysis* **1984**, 89, 196-208.
- [28] M. Misono, *Catalysis Reviews Science and Engineering* **1987**, 29, 269-321.
- [29] Y. Izumi, K. Matsuo and K. Urabe, *Journal of Molecular Catalysis* **1983**, 18, 299-314.
- [30] K. Bruckman, J. Haber and E. M. Serwicka, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, 87, 173-187.
- [31] D. E. Katsoulis, *Chemical reviews* **1998**, 98, 359-388.
- [32] a) M. Misono, *Chemical Communications* **2001**, 1141-1152; b) N. Mizuno and M. Misono, *Chemical reviews* **1998**, 98, 199-218.
- [33] R.G. Sienel, R. Rieth and K. T. Roubotton, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Weinheim* **2003**, 12, 269.
- [34] J. Gnecco, G. Borda and P. Reyes, *Journal of the Chilean Chemical Society* **2004**, 49, 179-184.
- [35] S. T. Oyama, *Mechanisms in homogeneous and heterogeneous epoxidation catalysis*, Elsevier, **2011**, p.
- [36] a) B. S. Lane and K. Burgess, *Chemical reviews* **2003**, 103, 2457-2474; b) D. E. De Vos, B. F. Sels and P. A. Jacobs, *Advanced Synthesis and Catalysis* **2003**, 345, 457-473; c) R.

- Noyori, M. Aoki and K. Sato, *Chemical Communications* **2003**, 1977-1986; d) J.-M. Bregeault, *Dalton Transactions* **2003**, 3289-3302.
- [37] D. E. de Vos, B. F. Sels and P. A. Jacobs in *Immobilization of homogeneous oxidation catalysts, Vol. Volume 46* Academic Press, **2001**, pp. 1-87.
- [38] a) S.-I. Murahashi, N. Komiya and H. Terai, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6931-6933; b) S.-I. Murahashi, T. Nakae, H. Terai and N. Komiya, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11005-11012; c) C.-M. Che, W.-P. Yip and W.-Y. Yu, *Chemistry – An Asian Journal* **2006**, *1*, 453-458.
- [39] a) C. J. Carrasco, F. Montilla, E. Álvarez, M. Herbert and A. Galindo, *Polyhedron* **2013**, *54*, 123-130; b) O. Bortolini, F. di Furia, G. Modena, C. Scardellato and P. Scrimin, *Journal of Molecular Catalysis* **1981**, *11*, 107-118.
- [40] a) R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller and M. Gara, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *117*, 169-183; b) N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto and M. Misono, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 9267-9272.
- [41] a) P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort and D. Mansuy, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 8462-8470; b) C. C. Romão, F. E. Kühn and W. A. Herrmann, *Chemical reviews* **1997**, *97*, 3197-3246; c) C. Venturello, E. Alneri and M. Ricci, *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, *48*, 3831-3833; d) Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida and M. Ogawa, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 3587-3593; e) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella and R. Noyori, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1997**, *70*, 905-915; f) D. E. De Vos, J. L. Meinershagen and T. Bein, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 2211-2213; g) B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose and K. Burgess, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11946-11954; h) M. C. White, A. G. Doyle and E. N. Jacobsen, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7194-7195; i) K. Chen, M. Costas and J. L. Que, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 672-679.
- [42] M. G. Clerici, G. Bellussi and U. Romano, *Journal of Catalysis* **1991**, *129*, 159-167.
- [43] a) R. Neumann and M. de la Vega, *Journal of Molecular Catalysis* **1993**, *84*, 93-108; b) K. Nomiya, K. Yagishita, Y. Nemoto and T.-a. Kamataki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *126*, 43-53; c) Y. Seki, N. Mizuno and M. Misono, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *158*, L47-L51; d) N. A. Alekar, V. Indira, S. B. Halligudi, D. Srinivas, S. Gopinathan and C. Gopinathan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *164*, 181-189; e) R. Ben-Daniel, A. M. Khenkin and R. Neumann, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 3722-3728; f) K. Nomiya, K. Hashino, Y. Nemoto and M. Watanabe, *Journal of*

*Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 176, 79-86; g) J. Zhang, Y. Tang, G. Li and C. Hu, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 278, 251-261; h) S. Jing, Z. Wang, W. Zhu, J. Guan and G. Wang, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2006**, 89, 55-61; i) G. P. Romanelli, D. O. Bennardi, V. Palermo, P. G. Vazquez and P. Tundo, *Letters in Organic Chemistry* **2007**, 4, 544-549; j) J. Arichi, M. Eternot and B. Louis, *Catalysis Today* **2008**, 138, 117-122; k) F. Zhang, M. Guo, H. Ge and J. Wang, *Chemical Industry and Engineering Progress* **2006**, 25, 1171.

[44] a) J. Zhang, Y. Tang, G. Y. Li and C. Hu, *Applied Catalysis a-General* **2005**, 278, 251-261; b) K. Nomiya, H. Yanagibayashi, C. Nozaki, K. Kondoh, E. Hiramatsu and Y. Shimizu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, 114, 181-190.

[45] N. K. K. Raj, A. V. Ramaswamy and P. Manikandan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 227, 37-45.

[46] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vazquez and C. Caceres, *Applied Catalysis a-General* **2004**, 270, 101-111.

[47] C. Rong and M. T. Pope, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 2932-2938.

[48] X. R. Lin, J. Y. Xu, H. Z. Liu, B. Yue, S. L. Jin and G. Y. Xie, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2000**, 161, 163-169.

[49] R. Neumann and M. Dahan, *Polyhedron* **1998**, 17, 3557-3564.

[50] P. Shringarpure and A. Patel, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 3796-3800.

[51] D. P. Sawant, A. Vinu, J. Justus, P. Srinivasu and S. B. Halligudi, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2007**, 276, 150-157.

[52] N. Mizuno and K. Kamata, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, 2358-2370.

[53] M. Misono, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1987**, 29, 269-321.

[54] a) S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams and H. Salavati, *Ultrasonics Sonochemistry* **2008**, 15, 438-447; b) H. Salavati, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani and I. Mohammadpoor-Baltork, *Ultrasonics Sonochemistry* **2010**, 17, 453-459; c) N. K. Kala Raj, S. S. Deshpande, R. Ingle, T. Raja and P. Manikandan, *Catalysis Letters* **2004**, 98, 217-224; d) A. Bordoloi, A. Vinu and S. B. Halligudi, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 333, 143-152; e) A.-L. Maciucă, E. Dumitriu, F. Fajula and V. Hulea, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 338, 1-8.

[55] H. Salavati and N. Rasouli, *Applied Surface Science* **2011**, 257, 4532-4538.

[56] M. T. Pope and A. Müller, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, 30, 34-48.

- [57] M. Herve, F. Sinoussi-Barre, J. Chermann, G. Hervé and C. Jasmin, *Biochemical and biophysical research communications* **1983**, *116*, 222-229.
- [58] S. Caillère, S. Henin and M. Rautureau, *Minéralogie des argiles Tome 1 : Structure et propriétés physico-chimiques* **1982**, p. 184.
- [59] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J. Besse, M. Occelli and H. Robson, *Synthesis of Microporous Materials*, Van Nostrand Reinhold, New York **1992**.
- [60] C.-A. Jouenne and C. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Septima, **1975**, p.
- [61] a) K. L. Konan in *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*, Vol. Thèse doctorat Université de Limoges, France **2006**, p. 144; b) J. Laurent in *Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées*, Vol. Thèse doctorat Université de Limoges, France **2009**, p. 296; c) V. Lenoble in *Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants*, Vol. Thèse doctorat Université de Lomoges, France **2003**, p. 165.
- [62] N. Jozja in *Étude de matériaux argileux albanais. caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité.*, Vol. Doctorat Orléans, Orléans, **2003**.
- [63] A. Bouchet, *Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X = Clay minerals : x-ray diffraction identification*, Elf Exploration Production, Pau, France :, **2000**, p.
- [64] a) A. Gil, L. M. Gandia and M. A. Vicente, *Catalysis Reviews* **2000**, *42*, 145-212; b) A. Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia and T. W. Turney, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 4894-4897; c) H. Viallis-Terrisse in *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.*, Vol. Thèse de Doctorat Université de Bourgogne, France, **2000**, p. 243.
- [65] H. Bekkum, E. Flanigen and J. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal* **1991**, *58*, 201.
- [66] P. F. Luckham and S. Rossi, *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *82*, 43-92.
- [67] J. P. Olivier and M. L. Occelli, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *105*, 623-629.
- [68] M. L. Gualtieri, A. F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari and M. Hanuskova, *Applied Clay Science* **2010**, *49*, 269-275.
- [69] O. Bouras in *Proprietes adsorbantes d'argiles pontees organophiles : synthese et caracterisation*, Vol. Thèse de doctorat Université de Limoges, France, **2003**, p. 162.

- [70] L. Benatallah, S. Sabour, N. Bouchenafa-Saib and O. Bekhti-Mohammedi, *Journal of the Algerian Chemical Society/Journal de Société Algérienne de Chimie* **2008**, *18*.
- [71] L. Chirchi and A. Ghorbel, *Applied Clay Science* **2002**, *21*, 271-276.
- [72] M. Abdellaoui, J. Barrault, C. Bouchoule, N. F. Srasra and F. Bergaya, *J. Chim. Phys.* **1999**, *96*, 419-429.
- [73] P. X. Wu, Z. W. Liao, H. F. Zhang and J. G. Guo, *Environment International* **2001**, *26*, 401-407.
- [74] M. Guisnet, J. L. Lemberton, G. Perot and R. Maurel, *Journal of Catalysis* **1977**, *48*, 166-176.
- [75] a) C. Mirodatos and D. Barthomeuf, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, 39-40; b) F. Goovaerts, E. F. Vansant, J. Philippaerts, P. De Hulsters and J. Gelan, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1989**, *85*, 3675-3685; c) J. H. Lunsford, *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, *72*, 4163-4168.
- [76] a) F. Lónyi and J. H. Lunsford, *Journal of Catalysis* **1992**, *136*, 566-577; b) M. A. Makarova, A. Garforth, V. L. Zholobenko, J. Dwyer, G. J. Earl and D. Rawlence in *Brønsted acidity in US-Y zeolites, Vol. Volume 84* Eds.: H. G. K. H. P. J. Weitkamp and W. Hölderich), Elsevier, **1994**, pp. 365-372.
- [77] A. Chambellan, T. Chevreau, S. Khabtou, M. Marzin and J. C. Lavalley, *Zeolites* **1992**, *12*, 306-314.
- [78] a) E. Tombácz, Z. Libor, E. Illés, A. Majzik and E. Klumpp, *Organic Geochemistry* **2004**, *35*, 257-267; b) G. Sposito, *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, **1984**, p.
- [79] J. C. Dai and J. T. Huang, *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 51-65.
- [80] A. Vaccari, *Applied Clay Science* **1999**, *14*, 161-198.
- [81] A. Steudel, L. F. Batenburg, H. R. Fischer, P. G. Weidler and K. Emmerich, *Applied Clay Science* **2009**, *44*, 105-115.
- [82] G. E. Christidis, P. W. Scott and A. C. Dunham, *Applied Clay Science* **1997**, *12*, 329-347.
- [83] H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi and J. T. Kloprogge, *Applied Clay Science* **2006**, *31*, 262-271.
- [84] S. Al-Asheh, F. Banat and L. Abu-Aitah, *Separation and Purification Technology* **2003**, *33*, 1-10.
- [85] P. Liu, *Applied Clay Science* **2007**, *38*, 64-76.

- [86] a) D. L. Guerra, V. P. Lemos, C. Airoidi and R. S. Angélica, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2880-2890; b) F. Belkhadem, A. Maldonado, B. Siebenhaar, J. M. Clacens, M. J. Perez Zurita, A. Bengueddach and F. Figueras, *Applied Clay Science* **2008**, *39*, 28-37.
- [87] G. Nagendrappa, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 106-138.
- [88] F. Bergaya, A. Aouad and T. Mandalia, *Handbook of clay science* **2006**, *1*, 393-421.
- [89] N. Yıldız, R. Gönülşen, H. Koyuncu and A. Çalimli, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *260*, 87-94.
- [90] L. B. de Paiva, A. R. Morales and F. R. Valenzuela Díaz, *Applied Clay Science* **2008**, *42*, 8-24.
- [91] A. A. Atia, *Applied Clay Science* **2008**, *41*, 73-84.
- [92] Z. Li and R. S. Bowman, *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 2407-2412.
- [93] a) B. Li, H. Mao, X. Li, W. Ma and Z. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *336*, 244-249; b) H. Mao, B. Li, L. Yue, L. Wang, J. Yang and X. Gao, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 676-683; c) H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, Z. Liu and W. Ma, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 583-591; d) H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao and Z. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *130*, 314-321.
- [94] M. Xia, Y. Jiang, F. Li, M. Sun, B. Xue and X. chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *338*, 1-6.
- [95] F. Bergaya, B. Theng and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science, Development in Clay Science* **2006**, *1*, 261-422.
- [96] R. Sennour, G. Mimane, A. Benghalem and S. Taleb, *Applied Clay Science* **2009**, *43*, 503-506.
- [97] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow and C. Saint, *Chemical Engineering Journal* **2009**, *148*, 354-364.
- [98] H. Koyuncu, *Applied Clay Science* **2008**, *38*, 279-287.
- [99] F. R. Valenzuela Díaz and P. d. S. Santos, *Química Nova* **2001**, *24*, 345-353.
- [100] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah and M. S. Celik, *Water Research* **2003**, *37*, 224-232.
- [101] D. Doulia, C. Leodopoulos, K. Gimouhopoulos and F. Rigas, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *340*, 131-141.
- [102] I. Chaari, E. Fakhfakh, S. Chakroun, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Rocha and F. Jamoussi, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *156*, 545-551.
- [103] K. G. Satyanarayana and F. Wypych, *Clay surfaces: fundamentals and applications*, Academic Press, **2004**, p.
- [104] M. Hajjaji and H. El Arfaoui, *Applied Clay Science* **2009**, *46*, 418-421.

- [105] N. d. Jovanović and J. Janačković, *Applied Clay Science* **1991**, 6, 59-68.
- [106] K. Bhattacharyya and S. Gupta, *Adsorption* **2006**, 12, 185-204.
- [107] J. L. Venaruzzo, C. Volzone, M. L. Rueda and J. Ortiga, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 56, 73-80.
- [108] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche and Z. Derriche, *Adsorption* **2007**, 13, 149-158.
- [109] N. Yildiz, Z. Aktas and A. Calimli, *Particulate Science and Technology* **2004**, 22, 21-33.
- [110] F. Kooli, Y. Liu, S. F. Alshahateet, M. Messali and F. Bergaya, *Applied Clay Science* **2009**, 43, 357-363.
- [111] T. Yang, X.-D. Wen, J. Li and L. Yang, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 6154-6161.
- [112] B. Tyagi, C. D. Chudasama and R. V. Jasra, *Applied Clay Science* **2006**, 31, 16-28.
- [113] H. Babaki, A. Salem and A. Jafarizad, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 108, 263-268.
- [114] P. Pushpalettha, S. Rugmini and M. Lalithambika, *Applied Clay Science* **2005**, 30, 141-153.
- [115] a) S. R. Chitnis and M. Mohan Sharma, *Reactive and Functional Polymers* **1997**, 32, 93-115; b) Y. Izumi, K. Urabe and M. Onaka, *Zeolite, clay, and heteropoly acid in organic reactions*, Kodansha Tokyo, **1992**, p.
- [116] C. Cattivieira, J. García, M. García-Matres, J. A. Mayoral, F. Figueras, J. Fraile, T. Cseri and B. Chiche, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 123, 273-287.
- [117] J. R. Sohn, H. J. Jang, M. Y. Park, E. H. Park and S. E. Park, *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, 93, 149-167.
- [118] C. Cattivieira, J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, F. Figueras, L. C. De Menorval and P. J. Alonso, *Journal of Catalysis* **1992**, 137, 394-407.
- [119] C. Fernandes, C. Catrinescu, P. Castilho, P. A. Russo, M. R. Carrott and C. Breen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 318, 108-120.
- [120] K.-i. Shimizu, T. Higuchi, E. Takasugi, T. Hatamachi, T. Kodama and A. Satsuma, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 284, 89-96.
- [121] M. P. Hart and D. R. Brown, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 212, 315-321.
- [122] J. Ravichandran and B. Sivasankar, *Clays and Clay Minerals* **1997**, 45, 854-858.
- [123] H. Zhao, C. H. Zhou, L. M. Wu, J. Y. Lou, N. Li, H. M. Yang, D. S. Tong and W. H. Yu, *Applied Clay Science* **2013**, 74, 154-162.



- [124] D. S. Tong, X. Xia, X. P. Luo, L. M. Wu, C. X. Lin, W. H. Yu, C. H. Zhou and Z. K. Zhong, *Applied Clay Science* **2013**, *74*, 147-153.
- [125] L. Zatta, L. P. Ramos and F. Wypych, *Applied Clay Science* **2013**, *80–81*, 236-244.
- [126] H. Faghihian and M. H. Mohammadi, *Applied Surface Science* **2013**, *264*, 492-499.
- [127] M. A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Kleemiss, J. F. Bartoli and D. Mansuy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *113*, 343-353.
- [128] A. B. Shinde, N. B. Shrigadi and S. D. Samant, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *276*, 5-8.
- [129] A. Dhakshinamoorthy, K. Kanagaraj and K. Pitchumani, *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 69-73.
- [130] H.-M. Berends, T. Homburg, I. Kunz and P. Kurz, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 174-180.
- [131] S. Narayanan and K. Deshpande, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *135*, 125-135.
- [132] Y. I. Tarasevich and G. M. Klimova, *Applied Clay Science* **2001**, *19*, 95-101.
- [133] a) F. Cavani, *Catalysis Today* **1998**, *41*, 73-86; b) F. Cavani and F. Trifiro, *Catalysis Today* **1999**, *51*, 561-580; c) I. V. Kozhevnikov, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1995**, *37*, 311-352; d) M. Baerns and O. Buyevskaya, *Catalysis Today* **1998**, *45*, 13-22; e) M. E. Chimienti, L. R. Pizzio, C. V. Caceres and M. N. Blanco, *Applied Catalysis a-General* **2001**, *208*, 7-19; f) P. Sharma and A. Patel, *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 7635-7641; g) T. Ressler, U. Dorn, A. Walter, S. Schwarz and A. H. P. Hahn, *Journal of Catalysis* **2010**, *275*, 1-10; h) E. Rafiee, F. Shahbazi, M. Joshaghani and F. Tork, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2005**, *242*, 129-134; i) L. Chen, X. Wang, X. Guo, H. Guo, H. o. Liu and Y. Chen, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 4469-4478.
- [134] S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Catalysis a-General* **2010**, *378*, 221-226.
- [135] O. S. Ahmed and D. K. Dutta, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2005**, *229*, 227-231.
- [136] M. P. Hart and D. R. Brown, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2004**, *212*, 315-321.
- [137] G. D. Yadav and V. V. Bokade, *Applied Catalysis a-General* **1996**, *147*, 299-323.
- [138] R. Fazaeli and H. Aliyan, *Applied Catalysis a-General* **2007**, *331*, 78-83.
- [139] S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 347-352.
- [140] a) Z. Ding, J. T. Kloprogge, R. L. Frost, G. Q. Lu and H. Y. Zhu, *Journal of Porous Materials* **2001**, *8*, 273-293; b) C. H. Zhou, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 87-96.
- [141] G. D. Yadav and N. S. Asthana, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *244*, 341-357.

- [142] H. Salavati and N. Rasouli, *Materials Research Bulletin* **2011**, *46*, 1853-1859.
- [143] G. D. Yadav and V. V. Bokade, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *147*, 299-323.
- [144] R. Fazaeli and H. Aliyan, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *331*, 78-83.
- [145] A. C. Garade, V. S. Kshirsagar, R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, U. D. Joshi and C. V. Rode, *Applied Clay Science* **2010**, *48*, 164-170.
- [146] S. Dharne and V. V. Bokade, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 18-24.
- [147] G. B. B. Varadwaj, S. Rana and K. Parida, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *215-216*, 849-858.
- [148] E. A. Gardner, S. K. Yun, T. Kwon and T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science* **1998**, *13*, 479-494.
- [149] C. Hu, X. Zhang, L. Xu, B. Mu, W. Zu and E. Wang, *Applied Clay Science* **1998**, *13*, 495-511.
- [150] J. Das and K. M. Parida, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *264*, 248-254.
- [151] S. K. Jana, Y. Kubota and T. Tatsumi, *Journal of Catalysis* **2008**, *255*, 40-47.
- [152] X. Wei, Y. Fu, L. Xu, F. Li, B. Bi and X. Liu, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181*, 1292-1297.
- [153] P. Liu, C. Wang and C. Li, *Journal of Catalysis* **2009**, *262*, 159-168.
- [154] S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *378*, 221-226.
- [155] B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang and H. Sheng, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *362*, 450-456.
- [156] a) G. D. Yadav and P. H. Mehta, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33*, 2198-2208; b) G. D. Yadav and N. S. Doshi, *Organic Process Research & Development* **2002**, *6*, 263-272; c) G. D. Yadav and N. Kirthivasan, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 203-204; d) G. D. Yadav and M. S. Krishnan, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 3358-3365; e) G. D. Yadav and N. Kirthivasan, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *154*, 29-53; f) G. D. Yadav, N. S. Asthana and V. S. Kamble, *Journal of Catalysis* **2003**, *217*, 88-99.
- [157] G. D. Yadav, N. S. Asthana and V. S. Kamble, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *240*, 53-69.

*Partie expérimentale*

## Introduction :

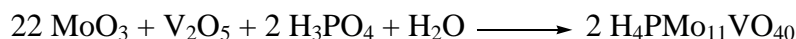
Ce chapitre est dédié à la présentation des méthodes de préparation des matériaux utilisés lors de cette étude, nous présenterons aussi les principes et les conditions d'utilisation des différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse. Nous terminerons enfin par la présentation des conditions de la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'eau oxygénée et des méthodes d'analyse utilisées pour son suivi.

### II. 1. Synthèse des catalyseurs

#### II. 1.1. Préparation des précurseurs (les HPAs)

##### II.1. 1.1. L'acide vanadophosphomolybdique ( $H_4PMo_{11}VO_{40.n}H_2O$ )

L'acide vanadophosphomolybdique (PVMo) a été préparé d'après la méthode décrite dans la littérature <sup>[1]</sup>. Il a été synthétisé à partir d'un mélange stœchiométrique des oxydes de métaux et de l'acide phosphorique :



Les quantités de chaque réactif utilisé pour cette préparation sont données dans le tableau 1:

**Tableau 1:** Quantités des réactifs utilisés pour la préparation du  $H_4PMo_{11}VO_{40.x}H_2O$

Réactif	Rapport molaire	Mole (mmol)	Masse (g)
MoO <sub>3</sub>	11	11,73	18,58
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	11,73	1,067
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (82,5 wt.%)	1	11,73	148,55
H <sub>2</sub> O			650

18, 58 g de MoO<sub>3</sub> (correspond à 11,73 mmol de Mo<sub>11</sub>) et 1,067 g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (correspond à 11,73 mmol de V) sont mis en suspension dans 650 mL d'eau dans un ballon tri-coll équipé d'un condensateur. L'acide phosphorique commercial (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (82,5 %) a été dilué par un facteur 100, et la concentration exacte a été déterminée par un titrage avec NaOH. 81 mL de cette solution (correspond à 11,73 mmol de P) sont ajoutés goutte à goutte à l'ébullition. Après addition complète de l'acide phosphorique, une solution ambre-colorée claire est

obtenue. Le produit solide a été isolé par évaporation du solvant dans un rotavapeur à 90 °C et sécher dans un dessiccateur sous vide.

### II.1. 1.2. L'acide phosphotungustique $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$

Le  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  est préparé avec un nouveau procédé direct, dans un rapport stoechiométrique suivant [2] :

$11W O_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 17H^+ \longrightarrow [PW_{11}O_{39}]^{7-} + 9H_2O$ , 0,22 mole (72,5 g) de tungstate de sodium dihydrate et de 0,02 mole (2,84 g) du hydrogenophosphate disodique anhydre sont dissous en 150-200 mL de l'eau. La solution est chauffée à 80-90 °C et titrée avec de l'acide nitrique concentré avec une agitation vigoureuse à un pH de 4,8. Le volume est alors réduit à moitié par évaporation et l'heteropolyanion séparé dans une couche inférieure dense par l'extraction de liquide-liquide avec 80-100 mL d'acétone. L'extraction est répétée jusqu'à ce que l'extrait acétonique montre le non ions nitriques (essai de sulfate ferreux). Le sel solide de sodium est obtenu comme hydrate (15-20 H<sub>2</sub>O) après évaporation à sec (en air) des extraits acétoniques [3].

### II.1. 1.3. Synthèse de l'undecatungstophospho(aqua)ruthenate (II) : $[PW_{11}RuO_{39}]^{5-}$

Environ 2,4 g de  $H_7PW_{11}O_{39}.nH_2O$  sont dissous en 10 mL de l'eau contenir 0,6 mL d'acide acétique et le pH a été ajusté sur 5,2 en utilisant une solution de bicarbonate de soude (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La solution chaude de 0,25 g RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O est dissoute dans une quantité minimum d'eau et est ajoutée à la solution précédente. Le pH final de la solution est ajusté à une solution tampon d'acétate à 4,8. La solution est ensuite chauffée à 80 °C avec une agitation pendant 30 minutes et par la suite filtrée à chaud. Le filtrat est frigorifié durant une nuit. La solution est alors filtrée et lavée avec de l'acétone pour obtenir un produit brun noir [4].

## II. 1.2. Préparation des supports

### II.1. 3.1. Préparation de La Bentonite

#### a) Prélèvement de l'échantillon :

L'échantillon est prélevé du gisement de Hammam Boughrara (carrière de Roussel) près de Maghnia, wilaya de Tlemcen.

**b) Concassage, séchage et broyage :**

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- concassage des roches de Bentonite en morceaux par un mortier ;
- séchage dans l'étuve pendant 24 h ( $T = 80\text{ °C}$ ) ;
- broyage des morceaux de Bentonite dans le broyeur ;
- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de  $50\text{ }\mu\text{m}$ ).

**c) Purification de la Bentonite**

10 g de Bentonite sont dispersés dans un bécher de 2 L contenant 1 L d'eau distillée et mis sous agitation pendant 2 h. La sédimentation se fait dans des éprouvettes de 1 L pendant 24 h. On récupère les 2/3 du surnageant afin d'obtenir les particules dont le diamètre inférieur à  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

**d) Protocole d'activation par acide (H-mont) :**

La bentonite activée par acide est obtenue par chauffage de 5 g de la bentonite purifié à reflux avec une solution de HCl de concentration (1,5M) à température  $80\text{ °C}$  sous agitation pendant 4 heures. Après refroidissement, le résidu a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d' $\text{AgNO}_3$ ). Il est, ensuite, séché à  $80\text{ °C}$ .

**II. 1.3. Préparation des catalyseurs par voie d'imprégnation :**

1 g (pour 20 %) de HPA dissocié dans l'eau et imprégné avec 4 g de H-mont dans 100 mL d'eau sous agitation constante. L'échantillon séché à  $110\text{ °C}$  pendant 4 h et ensuite calciné à  $250\text{ °C}$  pendant 4 h avec une montée en température  $2\text{ °C min}^{-1}$  [5].

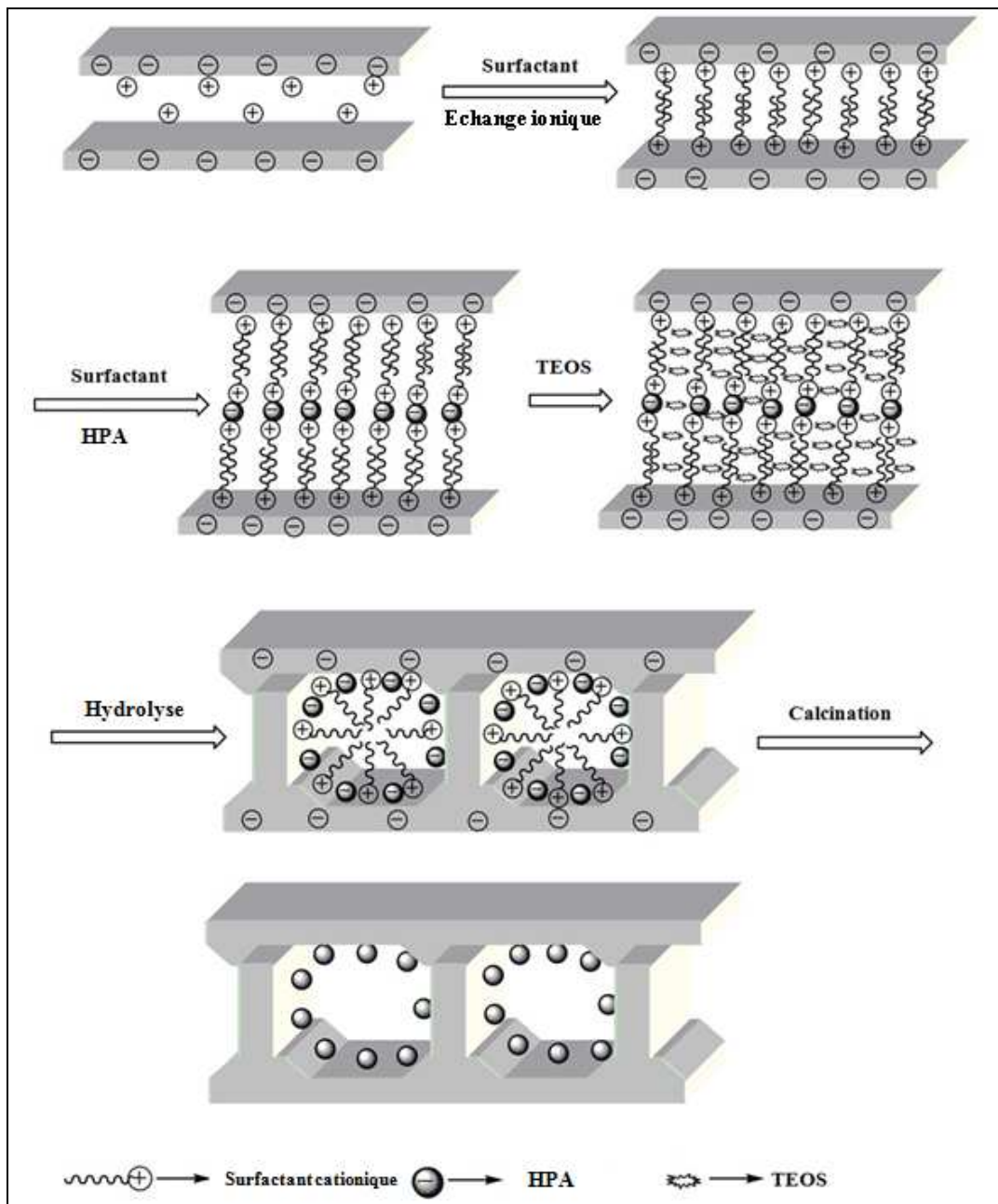
Les catalyseurs obtenus sont nommés comme suit :

- 10%PV Mo/H-mont et 20% PVMo/H-mont;
- 10%PRuW/H-mont et 20%PRuW/H-mont.

**II. 1.4. Intercalation des hétéropolyanions dans les argiles :**

2 g d'argile naturel sont dissous dans 120 mL d'eau désionisée, sur lequel nous ajoutons, goutte à goutte, 4 g du cetyltriméthylammonium bromide CTAB dissous dans 10 mL d'éthanol pur, le tout est laissé sous agitation pendant 1 h et un mélange de gel se forme. Le pH du gel est ajusté à 2 par une solution d'HCl. Par la suite, la quantité nécessaire de HPA

est dissoute dans 10 mL d'eau et ajouté goutte à goutte au gel préparé sous une forte agitation, le mélange obtenu est agité pendant 4 h. 10 mL du tetraorthosilicate (TEOS) sont ajoutés, suivi par une agitation pendant 12 h à température ambiante. Le mélange obtenu est mis dans un autoclave et chauffé dans un four à 110 °C pour 24 h. Après refroidissement, le produit est séparé par filtration et lavé avec l'eau désionisée et séché dans un four à 110 °C. Puis, l'échantillon sec est calciné à 400 °C pendant 6 h avec une montée en température 2°C min<sup>-1</sup>) [6].



**Figure 1:** Mécanisme de formation des HPAs-H-mont

Les catalyseurs obtenus sont nommés comme suit :

10% PV Mo-SPC-SG et 20% PV Mo-SPC-SG

10% PRuW-SPC-SG et 20% PRuW-SPC-SG

## II. 2. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées aux matériaux à différentes étapes de la préparation. L'identification des espèces formées est recherchée en combinant diverses techniques spectroscopiques telles que l'UV-Visible, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier FTIR.

L'analyse élémentaire est déterminée par fluorescence X pour vérifier l'écart entre les teneurs en molybdène, phosphore et vanadium et les teneurs cibles. La présence ou l'absence de phase cristalline a été recherchée par diffraction des Rayons X. Les propriétés acides des catalyseurs ont également été caractérisées par un dosage potentiométrique suivi par un conductimètre. L'ensemble de ces techniques sera décrit dans la suite de ce chapitre.

### II. 2.1. Fluorescence des rayons X

La fluorescence des rayons X est une technique d'analyse élémentaire globale basée sur une excitation à l'aide d'un tube à rayons X. L'analyse des rayonnements secondaires caractéristiques émis par l'échantillon excité permet de déterminer sa composition : l'énergie des rayonnements caractéristiques renseigne sur la nature des éléments contenus dans l'échantillon ; l'intensité mesurée, pour une énergie donnée, est reliée à la concentration massique de l'élément concerné. Cette caractérisation est effectuée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X dispersif en longueur d'onde équipé d'un tube en Rhodium.

Les catalyseurs préparés par voie d'imprégnation ou d'intercalation, sont analysés par fluorescence des rayons X afin de contrôler la teneur des différents éléments, molybdène, vanadium, phosphore et ruthénium et tungstène, déposés sur l'argile activée par acide lors de l'imprégnation. Au rapport V/Mo = 1/11, les teneurs en molybdène uniquement ont été analysées car les teneurs en phosphore et vanadium sont trop faibles pour avoir des résultats répétables lors de l'analyse. Les teneurs expérimentales des catalyseurs calcinés sont données en % poids et corrigées de la perte au feu (PAF) à partir des teneurs bruts déterminées par l'analyse FX comme reporté dans l'équation ci-dessous.

$$Teneur_{\text{expérimentale}} = teneur_{FX} / [1 - (PAF/100)] \dots \dots \dots \text{équation (1)}$$

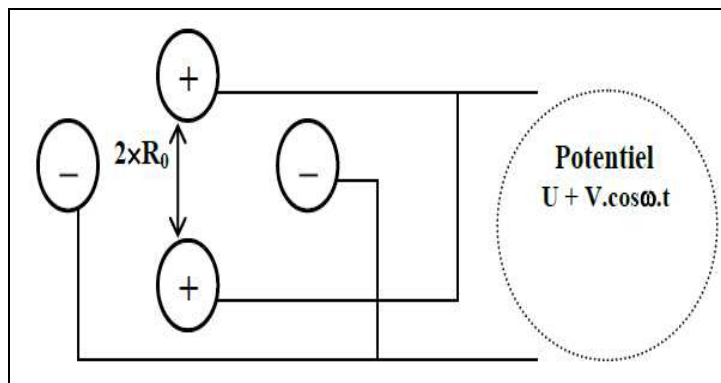


**II. 2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique qui permet de sonder l'environnement électronique d'un noyau dont le spin est non nul et donc applicable au  $^{51}\text{V}$  et  $^{31}\text{P}$ . Les déplacements chimiques mesurés en RMN sont caractéristiques d'un environnement local autour d'un noyau et seront donc spécifiques d'un type de structure.

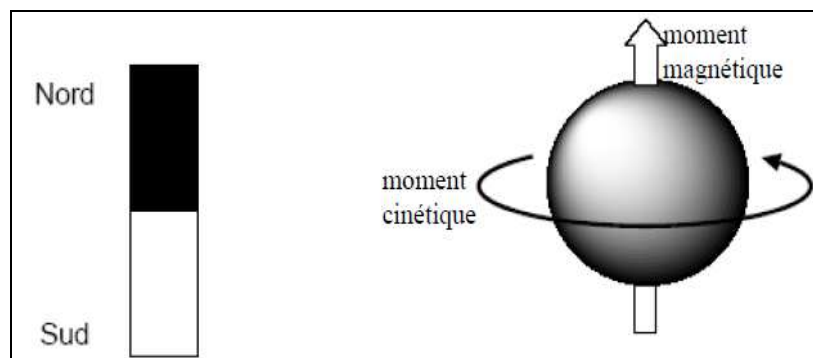
Le phénomène RMN est basé sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par la matière ; l'atome considéré absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique grâce à la présence d'un fort champ magnétique. Ce rayonnement électromagnétique absorbé est de l'ordre des ondes radio, plus précisément de l'ordre du méga Hertz (MHz).

Le rayonnement électromagnétique est placé dans une chambre où est créé un vide ; il contient une partie électrique correspondant à un quadripôle. Nous pouvons donc parler d'une fréquence-quadripôle du rayonnement électromagnétique. Aux fortes fréquences, le quadripôle électrique (figure 2) est généré par quatre électrodes hyperboliques avec une distance  $2 \times R_0$  équivalente entre chaque deux pôles ; le potentiel entre ces électrodes étant égale à la somme  $U + V \cdot \cos(\omega \cdot t)$ . Le quadripôle est composé d'une haute fréquence alternante à la matière et au voltage.



**Figure 2** : Représentation du quadripôle électrique.

Il est possible d'assimiler le comportement de noyaux ayant un spin à celui d'un petit aimant comme l'indique la figure 3. D'un point de vue physique, le moment cinétique de rotation du noyau confère à celui-ci un moment magnétique qui lui est proportionnel (figure 3).



**Figure 3 :** Représentation symbolique du spin d'un noyau.

Dans la matière et en absence de champ magnétique, le moment magnétique résultant de la somme vectorielle des moments magnétiques de tous les noyaux est nul car le système est en équilibre. En revanche, sous l'action d'un champ magnétique  $B_0$ , les spins vont s'orienter parallèlement et antiparallèlement au champ, de telle sorte que leur somme vectorielle sera finalement non nulle et parallèle au champ appliqué  $B_0$ .

$$\nu_0 = \gamma_0 \times (B_0/2\pi) \dots\dots\dots \text{équation (2)}$$

$\nu_0$  : fréquence du rayonnement absorbé dite « fréquence de Larmor »,

$\gamma_0$  : constante gyromagnétique : caractéristique du noyau étudié,

$B_0$  : champ magnétique appliqué.

Une onde électromagnétique, en présence de  $B_0$ , va pouvoir être absorbée et faire passer le spin du noyau de parallèle à antiparallèle <sup>[7]</sup>. Un spectre RMN est obtenu en balayant en fréquence jusqu'à absorption, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'équation (2) précédente soit satisfaite.

La notion de déplacement chimique «  $\delta$  » traduit l'énergie de liaison de chacun des électrons d'un atome et dépend de l'environnement de coordination de cet atome, de la nature chimique des atomes et du nombre d'atomes (environnement structural) qui l'entourent.

Les mesures RMN du noyau  $^{31}\text{P}$  sont réalisées sur un spectromètre Bruker DPX 250, à 32,4 MHz avec découplage H en large bande. Le déplacement chimique est calibré avec une solution d'acide phosphorique pour le  $^{31}\text{P}$ . Les spectres ont été réalisés en phase liquide, en présence d'un solvant deutéré. Le déplacement chimique obtenu sur les spectres enregistrés est caractéristique de l'environnement de l'atome.

Les déplacements chimiques de plusieurs hétéropolyanions «PVMo, PW et PRuW » ont été reportés dans la littérature (Tableau 2) <sup>[7-8]</sup>.

**Tableau 2 :** Attribution des différents pics en RMN  $^{31}\text{P}$  pour différentes espèces [8]

$^{31}\text{P}$		
Espèces		$\delta$ (ppm)
$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$		-3,2
$\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$		-3,54
$\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$	$\beta$ -4,11 & $\beta$ -4,10	-3,433
	$\beta$ -4,11 & $\beta$ -4,10	-3,508
	$\alpha$ -1,6 & $\alpha$ -1,11	-3,596
	$\alpha$ -1,2 & $\alpha$ -1,5	-3,627
	$\alpha$ -1,4	-3,65
$\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{3-}$		-0,93
$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		-14,99
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$		-10,5
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]13\text{H}_2\text{O}$ .		-10,7
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$		0,17

Il est important de noter qu'en solution, les déplacements chimiques caractérisant les différentes espèces présentes peuvent dépendre de la valeur du pH, notamment si ces espèces présentent des propriétés acido-basiques. C'est le cas de nombreux hétéropolyanions.

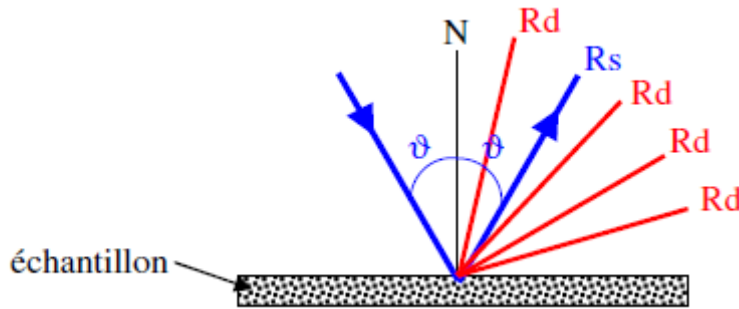
### II. 2.3. Spectroscopie UV-visible du solide

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

#### II.2. 3.1. Réflexion diffuse

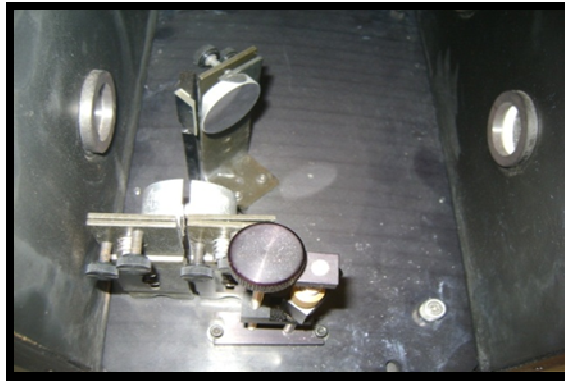
La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon).

La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire ( $R_s$ ) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse ( $R_d$ ) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.



### Les deux composantes de réflexion : spéculaire (Rs) et diffuse (Rd)

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par 2 miroirs hémisphériques larges positionnés au-dessus du chemin optique de la mante religieuse :



**Figure 4:** Schéma du système utilisant la réflexion diffuse

#### II.2. 3.2. Appareillage

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière réfléchie par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchie  $I$  doit être comparée à l'intensité incidente  $I_0$  pour toutes les fréquences (double faisceau).

Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectrometer.

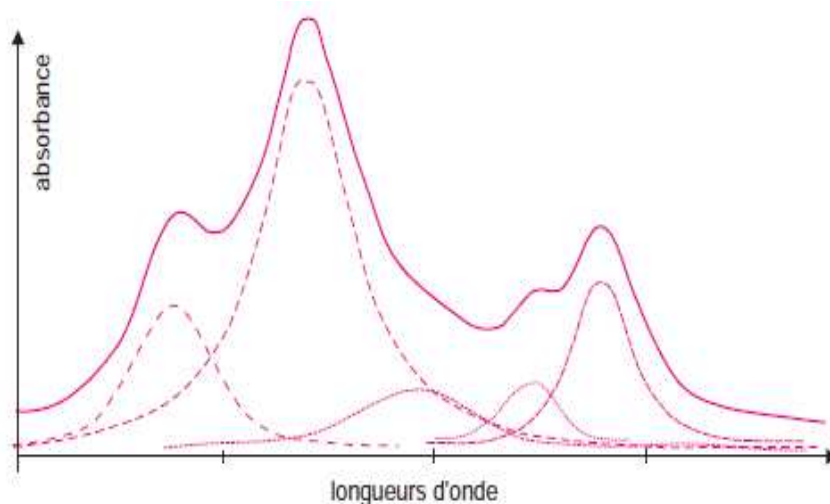


**Figure 5:** Appareil de l'Ultraviolet-visible

### II.2. 3.3. Déconvolution

D'assez nombreux logiciels de traitement de données permettent de trouver la composition des échantillons à partir des spectres expérimentaux [9]. L'une des méthodes connues utilise le PeakFit comme logiciel pour la séparation et l'analyse des pics obtenus par spectroscopie et chromatographie.

Le PeakFit mène a détecté, a séparé et a quantifié les pics présents sur chaque spectre. Ce logiciel donne les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic. Cependant, il existe plusieurs méthodes pour la déconvolution des spectres, nous avons choisi la méthode Gaussian (Figure 6).



**Figure 6 :** Déconvolution d'une courbe spectrale d'un composé.

Le plus externe sur la figure 6 est le spectre expérimental, le logiciel retrouve la proportion de chacun d'eux (dont les spectres individuels sont connus par ailleurs) [9].

#### II. 2.4. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :

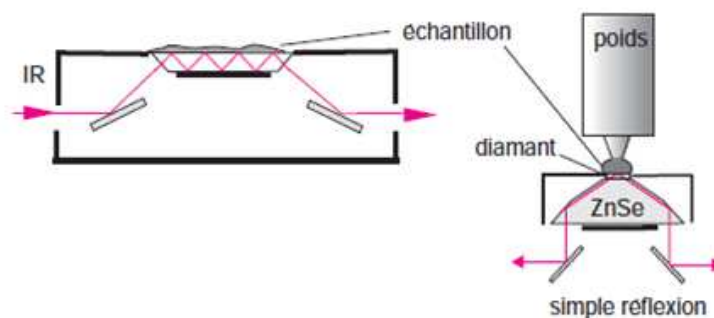
Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer dans la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, pour caractériser la structure de l'argile par étude des vibrations du réseau et des espèces formant des piliers après pontage.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types vibrations (d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [10]:

- Proche infrarouge (de 4000 à 14000  $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- Moyen infrarouge (de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- Lointain infrarouge (de 400 à 200  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$ ) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Technologies Cary 640 série IRTF) [11] (Figure 7).





**Figure 7 :** (a) Dispositifs ATR (Réflexion Totale Atténuée), et (b) Image du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

## II. 2.5. Diffraction des rayons X

### II.2. 5.1. La relation de Bragg

La diffraction des rayons X est un bon moyen d'identifier la structure d'un composé. Elle est basée sur la relation de Bragg <sup>[12]</sup> :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \dots\dots\dots \text{équation (3)}$$

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

$\theta$  : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté et de valeur variante. Il s'exprime en degrés.

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

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

Le fonctionnement en mode  $\theta/2\theta$  du diffractomètre implique un déplacement de la source RX et du détecteur formant toujours des angles  $\theta$  de Bragg égaux avec le support. Le détecteur enregistre l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle  $2\theta$ .



**II.2. 5.2. La relation de Debye-Scherrer**

Quand le cristal étudié est très petit (micronique), le phénomène de diffraction se traduit sur le spectre de diffraction par un élargissement des pics passant d'un profil de Dirac à un profil de type Lorentzien. La mesure de cet élargissement permet de remonter à la taille moyenne des cristallites. La relation de Debye–Scherrer <sup>[13]</sup> donne la taille des différentes cristallites  $t_{hkl}$ , selon l'équation suivante :

$$t_{hkl} = 0,9 \times \lambda / (\Delta\theta_{hkl} \times \text{Cos } \theta_{hkl}) \dots\dots\dots \text{équation (4)}$$

$t_{hkl}$  : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl, exprimée en Å,

$K$  : constante de Scherrer égale à 0,9,

$\Delta\theta_{hkl}$  : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction relatif au plan réticulaire (hkl) exprimée en radian,

$\theta$  : angle de Bragg, exprimé en degrés,

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X monochromatique incident (en Å).

Toutefois, il faut tenir compte de l'élargissement expérimental dû aux imperfections physiques du montage instrumental (focalisation du faisceau non exacte, ouverture instrumentale,...etc) ; c'est pourquoi, la valeur calculée précédemment est corrigée en retranchant la contribution instrumentale à l'élargissement des pics <sup>[12]</sup>. L'équation devient :

$$t_{hkl}^{corr} = 0,9 * \lambda / [(\Delta\theta_{hkl}^{exp})^2 - (\Delta\theta_{hkl}^{théo})^2]^{1/2} * \text{Cos } \theta_{hkl} \dots\dots\dots \text{équation (5)}$$

$[(\Delta\theta_{hkl}^{exp})^2 - (\Delta\theta_{hkl}^{théo})^2]^{1/2}$  étant la largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, après correction. Cette dernière équation (notée 5), ne permet pas de calculer la taille de petites particules (< 5 nm) ; toutefois l'effet d'élargissement des pics de diffraction est sensible pour des cristallites dont la taille reste inférieure à 200 nm.

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU modèle D/max 2500 en configuration Bragg-Brentano avec un tube de rayons X à anticathode de Cu (1,541874 Å). Les conditions d'acquisition correspondent à un intervalle d'angle  $2\theta$  variant de 2,5 à 70 °, pas de mesure égale à 0,03° (en  $2\theta$ ) et temps d'acquisition ou une durée d'intégration (un temps de comptage) de 1secondes.



## **II. 2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière ; elle permet la mesure des variations de masse que subit un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Pour effectuer ce type d'analyse des dispositifs, appelés thermobalances, enregistrent les variations de poids soit en fonction du temps à température constante, soit en fonction d'une élévation graduelle de la température. L'analyse ATG dépend de cinq facteurs :

- la nature de l'échantillon ;
- la masse de l'échantillon utilisée ;
- le temps de l'analyse ;
- la température maximale ;
- l'environnement étudié.

L'analyse thermique différentielle ATD est une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques à cinétique rapide, dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée à tout instant en fonction de la température. La substance et le matériau référence sont soumis au même programme de température contrôlé. La température différentielle  $\Delta T$  est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps  $t$ . L'intégration de cette différence de température pendant la durée de la transformation permet d'accéder à l'enthalpie de la transformation si l'analyse a été pratiquée à la pression atmosphérique. Cette analyse apporte des informations sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Les analyses ATG-ATD ont été effectuées avec l'appareil 2960 SDT V3. Toutes les analyses ont été programmées sous flux d'air (débit=100 mL/min, vitesse de montée=10 °C/min) de la température ambiante jusqu'à 800 °C.

### **II. 2.9.1. Analyse texturales (BET)**

#### **II.2. 7.1. Surface spécifique et porosité**

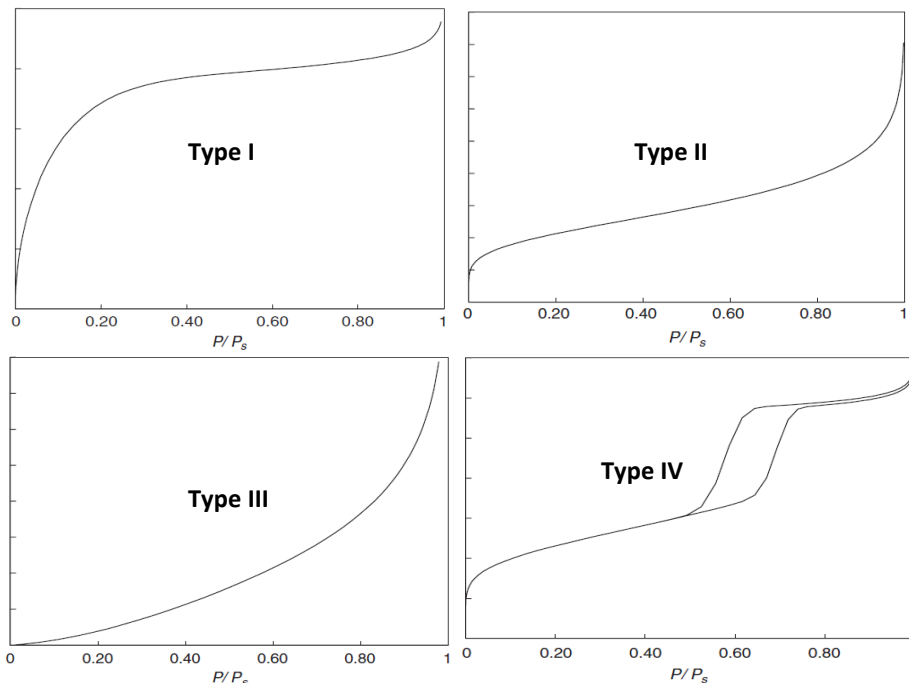
##### **a- Principe**

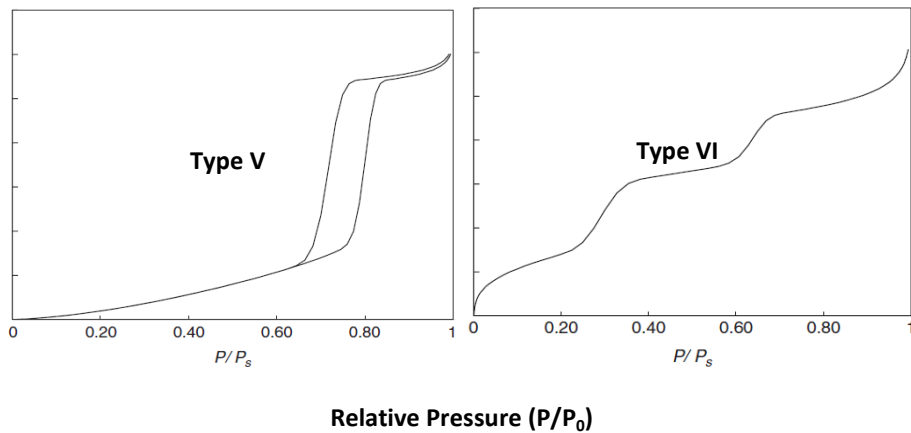
Ces analyses reposent sur l'adsorption d'un gaz à la surface du solide. L'unique donnée expérimentale est l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption. Cette dernière est obtenue point par point en laissant pénétrer dans le tube d'analyse, où se trouve l'échantillon

maintenu à température constante, un volume connu de gaz. Une fois l'équilibre atteint, une jauge Pirani mesure la pression d'équilibre dans le tube. En pratique, pour faciliter la comparaison entre plusieurs isothermes, on exprime cette pression en pression relative  $P/P_0$  où  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du gaz. L'appareil utilisé possède une cellule de référence où  $P_0$  est mesurée en permanence. Dans notre cas, le gaz utilisé est l'azote et l'expérience est conduite à la température de l'azote liquide, c'est-à-dire 77 K.

*b- Classement des pores*

La technique de porosimétrie par adsorption-désorption permet d'accéder à des données qualitatives et quantitatives sur la porosité d'un échantillon. Il est usuel de classer les pores selon des critères de forme et de taille. Ainsi, on parlera de pores cylindriques, en feuillet, etc. De même, les pores dont la dimension caractéristique est supérieure à 50 nm seront qualifiés de macropores. A l'inverse, les pores de taille inférieure à 2 nm seront appelés micropores. La famille intermédiaire regroupe les mésopores. La forme de l'isotherme d'adsorption donne une information sur la taille des pores: les volumes adsorbés par les pores plus petits sont associés à des valeurs faibles de  $P/P_0$ . Au contraire, les pores de plus gros diamètres conduisent à une adsorption importante pour des pressions d'équilibre plus élevées. La classification proposée par Brunauer et al. <sup>[14]</sup> (Figure 8) repose sur ce principe.

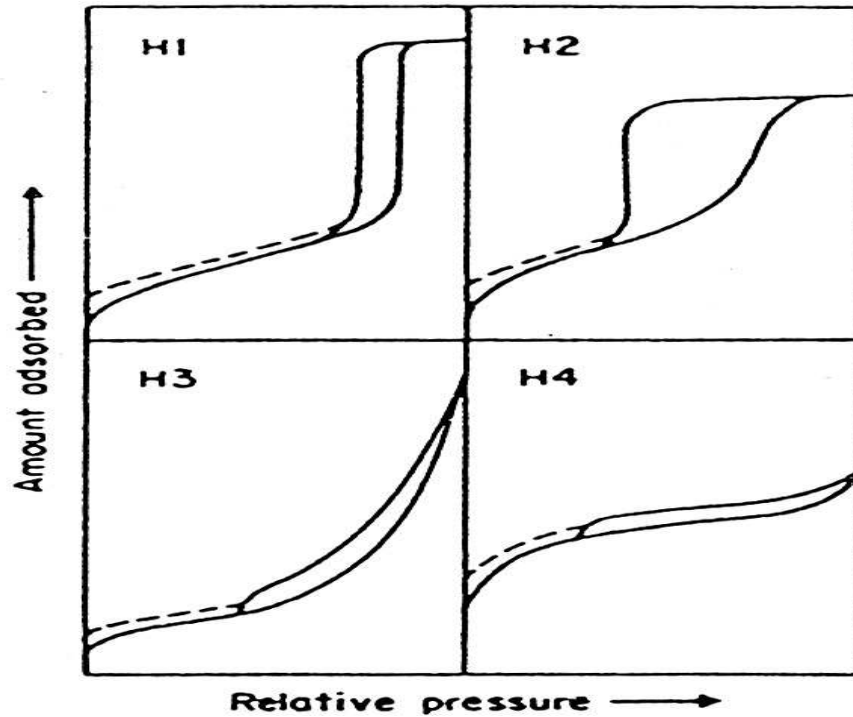




**Figure 8 :** Allure des 5 classes d'isothermes; la grandeur  $V_{ads}$  représente le volume de gaz adsorbé [14].

Cette classification comprend 6 familles d'isothermes :

- l'isotherme de Type **I**, ou isotherme de Langmuir, est une courbe obtenue lorsqu'une grande quantité de gaz est adsorbée pour des pressions faibles. Elle indique le caractère microporeux majoritaire de l'échantillon étudié.
- l'isotherme de Type **II** est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux. Il s'agit d'une adsorption monocouche puis multicouche ;
- le Type **III** est rare. Il est typique de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe (faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat) ;
- les isothermes de Type **IV** sont associées au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, comme en témoigne la présence de paliers à des pressions relatives élevées ;
- le Type **V** combine les propriétés de l'isotherme de Type III avec la présence de mésopores. De même, De Boer [2] a corrélé l'allure des boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption à la forme des pores (Figure 8) ;
- L'isotherme d'adsorption du type **VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.



**Figure 9 :** Classification des différentes boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption <sup>[15]</sup>.

Les deux boucles d'hystérésis notées H1 et H2 apparaissent sur des isothermes de type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux :

- la boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales ce qui indique une distribution très étroite de mésopores et, dans certains cas, des pores cylindriques, voir de forme très homogène.
- la boucle d'hystérésis H2 est observée pour des matériaux ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis notées H3 et H4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présente pas de palier de saturation :

- la boucle d'hystérésis H3 observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats.
- la boucle d'hystérésis H4 observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels une condensation capillaire peut se produire.

c- Surface spécifique

La surface spécifique, ou aire accessible par unité de masse, est la surface développée par les faces externes et les parois poreuses. Il existe plusieurs modèles pour déterminer la surface spécifique d'un solide. Parmi eux, la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) est devenue une référence [16]. Ce modèle repose sur trois hypothèses :

- ✓ L'enthalpie d'adsorption des molécules des couches externes est égale à l'enthalpie de liquéfaction du gaz utilisé.
- ✓ il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ✓ à la pression de vapeur saturante  $P_0$ , le nombre de couches tend vers l'infini.

L'équation B.E.T. n'est valable que dans l'intervalle de pression relative 0,05-0,35 car à des pressions relatives inférieures les hétérogénéités de surface du solide affectent la partie basse pression de l'isotherme, tandis qu'aux hautes pressions relatives les interactions latérales entre les molécules d'adsorbant deviennent de plus en plus importantes.

Ces trois auteurs ont généralisé l'équation de Langmuir en admettant que l'adsorption correspond à plusieurs adsorptions monocouches, se comportant donc comme si elle était tout seul. La relation proposée est de la forme :

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot X$$

Avec :

$C$  : une constante reliée à l'énergie d'adsorption

$X$  : la pression relative ( $\frac{P}{P_0}$ ),  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

$V$  : le volume de gaz adsorbé (en  $\text{cm}^3$ ).

$V_m$  : le volume gazeux (en  $\text{cm}^3$ ) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est égale à  $1/V_m$ . le volume de la monocouche  $V_m$ , nous permet d'avoir le nombre de molécules nécessaires pour la constituer ( $N_m$ ). Il est alors possible, en connaissant la surface occupée par une molécule de calculer la surface totale de l'adsorbant :

$$S_{BET} = N_m \cdot \sigma_0$$

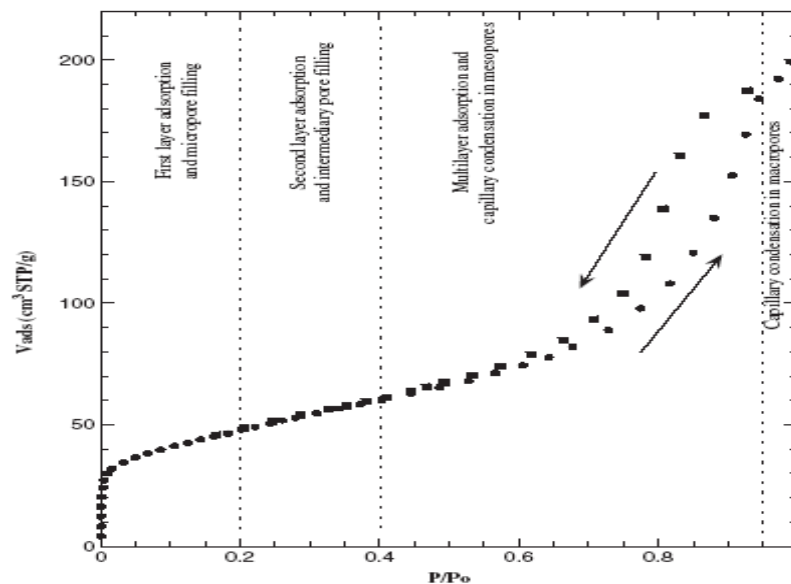
Pour la molécule d'azote, sa surface moléculaire d'encombrement ( $\sigma_0$ ) est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  et  $N_m$  correspond aux nombres de molécules d'azote déterminées par l'équation :

$$N_m = \frac{V_m}{22400} \cdot N$$

Brunauer et Emmet ont montré que le début de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption à basse température, correspondait au recouvrement de la surface de l'adsorbant par une monocouche complète de gaz. Au-delà, l'adsorption est réalisée en multicouches et intervient également le phénomène de condensation capillaire, dont la théorie B.E.T ne tient pas compte.

L'appareil BET d'adsorption d'azote notamment l'azote à 77 K peut nous donner plusieurs informations sur la morphologie des argiles intercalée au titane et vanadium et selon plusieurs théories et corrélations on peut tirer une diversité d'informations.

La figure suivante montre la forme classique de l'isotherme d'adsorption de gaz, à des régions de faible pressions allant de  $P/P_0 = 0$  à 0,2 l'adsorption déroulera sur la surface externe des particules et sur la surface des micropores, si un tel pore existe (diamètre entre 0 et 2 nm). A des pressions relatives grandes ( $0,4 < P/P_0 < 0,95$ ), l'adsorption de la deuxième et la troisième couches déroulera, accompagné par condensation dans les mésopores (4 – 50 nm). Finalement, à des pressions relatives  $> 0,95$  la condensation dans les macropores ( $> 50$  nm) aura lieu <sup>[17]</sup>.

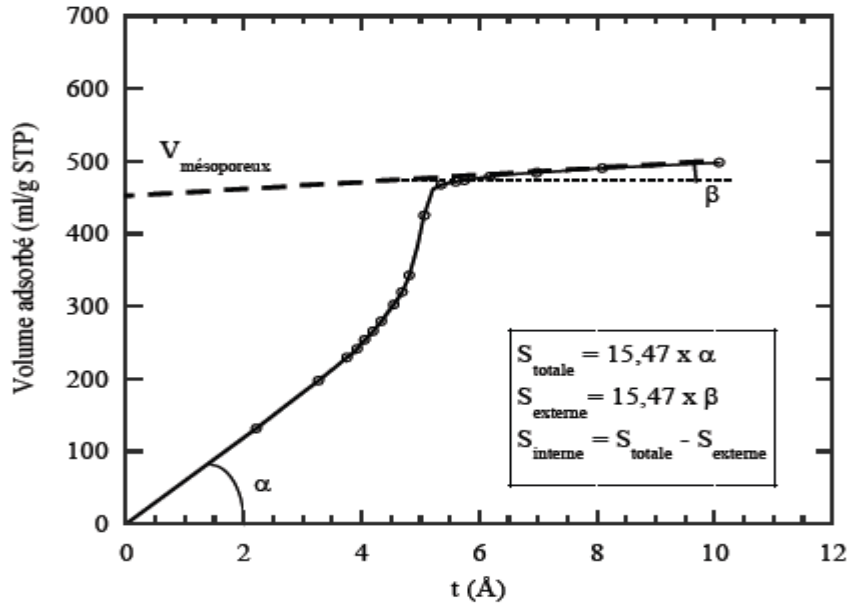


**Figure 10:** Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K <sup>[17]</sup>.

La méthode B.E.T. ne s'applique rigoureusement que dans le cas de mésopores, mais ce modèle est maintenant utilisé pour tous les matériaux ce qui conduit parfois à des valeurs sans significations structurales.

a) La méthode-  $t$  <sup>[18]</sup>:

La courbe-  $t$  consiste à porter le volume de gaz en fonction de l'épaisseur moyenne de la multicouche d'azote (notée  $t$ , thickness en anglais) :  $V_{ads} \text{ (mL/g STP)} = f(t(\text{\AA}))$



**Figure 11 :** Courbe  $t$  typique d'un MTS mésoporeux.

Sur la Figure 11 est présentée la courbe  $t$  typique d'un MTS silicique mésoporeux. Aux faibles valeurs de  $t$ , la courbe est linéaire et passe par l'origine, montrant ainsi l'absence de microporosité. Les évolutions linéaires pour de faibles et de grandes valeurs de  $t$  correspondent à une adsorption multicouche sans phénomène de condensation capillaire. Le volume adsorbé est proportionnel à l'épaisseur d'azote et à la surface recouverte. La surface mise en jeu est proportionnelle à la pente de la courbe moyennant une constante permettant la correction de la densité de l'azote entre l'état gazeux et condensé. On obtient ainsi la surface totale pour des faibles valeurs de  $t$  par  $S_{totale} = 15,47 \alpha$  et la surface externe après la condensation capillaire par  $S_{externe} = 15,47 \beta$ . L'extrapolation de la droite donnant la surface externe à  $t = 0$  permet de connaître le volume mésoporeux exact, en éliminant la contribution du volume d'azote adsorbé sur la surface externe pour les faibles valeurs de  $t$ . Si le solide est microporeux où présente une microporosité associée à une mésoporosité, la courbe  $t$  ne passe pas par l'origine. L'extrapolation de cette droite à  $t = 0$  permet cette fois de connaître le volume microporeux.

L'avantage du tracé de la courbe  $t$  est qu'elle permet de distinguer la surface externe de la surface interne et de mettre en évidence la présence de microporosité. Si nous ne

sommes pas certains que les solides analysés par adsorption/désorption d'azote à 77 K soient uniquement mésoporeux, le tracé de la courbe  $t$  nous permettra de justifier ou non le calcul de la surface effectuée par la théorie BET.

Le tracé d'une courbe  $t$  nécessite une courbe de référence pour effectuer la transformation de la pression relative en épaisseur d'azote. Cette courbe de référence peut être théorique ou expérimentale. De ce fait, toute la difficulté réside dans l'obtention d'une fonction permettant à partir des données expérimentales ou théoriques de convertir  $P/P_0$  en  $t$  en tenant compte de la surface étudiée.

### 1- Isotherme de référence expérimentale pour le tracé de la courbe $t$

Afin de rendre compte des interactions entre l'azote (adsorbat) et le support (adsorbant) pour le calcul de l'épaisseur de la couche d'azote en fonction de la pression relative, les chercheurs utilisent des solides de référence. Au laboratoire, la plupart des analyses effectuées en adsorption/désorption d'azote à 77 K se font sur des surfaces siliciques. De ce fait, quoi de plus naturel que de choisir une silice non poreuse comme solide de référence. Cependant dans la littérature, il existe déjà des références. En effet plusieurs auteurs proposent d'utiliser un solide silicique afin d'estimer l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression relative.

### 2- Courbe de référence théorique pour le tracé de la courbe $t$

La modélisation de l'épaisseur de la couche d'azote peut être obtenue par différentes équations :

Le modèle Harkins et Jura :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,34 - \log(p/p^0)}}$$

Le modèle de Halsey :

$$t = 3,54 \left( \frac{-5}{\ln(p/p^0)} \right)$$

Le modèle Frankel, Halsey et Hill (FHH) :

$$t = 3,54 \left( \frac{-b}{\ln(p/p^0)} \right)^{1/s}$$



On constate que le modèle de Halsey est un cas particulier du modèle FHH dans lequel  $b$  représente le paramètre énergétique pour l'adsorption de la monocouche et  $s$  l'indice de surface de valeur comprise entre 2 et 3 ou plus bas pour des surfaces non polaires.

### 3- Utilisation de la courbe $t$ :

Dans notre étude l'utilisation de la courbe  $t$  est faite pour confirmer la présence de microporosité dans nos matériaux et généralement en théorie la surface spécifique calculée par la théorie BET est valable pour des matériaux présentant une isotherme de type IV. Lorsque les solides présentent des isotherme de type I dont la porosité est à la limite de la mésoporosité, il sera intéressant de savoir si la surface accessible est une surface provenant d'une microporosité ou bien une surface externe.

#### ➤ Critique de la méthode ' $t$ '

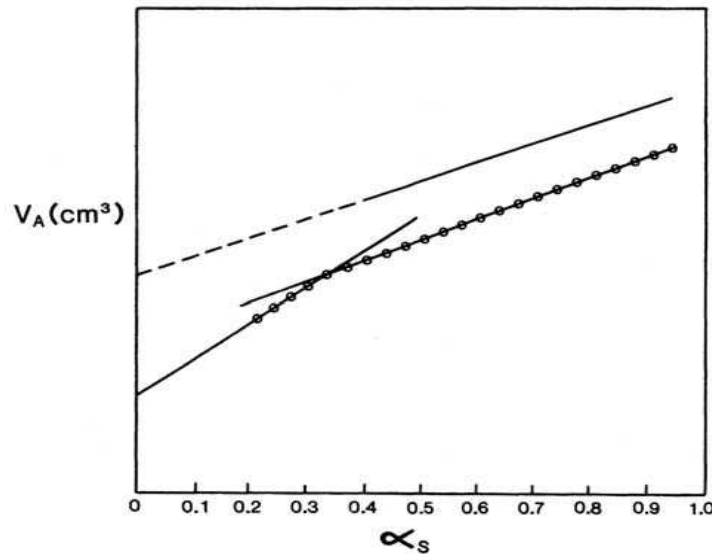
- La méthode ' $t$ ' repose sur la méthode BET.
- On ne peut pas étudier des isothermes de Type III.
- On suppose que la phase adsorbée soit liquide et hexagonale de structure donc n'est pas raisonnable pour la première couche adsorbée.
- L'adsorption à base pression dépend très fortement de la surface choisi, il ne peut donc pas exister une courbe universelle de comparaison ce qui implique cas de micropores.

#### ➤ La méthode $\alpha_s$ :

Une autre méthode pour estimer le volume des micropores et la surface spécifique sans connaissance de l'épaisseur statistique d'adsorbant c'est la méthode  $\alpha$ , développée par Gregg et Sing <sup>[19]</sup>. Par conséquent, la construction de la courbe  $\alpha$  ( $\alpha_s$ -plot) n'exige pas la capacité de monocouche, et en plus permet d'une comparaison directe entre l'isotherme (réelle) et l'isotherme de référence. L'isotherme standard dans cette méthode est une courbe de la quantité de gaz adsorbée, normalisée par la quantité de gaz adsorbée à une pression relative fixe, en fonction de la pression relative  $P/P_0$  (figure 12).

La pression relative référencée est habituellement  $P/P_0 = 0,4$ , et le terme normalisé  $V_{ads}/V_{ads}^{0,4}$  c'est  $\alpha_s$ . Par conséquent, l'isotherme réduite pour l'adsorbant non poreux de référence (c.-à-d., le prétendu  $\alpha_s$  - courbe). La courbe  $\alpha_s$  est obtenue en traçant le volume de gaz adsorbé par un échantillon d'essai en fonction de  $\alpha_s$ , par la même procédure de la courbe  $t$ . L'estimation du volume de micropore à partir de la courbe  $\alpha_s$ , comme dans la méthode  $t$ ,

implique l'extrapolation de la courbe à l'axe des ordonnées. Quand la méthode  $\alpha_s$  n'assume aucune valeur pour l'épaisseur d'une couche adsorbée, le calcul de la surface est accompli en reliant la pente de la courbe  $\alpha_s$  de l'échantillon à la pente de la courbe correspondante pour un échantillon standard de surface connue. En principe, la méthode  $\alpha_s$  peut être employée avec n'importe quel gaz adsorptif, et peut être employée pour vérifier la surface BET, et pour évaluer également micro et la mesoporosité.



**Figure 12:** exemple d'une courbe  $\alpha_s$  ( $\alpha_s$ -plot)

➤ *Distribution de la taille des pores*

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH [20]. Elle suppose qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. La méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ;
- l'adsorption moléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane ;
- la loi de Kelvin est supposée s'appliquer dans les mésopores: elle donne la relation entre la pression  $P$  à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure  $r_k$  (rayon de Kelvin) du ménisque liquide formé ; la loi de Kelvin s'écrit :

$$\ln(p / p_0) = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta$$

Avec  $P_0$ , la tension superficielle de l'adsorbat liquide,

$r_k$ , le rayon du pore supposé cylindrique

$V$ , le volume molaire du gaz

$\Theta$ , l'angle de mouillage

- on n'admet généralement que la surface de l'adsorbat déjà recouverte de diazote adsorbé est parfaitement mouillante, c'est -à-dire que l'angle de contact  $\theta$  est nul ( $\cos\theta = 1$ )
- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur  $t$  dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement.

$$t(nm) = 0,43 \left( \frac{5}{\ln(p / p_0)} \right)^{1/3}$$

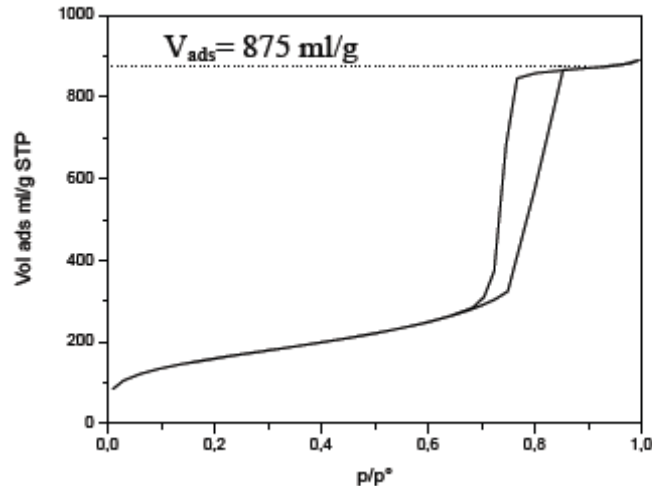
dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore  $r_p$  est relié au rayon de Kelvin par la Relation:

$$r_p = r_k + t$$

### II.2. 7.2. Analyse Volumétrique

#### *b) Calcul du volume poreux (mésoporeux)* <sup>[18]</sup>

Le volume poreux ( $V_p$ ) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote en mesurant le volume gazeux  $V_{ads}$  obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). (Figure 13)



**Figure 13 :** Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions standards de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume hydraulique (mL/g). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux ( $V_p$ ) à partir du volume gazeux ( $V_{ads}$ ) est :

$$V_p (mL / g) = V_{ads} * (\rho_g / \rho_L)$$

**Ou**  $V_p (mL / g) = V_{ads} / 646,8$

Où  $\rho_g$  et  $\rho_l$  sont les masses volumiques de l'adsorbat, respectivement à l'état gazeux et liquide. Pour l'azote à 77 K  $\rho_g / \rho_l = 1,547.10^{-3}$ . La valeur 646,8 étant le rapport entre le volume de l'azote liquide et le volume de l'azote gazeux avec :

$$\rho_{N_2 \text{ Liq}} = 0,808$$

$$\rho_{N_2 \text{ Gaz}} = M_{N_2} / 22,414$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux ( $V_m$ ).

Les analyses sont faites sur un appareil Quantachrome NOVA 1000<sup>e</sup>, dont on peut tirer plusieurs résultats tels que la taille des pores, volume poreux en utilisant différents méthodes telles que BJH, t-plot,  $\alpha$ -plot et d'autres méthodes.

L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure et est mis dans la partie « **A** », il subit un dégazage sous vide à 150 °C, pendant deux heures et trente minutes. Ensuite, la cellule est placée dans la partie « **B** » pour effectuer les mesures, et en même temps le dewar est rempli par l'azote liquide (- 70 °C). Après la mise sous vide du système, le dewar monte automatiquement pour couvrir toute la cellule qui contient l'échantillon et l'analyse est lancée. Cependant, le temps de l'analyse dépend de la nature de chaque catalyseur, ainsi que la masse introduite dans la cellule.



**Figure 14 :** L'appareil NOVA 1000° utilisé pour les mesures BET.

### *II. 2.8. Capacité d'échange cationique*

La détermination de la CEC de la Bentonite de Maghnia a été effectuée par la mesure de l'absorbance du chlorure de hexaammincobalte(III). La méthode au chlorure de cobalthexamine est fréquemment employée, en raison de son aptitude à mesurer la CEC à la valeur de pH des sols. Après échange avec l'ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , l'estimation de la CEC est réalisée par le dosage du Co restant en solution. Cette méthode est basée sur une mesure de l'absorbance à 472 nm d'une solution de hexaammincobalte(III) avant et après échange. Le modèle obtenu a permis de déterminer la CEC par calcul à partir de l'absorbance à 472 nm [21].

Mode opératoire :

La solution étalon (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence A472<sub>e</sub>. Ajouter 2 g d'argile séchée à 40 mL de solution (0,05 N). Après un temps d'agitation de 1 h, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance A472<sub>af</sub>.

$$CEC_{A472} = [(A472_e - A472_{af}) / A472_e] * 50 * V / m * 100$$

Où : A472<sub>e</sub> et A472<sub>af</sub> correspondant respectivement aux absorbances de la solution 0,05N (= 50 meq.l<sup>-1</sup>) de hexaaminocobalte(III) et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en L de la solution 0,05 N de chlorure de cobalthexamine ajouté à l'argile (0,04 L).

m : masse d'argile utilisée (2 g).

### **II. 2.8. Dosage potentiométrique**

L'acidité des échantillons (HPA) à été mesuré par un titrage potentiométrique. Le solide (0,05 g) a été suspendu dans l'acétonitrile et laissez sous agitation pendant 3 h. Après, la suspension a été titrée avec 0,05 N n-butylamine dans la solution d'acétonitrile, à un débit de 0,05 mL min<sup>-1</sup>. La variation de tension de l'électrode a été mesurée avec un pH-mètre numérique à l'aide d'une électrode de double-jonction <sup>[22]</sup>.

### **II. 3. Evaluation des performances catalytiques en époxydation du cyclohexène par l'eau oxygénée:**

La réaction d'époxydation du cyclohexène se fait par action d'un oxydant (l'oxygène O<sub>2</sub>, l'hydroperoxyde de tertiobutyle TBHP ou l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur. Le montage utilisé de cette réaction avec l'utilisation du l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) comme oxydant et en présence d'un solvant est présenté dans la figure 15.



**Figure 15 :** Montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase liquide.

L'oxydant utilisé, l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ), est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en  $H_2O_2$  de 30 % et 60 % en masse. La phase aqueuse est analysée par titrage iodométrique.

Afin de réaliser les expériences, les produits suivants sont utilisés :

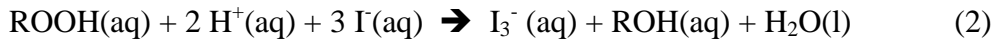
**Tableau 3 :** Caractéristiques des réactifs utilisés.

Réactif	Origine	Pureté (%)
Cyclohexène ( $C_6H_{10}$ , $M= 82,15$ g/mol)	PROLABO	99
Eau oxygénée ( $H_2O_2$ )	SIGMA-ALDRICH	30
	Société Espagnol	60
Acetonitrile ( $CH_3CN$ )	FLUKA	99
Triphényl phosphine	SIGMA-ALDRICH	99
Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ , $M = 98,08$ g/mol)	FLUKA	95
Iodure de potassium (KI, $M = 166$ g/mol)	SIGMA-ALDRICH	99
Thiosulfate de sodium ( $Na_2SO_3 \cdot 5 H_2O$ )	PROLABO	99

**III.3.1. Titrage iodométrique**

*a- Principe*

La méthode iodométrique de titrage volumétrique est basée sur des réactions d'oxydoréduction, liées à la réduction des ions  $I_3^-$  (tri-iodure) en ion iodure  $I^-$



Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en  $H_2O_2$ , le pouvoir oxydant de ce dernier est utilisé pour oxyder les ions  $I^-$  en tri-iodure  $I_3^-$  (en milieu acide) (Eq2) puis dosé avec le thiosulfate (Eq1).

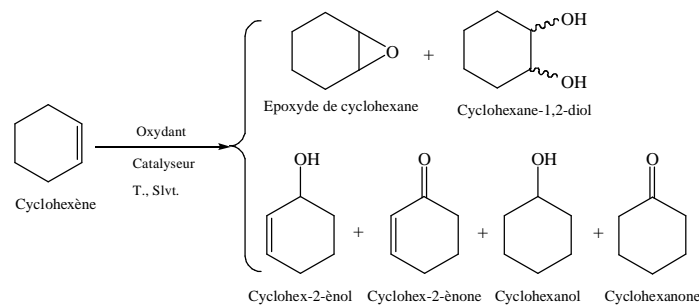
*b- Préparation des échantillons à doser*

Dans un erlenmeyer, 1 mL de solution de  $H_2O_2$  en phase aqueuse ou la phase organique, est additionné à 1 g d'iodure de potassium KI préalablement dissous dans 10 mL d'eau. 0,5 mL d'acide sulfurique dans 10 mL d'eau est ajoutée au mélange. La solution devient jaunâtre par formation des ions  $I_3^-$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C, puis titré avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ )

La quantité de  $H_2O_2$  restant est déterminée par l'équation suivante :

$$n(H_2O_2) = [C_{(Na_2S_2O_3)} * V_{(Na_2S_2O_3)} * V_{\text{phase aqueuse}}] / 2$$

Les produits de la réaction d'époxydation montrée dans le schéma 1, sont suivis par analyse de la chromatographie en phase gaz. Pour cela des prélèvements de 0,1 mL sont prises par la seringue à partir du mélange réactionnel en fonction du temps.



**Schéma 1 :** Schéma réactionnel de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

**III.3.2. Analyse par Chromatographie en phase gaz**

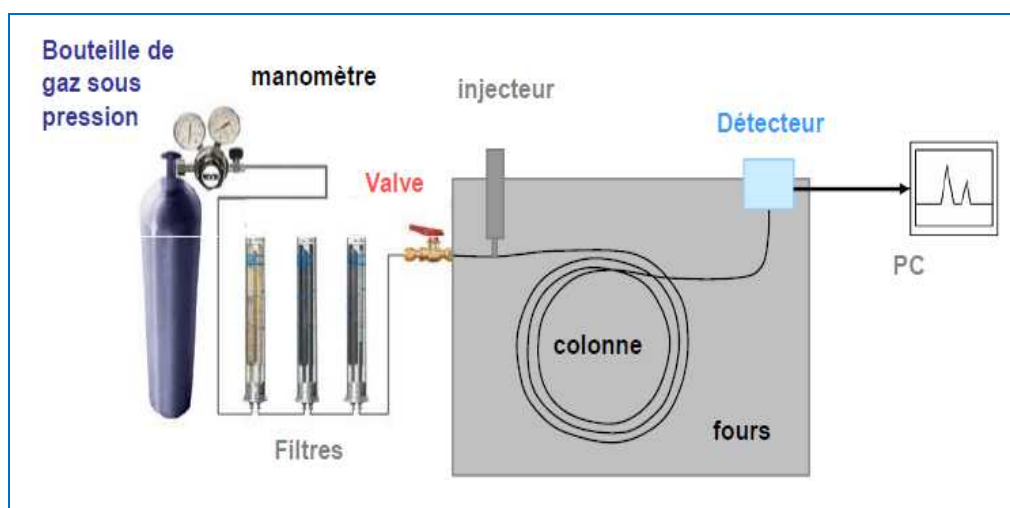


On prélève 0,1 mL de la phase organique, à l'instant  $t_0$  et  $t$ , et on ajoute 0,9 mL d'acetonitrile et 1 g de triphénylphosphine pour la décomposition du hydroperoxyde de cyclohexyl pour ne pas abimer la colonne, puis on injecte à l'aide d'une micro seringue 0,5  $\mu$ L de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

a- Principe de la CPG :

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigent des quantités de l'ordre du milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes (analyse qualitative) et l'analyse quantitative est très aisée.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons une alimentation d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur. La figure 16 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.



**Figure 16 :** Schéma d'un chromatographe en phase gaz

L'appareil utilisé est un chromatographe Agilent Technologies 7890A GC System et équipé de deux détecteurs, le premier à ionisation de flamme (*FID*) et le second à conductibilité thermique (*TCD*) et est piloté par le logiciel YL Clarity. Les conditions

d'analyses en utilisant Agilent Technologies 7890A GC System sont répertoriées dans le Tableau 4.

**Tableau 4:** Condition d'analyse en Agilent Technologies 7890A GC System

Température de l'injecteur	250 °C
Colonne	Phenomenex model Zebron ZB5-HT (30m x 0,25mm x250um)
Température de la colonne	80 °C (6 min) et 20 °C/min jusqu'à 220 °C (7 min).
Gaz	N <sub>2</sub> = 28 mL/min, H <sub>2</sub> = 30 mL/min, Air = 300 mL/min
Température de détecteur (FID)	300 °C
Split ratio et la quantité injectée	50 ; 0,5 µL

*b- Condition d'utilisation de la CPG*

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe Agilent Technologies 7890A GC System, équipé d'une colonne capillaire « Phenomenex model Zebron ZB5-HT» avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID.

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

- Pressions : P(N<sub>2</sub>) = 25 KPa, P(O<sub>2</sub>) = 20 KPa, P(H<sub>2</sub>) = 40 KPa.
- Température : Température initiale = 80 °C, Température finale = 120 °C, Montée de température = 10 °C/min.
- Temps : Temps initial = 4 min, Temps final = 12 min

Temps de rétention du :-Cyclohexene = 2,54 min

-Epoxyde de cyclohexane = 4,54 min

-Cyclohexanone = 6,36 min

-Cyclohexenone = 9,06 min

-Cyclohexenol = 9,64 min

-Cyclohexane diol = 14,22 min

c- Étalonnage de la CPG

Des mélanges de compositions différentes et connues des substances dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Dans notre cas il s'agit d'un mélange cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone et l'étalon interne (le pentanol).

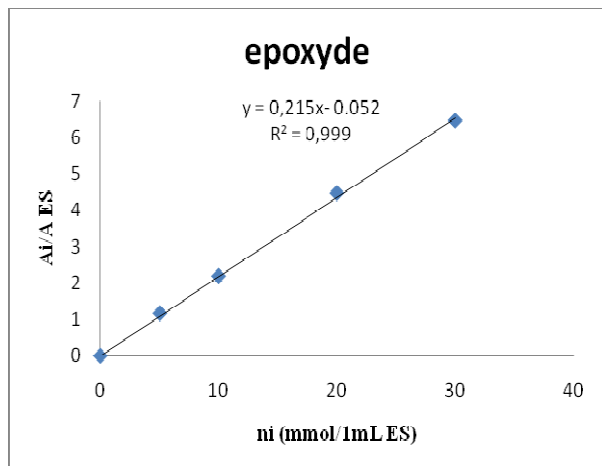
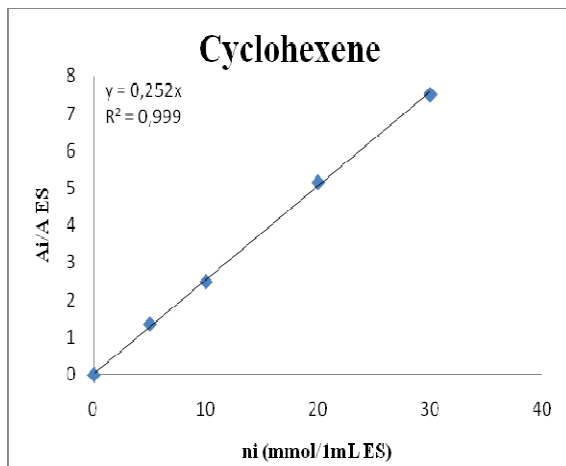
Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que nous soyons sûrs de la détermination des surfaces de chaque pic.

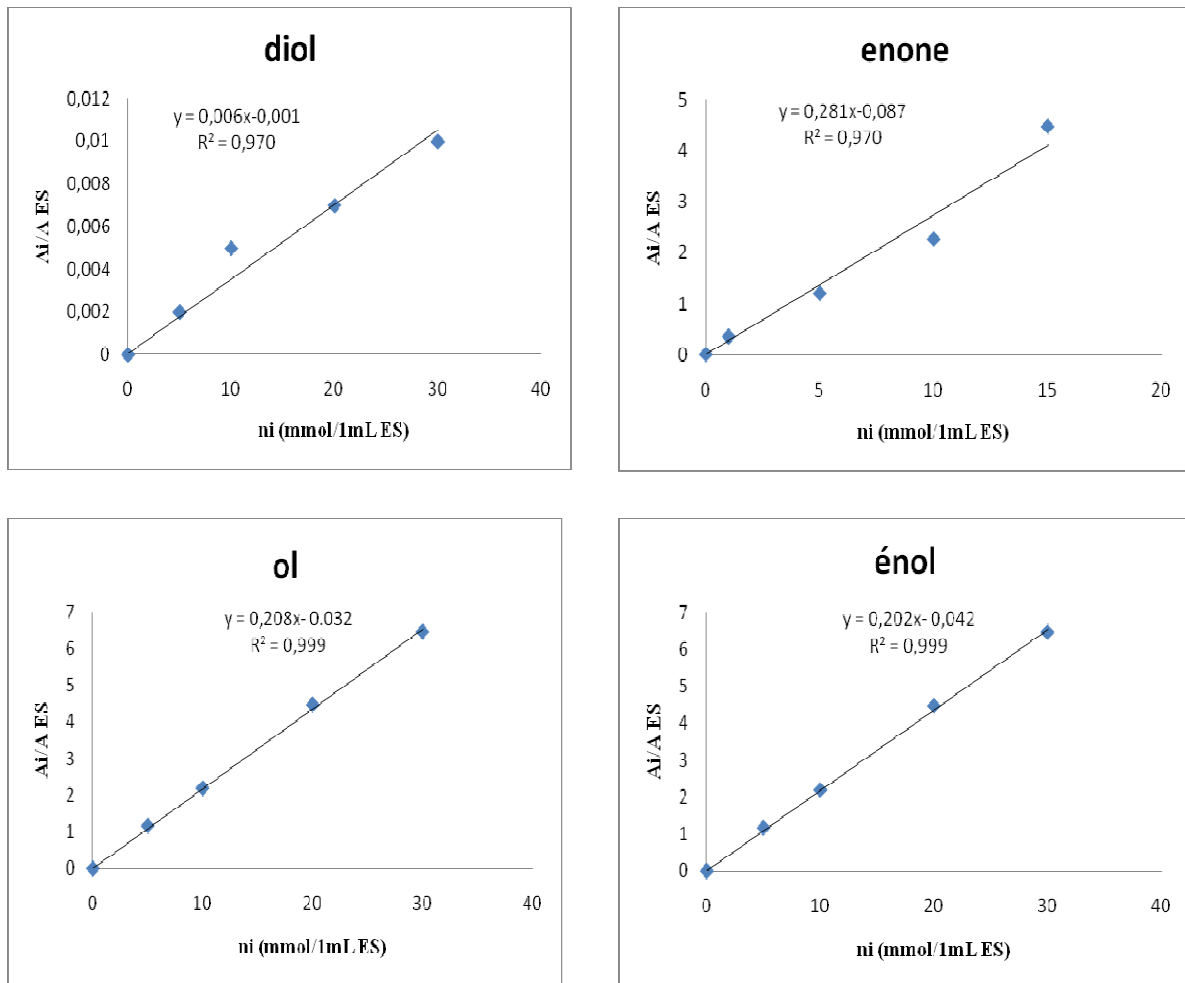
$$\frac{A_x}{A_{et}} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{et}} \cdot \frac{n_x}{n_{et}}$$

$n_x$  et  $n_{et}$  sont respectivement, le nombre de mole du cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexane et de l'étalon interne.

$A_x$  et  $A_{et}$  sont respectivement, les aires du pic chromatographique de cyclohexane ou cyclohexanol ou le cyclohexanone et de l'étalon interne.

En traçant  $A_x/A_{et} = f(n_x/n_{et})$  (voir figure 17) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse  $\lambda_x/\lambda_{et}$ .





**Figure 17:** Les courbes d'étalonnage

*d- Calcul des concentrations*

Le principe de calcul des résultats de la CPG est basé sur l'équation suivante :

$$A = C * \lambda$$

Où A : surface du pic

C : concentration du produit

$\lambda$  : coefficient de réponse

Pour déterminer les quantités des produits présents dans le mélange réactionnel, on établit d'abord des courbes d'étalonnages de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondant. Pour cela, on ajoute l'étalon interne dans chaque prélèvement.

Ainsi on peut déterminer  $\lambda_x/\lambda_{et}$ , et par suite on calcul la quantité d'un produit X à l'instant t dans la réaction en utilisant l'équation suivante :

$$C_x = A_x / A_{et} * \lambda_{et} / \lambda_x * C_{et}$$



**Figure 18 :** Chromatographe Agilent Technologies 7890A GC System

Ainsi, la conversion du cyclohexène et la sélectivité des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées par les équations si dessus :

$$\text{Conversion} = \frac{n_0(C_6H_{10}) - n_t(C_6H_{10})}{n_0(C_6H_{10})} \times 100 \quad \text{et} \quad \text{sélectivité} = \frac{n_i(t)}{\sum n_i(t)} \times 100$$

Où :

$n_0(C_6H_{10})$  est la quantité de cyclohexène injectée à  $t=0$ ,

$n_t(C_6H_{10})$  est la quantité de cyclohexène au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagit),

$n_i$  est la quantité de l'espèce i au temps t.

**Référence:**

- [1] T. Ressler, O. Timpe, F. Girgsdies, J. Wienold and T. Neisius, *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 279-291.
- [2] C. Rong and M. T. Pope, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 2932-2938.
- [3] C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourne and C. M. Tourne, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 7059-7063.
- [4] P. Shringarpure and A. Patel, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 3796-3800.
- [5] a) S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Catalysis a-General* **2010**, *378*, 221-226; b) S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 347-352; c) A. C. Garade, V. S. Kshirsagar, R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, U. D. Joshi and C. V. Rode, *Applied Clay Science* **2010**, *48*, 164-170; d) B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang and H. Sheng, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *362*, 450-456; e) R. Fazaeli and H. Aliyan, *Applied Catalysis a-General* **2007**, *331*, 78-83.
- [6] B. Li, Z. Liu, C. Han, J. Liu, S. Zuo, Z. Zhou and X. Pang, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2011**, *348*, 106-113.
- [7] S. Ganapathy, M. Fournier, J. F. Paul, L. Delevoye, M. Guelton and J. P. Amoureux, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7821-7828.
- [8] a) O. B. Lapina, A. A. Shubin, D. F. Khabibulin, V. V. Terskikh, P. R. Bodart and J. P. Amoureux, *Catalysis Today* **2003**, *78*, 91-104; b) L. Pettersson, I. Andersson, J. H. Grate and A. Selling, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 982-993.
- [9] Francis Rouessac, Annick Rouessac and D. Cruché, *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6<sup>e</sup> édition*, **Paris, 2004**.
- [10] A. Hakkoum, *Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie. 2010*.
- [11] H. R. S. é. E. KORSO, *Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie. 2013*.
- [12] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux: diffraction des rayons X, électrons et neutrons, spectrométrie des rayons X, électrons et ions, microscopie électronique*, Dunod, **1989**, p.
- [13] J. E. Bertie, F. E. Bates and D. K. Hendricksen, *Canadian Journal of Chemistry* **1975**, *53*, 71-75.
- [14] J. B. Condon in *Chapter 2 - Measuring the Physisorption Isotherm, Vol.* (Ed. J. B. Condon), Elsevier Science, Amsterdam, **2006**, pp. 29-53.
- [15] J. De Boer, D. Everett and F. Stone, *Butterworths, London* **1958**, *10*, 68.

- [16] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
- [17] L. J. Michot and F. Villiéras in *Chapter 12.9 Surface Area and Porosity, Vol. Volume 1* Eds.: B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard), Elsevier, **2006**, pp. 965-978.
- [18] U. Lafont in *Oxydes de titane mésoporeux : Synthèse, caractérisation et modification de surface, Vol. Thèse de doctorat* Université Montpellier II, France, Montpellier, France, **2003**.
- [19] K. Sing, *Chem Ind-ENGL-*, 2 Nov. 1968, *44*, 1520-1521 **1968**.
- [20] L. G. Joyner, E. P. Barrett and R. Skold, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 3155-3158.
- [21] D. Aran, A. Maul and J.-F. Masfaraud, *Comptes Rendus Geoscience* **2008**, *340*, 865-871.
- [22] a) P. Villabrille, G. Romanelli, L. Gassa, P. Vazquez and C. Caceres, *Applied Catalysis a-General* **2007**, *324*, 69-76; b) S. Gong, L. Liu, Q. Cui and J. Ding, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *178*, 404-408.

*Caractérisation des  
matériaux préparés*



### **III.1. Introduction**

Les polyoxométalates (POMs) ou bien les hétéropolyanions (HPAs) de type Keggin sont généralement utilisés pour catalyser les réactions d'oxydation à cause de leurs forts caractères acides et redox <sup>[1]</sup>. Cependant, les POMs souffrent toujours de quelques imperfections, telles que la faible surface spécifique et la haute solubilité dans des solvants polaires. Les catalyseurs hétérogènes sont plus souhaitables que les catalyseurs homogènes parce qu'ils ont l'avantage d'être séparés facilement et peuvent être réutilisés.

Une des étapes importantes dans la conception d'un catalyseur est de le supporter sur différents matériaux. Le support peut être dans un état préformé ou peut être synthétisé simultanément avec le catalyseur dans une même solution. Les méthodes généralement utilisées pour supporter les catalyseurs sont : a) la co-précipitation, b) le dépôt par précipitation, c) l'imprégnation sèche ou humide, d) l'échange ionique.

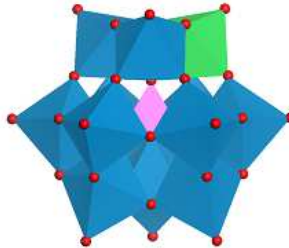
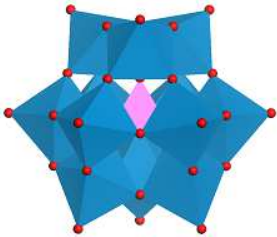
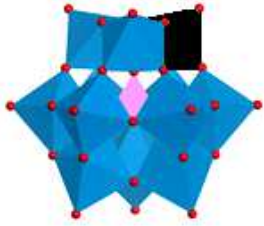
Dans ce contexte, le but de notre travail est d'identifier une méthode pour la bonne dispersion du HPA sur le support. Nous avons donc choisi la méthode d'imprégnation pour supporter nos catalyseurs et combiner les avantages poreux de l'argile à pilier de silice (SPC) et l'acidité appropriée du HPA. Nous avons intercalé les HPAs dans les matériaux mésoporeux SPC par la méthode sol-gel.

L'objectif de cette étude est de préparer des catalyseurs à base des polyoxométalates de type Keggin à base de vanadium ou de ruthénium supportés sur l'argile modifiée et de les caractériser par différentes techniques d'analyse. Ces échantillons sont destinés à être évalués en oxydation du cyclohexène en étudiant différents paramètres.

### **III.2. Récapitulatif des notations**

Nous adopterons la notation générale HPA pour hétéropolyanion, Hmont pour l'argile activée par acide et SPC pour l'argile à pilier de silice. Le tableau rassemble les formules brutes de chaque hétéropolyanioné ainsi que la notation qui sera utilisée dans le manuscrit.

**Tableau 1:** Récapitulatif des notations des hétéropolyanions (polyoxométalates).

Formules brutes des composés	Notations	Commentaires	Représentations
$H_4PMo_{11}VO_{40.n}H_2O$	PVMo	Hétéropolyanion de type Keggin substitué par le vanadium et l'atome central est le molybdène	
$H_7PW_{11}O_{39}$	PW11	Hétéropolyanion de type Keggin avec le tungstène comme atome central	
$H_5PW_{11}RuO_{39}$	PRuW	Hétéropolyanion de type Keggin substitué par le Ruthénium et l'atome central est le tungstène	

**Tableau 2 :** Récapitulatif des notations des catalyseurs.

Notations des catalyseurs	Commentaires
10 et 20%PVMo/Hmont	L'hétéropolyanion de type Keggin PVMo est déposé sur l'argile activée par acide par voie d'imprégnation humide avec deux pourcentage en masse 10 et 20 %
10 et 20%PRuW/Hmont	L'hétéropolyanion de type Keggin PRuW est déposé sur l'argile activée par acide par voie d'imprégnation humide avec deux pourcentage en masse 10 et 20 %
10 et 20%PVMo-SPC-SG	L'hétéropolyanion de type Keggin PVMo est incorporé dans la matrice d'argile modifié par silice par voie d'intercalation avec deux pourcentage en masse 10 et 20 %
10 et 20%PRuW-SPC-SG	L'hétéropolyanion de type Keggin PRuWest incorporé dans la matrice d'argile modifié par silice par voie d'intercalation avec deux pourcentage en masse 10 et 20 %

### **III.3. Caractérisations des catalyseurs**

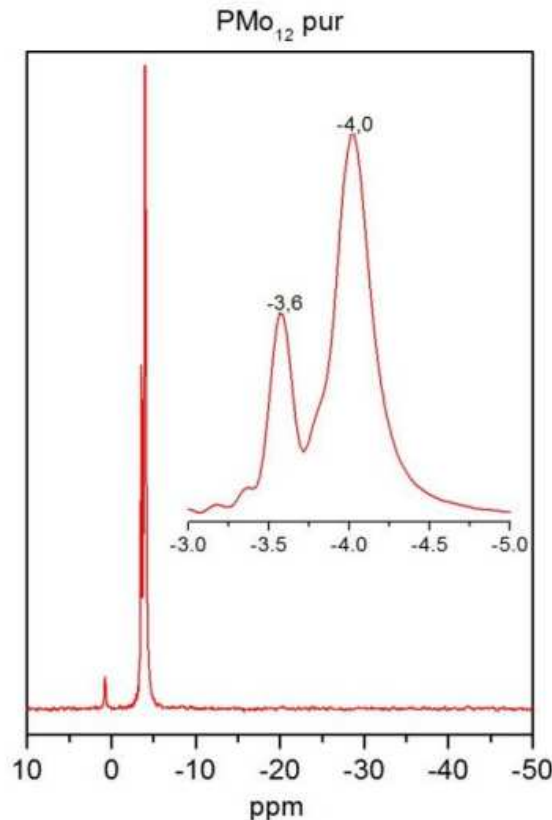
Les solides ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyse :

- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un outil privilégié pour la détermination structurale sur un produit purifié.
- L'analyse élémentaire a été déterminée par fluorescence X (FX) pour vérifier l'écart entre les teneurs en molybdène, phosphore et vanadium et les teneurs cibles.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet la mesure des variations de masse que subit un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. L'analyse thermique différentielle ATD est une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques à cinétique rapide, dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée à tout instant en fonction de la température.
- Les surfaces sont mesurées par la technique dynamique de physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide. La méthode BET donne des informations sur l'aire spécifique.
- La diffraction du rayonnement X à température ambiante effectuée sur les échantillons a permis d'identifier les phases cristallines constitutives des solides.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR)) permet d'identifier le type ou la nature des vibrations des liaisons. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .
- La spectroscopie UV-Visible est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs et ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction.

#### ***III. 3.1. Caractérisation par Spectroscopie RMN $^{31}\text{P}$***

La spectroscopie RMN du noyau  $^{31}\text{P}$  permet d'obtenir des informations sur l'environnement proche du phosphore. Dans le cas d'une molécule symétrique comme le  $\text{PMo}_{12}$ , le tétraèdre de phosphore central partage ces sommets avec quatre triades  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ . Son environnement est donc bien défini, ce qui donne lieu à un signal fin caractéristique de cet HPA. Cependant, on observe deux pics sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  enregistré à l'angle magique (MAS), représenté sur la figure 1, du HPA de départ : le  $\text{PMo}_{12}$ .

Ce spectre est composé de trois pics à 0, - 3,6 et - 4 ppm. Le pic à 0 ppm correspond à des résidus d'acide phosphorique contenu dans les cristaux du composé  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Damyanova *et al.* ont réalisé une étude structurale du  $PMo_{12}$  calciné à plusieurs températures. Ils en ont déduit que le noyau de phosphore est sensible à l'état d'hydratation de l'HPA. Ainsi, le signal à - 3,6 ppm correspond à l'HPA déshydraté tandis que celui à - 4 ppm correspond au polyanion dans sa forme hydratée [2].

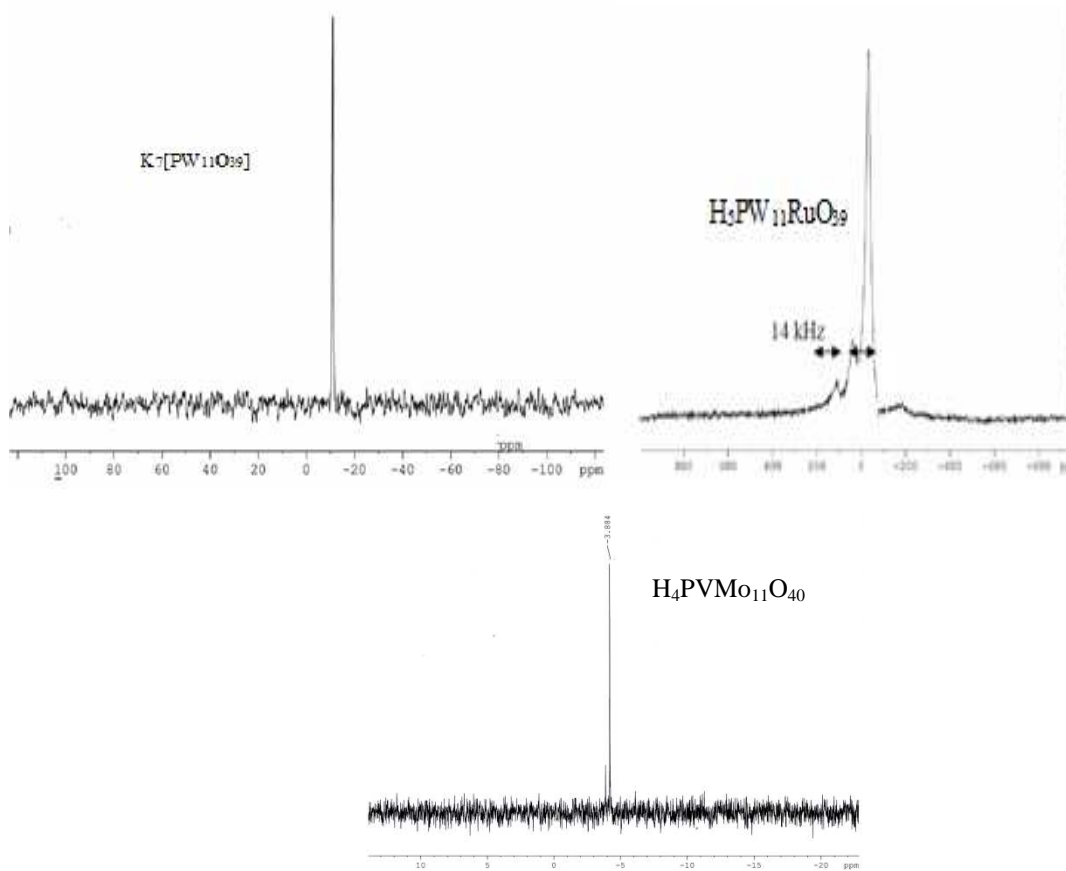


**Figure 1 :** Spectre  $^{31}P$  MAS de l'anion de Keggin  $PMo_{12}$  [2]

Le spectre MaS RMN  $^{31}P$  du PVMo est présenté dans la figure 2. Le déplacement chimique du  $^{31}P$  fournit des informations importantes sur la structure, la composition et sur les états électroniques de ces matériaux. Le spectre  $^{31}P$  RMN du PVMo (Figure 2) montre un déplacement chimique  $\delta$  à - 3,88 ppm; c'est en bon accord avec celui rapporté par d'autres auteurs [3].

Les spectres MAS RMN  $^{31}P$  du PW11 et PRuW sont aussi représentés dans la figure 2. D'après Massart *et al.*, le déplacement d'un WO à partir de l'unité Keggin de PW12 ( $PW_{12}O_{40}$ ) mène à une diminution de la valeur du déplacement chimique  $\delta$  par 4,5 ppm ( $\delta$  pour  $PW_{12}O_{40}$  est - 14,99 ppm et pour  $PW_{11}O_{39}$  est - 10,5 ppm) [4]. La valeur du  $\delta$  pour PRuW est de - 10,8 ppm. Ceci indique la formation de PW11 dans le matériel synthétisé. La

variation dans la valeur de  $\delta$  comme l'élargissement du signal est attribuée au changement de l'environnement chimique autour de l'atome central de P, à savoir à la formation de la liaison Ru-O-W. Cependant, aucun décalage appréciable ne peut pas être dû à la présence de Ru(III).



**Figure III-2 :** Spectres MAS-RMN  $^{31}\text{P}$  du  $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ ,  $\text{H}_5\text{PW}_{11}\text{RuO}_{39}$  et  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

### III. 3.2. Propriétés texturales et structurales des catalyseurs

#### III. 3.2.2. Analyse élémentaire par Fluorescence des rayons X

La composition chimiques des matériaux ainsi que le pourcentage massique des éléments P, Mo, V, W et Ru sont déterminés par la technique de FRX en utilisant Thermo Electron ARL-ADVANT<sup>XP</sup> X-ray fluorescence spectrophotometer. La quantification a été effectuée en utilisant le logiciel thermo de l'électron UNIQUANT.

Les résultats de l'analyse chimique des matériaux (Tableau III-3) ont été ajustés en considérant 11 atomes de molybdène par unité de Keggin, selon la nature de HPA, qui sont en bon accord avec la stœchiométrie désirée pour le phosphore, le molybdène et le vanadium. Les proportions les plus élevées de  $\text{SiO}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont conformes à la nature du support argile. Les faibles pourcentages massiques des cations échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) dans les matériaux sont attribués à l'échange de ces ions pendant la première étape de la

synthèse (la purification). La quantité de SiO<sub>2</sub> a augmenté de manière significative pour les échantillons intercalés. La diminution de la quantité d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est due à la dealumination partielle de l'argile.

D'ailleurs, pour les matériaux supportés, les quantités initiales des éléments Si, P, Mo et V dans PVMo/HMont ont été trouvées dans les limites des erreurs expérimentales de 1 % poids. En référence aux rapports de Mo/P et de V/P, des valeurs moyennes de 11 et de 1, respectivement, ont été obtenues pour chacune des deux préparations, indiquant que les quantités de métaux utilisés ont été préservées dans les deux matériaux supportés.

Les résultats de l'analyse de FRX (Tableau 3 et 4) indiquent que les réels pourcentages des hétéropolyanions (PVMo et PRuW) dans les matériaux sont semblables aux pourcentages (10 % et 20 % en poids) dans les mélanges de synthèse. En outre, les rapports molaires de P/Mo et P/W dans les tous les catalyseurs sont un peu près de 1/11, ce qui suggère que la structure de Keggin est bien préservée.

**Tableau 3 :** Composition chimique des catalyseurs à base de PVMo à partir de FRX.

Catalyseurs	Contenus (massique %)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sup>a</sup>	Mo <sup>a</sup>	V <sup>a</sup>
PVMo	-	-	-	-	-	-	-	-	0,99	11,00	1,00
HMont	57,12	23,87	2,62	0,43	3,10	0,30	2,70	0,24	-	-	-
10%PVMo/HMont	55,31	22,20	2,64	0,01	1,80	0,09	3,28	0,22	0,98	11,00	1,00
20%PVMo/HMont	53,82	23,12	2,92	0,01	2,01	0,09	3,00	0,21	1,05	10,99	1,00
10%PVMo-SPC-SG	70,59	21,65	1,52	0,00	1,52	0,03	2,23	0,05	0,99	10,97	0,99
20% PVMo-SPC-SG	72,22	21,35	1,41	0,00	1,51	0,03	2,25	0,05	0,98	10,98	0,99

<sup>a</sup> ces nombres correspondent aux nombres d'atomes déduits de % en poids trouvé de FRX, car le nombre d'atomes de Mo est fixé à 11.

**Tableau 4 :** Composition chimique des catalyseurs à base de PRuW à partir de FRX.

Catalyseurs	Contenus (massique %)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sup>a</sup>	W <sup>a</sup>	Ru <sup>a</sup>
PW11	-	-	-	-	-	-	-	-	0,97	10,98	-
PRuW	-	-	-	-	-	-	-	-	0,98	10,99	0,99
HMont	57,12	19,87	2,62	0,43	3,10	0,30	2,70	0,24	-	-	-
10%PRuW/HMont	55,31	22,20	2,64	0,01	1,80	0,09	3,28	0,22	0,99	11,00	0,99
20%PRuW/HMont	53,82	23,12	2,92	0,01	2,01	0,09	3,00	0,21	1,05	10,99	0,99
10%PRuW-SPC-SG	71,83	21,64	1,60	0,00	1,53	0,06	2,22	0,06	1,02	10,98	0,97
20% PRuW-SPC-SG	73,25	21,40	1,59	0,00	1,53	0,06	2,26	0,06	1,00	11,00	1,04

<sup>a</sup> ces nombres correspondent aux nombres d'atomes déduits de % en poids trouvé de FRX, car le nombre d'atomes de W est fixé à 11.

### III. 3.2.2. Analyse thermogravimétrique

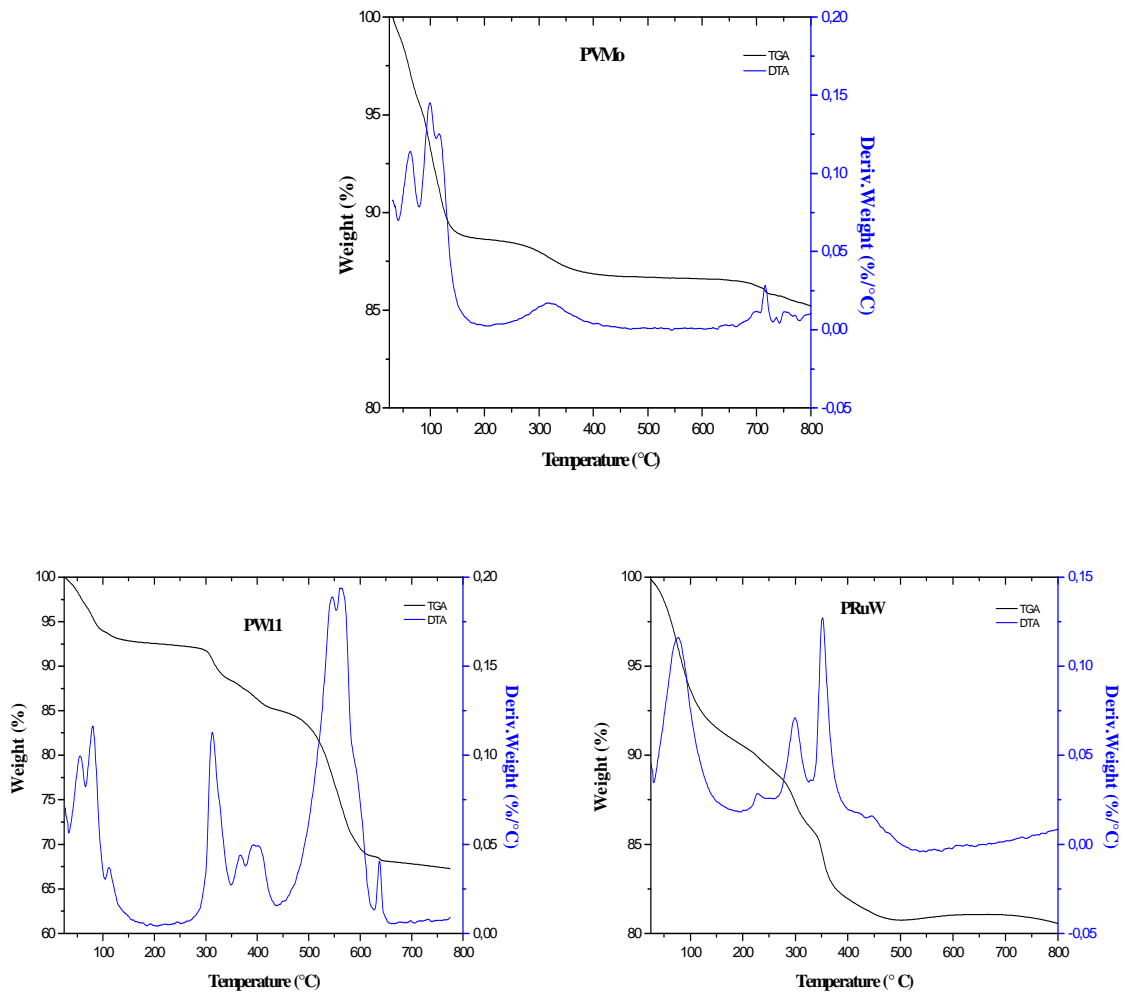
L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour contrôler la décomposition thermique des matériaux frais, HPA, et supportés dans les conditions de la calcination. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées en utilisant une thermo balance TA instruments 2960 SDT V3. Les analyses sont effectuées sous azote entre la température ambiante et 800 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C min<sup>-1</sup>. Les cellules en Quartz ont été utilisées comme support témoin avec  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme référence.

#### 2.a. Les hétéropolyanions (HPAs)

Le comportement thermique des hétéropolycomposés a été étudié au moyen de la thermogravimétrie (TG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD). L'ATG est un moyen de détermination du nombre de molécules d'eau contenues dans le solide étudié. De plus, elle met en évidence :

- ✓ l'existence d'hydrates intermédiaires ;
- ✓ le domaine de stabilité de l'anhydre ;
- ✓ le départ des molécules d'eau de constitution.

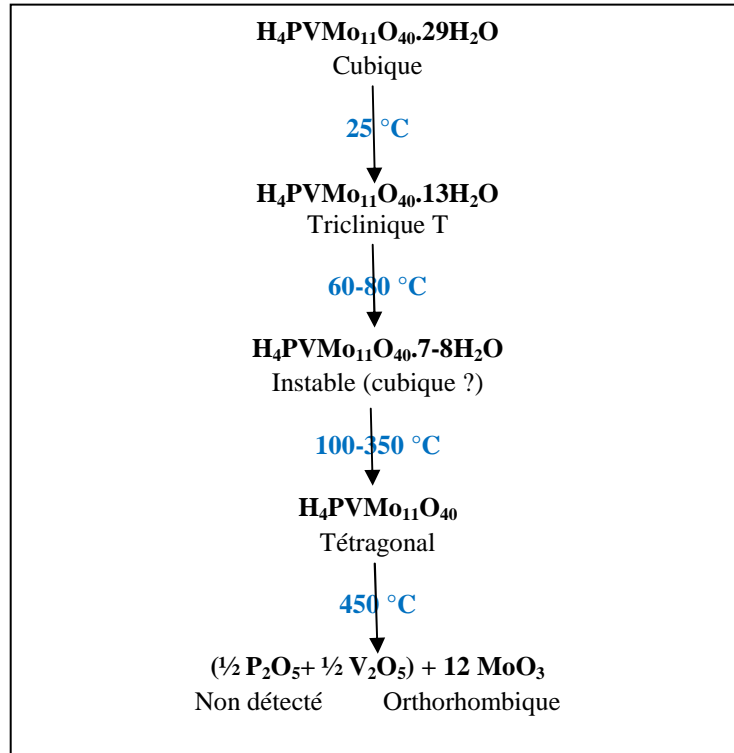
Les courbes ATG/ATD des hétéropolyanions PVMo, PW11 et PRuW sont représenté dans la figure 3. Entre 50 et 125 °C, l'ATD prouve que toutes les molécules d'eau ne jouent pas le même rôle. Dans ce domaine de température, nous avons observé des pics endothermiques dues à la présence des molécules d'eau agissant l'une sur l'autre dans différentes manières. Les protons du H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> avec grande quantité d'eau existent en deux formes H<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ou H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. L'HPA possède une eau de cristallisation qui lie les unités étroites de Keggin dans la structure secondaire en formant des ponts en eau. La perte de masse, entre 50 et 125 °C, observés dans les analyses d'ATG, indique que PVMo est hydraté avec 13 molécules de l'eau (Figure 3). Au-dessus du ~ 450 °C, l'ATD prouve que PVMo se décomposent en un mélange d'oxydes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub> [5].



**Figure 3 :** Courbes ATG/ATD des hétéropolyanions : PVMo, PW11 et PRuW

Thermiquement, l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  se décompose selon le schéma suivant <sup>[6]</sup>.



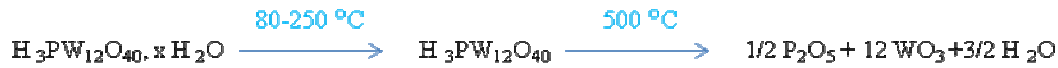


**Schéma 1 :** Décomposition thermique du PVMo

Pour le PW11, la teneur en eau (eau d'hydratation) a été déterminée à partir de la perte de poids entre 30-170 °C. La perte de poids total a été déterminée par TG en chauffant l'échantillon jusqu'à 800 °C, et en supposant la formation d'un résidu de formule  $11\text{WO}_3$  et  $1/2 \text{P}_2\text{O}_5$ . La stabilité thermique de tous les composés a été étudiée par ATD.

Le thermogramme du composé PW11 (Figure 3) montre une perte de poids de l'ordre de 8 % attribuée à la perte de l'eau d'hydratation pour des températures entre 30 – 200 °C et qui correspondent à quatorze molécules d'eau d'hydratation. Une autre perte de (0,2 %) est observée entre 370 °C et 380 °C, en raison de la cristallisation d'oxydes à partir du polyoxotungstate <sup>[4, 7]</sup>.

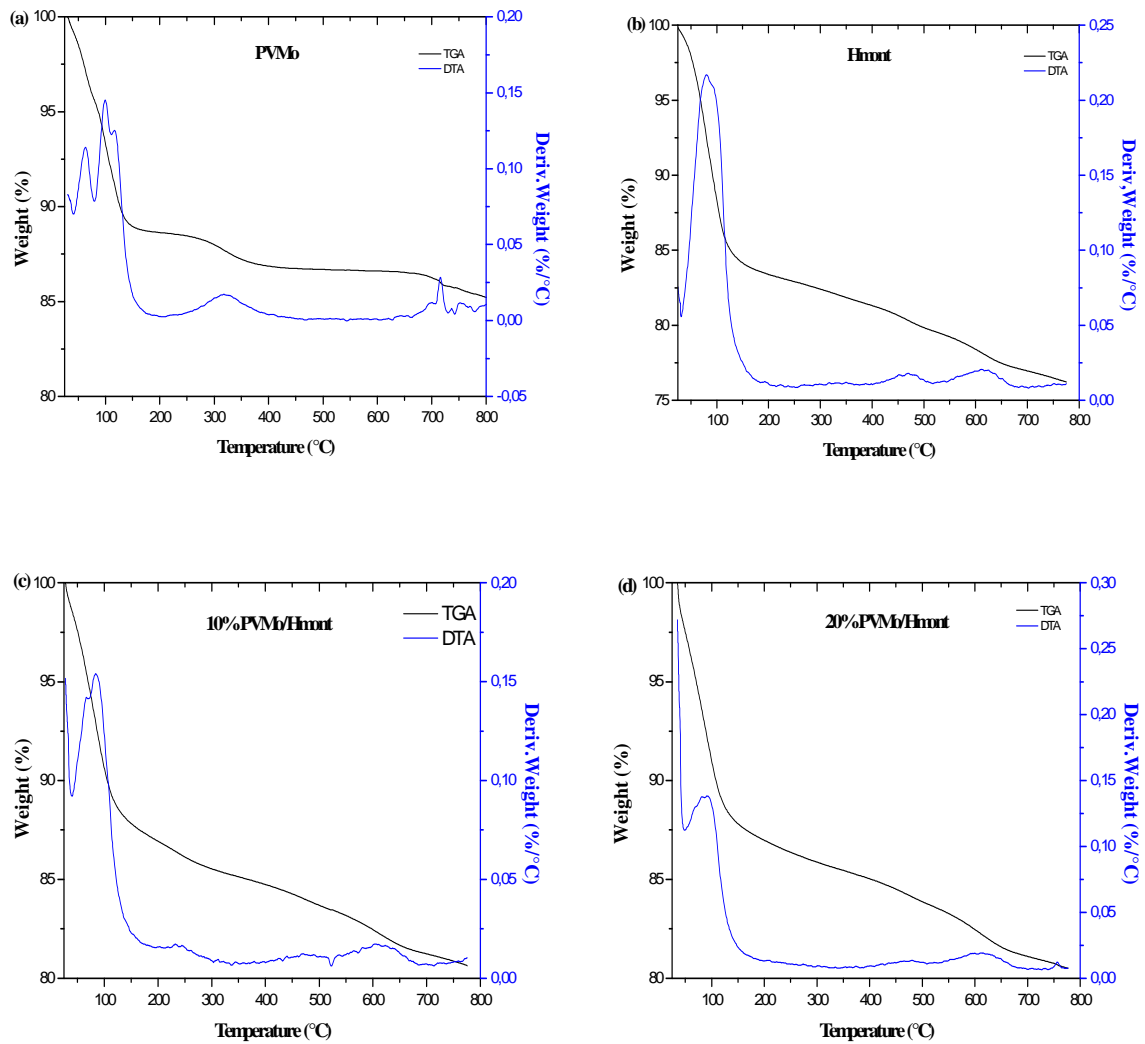
En agrément avec les analyses ATG, la courbe ATD du composé PW11 présente deux pics endothermiques qui sont dû au départ de l'eau d'hydratation. Le pic exothermique observé vers 375 °C est attribué à la cristallisation des oxydes à partir du polyoxotungstates. Le processus de traitement thermique de l'acide phosphotungstique se montre semblable à celui de l'acide phosphomolybdique et l'acide vanadophosphomolybdique avec une décomposition irréversible de l'acide à 540 °C en oxydes de tungstène et de phosphore se montrant ainsi plus stable thermiquement <sup>[8]</sup>. Okuhara et al. <sup>[6b]</sup> résumant la décomposition thermique de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  par les équations suivantes :



### 2.b. Les catalyseurs imprégnés sur l'argile activée par acide :

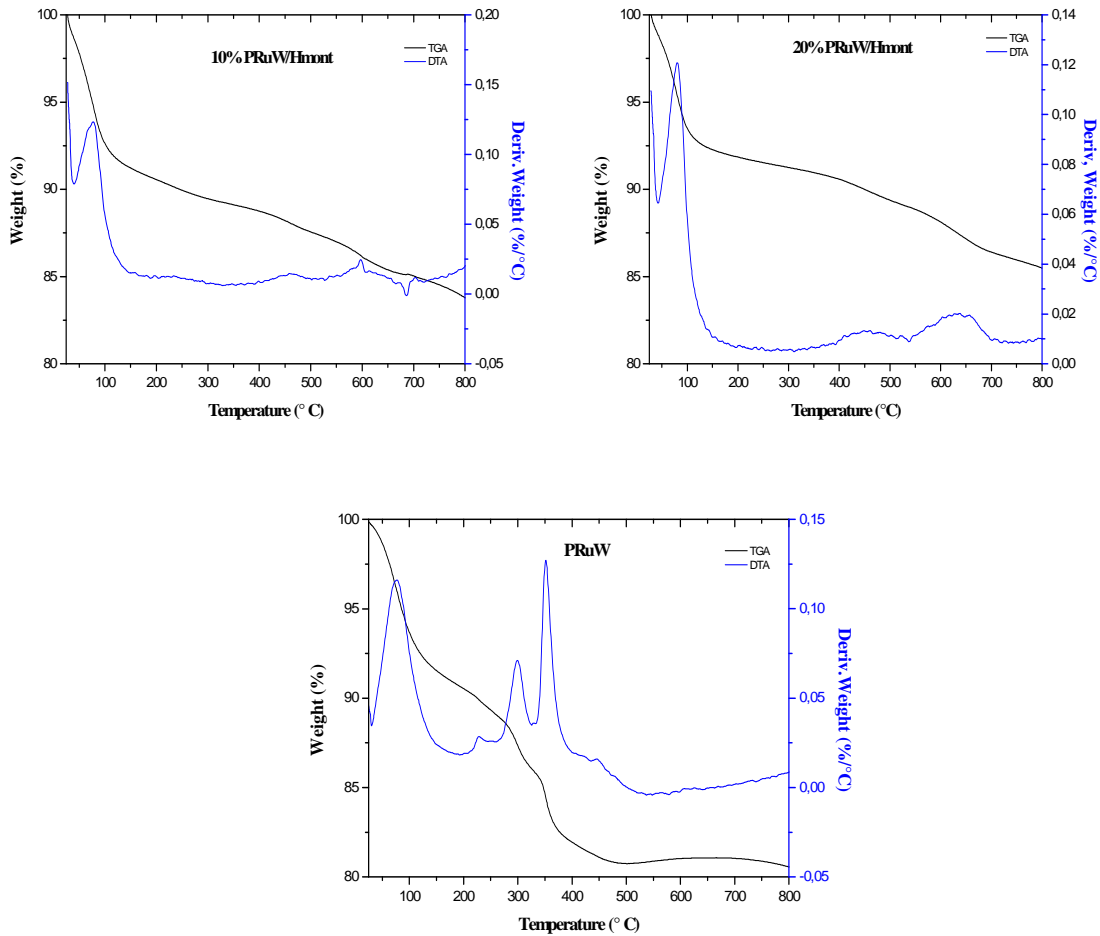
Les courbes ATG/ATD de l'argile activée par acide Hmont (Figure 4) a montré un signal endothermique en-dessous de 100 °C ce qui représente la déshydratation de la structure smectique. Une perte de masse régulière d'environ 17 %, jusqu'à 500 °C, a été attribuée à la perte de l'eau physisorbée de la couche intercalaire et au dehydroxylation provoquée par la rupture des groupements OH structuraux dans le support Hmont <sup>[9]</sup>.

L'analyse ATG du PVMo supporté sur l'argile activée par acide (Figure 4) a montré une perte de masse d'environ 18 % dans l'échelle de température de 80 - 150 °C due à une perte de molécules d'eau adsorbées. On a également observé une perte de masse progressive d'environ 3 %, jusqu'à 500 °C, qui indique une augmentation de la stabilité thermique de PVMo sur le support HMont. Ceci pourrait être dû à la formation des liaisons intermoléculaires entre le support et l'hétéropolyanion ; il indique la présence d'une interaction physique entre eux <sup>[10]</sup>.



**Figure 4:** Courbes ATG/ATD du (A) PVMo (B) HMont (C) 10 % PVMo/HMont (D) 20 % PVMo/HMont

L'analyse ATG du PRuW supporté sur l'argile activée par acide (Figure 5) a montré une perte de masse d'environ 18 % dans l'échelle de température de 80 - 150 °C dus à une perte de molécules d'eau adsorbées. On a également observé une perte de masse progressive d'environ 2 %, jusqu'à 500 °C, qui indique une augmentation de la stabilité thermique du PRuW sur le support HMont. Ceci pourrait être dû à la formation des liaisons intermoléculaires entre le support et l'heteropolyanion ; il indique la présence d'une interaction physique entre eux <sup>[11]</sup>.



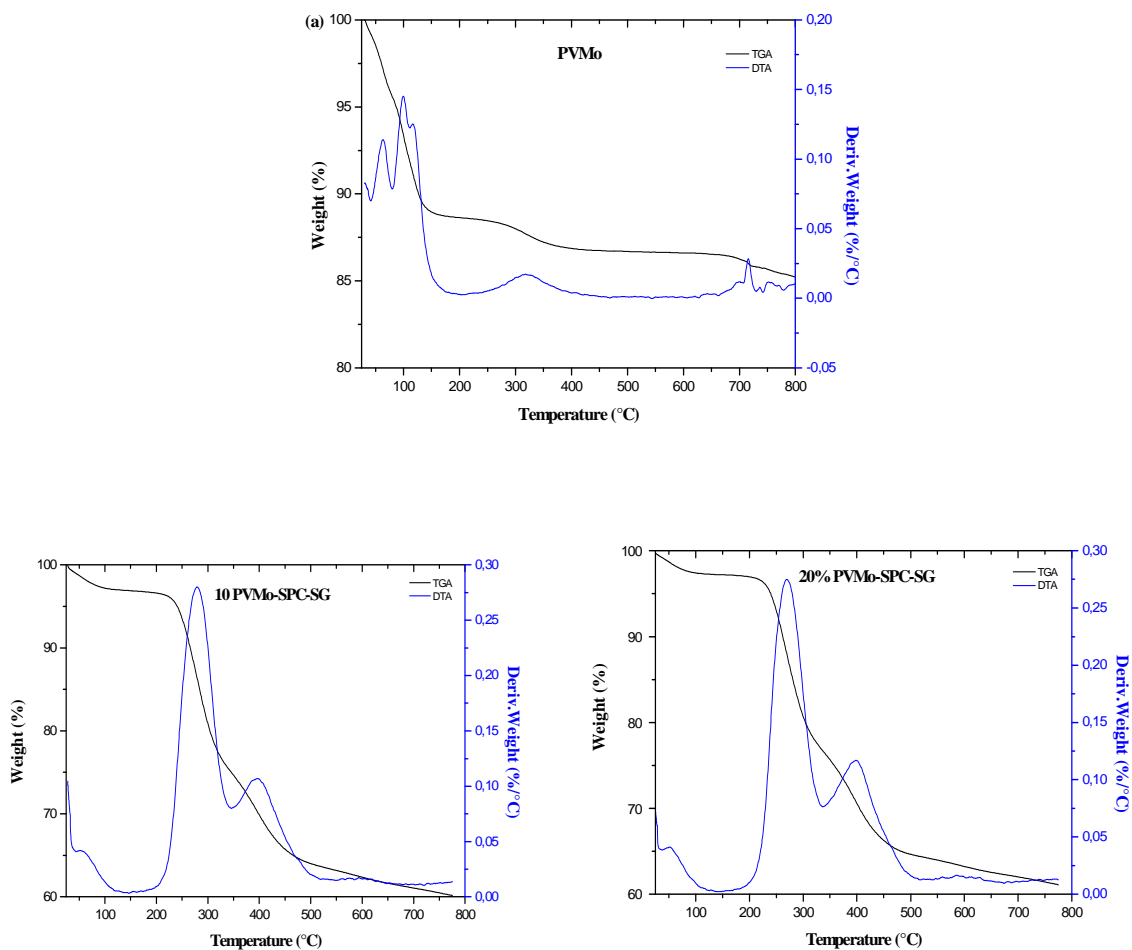
**Figure 5:** Courbes ATG and ATG du 10%PRuW/HMont, 20% PRuW/HMont et PRuW

### 2.a. Les HPAs intercalés:

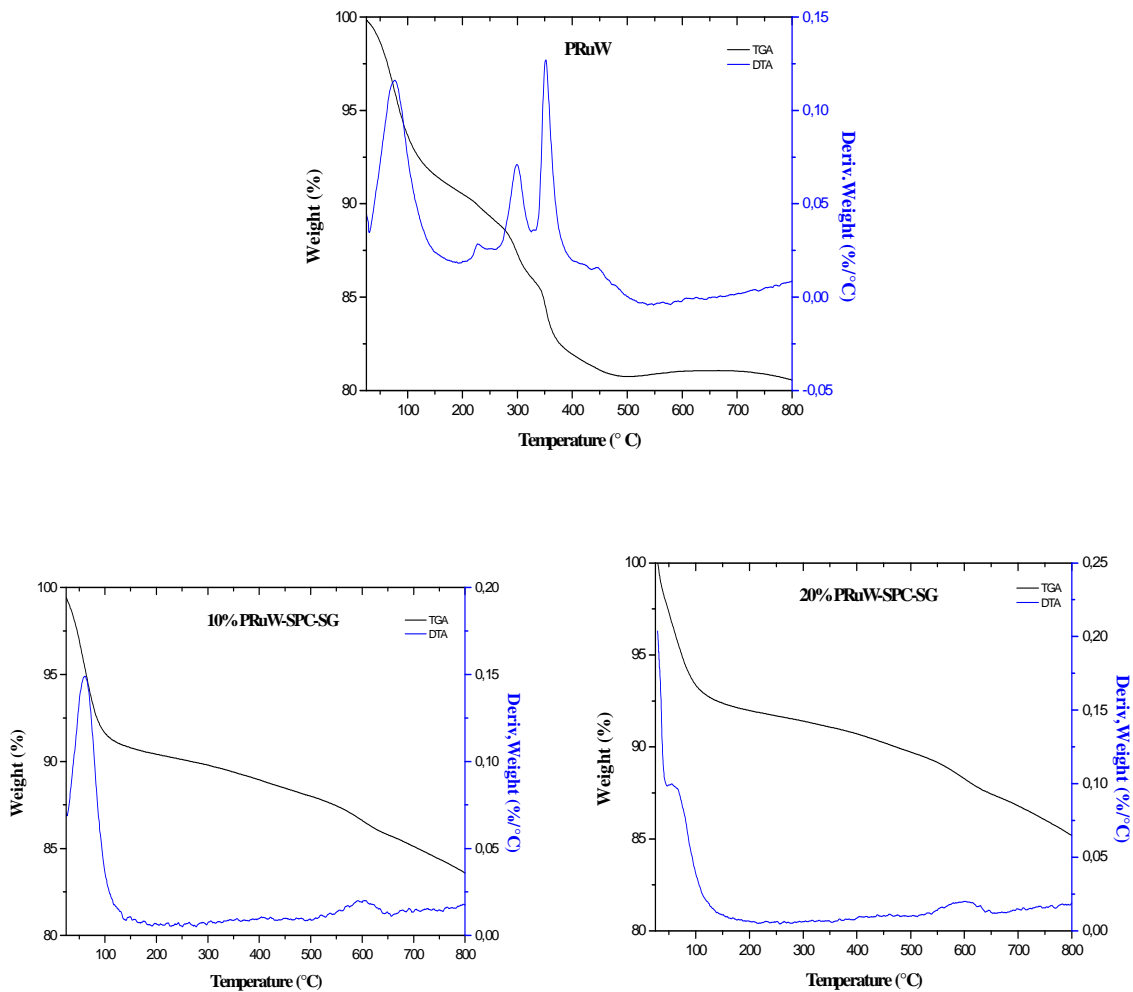
Les courbes ATG-ATD des échantillons PVMo, HPW, PVMo-SPC et PRuW-SPC avant la calcination dans la région de la température de 25-800 °C sont rassemblées dans les figures 6 et 7. Pour tous les catalyseurs, nous avons une perte de masse en-dessous de 100 °C qui est due à la perte de l'eau physisorbée. La perte de masse dans la gamme de 210-400 °C pour les échantillons SPC (Figures 6 et 7) est due à la décomposition du CTAB dans les matériaux. Les courbes d'ATD correspondantes indiquent que l'élimination de CTAB est associée à un pic endothermique pointu centré à 323 °C [12]. Un autre pic endothermique centré à 706 °C correspond à l'effondrement de la structure mesoporeuse [13].

Pour tous les échantillons PVMo-SPC, un pic endothermique correspondant à la perte de l'eau dans l'hétéropolyanion (PVMo) est également apparu à environ 200 °C (Figure 6). Les pics endothermiques entre 340 et 356 °C dans la courbe ATD peuvent être attribué à la décomposition de l'agent tensio-actif. La température de décomposition de l'agent tensio-actif

décalée aux températures plus élevées est due à son interaction avec le PVMo. Un pic endothermique correspondant à la perte des protons acides du PVMo à 478 °C, à 488 °C dans les diagrammes de l'ATD du 10%PVMo-SPC-SG et 20%PVMo-SPC-SG respectivement (Figure 6). Pour les échantillons 10%PRuW-SPC-SG et 20%PRuW-SPC-SG (Figure 7) ce pic endothermique n'apparaît pas. En comparaison avec HPA pur (PVMo et PRuW), la stabilité du HPA dans les échantillons HPA-SPC-SG a augmenté, ce qui implique que l'intercalation de l'hétéropoly anion ne détruit pas la structure du HPA-SPC-SG. Les courbes de TG-ATD montrent aussi que les échantillons de HPA-SPC-SG peuvent être obtenus après le traitement des gels à 400 °C pour 6 h.



**Figure 6:** Courbes ATG/ATD des matériaux PVMo, HMont, 10%PVMo/HMont et 20%PVMo/HMont



**Figure 7:** Courbes ATG/ATD des matériaux PRuW, 10%PRuW-SPC-SG et 20%PRuW-SPC-SG.

De plus, on comparant la courbe ATD des échantillons HPA-SPC-SG (Figure 6 et 7) à celle du HPA pur, nous remarquons une la décomposition complète de l'hétéropolyanion à environ 630 °C, indiquant que les échantillons HPA-SPC-SG ont évidemment augmenté la stabilité thermique du l'hétéropolyacide HPA. Le pic endothermique correspondant à l'effondrement de la structure mésoporeuse est également apparu dans la courbe d'ATD des échantillons PVMo-SPC-SG. Ceci implique l'incorporation du HPA n'a pas détruit la structure de la couche intercalaire des échantillons HPA-SPC-SG. Les courbes ATG/ATD montrent également que les échantillons HPA-SPC-SG peuvent être obtenus après traitement à 400 °C pendant 6 h.

**III. 3.2.3. Analyse texturale BET**

**3.a. *Les HPAs imprégnés sur argile active par acide***

La surface spécifique et le volume poreux du Hmont et PVMo supporté sont données dans le tableau 5. Il s'avère, qu'en général, la surface spécifique et le volume poreux de HMont diminuent considérablement après le dépôt de PVMo. La surface spécifique ( $195 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et le volume poreux total ( $0,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) du Hmont diminuent au fur et à mesure que la quantité du PVMo déposée augmente. Ainsi, pour 20%PVMo, la surface spécifique chute à  $141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et le volume poreux total à  $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  seulement. La surface spécifique élevée de l'argile activée par acide est due au déplacement de l'aluminium des sites octaédriques dans les feuillets d'argile.

La diminution de la surface spécifique ainsi que du volume poreux après le dépôt du PVMo peut être dû au blocage des pores par les molécules du PVMo. Ces observations suggèrent que les unités de Keggin ne pénètrent pas à l'intérieur des pores mais restent plutôt en dehors de la surface du support. Bien que, dans d'autres travaux, les auteurs considèrent que les HPAs peuvent entrer dans les pores du support <sup>[14]</sup>, nous croyons que ces conclusions ne tiennent pas compte de la question de la répulsion anion-anion et de l'interaction chimique entre le support et les protons de HPA qui pourrait affecter l'endroit final de HPA dans/sur le support.

Les isothermes complètes d'adsorption-désorption des échantillons calcinés, sont présentées dans la figure 8 (A). Toutes les courbes sont presque semblables et peuvent être incluses dans le type IV de la classification d'IUPAC. Les boucles d'hystérésis, aux faibles pressions, indiquent la présence des microspores <sup>[15]</sup>.

**Chapitre III : Caractérisations des matériaux préparés**

**Tableau 5:** Les propriétés texturales des catalyseurs préparés par déposition du HPA sur l'argile active par acide en utilisant la méthode d'imprégnation

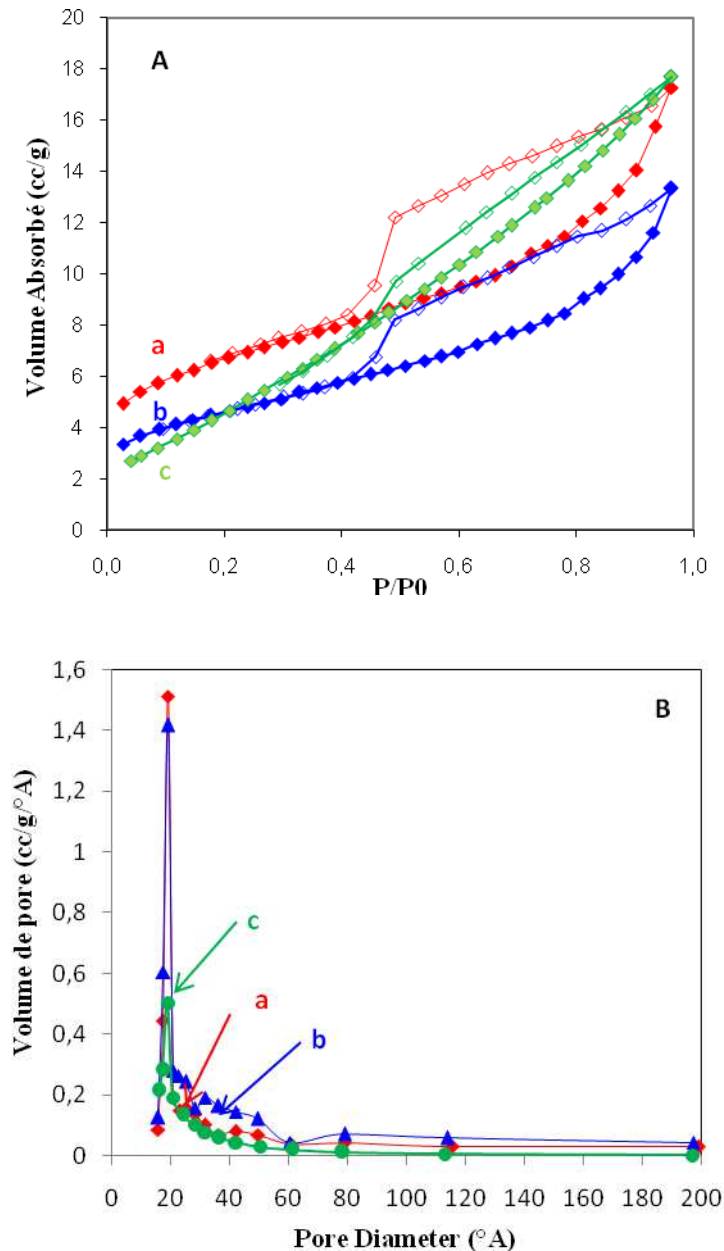
Catalyseur	$S_{\text{BET}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{BET}}^*$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{micro}}^t$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{meso}}^{\text{BJH}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{tot}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_m$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{mes}}^{\text{BJH}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$T_p^{\text{BJH}}$ / Å	$T_p^{\text{HK}}$ / Å	$T_p^{\text{moy}}$ / Å	$d_{001}$ /
HMont	195	195	7,0	187	0,27	0,005	0,26	1,89	1,84	28,0	1,65
10% PVMo/HMont	162	175	53,4	144	0,21	0,028	0,18	1,93	1,83	26,1	1,68
20% PVMo/HMont	141	156	58,3	121	0,17	0,030	0,14	1,97	1,84	23,8	1,73
10% PRuW/HMont	143,27	175	0	141	0,21	0	0,21	1,91	1,84	28,8	1,84
20% PRuW/HMont	41,76	156	8,7	46	0,06	0,005	0	1,90	1,84	29,5	2,09

\* $S_{\text{BET}}$ : la surface spécifique théorique provenant du support a été calculée par  $S_{\text{Hmont}}^{\text{BET}} (100 - x)$  avec x en % poids du HPA.

Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ), surface et volume des micropores ( $S_{\text{micro}}^t, V_m$ ), surface et volume des mésopores ( $S_{\text{BJH}}, V_{\text{mes}}^{\text{BJH}}$ ), volume poreux totale à  $P/P_0=0,96$  ( $V_{\text{tot}}$ ), taille de pore par la méthode BJH et HK ( $T_p^{\text{BJH}}, T_p^{\text{HK}}$ ) et la taille moyenne des pores ( $T_p^{\text{moy}}$ ) sont calculés à partir d'isotherme d'adsorption d'azote.

$d_{001}$  : espace interfoliaire calculé à partir de DRX



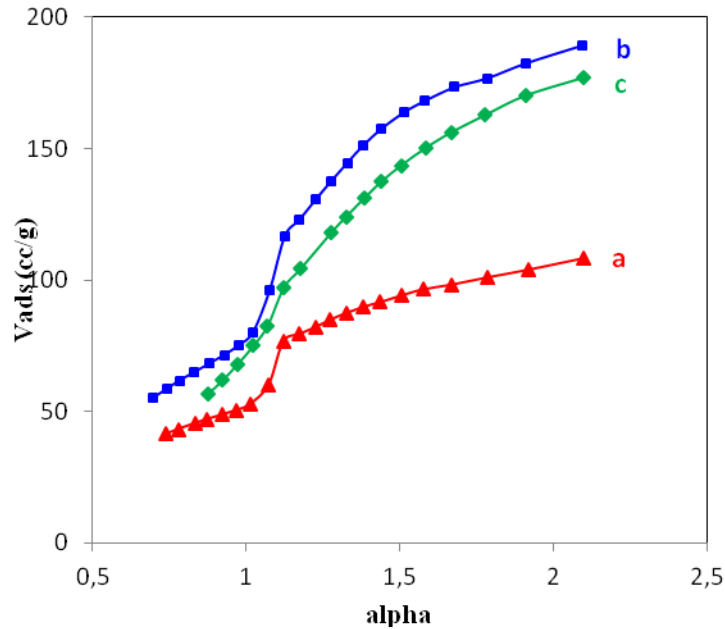


**Figure 8:** (A) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (B) Courbes de distribution de la taille des pores des différents catalyseurs déterminés par la méthode BJH.

a- 20 % PVMo/HMont      b- 10 % PVMo/HMont      c- HMont

Assumant les pores pour être cylindriques, le rayon moyen de pore peut être calculé en utilisant la formule  $r = 2 V_p / S_p$ , où  $r$  est le rayon moyen de pore,  $V_p$  est le volume de pore, et  $S_p$  est la surface spécifique interne des pores. Le rayon moyen de pore calculé par cette méthode est rapporté dans le tableau 5, augmente avec l'augmentation du % de PVMo. Il est intéressant de noter que la distribution des pores, déterminée à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption de  $N_2$  en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (figure 8 (B)), prouve que les tailles moyennes de pore pour différents pourcentages en poids de PVMo sur HMont sont dans la région microporeuse.

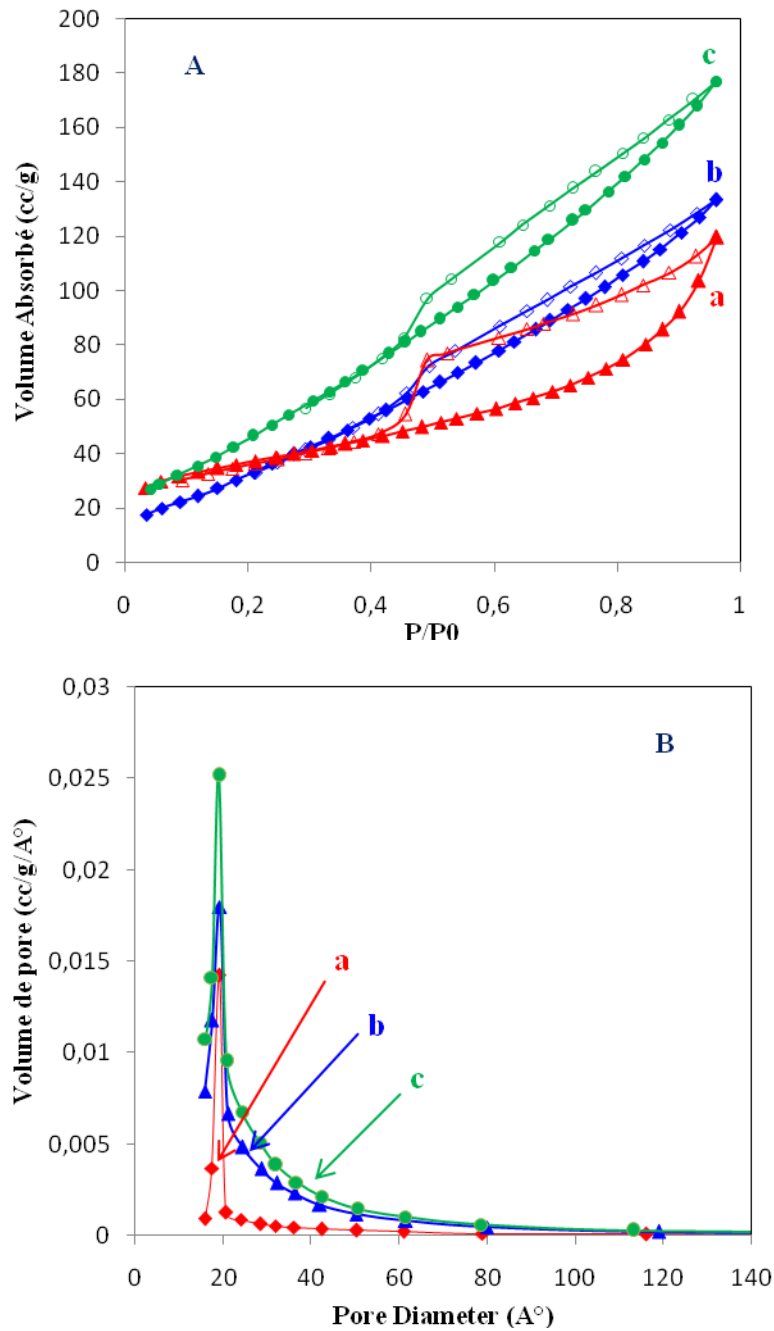
Les courbes  $\alpha_s$  des matériaux sont aussi présentées dans la figure 9, nous avons une déviation de haut en bas dans tous les cas. Les volumes de micropore calculé à partir de l'interception de la courbe  $\alpha$  avec l'axe des volumes adsorbés sont également présentés dans le tableau 5.



**Figure 9:** Courbes  $\alpha_s$ -plots pour (a) 20%PVMo/HMont, (b) 10%PVMo/HMont et (c) HMont

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour le support l'argile activée par acide et les catalyseurs PRuW supportés calcinés sont présentées sur la figure 10. Toutes les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis type H4. Ce type de boucle d'hystérésis indique que les catalyseurs possèdent des tailles de pore et des formes uniformes.

La position de la pression relative ( $P/P_0$ ) à laquelle on observe des étapes d'inflexion est liée au diamètre de pore. Nous considérons que l'inflexion fournit des informations sur l'uniformité de pore. La figure 10 montre deux étapes de condensation capillaire pour le substrat. La boucle d'hystérésis pour ces matériaux commence à  $P/P_0$  d'environ 0,4-0,42, indiquant la présence la microporosité.



**Figure 10:** (A) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (B) Courbes de distribution de la taille des pores des différents catalyseurs déterminés par la méthode BJH.  
 a- 20%PRuW/HMont      b- 10%PRuW/HMont      c- HMont

L'imprégnation de l'argile activée par acide avec PRuW réduit leur surface spécifique ainsi que leur porosité. Cette diminution, après imprégnation, est peut être due au blocage des pores par les particules de HPA, le diamètre du HPA (approximative 12 Å) [16] étant plus petit que la taille moyenne de mésopore (~38 Å) qui mène habituellement à une diminution en diamètre de pore.

Des observations semblables ont été rapportées par d'autres auteurs, qui ont utilisé diverses montmorillonites (argile) comme support des hétéropolyacides, [10b, 11, 17] une

diminution de la surface spécifique et de la porosité (contribution des mésopores) spécialement pour Hmont.

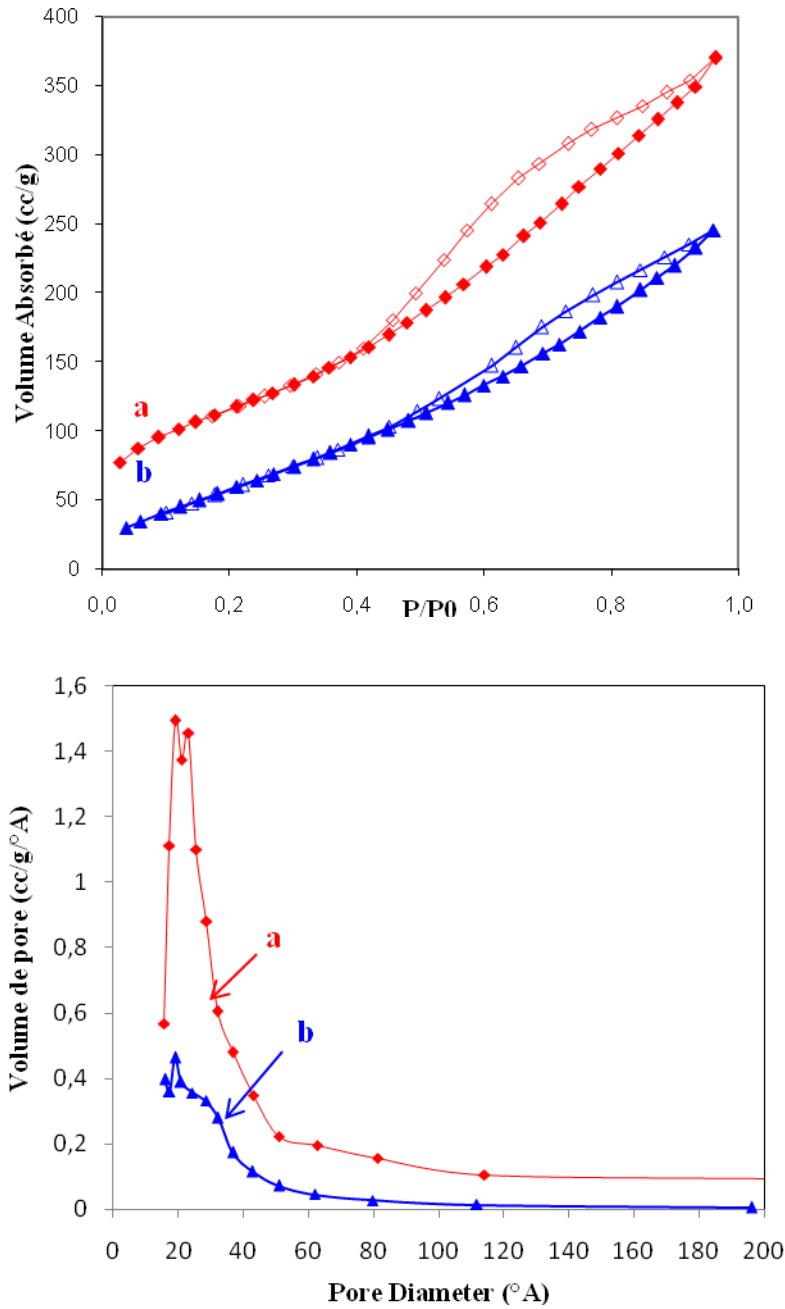
Le dépôt de 10%PRuW sur Hmont a moins d'impact significatif sur la surface spécifique et sur la porosité que dans le cas de 20%PRuW/Hmont. Les mesopores sont partiellement remplis de PRuW. L'effet de blocage des pores avec PRuW est plus remarqué pour le catalyseur 20%PRuW/Hmont (tableau 5).

L'imprégnation diminue la surface spécifique de Hmont. Les valeurs théoriques qui devraient être obtenues pour les matériaux supportés si la phase active était bien dispersée et n'avait aucune surface spécifique sont également rapportées <sup>[18]</sup>. Dans ce cas, la superficie du catalyseur provient seulement du support Hmont. Comparant les valeurs théoriques et mesurées, on peut voir que tous les catalyseurs montrent une surface spécifique légèrement plus élevée que ce qui est prévu par les calculs. Ceci indique que la phase active de PRuW contribue partiellement à la surface spécifique de catalyseurs même si PRuW a une surface très basse. La diminution des valeurs du volume de pore peut s'expliquer par : (i) la faible porosité de la phase active PRuW et (ii) le blocage des pores du support (Hmont) par la phase active. Les différences dans la porosité sont principalement liées à une diminution de la contribution des mesopores. Ces résultats sont attribués à l'agglomération des particules d'HPA, qui seraient détaillées dans la partie DRX. En outre, des molécules de PRuW sont partiellement hydrolysées et transformées en une autre espèce, pas bien identifiée, telle que les ions lacunaires observés dans les spectres FTIR et RMN. Par conséquent la discussion de cette observation semble être plus difficile que dans le cas de montmorillonite activée par acide.

### **3.b. Les HPAs intercalés :**

Les isothermes d'adsorption/désorption et la distribution des pores des catalyseurs PVMo-SPC-SG sont présentés dans la figure III-11. Tous les échantillons présentent une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3 commençant à environ 0,4 de pression partielle, qui sont les caractéristiques des matériaux mésoporeux avec des pores cylindriques <sup>[19]</sup>. Néanmoins, la partie principale de l'hystérésis est toujours pour les valeurs de  $P/P_0$  comprises entre 0,50 et 0,95. Une augmentation progressive de l'adsorption de  $N_2$  aux pressions partielles moyennes ( $P/P_0$  : 0,05 – 0,45) suggère que ces matériaux possèdent des supermicropores et de petits mésopores. Les données rassemblées dans le tableau 6 démontrent que la diminution de la surface BET et de volume totale des échantillons PVMo-SPC-SG peut être liée à l'agglomération des molécules de PVMo sur la surface externe des

matériaux ayant pour résultat le blocage de pore [20]. Ainsi, la  $S_{BET}$  et le  $V_T$  diminuent avec l'augmentation du contenu de PVMo dans les échantillons PVMo -SPC-SG.



**Figure 11** : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de distribution de la taille des pores des différents matériaux déterminés par la méthode BJH.

(a) 20%PVMo-SPC-SG, (b) 10 % PVMo-SPC-SG.

### Chapitre III : Caractérisations des matériaux préparés

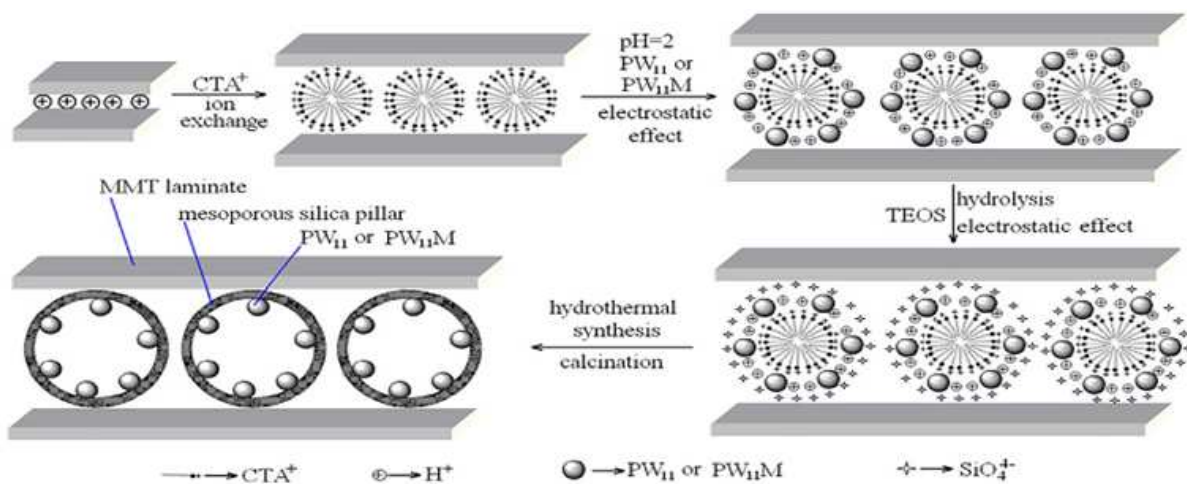
**Tableau 6:** Propriétés texturales des catalyseurs préparés par HPA intercalée au l'argile:

Catalyseur	$S_{\text{BET}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{micro}}^t$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{meso}}^{\text{BJH}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{tot}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{m}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{mes}}^{\text{BJH}}$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$T_{\text{p}}^{\text{BJH}}$ / Å	$T_{\text{p}}^{\text{HK}}$ / Å	$T_{\text{p}}^{\text{moy}}$ / Å
10% PVMo-SPC-SG	415,2	0	377	0,61	0	0,61	24,03	1,84	30,2
20% PVMo-SPC-SG	398,5	49,10	394	0,57	0,043	0,53	24,10	1,84	27,6
10% PRuW-SPC-SG	239,8	0	208	0,47	0	0,47	17,57	1,84	38,31
20% PRuW-SPC-SG	367,9	0	223	0,62	0	0,62	24,13	1,84	33,76

\*Surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ), surface et volume des micropores ( $S_{\text{micro}}^t, V_{\text{m}}$ ), surface et volume des mésopores ( $S_{\text{BJH}}, V_{\text{mes}}^{\text{BJH}}$ ), volume poreux totale à  $P/P_0=0,96$  ( $V_{\text{tot}}$ ), taille de pore par la méthode BJH et HK ( $T_{\text{p}}^{\text{BJH}}, T_{\text{p}}^{\text{HK}}$ ) et la taille moyenne des pores ( $T_{\text{p}}^{\text{moy}}$ ) sont calculés à partir d'isotherme d'adsorption d'azote.

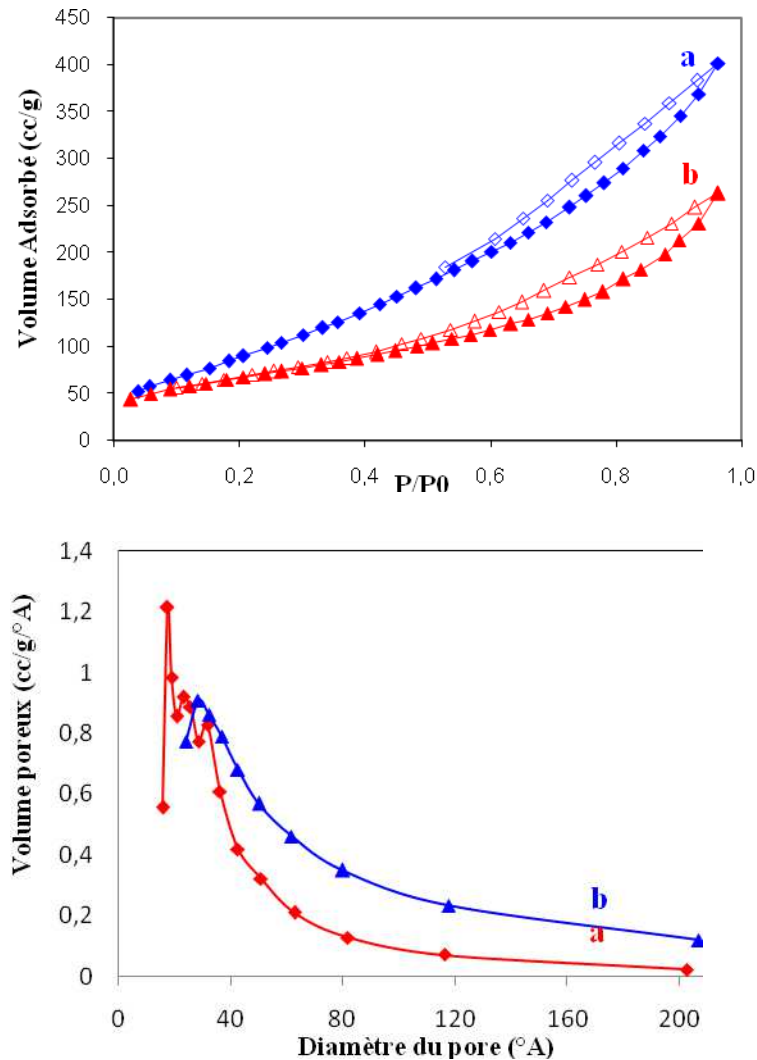
La distribution des pores est représentée dans la figure 11. Les résultats indiquent également que tous les échantillons PVMo-SPC-SG ont des diamètres de pore à peu près identiques, autour de 24 Å. Dans la méthode de synthèse sol-gel, la taille de la majorité de mesopores est constituée par la micelle de CTAB et l'espace de la couche intercalaire n'est pas affecté par la présence de PVMo.

Le processus d'intercalation passe par trois étapes. Premièrement, l'agent tensio-actif cationique est intercalé dans l'espace de la couche intercalaire de l'argile formant des structures de micelle. Deuxièmement, des piliers de silice ont été créés par polymérisation in-situ d'une source de silice (TEOS) autour des structures de micelle. Troisièmement, et finalement les agents tensio-actifs organiques ont été éliminés du matériel par calcination. Ce processus permet d'augmenter la surface spécifique et le volume de pore et produisant ainsi des structures micro et mesoporeuses bien ordonnées [21]. En outre, la boucle d'hystérésis indique que les pores sont formés entre les couches intercalaires et sont tout à fait ouvert. De plus, la différence entre les échantillons intercalés peut être observé à la pression relative ( $P/P_0$  : 0,45 – 0,85) ce qui les relie à une structure mésoporeuse. La courbe de distribution de la taille des pores calculés par la méthode BJH est tracée dans la figure 11. Il est clair qu'il y a deux pics qui indiquent qu'il y a deux genres de pores dans les matériaux, le premier pour la silice mésoporeuse dans des galeries de couche intercalaire, le deuxième est un pore ouvert formé entre les couches intercalaires. La figure 12, montre la représentation schématique de MMT à piliers de silice mésoporeuse. Comme prévu, l'intercalation de la silice mésoporeuse dans montmorillonite mène à une augmentation marquée de  $S_{BET}$ , de DP et de  $V_T$  (tableau 6).



**Figure III-12 :** Représentation schématique de la montmorillonite à piliers de silice mésoporeuse [21].

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons sont illustrées dans la figure 13 pour 10%PRuW-SPC-SG et 20%PRuW-SPC-SG. Les données sur les surfaces spécifiques, les volumes poreux, et les tailles des pores sont rassemblées dans le tableau 6.



**Figure 13 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de distribution de la taille des pores des différents catalyseurs déterminés par la méthode BJH. (a) 20 % PRuW-SPC-SG, (b) 10 % PRuW-SPC-SG.

L'isotherme d'adsorption d'azote de la montmorillonite est de type IV, indiquant que la taille de pore est dans la gamme des mésopores. Les SPCs présente une augmentation prononcée de porosité et de la surface spécifique, et dans l'adsorption, qui est due au fait que TEOS, comme précurseurs de pontage sont convertis en piliers de silice, forme une structure poreuse intercalée rigide. L'intercalation a comme conséquence une augmentation de  $V_{mes}$ , qui pourrait être provoqué par le fait que la silice intercalée augmente l'espacement basal de l'argile, pendant lequel des mésopores sont produits par les agents tensio-actifs. En outre, la



boucle d'hystérésis indique que les pores formés entre les couches parallèles sont tout à fait ouverts [22]. La surface spécifique du 10% PRuW-SPC-SG est inférieure à ceux des autres échantillons de la SPC. Ceci suggère que les piliers se forment et une structure poreuse n'aient pas formé ou que la structure a été détruite, le saut d'adsorption à  $P/P_0$  de 0,2 – 0,4 n'est pas aussi clair. C'est probablement parce que les piliers de silice dans les régions de la galerie ne forment pas des mésopores ou que les mésopores formés ne sont pas ordonnés.

L'analyse BJH des données de désorption de  $N_2$  (présenté sur la figure 13) montre des tailles de pore de l'ordre 24 Å. En outre, les distributions de la taille des pores (largeur maximale 0,8 nm) des PRuW-SPC-SG sont semblables à celle du MCM-41 (0,5 nm de largeur maximale), produite en utilisant un agent tensio-actif. Ceci indique que l'agent tensio-actif utilisé joue un rôle décisif dans la formation de pore dans les dérivés de SPC, et qu'ils forment les assemblages moléculaires [23] de ces matériaux poreux, les surfaces spécifiques se composent de surfaces des micropores, où les murs des pores agissent en tant que piliers et mesopores. La courbe distribution de tailles de pore pour PRuW-SPC-SG n'indique pas de bandes pointues étroites et même aucune bande.

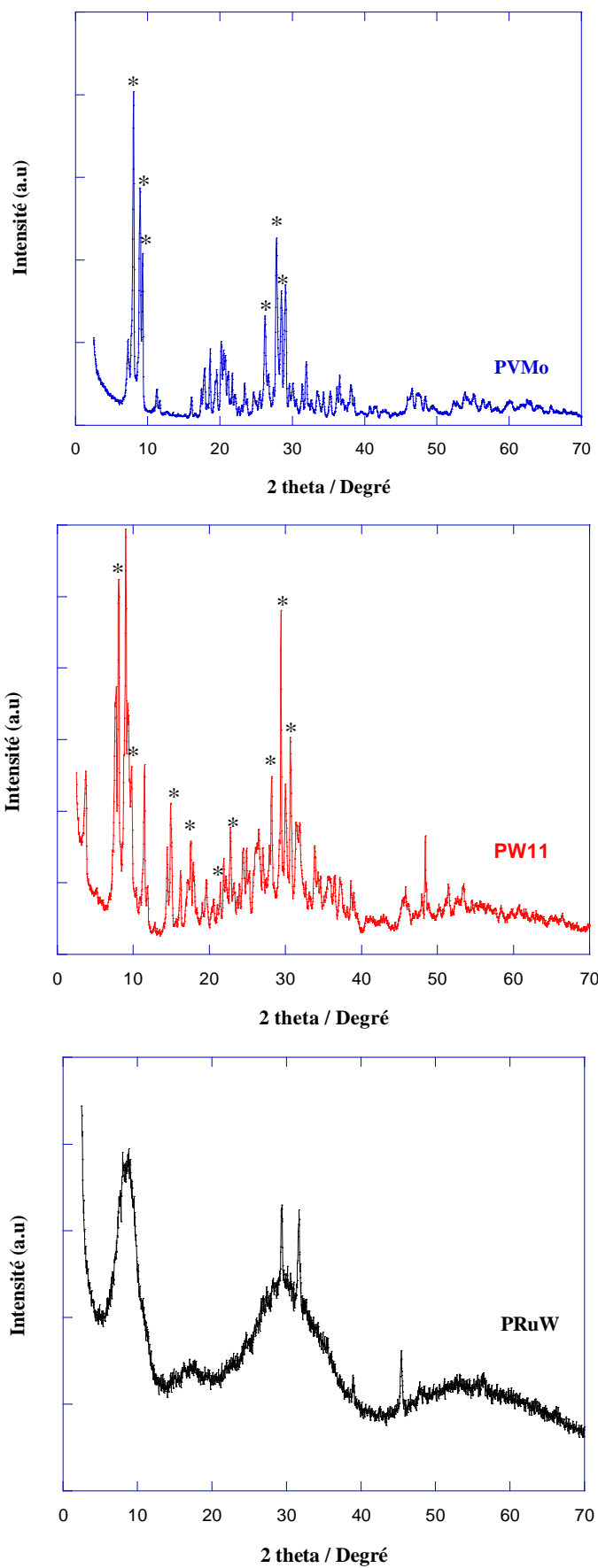
### **III. 3.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)**

#### **4.b. Les HPAs**

Les diffractogrammes de DRX des hétéropolyacides montrent que leurs structures secondaires dépendent de leurs environnements. La structure cristalline de  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , 13  $H_2O$  est triclinique [24]. Les acides  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ , 13  $H_2O$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , 13  $H_2O$  et  $H_3PW_{12}O_{40}$ , 13  $H_2O$  sont isotropes [6a, 25]. Toutefois l'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) à 29  $H_2O$  est de symétrie cubique. Le spectre de DRX de l'acide anhydre ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ , 1,5  $H_2O$ ), présenté dans la littérature correspond à une maille hexagonale [26].

Les diffractogrammes de DRX du support HMont, 10 et 20%PVMo/HMont sont présentés dans la figure III-14. Le diffractogramme DRX du PVMo montre les principaux angles de diffraction  $2\theta$  à  $8,1^\circ$  -  $8,9^\circ$  -  $9,3^\circ$  -  $27,8^\circ$  -  $28,2^\circ$  et  $28,88^\circ$ . Ceci en accord avec ceux rapportés dans la littérature [3c] et correspondre à 13-14  $H_2O$ , qui sont stables à la température ambiante.

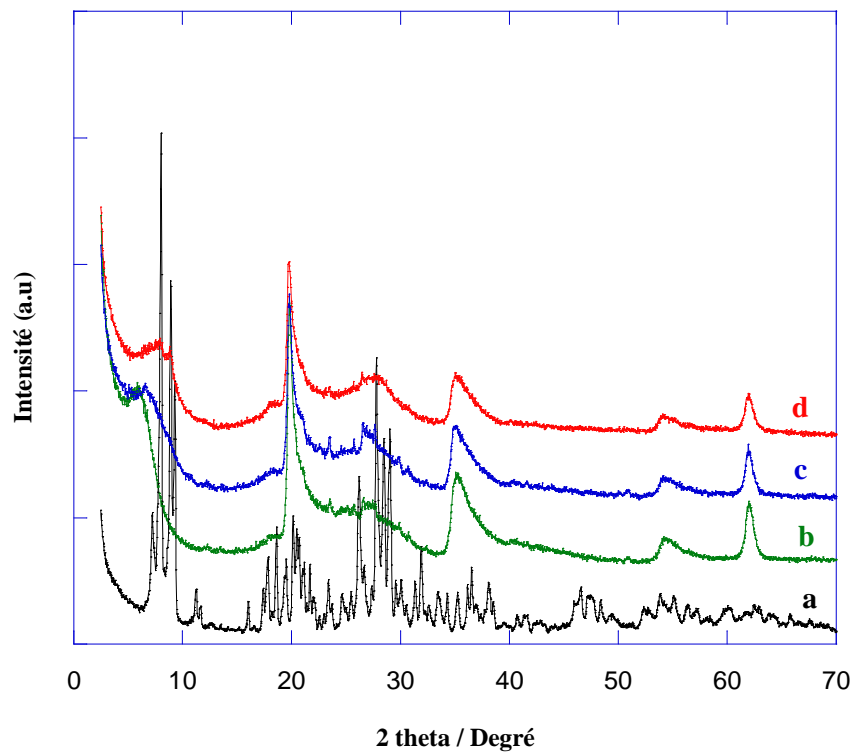
Les principales diffractions de PW11 cristallin avec une structure de Keggin ( $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ) sont observées aux angles  $2\theta$ :  $10,2^\circ$  -  $14,5^\circ$  -  $17,9^\circ$  -  $20,7^\circ$  -  $22,2^\circ$  -  $29,5^\circ$  -  $31,3^\circ$  et  $34,5^\circ$  [27].



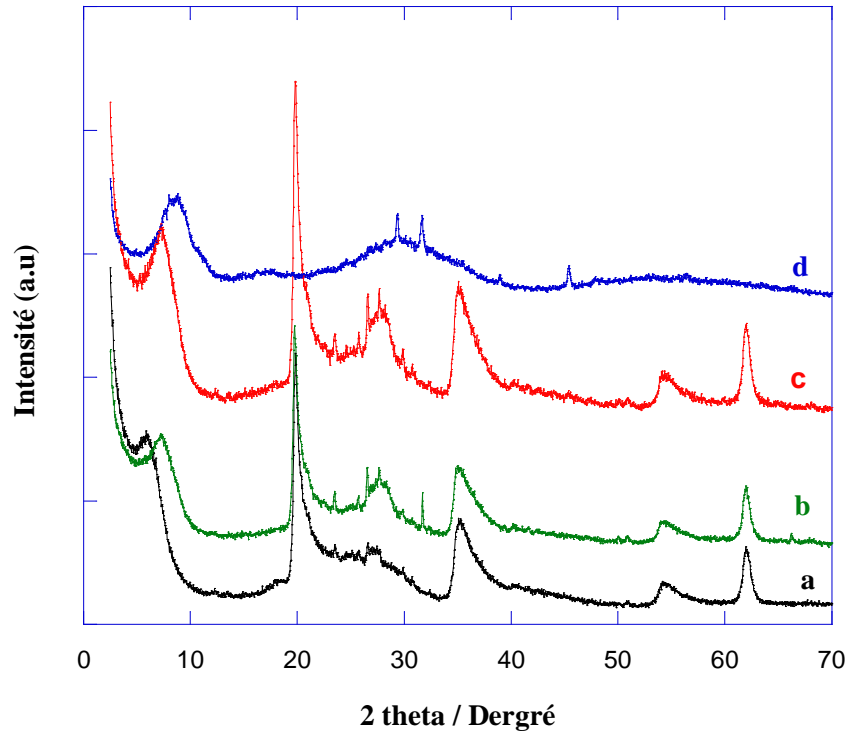
**Figure 14:** Diffractogramme DRX des hétéropolyanions: PVMo, PW11 et PRuW

4.b. Les HPAs imprégnées sur l'argile activée par acide :

Les figures III-15 et III-16 présentent les diffractogrammes des matériaux imprégnés sur l'argile activée par acide. Les diffractogrammes des phases actives PVMo ( $H_4PMo_{11}O_{40}, 13H_2O$ ) et PRuW sont ainsi démontrés pour faire la comparaison entre la support et la phase active. Les diffractogrammes des argiles exposent un ensemble de réflexion attribuées aux plans (001), (020), (004), (005) et (060) des diffractions provenant de la structure de la montmorillonite. Tous les minéraux d'argile contiennent des impuretés de quartz (dénoté Q) reflété dans les diffractogrammes DRX par cinq réflexions à  $2\theta = 21, 27, 37, 50$  et  $68^\circ$ .



**Figure 15:** Diffractogramme DRX des catalyseurs (a) PVMo, (b) HMont, (c) 10%PVMo/HMont, (d) 20%PVMo/HMont



**Figure 16:** Diffractogrammes DRX des catalyseurs (a) Hmont , (b) 10%PRuW/HMont, (c) 20%PVMo/HMont, (d) PRuW

Le dépôt d'un HPA sur d'argile influe sur leur structure, ceci a été aussi observé par d'autres auteurs [10b, 17d]. Ce phénomène est particulièrement prononcé dans le cas de la Hmont.

En outre, après imprégnation de l'argile avec les hétéropolyanions PVMo et PRuW, leurs compositions chimiques peuvent également changer. Par conséquent lors du traitement acide, non seulement les cations de la couche intercalaire peuvent être remplacés avec des protons mais également les ions de couche tels que le magnésium, l'aluminium et le fer, situé dans des feuilletts octaédriques peuvent être partiellement échangés [10b, 28].

Les matériaux de PVMo/HMont ont montré une réflexion, due à un espacement basal, de 16,5 Å. La diminution de l'intensité des pics de diffraction, attribuée aux argiles, a déjà été observé sur la HMont [29], la K10 [30] et l'argile à piliers de silice [11, 16, 17f, g, 17i, 31] en présence heteropolyacides. D'ailleurs, aucune diffraction de la phase en cristal du PVMo n'a été observée après imprégnation par le HPA, ceci indique que le HPA est finement dispersé sur la surface de la HMont. Les particules de PVMo sont trop petites et/ou trop bien dispersées et donc indétectables par DRX.

Les réflexions caractéristiques de PRuW cristallin sont détectées dans les diffractogrammes de DRX des matériaux à base de Hmont. Ce ci implique que PRuW déposé

n'est pas bien dispersé sur Hmont ou bien que la quantité utilisée de l'hétéropolyacide est suffisante à former des cristallites de PRuW.

En outre, l'imprégnation par le HPA cause une légère diminution de l'intensité des réflexions de quartz. Des résultats semblables sont obtenus à partir de  $H_3PW_{12}O_{40}$  immobilisé sur une bentonite méso structurée activée par acide. Les réflexions de l'hétéropolyanion n'ont pas été détectés, indiquant que HPW ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) est dans un état amorphe ou bien il est aléatoirement distribué sur la surface de la bentonite ou incorporé dans les pores de cette dernière [17g].

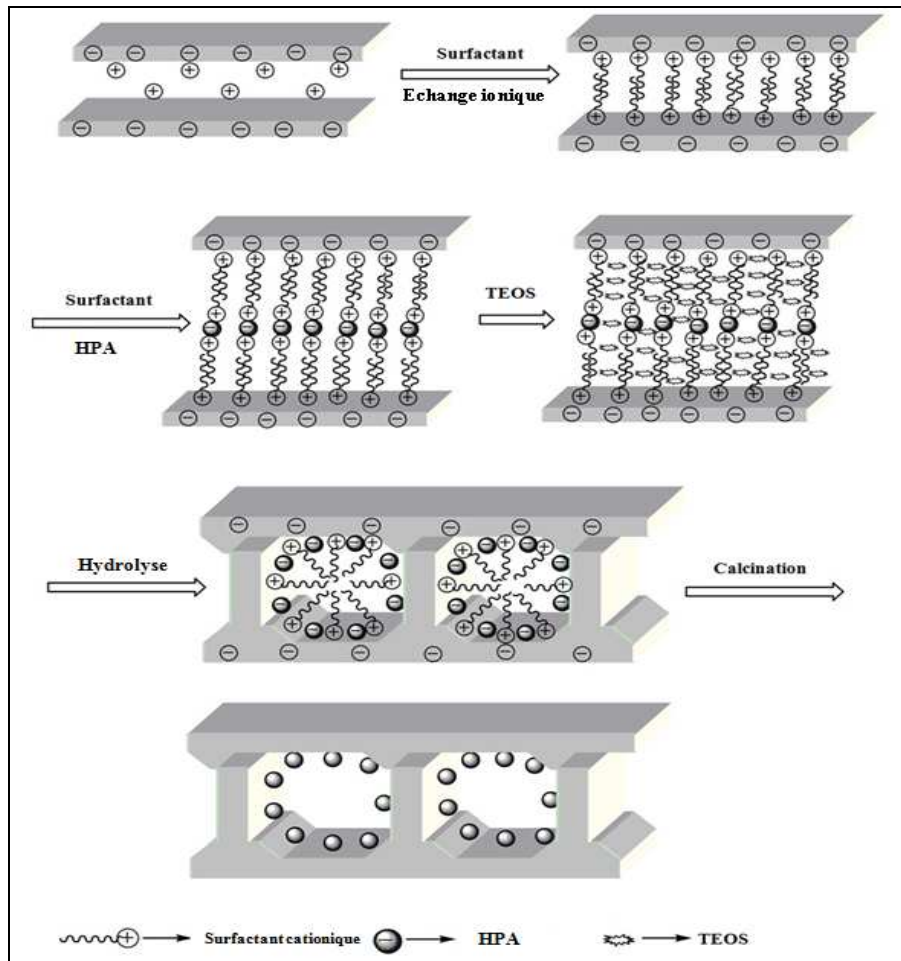
Cette bonne dispersion peut être reliée au diamètre moyen du pore du support (Hmont), qui est autour de 28 Å (voir tableau 2) tandis que le diamètre du HPA est environ 12 Å [32]. Cette différence en diamètre de pore permet une distribution plus uniforme du HPA sur la surface du support, réduisant au minimum la possibilité d'agglomérations du HPA qui pourrait induire la cristallisation et le blocage des pores [33].

L'intensité de la phase active est presque invisible, ceci peut être attribué à la faible quantité du HPA déposé ou bien à la décomposition pendant la calcination comme suggéré par l'analyse thermogravimétrique. En outre, d'après Benadji et al. [34], aucune réflexion de l'hétéropolyanion n'est observée même au pourcentage élevé du HPA (40-50 % poids).

#### **4.c. Mécanisme de formation des matériaux HPA-SPC-SG**

Le schéma (figure 17) illustre le mécanisme proposé de la formation des matériaux HPA-SPC-SG. Premièrement, la montmorillonite est suspendue dans les solutions aqueuses et les ions sont échangés avec de l'agent tensio-actif CTAB. Pendant ce processus, l'agent tensio-actif a formé une micelle dans les régions de la couche intercalaire. Par la suite, le pH du mélange est ajusté par une solution HCl à 2 (pH = 2) et une quantité appropriée du HPA est ajoutée dans la solution. L'anion  $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$  ou  $[PW_{11}RuO_{39}]^{5-}$  peut substituer le  $Br^-$  et le  $Cl^-$  dans l'entourage de la coquille de la micelle. De plus, l'addition de la solution de HCl peut garder la solution dans un milieu acide fort pour maintenir intact heteropolyacide de type Keggin (PVMo ou PRuW). Quand le TEOS est finalement ajouté au mélange de gel, il s'intercale dans les régions de couche intercalaire de l'argile par solvation et hydrolyse rapide sous les conditions acides et forme des monomères protonés de  $H_5SiO_4^+$ . Les cations de silicate agissent l'un sur l'autre avec la coquille anionique entourant la micelle de CTAB et piègent les ions  $X^-$  ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) et les heteropolyanions, et mènent à la formation d'une couche de silice autour du l'agent tensio-actif. Ainsi, les heteropolyanions sont présents à l'interface entre la silice et la micelle du CTAB. Pendant le temps d'agitation et du traitement hydrothermique

du gel, la couche de silice est polymérisée et forme les liaisons Si-O-Si entre les régions de couche intercalaire. Les étapes du lavage et de séchage n'ont pas enlevé les heteropolyanions puisqu'ils sont piégés à l'intérieur de la couche intercalaire d'argile. Dans l'étape de calcination, la couche de silice est condensée pour renforcer les piliers siloxane et la structure de mesopore, alors que le surfactant CTAB est décomposé et éliminé du système de pore, mais les molécules de HPA restent fixées dans les canaux de l'argile à pilier de silice SPC [35].



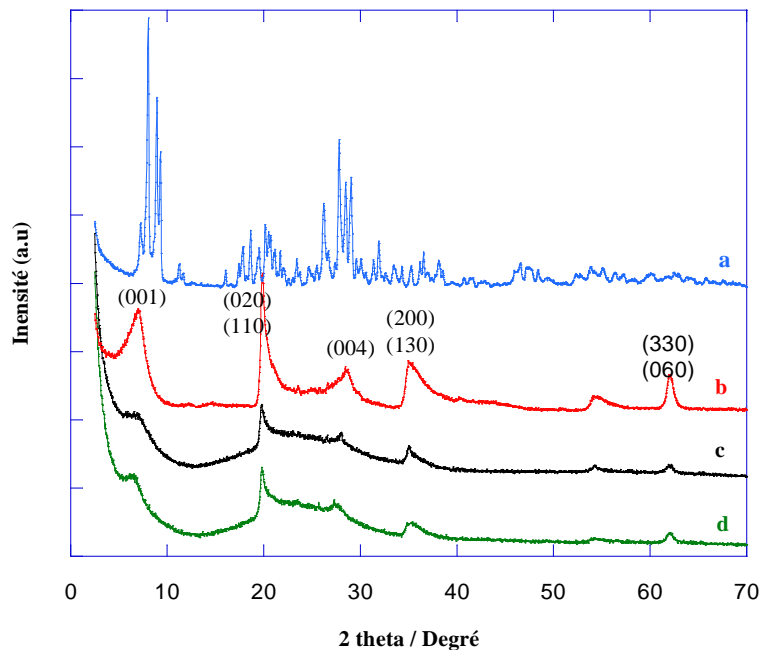
**Figure 18:** Mécanisme de formation des HPA-SPC-SG

#### 4.d. Les HPAs intercalées

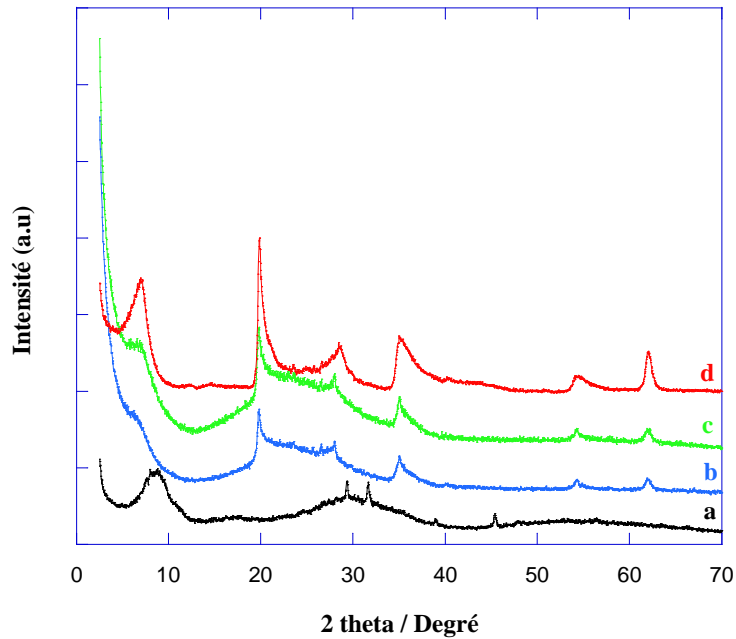
Les diffractogrammes des rayons X des échantillons calcinés ; argile purifiée, x%PVMo-SPC-SG et x%PRuW-SPC-SG (x = 10, 20 %) sont présentés dans les figures 19 et 20. Tous les échantillons ont montré une large bande caractéristique de la diffraction (001) à environ  $2\theta = 6,9^\circ$ , ce qui indique que la présence du HPA pendant l'intercalation et le CTAB n'a pas détruit la structure lamellaire mésoporeuse de la SPC. Ce résultat confirme le mécanisme proposé de formation des échantillons PVMo-SPC-SG et PRuW-SPC-SG. Les

distances basales des échantillons PVMo-SPC-SG et PRuW-SPC-SG sont récapitulés dans le tableau III-5. Les matériaux PVMo-SPC-SG et PRuW-SPC-SG ont montré une réflexion correspondant à un espacement basal de 43,8 - 44,7 Å, (les valeurs du PRuW) respectivement. Puisque l'épaisseur de la feuille de couche d'argile est environ 0,96 nm [38], les tailles correspondantes de galerie sont autour 34,2 - 35,1 Å. D'ailleurs, avec l'introduction de plus de HPA (PVMo et PRuW), les pics de DRX sont devenus moins résolus, car les échantillons HPA-SPC-SG n'ont donné aucun pic évident de diffraction. C'est en raison du fait que le HPA soit encapsulé dans l'argile à piliers de silice SPC, alors qu'une quantité excessive de HPA bouche les passages des pores [36].

L'argile purifiée et les HPAs (PVMo, PRuW)-SPC-SG montrent des pics caractéristiques de la montmorillonite, aux quelles sont assignés les diffractions (1 1 0), (0 2 0), (0 0 4), (1 3 0), (2 0 0), (3 3 0) et (0 6 0) [37]. Ceci prouve que la structure de la montmorillonite et la structure cristalline de la feuille d'argile n'a pas été détruites pendant l'intercalation du HPA. D'autre part, les échantillons 10 % et 20%HPA-SPC-SG ont à peine montré les pics caractéristiques du cristal du HPA. D'autres travaux [35, 38] ont remarqué que les pics caractéristique du HPA sont observés par DRX pour des pourcentages massiques élevés du HPA intercalé (à partir du 40 %) [30, 39]. Ces résultats ont montré que le HPA est fortement dispersé dans les échantillons HPA-SPC [40].



**Figure19 :** Diffractogrammes DRX des catalyseurs: (a)PVMo, (b) montmorillonite purifiée, (c) 20 % PVMo-SPC-SG, (d) 10 % PVMo-SPC-SG



**Figure 20 :** Diffractogrammes DRX des matériaux: (a) PRuW, (b) 10 % PRuW-SPC-SG, (c) 20 % PRuW-SPC-SG, (d) montmorillonite purifiée

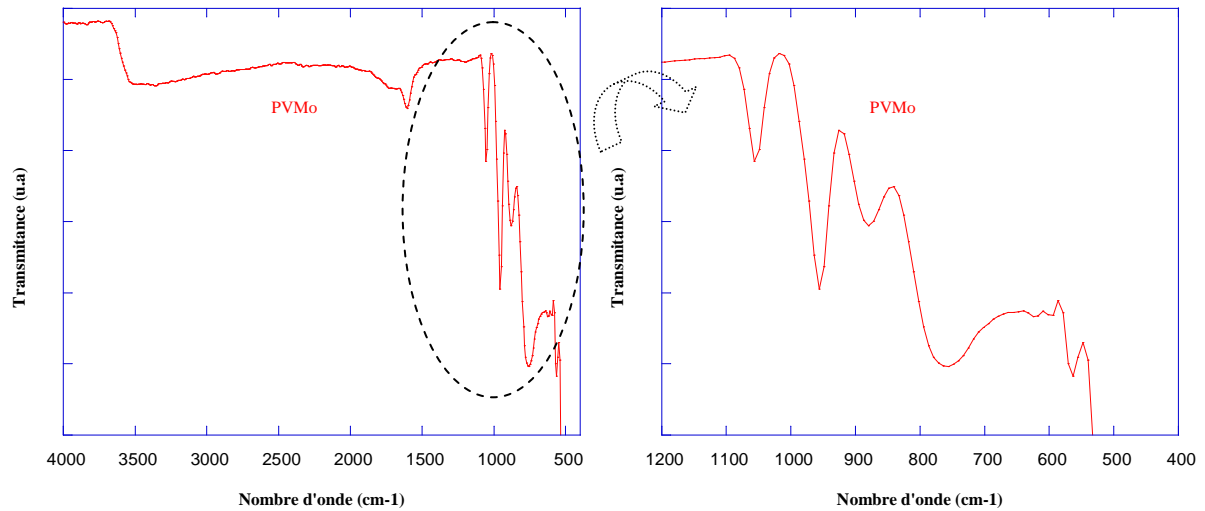
### II. 3.2.6. *Spéctroscopie infra-rouge à transformée de Fourier IRTF*

#### 5.b. *Les HPAs*

La spectroscopie IRTF est habituellement utilisée pour indiquer les détails des interactions des composants des catalyseurs.

La structure de Keggin du PVMo11 est identifiée par la présence de ses bandes IR caractéristiques dans le domaine des faibles nombres d'ondes, dans la région ( $1100-400\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 21). Les bandes à  $1063$ ,  $961$ ,  $867$ ,  $780$  et  $596\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_d)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_b - \text{Mo})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c - \text{Mo})$  et vibrations de  $\nu(\text{P-O})$ , respectivement. Dans l'unité de Keggin,  $\text{O}_a$  se rapporte à un atome O commun au tétraèdre  $\text{PO}_4$  et à un groupe tri-métallique ;  $\text{O}_b$  à atome d'oxygène reliant deux groupes tri-métallique,  $\text{O}_c$  à atome d'oxygène reliant deux  $\text{MoO}_6$  octaédriques à l'intérieur du groupe tri-métallique et d'un  $\text{O}_d$  aux atomes d'oxygène terminaux [5a, 41].

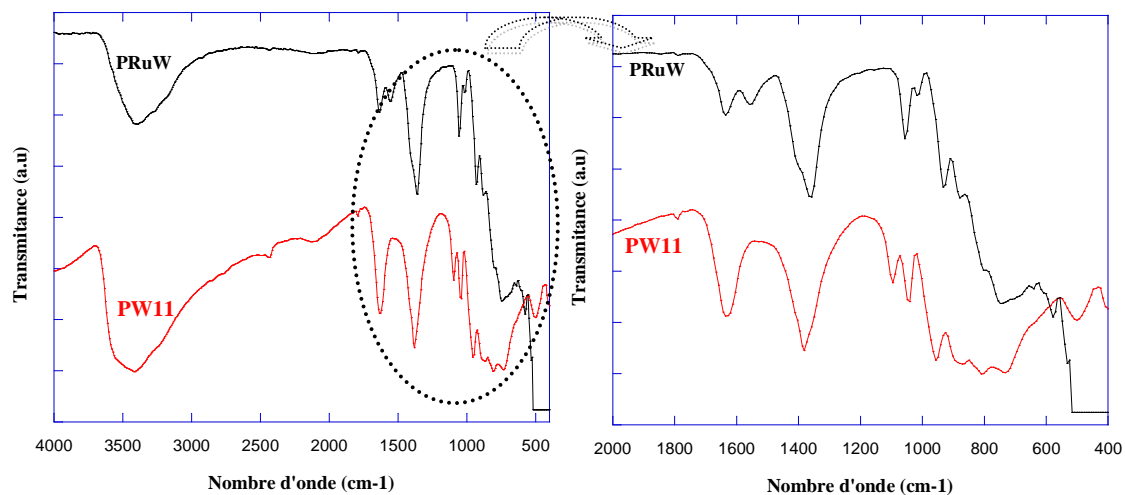




**Figure 21:** Spectre IRTF du PVMo

On peut observer les changements les plus fiables des polyoxotungstates préparés dans les spectres vibratoires. L'IRTF donne des informations concernant l'incorporation du Ru dans la structure Keggin.

Les bandes caractéristiques de la structure Keggin du PW11 et PRuW sont observées dans la région des nombres d'ondes faibles ( $500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 22). Les bandes caractéristiques du PW11 et PRuW sont données dans le tableau 7. Selon la littérature, l'absorption à  $1095\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations P-O dans l'unité centrale  $\text{PO}_4$ ,  $954\text{ cm}^{-1}$  pour W=O terminal et  $871$  et  $773\text{ cm}^{-1}$  pour les deux types de liaison W-O-W.



**Figure 22 :** Spectres IRTF du PW11et PRuW

Il y a un décalage considérable dans les fréquences des bandes de P-O pour PRuW par rapport à celle du PW11. Ceci peut être dû à la complexation et au changement de l'environnement autour de l'ion métallique central. Il y a aussi une vibration de W=O qui s'étend de 952 à 933  $\text{cm}^{-1}$  que l'on peut considérer comme un témoin de la complexation du Ruthénium. La présence d'une bande additionnelle à 631  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au groupement Ru-O. Le spectre IRTF prouve clairement que le ruthénium est incorporé dans la structure Keggin (Frame work Keggin) par le remplacement d'un tungstène octaédrique.

**5.b. Les HPA imprégnées sur argile activée par acide :**

Des structures primaires du PVMo et PRuW supportées ont été identifiées en comparant leurs bandes d'absorbance en IRTF à ceux du volume PVMo, PRuW et Hmont (Figures 23 et 24). Les bandes de vibration caractéristiques du Hmont sont observées à 3633  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 1047  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O) et 917  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande de déformation (O-H), respectivement [42]. La bande de la liaison Al-O dans la structure octaédrique apparaît à environ 604  $\text{cm}^{-1}$ , alors que la bande de la liaison Si-O-M (M : Al, Mg et Fe situé en position octaédrique) apparaît à 472  $\text{cm}^{-1}$  [43].

Les spectres des matériaux supportés 10 % et 20%HPA/Hmont (HPA=PVMo ou PRuW) indique que la structure Keggin primaire est préservée dans les deux cas sur le support argile activée par acide (Hmont). Les bandes dans la région 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  (1631-1642  $\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées à la vibration OH des molécules d'eau présentes dans le support comme M-OH et possible comme  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

**Tableau 7 :** Fréquences des bandes des spectres des figures 23 et 24.

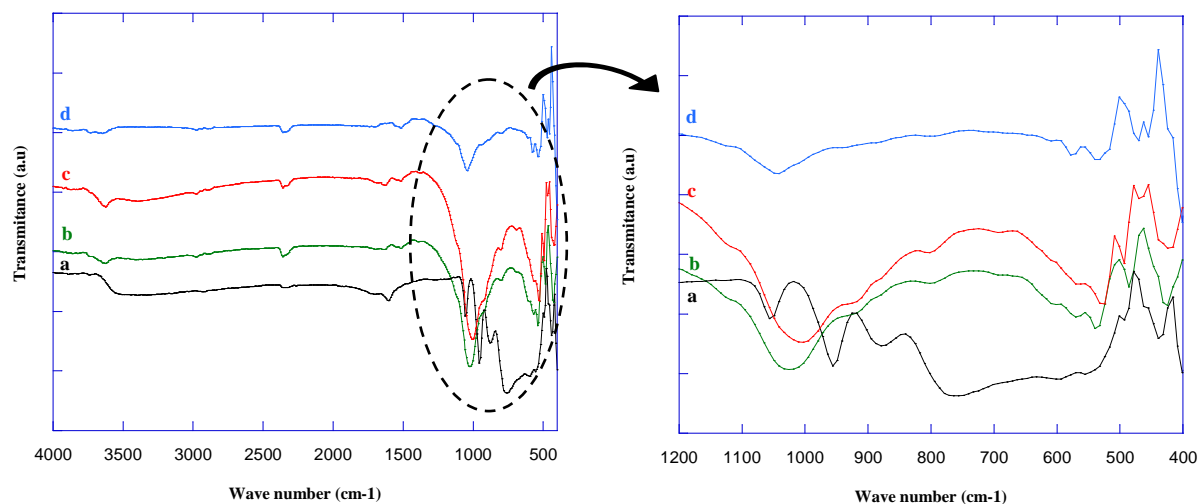
	<b>P-O<sub>a</sub></b>	<b>M=O<sub>d</sub></b>	<b>M-O<sub>b</sub>-M</b>	<b>(M-O<sub>c</sub>-M)</b>	<b>Ru-O</b>	
<b>PVMo</b>	1063	961	867	780	/	M = Mo, V
<b>10 % PVMo-Hmont</b>	1041	940	869	805	/	
<b>20 % PVMo-Hmont</b>	1044	938	873	804	/	
<b>PW11</b>	1095	954	871	773	/	M = W
<b>PRuW</b>	1056	924	863	735	631	M = W
<b>10 % PRuW-Hmont</b>	1050	936	840	692	628	
<b>20 % PRuW-Hmont</b>	1054	928	837	690	626	

**O<sub>a</sub>** : atome O commun entre PO<sub>4</sub> et le groupe trimétalliques Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub>;

**O<sub>b</sub>** : attaché avec 2 groupes trimétalliques,

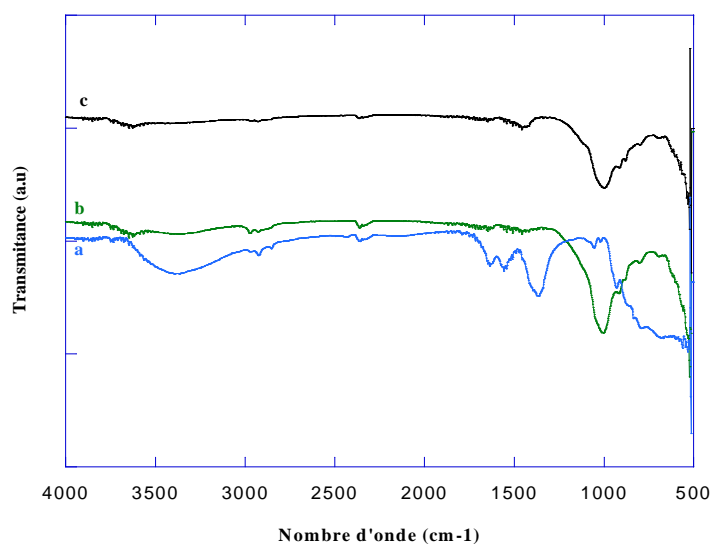
**O<sub>c</sub>** : atome d'oxygène reliant deux MoO<sub>6</sub> octaédriques à l'intérieur du groupe trimétallique

**O<sub>d</sub>** : deux atomes d'oxygènes terminaux.



**Figure 23:** Spectres IRTF des catalyseurs:

(a) pure PVMo, (b) HMont, (c) 20 % PVMo/HMont, (d) 10 % PVMo/HMont



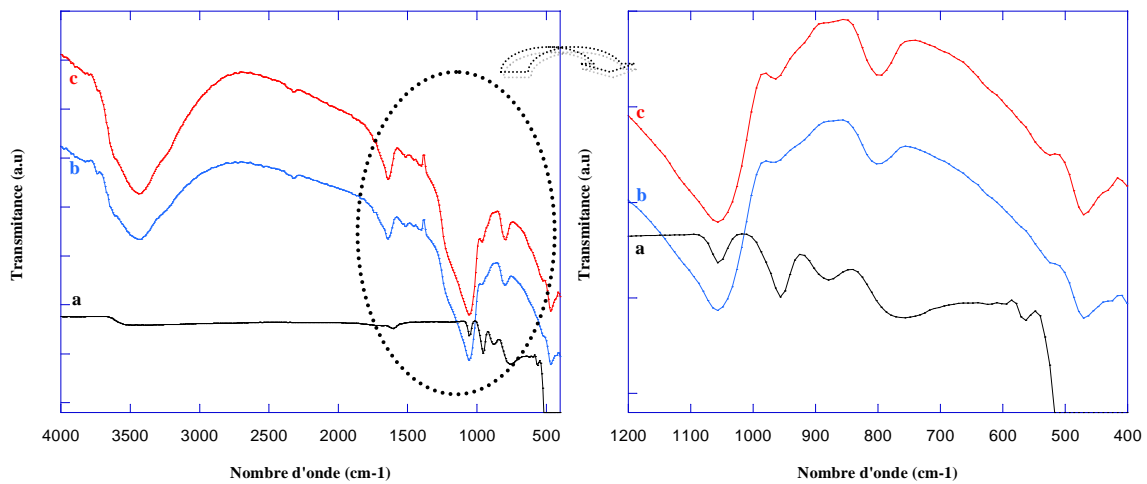
**Figure 24:** Spectres IRTF des catalyseurs:

(a) PRuW pure, (b) 10 % PRuW/HMont, (c) 20 % PRuW/HMont

### 5.c. Les HPAs intercalés:

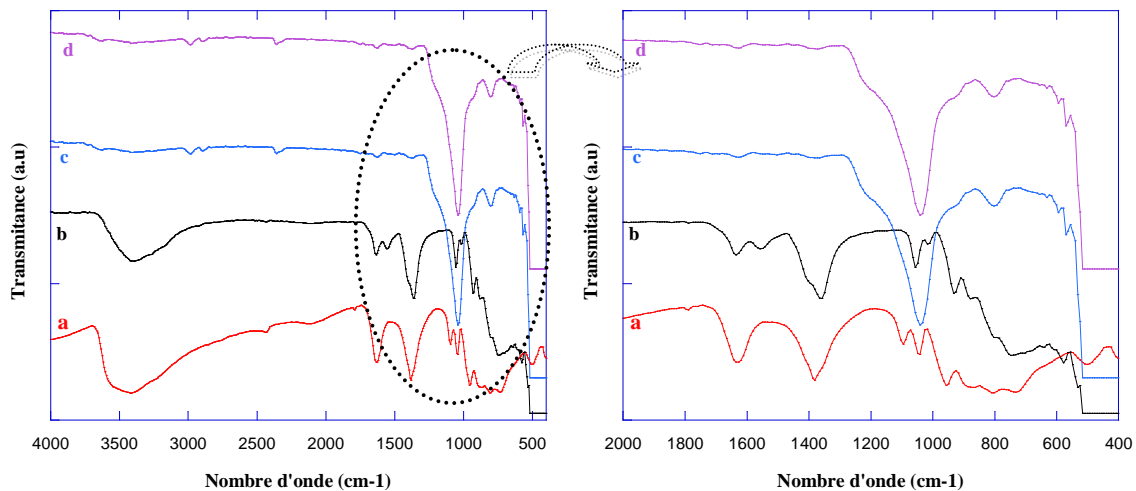
Dans les spectres IRTF du HPA-SPC-SG (HPA = PVMo ou PRuW) (figures 25 et 26), nous avons une bande centrée à  $816 \text{ cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée aux interactions chimiques entre HPA et l'argile à piliers de silice (SPC) [38, 44], la bande à  $816 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la formation de la liaison Si-O-W. Par conséquent, nous pouvons conclure que le PRuW a été encapsulé dans la silice mésoporeuse et la nouvelle liaison Si-O-W est formée dans le pilier

de la silice, ce ci est conforme au mécanisme de formation des échantillons PRuW-SPC-SG proposé par Baoshan Li et al. [35]. Nous avons également observé les bandes caractéristiques du PRuW de type Keggin (voir tableau 8). D'ailleurs, dans les spectres IRTF des échantillons HPA-SPC-SG (HPA = PVMo ou PRuW) particulièrement de l'échantillon 20%PRuW-SPC-SG, ces bandes ont été évidemment renforcées comparées aux bandes du SPC qui indiquent plus loin l'encapsulation de HPA dans l'argile à pilier de silice SPC [45]. Ces résultats sont en accord avec ceux qui sont obtenus par DRX et ATG/ATD.



**Figure 25 :** Spectres IRTF des catalyseurs:

(a) PVMo, (b) 10 % PVMo-SPC-SG, (c) 20% PVMo-SPC-SG



**Figure 26 :** Spectres IRTF des catalyseurs:

(a) PW11, (b) PRuW, (c) 10 % PRuW-SPC-SG, (d) 20% PRuW-SPC-SG

**III. 3.2.6. UV-visible en réflexion diffuse**

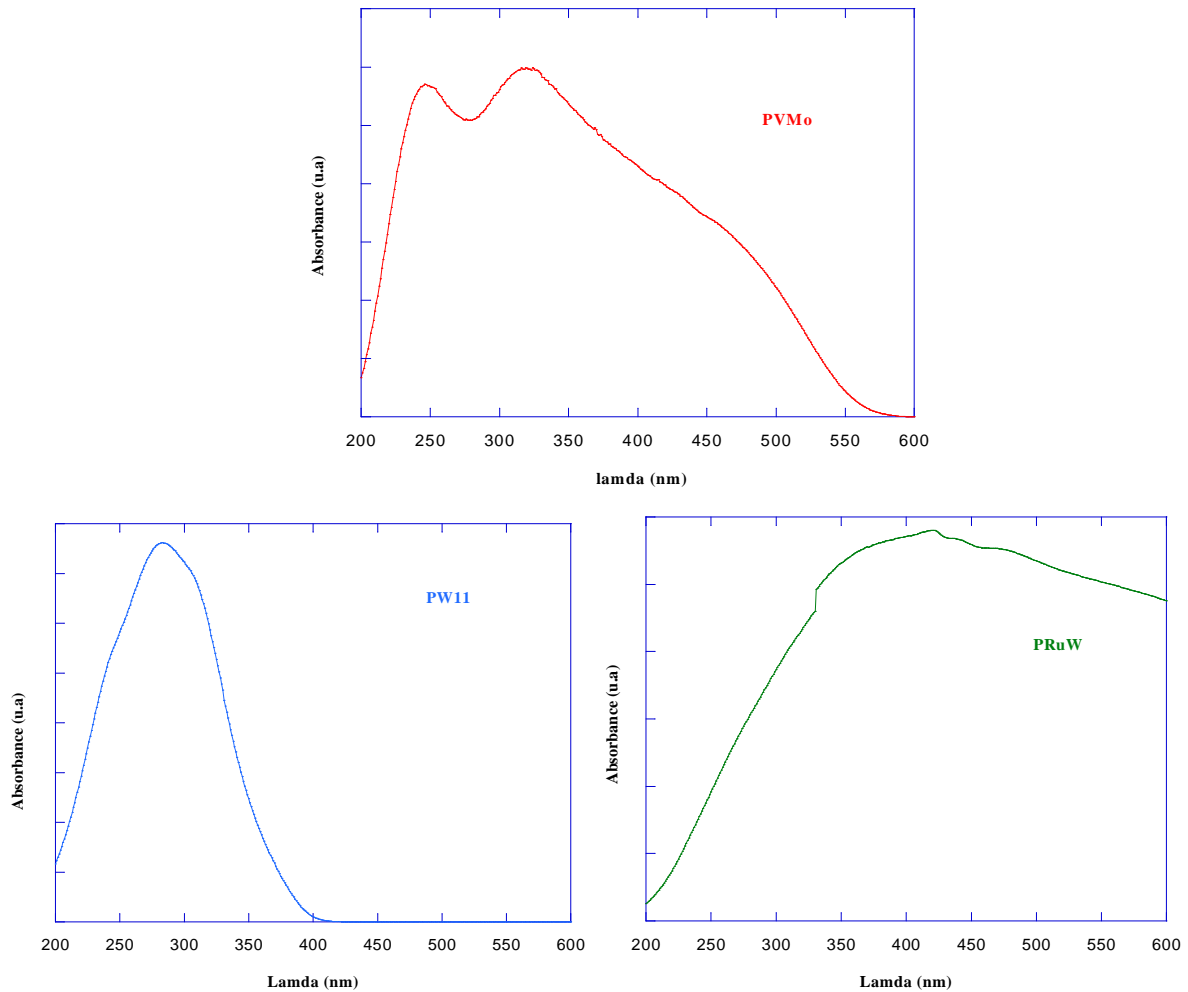
**6.a. Les HPAs**

L'UV-visible en réflexion diffuse fournit des informations supplémentaires sur la substitution d'ions dans les unités Keggin. Le spectre d'absorption de transfert de charge de la plupart des polyanions non réduites apparaît dans la zone de 200 à 500 nm.

Le spectre d'UV-visible en réflexion diffuse de l'hétéropolyanion PVMo (Figure 27) montre des absorptions maximales à 258 et à 308 nm. L'absorption de 258 nm est typique pour la structure de Keggin de  $H_4PMo_{11}O_{40}$  [46], tandis que la bande de 308 nm est caractéristique de l'incorporation de vanadium dans l'ion de Keggin [46-47]. Ces bandes sont dues au transfert de charge oxygène-métal (LMCT) du Mo en position octaédrique [48].

L'étude spectroscopique par UV-vis DRS de l'acide phosphotungstique ( $K_7HPW_{11}O_{39}$ ) a montré une absorption à 270 nm due au transfert de charge  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$  dans le cas où les atomes W sont localisés dans W-O-W entre le bord partageant les octaèdres  $WO_6$  [49].

Dans l'hétéropolyanion PRuW, une forte bande d'absorption à 266 nm est attribuée au transfert de charge  $W \leftarrow O$  et une faible bande d'absorption à 434 nm correspond à la transition  $^1A_g \leftarrow ^1T_{2g}$  indiquant une coordination du champ octaédrique du cation Ru(III) et ceci peut être assigné au ruthénium qui est en interaction avec polytungstate [50].

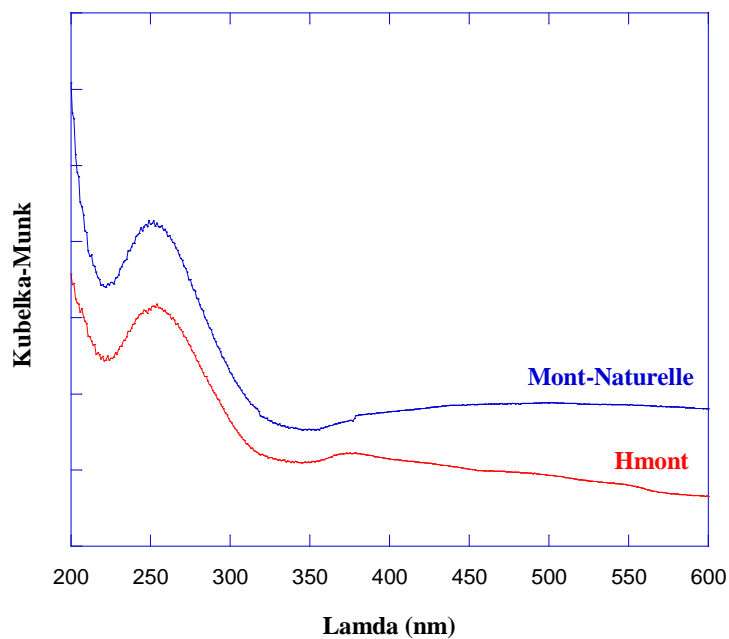


**Figure 27:** Spectre UV-visible des HPAs

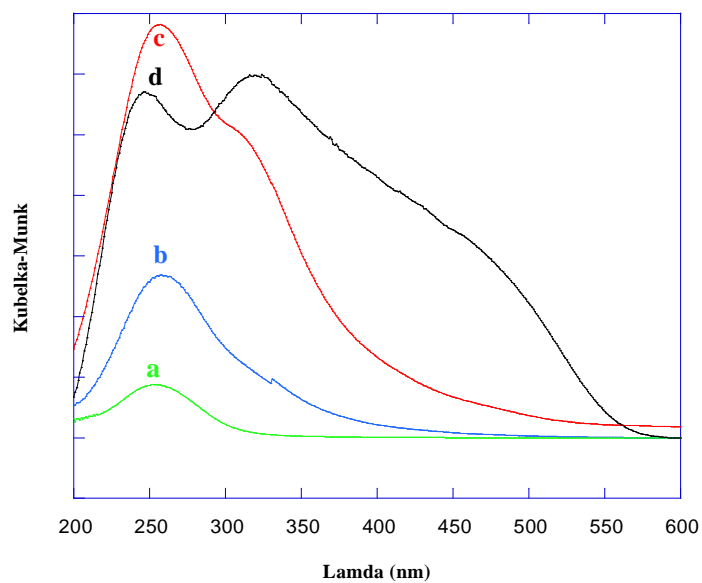
**6.b. Les HPAs imprégnés sur l'argile activée par acide :**

La montmorillonite activée par acide montre la présence d'une large bande centrée à environ 250 nm assignée à ( $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  ou  $\text{OH}_2$ ) une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite (figure 28) [51]. Nous remarquons aussi que l'absorbance de cette bande diminue après purification.

Les deux bandes d'absorption caractéristiques de PVMo sont clairement apparentes dans les spectres d'UV-vis RD 20 %PVMo/Hmont, alors que dans le 10%PVMo/Hmont, la bande 308 nm est à peine vue. Puisque HMont pure (figure 29a) ne montre aucune absorption UV, alors ce résultat confirme la présence de la structure primaire de Keggin non dégradée de l'espèce PVMo dans 20%PVMo/Hmont, mais suggère un manque d'espèce HPA substituée par le vanadium dans le cas de 10%PVMo/Hmont.

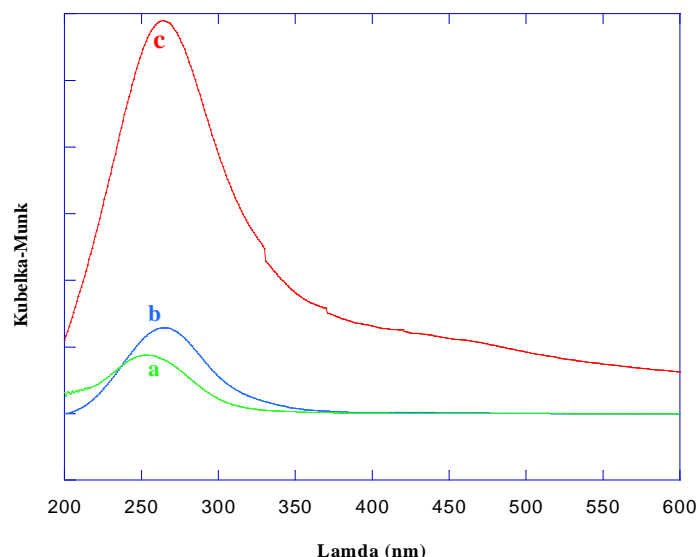


**Figure 28 :** Spectre UV-vis en réflexion diffuse de la montmorillonite activée par acide et naturelle



**Figure 29:** Spectre UV-vis en réflexion diffuse des catalyseurs:

(a) HMont (b) 10 % PVMo/HMont (c) 20 % PVMo/HMont (d) PVMo



**Figure 30:** Spectre UV-vis en réflexion diffuse des catalyseurs:

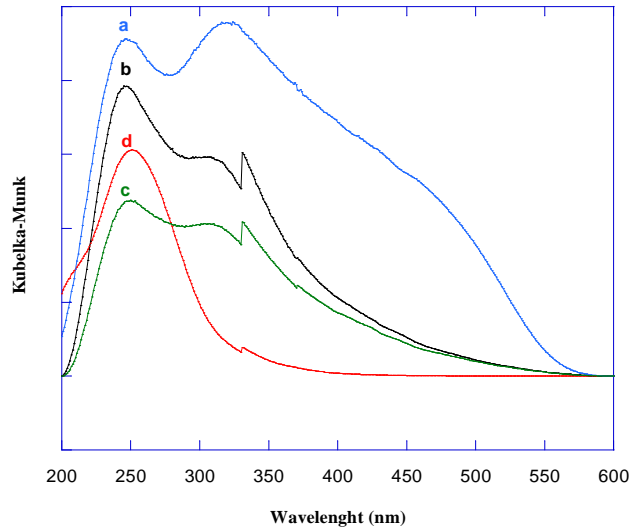
(a) HMont (b) 10 % PRuW/HMont (c) 20 % PRuW/HMont

### 6.c. Les HPAs intercalés

La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse est l'une des techniques spectrales principales utilisé pour caractériser la nature et la coordination du V, Mo, W, Ru dans les matériaux intercalés HPA-SPC-SG. Les spectres UV-visible en RD des différents catalyseurs intercalés sont représentés dans les figures 31 et 32. Pour la montmorillonite purifié, les cations éliminés comme  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  donnent les bandes caractéristiques à la gamme de 240-260 nm, pour des ions en positions tétraédriques et octaédriques de coordination des feuillettes d'argile. La bande dans la gamme de 300-400 nm est caractéristique de petit oligo nucleaire  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  ou  $\text{Mg}_x\text{O}_y$  [37a].

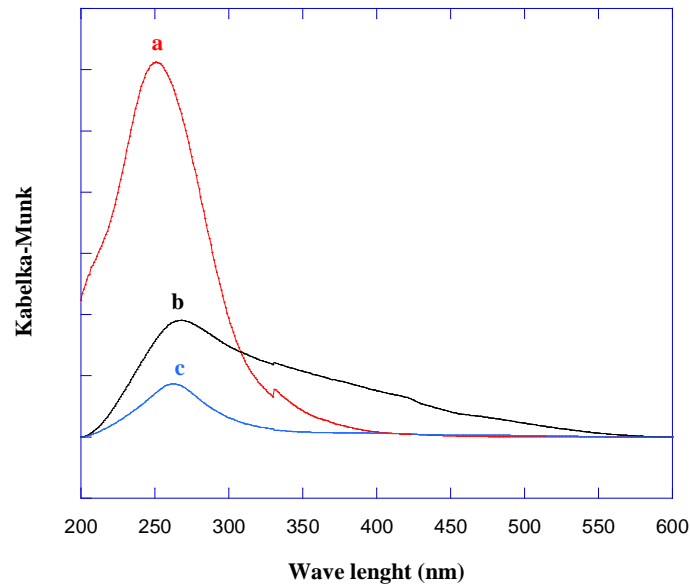
Les deux bandes d'absorption caractéristiques au l'hétéropolyanions PVMo sont clairement vues dans les spectres d'UV-vis RD 20%PVMo-SPC-SG et 10%PVMo-SPC-SG. Puisque la montmorillonite purifiée (Figure 31.d) ne montre aucune absorption UV, alors ce résultat confirme la présence du la structure primaire de Keggin non dégradée de l'espèce PVMo dans les deux catalyseurs.





**Figure 31 :** Spectre UV-vis en réflexion diffuse des catalyseurs :

(a) PVMo, (b) 20 % PVMo-SPC-SG, (c) 10% PVMo-SPC-SG, (d) montmorillonite purifiée



**Figure 32 :** Spectre UV-vis en réflexion diffuse des catalyseurs:

(a) montmorillonite, (b) 10 % PRuW-SPC-SG, (c) 20 % PRuW-SPC-SG

### II. 3.2.7. Capacité d'échange cationique de la bentonite

La relation donnant la capacité d'échange cationique est :

$$CEC_{A472} = [(A472_e - A472_{af}) / A472_e] * 50 * V/m * 100$$

Les capacités d'échange cationique de la Bentonite purifiée et activée par acide sont données dans le tableau suivant :

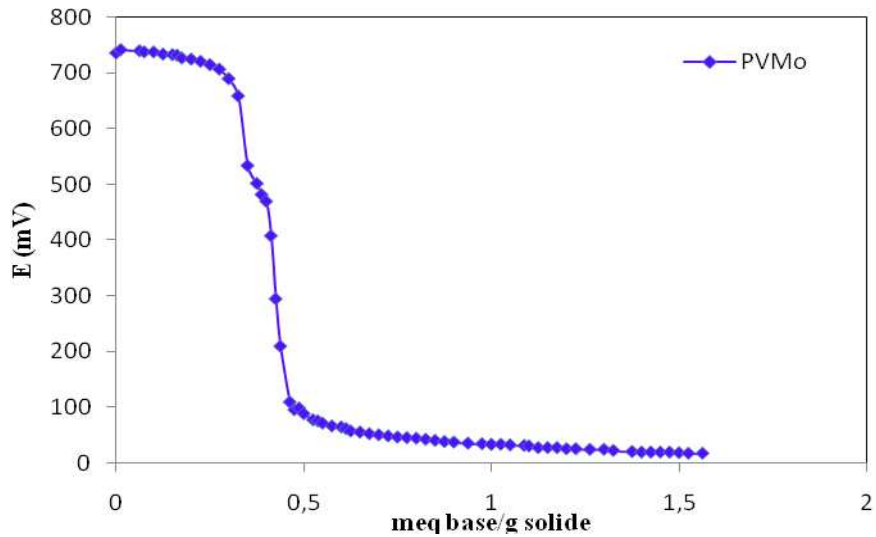
**Tableau 8:** Capacité d'échange cationique de la bentonite

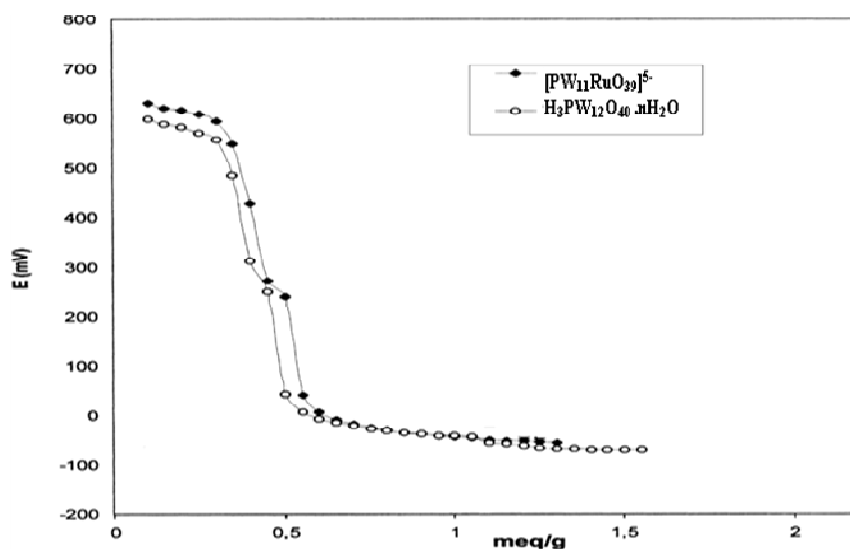
Argile de Roussel	Bentonite purifiée	Bentonite activée par acide
CEC (meq/100g d'argile)	89	34

Les résultats des C.E.C. résumés sur le tableau 8 montrent que les cations sodium sont facilement échangeables par rapport aux autres cations. Ceci est dû à la facilité de leur lessivage qui permet leur remplacement par des nouveaux cations. Par contre, la diminution de la C.E.C. de l'argile issue du traitement acide, est due à la nature électrostatique forte des protons qui restent fortement liés à la surface négative des feuillets, empêchant ainsi leurs remplacements par l'agent de dosage.

### II. 3.2.8. Titration potentiométrique

L'acidité des échantillons (HPA) a été mesurée par un titrage potentiométrique. Le solide (0,05 g) a été suspendu dans l'acétonitrile et laissé sous agitation pendant 3 h. Après, la suspension a été titrée avec 0,05 N n – butylamine dans la solution d'acétonitrile, à un débit de 0,05 ml/min. La variation de tension de l'électrode a été mesurée avec un pH-mètre numérique à l'aide d'une électrode de double-jonction.





**Figure 33** : La courbe de dosage potentiométrique du HPA

Le dosage potentiométrique avec n-butylamine des hétéropolyanions synthétisés ont été effectués (figure 33). Afin d'interpréter les résultats, on le suggère que la tension de l'électrode initiale E indique la force d'acidité maximale de la surface des sites, et les valeurs (meq base/g de solide) où le plateau est atteint indiquent tout le nombre des sites acides.

La force d'acidité des sites peut être assignée selon les gammes suivantes : site très fort,  $E > 100$  mV ; site fort,  $0 < E < 100$  mV ; site faible,  $E < -100$  mV  $< 0$  ; et site très faible,  $E < -100$  mV.

### III.4. Conclusion

Le but de ce chapitre est de caractériser les catalyseurs à base de polyoxométalates (hétéropolyanions) de type Keggin et les argiles. Ces catalyseurs ont été préparés par deux techniques différentes : imprégnation humide et intercalation par voie sol-gel. Nous avons aussi examiné l'influence des teneurs de la phase active.

Les hétéropolyanions de type Keggin de formule  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  (noté PVMo) et  $H_7PW_{11}O_{39}$  (PW11) et  $H_5PW_{11}RuO_{39}$  (PRuW) ont été préparés et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques (IR, UV-visible, RMN du  $^{31}P$ , DRX et ATD-ATG). L'analyse élémentaire par XRF a confirmé la formulation des différents hétéropolyanions. La RMN du  $^{31}P$  a montré que les hétéropolyanions sont purs. Les analyses par spectroscopies Infra-rouge et UV-vis en RD ont montré que tous les hétéropolyanions préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin,  $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$  ( $M = V$  ou  $W$ ). Les diffractogrammes RX des hétéropolyanions cristallisent dans une structure cubique. L'étude

thermique (ATG-ATD) et l'évolution de la structure cristalline des différents sels par DRX en fonction de la température ont montré que PRuW et PW11 sont plus stables que PVMo.

Les différentes méthodes de caractérisation des catalyseurs préparés ont montré que :

- ✓ L'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X (XRF) a montré l'existence du HPA (PVMo ou PRuW) dans les catalyseurs préparés et le pourcentage réel du HPA déposé ou bien intercalé est pratiquement identique au pourcentage théorique.
- ✓ L'analyse ATG/ATD des catalyseurs imprégnés indique une augmentation de la stabilité thermique du HPA sur le support Hmont jusqu'à une température de 400 °C. Pour tous les catalyseurs préparés par intercalation par voie sol-gel, la stabilité du HPA dans les échantillons HPA-SPC-SG a augmenté jusqu'à 500 °C, ce qui indique que l'intercalation ne détruit pas la structure du HPA-SPC-SG.
- ✓ Les résultats obtenus par BET, a montré que les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par intercalation sont plus grandes que ceux imprégnés. Les SPCs mènent à une augmentation marquée de la porosité et la surface spécifique ce qui forme une structure poreuse intercalée rigide. L'étude de l'effet de la teneur en HPA (10 % et 20 %) a montré que la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en HPA liée à l'agglomération des molécules de HPA sur la surface externe des matériaux ayant pour résultats le blocage des pores.
- ✓ L'analyse par DRX, a montré que les particules du PVMo sont finement dispersées sur la surface de Hmont et les particules du PRuW sont à l'état amorphe et a été aléatoirement distribué sur la surface de la bentonite ou incorporé dans les pores du support.
- ✓ Les résultats obtenus par UV-vis en RD et IRTF confirment la présence de la structure primaire de Keggin non dégradée de des espèces PVMo et PRuW dans les catalyseurs et que le ruthénium à l'état de Ru (III).

**Référence :**

- [1] Kozhevnikov I.V. , Kloetstra K.R. , Sinnema. A., Z. H.W. and V. B. H., *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* **1996**, *114*, 287.
- [2] F. Colbreaux-Justin in *Design de nouveaux catalyseurs par incorporation d'hétéropolyanions dans une matrice mésostructurée*, Vol. Doctorat Université Pierre et Marie Curie, **2012**, p. 212.
- [3] a) J. Zhang, Y. Tang, G. Y. Li and C. Hu, *Applied Catalysis a-General* **2005**, *278*, 251-261; b) P. Sharma and A. Patel, *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 7635-7641; c) P. Villabrilie, G. Romanelli, L. Gassa, P. Vazquez and C. Caceres, *Applied Catalysis a-General* **2007**, *324*, 69-76.
- [4] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini and M. Fournier, *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 2916-2921.
- [5] a) S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B. L. Su, K. Bachari, C. Rabia and E. M. Gaigneaux, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *130*, 103-114; b) P. Villabrilie, G. Romanelli, P. Vazquez and C. Caceres, *Applied Catalysis a-General* **2004**, *270*, 101-111.
- [6] a) M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé and S. Launay, *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*, 971-978; b) T. Okuhara, N. Mizuno and M. Misono, *Advances in catalysis* **1996**, *41*, 113.
- [7] J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado and L. Ouahab, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1460-1462.
- [8] J. B. Moffat, *Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates*, Springer, **2001**, p.
- [9] a) O. S. Ahmed and D. K. Dutta, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2005**, *229*, 227-231; b) S. Korichi, A. Elias, A. Mefti and A. Bensmaili, *Applied Clay Science* **2012**, *59-60*, 76-83.
- [10] a) S. Dharne and V. V. Bokade, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 18-24; b) S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 347-352; c) G. B. B. Varadwaj, S. Rana and K. Parida, *Chemical Engineering Journal* **2013**, *215*, 849-858.
- [11] G. D. Yadav, S. O. Katole and A. K. Dalai, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *477*, 18-25.
- [12] F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *65*, 1-29.

- [13] M. L. Occelli, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1983**, 22, 553-559.
- [14] a) K. Nowinska and W. Kaleta, *Applied Catalysis a-General* **2000**, 203, 91-100; b) I. V. Kozhevnikov, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1995**, 37, 311-352; c) A. Tarlani, M. Abedini, A. Nemati, M. Khabaz and M. M. Amini, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 303, 32-38.
- [15] a) J. B. Condon in *Chapter 2 - Measuring the Physisorption Isotherm, Vol.* (Ed. J. B. Condon), Elsevier Science, Amsterdam, **2006**, pp. 29-53; b) J. B. Condon in *Chapter 3 - Interpreting the Physisorption Isotherm, Vol.* (Ed. J. B. Condon), Elsevier Science, Amsterdam, **2006**, pp. 55-90; c) T. Mishra, K. M. Parida and S. B. Rao, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 183, 176-183.
- [16] M. R. Altiokka, E. Akbay and Z. Him, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, 385, 18-25.
- [17] a) F. Marme, G. Coudurier and J. C. Védrine, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 22, 151-163; b) C. Trolliet, G. Coudurier and J. Védrine, *Topics in Catalysis* **2001**, 15, 73-81; c) G. D. Yadav, *Catalysis Surveys from Asia* **2005**, 9, 117-137; d) G. D. Yadav and N. S. Asthana, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, 41, 5565-5575; e) G. D. Yadav and V. V. Bokade, *Applied Catalysis A: General* **1996**, 147, 299-323; f) A. Liu, B. Liu, Y. Wang, R. Ren and Z. Zhang, *Fuel* **2014**, 117, Part A, 68-73; g) L. Rožić, B. Grbić, N. Radić, S. Petrović, T. Novaković, Z. Vuković and Z. Nedić, *Applied Clay Science* **2011**, 53, 151-156; h) G. D. Yadav and D. P. Tekale, *Catalysis Today* **2014**, 237, 54-61; i) G. D. Yadav and S. O. Katole, *Catalysis Today* **2014**, 237, 125-135.
- [18] F. Jing, B. Katryniok, F. Dumeignil, E. Bordes-Richard and S. Paul, *Journal of Catalysis* **2014**, 309, 121-135.
- [19] F. Rojas, I. Kornhauser, C. Felipe, J. M. Esparza, S. Cordero, A. Dominguez and J. L. Riccardo, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 2346-2355.
- [20] a) Q. H. Xia, K. Hidajat and S. Kawi, *Journal of Catalysis* **2002**, 209, 433-444; b) S. Ajaikumar and A. Pandurangan, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 357, 184-192.
- [21] N. Wu, B. Li, Z. Liu and C. Han, *Catalysis Communications* **2014**, 46, 156-160.
- [22] J.-H. Park, J.-H. Yang, J.-B. Yoon, S.-J. Hwang and J.-H. Choy, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 1592-1598.
- [23] B. Li, H. Mao, X. Li, W. Ma and Z. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 336, 244-249.

- [24] H. D'Amour and R. Allmann in *Ein Keggin-Komplex mit erniedrigter Pseudosymmetrie in der Struktur des H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] · (13-14)H<sub>2</sub>O*, Vol. 143 **1976**, p. 1.
- [25] C. Rocchiccioli-Deltcheff and M. Fournier, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, 3913-3920.
- [26] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M. M. Bettahar, S. Launay and M. Fournier, *Journal of Catalysis* **1996**, 164, 16-27.
- [27] a) K. Su, Z. Li, B. Cheng, L. Zhang, M. Zhang and J. Ming, *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 2011-2015; b) H. Salavati, N. Tavakkoli and M. Hosseinpour, *Ultrasonics Sonochemistry* **2012**, 19, 546-553.
- [28] T. Cseri, S. Békássy, F. Figueras, E. Cseke, L.-C. de Menorval and R. Dutartre, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 132, 141-155.
- [29] S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Catalysis a-General* **2010**, 378, 221-226.
- [30] A. C. Garade, V. S. Kshirsagar, R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, U. D. Joshi and C. V. Rode, *Applied Clay Science* **2010**, 48, 164-170.
- [31] B. Li, Z. Liu, C. Han, J. Liu, S. Zuo, Z. Zhou and X. Pang, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2011**, 348, 106-113.
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, **1999**, p.
- [33] J. G. Hernández-Cortez, L. Martinez, L. Soto, A. López, J. Navarrete, M. Manríquez, V. H. Lara and E. López-Salinas, *Catalysis Today* **2010**, 150, 346-352.
- [34] S. Benadji, P. Eloy, A. Leonard, B. L. Su, C. Rabia and E. M. Gaigneaux, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 154, 153-163.
- [35] B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang and H. Sheng, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 362, 450-456.
- [36] J. Toufaily, M. Soulard, J. L. Guth, J. Patarin, L. Delmote, T. Hamieh, M. Kodeih, D. Naoufal and H. Hamad, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 316, 285-291.
- [37] a) H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao and Z. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 130, 314-321; b) S. Bracco, P. Valsesia, L. Ferretti, P. Sozzani, M. Mauri and A. Comotti, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 107, 102-107.
- [38] B. Li, Z. Liu, C. Han, W. Ma and S. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 377, 334-341.
- [39] C. Rabia, M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé and M. Fournier, *Journal de chimie physique* **1995**, 92, 1442-1456.

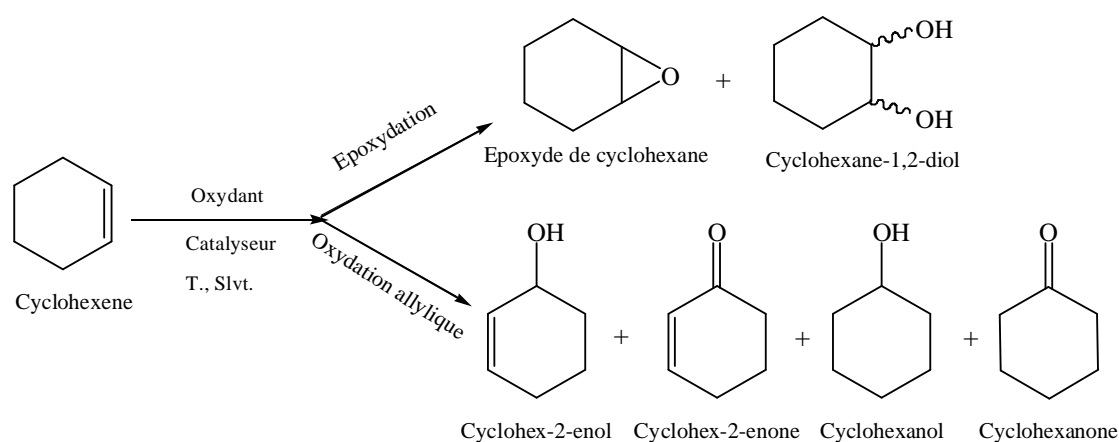
- [40] a) A. Ghanbari-Siahkali, A. Philippou, J. Dwyer and M. W. Anderson, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *192*, 57-69; b) Á. Kukovecz, Z. Balogi, Z. Kónya, M. Toba, P. Lentz, S. I. Niwa, F. Mizukami, Á. Molnár, J. B. Nagy and I. Kiricsi, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *228*, 83-94.
- [41] H. Salavati and N. Rasouli, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 4532-4538.
- [42] a) E. E. Yalçinkaya, M. Balcan and Ç. Güler, *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *143*, 380-386; b) D. S. Tong, X. Xia, X. P. Luo, L. M. Wu, C. X. Lin, W. H. Yu, C. H. Zhou and Z. K. Zhong, *Applied Clay Science* **2013**, *74*, 147-153.
- [43] A. Corma and H. García, *Chemical reviews* **2002**, *102*, 3837-3892.
- [44] L. Hu, S. Ji, Z. Jiang, H. Song, P. Wu and Q. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 15173-15184.
- [45] A. Bordoloi, F. Lefebvre and S. B. Halligudi, *Journal of Catalysis* **2007**, *247*, 166-175.
- [46] B. M. Reddy, I. Ganesh and B. Chowdhury, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 115-121.
- [47] S. Shylesh and A. P. Singh, *Journal of Catalysis* **2004**, *228*, 333-346.
- [48] N. K. K. Raj, A. Ramaswamy and P. Manikandan, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2005**, *227*, 37-45.
- [49] a) B. Vijayakumar and G. Ranga Rao, *Journal of Porous Materials* **2012**, *19*, 233-242; b) T. Rajkumar and G. Ranga Rao, *Journal of Chemical Sciences* **2008**, *120*, 587-594.
- [50] a) R. Neumann and C. Abu-Gnim, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 6025-6031; b) M. Higashijima, *Chemistry Letters* **1999**, *28*, 1093-1094; c) M. Sadakane and M. Higashijima, *Dalton Transactions* **2003**, 659-664.
- [51] a) K. V. Bineesh, D.-K. Kim, M.-I. Kim and D.-W. Park, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 204-211; b) G. R. Rao and B. G. Mishra, *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *89*, 110-115.



*Evaluation des performances  
des catalyseurs*

### IV.1. Introduction

L'époxydation du cyclohexène a été choisie comme une réaction modèle pour ce travail. L'oxydation de la double liaison carbone-carbone du cyclohexène par l'eau oxygénée  $H_2O_2$  mène à la formation de l'oxyde de cyclohexène (époxyde) qui peut donner 1,2-cyclohexanediol (diol) par hydratation. L'oxydation de la liaison allylique C-H conduit au 2-cyclohexène-1-ol qui par une deuxième oxydation donne le 2-cyclohexène-1-one, comme le montre le schéma suivant.

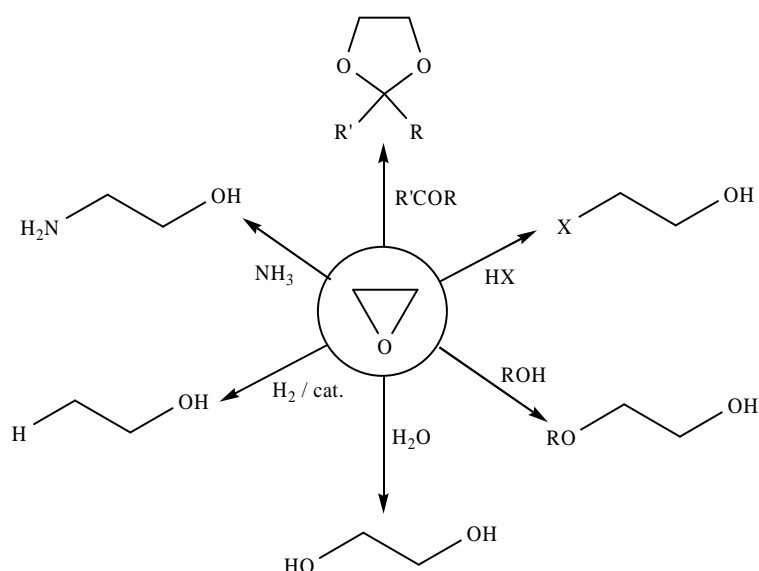


**Schéma 1 :** Schéma réactionnel de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Spécifiquement, l'oxydation sélective du cyclohexène est largement utilisée comme une route pour la production de l'acide adipique, qui est un intermédiaire clé dans la chaîne du nylon 6,6 <sup>[1]</sup>.

La recherche d'un procédé simple pour obtenir un rendement et une sélectivité élevés, ainsi qu'une combinaison favorable des soucis économiques et environnementaux qui reste toujours un but pour les champs de recherches. Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à concevoir un tel catalyseur pour l'oxydation des cycloalcènes avec un système de réaction impliquant seulement le catalyseur, le substrat, et l'oxydant  $H_2O_2$  <sup>[2]</sup>. Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus attrayant (après l'oxygène moléculaire), c'est un oxydant « vert » sans risque sur l'environnement, de plus, il est bon marché et facile à manipuler <sup>[3]</sup>.

Les époxydes sont utilisés, aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine, en parfumerie, dans l'industrie du plastique, comme agents phytosanitaires et dans l'industrie pharmaceutique <sup>[4]</sup>. Ce sont des intermédiaires de plusieurs fonctions organiques comme le montre le schéma ci-dessous :



**Schéma 2 :** Divers produits obtenus par ouverture de l'époxyde.

Dans ce chapitre, nous présentons les performances catalytiques des catalyseurs préparés et caractérisés dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. Nous étudions aussi les différents paramètres influençant cette réaction.

#### IV.2. Tests préliminaires

Avant de commencer l'étude des performances des catalyseurs préparés en époxydation du cyclohexène, nous avons réalisé une première étude visant à définir les conditions opératoires. Un certain nombre de paramètres doivent être optimisés avant de pouvoir réellement entamer l'étude de l'époxydation du cyclohexène. En effet, pour pouvoir mener une comparaison entre les différents catalyseurs, il est indispensable que la réaction soit étudiée dans des conditions rigoureusement identiques pour permettre une reproductibilité des expériences. Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de différents paramètres opératoires tels que la méthode d'addition du l'oxydant  $H_2O_2$ , la masse du catalyseur, la quantité d'oxydant, la température et la nature du solvant.

##### IV. 2.1. Test d'époxydation à blanc :

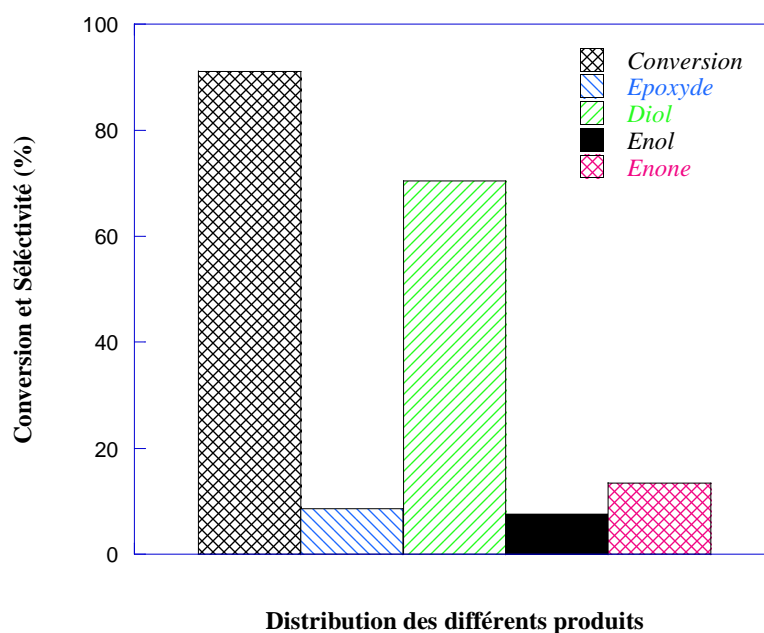
Tout d'abord nous avons évalué la possibilité de la réaction en absence du catalyseur. Le test à blanc de l'époxydation du cyclohexène avec l'eau oxygénée  $H_2O_2$  60 % pendant 9 h sans catalyseur n'aboutit à aucun résultat. Alcaniz et al. <sup>[5]</sup> et Bhorodwaj et al. <sup>[6]</sup> n'ont pas trouvé de produit pour la réaction d'époxydation du cyclohexène par  $H_2O_2$  en absence du catalyseur.

#### IV. 2.2. Test d'époxydation avec le support

Afin d'évaluer l'activité du support l'argile activée par acide pour la réaction d'époxydation du cyclohexène, nous l'avons testé. Les résultats montrent seulement une activité catalytique négligeable (26 %), et également aucun produit désiré n'a été détecté. Ces résultats sont en concordance avec ceux de Salavati et al. [7].

#### IV. 2.3. Test d'époxydation avec le PVMo

Nous avons ensuite testé la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase homogène en utilisant l'hétéropolyanion PVMo. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 1.



**Figure 1:** Epoxydation du cyclohexène avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% en phase homogène (PVMo)

Les conditions de la réaction: 0,025 g du catalyseur (PVMo), 30 mmol cyclohexène, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 9 h, 70 °C.

L'acide molybdovanadophosphorique (PVMo) a été rapporté être un catalyseur actif pour l'oxydation sélective de plusieurs substrats organiques avec les peroxydes comme oxydants [8]. Dans ce travail, l'activité catalytique du PVMo est testé dans l'époxydation du cyclohexène avec du peroxyde d'hydrogène aqueux H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % en tant que oxydant à 70 °C dans l'acétonitrile comme solvant. L'époxydation de cyclohexène avec PVMo montre une très bonne activité catalytique (91 %) et donne le trans 1,2 cyclohexane diol comme produit majoritaire (70 %), l'époxyde du cyclohexane et des petites quantités des produits d'oxydation allylique (cyclohexènol, cyclohexènone et cyclohexanone) sont aussi formés. Les

résultats obtenus indiquent clairement que les espèces de POM sont responsables de l'activité élevée et la formation du diol se fait par l'ouverture du cycle de l'époxyde.

Le PVMo donne d'excellentes conversion et sélectivité en diol, son problème c'est sa solubilité et donc tout ce qui en découle des problèmes de l'utilisation d'un catalyseur en phase homogène. Pour ces raisons, nous avons voulu le supporter pour le rendre hétérogène et confirmer ces performances catalytiques.

#### **IV. 2.4. Effet de la méthode d'addition de l'eau oxygénée :**

Comme déjà mentionné dans l'introduction, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un oxydant vert et environnemental (produit seulement de H<sub>2</sub>O comme sous-produit) et il est relativement bon marché. Cependant, il présente l'inconvénient de son instabilité à la décomposition. Beaucoup de substances catalysent sa décomposition, incluant la plupart des métaux de transition et de leurs composés. Il est important de prêter attention à ce problème. Dans ce travail, nous étudions l'influence de la méthode d'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et leur décomposition sur l'activité catalytique de l'époxydation du cyclohexène et la distribution des produits issus de cette réaction.

Nous avons alors décidé d'étudier d'abord l'influence de l'ajout direct du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % en utilisant 20% PVMo/Hmont comme catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

**Tableau 1:** Epoxydation du cyclohexène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % : ajout direct #

<i>Temps (h)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité (%)</i>				
		<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
3	31	2,37	86,58	4,55	3,68	2,81
4	37	2,28	86,98	4,47	3,59	2,66
5	45	2,28	87,00	4,47	3,59	2,65
6	49	2,29	86,94	4,49	3,61	2,67
7	60	2,27	87,05	4,46	3,58	2,63
8	62	2,25	87,14	4,44	3,56	2,60
9	63	2,49	87,09	3,98	2,82	3,60

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; C6diol : 1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 0,025 g du catalyseur (20 % PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 70 °C.

# La conversion du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculée à partir de dosage iodométrique à 9 h (30 %).

D'après les résultats obtenus, on remarque que la conversion augmente avec le temps et la sélectivité des différents produits reste inchangée. Le 1,2 cyclohexane diol est le produit majoritaire.

Nous avons ensuite testé l'effet de l'addition goutte à goutte pendant 1h. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2:** Epoxydation du cyclohexène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % : addition goutte à goutte pendant 1 h<sup>#</sup>

<i>Temps</i> (h)	<i>Conversion</i> (%)	<i>Sélectivité (%)</i>				
		<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
1	33	0,76	85,66	4,77	3,58	5,22
2	43	0,94	89,83	4,36	2,99	1,87
3	44	0,85	92,08	3,62	2,11	1,32
4	45	1,37	91,87	3,41	1,93	1,41
5	46	1,52	92,15	3,17	1,75	1,40
6	47	0,32	96,83	1,34	0,89	0,61
7	62	1,25	94,22	2,33	1,10	1,09
8	65	1,33	94,01	2,37	1,09	1,19
9	67	1,47	93,45	2,54	1,17	1,35

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; trans-C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 0,025 g du catalyseur (20 % PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 70 °C.

<sup>#</sup> La conversion du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculée à partir de dosage iodométrique à 9 h (45 %).

Les résultats montrent une augmentation progressive de la conversion ainsi la sélectivité du diol. Nous avons remarqué la diminution des sélectivités en produits d'oxydation allylique. Les sélectivités sont importantes dans ce cas par rapport à l'ajout direct.

Par la suite nous avons essayé d'augmenter le temps de l'addition goutte à goutte à 2 h. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Nous remarquons en effet que l'addition goutte à goutte pendant 2 h augmente la formation de l'époxyde ainsi les produits d'oxydation allylique mais la sélectivité en diol diminue. L'activité catalytique suit même évolution de l'addition goutte à goutte pendant 1 h.

**Tableau 3:** Epoxydation du cyclohexène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % : addition goutte à goutte pendant 2 h<sup>#</sup>

<i>Temps</i> (h)	<i>Conversion</i> (%)	<i>Sélectivité (%)</i>				
		<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
2	25	5,93	64,95	5,63	17,05	6,42
3	28	5,11	81,14	4,28	5,35	4,11
4	31	2,60	88,71	3,92	2,69	2,06
5	38	5,44	86,54	3,42	2,54	2,06
6	53	8,10	75,65	4,66	5,73	5,85
7	65	7,40	78,53	4,35	4,65	5,06
8	66	7,59	77,13	4,61	4,89	5,77
9	68	6,91	78,26	4,43	4,61	5,79

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; C6diol : 1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 0,025 g du catalyseur (20 % PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 70 °C.

<sup>#</sup> La conversion du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculée à partir de dosage iodométrique à 9 h (56 %).

Pour voir vraiment l'évolution de la décomposition de l'eau oxygénée et l'activité catalytique de notre catalyseur, nous aussi testé l'effet de l'addition lente pendant 3 h. les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.

**Tableau 4:** Epoxydation du cyclohexène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % : addition goutte à goutte pendant 3 h<sup>#</sup>

<i>Temps</i> (h)	<i>Conversion</i> (%)	<i>Sélectivité (%)</i>				
		<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
3	32,0	4,44	56,42	17,90	11,76	9,48
4	33,6	6,91	79,70	4,29	4,69	4,40
5	47,1	6,93	79,85	4,14	4,75	4,33
6	66,2	4,01	91,36	2,32	1,06	1,24
7	67,3	7,40	78,53	4,35	4,65	5,06
8	77,6	4,18	90,72	2,31	1,32	1,46
9	81,5	3,76	91,59	2,15	1,20	1,31

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; C6diol : 1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 0,025 g du catalyseur (20 % PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 70 °C.

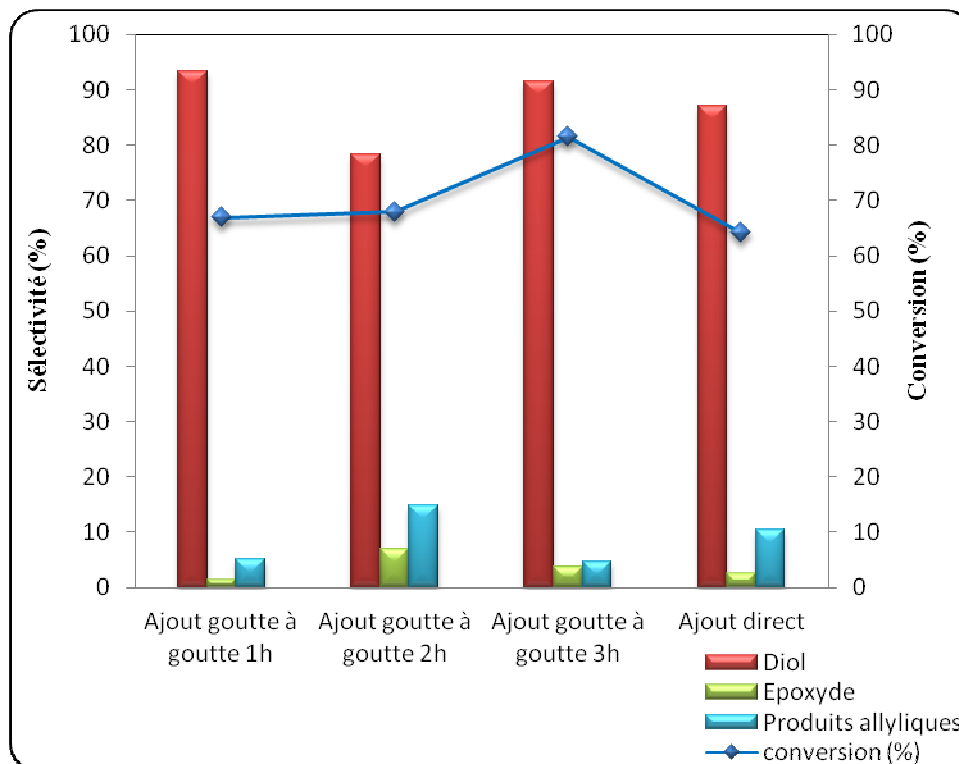
<sup>#</sup> La conversion du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculée à partir de dosage iodométrique à 9 h (67 %).

➤ **Discussion de l'effet de la méthode d'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %**

Dans le cyclohexène, l'oxydation de la double liaison C=C par l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation de l'époxyde du cyclohexène (époxyde). Le trans-1,2-cyclohexanediol

est obtenu par ouverture de l'époxyde en présence d'eau en milieu acide. Du cyclohexanone (one) peut être obtenu par la déshydratation de ce diol avec des acides forts. L'oxydation allylique est un processus radicalaire menant à l'hydroperoxyde de cyclohexène, qui agit en tant qu'oxydant secondaire menant à l'époxyde et au cyclohexénol. Ce dernier produit se déshydrate pour former cyclohexenone. En fait, il se déshydrate dans l'injecteur de la chromatographie gazeuse (GC), de sorte que cette quantité dans le mélange ne puisse pas être déterminée (Ce produit a été identifié par CPG/SM : l'hydroperoxyde de cyclohexyle CHHP). La quantité du cyclohexénol (enol) et de la cyclohexenone (enone) détermine la contribution de l'oxydation allylique.

L'analyse initiale des systèmes de la réaction (c-à-d les différentes manières d'addition de l'oxydant) donne de très bonnes conversions du cyclohexène avec des sélectivités élevées en epoxyde/diol. Les résultats prouvent que la méthode d'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % a un impact sur la conversion (figure 2). La meilleure conversion (81,5 %) est atteinte quand l'eau oxygénée est ajoutée goutte-à-goutte pendant 3 heures, avec une sélectivité en diol très élevée (91,6 %) et une petite contribution (4,6 %) des produits d'oxydation allylique. D'après les résultats obtenus dans les tableaux (1, 2, 3, 4), l'activité du cyclohexène augmente avec le temps de la même manière dans les 3 cas (ajout direct, goutte à goutte pendant 1 h et 2 h).

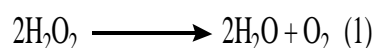


**Figure 2:** Effect du type d'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% sur l'oxydation du cyclohexène



Les conditions de la réaction: 0,025 g du catalyseur (20%PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexène, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 9 h, 70 °C.

Wulff et al. ont proposé que l'oxygène moléculaire est responsable de l'oxydation allylique du cyclohexène <sup>[9]</sup>. D'après Fraile et al. qui indiquent que l'utilisation d'une atmosphère inerte ne modifie pas d'une manière significative la sélectivité de la réaction <sup>[10]</sup>, par conséquent l'origine de l'oxygène moléculaire est la décomposition de l'eau oxygénée (Eq. (1)). Cette réaction est fortement exothermique et est considérablement accélérée par une légère augmentation de la température. D'ailleurs, la présence du polyoxométaletes double le taux de décomposition, comme examiné par dosage iodométrique aux temps de réaction courts et en absence du cyclohexène <sup>[5]</sup>. Étant donné que cette réaction est du deuxième ordre en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tandis que l'époxydation directe est du premier ordre, on s'attend à ce qu'une diminution énergétique de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu de réaction ralentisse le taux de décomposition <sup>[11]</sup>. Une concentration inférieure de l'oxygène moléculaire dans la solution a un effet moins important sur l'époxydation non-radicalaire directe :



Ainsi, le rôle positif de l'addition lente (goutte à goutte) de l'eau oxygénée peut être lié à une décomposition faible de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qu'à une teneur en eau inférieure dans le mélange de la réaction <sup>[9]</sup>.

L'addition lente du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pendant 3 h conduit à des sélectivités élevées en produits d'époxydation (époxyde et diol). Inversement, les produits résultant de l'oxydation allylique présentent une sélectivité faible de l'ordre de 4,66 % contre 10,38 % lors de l'addition directe. La contribution de l'époxydation directe à la conversion du de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente considérablement (de 30 à 67 %) sur l'addition lente du peroxyde, montrant le rôle vraiment important joué par la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> (Eq.(1)) dans le chemin radicalaire. En revanche, le taux d'hydrolyse de l'époxyde est semblable sous les deux conditions, malgré que l'addition lente est concomitante avec la présence de l'eau dans le milieu réactionnel.

#### **IV. 2.5. La masse du catalyseur :**

Nous nous sommes intéressés à évaluer l'impact de la masse du catalyseur sur l'activité et la sélectivité en oxydation du cyclohexène. Nous avons ainsi testé le 20%PVMo/Hmont avec trois masses distinctes : 0,025 g ; 0,05 g et 0,1 g en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % comme oxydant.

L'effet de la quantité du catalyseur dans l'oxydation du cyclohexène a été étudié en changeant la quantité de catalyseur et les résultats sont présentés dans le tableau 5.

**Tableau 5:** Evolution des produits d'oxydation du cyclohexène en fonction de la masse du catalyseur

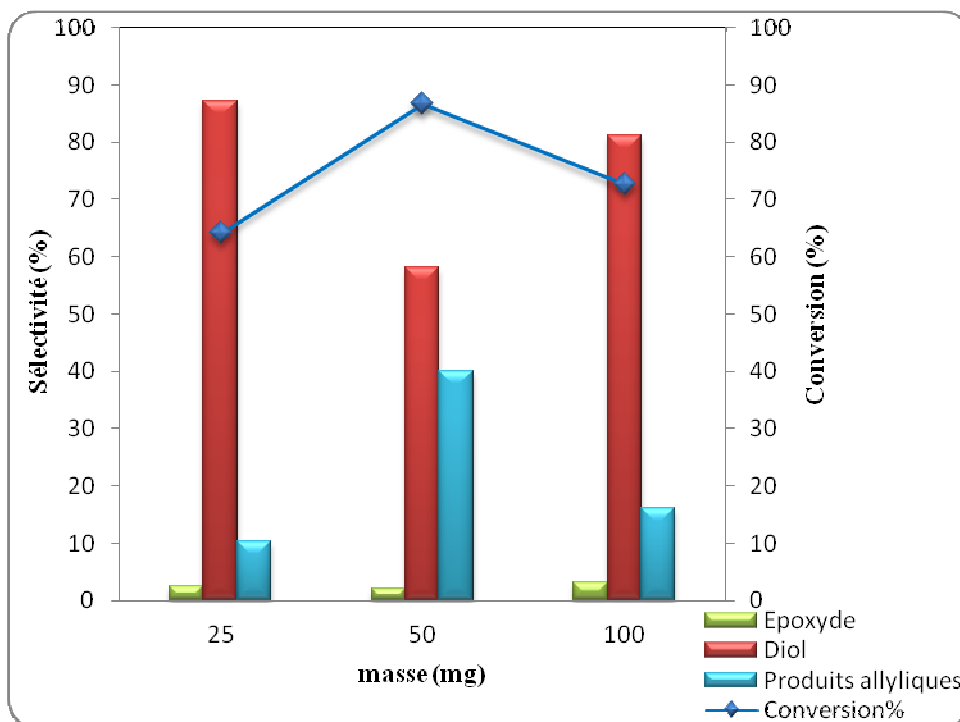
<i>Masse de catalyseur (mg)</i>	<i>Méthode d'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité (%)</i>		
			<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>Produits allyliques</i>
25	Direct	64,27	2,49	87,09	10,42
	Goutte à goutte 3 h	81,49	3,76	91,59	4,65
50	Direct	86,74	2,09	58,09	39,82
	Goutte à goutte 3 h	91,21	0,12	95,47	4,41
100	Direct	72,65	3,13	81,27	15,6
	Goutte à goutte 3 h	85,75	0,13	89,92	9,95

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

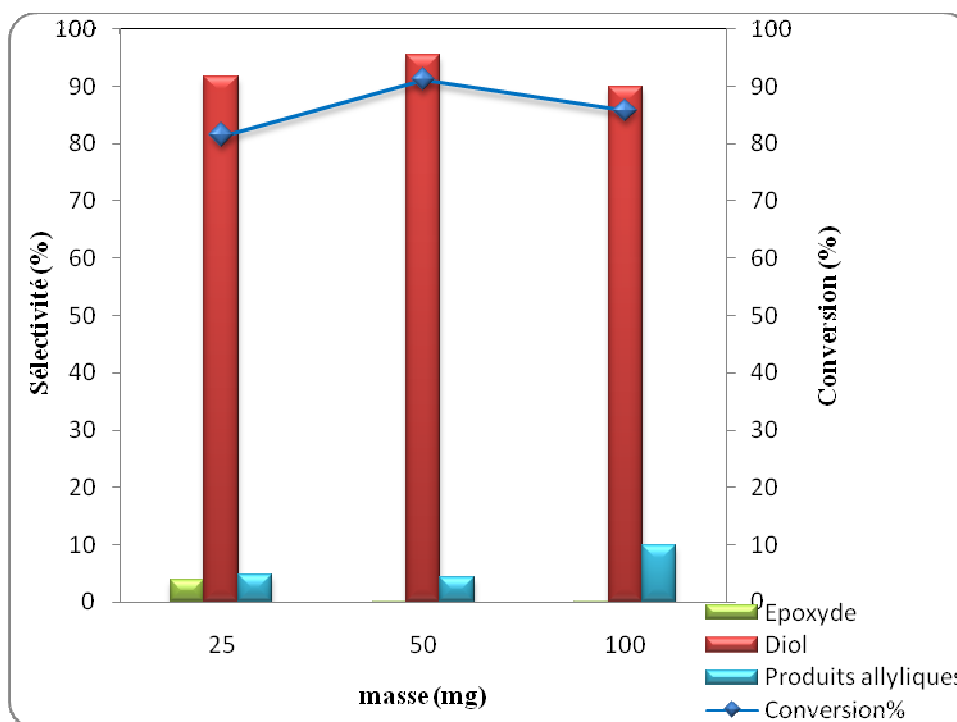
\* Conditions de réaction: catalyseur (20 % PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 9 h, 70 °C.

D'après ces résultats, la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de 20%PVMo/Hmont forme le trans 1,2-cyclohexenediol comme produit majoritaire avec formation d'une petite quantité de produits allyliques (énol + enone). Nous avons observé une augmentation progressive de conversion avec l'augmentation de la quantité de catalyseur. Le taux de conversion atteint 91 % quand la quantité de catalyseur est 50 mg et une augmentation du pourcentage du diol, qui est dû à l'hydrolyse d'époxyde initialement formé (dans le cas du 25 mg du catalyseur). La sélectivité en diol augmente jusqu'à 95 % pour la masse de 50 mg puis diminue en augmentant la masse (figure 4).

Dans toutes les expériences, le diol est le produit majoritaire. Mais avec une masse de 50 mg et une addition directe du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nous remarquons que la réaction se fait en deux chemin parallèle (50 % et 50 % en chemin époxydation et chemin allyliques). Une corrélation claire du poids de catalyseur avec la distribution des produits ne peut pas être établie.



**Figure 3 :** Evolution de l'activité en fonction de la masse du catalyseur 20% PVMo/Hmont (Ajout direct du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %)



**Figure 4:** Evolution de l'activité en fonction de la masse du catalyseur 20% PVMo/Hmont (Ajout goutte à goutte pendant 3 h du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %)

Nous pensons que lorsque la quantité du catalyseur dépasse la quantité critique, l'agrégation des particules peut être plus prononcée entraînant une perte de l'accessibilité des réactifs dans les pores d'où la diminution de l'activité catalytique. Ces résultats sont confirmés par ceux de Tangestaninejad et al. <sup>[12]</sup> qui ont utilisé  $\text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$  immobilisé sur MCM-41. Cette étude révèle que la masse adéquate pour les catalyseurs est de 25 mg.

#### **IV. 2.6. Le rapport molaire cyclohexène/ $\text{H}_2\text{O}_2$**

L'influence de la quantité de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % sur la réaction d'époxydation est aussi étudiée. Ainsi les rapports molaires cyclohexène/ $\text{H}_2\text{O}_2$  : 1/1 ; 1/2 ; 1/4 sont pris en considération. Ces essais ont été réalisés avec le catalyseur 20%PVMo/Hmont et avec une addition goutte à goutte durant 3 h et directe de l'oxydant. Les résultats sont représentés dans le tableau 6.

**Tableau 6:** Résultats de l'effet du rapport molaire sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % en présence de 20% PVMo/Hmont.

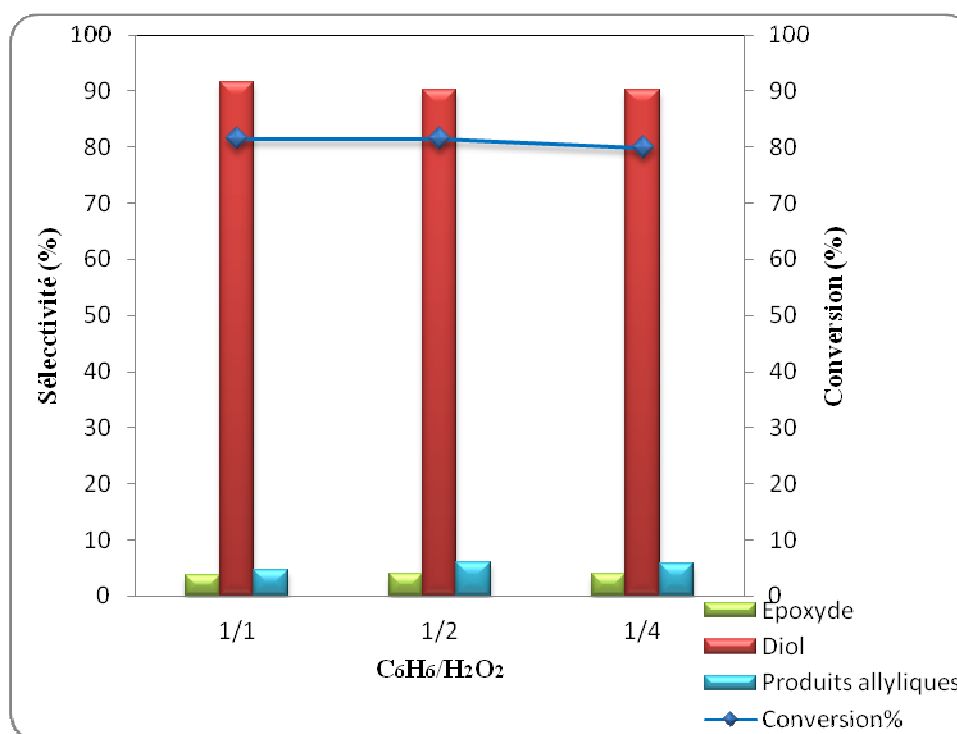
$C_6/H_2O_2$	Méthode d'addition du $H_2O_2$	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
			Epoxyde	C6-diol	C6-ol	C6-enol	C6-enone
1/1	Direct	64,27	2,49	87,09	3,98	2,82	3,6
	Goutte à goutte 3 h	81,49	3,76	91,59	2,15	1,20	1,31
1/2	Direct	71,78	2,18	92,55	2,90	1,10	1,27
	Goutte à goutte 3 h	81,53	4,04	90,29	3,70	0,73	1,54
1/4	Direct	78,30	3,75	91,59	2,15	1,20	1,30
	Goutte à goutte 3 h	80,01	4,18	90,72	2,31	1,32	1,45

\* C6 : cyclohexene, Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; trans-C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 25 mg du catalyseur (20 % PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexene, 30 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 %, 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 9 h, 70 °C.

La conversion du cyclohexène et la sélectivité en diol restent presque inchangée avec l'augmentation du rapport molaire cyclohexène/ $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le cas de l'addition lente du  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % comme le montre la figure 5. Une augmentation de la conversion du cyclohexène dans le cas de l'ajout direct du  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % a été remarquée.

C'est probablement dû à la présence de l'excès d'eau. Ainsi, une grande quantité de l'oxydant n'est pas un paramètre pour maximiser l'oxydation.



**Figure 5 :** Effet de l'oxydant sur l'activité et la sélectivité du cyclohexène en présence de 20%PVMo/Hmont

#### IV. 2.7. Effet de solvant

Nous avons voulu voir l'effet de solvant sur la conversion et sur la sélectivité dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. L'étude du solvant sur notre réaction a été le sujet de plusieurs travaux [13]. Nous avons choisi l'acétonitrile et le tert-butanol comme solvants. Comme il est indiqué dans le Tableau 7, le solvant joue aussi un rôle très important dans l'activité catalytique et la sélectivité pour la réaction d'époxydation de cyclohexène avec x % PVMo/Hmont comme catalyseur. Dans cette étude, nous avons utilisé des solvants différentes polarités (Tableau 7).

**Tableau 7:** Propriétés des solvants

Désignation solvant	Solvant	$T_{\text{ébu}}^a$	$\mu^b$ (debye)	$\epsilon_r^c$	Constante de polarité
Aprotique polaire	Acétonitrile	82	3,45	37,5	192,28
Protique Polaire	Tert-butanol	83	1,66	17,5	

<sup>a</sup> Température d'ébullition ; <sup>b</sup> Moment dipolaire (1 debye =  $3,336 \cdot 10^{-30}$  C m) ; <sup>c</sup> constante diélectrique à 20 °C

Actuellement de nombreux travaux de recherche étudient la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence d'acétonitrile comme solvant [13a, 14] et la plus part du temps lorsqu'ils utilisent  $H_2O_2$  comme oxydant.

**Tableau 8 :** Effet du solvant sur l'époxydation du cyclohexène.

<i>Catalyseurs</i>	<i>Solvant</i>	<i>Conversion</i> (%)	<i>Sélectivité (%)</i>				
			<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
10% PVMo/Hmont	<i>Acetonitrile</i>	70,55	16,89	36,81	7,38	16,54	22,37
10% PVMo/Hmont	<i>Tert-butanol</i>	82,25	0,09	95,52	2,15	0,98	1,23
20% PVMo/Hmont	<i>Acetonitrile</i>	81,49	3,76	91,59	2,15	1,20	1,31
20% PVMo/Hmont	<i>Tert-butanol</i>	68,37	0,10	93,59	2,32	1,68	2,29

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6éol: 2-cyclohexéol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6ol : cyclohexanol; trans-C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 25 mg du catalyseur : 10% ou 20%PVMo/Hmont, 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %, 10 mL solvant, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 9 h, 70 °C, Ajout goutte à goutte pendant 3h.

D'après nos résultats qui sont regroupés dans le tableau 8, on remarque une meilleure conversion du cyclohexène (82 %) et une meilleure sélectivité en diol (95,52 %) avec un solvant apolaire (tert-butanol) avec le catalyseur 10%PVMo/Hmont. Mais dans le cas du 20%PVMo/Hmont, les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant l'acétonitrile comme solvant.

La distribution des produits est aussi influencée par le solvant utilisé. Lorsque l'acetonitrile est utilisé, la sélectivité en diol est de l'ordre de 91 % pour le 20% PVMo/Hmont. Par ailleurs, dans le cas de tert-butanol comme solvant on remarque que la sélectivité reste presque inchangeable mais la conversion de cyclohexène est faible (68 %).

En présence d'une faible quantité de l'espèce active PVMo (10 %), on remarque que les sélectivités en diol et en époxyde sont inversées. On peut ainsi noter que les sélectivités en produits allyliques sont les mêmes dans les deux solvants.

D'après ces résultats, nous constatons que le meilleur solvant est l'acétonitrile qui donne une bonne activité catalytique et de meilleure sélectivité en diol.

Les résultats obtenus montrent que les conditions optimales sont : l'addition goutte à goutte pendant 3h avec un rapport molaire cyclohexène/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1/1, 25 mg du catalyseur et en utilisant acétonitrile comme solvant.

### **IV. 3. Performances catalytiques des systèmes PVMo**

#### **IV. 3.1. Effet du pourcentage du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

La réaction d'époxydation du cyclohexène avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % comme oxydant est ainsi évaluée en utilisant les catalyseurs préparés par les deux méthodes, par voie d'imprégnation ou bien intercalation par voie sol-gel. Les résultats sont regroupés dans le tableau 9.

**Tableau 9 :** Epoxydation du cyclohexène avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %.

<i>Catalyseurs</i>	<i>% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>Conversion</i> (%)	<i>Sélectivité (%)</i>				
			<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
10% PVMo/Hmont	<b>60 %</b>	70,55	16,89	36,81	7,38	16,54	22,37
10% PVMo-SPC-SG		53,55	11,46	57,65	11,28	9,63	9,96
20% PVMo/Hmont		81,49	3,76	91,59	2,15	1,20	1,31
20% PVMo-SPC-SG		41,57	2,35	90,63	3,11	2,19	1,71
10% PVMo/Hmont	<b>30 %</b>	53,09	6,41	78,63	4,04	4,63	6,28
10% PVMo-SPC-SG		46,37	28,01	0,00	0,00	25,84	46,13
20% PVMo/Hmont		69,91	4,00	89,21	2,98	1,43	2,37
20% PVMo-SPC-SG		76,59	4,79	78,70	7,05	2,83	6,61

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; trans-C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 25 mg du catalyseur, 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 9 h, 70 °C, Ajout goutte à goutte pendant 3h.

On remarque des meilleurs activités catalytiques sont obtenu en utilisant les catalyseurs préparés par imprégnation, mais la sélectivité est la même pour les deux catalyseurs 20% PVMo. On peut ainsi noter que la réaction se fait en deux chemin en parallèle (1<sup>er</sup> chemin est l'époxydation et le 2<sup>ème</sup> chemin oxydation allylique).

Les mêmes catalyseurs sont évalués en époxydation du cyclohexène avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %. Les résultats regroupés dans le tableau 9 montrent que le trans-1,2 cyclohexanediol est le produit majoritaire sauf pour le catalyseur 10 % PVMo-SPC-SG, ou la réaction se fait en deux chemins parallèles.

#### **IV. 3.2. Effet de la température**

La température de réaction peut avoir une grande influence sur les performances des catalyseurs. En effet, les grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction sont fonction de la température de la réaction. De plus, la température est un facteur cinétique important. Enfin, les propriétés d'adsorption des réactifs et désorption des produits varient en fonction de la température. Ainsi, l'activité, la sélectivité mais également la stabilité des catalyseurs peuvent être modifiées par une température de réaction différente. Notre étude a porté sur l'évaluation de ces changements pour des températures de réaction de 40 °C, 60 °C, 70 °C et 80 °C. Cette étude s'est portée sur tous les catalyseurs 10% PVMo/Hmont, 20%PVMo/Hmont, 10%PVMo-SPC-SG et 20%PVMo-SPC-SG dans l'acétonitrile comme solvant et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% comme oxydant.

**Tableau 10:** Résultats du test catalytique sur l'effet de la température.

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
			Epoxyde	C6-ol	C6-enol	C6-enone	C6-diol
10 % PVMo/Hmont	60 °C	33,52	31,96	6,52	10,80	17,56	33,15
	70 °C	70,55	16,89	7,38	16,54	22,37	36,81
	80 °C	51,39	4,56	6,90	8,27	7,93	72,32
20 % PVMo/Hmont	40 °C	24,14	3,11	10,23	13,49	11,66	61,50
	60 °C	42,66	19,85	4,96	4,34	5,15	65,69
	70 °C	81,49	3,76	2,15	1,20	1,31	91,59
10 % PVMo-SPC-SG	60 °C	51,95	7,52	11,21	7,24	6,43	67,61
	70 °C	53,55	11,46	11,28	9,63	9,96	57,65
	80 °C	40,05	4,13	4,98	4,91	4,44	81,53
20 % PVMo-SPC-SG	60 °C	97,47	0,18	3,14	1,27	3,54	91,85
	70 °C	41,57	2,35	3,11	2,19	1,71	90,63
	80 °C	51,42	5,88	4,02	2,26	2,21	85,62

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; trans-C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 25 mg du catalyseur : 10% ou 20%, 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyéthane (étalon standard), 9 h, Ajout goutte à goutte pendant 3h.

Les résultats reportés dans le tableau10 indiquent que la conversion augmente avec la température de la réaction pour tous les systèmes catalytiques sauf 20% PVMo-SPC-SG pour lequel la conversion et la sélectivité diminue. Par ailleurs, la sélectivité pour la formation de l'époxyde et diol dépend aussi de la température de la réaction.

À la température de 80 °C, la conversion et la sélectivité des différents produits diminuent. En comparant les systèmes catalytique PVMo imprégnés, la distribution des produits formés suivent le même ordre et nous avons remarqués formation des quantités importantes des produits d'oxydation allylique à des températures faibles (40 et 60 °C).

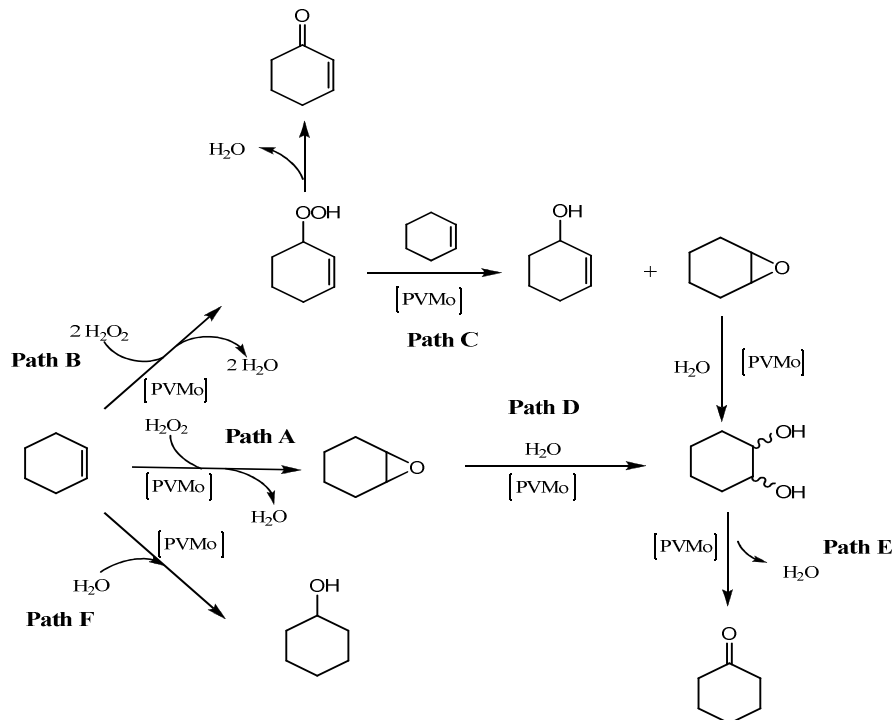
A la température de 70 °C et pour 10% PVMo/Hmont et 10% PVMo-SPC, nous avons remarqué que la réaction se fait en deux chemins concurrentiels (époxydation vers la formation de l'époxyde et diol et le 2<sup>ème</sup> c'est l'oxydation allylique vers la formation de cyclohexénol, cyclohexénone et cyclohexanol). Pour les catalyseurs 20% PVMo/Hmont et 20% PVMo-SPC-SG, le produit majoritaire c'est le 1,2 cyclohexane diol (91 % et 85 % pour 20% PVMo/Hmont et 20% PVMo-SPC-SG respectivement). Nous avons remarqué aussi que la conversion dans le catalyseur préparé par voie d'intercalation est la moitié par rapport à ceux préparé par voie d'imprégnation. L'échantillon 20%PVMo/Hmont donne la meilleure



conversion (81,5 %) et la meilleure sélectivité (91,6 %) en diol. Nous remarquons aussi que l'activité catalytique ainsi les sélectivités des matériaux de PVMo/Hmont sont meilleurs à la température de 70 °C.

#### IV. 3.3. Effet de la méthode de préparation

L'oxydation de cyclohexène avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % a été choisie comme une réaction modèle pour comparer les comportements de différents catalyseurs. L'époxydation de cyclohexène avec peroxyde d'hydrogène forme principalement l'oxyde de cyclohexène (époxyde) et d'autres produits sont observés (Figure 6). Le *trans*-1,2-cyclohexanediol est obtenu par l'ouverture catalysée acide de l'époxyde avec de l'eau, un peu du cyclohexanone (one) peut être obtenu par la déshydratation de ce diol avec des acides forts. L'oxydation allylique est un processus radicalaire menant à l'hydroperoxyde de cyclohexene, qui agit en tant qu'oxydant secondaire menant à l'époxyde et au cyclohexénol, en outre ce produit se déshydrate pour former la cyclohexenone. En fait il déshydrate dans l'injecteur de la chromatographie gazeuse (GC) de sorte que cette quantité dans le mélange ne puisse pas être déterminée. Ainsi la quantité sur le cyclohexénol (enol) et le cyclohexenone (enone) détermine la contribution de l'oxydation allylique.

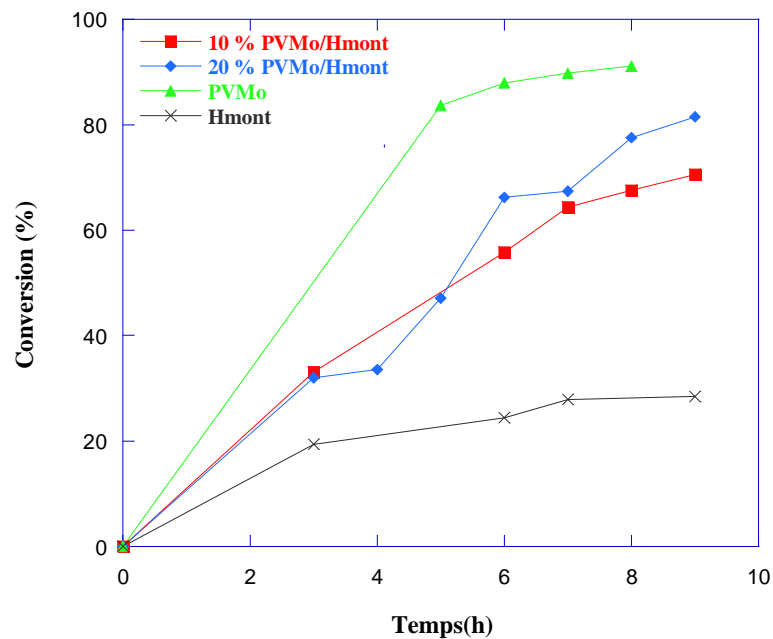


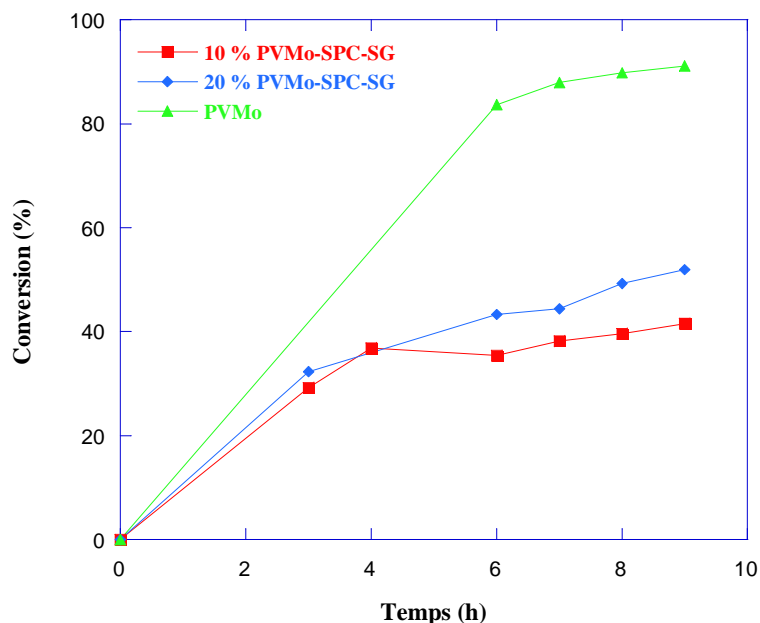
**Figure 6:** Mécanisme de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Des réactions semblables d'oxydation ont été également effectuées avec le support l'argile activé par acide et seulement une activité catalytique négligeable a été démontrée, et également aucun produit désiré n'a été détecté. Les résultats obtenus (figure 7 et tableau 10) indiquent clairement que les espèces de POM sont responsables de l'activité élevée d'oxydation

de ces catalyseurs hétérogènes. En outre, les grands pores du support HMont permettent la diffusion d'une quantité de cyclohexene relativement grande et l'oxydation procède sélectivement à l'intérieur des pores du support.

Généralement, la réaction est censée procéder par le mécanisme postulé pour le type POMs de Keggin. Des espèces monomériques, dimères, et tetramérique de peroxy sont produites par la réaction des polyoxometalates avec du peroxyde d'hydrogène, et les espèces de peroxy sont censées être les espèces actives pour l'époxydation des oléfines dans un système POM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [15]. Il a été rapporté que le taux de conversion et la sélectivité en époxyde, pour le même type d'espèce catalytique, sont déterminés par la force acide du catalyseur [16]. Dans notre cas, l'activité inférieure du PVMo/HMont, en comparaison du catalyseur de PVMo, montre l'importance des limitations diffusionnelles. Cependant la sélectivité élevée de diol avec 20%PVMo/HMont est clairement justifiée en considérant l'acidité du support. L'exécution catalytique des catalyseurs hétérogènes est également liée à la dispersion fine de l'espèce catalytique active sur le support. Ici, les sites acides de Brønsted de PVMo, les sites acides de Lewis du support et de propriétés de redox de PVMo sont montrés pour avoir un effet crucial sur le processus d'oxydation. De la figure 7, on peut également voir que l'activité catalytique de 20%PVMo-HMont est meilleure que celle de 10%PVMo-Hmont. L'importance des supports utilisés a été également observé pour les HPAs immobilisé sur d'autres supports, comme e MCM-41 [12] SiO<sub>2</sub>, SBA-15, ZrO<sub>2</sub>- greffée SBA-15 [17].





**Figure 7 :** Activité catalytique des catalyseurs pour l'époxydation du cyclohexène.

#### IV. 3.4. Cinétique de la réaction

La comparaison de l'activité catalytique de cette réaction aux différentes températures (Tableau 10) en présence des deux familles des catalyseurs (avec 10 % et 20 % en PVMo) montre que les meilleurs rendements et sélectivité soient atteints à 70 °C. Inversement, les résultats sont faibles dans les réactions effectuées à températures élevées. Une étude a été également effectuée afin de voir l'effet du temps de réaction sur l'activité catalytique, avec 0,025 g de catalyseur, 30 mmol de cyclohexène, 30 mmol du peroxyde d'hydrogène, 10 mL d'acétonitrile, à la température 70 °C. Les résultats expérimentaux (figure 7) indiquent que la réaction procède plus lentement en présence des catalyseurs hétérogènes. Ceci peut être attribué aux restrictions de diffusionnelles des réactifs à l'intérieur des pores du catalyseur.

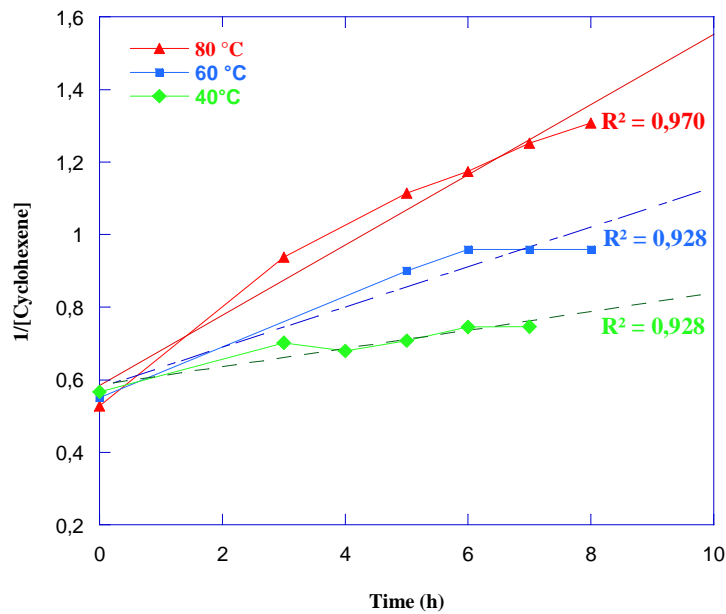
L'énergie de l'activation a été calculée en utilisant la constante de taux (K) déterminée aux différentes températures. C'est un fait bien établi qui dans l'oxydation de l'hydrocarbure, le taux de la réaction est proportionnel à la concentration de produit. Les courbes de la conversion contre le temps obtenues dans ce travail actuel indiquent que l'oxydation de cyclohexène n'est pas une exception à cette réaction de facteur. La réaction est considérée du deuxième ordre en ce qui concerne la concentration de produit et de réactif. L'expression de taux utilisée par les nombreux chercheurs pour les réactions d'oxydation [18] est adoptée ici.

$$-d[\text{cyclohexène}]/d(t) = k[\text{cyclohexène}]^2 \quad (1)$$

Par intégration de l'expression (1), de la concentration initiale au temps initial à la concentration finale au temps final  $t$ , l'expression peut être écrite comme :

$$1/[\text{cyclohexene}] = 1/[\text{cyclohexene}]_0 + k.t \quad (2)$$

La courbe de  $1/[\text{cyclohexene}]$  en fonction du temps donne un rapport linéaire montrant une dépendance de deuxième ordre par rapport au cyclohexène,  $k$  représente la constante de vitesse apparente (Figure 8-a). Tous les points tombent sur une ligne droite qui montre que l'expression de  $R^2$  bon dans les conditions utilisées pour la réaction dans le travail actuel.

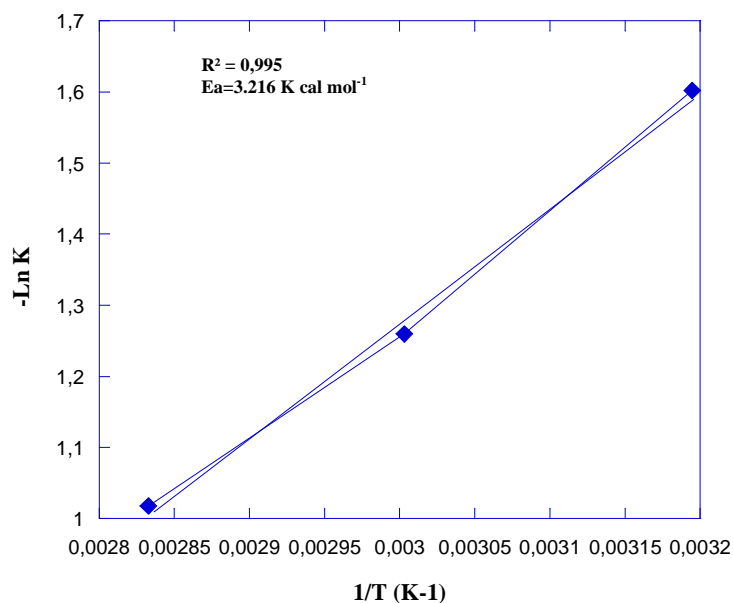


**Figure 8-a:** Cinétique de l'époxydation du cyclohexene avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  du deuxième ordre avec 20% PVMo-Hmont

Conditions de la réaction: 10 mL acetonitrile, 30 mmol cyclohexene, and 0,025 g catalyseur, avec

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{cyclohexene} = 1,1$ . Les températures de la réaction, sont 40, 60, 70 et 80 °C, respectivement.

La figure 8-b montre le graphique du  $\ln(k)$  obtenu à partir de l'expression (2) à moins de 6 h contre l'inverse de la température de réaction pour chaque température. L'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) calculée à partir de la courbe d'Arrhenius (Figure 8-b) était 3,216 moles kcal<sup>-1</sup>. K.C. Gupta et al., et M. Abrantes et al. [19] ont rapporté la même énergie d'activation apparente. Cependant cette valeur était basse aux valeurs rapportées dans beaucoup de travaux (tableau 11).



**Figure 8-b:** Ln (K apparent) en fonction de l'inverse de la température (courbe d'Arrhenius).

**Tableau 11:**  $E_a$  déterminé avec différents catalyseurs et différents oxydants

Catalyseur	Oxydant	$E_a$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Référence
MoO <sub>2</sub> (SAL-SH.)DMF		25,8	[20]
Sans catalyseur	O <sub>2</sub>	20,6	[21]
MnO <sub>2</sub>		13	[22]
Ru(III)-EDTA		8,6	[23]
Fe-HPHZ		2,1	[18c]
[(nBu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	[24]
PVMO-Hmont		3,2	Notre travail

#### IV. 3.5. Etude de la stabilité des catalyseurs:

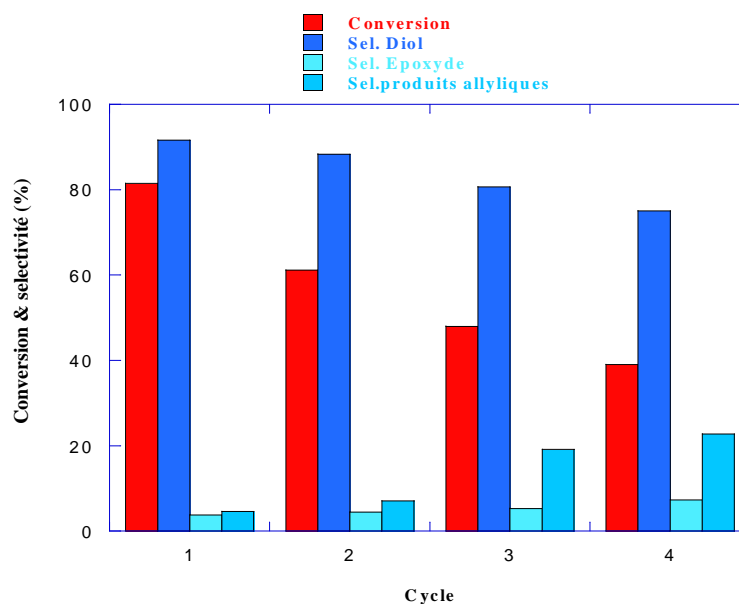
Puisque la réutilisabilité d'un catalyseur est importante du point de vue économique et industriel, nous avons décidé d'étudier la réutilisabilité et la stabilité de PVMO/Hmont dans les réactions d'oxydation.

La réutilisabilité des catalyseurs après que le temps de réaction de 9 h ait été fait par filtration, lavant avec du solvant pendant plusieurs fois suivies de sécher à la température ambiante et à elles ont été utilisées dans l'oxydation de cyclohexène avec un mélange de la réaction frais. Comme exemple typique, le catalyseur 20%PVMO/Hmont a montré (Figure 9) la conversion de 81 dans le premier cycle, qui a diminué à environ 61, 48 et 39 % dans la 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> cycle respectivement. La quantité de lixiviation du catalyseur après chaque cycle a été déterminée par analyse d'ICP. Pour le faire, les filtrats ont été rassemblés après chaque

cycle et utilisé (tableau 12). La diminution de l'activité catalytique a été attribuée à la lixiviation du HPA (d'environ 1-2 %) de support dans la phase liquide pendant les réactions catalytiques. Notons que ceci a été confirmée par l'essai bien connu d'acide ascorbique [21]. Bien que le catalyseur ait été lavé après la filtration pour enlever tous les réactifs et produits adsorbés, la possibilité de conservation d'une partie des réactifs et de l'espèce adsorbés de produits demeurerait toujours, qui pourrait causer le colmatage des sites actifs et entraîne une diminution de l'activité catalytique. La nature du catalyseur récupéré a été analysée par IRTF. Après réutilisation du catalyseur pendant plusieurs fois, nous n'avons observé aucun changement du spectre IRTF. Cependant, la sélectivité est demeurée presque inchangée, les catalyseurs ont été consécutivement réutilisés quatre fois.

**Tableau 12 :** lixiviation du vanadium déterminée par l'analyse ICP

N° cycle	1	2	3	4
Lixiviation du vanadium (%)	1,9	1,8	1,4	1,3



**Figure 9 :** Recyclage du 20%PVMo/Hmont dans l'époxydation du cyclohexene

#### IV.4. Influence du type de POMs sur l'époxydation du cyclohexene par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %

La réaction d'époxydation du cyclohexene a été effectuée avec tous les catalyseurs préparés (PVMo, 10%PVMo/Hmont, 20%PVMo/Hmont, 10%PVMo-SPC-SG, 20%PVMo-SPC-SG, PRuW, 10%PRuW/Hmont, 20%PRuW/Hmont, 10%PRuW-SPC-SG et 20%PRuW-SPC-SG) par voie d'imprégnation et intercalation sous les conditions optimisées montrée dans le tableau 13.

**Tableau 13 :** Conditions optimisées pour l'époxydation du cyclohexène

Paramètres	Condition optimisée
Température	70 °C
Solvant	Acétonitrile
Oxydant	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %
Rapport molaire cyclohexene/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1/1
Méthode d'addition du l'oxydant	Addition lente pendant 3h
Masse du catalyseur	0,025 g
Temps	9 h

L'oxydation du cyclohexène en utilisant l'eau oxygénée est fréquemment utilisé comme réaction test pour l'évaluation catalytique des polyoxométalates. L'oxyde de cyclohexene produit par l'époxydation hétérolytique de la double liaison de cyclohexène, et produit trans 1,2-cyclohexanediol, constitué par l'hydrolyse de l'anneau d'époxyde. Les produits allyliques de côté d'oxydation, 2 cyclohexen-1-one et 2-cyclohexen-1-ol sont souvent attribués à une voie radicale homolytique. La réaction à blanc en l'absence du catalyseur n'a pas résulté aucune réaction et l'argile activée par acide a un peu d'activité.

La conversion du cyclohexène est en relation directe avec la concentration du métal actif dans les matériaux. Pour les systèmes catalytiques actuels, le produit principal était oxyde de cyclohexène ou le diol et les produits secondaires étaient la plupart du temps 2-cyclohexene-1-ol et probablement 2-cyclohexene-1-one. Dans toutes les caisses, la sélectivité pour le produit principal était autour 90 %. En homogène, une conversion maximum de 98 % a été obtenue pour PVMo. Une conversion maximale de 80 % pour 20%PRuW-SPC-SG. Pour les catalyseurs hétérogènes synthétisés en changeant le contenu en POM, une diminution des conversions du cyclohexène est observée avec la diminution du contenu en POM. Ce résultat indique une diminution de la densité des espèces en métal qui sont en activité pour l'oxydation du cyclohexène. Comme rapporté dans le tableau 14, les catalyseurs basés sur PRuW forment une quantité importante de l'époxyde et les catalyseurs à base de PVMo sont plus sélectifs vers le diol.

**Tableau 14 :** Effet du catalyseur sur l'époxydation du avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %

<i>Catalyseurs</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité (%)</i>				
		<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
PVMo	98	12	82	0	2,6	3,5
10% PVMo/Hmont	53	6	79	4	4,6	6,3
10% PVMo-SPC-SG	46	28	0	0	25,8	46
20% PVMo/Hmont	70	4	89	3	1,4	2,4
20% PVMo-SPC-SG	77	5	79	7	2,8	6,6
PRuW	79	55	35	0	0	10
10% PRuW/Hmont	36	8	83	0	0	9
10% PRuW-SPC-SG	60	10	79	0	0	11
20% PRuW/Hmont	52	30	58	0	0	12
20% PRuW-SPC-SG	70	41	50	0	3	6

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; C6diol : 1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 0,025 g catalyseur, 30 mmol cyclohexene, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyethane (étalon standard), 70 °C.

Le mécanisme pour l'oxydation des alcènes employant une espèce de dioxygène a été rapportée par Neumann et Dahan [25]. Ils ont proposé que l'oxydation du substrat en présence de composé en métal de transition procède par une réaction auto-oxydation catalysée par le métal en formant l'intermédiaire M-O<sub>2</sub>. Ce type de réaction d'auto-oxydation, donne donc une possibilité de réaliser l'époxydation des alcènes par une réaction d'addition. En conséquence la formation de l'époxyde est favorisée. Comme proposé par R. Neumann le centre en métal, c.-à-d. Ru(III) a été réduit la première fois en Ru(II) et puis cette espèce attaque l'emplacement de réaction et l'activation du catalyseur a lieu. Dans le système catalytique actuel le ruthénium est dans l'état de Ru(III) en conséquence le catalyseur agit directement avec de l'oxydant formant un complexe activé (c.-à-d. intermédiaire métal-oxo). Cet intermédiaire favorise l'époxydation du substrat. À mesure que le temps de réaction augmente de plus en plus, l'espèce activée réagit avec le cyclohexène formant l'époxyde. Les résultats obtenus sont comme prévus, c.-à-d. augmentation de la formation d'époxyde de faveurs de temps de réaction et suivi de l'hydrolyse de ce dernier pour former le diol. La formation de l'époxyde ne dépend pas seulement de l'espèce en métal dans les échantillons mais également de l'acidité. En présence des centres acides, l'époxyde peut réagir plus loin avec une autre molécule de peroxyde d'hydrogène ou l'eau pour former un diol.



#### **IV. 5. Conclusions**

Les matériaux 10%PVMo/Hmont, 20%PVMo/Hmont, 10%PRuW/Hmont et 20%PRuW/Hmont préparés par imprégnation ainsi que 10%PVMo-SPC-SG, 20%PVMo-SPC-SG, 10%PRuW-SPC-SG et 20%PRuW/-SPC-SG préparés par voie sol-gel sont utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec l'eau oxygénée comme oxydant.

➤ Les conditions opératoires de cette réaction ont été optimisées. Dans ce travail nous avons démontré que l'addition lente de l'oxydant améliore non seulement la conversion mais, d'une manière primordiale, la sélectivité en produits d'époxydation par le mécanisme direct d'époxydation. De plus, la masse du catalyseur et le rapport cyclohexène/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été optimisés par des études en présence du catalyseur 20%PVMo/Hmont. La réaction d'époxydation du cyclohexène par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudiée à la température de reflux (70°C), en présence de 0,025 g de catalyseur et du rapport molaire cyclohexène/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1/1 avec addition goutte à goutte pendant 3h.

➤ Par la suite, nous avons étudié l'effet du solvant sur l'activité et la sélectivité de notre système catalytique. Nous avons pris les 10% et 20%PVMo/Hmont pour les quels les résultats montrent que le meilleur solvant est l'acétonitrile à une bonne activité catalytique et meilleure sélectivité en diol.

➤ La sélectivité élevée de diol avec 20%PVMo/HMont est clairement justifiée en considérant l'acidité du support. L'exécution catalytique des catalyseurs hétérogènes est également liée à la dispersion fine de l'espèce catalytique active sur le support. Les sites acides de Brønsted de PVMo, les sites acides de Lewis du support ainsi que les propriétés redox de PVMo ont un effet important sur le processus d'oxydation.

➤ La réaction d'époxydation du cyclohexène est censée procéder par le mécanisme postulé pour le type POMs de Keggin. Des espèces monomériques, dimères, et tetramérique de peroxy sont produites par la réaction des polyoxometalates avec du peroxyde d'hydrogène, et les espèces de peroxy sont censées être les espèces actives pour l'époxydation des oléfines dans un système POM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

➤ La conversion du cyclohexène augmente avec l'augmentation de la teneur en HPA vanadium jusqu'à 81 % pour 20%PVMo/Hmont. Les systèmes catalytiques à base de PVMo sont plus actifs et sélectifs par rapport aux ceux à base de PRuW.

➤ Nous avons démontré que l'activité et la sélectivité sont sensibles à la température de la réaction. En effet, l'activité des catalyseurs en présence H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% est nettement plus importante lorsque la réaction est à 70 °C plutôt qu'à 40 °C. Cette étude nous a permis

d'estimer l'ordre et les énergies d'activations de la réaction. Nous avons tracé la courbe de  $1/[C6ene]$  en fonction du temps. La relation observée est linéaire est en accord avec une dépendance du second ordre de la réaction d'oxydation du cyclohexène. L'énergie d'activation est égale à  $3,216 \text{ kcal moles}^{-1}$ . Le catalyseur est stable au cours de la réaction catalytique et donc approprié pour le recyclage.

➤ Les nouveaux matériaux argileux conçus combinent l'activité catalytique de POMs avec la surface spécifique élevée de l'argile activée par acide et à pilier de silice. Un tel genre de matériaux peut être efficacement utilisé en tant que catalyseurs hétérogènes environnementaux, verts, et sélectifs pour l'époxydation du cyclohexène. Les conditions de réaction d'époxydation sont optimisées et l'effet de la composition chimique et de la structure des catalyseurs est pris en considération pour le POM et le support. Le meilleur résultat catalytique est réalisé avec 0,025 g du catalyseur en présence d'acétonitrile comme solvant, et  $H_2O_2$  60% comme oxydant avec une addition lente pendant 3h sous reflux à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les catalyseurs hétérogènes et réutilisables peuvent être récupérés au moins pour quatre cycles.

### **Références**

- [1] M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jung and J. S. Chang, *Applied Catalysis A: General* 2008, *345*, 195-200.
- [2] T. J. Collins, *Accounts of Chemical Research* 2002, *35*, 782-790.
- [3] a) J.-M. Bregeault, *Dalton Transactions* 2003, 3289-3302; b) R. A. Sheldon and J. Dakka, *Catalysis Today* 1994, *19*, 215-245.
- [4] R.G. Siemel, R. Rieth and K. T. Roubotton, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim 2003, *12*, 269.
- [5] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein and A. Garcia-Garcia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2014, *394*, 211-216.
- [6] S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Catalysis a-General* 2010, *378*, 221-226.
- [7] H. Salavati and N. Rasouli, *Materials Research Bulletin* 2011, *46*, 1853-1859.
- [8] a) R. Neumann and M. Cohen, *Angewandte Chemie International Edition in English* 1997, *36*, 1738-1740; b) K. Nomiya, K. Yagishita, Y. Nemoto and T.-a. Kamataki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1997, *126*, 43-53.
- [9] H. Wulff, *Wulff, HP* 1983.

- [10] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral and E. Vispe, *Journal of Catalysis* 2000, 189, 40-51.
- [11] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral and E. Vispe, *Applied Catalysis A: General* 2003, 245, 363-376.
- [12] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams and H. Salavati, *Ultrasonics Sonochemistry* 2008, 15, 438-447.
- [13] a) A. Kumar and D. Srinivas, *Catalysis Today* 2012, 198, 59-68; b) M. Reichinger, W. Schmidt, M. W. E. v. d. Berg, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, H. Gies and W. Grünert, *Journal of Catalysis* 2010, 269, 367-375; c) H. Vrubel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes and S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General* 2009, 368, 139-145; d) J. Jiang, K. Ma, Y. Zheng, S. Cai, R. Li and J. Ma, *Applied Clay Science* 2009, 45, 117-122.
- [14] a) A. Roldan, D. Torres, J. M. Ricart and F. Illas, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 2009, 306, 6-10; b) A. S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen and S.-C. Chang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2010, 318, 60-67.
- [15] a) N. K. K. Raj, A. Ramaswamy and P. Manikandan, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 2005, 227, 37-45; b) Z. Weng, J. Wang, S. Zhang, C. Yan and X. Jian, *Applied Catalysis a-General* 2008, 339, 145-150; c) C. Swalus, B. Farin, F. Gillard, M. Devillers and E. M. Gaigneaux, *Catalysis Communications* 2013, 37, 80-84.
- [16] a) Z. Karimi and A. R. Mahjoub, *Applied Surface Science* 2010, 256, 4473-4479; b) J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral and E. Vispe, *Journal of Catalysis* 2005, 233, 90-99.
- [17] F. Jing, B. Katryniok, E. Bordes-Richard and S. Paul, *Catalysis Today* 2013, 203, 32-39.
- [18] a) Y. Tchenar, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *Bulletin of Materials Science* 2012, 35, 673-681; b) R. Kumar Rana and B. Viswanathan, *Catalysis Letters* 1998, 52, 25-29; c) X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen and I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 10842-10852.
- [19] a) D. W. Thompson and N. M. Tahir, *Colloids and Surfaces* 1991, 60, 369-398; b) M. Abrantes, A. Valente, M. Pillinger, I. S. Goncalves, J. Rocha and C. C. Romao, *Journal of Catalysis* 2002, 209, 237-244.
- [20] D. E. W. Vaughan, *Catalysis Today* 1988, 2, 187-198.

- [21] J. P. Chen, M. C. Hausladen and R. T. Yang, *Journal of Catalysis* 1995, *151*, 135-146.
- [22] H. J. Neuburg, M. J. Phillips and W. F. Graydon, *Journal of Catalysis* 1975, *38*, 33-46.
- [23] X. Gao and J. Xu, *Applied Clay Science* 2006, *33*, 1-6.
- [24] G. Busca, G. Centi, L. Marchetti and F. Trifiro, *Langmuir* 1986, *2*, 568-577.
- [25] R. Neumann and M. Dahan, *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 11969-11976.

## *Conclusions et discussions*

Notre travail est consacré, premièrement à la valorisation d'un matériau argileux local (Hamam Bougrara, Maghnia) par la préparation des matériaux catalytiques de type polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium de type Keggin par imprégnation et par intercalation. Deuxièmement, par la valorisation des coupes pétrolière en C6 par l'utilisation de ces matériaux dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'eau oxygénée comme oxydant.

Deux polyoxométalates (hétéropolyanions HPAs) de type Keggin à base de vanadium ou de ruthénium :  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  (noté PVMo) et  $H_5PW_{11}RuO_{39}$  (PRuW). L'analyse élémentaire par XRF a confirmé la formulation des différents hétéropolyanions. La RMN du  $^{31}P$  a montré que les hétéropolyanions sont purs. Les analyses par spectroscopies Infra-rouge et UV-vis en RD ont montré que tous les hétéropolyanions préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin,  $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$  (M = V ou W). La diffraction des RX a montré que les hétéropolyacides  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ,  $H_3PRuW_{11}O_{39}$  cristallisent dans une structure triclinique. L'étude thermique (ATG-ATD) et l'évolution de la structure cristalline des différents sels par DRX en fonction de la température ont montré que PRuW est plus stable que PVMo.

Dans ce travail, nous avons préparé, avec succès, et nous avons caractérisé les matériaux HPA/HMont préparés par une méthode simple d'imprégnation et les matériaux HPA-SPC-SG préparés par intercalation (HPA= PVMo ou PRuW). L'analyse XRF a prouvé que le procédé utilisé donne les matériaux prévus. L'analyse par DRX, a montré que les particules du PVMo sont finement dispersées sur la surface de Hmont et les particules du PRuW sont à l'état amorphe et ont été aléatoirement distribués sur la surface de la bentonite ou incorporé dans les pores de cette dernière. L'analyse ATG/ATD des catalyseurs imprégnés indique une augmentation de la stabilité thermique du HPA sur le support Hmont jusqu'à une température de 400 °C. Pour tous les catalyseurs préparés par intercalation par voie sol-gel, la stabilité du HPA dans les échantillons HPA-SPC-SG a augmenté jusqu'à 500 °C, ce qui indique que l'intercalation ne détruit pas la structure du HPA-SPC-SG ; ceci est expliqué par la formation des liaisons intermoléculaires entre le PVMo et le support. Les résultats obtenus par UV-vis en RD et IRTF confirment la présence de la structure primaire de Keggin non dégradée des espèces PVMo et PRuW dans les catalyseurs et que le ruthénium à l'état de Ru(III).

Différent paramètres de réaction d'époxydation du cyclohexène tels que la température, la masse du catalyseur, le temps de la réaction, le rapport molaire

cyclohexene/eau oxygénée et la nature solvant, ont été étudiés en détail et les conditions de réaction ont été optimisées.

L'influence de la température ( $T = 40, 60, 70$  et  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a été étudiée sur les catalyseurs 10%PVMo/Hmont, 20%PVMo/Hmont, 10%PVMo-SPC-SG et 20%PVMo-SPC-SG en présence de l'acétonitrile et  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % comme oxydant. Nous avons démontré que l'activité et la sélectivité sont sensibles à la température de la réaction. Nous avons noté une augmentation de l'activité et de la sélectivité en 1,2 cyclohexane diol avec l'augmentation de la température. Nous avons ensuite estimé l'énergie d'activation ( $3,216\text{ kcal mole}^{-1}$ ) et nous avons montré que la réaction d'époxydation du cyclohexène est d'ordre 2 par rapport au cyclohexène.

Les catalyseurs hétérogènes préparés par voie d'imprégnation ont montré une activité catalytique élevée pour l'époxydation du cyclohexene. Ils ne sont pas chers et peuvent être utilisés dans des milieux hétérogènes. Ces catalyseurs ont prouvé que la réaction est orientée plutôt vers le diol que vers les produits d'oxydation allyliques. L'utilisation d'une quantité faible de matériau (25 mg) a permis d'atteindre une bonne conversion (supérieur à 80 %) et une sélectivité élevée en diol (de l'ordre de 91 %), alors que l'utilisation du catalyseur homogène PVMo donne seulement 64 % en diol. En outre, l'addition goutte à goutte pendant 3 heures a augmenté la conversion.

La conversion du cyclohexène augmente avec l'augmentation de la teneur en HPAs du vanadium pour atteindre 81 % dans le cas du 20%PVMo/Hmont. Les systèmes catalytiques à base de PVMo sont plus actif et sélectif par rapport aux ceux à base de PRuW.

Les nouveaux matériaux argileux conçus montrent une combinaison de l'activité catalytique de POMs avec la surface spécifique élevée de l'argile activée par acide et à pilier de silice. Un tel type de matériaux peut être efficacement utilisé en tant que catalyseur hétérogène environnemental, vert, et sélectif pour l'époxydation du cyclohexene. Les conditions de réaction d'époxydation sont optimisées et l'effet de la composition chimique et de la structure des catalyseurs est pris en considération pour POM et le support. Le meilleur résultat catalytique est réalisé avec 0,025 g en masse du catalyseur en présence d'acétonitrile comme solvant et  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % comme oxydant avec une addition lente pendant 3 h sous reflux à  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les catalyseurs hétérogènes sont réutilisables et peuvent être récupérés au moins après quatre cycles.

En conclusion, en comparant les résultats obtenus par la littérature, nous avons pu améliorer la sélectivité en diol en présence des catalyseurs à base des polyoxométalates à base

de vanadium ou de ruthénium préparés par des méthodes simples et moins coûteuses.



## Résumé

Ce travail présente l'objectif principal « d'hétérogénéiser » un catalyseur homogène. Pour cela, nous avons procédé en quatre étapes; (i) la première est la préparation des polyoxométalates à base de vanadium ou de ruthénium de type Keggin, (ii) la deuxième étape est la préparation des catalyseurs hétérogènes à base d'argiles modifiée et les polyoxométalates x % HPA/Hmont par voie d'imprégnation et x % HPA-SPC-SG par voie sol-gel ( $x = 10$  ou  $20$ , HPA = PVMo ou PRuW) (iii) la troisième étape porte sur la caractérisation des matériaux par les différentes méthodes d'analyses physico-chimiques ( $^{31}\text{P}$  RMN, XRF, DRX, BET, ATG-ATD, UV-Visible et FTIR), (iv) la quatrième étape est l'étude de la réactivité de ces matériaux dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en phase liquide.

Dans ce travail, nous avons préparé avec succès les matériaux HPA/HMont par une méthode simple d'imprégnation et HPA-SPC-SG par intercalation (avec HPA= PVMo ou PRuW) et que nous avons caractérisés par la suite. L'analyse XRF a montré que le procédé utilisé donne les matériaux prévus, et la structure des HPAs est confirmée par analyse  $^{31}\text{P}$  RMN. L'UV-visible et les bandes IRTF montrent la structure de Keggin de HPA. L'analyse de DRX a prouvé que HPA est bien dispersé sur la surface de la montmorillonite. L'analyse ATG/ATD des catalyseurs imprégnés indique une augmentation de la stabilité thermique du HPA sur le support Hmont jusqu'à une température de  $400^\circ\text{C}$ . Pour tous les catalyseurs préparés par intercalation par voie sol-gel, la stabilité du HPA dans les échantillons HPA-SPC-SG a augmenté jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , ce qui indique que l'intercalation ne détruit pas la structure du HPA-SPC-SG.

Les études préliminaires de la réaction d'époxydation du cyclohexène (la méthode d'addition de l'oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 %, la masse du catalyseur, rapport molaire cyclohexène/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , solvant, et la température) ont permis d'optimiser les conditions opératoires en utilisant  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % comme oxydant sous addition lente pendant 3h; la masse du catalyseur est de 25 mg, le rapport est de 1/1; l'acétonitrile comme solvant et la température est de  $70^\circ\text{C}$ . Les catalyseurs préparés sont actifs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. La conversion du cyclohexène augmente avec l'augmentation de la teneur en HPAs jusqu'à 81 % pour 20 % PVMo/Hmont. Les systèmes catalytiques à base de PVMo sont plus actifs et sélectifs par rapport aux ceux à base de PRuW. En effet les catalyseurs préparés possèdent un caractère redox et acide et orientent la réaction vers la formation de 1,2 cyclohexane diol. Les catalyseurs hétérogènes et réutilisables et peuvent être récupérés au moins pour quatre cycles. Enfin, nous avons montré que nous avons non seulement « hétérogénéisé » nos matériaux mais de plus nous avons amélioré leurs activités catalytiques en atteignant une conversion de 81,5 % et une sélectivité en diol de 91,6 %.

**Mots Clés :** Polyoxométalates, Type keggin, Vanadium, Ruthénium, Bentonite, Argile activée par acide,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , intercalation, Sol-gel, imprégnation, Epoxydation, Cyclohexène, Cyclohexane diol.

## Abstract

This work presents the principal objective "heterogenize" a homogeneous catalyst. For that, we proceeded in four stages : (i) the first is the preparation of the polyoxometalates with Keggin type containing vanadium or ruthenium, (ii) the second stage is the preparation of heterogeneous catalysts based on the modified clays and the polyoxometalates X % HPA/Hmont by witness impregnation and X % HPA-SPC-SG by sol-gel method ( $X = 10$  or  $20$ , HPA = PVMo or PRuW) (iii) the third stage relates to the characterization of materials by various physico-chemical analysis ( $^{31}\text{P}$  NMR, XRF, DRX, BET, TGA-DTA, UV-Visible and FTIR), (iv) the fourth stage is the study of the materials activity in the cyclohexene epoxydation with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), in liquid phase.

In this work, we prepared successfully the materials HPA/HMont by a simple method of impregnation and HPA-SPC-SG by intercalation (with HPA = PVMo or PRuW) and which we characterized thereafter. XRF analysis showed that the process used gives materials envisaged, and the structure of HPAs is confirmed by  $^{31}\text{P}$  NMR analysis. The UV-visible and FTIR bands show the structure of Keggin of HPA. The XRD analysis proved that HPA is well dispersed on the surface of montmorillonite. ATG/ATD analysis of impregnated catalysts indicates an increase in the thermal stability of the HPA on the support Hmont until a temperature of  $400^\circ\text{C}$ . For all catalysts prepared by intercalation by sol-gel method, the stability of the HPA in the HPA-SPC-SG samples increased to  $500^\circ\text{C}$ , which indicates that the intercalation does not destroy the structure of HPA-SPC-SG.

The preliminary studies of the reaction of epoxydation of cyclohexene (method of addition of the oxidant  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 %, the amount of catalyst, cyclohexene/ $\text{H}_2\text{O}_2$  molar ratio, solvent, and the temperature) allowed the optimization of the operating conditions using  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % as oxidant under slow addition during 3h, the amount of catalyst is 25 mg, the molar ratio is 1/1; the acetonitrile as solvent and the temperature is  $70^\circ\text{C}$ . The prepared catalysts are active in the reaction of epoxydation of cyclohexene. The conversion of cyclohexene increases with the increase in the content of HPAs up to 81 % for 20 % PVMo/Hmont. The catalytic systems containing PVMo are more active and selective compared to those containing PRuW. Indeed the prepared catalysts have a character redox and acid and direct the reaction towards the formation of 1,2 cyclohexane diol. The heterogeneous and reusable catalysts can be recovered at least for four cycles. Finally, we showed that we "not only heterogenize" our materials but moreover we improved their catalytic activities by reaching a conversion of 81,5 % and a diol selectivity of 91,6 %.

**Key words:** Polyoxometalates, Standard keggin, Vanadium, Ruthenium, Bentonite, Clay activated by acid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , intercalation, Ground-freezing, impregnation, Epoxydation, Cyclohexene, Cyclohexane diol.

## ملخص

الهدف الأساسي من هذا العمل هو "hétérogéniser" محفز متجانس. لأجل هذا شرعنا بأربعة مراحل ، (1) الأولى وهي تحضير polyoxométalates تحتوي على الفاناديوم أو الغيتينيوم، (2) المرحلة الثانية وهي تحضير محفزات غير متجانسة عن طريق polyoxométalates والطين المعدل نرسم لها بـ(HPA/Hmont % x) باستعمال طريقة التحميل و (PRuW ou HPA= PVMo ou PRuW) عن طريق صول جال (HPA-SPC-SG % x) (3) المرحلة الثالثة تتمثل في تشخيص هذه المواد بطرق مختلفة من التحليل الفيزيائية (FTIR et UV-Visible, ATG-ATD, BET, DRX, XRF, RMN  $^{31}\text{P}$ )، (4) المرحلة الرابعة تخصص بدراسة نشاط هذه المواد في أكسدة الهكسن الحلقي بوجود الماء الأكسجيني.

في هذا العمل، لقد قمنا بتحضير HPA/HMont بنجاح وذلك بطريقة سهلة وهي التحميل ؛ وكذلك عن طريق الإقحام HPA-SPC-SG (مع HPA هو PVMo أو PRuW) و بعد ذلك قمنا بتشخيصها. أكد تحليل XRF أن طريقة التحضير المستعملة أعطت المواد المرجوة، وبنية HPAs أكدت بتحليل  $^{31}\text{P}$  RMN. أظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية و تحليل FTIR أن بنية HPA هي من نوع Keggin. أظهر تحليل XRD أن HPAs منتشرة بشكل جيد على سطح الحامل montmorillonite. دل تحليل ATG/ATD للمحفزات المحملة تزايد الإستقرار الحراري ل HPAs على الحامل Hmont حتى درجة حرارة  $400^\circ\text{C}$ . المحفزات المحضرة عن طريق الإقحام ، ارتفع استقرار HPA فيها إلى  $500^\circ\text{C}$  ، مشيراً إلى أن الإقحام لا يدمر هيكل HPA-SPC-SG.

- سمحت الدراسات الأولية لتفاعل أكسدة الهكسن الحلقي (طريقة إضافة المؤكسد 60 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  ، كتلة المحفز ، النسبة المولية الهكسن الحلقي /  $\text{H}_2\text{O}_2$  ، المذيبات و درجة الحرارة) بتعيين الشروط اللازمة لهذا التفاعل باستخدام 60 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  كمؤكسد مع إضافة بطيئة لمدة 3 ساعات، كتلة المحفز هي 25مغ، النسبة 1،01، اسيتونتريل كمذيب، تحت  $70^\circ\text{C}$ .  
- المحفزات المعدة هي نشطة في تفاعل أكسدة الهكسن الحلقي. ترتفع أنشطة الهكسن الحلقي بارتفاع كمية HPA حتى نسبة 81 % من أجل PVMo/Hmont 20%. الأنظمة المحضرة باستعمال PVMo هي أكثر نشاطاً من مثيلتها باستعمال PRuW. المحفزات المحضرة لها طابع الأكسدة والإرجاع و حموضة عالية فتوجه التفاعل نحو إنتاج الديول. المحفزات الغير متجانسة هي مستقرة بعد أربعة دورات من التفاعل. أخيراً، قمنا بإثبات أن موادنا المحضرة ليس فقط غير متجانسة؛ بل قمنا كذلك بتحسين أنشطتها الحفازة من خلال التوصل إلى تحويل 81 % و إنتقائية الديول 91,6 %.

**الكلمات المفتاحية :** Polyoxométalates ، نوع Keggin، الفاناديوم ، الغيتينيوم، بنطونيت، الطين منشط بالحمض،  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، الإقحام، صول جال، التحميل، أكسدة، الهكسن الحلقي، ديول الهكسان الحلقي

# *Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène*

M<sup>elle</sup> BOUDJEMA Souheyla\*

Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique, Département de chimie,  
Faculté des sciences, Université de Tlemcen

## *Résumé*

Ce travail présente l'objectif principal « d'hétérogénéiser » un catalyseur homogène. Pour cela, nous avons procédé en quatre étapes; (i) la première est la préparation des polyoxométalates à base de vanadium ou de ruthénium de type Keggin, (ii) la deuxième étape est la préparation des catalyseurs hétérogènes à base d'argiles modifiée et les polyoxométalates x % HPA/Hmont par voie d'imprégnation et x % HPA-SPC-SG par voie sol-gel (x = 10 ou 20, HPA = PVMo ou PRuW) (iii) la troisième étape porte sur la caractérisation des matériaux par les différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (<sup>31</sup>P RMN, XRF, DRX, BET, ATG-ATD, UV-Visible et FTIR), (iv) la quatrième étape est l'étude de la réactivité de ces matériaux dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en phase liquide.

Dans ce travail, nous avons préparé avec succès les matériaux HPA/HMont par une méthode simple d'imprégnation et HPA-SPC-SG par intercalation (avec HPA= PVMo ou PRuW) et que nous avons caractérisés par la suite. L'analyse XRF a montré que le procédé utilisé donne les matériaux prévus, et la structure des HPAs est confirmée par analyse <sup>31</sup> P RMN. L'UV-visible et les bandes IRTF montrent la structure de Keggin de HPA. L'analyse de DRX a prouvé que HPA est bien dispersé sur la surface de la montmorillonite. L'analyse ATG/ATD des catalyseurs imprégnés indique une augmentation de la stabilité thermique du HPA sur le support Hmont jusqu'à une température de 400 °C. Pour tous les catalyseurs préparés par intercalation par voie sol-gel, la stabilité du HPA dans les échantillons HPA-SPC-SG a augmenté jusqu'à 500 °C, ce qui indique que l'intercalation ne détruit pas la structure du HPA-SPC-SG.

Les études préliminaires de la réaction d'époxydation du cyclohexène (la méthode d'addition de l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 %, la masse du catalyseur, rapport molaire cyclohexène/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solvant, et la température) ont permis d'optimiser les conditions opératoires en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60 % comme oxydant sous addition lente pendant 3h; la masse du catalyseur est de 25 mg, le rapport est de 1/1; l'acétonitrile comme solvant et la température est de 70 °C. Les catalyseurs préparés sont actifs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. La conversion du cyclohexène augmente avec l'augmentation de la teneur en HPAs jusqu'à 81 % pour 20 % PVMo/Hmont. Les systèmes catalytiques à base de PVMo sont plus actifs et sélectifs par rapport aux ceux à base de PRuW. En effet les catalyseurs préparés possèdent un caractère redox et acide et orientent la réaction vers la formation de 1,2 cyclohexane diol. Les catalyseurs hétérogènes et réutilisables et peuvent être récupérés au moins pour quatre cycles. Enfin, nous avons montré que nous avons non seulement « hétérogénéisé » nos matériaux mais de plus nous avons amélioré leurs activités catalytiques en atteignant une conversion de 81,5 % et une sélectivité en diol de 91,6 %.

**Mots Clés :** Polyoxométalates, Type keggin, Vanadium, Ruthénium, Bentonite, Argile activée par acide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, intercalation, Sol-gel, imprégnation, Epoxydation, Cyclohexène, Cyclohexane diol.

\*Directeur de Thèse : Mr.CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim, Professeur à l'université de Tlemcen

## I. Introduction :

Les réactions d'époxydation sont indispensables pour l'industrie chimique en raison de la facilité avec laquelle ils peuvent être utilisés pour convertir les oléfines en composés oxygénés, dits époxydes, par transfert d'oxygène. Les époxydes sont des intermédiaires essentiels utilisés comme matière première clé pour une grande variété de produits en raison de plusieurs réactions qu'ils peuvent subir <sup>[1]</sup>. Il y a différentes manières pour l'oxydation des oléfines et la plupart d'entre elles utilisent la fonction peroxydique à laquelle, généralement, l'addition d'autres réactifs active ce réactif. Lors des dernières décennies l'époxydation des alcènes utilisant des acides peroxycarboxyliques ont été étudiées <sup>[2]</sup>.

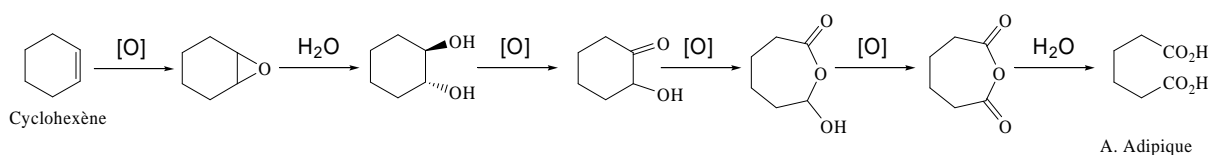
Différents métaux de transition peuvent servir de catalyseurs dans les réactions d'oxydation organique. Les catalyseurs à base des métaux de transition de la première période sont d'une grande utilité dans ce domaine à cause de leur grande réactivité <sup>[3]</sup>. Parmi ces métaux, le vanadium, le molybdène, le tungstène et le ruthénium sont largement utilisés dans la catalyse tant qu'oxyde métallique. Les études indiquent que la grande charge positive des métaux rendent ces composés capables d'accepter des électrons dans les orbitales d vides, de plus les complexes qui se forment avec les peroxydes organiques sont stables<sup>[4]</sup>. Diverses études ont été consacrées à l'oxydation des oléfines catalysée par les oxydes métalliques pour l'étude de la réactivité ainsi que pour les études des mécanismes réactionnels <sup>[5]</sup>.

Spécifiquement, l'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante utilisée pour produire l'époxyde de cyclohexane, qui est un intermédiaire essentiel dans le domaine de la chimie fine. La production d'époxydes ouvre une voie de développement des procédés chimiques doux et verts, pour la synthèse de l'acide adipique matière première utilisée dans la production du nylon 6,6 <sup>[6]</sup>. Divers réactifs possédant la fonction métal-oxo, y compris le permanganate <sup>[7]</sup> et l'oxyde de ruthénium <sup>[8]</sup> sont rapportés comme catalyseurs pour cette réaction. L'addition de divers donneurs d'oxygène, tels que NaOCl <sup>[9]</sup> et NaIO<sub>4</sub> <sup>[10]</sup>, peuvent faire augmenter l'activité de ces catalyseurs. L'acide adipique est traditionnellement préparé par un processus en deux étapes : oxydation du cyclohexane avec le dioxygène en mélange ol/one (cyclohexanol et cyclohexanone) suivie d'une oxydation catalytique (Cu/V) en présence de HNO<sub>3</sub> <sup>[7, 11]</sup>. Mais ce processus a comme inconvénient la formation du protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O, un gaz de serre indésirable qui doit être décomposé.

Notre travail fait appel aux polyoxométallates (POMs), oxydes moléculaires aux propriétés nombreuses et variées, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Ces composés, entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs

simples et peu polluants, ce qui permet de les considérer comme une matière première renouvelable. Par ailleurs, ils peuvent stocker et restituer réversiblement un nombre important d'électrons sans changer de structure. Il en résulte que les POMs constituent de formidables catalyseurs ayant prouvé leur efficacité dans de nombreuses réactions. Citons, à titre d'exemples, quelques processus catalysés en solution par des POMs judicieusement choisis: la réduction du proton en hydrogène, la réduction catalytique des oxydes d'azote, du dioxygène, du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, l'oxydation de la coenzyme NADH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide), l'oxydation de la cystéine, etc. Les polyoxométalates sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation des cycloalcènes [12].

Ainsi l'oxydation hétérogène du cyclohexène en présence des hydroperoxydes a beaucoup plus d'avantages dans le domaine de la chimie synthétique [13]. Le développement des procédures pratiques vertes pour l'oxydation du cyclohexène est fortement souhaitable en particulier pour la synthèse à grande échelle de divers intermédiaires et produits chimiques [14].



**Schéma 1 :** Procédé d'obtention de l'acide adipique

La recherche d'un procédé simple de l'oxydation catalytique du cyclohexène pour obtenir un rendement et une sélectivité élevés, avec une combinaison favorable des soucis économiques et environnementaux, reste toujours un champ de recherches à développer [15]. Beaucoup de recherches se sont intéressées à concevoir un tel catalyseur pour l'oxydation du cyclohexène et le système réactionnel doit impliquer seulement le catalyseur, le substrat, et  $H_2O_2$  [16]. Plus d'atomes d'oxygène activés sont exigés si un mécanisme direct de transfert de l'oxygène est opératif dans la réaction d'oxydation [17].

Le peroxyde d'hydrogène aqueux est l'oxydant le plus attrayant (après l'oxygène moléculaire) puisqu'il est un oxydant « vert », tout à fait bon marché et facile à manipuler [7, 11a, 18]. Beaucoup de chercheurs ont rapporté l'époxydation du cyclohexène en utilisant  $H_2O_2$  [19]. Ces dernières années beaucoup de recherche a été effectuée sur l'époxydation du cyclohexène pour examiner l'activité catalytique du métal de transition supporté sur les matériaux argileux.

Les argiles ont été largement utilisées dans des applications industrielles et au niveau des laboratoires, sous leurs formes naturelles ou après modification. Les minerais d'argile comme catalyseurs ont attiré l'attention croissante des chercheurs parce qu'ils représentent une classe de matériaux dont la porosité et l'acidité peut être adaptée après des traitements spéciaux [20]. L'attaque acide est une méthode utile pour modifier le comportement catalytique et l'acidité des argiles [21]. L'argile activée par acide a des larges applications industrielles telles que l'élimination des déchets radioactifs [22], l'élimination des métaux lourds des eaux usagées industrielles [23] et est aussi utilisée comme catalyseur [24]. Beaucoup de travaux indiquent l'efficacité catalytique des argiles activées par acide dans plusieurs réactions organiques [25].

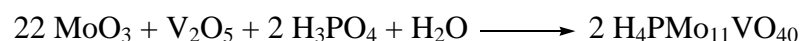
## II. Partie expérimentale

### II. 1. Synthèse des catalyseurs

#### II. 1.1. Préparation des précurseurs (les HPAs)

##### II.1. 1.1. L'acide vanadophosphomolybdique ( $H_4PMo_{11}VO_{40.n}H_2O$ )

L'acide vanadophosphomolybdique (PVMo) a été préparé d'après la méthode décrite dans la littérature [26]. Il a été synthétisé à partir d'un mélange stœchiométrique des oxydes de métaux et de l'acide phosphorique :



Les quantités de chaque réactif utilisé pour cette préparation sont données dans le tableau 1:

**Tableau 1:** Quantités des réactifs utilisés pour la préparation du  $H_4PMo_{11}VO_{40.x}H_2O$

Réactif	Rapport molaire	Mole (mmol)	Masse (g)
MoO <sub>3</sub>	11	11,73	18,58
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	11,73	1,067
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (82,5 wt.%)	1	11,73	148,55
H <sub>2</sub> O			650

18, 58 g de MoO<sub>3</sub> (correspond à 11,73 mmol de Mo<sub>11</sub>) et 1,067 g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (correspond à 11,73 mmol de V) sont mis en suspension dans 650 mL d'eau dans un ballon tri-coll équipé d'un condensateur. L'acide phosphorique commercial (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (82,5 %) a été dilué par un facteur 100, et la concentration exacte a été déterminée par un titrage avec NaOH. 81 mL de cette solution (correspond à 11,73 mmol de P) sont ajoutés goutte à goutte à l'ébullition. Après addition complète de l'acide phosphorique, une solution ambre-colorée claire est

obtenue. Le produit solide a été isolé par évaporation du solvant dans un rotavapeur à 90 °C et sécher dans un dessiccateur sous vide.

### **II.1. 1.2. L'acide phosphotungustique $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$**

Le  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  est préparé avec un nouveau procédé direct, dans un rapport stoechiométrique suivant <sup>[27]</sup> :



tungstate de sodium dihydrate et de 0,02 mole (2,84 g) du hydrogenophosphate disodique anhydre sont dissous en 150-200 mL de l'eau. La solution est chauffée à 80-90 °C et titrée avec de l'acide nitrique concentré avec une agitation vigoureuse à un pH de 4,8. Le volume est alors réduit à moitié par évaporation et l'heteropolyanion séparé dans une couche inférieure dense par l'extraction de liquide-liquide avec 80-100 mL d'acétone. L'extraction est répétée jusqu'à ce que l'extrait acétonique montre le non ions nitriques (essai de sulfate ferreux). Le sel solide de sodium est obtenu comme hydrate (15-20 H<sub>2</sub>O) après évaporation à sec (en air) des extraits acétoniques <sup>[28]</sup>.

### **II.1. 1.3. Synthèse de l'undecatungstophospho(aqua)ruthenate (II) : $[PW_{11}RuO_{39}]^{5-}$**

Environ 2,4 g de H<sub>7</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>.nH<sub>2</sub>O sont dissous en 10 mL de l'eau contenir 0,6 mL d'acide acétique et le pH a été ajusté sur 5,2 en utilisant une solution de bicarbonate de soude (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La solution chaude de 0,25 g RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O est dissoute dans une quantité minimum d'eau et est ajoutée à la solution précédente. Le pH final de la solution est ajusté à une solution tampon d'acétate à 4,8. La solution est ensuite chauffée à 80 °C avec une agitation pendant 30 minutes et par la suite filtrée à chaud. Le filtrat est frigorifié durant une nuit. La solution est alors filtrée et lavée avec de l'acétone pour obtenir un produit brun noir <sup>[29]</sup>.

## **II. 1.2. Préparation des supports**

### **II.1. 3.1. Préparation de La Bentonite**

#### **a) Prélèvement de l'échantillon :**

L'échantillon est prélevé du gisement de Hammam Boughrara (carrière de Roussel) près de Maghnia, wilaya de Tlemcen.

#### **b) Concassage, séchage et broyage :**

L'échantillon prélevé a subit les opérations unitaires suivantes :

- concassage des roches de Bentonite en morceaux par un mortier ;

- séchage dans l'étuve pendant 24 h ( $T = 80\text{ °C}$ ) ;
- broyage des morceaux de Bentonite dans le broyeur ;
- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de  $50\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### ***c) Purification de la Bentonite***

10 g de Bentonite sont dispersés dans un bécher de 2 L contenant 1 L d'eau distillée et mis sous agitation pendant 2 h. La sédimentation se fait dans des éprouvettes de 1 L pendant 24 h. On récupère les 2/3 du surnageant afin d'obtenir les particules dont le diamètre inférieur à  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

#### ***d) Protocole d'activation par acide (H-mont) :***

La bentonite activée par acide est obtenue par chauffage de 5 g de la bentonite purifié à reflux avec une solution de HCl de concentration (1,5M) à température  $80\text{ °C}$  sous agitation pendant 4 heures. Après refroidissement, le résidu a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d' $\text{AgNO}_3$ ). Il est, ensuite, séché à  $80\text{ °C}$ .

### ***II. 1.3. Préparation des catalyseurs par voie d'imprégnation :***

1 g (pour 20 %) de HPA dissocié dans l'eau et imprégné avec 4 g de H-mont dans 100 mL d'eau sous agitation constante. L'échantillon séché à  $110\text{ °C}$  pendant 4 h et ensuite calciné à  $250\text{ °C}$  pendant 4 h avec une montée en température  $2\text{ °C min}^{-1}$  [30].

Les catalyseurs obtenus sont nommés comme suit :

- 10%PV Mo/H-mont et 20% PVMo/H-mont;
- 10%PRuW/H-mont et 20%PRuW/H-mont.

### ***II. 1.4. Intercalation des hétéropolyanions dans les argiles :***

2 g d'argile naturel sont dissous dans 120 mL d'eau désionisée, sur lequel nous ajoutons, goutte à goutte, 4 g du cetyltriméthylammonium bromide CTAB dissous dans 10 mL d'éthanol pur, le tout est laissé sous agitation pendant 1 h et un mélange de gel se forme. Le pH du gel est ajusté à 2 par une solution d'HCl. Par la suite, la quantité nécessaire de HPA est dissoute dans 10 mL d'eau et ajouté goutte à goutte au gel préparé sous une forte agitation, le mélange obtenu est agité pendant 4 h. 10 mL du tetraorthosilicate (TEOS) sont ajoutés, suivi par une agitation pendant 12 h à température ambiante. Le mélange obtenu est mis dans un autoclave et chauffé dans un four à  $110\text{ °C}$  pour 24 h. Après refroidissement, le produit est séparé par filtration et lavé avec l'eau désionisée et séché dans un four à  $110\text{ °C}$ . Puis, l'



échantillon sec est calciné à 400 °C pendant 6 h avec une montée en température 2°C min<sup>-1</sup>) [31].

## ***II. 2. Evaluation des performances catalytiques en époxydation du cyclohexène par l'eau oxygénée:***

La réaction d'époxydation du cyclohexène se fait par action d'un oxydant (l'oxygène O<sub>2</sub>, l'hydroperoxyde de tertiobutyle TBHP ou l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur. Le montage utilisé de cette réaction avec l'utilisation du l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) comme oxydant et en présence d'un solvant est présenté dans la figure 1.

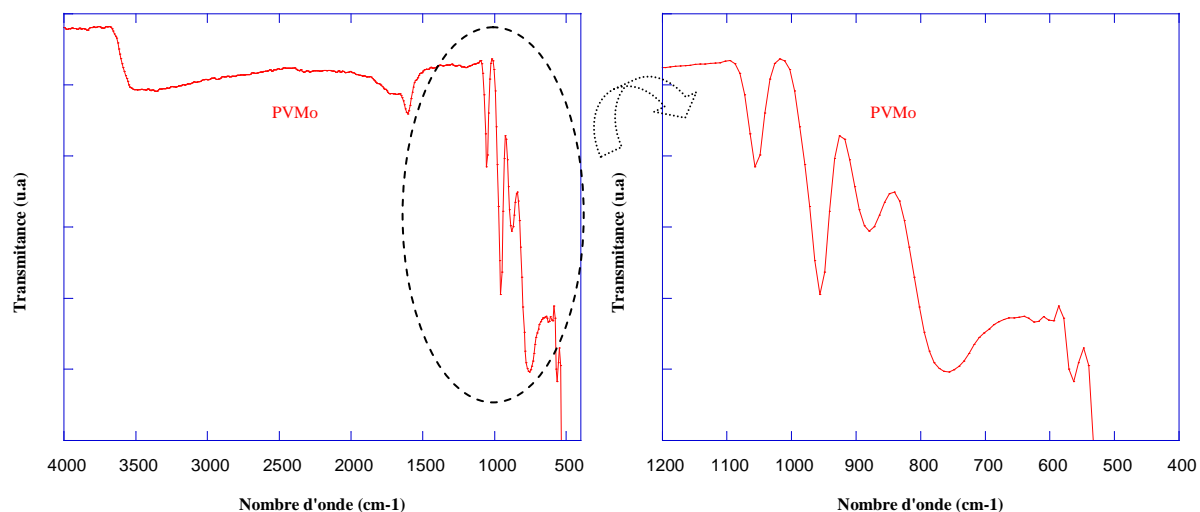


**Figure 1 :** Montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase liquide

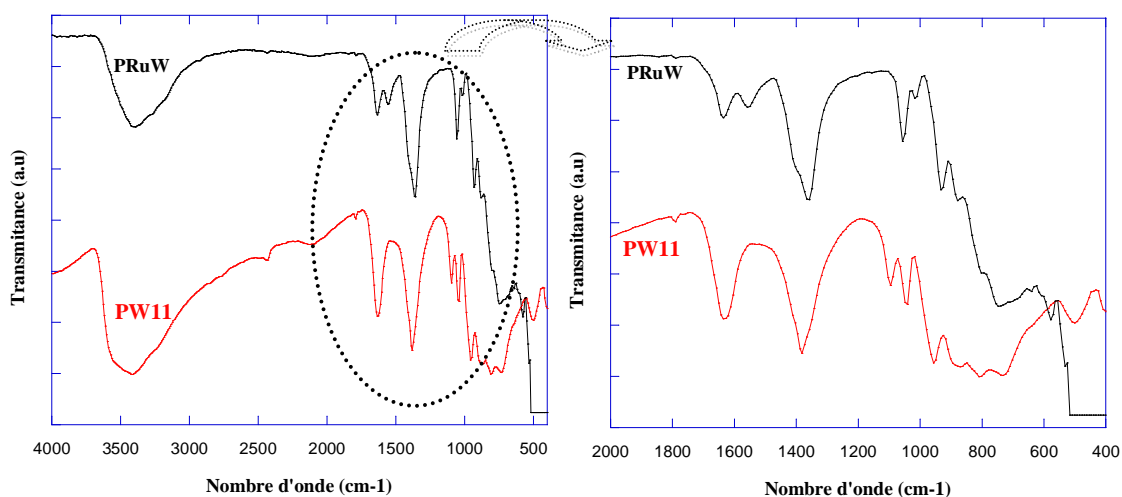
## **III. Caractérisations physicochimiques et réactivité des matériaux préparés**

Les hétéropolyanions de type Keggin de formule H<sub>4</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub> (noté PVMO) et H<sub>7</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> (PW11) et H<sub>5</sub>PW<sub>11</sub>RuO<sub>39</sub> (PRuW) ont été préparés et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques (IR, UV-visible, RMN du <sup>31</sup>P, DRX et ATD-ATG). L'analyse élémentaire par XRF a confirmé la formulation des différents hétéropolyanions. La RMN du <sup>31</sup>P a montré que les hétéropolyanions sont purs. Les analyses par spectroscopies Infra-rouge (figure 2et 3) et UV-vis en RD ont montré que tous les hétéropolyanions préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin, [PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> (M = V ou W). Les diffractogrammes RX des hétéropolyanions cristallisent dans une structure cubique. L'étude thermique (ATG-ATD) et l'évolution de la structure cristalline des différents sels par DRX en fonction de la température ont montré que PRuW et PW11 sont plus stables que PVMO.





**Figure 2:** Spectre IRTF du PVMo



**Figure 3 :** Spectres IRTF du PW11et PRuW

**Tableau 2 :** Fréquences des bandes des spectres des figures 2 et 3.

	P-O <sub>a</sub>	M=O <sub>d</sub>	M-O <sub>b</sub> -M	(M-O <sub>c</sub> -M)	Ru-O	
<i>PVMo</i>	1063	961	867	780	/	M = Mo, V
<i>PW11</i>	1095	954	871	773	/	M = W
<i>PRuW</i>	1056	924	863	735	631	M = W

O<sub>a</sub> : atome O commun entre PO<sub>4</sub> et le groupe trimétalliques Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub>;

O<sub>b</sub> : attaché avec 2 groupes trimétalliques,

O<sub>c</sub> : atome d'oxygène reliant deux MoO<sub>6</sub> octaédriques à l'intérieur du groupe trimétallique

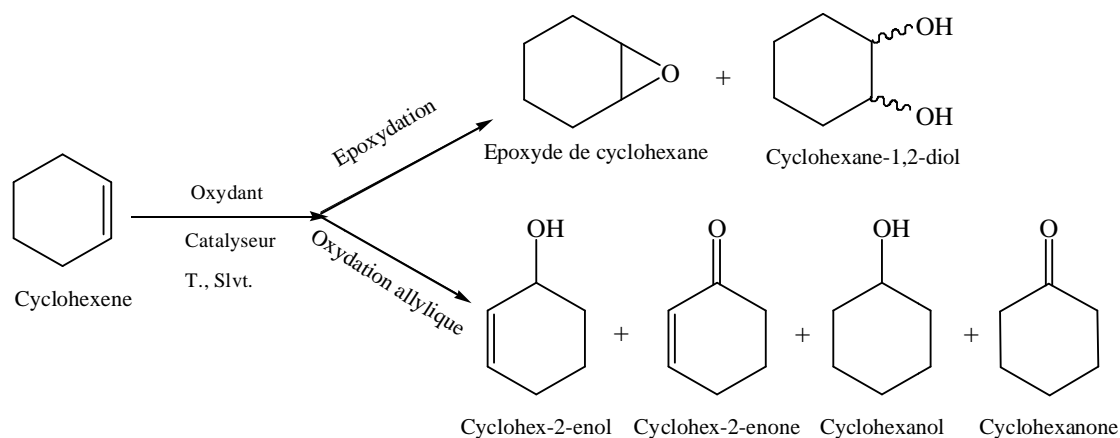
O<sub>d</sub> : deux atomes d'oxygènes terminaux.

Les différentes méthodes de caractérisation des catalyseurs préparés ont montré que :

- ✓ L'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X (XRF) a montré l'existence du HPA (PVMo ou PRuW) dans les catalyseurs préparés et le pourcentage réel du HPA déposé ou bien intercalé est pratiquement identique au pourcentage théorique.
- ✓ L'analyse ATG/ATD des catalyseurs imprégnés indique une augmentation de la stabilité thermique du HPA sur le support Hmont jusqu'à une température de 400 °C. Pour tous les catalyseurs préparés par intercalation par voie sol-gel, la stabilité du HPA dans les échantillons HPA-SPC-SG a augmenté jusqu'à 500 °C, ce qui indique que l'intercalation ne détruit pas la structure du HPA-SPC-SG.
- ✓ Les résultats obtenus par BET, a montré que les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par intercalation sont plus grandes que ceux imprégnés. Les SPCs mènent à une augmentation marquée de la porosité et la surface spécifique ce qui forme une structure poreuse intercalée rigide. L'étude de l'effet de la teneur en HPA (10 % et 20 %) a montré que la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en HPA liée à l'agglomération des molécules de HPA sur la surface externe des matériaux ayant pour résultats le blocage des pores.
- ✓ L'analyse par DRX, a montré que les particules du PVMo sont finement dispersées sur la surface de Hmont et les particules du PRuW sont à l'état amorphe et a été aléatoirement distribué sur la surface de la bentonite ou incorporé dans les pores du support.
- ✓ Les résultats obtenus par UV-vis en RD et IRTF confirment la présence de la structure primaire de Keggin non dégradée de des espèces PVMo et PRuW dans les catalyseurs et que le ruthénium à l'état de Ru (III).

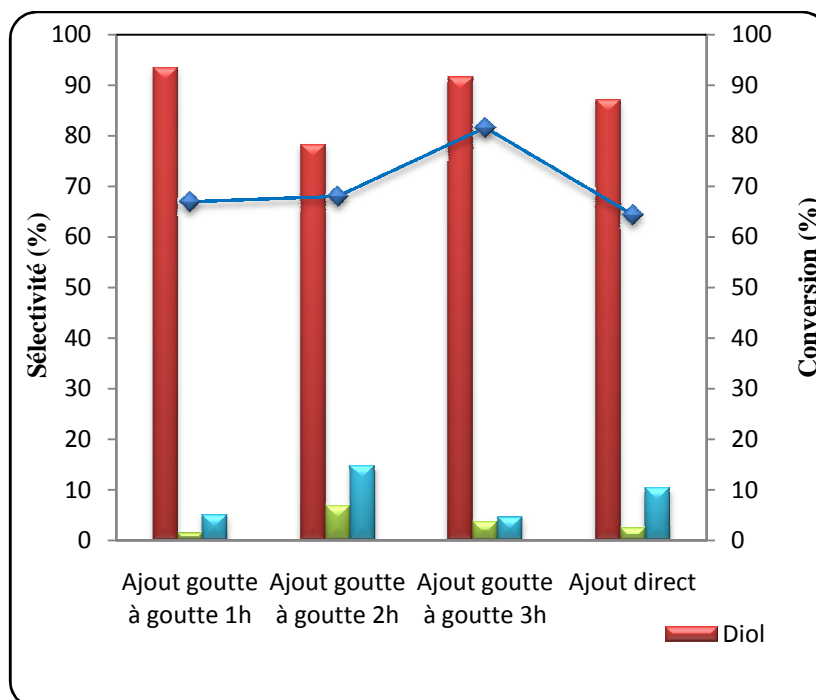
Les matériaux 10%PVMo/Hmont, 20%PVMo/Hmont, 10%PRuW/Hmont et 20%PRuW/Hmont préparés par imprégnation ainsi que 10%PVMo-SPC-SG, 20%PVMo-SPC-SG, 10%PRuW-SPC-SG et 20%PRuW-SPC-SG préparés par voie sol-gel sont utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec l'eau oxygénée comme oxydant.

L'oxydation de la double liaison carbone-carbone du cyclohexène par l'eau oxygénée  $H_2O_2$  mène à la formation de l'oxyde de cyclohexène (époxyde) qui peut donner 1,2-cyclohexanediol (diol) par hydratation. L'oxydation de la liaison allylique C-H conduit au 2-cyclohexène-1-ol qui par une deuxième oxydation donne le 2-cyclohexène-1-one, comme le montre le schéma suivant.



**Schéma 2 :** Schéma réactionnel de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Spécifiquement, l'oxydation sélective du cyclohexène est largement utilisée comme une route pour la production de l'acide adipique, qui est un intermédiaire clé dans la chaîne du nylon 6,6 [32].



**Figure 4:** Effect du type d'addition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  60% sur l'oxydation du cyclohexène

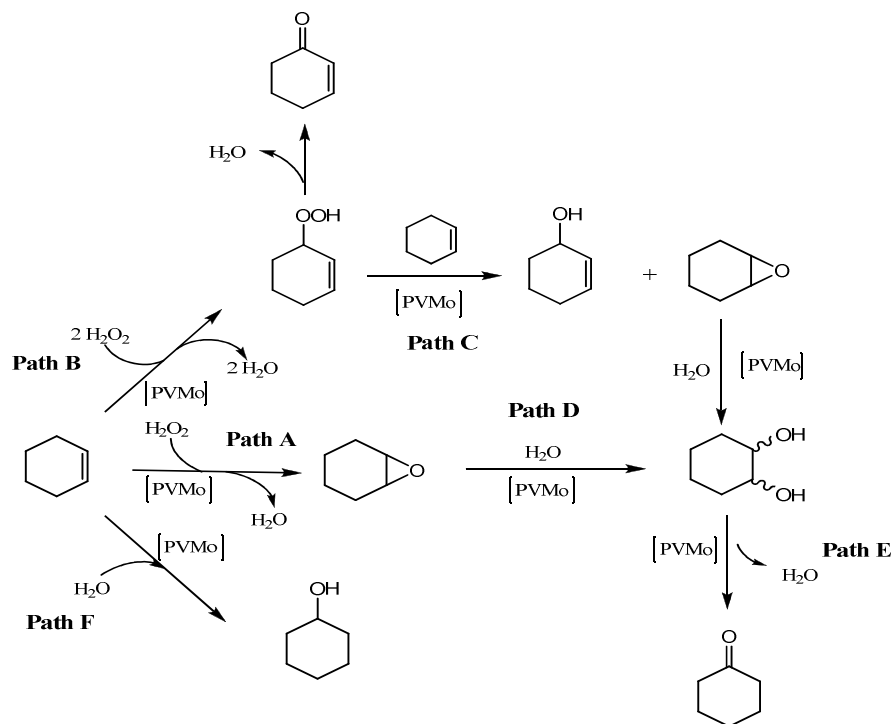
Les conditions de la réaction: 0,025 g du catalyseur (20%PVMo/HMont), 30 mmol cyclohexène, 30 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 9 h, 70 °C.

Les conditions opératoires de cette réaction ont été optimisées. Dans ce travail nous avons démontré que l'addition lente de l'oxydant améliore non seulement la conversion mais, d'une manière primordiale, la sélectivité en produits d'époxydation par le mécanisme direct d'époxydation (figure 4). De plus, la masse du catalyseur et le rapport cyclohexène/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été optimisés par des études en présence du catalyseur 20%PVMo/Hmont. La réaction

d'époxydation du cyclohexène par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été étudiée à la température de reflux ( $70^\circ\text{C}$ ), en présence de 0,025 g de catalyseur et du rapport molaire cyclohexène/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/1$  avec addition goutte à goutte pendant 3h.

Par la suite, nous avons étudié l'effet du solvant sur l'activité et la sélectivité de notre système catalytique. Nous avons pris les 10% et 20%PVMo/Hmont pour les quels les résultats montrent que le meilleur solvant est l'acétonitrile à une bonne activité catalytique et meilleure sélectivité en diol.

L'oxydation de cyclohexène avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  60 % a été choisie comme une réaction modèle pour comparer les comportements de différents catalyseurs. L'époxydation de cyclohexène avec peroxyde d'hydrogène forme principalement l'oxyde de cyclohexène (époxyde) et d'autres produits sont observés (Figure 5). Le *trans*-1,2-cyclohexanediol est obtenu par l'ouverture catalysée acide de l'époxyde avec de l'eau, un peu du cyclohexanone (one) peut être obtenu par la déshydratation de ce diol avec des acides forts. L'oxydation allylique est un processus radicalaire menant à l'hydroperoxyde de cyclohexene, qui agit en tant qu'oxydant secondaire menant à l'époxyde et au cyclohexénol, en outre ce produit se déshydrate pour former la cyclohexenone. En fait il déshydrate dans l'injecteur de la chromatographie gazeuse (GC) de sorte que cette quantité dans le mélange ne puisse pas être déterminée. Ainsi la quantité sur le cyclohexénol (enol) et le cyclohexenone (enone) détermine la contribution de l'oxydation allylique.

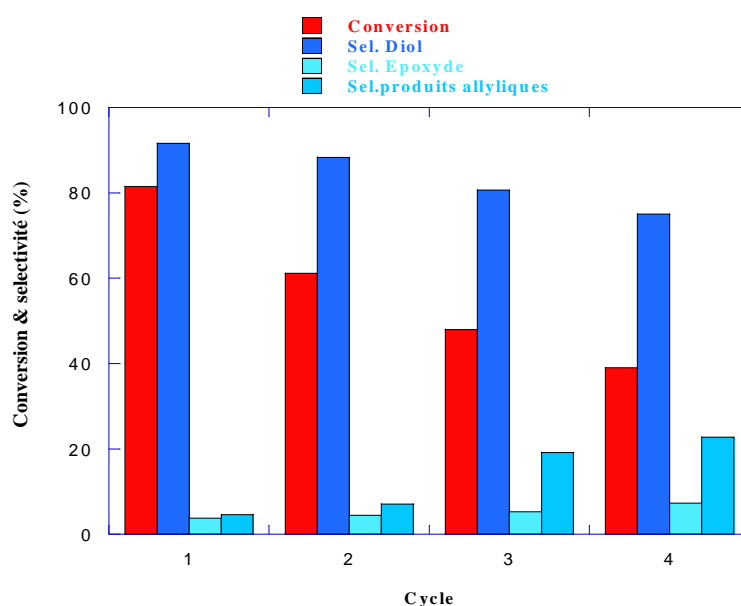


**Figure 5:** Mécanisme de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

La sélectivité élevée de diol avec 20%PVMo/HMont est clairement justifiée en considérant l'acidité du support. L'exécution catalytique des catalyseurs hétérogènes est également liée à la dispersion fine de l'espèce catalytique active sur le support. Les sites acides de Brønsted de PVMo, les sites acides de Lewis du support ainsi que les propriétés redox de PVMo ont un effet important sur le processus d'oxydation.

La réaction d'époxydation du cyclohexène est censée procéder par le mécanisme postulé pour le type POMs de Keggin. Des espèces monomériques, dimères, et tetramérique de peroxy sont produites par la réaction des polyoxometalates avec du peroxyde d'hydrogène, et les espèces de peroxy sont censées être les espèces actives pour l'époxydation des oléfines dans un système POM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La conversion du cyclohexène augmente avec l'augmentation de la teneur en HPA vanadium jusqu'à 81 % pour 20%PVMo/Hmont.

Nous avons démontré que l'activité et la sélectivité sont sensibles à la température de la réaction. En effet, l'activité des catalyseurs en présence H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% est nettement plus importante lorsque la réaction est à 70 °C plutôt qu'à 40 °C. Cette étude nous a permis d'estimer l'ordre et les énergies d'activations de la réaction. Nous avons tracé la courbe de 1/[C<sub>6</sub>ene] en fonction du temps. La relation observée est linéaire est en accord avec une dépendance du second ordre de la réaction d'oxydation du cyclohexène. L'énergie d'activation est égale à 3,216 kcal moles<sup>-1</sup>. Le catalyseur est stable au cours de la réaction catalytique et donc approprié pour le recyclage (figure 6).



**Figure 6 :** Recyclage du 20%PVMo/Hmont dans l'époxydation du cyclohexene

Les systèmes catalytiques à base de PVMo sont plus actifs et sélectifs par rapport aux ceux à base de PRuW (tableau 3).

**Tableau 3 :** Effet du catalyseur sur l'époxydation du cyclohexène avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %

<i>Catalyseurs</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité (%)</i>				
		<i>Epoxyde</i>	<i>C6-diol</i>	<i>C6-ol</i>	<i>C6-enol</i>	<i>C6-enone</i>
PVMo	98	12	82	0	2,6	3,5
10% PVMo/Hmont	53	6	79	4	4,6	6,3
10% PVMo-SPC-SG	46	28	0	0	25,8	46
20% PVMo/Hmont	70	4	89	3	1,4	2,4
20% PVMo-SPC-SG	77	5	79	7	2,8	6,6
PRuW	79	55	35	0	0	10
10% PRuW/Hmont	36	8	83	0	0	9
10% PRuW-SPC-SG	60	10	79	0	0	11
20% PRuW/Hmont	52	30	58	0	0	12
20% PRuW-SPC-SG	70	41	50	0	3	6

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; C6diol : 1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 0,025 g catalyseur, 30 mmol cyclohexène, 30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %, 10 mL CH<sub>3</sub>CN, 1 mL diméthoxyéthane (étalon standard), 70 °C.

Les nouveaux matériaux argileux conçus combinent l'activité catalytique de POMs avec la surface spécifique élevée de l'argile activée par acide et à pilier de silice. Un tel genre de matériaux peut être efficacement utilisé en tant que catalyseurs hétérogènes environnementaux, verts, et sélectifs pour l'époxydation du cyclohexène. Les conditions de réaction d'époxydation sont optimisées et l'effet de la composition chimique et de la structure des catalyseurs est pris en considération pour le POM et le support. Le meilleur résultat catalytique est réalisé avec 0,025 g du catalyseur en présence d'acétonitrile comme solvant, et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% comme oxydant avec une addition lente pendant 3h sous reflux à 70 °C. Les catalyseurs hétérogènes et réutilisables peuvent être récupérés au moins pour quatre cycles.

## Reference

- [1] a) S. Bhaduri and M. Doble in *Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications*, Vol. Wiley-Interscience, New York, **2000**; b) B. Cornils and A. W. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1: Applications* (Ed. n. ed), Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [2] N. Prilezhaev and D. Swern, *Organic Peroxide* **1971**, *42*, 4811-4815.
- [3] S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik and B. C. Ray, *Appl. Catal. B: Env* **2006**, *68*, 12-20.
- [4] R. A. Sheldon and J. A. Van Doorn, *Journal of Catalysis* **1973**, *31*, 427-437.
- [5] a) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer and A. Mitschler, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *250*, 291-310; b) M. K. Trost and R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1172-1178; c) Y.-L. Wong, D. K. P. Ng and H. K. Lee, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5276-5285.
- [6] J. M. Thomas and R. Raja, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 551-560.
- [7] R. A. Sheldon and J. K. Kochi in *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds : mechanistic principles and synthetic methodology including biochemical processes, Vol.* (Ed. New York : Academic Press), **1981**.
- [8] D. Lee and M. van den Engh in *The oxidation of organic compounds by RuO<sub>4</sub>, Vol. 5* Academic Press New York, **1973**.
- [9] S. Wolfe, S. K. Hasan and J. R. Campbell, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970**, 1420-1421.
- [10] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin and K. B. Sharpless, *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*, 3936-3938.
- [11] a) P. Arpentinier, F. Cavani and F. Trifirò, *The technology of catalytic oxidations(I, Safety aspects)*, Paris, **2001**, p. 368; b) F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti and P. Babini, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *391*, 118-124.
- [12] a) K. Sato, M. Aoki and R. Noyori, *Science* **1998**, *281*, 1646-1647; b) P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot and F. Sécheresse, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2398-2401.
- [13] G. Lapisardi, F. Chiker, F. Launay, J. P. Nogier and J. L. Bonardet, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *78*, 289-295.
- [14] L. Chen, X. Wang, X. Guo, H. Guo, H. o. Liu and Y. Chen, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 4469-4478.

- [15] K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto and R. Noyori, *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 8310-8311.
- [16] T. J. Collins, *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 782-790.
- [17] A. Jimtaisong and R. L. Luck, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 10391-10402.
- [18] a) J.-M. Bregeault, *Dalton Transactions* **2003**, 3289-3302; b) R. A. Sheldon and J. Dakka, *Catalysis Today* **1994**, *19*, 215-245.
- [19] a) M. A. Cambor, A. Corma and J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **1993**, *13*, 82-87; b) M. H. Zahedi-Niaki, M. P. Kapoor and S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis* **1998**, *177*, 231-239; c) T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro and J. P. Pariente, *Journal of Catalysis* **1995**, *156*, 65-74; d) M. Besson, M. C. Bonnet, P. Gallezot, I. Tkatchenko and A. Tuel, *Catalysis Today* **1999**, *51*, 547-560; e) H. Weiner, A. Trovarelli and R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2003**, *191*, 253-279; f) S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik and B. C. Ray, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *68*, 12-20.
- [20] J. M. Adams and R. W. McCabe in *Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts, Vol. Volume 1* Eds.: B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard), Elsevier, **2006**, pp. 541-581.
- [21] a) J. Ravichandran and B. Sivasankar, *Clays and Clay Minerals* **1997**, *45*, 854-858; b) P. Komadel and J. Madejová in *Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals, Vol. Volume 1* Eds.: B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard), Elsevier, **2006**, pp. 263-287.
- [22] G. Wang, X. Wang, X. Chai, J. Liu and N. Deng, *Applied Clay Science* **2010**, *47*, 448-451.
- [23] J. U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and V. P. Mallapur, *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 1359-1363.
- [24] S. R. Chitnis and M. Mohan Sharma, *Reactive and Functional Polymers* **1997**, *32*, 93-115.
- [25] a) I. Khedher, A. Ghorbel, J. M. Fraile and J. A. Mayoral, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *255*, 92-96; b) D. Dutta, B. J. Borah, L. Saikia, M. G. Pathak, P. Sengupta and D. K. Dutta, *Applied Clay Science* **2011**, *53*, 650-656; c) B. Paul, W. N. Martens and R. L. Frost, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 5552-5558.
- [26] T. Ressler, O. Timpe, F. Girgsdies, J. Wienold and T. Neisius, *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 279-291.
- [27] C. Rong and M. T. Pope, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 2932-2938.
- [28] C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourne and C. M. Tourne, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 7059-7063.



- [29] P. Shringarpure and A. Patel, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 3796-3800.
- [30] a) S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Catalysis a-General* **2010**, 378, 221-226; b) S. K. Bhorodwaj and D. K. Dutta, *Applied Clay Science* **2011**, 53, 347-352; c) A. C. Garade, V. S. Kshirsagar, R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, U. D. Joshi and C. V. Rode, *Applied Clay Science* **2010**, 48, 164-170; d) B. Li, Z. Liu, J. Liu, Z. Zhou, X. Gao, X. Pang and H. Sheng, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 362, 450-456; e) R. Fazaeli and H. Aliyan, *Applied Catalysis a-General* **2007**, 331, 78-83.
- [31] B. Li, Z. Liu, C. Han, J. Liu, S. Zuo, Z. Zhou and X. Pang, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2011**, 348, 106-113.
- [32] M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jung and J. S. Chang, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 345, 195-200.