

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID -TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



*Pour l'obtention du diplôme de master en :*

Catalyse et chimie verte

*Présenté par :*

M<sup>elle</sup>. *BERRICHI Amina*

Thème

*Préparation de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/MgO  
Application à l'époxydation du cyclohexène*

Soutenu à Tlemcen, le 29 / 06 / 2011 devant le jury composé de :

Année Universitaire 20 10–2011



# Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, en témoignage de l'amour, du respect et de la gratitude que je leur porte.*

*A mes grandes mères.*

*A toutes ma famille BERRICHI.*

*A mon cher frère Sohaib ; mes sœurs Fati, Nadia et Affaf, sans oublier mon petit frère Khaled.*

*A toutes mes amies ainsi que la Promotion de 2<sup>ème</sup> année master*

**AMINA**



# Remerciements

*Je remercie ALLAH le tout puissant de nous avoir permis et aider à mener à terme ce travail.*

*J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur BACHIR Redouane, pour tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abdrrahim, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*J'exprime également mes plus vifs remerciements à Mme BEBRANE- MERADE Sumeya et à Mme L.CHERIF qui ont accepté de juger ce travail.*

*Je remercie Melle AMEUR Nawel, pour ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée.*

*Je remercie tous le personnel du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique "LCSCO " de l'Université Abou Bekr BELKAID.*

*Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*



# sommaire

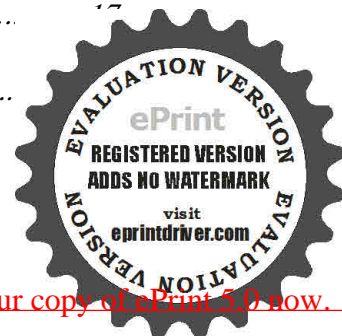
<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I. Etude bibliographique**

<i>I.1. Généralités</i> .....	2
<i>I.2. Les nanoparticules d'or</i> .....	3
<i>I.3. Catalyse à base des NPs d'or</i> .....	5
<i>I.3.1. Espèces d'or en solution</i> .....	5
<i>I.3.2. Définition du PCN</i> .....	6
<i>I.3.3. Effet du chlore</i> .....	7
<i>I.3.4. Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques à base des NPs d'or</i> .....	7
<i>I.4. Application des catalyseurs à base d'or dans la réaction d'époxydation des oléfines</i> .....	9
<i>I.4.1. L'époxydation du cyclohexène</i> .....	9
<i>I.4.2. L'époxydation du cyclohexène catalysée par les catalyseurs à base d'or</i> .....	11
<i>I.5. Conclusion</i> .....	12

## **Chapitre II. Techniques expérimentales**

<i>II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or par dépôt précipitation à l'urée (DPU)</i> .....	13
<i>II.2. Test catalytique</i> .....	14
<i>II.2.1. Réaction d'époxydation du cyclohexène</i> .....	14
<i>II.2.2. Analyse des produits</i> .....	15
<i>II.2.3. Etalonnage de la CPG</i> .....	16
<i>II.2.4. Calcul de la conversion et de la sélectivité</i> .....	16
<i>II.3. Dosage iodométrique</i> .....	17
<i>II.3.1. Principe</i> .....	



<i>II.4. Produits utilisés au cours de l'étude.....</i>	<i>17</i>
<i>II.4.1. Précurseurs d'or .....</i>	<i>17</i>
<i>II.4.2. Les supports.....</i>	<i>18</i>
<i>II.4.3. Autres produits.....</i>	<i>18</i>
<i>II.5. Spectrométrie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....</i>	<i>19</i>

### ***Chapitre III. Résultats et discussions***

<i>III.1. Caractérisation des catalyseurs préparés par UV-Vis en RD.....</i>	<i>21</i>
<i>III.2. Réactivité des catalyseurs à base d'or en époxydation du cyclohexène .....</i>	<i>23</i>
<i>III.2.1. Réactivité de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>23</i>
<i>III.2.2. Réactivité de Au/MgO.....</i>	<i>24</i>
<i>III.3. Discussions et conclusions .....</i>	<i>25</i>
<i>III.4. Conclusion générale .....</i>	<i>26</i>
<b><i>Références bibliographiques .....</i></b>	<b><i>27</i></b>



## ***Légende***

NPs : nanoparticules

DP : dépôt précipitation

DPU : dépôt précipitation à l'urée

E.A : échange anionique

E.I : échange ionique

E.C : échange cationique

COP : copréciptation

D.C : dépôt colloïdale

IMP : imprégnation

SG : Sol-Gel

RPS : résonance de plasmon de surface

PCN : point de charge

UV-Vis : Spectrométrie en UV Visible

UV-Vis en DR: Spectrométrie en UV Visible en réflexion diffuse

Sel: sélectivité

Conv : conversion

Sel(PO) : Sélectivité en époxyde

ONE: Cyclohexanone

OL: Cyclohexanol

ENONE: Cyclohexenone

ENOL : Cyclohexenol

m<sub>cat</sub>: masse de catalyseur

T : Température



# Introduction générale



## Introduction générale

---

Les nanotechnologies appartiennent à un domaine scientifique en pleine expansion. Les nanomatériaux ont une grande variété d'applications dans de nombreux secteurs technologiques.

Une nanoparticule est une particule avec une ou plusieurs dimensions à l'échelle nanométrique. L'échelle nanométrique a une ou plusieurs dimensions de l'ordre de 100 nm ou moins. <sup>[1]</sup>

Cependant, les nanoparticules d'or de tailles inférieures à 5 nm supportées sur des oxydes appropriés ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,...) montrent une réactivité surprenante dans la réaction d'oxydation de CO à température ambiante et même plus basse ( $-70^\circ\text{C}$ ) <sup>[2]</sup>. Ces nanoparticules supportées trouvent des applications à intérêts environnemental et industriel. <sup>[5]</sup>

En revanche, la méthode de préparation des nanoparticules d'or finement dispersées sur un support influe sur ; la taille, la teneur en or (ou en chlore) et même le type d'interaction métal-support <sup>[2]</sup>. Pour cela, plusieurs méthodes de préparation ont été évoquées dans la littérature, mais seulement une ou deux dépendent aux critères requis, comme le dépôt précipitation à l'urée (DPU).

Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple : l'hydrogénation sélective de composés  $\alpha,\beta$ -insaturés ou des alcadiènes, la réaction du gaz à l'eau (WGS), production d'hydrogène, oxydation des alcanes,....

L'objectif de ce travail consiste à préparer les catalyseurs  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Au}/\text{MgO}$ , de les caractériser par UV-Vis en RD, et la réaction d'oxydation de cyclohexène.

- Le mémoire est présenté en trois parties :

La première partie est consacrée à un aperçu sur l'or, ces propriétés, les méthodes de préparation des catalyseurs d'or et les applications de ce type de catalyseurs dans les réactions d'époxydations.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous allons décrire la méthode de préparation de nos catalyseurs, le dépôt précipitation à l'urée (DPU), leur caractérisation par UV-Vis en RD, nous allons également décrire la réaction d'époxydation du cyclohexène.

La troisième partie est destinée à la présentation des résultats obtenus en UV- RD et en époxydation du cyclohexène.





# Etude bibliographique



Ce chapitre a pour but la définition des propriétés que possède l'or, les méthodes de préparation des catalyseurs à base de ce métal ainsi que le comportement des NPs d'or en réactions d'époxydation des oléfines (propène, styrène, ...).

### ***1.1. Généralités***

L'or est un élément qui a fasciné l'humanité pendant des années. Il est regardé en tant qu'immuable, non-changeant, le rapport final de la richesse et la beauté.

L'or a été employé par des bijoutiers pour créer certains des objets façonnés les plus beaux à travers l'histoire. <sup>[2,7]</sup>

L'or est assez unique parmi les éléments métalliques du fait de sa résistance à l'oxydation et à la corrosion. Sa configuration atomique ressemble à celle du [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ , il est placé dans le groupe 11 dans la classification du tableau périodique. C'est le métal le plus électro-négatif.

Tableau .1 : Propriétés physico-chimiques de l'or <sup>[5]</sup>

Numéro atomique	79
Masse atomique	196,9665
Configuration électronique	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Structure	CFC
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	19,32
Température de fusion(K)	1337
Température d'ébullition(K)	3081
Enthalpie de sublimation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	343±11
Première énergie d'ionisation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	890

La valeur élevée du potentiel redox du couple  $\text{Au}^+/\text{Au}^0$  (1,691v) est la conséquence de son affinité électronique qui est plus grande que celle de l'oxygène.



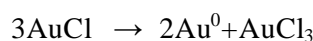
Cependant, la chimie de l'or ( $5d^{10} 6s^1$ ) est déterminée par :

- ❖ Son pouvoir à acquérir un électron pour compléter le niveau  $s^2$  ; et non pas le perdre.
- ❖ L'activation facile des  $e^-$  du niveau 5d.

La première propriété est responsable du grand potentiel d'ionisation de l'or et son affinité électronique par rapport à celles du Cu et d'Ag, et lui offre la capacité de former l'espèce Au(I).

La deuxième propriété est responsable de la formation d'or dans son état Au(III) ; qui possède la configuration  $5d^8$  ; pour Au(I) ion aureux est moins important et se trouve dans le dicyanurate de potassium  $KAu(CN)_2$  qui est soluble dans l'eau et très toxique. L'état Au (II) n'est connue que dans quelques complexes, par exemple  $[Au(CH_2)_2P(C_6H_5)_2]_2Cl_2$ .<sup>[6,7]</sup>

Les complexes d'or les plus stables sont les chlorures ; le chlorure aureu (AuCl) et le chlorure aurique (AuCl<sub>3</sub>), le premier se décompose en chauffant ou en présence de la lumière en chlorure aurique et en or métallique :



Le deuxième se forme par dissolution d'or dans l'eau régale, il a une très faible tendance à cristalliser, mais il cristallise avec au moins trois molécules d'eau pour régénérer l'acide tetrachloroaurique qui est le précurseur d'or le plus utilisé dans la préparation des catalyseurs à base d'or<sup>[7,14]</sup>.

### ***1.2. Les nanoparticules d'or :***

L'or, à l'état massif est chimiquement inerte puisqu'il possède une configuration électronique semblable à celle des gaz rares. Cependant, en 1987 le Pr Haruta et son groupe trouvent que les particules d'or à l'échelle nanométrique c.à.d. des nanoparticules (taille inférieure à 5 nm) montre une activité surprenante dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) à température ambiante et même inférieure ( $-70^\circ C$ )<sup>[1,2]</sup>.

Depuis, la catalyse par l'or couvre plusieurs types de réactions, on peut citer à titre d'exemple : les réactions d'oxydation (de CO en présence d'hydrogène, des alcènes, alcanes,...), les réactions d'hydrogénation sélective (des composés  $\alpha,\beta$ -insaturés



alcadiènes, d'alcynes,...), de déshydrogénation (du méthanol,...), la réaction du gaz à l'eau (WGS), d'époxydation (propène, styrène,...)

Les NPs d'or que l'on peut obtenir sous forme colloïdale par synthèse chimique, une fois diluées en solution, présentent des couleurs variées, allant du rouge au violet lorsque leurs tailles diminuent <sup>[7]</sup>.

Au niveau électronique, la principale différence entre un métal à l'état massif et une nanoparticule métallique, est le confinement électronique imposé par l'échelle nanométrique. Ce confinement a pour conséquence une amplification de l'absorption ainsi que l'apparition d'une résonance. Cette résonance, appelée plasmon de surface, elle est identifiée dans le spectre d'absorption par une bande : la bande plasmon. La position spectrale et la largeur de cette bande dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement diélectrique dans lequel se trouvent les nanoparticules <sup>[3, 4, 10]</sup>.

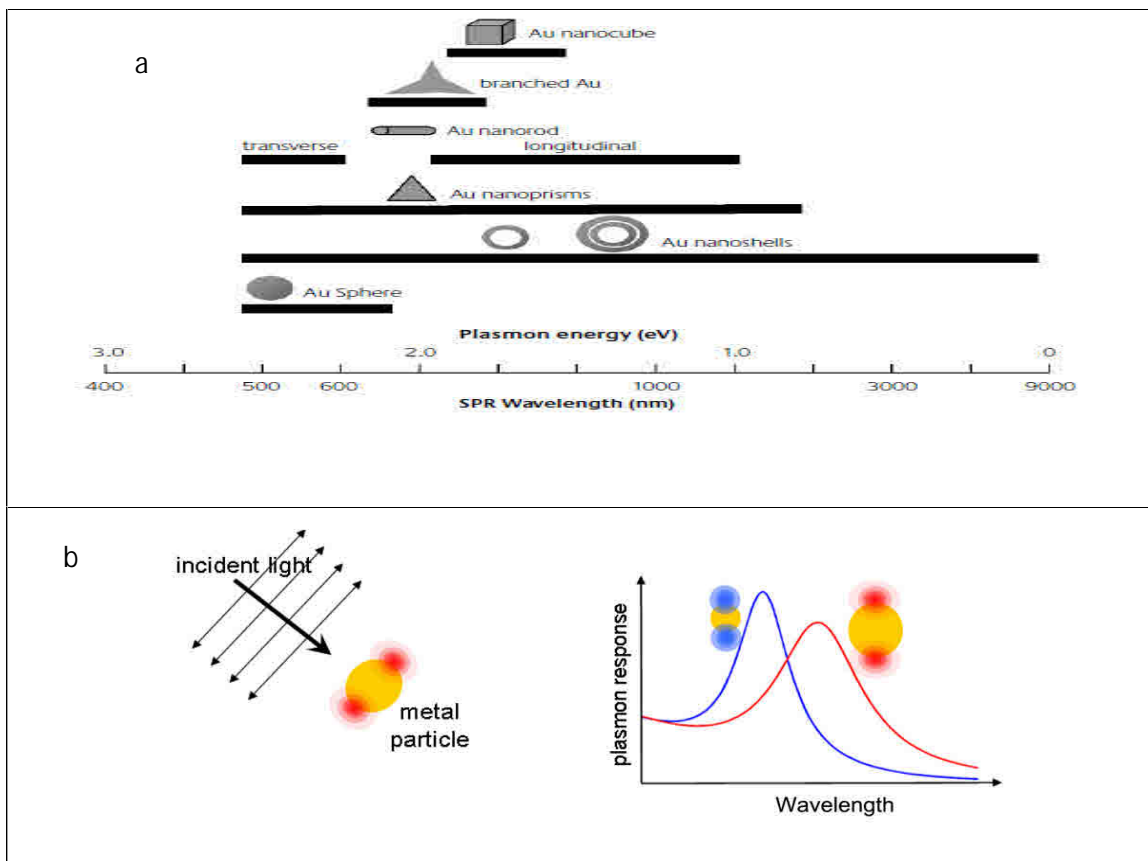


Figure. 1 : Ordre de déplacement de la bande RPS en fonction de la forme (a) et la taille des NPs d'or <sup>[4,6]</sup>



### ***1.3. Les catalyseurs à base d'or :***

Au début, les NPs d'or ont été supportées sur des oxydes simples comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et même  $\text{ZrO}_2$  en utilisant la méthode dépôt précipitation, cette méthode consiste à faire mélanger le sel d'or avec le support et le pH est augmenté par l'effet d'une base (NaOH par exemple). Après, les chercheurs ont essayé d'utiliser d'autres types de supports (oxydes mixtes, polymères, zéolites, charbon actif,..) et d'autres méthodes de préparation qui doivent répondre aux trois critères principaux : obtention de NPs d'or bien dispersés, avoir un meilleur dépôt d'or en solution et éliminer le maximum de chlore.

Les méthodes de préparation des catalyseurs appartiennent à deux classes :

- i. Le support et le catalyseur se forment en même temps : Co-précipitation (COP), Sol-gel (SG).
- ii. Le précurseur d'or se dépose sur le support : dépôt précipitation (DP ou DPU), imprégnation (IMP), dépôt colloïdal (DC), l'échange ionique (cationique (EC), anionique (EA))

Les précurseurs utilisés dans la préparation des catalyseurs d'or sont des complexes où l'or est habituellement dans l'état d'oxydation +3. Le précurseur d'or le plus souvent utilisé est l'acide chloroaurique ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), qui est un solide orange sensible à l'air et à la lumière. En solution c'est un acide fort, tout à fait capable de dissoudre l'alumine et le magnésium. D'ailleurs, les ions dépendent fortement de la concentration, du pH et de la température de la solution. Le chlorure d'or ( $\text{AuCl}_3$ ) est également employé dans certains cas.

On peut également trouver des méthodes qui font appel aux complexes non chlorés, mais ces derniers sont sensibles à l'air et à l'eau de plus ils sont chers. On peut citer à titre d'exemple ;  $[\text{Me}_2\text{Au}^I(\text{acac})]$ ,  $[\text{Au}^I(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$  ou encore  $[\text{Au}^I(\text{NO}_3)(\text{CN}^t\text{Bu})]$  <sup>[5,8,11,16]</sup>.

#### ***1.3. 1. Espèces d'or en solution :***

En solution le précurseur d'or chloré génère les complexes suivants :  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$  et  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ , d'une façon générale  $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ , avec x est compris entre 0 et 4. La présence de l'un ou de l'autre complexe dépend de plusieurs facteurs par exemple le pH <sup>[8, 13,14]</sup>.



L'augmentation du pH provoque essentiellement trois processus :

- ❖ Remplacement des ions Cl<sup>-</sup> présents dans le complexe par l'eau (hydrolyse) donnant des espèces neutres (étapes 1 et 3)
- ❖ Perte d'un proton dans les ions hydrates neutres (étapes 2 et 4)
- ❖ L'hydrolyse par remplacement des Cl<sup>-</sup> par OH<sup>-</sup> (étapes 5 et 6)<sup>[14]</sup>.

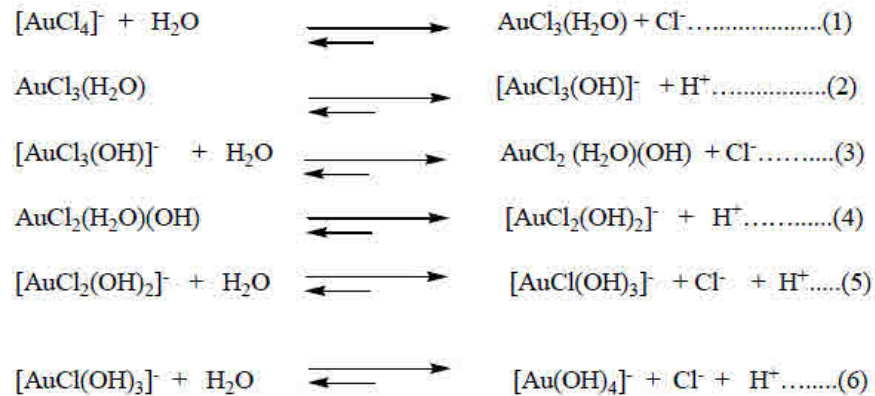
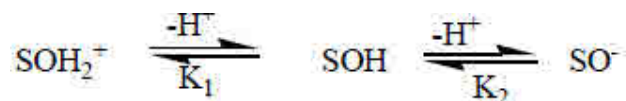


Figure .2 : Variation des espèces d'or en fonction du pH.

Il faut noter que plusieurs groupes de recherches ont caractérisé la spécificité de l'or en solution en fonction du pH et également de la température, mais les résultats trouvés ne sont pas tous en accord, probablement parce que les conditions opératoires sont différentes. Certainement la nature des espèces d'or en solution dépend également de la concentration des espèces d'or et de chlore en solution.

### ***1.3.2. Définition du PCN :***

L'équation suivante nous montre la dissociation amphotérique des groupements hydroxydes présents à la surface d'un oxyde minérale "support" :



le point de charge nul (PCN) d'un support comme étant la valeur du pH dont les charges positives compensent les charges négatives:  $[\text{SOH}_2^+] = [\text{SO}^-]$ .<sup>[6,5]</sup>  $\text{pH} = (\text{pk}_1 + \text{pk}_2)/2$



- Si le  $\text{pH} < \text{PCN}$  : la surface d'oxyde est chargée positivement et peut adsorber des espèces chargées négativement.
- Si le  $\text{pH} > \text{PCN}$ , la surface du support est chargée négativement et peut adsorber des espèces chargées positivement<sup>[6, 8, 13]</sup>

### ***1.3.3. Effet du chlore :***

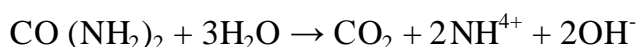
Si les chlorures sont présents dans les catalyseurs d'or, en quantité importante, ils vont favoriser l'agglomération des NPs d'or durant l'étape d'activation thermique donc il faut les éliminer en cas d'utilisation de précurseurs chlorés<sup>[13]</sup>. Outre, A. Hugon<sup>[8]</sup> rapporte que la présence des chlorures dans les catalyseurs à base d'or provoque une chute de l'activité catalytique de ces catalyseurs et montre que ces chlorures bloquent les sites actifs de l'or.

### ***1.3.4. Méthode de préparation des catalyseurs monométalliques à base de NPs d'or :***

La préparation de catalyseurs par dépôt précipitation (DP) consiste à faire mélanger une solution contenant le sel d'or et le support. Par l'effet d'une base (NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ...) l'or se dépose sur le support après un certain temps d'agitation qui est généralement 2h à une température de 80°C environ.

Dans le cas où la base employée est l'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) ce procédé est appelé dépôt précipitation à l'urée (DPU).

L'urée agit en tant qu'une base retardée puisqu'il n'y a aucune réaction si la température n'atteint pas 60 °C. L'hydrolyse de l'urée se fait selon l'équation suivante :



Par lequel il y a une libération progressive et homogène des ions hydroxyle et augmentation du pH dans toute la solution.

Dans les premières tentatives de préparation des catalyseurs d'or de cette façon,  $\text{HAuCl}_4$  a été ajouté à une suspension du support dans la solution d'urée chauffée à 80 °C, mais après calcination à 400 °C, de grandes particules d'or ont été obtenues sur le titane, la silice et l'alumine<sup>[5, 8]</sup>.

R. Zanella et coll. ont constaté que de petites particules d'or pourraient être obtenues sur le titane, l'alumine et la cerine en prolongeant le temps de dépôt à 80 °C (au moins 24h). Par ailleurs, ils ont constaté que tout l'or en solution (8 % poids) a été déposé sur ces su



dans la première heure de la réaction, alors que le pH de la suspension était encore acide (pH=3), ensuite les particules 'mûrissent' avec l'augmentation du pH. Après un lavage soigneux avec l'eau distillée, un séchage à 27 ou 90 °C sous vide, et une calcination sous air à 300 °C, la taille des particules d'or diminue quand le temps de dépôt augmente.<sup>[12,17]</sup>

Cette réaction n'a lieu qu'à une température supérieure à 60 °C, d'où le nom de base retard<sup>[5]</sup>; l'augmentation du pH est due à la production des OH<sup>-</sup>. Tout l'or en solution est déposé durant la première heure du dépôt, c.à.d. quand le pH est encore acide (pH≈3). Ce n'est qu'après 4h que le pH atteint la valeur 7.

La phase d'or qui précipite sur le support a une couleur orange. Il a été montré la présence des éléments N, O, C et H dans ce précipité avec des rapports identiques à ceux de l'urée (2 :1 :1 :4). Ceci laisse penser qu'il y a des réactions entre le complexe hydroxychlorure d'or [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> et l'hydroxyde provenant de la décomposition de l'urée.<sup>[5,13]</sup>

Le dépôt débute quand les espèces anioniques d'or sont présentes en solution à pH≈2 (pH initial) et pH≈3 (pH de précipitation) c.à.d. au cours de la première heure elles commencent à avoir des interactions avec la surface chargée positivement de l'oxyde. Elles vont par la suite réagir comme des sites de nucléation du précipité orange. Plus le temps d'agitation est long, plus la taille des NPs sera assez réduite à cause d'une redispersion de l'or sur la surface du support<sup>[5,16]</sup>.

Tableau.2. Catalyseurs à base d'or préparés par DPU<sup>[6, 5,18]</sup>

Support	Au (%)	Taille (nm)	PCN
TiO <sub>2</sub>	1	1	6
	7,8	3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	6	7,9
	1	2,3	
ZrO <sub>2</sub>	3	2,2	6,7
	1	6	
	1	2,1	





- C. Milon et coll ont préparé le catalyseur Au/MgO par DPU, parmi ces résultats :

→L'oxyde de magnésium dans une solution aqueuse devient facilement  $MgOH_2$  ou le changement de leur morphologie (L'eau sera adsorbée dans les pores de particule)

→L'activité de ce catalyseur dépend de la concentration de l'urée et l'utilisation de citrate de magnésium gêne l'agrandissement des particules.<sup>[16]</sup>

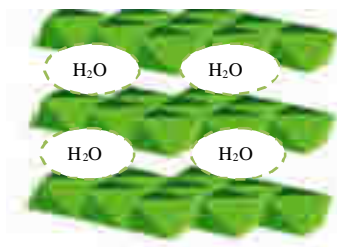


Figure.3 : Morphologie de  $MgOH_2$ <sup>[28]</sup>

- A. Hugon et coll ont remarqué que la même taille sera obtenue si le temps est réduit de 16 h à 1 h avec une teneur de 1% et un PH fixe entre 2-3.<sup>[13]</sup>

#### ***1.4. Application des catalyseurs à base d'or dans la réaction d'époxydation des oléfines :***

L'époxydation des oléfines constitue un défi pour l'industrie, elle permet d'avoir des intermédiaires intéressants pour des applications diverses qui servent par exemple à la fabrication des résines, ou peintures et entrent même dans la synthèse de précurseurs organiques.

Les époxydes sont produits par addition d'un atome d'oxygène sur les alcènes, ce composé peut être un produit d'époxydation non catalytique et catalytique.

##### ***1.4.1. L'époxydation du cyclohexène :***

L'époxydation du cyclohexène donne l'époxyde de cyclohexène et des produits oxydés Cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénone, cyclohexéno, et le cyclohexanediol (schéma)



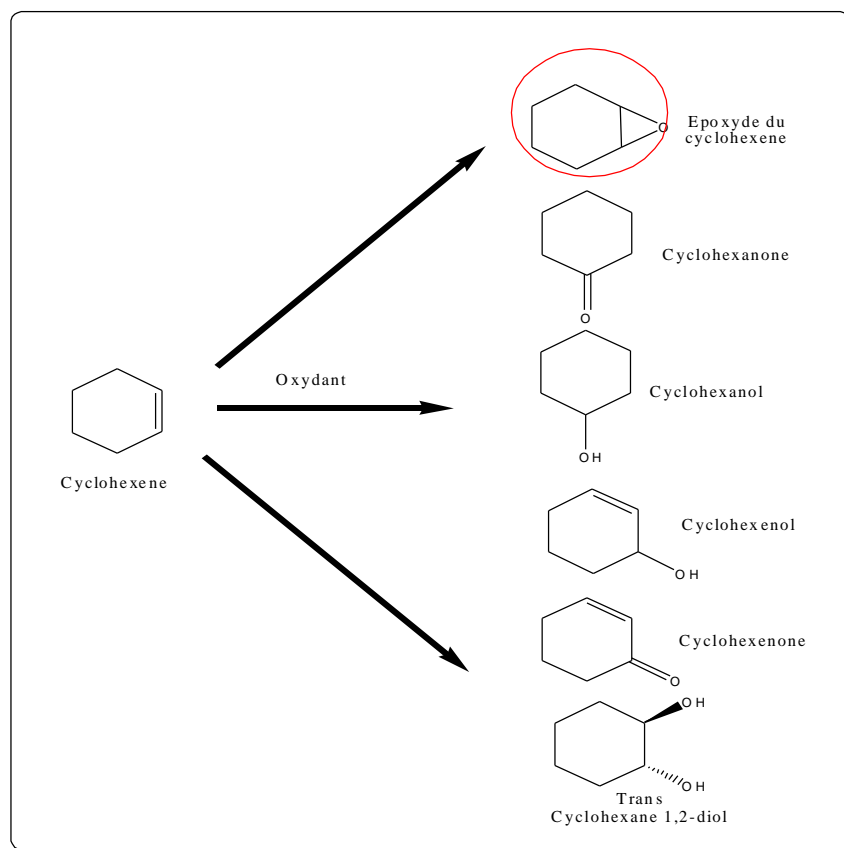


Schéma 1 : produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène. <sup>[19]</sup>

Plusieurs études ont été faites pour l'époxydation du cyclohexène catalysée par différents catalyseurs :

- Khaldi a utilisé les catalyseurs mixtes  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , il a constaté que l'agent oxydant TBHP donne de bons résultats par apport au  $\text{H}_2\text{O}_2$  contenant l'eau qui favorise la désactivation du catalyseur et l'hydrolyse de l'époxyde. <sup>[20]</sup>

- M. Romero et coll ont étudié l'influence de la calcination sur l'activité du  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en époxydation du cyclohexène avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ils ont remarqué qu'une calcination à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  permettait d'avoir une conversion de cyclohexène de 80% et une sélectivité de 30% en époxyde. <sup>[21]</sup>

- Chin-jung et coll <sup>[22]</sup> ont montré que pour des catalyseurs  $\text{Fe/CeO}_2$  :

- L'activité diminue pour des teneurs  $> 5\%$ .
- L'acidité des sites favorise la formation de l'époxyde <sup>[22]</sup>.



### I.4.2. L'époxydation du cyclohexène catalysée par les catalyseurs à base d'or :

Les catalyseurs à base d'or sont utilisés pour l'époxydation de différents produits. Parmi les études réalisées nous citons :

- l'époxydation de styrène à 82 °C pendant 3h utilisant le TBHP comme oxydant a été étudiée sur des catalyseurs à base d'or supportés sur les oxydes métalliques de groupe III. Ils ont remarqué que l'activité varie d'un support à l'autre suivant cet ordre :



Tableau.3 : Résultats de l'époxydation du styrène d'un catalyseur acide et autre basique

Catalyseur	Conversion(%)	Sélectivité PO(%)
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	4
Au/Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	5,9

- Z.Suo et coll ont utilisé les catalyseurs à base d'or : Au/SiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> en époxydation de propène à 325°C pendant 60 min avec O<sub>2</sub> comme oxydant, ils rapportent que la conversion de propène ne dépasse pas 1% et la sélectivité < 50%.<sup>[24]</sup>

- N.Yu et coll ont comparé l'activité des nanoparticules d'or supportées sur la silice mésoporeuse modifiée en différentes architectures en époxydation de α-pinène à température ambiante pendant 8h.<sup>[25]</sup>

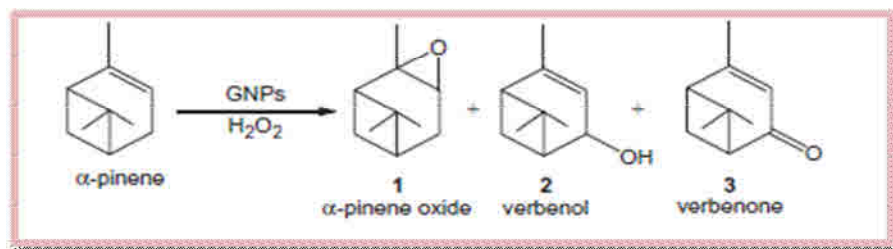


Schéma 2 : époxydation du α-pinène

→ Ils ont remarqué que ces catalyseurs donnent une conversion de cyclohexène élevée et une sélectivité de 91-99 % en époxyde.



### ***1.5. Conclusion :***

L'obtention des nanoparticules d'or assez réduites dépend de support utilisé, de la méthode de préparation, et de la teneur en or.

La méthode de dépôt précipitation à l'urée a été choisie parce elle répond au besoin (formation des taille <5 nm, élimination de chlore, La totalité d'or en solution est déposée, même avec 8 % en pds)

Cette étude bibliographique nous permet de dire que l'époxydation des alcènes dépend de plusieurs paramètres :

- L'agent oxydant
- La température de la réaction
- Le temps de la réaction
- Le solvant utilisé
- La taille des nanoparticules
- La nature de support
- L'état d'oxydation

Notons que les seuls travaux que nous avons retrouvés dans la littérature concernant l'époxydation du cyclohexene avec des catalyseurs à base d'or rapportent l'utilisation des supports mésoporeux.



# Techniques expérimentales



### ***II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or par dépôt précipitation à l'urée (DPU) :***

Pour préparer 3g de catalyseur d'or à une teneur de 1% en poids par un dépôt-précipitation à l'urée(DPU), on utilise un ballon tricolle de 500 mL en absence de lumière afin d'éviter la décomposition d'or présent en solution, lui même plongé dans bain marie. Les étapes de préparation sont décrites comme suit :

- ❖ A une suspension de support (2,97g) soumis sous agitation pendant 15 min, on ajoute 250 mL d'eau distillée et on chauffe à 80°C.
- ❖ Après, 6 mL d'une solution de sel d'or,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , de couleur jaune et de concentration de  $10^{-2}\text{M}$  est ajoutée dans le mélange. 900 mg d'urée est ensuite introduite dans le ballon, le tout est soumis à une agitation pendant 16 h.
- ❖ Le mélange est ensuite filtré par centrifugation, on récupère le solide qui sera lavé avec l'eau distillée plusieurs fois (pour éliminer les chlorures) et séché pendant une nuit dans une étuve à 120°C.
- ❖ Le PH des filtrats obtenues est 9,12 pour Au/MgO face à 8,5 pour Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- ❖ Les catalyseurs sont finalement traités sous  $\text{H}_2$  à 300 °C pendant 4 h.
- ❖ Les solutions récupérées dans l'étape de centrifugation ; ainsi que les solutions de lavages, sont testés avec  $\text{AgNO}_3$  pour vérifier la présence des chlorures, nous avons remarqué que le test été négatif après la deuxième étape de lavage.

Un second test a été également fait afin de vérifier les pertes en phase métallique (Au) avec un agent réducteur,  $\text{NaBH}_4$ , qui lors de la présence de Au(III) le réduit en  $\text{Au}^0$  qui a une couleur rose à violet selon sa concentration. Ce test a montré un changement de couleur, vers le noir, ce qui signifie qu'on a eu des pertes en or.

Enfin, les filtrats ont été passés en UV-vis liquide afin de vérifier les pertes en or, les spectres obtenus sont montrés dans la figure 4.



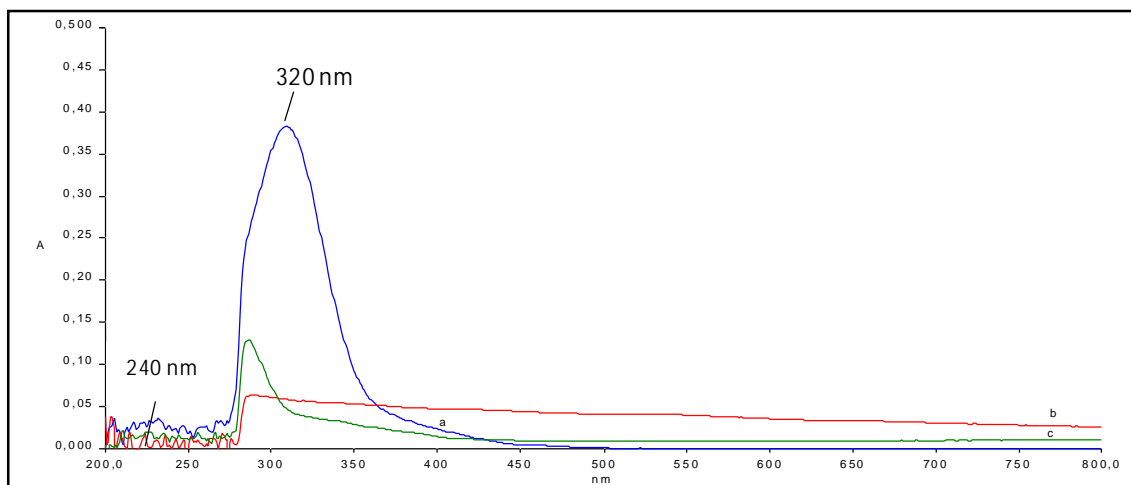


Figure 4 : Spectres UV-Vis,

(a) solution mère d'or  $\text{HAuCl}_4$  [ $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ], filtrats des échantillons :  
 (b) Au/MgO, (c) Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les spectres 1.a, 1.b, 1.c, représentent les spectres de la solution mère d'or et les filtrats pour des catalyseurs Au/MgO et Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivement.

La solution mère du sel d'or (fig.4) montre deux bandes caractéristiques des complexes d'or, une à 320 nm qui correspond à l'espèce  $[\text{AuCl}_4]^-$ , l'autre se situe à 240 nm elle correspond à l'espèce  $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]$  en solution.

Pour les filtrats des deux catalyseurs, nous voyons que les deux spectres montrent les bandes caractéristiques des espèces d'or en solution. Ceci confirme le test fait avec  $\text{NaBH}_4$  qui montre qu'il existe des pertes en or et le dépôt de la phase métallique sur le support n'est pas total.

## II.2. Test catalytique :

### II.2.1. Réaction d'époxydation du cyclohexène :

La réaction d'époxydation du cyclohexène s'effectue dans un réacteur à double parois à 70 et 40 °C, en choisissant l'hexane comme solvant.

Nous allons commencer tout d'abord par la préparation d'un mélange qui contient 5,5 mL de TBHP et 25 mL d'hexane, on laisse ce mélange sous agitation pendant 24h à température ambiante. On sépare la phase aqueuse de la phase organique, le volume de chaque phase est mesuré. Puis, la phase organique va être mis dans le réacteur à double parois au quel on ajoute 4 mL du cyclohexène.



La dernière étape consiste à ajouter 0,1 g du catalyseur au mélange réactionnel, le tout est fermé et laissé sous agitation pendant 6 h. de même on mesure le volume final et on fait les prélèvements nécessaires pour le dosage iodométrique et l'analyse par CPG.

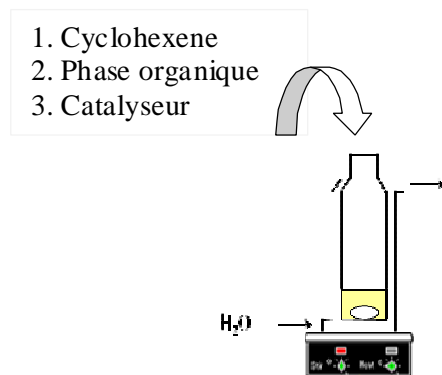


Figure .5: Réaction d'époxydation du cyclohexene

Notons que 0,6 mL du mélange réactionnel (à  $t_0$  et après 6 h) doivent être mélangés avec 1 mL d'acétonitrile, 0,2 mL de pentanol et 0,1 g de la triphényl phosphine (décomposition du TBHP qui n'a pas réagi).

### ***II.2.2. Analyse des produits :***

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette technique permet la séparation des composés gazeux et l'analyse des mélanges.

Notre travail a été effectué avec un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « HP-FFAP » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.





Tableau 4: conditions d'analyse en CPG

Temps initial	4 min
Temps final	12 min
Vitesse de chauffe	10
Température initiale	80°C
Température finale	120°C
Débit de split	67 mL/min
Pression de N <sub>2</sub>	28
Pression de H <sub>2</sub>	40
Pression d'O <sub>2</sub>	20

### II.2.3. Etalonnage de la CPG :

L'étalonnage de la CPG consiste à déterminer les coefficients de réponse des différents réactifs et produits de la réaction et leur temps de rétention. Dans ce contexte, nous avons préparé des mélanges contenant des concentrations connues de réactifs et produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène c.à.d. cyclohexène, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexenone, cyclohexenole, l'époxyde du cyclohexène, l'hexane (solvant) et le pentanol (étalon interne). De plus tous ces composés doivent être injectés, puis un à un afin de connaître le temps de rétention de chacun d'eux.

Enfin ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions d'analyse des produits de la réaction.

L'étalonnage est basé sur l'utilisation des aires et les concentrations des réactifs et des produits. La relation entre l'aire du pic et la concentration est donnée par l'équation suivante :

$$A_i = \lambda_i * C_i$$

A représente l'aire du pic,  $\lambda$  c'est le coefficient de réponse et C : la concentration (réactif ou produit).

### II.2.4. Calcul de la conversion et de la sélectivité :

La conversion du cyclohexène est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = 100 * (C_0 - C_1 / C_0)$$



Où

$C_0$  : la concentration initiale du cyclohexene

$C_1$  : la concentration finale du cyclohexene

La sélectivité est calculée à l'aide de la relation suivante :

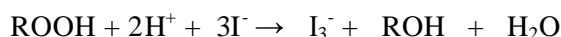
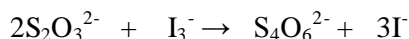
$$\text{Sélectivité (\%)} = 100 * C_i / (C_0 - C_1)$$

Avec  $C_i$  : la concentration du produit i

### ***II.3. Dosage iodométrique :***

#### ***II.3.1. Principe :***

Cette méthode est basée sur des phénomènes d'oxydoréduction, liés à la transformation de tri-iodure  $I_3^-$  en ion iodure  $I^-$  pour connaître la concentration de la phase organique en TBHP.



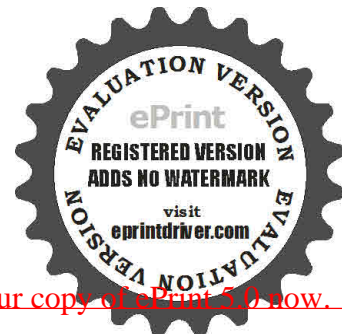
Afin de déterminer la concentration du TBHP dans la phase organique (pour la réaction) et la phase aqueuse (perdue), nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions  $I^-$  en milieu acide et ensuite ils sont titrés par les ions thiosulfate.

### ***II.4. Produits utilisés au cours de l'étude :***

#### ***II.4.1. Précurseurs d'or :***

Le précurseur d'or utilisé pour toutes les synthèses est l'acide tetrachloroaurique tri hydraté,  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ , fournie par SIGMA ALDRICH . C'est un solide sous forme de cristaux orange, très hygroscopiques, corrosif car très acide.

Les catalyseurs que nous avons préparé nécessite 60 mg de précurseur ; ce qui correspond à 1% pds d'or. Il est très sensible à la lumière, et très hygroscopique, donc nous avons choisi d'utiliser le précurseur d'or sous forme d'une solution aqueuse, appeler solution mère de concentration de 10 g/L.



**II.4.2. Les supports :**

Deux types de supports ont été utilisés lors de cette étude : MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- L'oxyde d'alumine, fourni par FLUKA.
- L'oxyde de magnésium, fourni par ALDRICH.

**II.4.3. Autres produits :**

Les produits utilisés sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5: produits utilisés au cours de l'étude

Produits	Formule	Masse molaire g/mol	Pureté (%)	fournisseur
urée	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	99	BIOCHEM
NaBH <sub>4</sub>	-	-	95	Riedel-de Haen
AgNO <sub>3</sub>	-	-	99	FLUKA
Tert-butyle hydroperoxide	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	-	70	ALDRICH
Acétonitrile	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	41.05	99	Riedel-de Haen
Triphénylphosphine	O <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P	-	99	SIGMA- ALDRICH
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,5H <sub>2</sub> O	-	-	99	PROLABO
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	95	FLUKA
Iode de potassium	KI	166	70	BIOCHEM
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	96	PROLABO
Cyclohexene	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	82,15	-	ALDRICH
Cyclohexanone	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98,15	-	BIOCHEM
Cyclohexanol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100,16	-	BIOCHEM
Cyclohexenone	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96,13	-	ALDRICH
Cyclohexenol	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98,15	95	ALDRICH
Epoxyde de cyclohexene	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98,15	98	FLUKA
Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88,15	-	BIOCHEM



### ***II.5. Spectrométrie Ultraviolet - Visible (UV-Vis) :***

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.

#### ***•Appareillage :***

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou 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 réfléchi  $i$  doit être comparée à l'intensité incidente  $i_0$  pour toutes les fréquences.

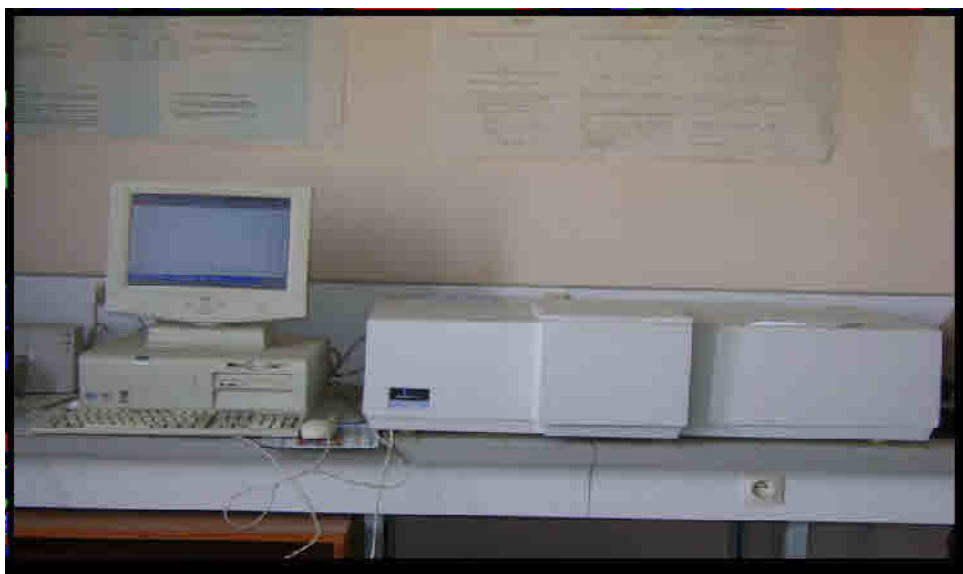


Figure.6: Spectromètre Ultra violet-Visible





Figure.7 : Mante religieuse servant aux mesures UV-Vis pour des solides

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes.

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.

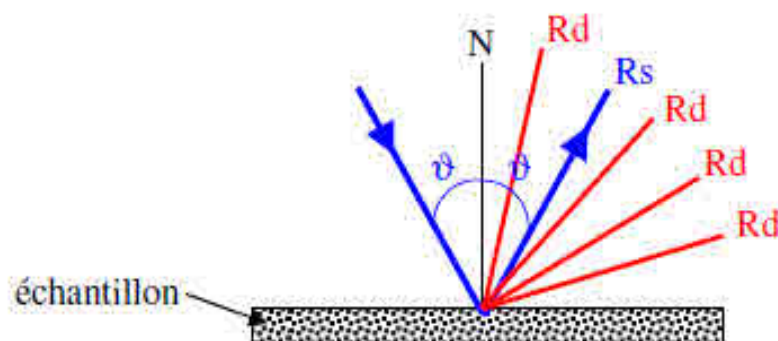


Figure.8 : Les deux composantes de réflexion : Spéculaire ( $R_s$ ) et diffuse ( $R_d$ )



# Résultats et discussions



### III.1. Caractérisation des catalyseurs préparés par UV-Vis en RD :

Cette technique est utilisée pour suivre l'évolution de l'état d'oxydation des NPs d'or au cours des différentes étapes de préparation des catalyseurs, la forme que possèdent ces NPs, et permet également d'estimer la taille des NPs d'or en examinant la position et la forme de la bande résonance de plasmon de surface (RPS).

Les spectres obtenus sont comparés à celui des supports seuls. Les spectres d'alumine, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> séché et réduit sont représentés dans la figure 9, le solide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre une bande à 262,2 nm caractéristique de l'espèce Al<sup>3+</sup>. [1,23]

Après déposition de l'or sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalyseur séché), nous remarquons un déplacement de la bande caractéristique des Al<sup>3+</sup> (262 nm) vers 260,93 nm ; ceci est probablement dû à la présence d'espèces Au<sup>3+</sup>. Une autre bande apparaît à 376 nm, elle est attribuée aux espèces Au<sub>n</sub><sup>δ+</sup>.

En ce qui concerne la partie visible du spectre, nous remarquons une bande qui représente les particules d'or métallique (Au<sup>0</sup>) c.à.d. la bande RPS qui apparaît à 521,7 nm. [31, 33,38]

La réduction de cet échantillon provoque un déplacement de la bande RPS de 521,7 à 515,1 nm et subit une augmentation de l'intensité. La bande à 376 nm qui représente les espèces Au<sub>n</sub><sup>δ+</sup> existe toujours et la bande de support réapparaît à 264 nm.

Rappelons que la bande RPS est due à la résonance de plasmon de surface des NPs d'or de forme sphérique et de taille supérieure à 2 nm qui résulte de l'oscillation collective des électrons de conduction dans la réponse de l'oscillation optique. Cette bande est affectée par quatre facteurs principaux : la dispersion du métal, la taille des NPs, leurs formes, et les propriétés diélectriques de l'environnement de ces NPs [32, 34, 35,39].

Nous pouvons expliquer l'augmentation de l'intensité du spectre par le passage des particules d'or de l'état oxydé (catalyseur séché) à l'état réduit (Au<sup>0</sup>) après réduction [6].

Nous remarquons également que la bande du catalyseur est plus intense par rapport au support seul, ce qui peut être dû à l'interaction métal-support [35].



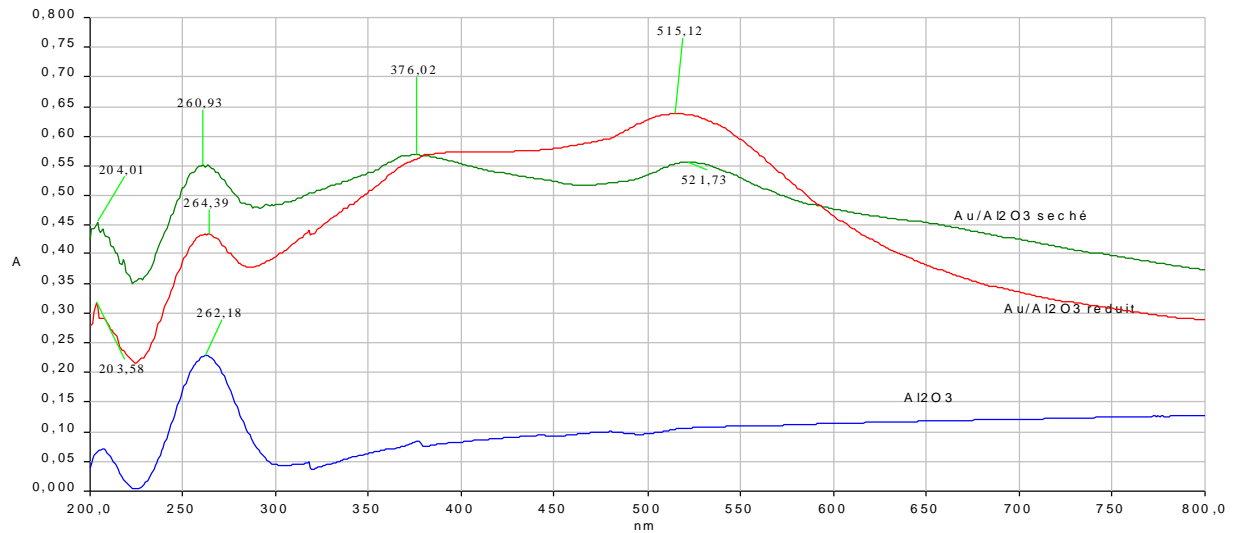


Figure.9: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  séché et réduit.

La figure 10 montre les spectres qui correspondent aux solides  $\text{MgO}$ ,  $\text{Au}/\text{MgO}$  séché et réduit. Le spectre du support seul montre deux bandes ; une à 205 nm et l'autre à 266 nm.

Dans les deux spectres de l'or supporté sur  $\text{MgO}$ , nous remarquons la bande de RPS qui apparaît à 518,12 nm caractéristique des NPs d'or métalliques réduites de formes sphériques [32, 36,37].

Nous constatons que les deux spectres sont plus intenses que support seul, ceci due au changement de la morphologie de  $\text{MgO}$  au cours de la préparation [16].

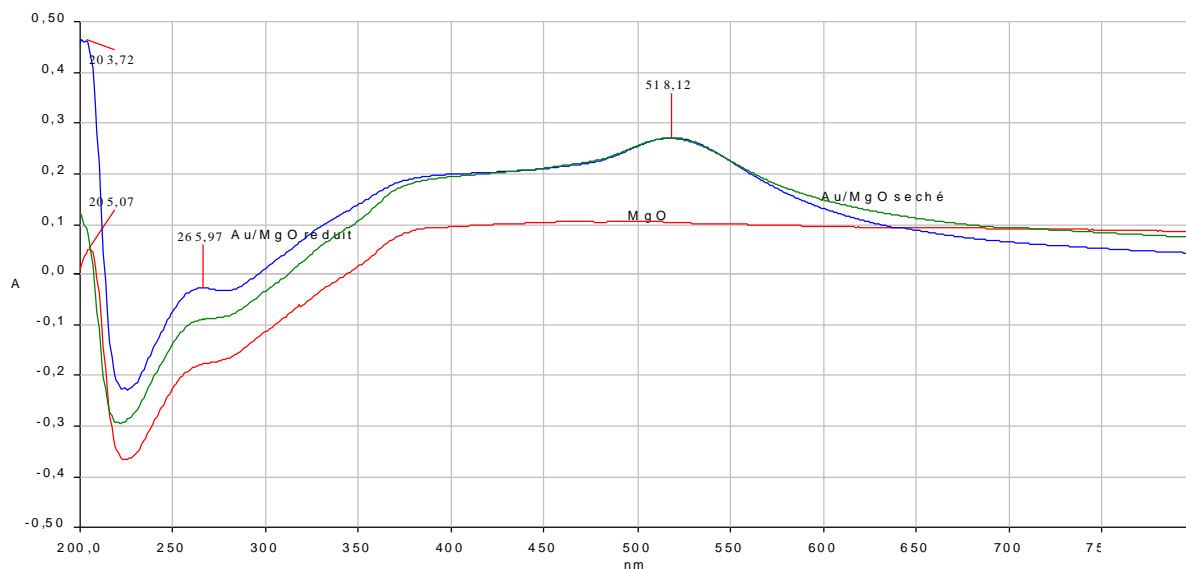


Figure.10: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Au}/\text{MgO}$  séché et réduit.





### ***III.2.Réactivité des catalyseurs à base d'or en époxydation du cyclohexene :***

Pour cette réaction nous allons étudier :

- ❖ L'effet de support, en utilisant deux différents types de supports  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ .
- ❖ L'effet de la température de la réaction (à  $40^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ )
- ❖ L'effet du traitement des catalyseurs.

#### ***III.2.1.Réactivité de Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ :***

Le catalyseur 1% Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été préparé par DPU selon la méthode décrite précédemment. Ce catalyseur a été partagé en deux lots. Le premier lot a été seulement séché pendant une nuit à  $120^\circ\text{C}$ , le deuxième lot a subi un traitement thermique sous  $\text{H}_2$  pendant 4 h à  $300^\circ\text{C}$  après le séchage. Ainsi les deux lots de catalyseur ont été testés en réaction d'époxydation du cyclohexene à  $40^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ .

Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau. 6 : Réactivité de catalyseur Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en epoxydation du cyclohexene ( $m_{\text{cat}}= 0,1$  g, solvant : hexane, TBHP, 6h)

Catalyseur	T ( $^\circ\text{C}$ )	Conv(%)	Sel(PO)	Sel(ONE)	Sel(ENONE)	Sel(ENOL)
Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ séché	40	25,0	0,00	0,00	61,0	8,0
Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit	40	24,0	13,0	65,6	0,0	0,00
Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ séché	70	36,0	0,0	28,0	1,00	17,0
Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit	70	63,0	0,0	8,0	0,00	6,0

#### ***a).Effet de traitement thermique:***

Le tableau 6 montre que selon la température de la réaction le traitement thermique a des effets différents. En effet, nous remarquons qu'à  $40^\circ\text{C}$ , il n'y a aucun effet sur la conversion du catalyseur qui reste autour de 25 %. Cependant le catalyseur réduit présente une sélectivité vers la formation de l'époxyde ce qui n'est pas le cas pour le catalyseur séché.

Quand la réaction est réalisée à  $70^\circ\text{C}$  nous remarquons que le catalyseur réduit est plus actif que le catalyseur séché. Par contre aucun des deux catalyseurs ne présente une sélectivité vers la formation de l'époxyde.



**b).Effet de la température de la réaction :**

Les résultats reportés sur le tableau 6 indiquent que la conversion augmente avec la température de la réaction .Cette augmentation est plus visible pour le catalyseur réduit.par ailleurs, la sélectivité vers la formation de l'époxyde dépend aussi de la température de la réaction. Ainsi à 40 °C nous remarquons la présence de cet époxyde par contre à 70 °C il n'y en n'a pas.

**c).conclusion :**

L'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en réaction d'époxydation du cyclohexene dépendent de son traitement thermique et de la temperature de la réaction.

Ainsi la conversion augmente avec la température de la réaction quelque soit le traitement thermique alors que la sélectivité vers l'époxyde n'est remarqué que sur le catalyseur réduit pour une réaction à 40 °C.

**III.2.2.Réactivité de Au/MgO:**

Afin d'examiner l'influence du support nous avons étudié aussi l'effet de traitement thermique et de la température sur le catalyseur 1% Au/MgO. Les résultats sont résumés dans le tableau 7

Tableau. 7 : Réactivité de catalyseur Au/ MgO en époxydation du cyclohexene ( $m_{cat}= 0,1$  g, solvant : hexane, TBHP, 6h).

Catalyseur	T (°C)	Conv(%)	Sel(PO)	Sel(ONE)	Sel(ENONE)	Sel(ENOL)
Au/MgO séché	40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Au/MgO réduit	40	43,0	10,0	55,0	3,0	0,00
Au/MgO séché	70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Au/MgO réduit	70	39,40	0,00	14,0	0,00	13,5



**a). Effet de traitement thermique:**

Après réduction, Au/MgO présente une bonne activité (43%) par rapport au Au/MgO séché qui est complètement inactif, ces résultats montrent que les espèces Au<sup>0</sup> sont actives à 40 °C et elles permettent la formation de l'époxyde.

**b). Effet de température de la réaction :**

La température de la réaction influe peu sur l'activité du catalyseur Au/MgO en terme de conversion.

Les conversions de ce catalyseur sont sensiblement proches à 40 °C ou 70 °C. Cependant, la sélectivité vers l'époxydation remarquée à 40 °C ne l'est plus à 70 °C.

**III.3. Discussions et conclusions :**

Les tableaux 6 et 7 montrent que l'or déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif que celui déposé sur MgO, parce que le catalyseur Au/MgO séché ne présente aucune activité quelque soit la température de la réaction.

L'ensemble des résultats obtenus indiquent que la formation de l'époxyde n'est constatée que pour les catalyseurs réduits et à une température de la réaction de 40 °C.

L'absence d'époxyde à haute température (70°C) est probablement due à sa transformation au cours du temps. La réaction s'oriente vers d'autres produits oxydés donc une étude cinétique de cette réaction est nécessaire.<sup>[29,30]</sup>

L'utilisation de nos catalyseurs dans l'époxydation de cyclohexène a montré que les particules d'or métalliques augmentent l'activité de ces catalyseurs et la basse température favorise la formation de l'époxyde.

De même, la formation de l'époxyde a été remarquée seulement avec les catalyseurs réduits ce qui indique l'orientation de la réaction vers l'époxyde nécessite des sites Au<sup>0</sup>.



### ***III. 4. Conclusion générale :***

Le but de cette étude est la préparation des catalyseurs à base d'or par DPU et de tester leur réactivité dans la réaction d'époxydation du cyclohexène.

D'après les résultats obtenus, cette méthode de préparation permet de déposer l'or sur deux supports différents MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et de former des nanoparticules d'or.

L'étude de la réactivité de ces catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène, nous a montré que tous les catalyseurs présentent une conversion inférieure à 63 % avec des sélectivités en époxyde faible.

L'activité de catalyseur est influencée par :

- La taille des nanoparticules d'or obtenue
- L'état d'oxydation des NPs
- La température de la réaction.



## Références Bibliographiques

- [1] J. Boczkowski, S. Lanone, *Revue française d'allergologie* 50 (2010) 214–216.
- [2] G. Hutchings, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 2–5.
- [3] M.A. El-Sayed, S. Link. , *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4212-4217.
- [4] M. Tréguer-Delapierre<sup>1</sup>, J. Majimel, S. Mornet, *Gold Bulletin* 41/2 (2008) 195-207.
- [5] G.C.Bond, C.Louis, D.T.Thompson, *CATALYSIS BY GOLD*, Catalytic Science Series.2004, vol6.
- [6] N. AMEUR, mémoire de magistère, Université ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN, Algérie, 2010.
- [7] T. Ngoc Dung, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, France, 2008.
- [8] A.Hugon, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2008.
- [9] Chen, M.S. and Goodman, D.W. *Catal. Today.*111 (2006) 22-33.
- [10] C.Chen, S.Cheng, L.Chau, C. Wang, *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 926–932.
- [11] G.Bond, D.Thompson , *Gold Bulletin* 42/4 (2009) 247-257.
- [12] R.Zanella , C. Louis, *Catalysis Today* 107/108 (2005) 768–777.
- [13] A. Hugon, Nadia El Kolli, C. Louis *Journal of Catalysis* 274 (2010) 239–250.
- [14] S. Ivanova, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg ,2004.
- [15] F. Moreau, G. Bond *Catalysis Today* 122 (2007) 260–265.
- [16] C. Milon, M.Trapani, R. Zanella, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 1925–1933.
- [17] R. Zanella, S.Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, 7634., *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642.
- [18] A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, *Gold Bulletin* 41/2 (2008) 127-137.
- [19] Jacques Muzart. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 276 (2007) 62-72.
- [20] I.KHALDI, mémoire de magistère, Université ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN, Algérie, 2008.
- [21] M. Romero, J. Calles, M.Ocan, J.Goémez .*Microporous and Mesoporous Materia* (2008) 243–253 .



- [22] J. Chin, K.Lind, C.Chene, Shiuan. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 318 (2010) 60–67.
- [23] N.Patil, R. Jha, B. Uphade, S. Bhargavab, V. Choudhary, Applied Catalysis A: General 275 (2004) 87–93.
- [24] Z. Suo1, M.Jin, Z.Wei, C. Li, Journal of Natural Gas Chemistry 17 (2008) 184–190.
- [25] N. Yu, Y.Ding, A. Lo, S.Huang, P. Wu, C. Liu, D.Yin, Microporous and Mesoporous Materials xxx (2011) xxx–xxx.
- [26] N. Patil, B. Uphade, D. McCulloh, S.Bhargava, V.Choudhary, Catalysis Communications 5 (2004) 681–685.
- [27] C. Qi, M.Okumuraa, T.Akita, M. Haruta, Applied Catalysis A: General 263 (2004) 19–26.
- [28] J.Pierre, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy, D. Portehault C. R. Chimie 13 (2010) 40–51.
- [29] Z.Yu Cai, M.Qjao, J.Chen, X.Chen, Catalysis Communications 12 (2010) 197–201.
- [30] H.Dai, Y.Liu, Z.Yu Cai, M.Qjao, X.Chen, Advances in Chemical Engineering and Science, 1 (2011) 15-19.
- [31] N.Bogdanichikova, A.Pestryakov, M.Farias, M.Avalos, Solide State Sience 10 (2008) 908-914.
- [32] R.J.H.Grisel, C. Louis, S.Giorgio, R.Touroude, J.Catal. (2004) 223-328.
- [33] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem.B. 101 (1997) 3713-3719.
- [34] F. Bocuzzi, G. Cerrato, F. Pinna, G. Strukul, J. Phys. Chem.B. 102 (1998) 5733.
- [35] C.Burda, X.Chen, R. Narayanan, M.El-Sayed, Chem. Rev. 105(2005) 1025-1102.
- [36] S. Han, Y.Kim, K. Kim., Langmuir. 14 (1998) 226-234.
- [37] P. Mulvaney, Langmuir. 12 (1996) 788-794.
- [38] A.Pestryakov, V. Lunin, A.Kharlanov, N.Bogdanchikova, V. Tuzovskaya, Eur. Phys. J. D 24 (2003) 307–309.
- [39] A. Gluhoi, N.Bogdanchikova, B.Nieuwenhuys, J.Catal. 232 (2005) 96-101.

