



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à la
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par

SELKA ZOUBIDA SOULEF

Sur le thème

*Synthèse des matériaux X % Ru/CeO₂ x=1,3 et 5
Etude de l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du
cyclohexène*

Soutenu publiquement le 19/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	BENABDELLAH Mohammed	MCB à l'Université de Tlemcen
Encadreur	REKKAB Ilhem	MCA à l'Université de Tlemcen
Examineurs	BENDAHOU Karima	MCA à l'Université de Tlemcen
	EL KORSO Sanâa	MCA à l'Université de Tlemcen

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à ma chère *maman* et mon cher *papa* deux personnes exceptionnelles par leur amour et leur soutien inconditionnel, m'ont permis d'arriver là où je suis.

A une personne exceptionnelle, mon très *cher mari Mohammed* qui a été avec moi, tout le long du chemin de mes études, pour sa patience et son amour.

A *mes beaux-parents* pour leurs encouragements de terminer ce travail.

A mon frère *Abidou*, mes deux sœurs *Ibtissem* et *Cherifa*, mes belles-sœurs *Rania et Nessrine* et sans oublier ma charmante tante *Chahinez*.

Je le dédie aussi à *mes amies les plus proches* et les membres de laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique, et à tous ceux qui n'oublient jamais mon nom dans leur prière qui ne cessent de m'entourer de leur prévenance.

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur, **Noureddine Choukchou-Braham** Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à **Madamme Ilhem Rekkab**, pour m'avoir suivi le long de ce travail. Je tiens à exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadrée et guidée, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont elle 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 Mohammed Benabdellah**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de ce Mémoire.

Je tiens à remercier très sincèrement **Madame Karima Bendahou** Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Madame **Sanaa El Korso**, Maître de Conférences à Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie Toute fois **Mme Rekkab Ilhem, Mme Bendahou Karima, Mme Cherif Leila et Mr Choukchou-Braham Abderrahim, Mme Sanaa El Korso, Mme Sumeya Merad-Bedrane, Mr Redouane Bachir** et tous mes professeurs qui m'ont aidé à accomplir jusqu'ici toutes les années de ma formation.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à tout le personnel du laboratoire LCSCO surtout à Mme fatima Mokri, Amina Nacer et soufiane Negadi pour tous efforts particulier, leurs amitiés, leurs encouragements ainsi que pour les agréables moments passés ensemble, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon affection.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Références Bibliographique.....	4

Chapitre I : Etude bibliographique.

I.	Généralité sur le ruthénium.....	6
1.	Historique.....	6
2.	propriété de ruthénium.....	6
3.	Structure moléculaire de l'oxyde de ruthénium.....	7
4.	propriétés catalytiques de Ru/CeO ₂	7
II.	oxydation des alcènes.....	8
1.	Effet des catalyseurs homogènes et hétérogènes.....	9
2.	Effet du solvant.....	11
III.	Conclusion et objectifs.....	13
	Référence Bibliographique.....	14

Chapitre II : Partie expérimentale

I.	Traitement du support.....	16
II.	Imprégnation du catalyseur.....	16
III.	Activation des catalyseurs.....	17
IV.	Réglage du four lors de la calcination.....	17
V.	Test catalytique.....	18
1.	principe de dosage iodométrique.....	19
a.	Dosage de la phase aqueuse.....	19
b.	Dosage de la phase organique.....	19
c.	préparation pour les tests catalytiques.....	20
d.	préparation des produits pour l'analyse.....	20
VI.	caractérisation des catalyseurs préparés.....	21
1.	spectroscopie d'absorption Atomique (SAA).....	21

a.	Principe.....	21
b.	Appareillage.....	21
2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	22
a.	Principe.....	22
b.	Appareillage.....	22
3.	Diffraction des rayons X (DRX).....	23
a.	Principe.....	23
b.	Appareillage.....	23
4.	Mesure des surfaces spécifique et volumes poreux par la méthode de BET.....	24
a.	Principe.....	25
b.	Appareillage.....	25
5.	chromatographie en phase gaz (CPG).....	26
a.	Principe.....	26
b.	Condition d'utilisation de la CPG.....	26
c.	Etalonnage de la CPG.....	27
d.	Calcul de la conversion et la sélectivité.....	28
	Référence Bibliographique.....	29

Chapitre III : Résultat et discussions

I.	Caractérisation par Absorption atomique AA.....	30
II.	Mesure de surface spécifique et volume poreux.....	31
III.	Diffraction des rayons X.....	32
IV.	Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF.....	33
V.	Test catalytique.....	34
1.	Influence de certains paramètres sur l'oxydation.....	35
a.	Effet du temps.....	35
b.	Effet du solvant.....	36
	Conclusion.....	37
	Référence Bibliographique.....	39
	Conclusion générale.....	40

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale :

La catalyse est fondement essentiel de l'industrie chimique. Près de 80 % des procédés industriels mis en œuvre font appel à la catalyse, notamment l'hétérogène ce qui augmente substantiellement la vitesse des transformations chimiques et améliore la sélectivité de la réaction vers les produits recherchés.

L'oxydation du cyclohexène, aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène, a fait l'objet de nombreux articles au cours de ces dernières décennies [1-4], en utilisant une variété d'oxydants, principalement, l'oxygène moléculaire [5, 6], l'hydroperoxyde de tertio-butyle [7-9], et l'eau oxygénée [10, 11]. Cette réaction conduit après une deuxième oxydation à l'acide adipique qui est considéré comme matière première pour la production du nylon 6,6 [12, 13]. En industrie, l'acide adipique est habituellement préparé à partir du mélange cyclohexanol et cyclohexanone en utilisant l'acide nitrique, ce qui conduit à la formation du N_2O , hautement nocif pour l'environnement [14]. Ce mélange connue sous le nom mélange olone est obtenu par oxydation du cyclohexane en présence de sels de cobalt (catalyseur homogène) (Figure 1).

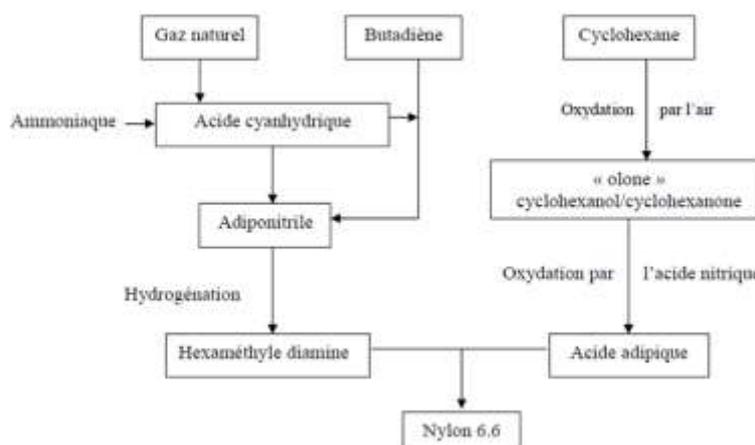


Figure 1 : Schéma de l'obtention de nylon [15]

Le cyclohexène plus facile à oxyder que le cyclohexane, peut constituer un point de départ vers l'acide adipique [16] comme montre le schéma 1

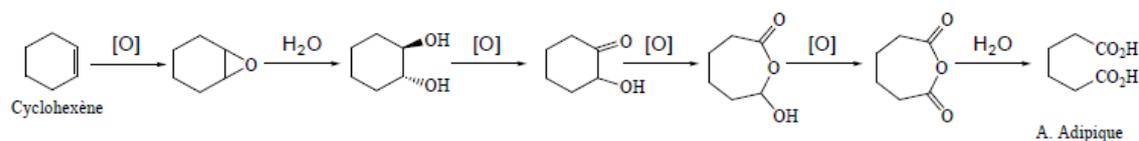


Schéma 1 : Procédé d'obtention de l'acide adipique

Introduction Générale

L'oxydation du cyclohexène conduit, parallèlement à la formation de l'époxyde, aux composés issus de l'oxydation allylique des oléfines en alcool et cétone insaturés. Elle est très utile et importante dans les industries chimiques et pharmaceutiques [17, 18].

La demande en cyclohexène a atteint 6 Mt en 2010 grâce à la forte croissance économique de la Chine. Exxon Mobil et Chevron Phillips, sont les plus grands producteurs de cette matière (Figure 2).

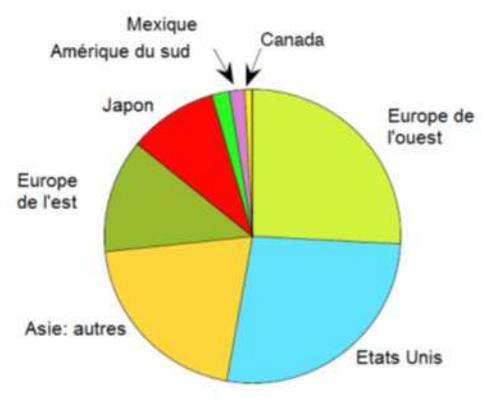


Figure 2 : Consommation mondiale en cyclohexène (2005)

Les principaux problèmes dans l'oxydation du cyclohexène sont la pollution. De nos jours, en raison de l'importance des produits de l'oxydation du cyclohexène dans l'industrie, il est important de développer des systèmes catalytiques efficaces. Ces dernières années, plusieurs articles sont apparus proposant de nouveaux systèmes catalytiques pour l'oxydation du cyclohexène [9, 19-22], mais à ce jour, les catalyseurs à base de ruthénium ont été peu utilisés pour l'oxydation du cyclohexène. Dans cette optique, nous avons préparé et testé en oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur l'oxyde CeO_2 .

Objectif :

L'objectif de ce travail est l'optimisation, d'une part, des conditions de préparation des catalyseurs métalliques par la voie d'imprégnation afin d'obtenir une concentration importante de sites actifs, et d'autre part les conditions de la réaction d'oxydation du cyclohexène par le TBHP.

La méthodologie suivante a été suivie dans ce travail :

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une étude bibliographique concernant le ruthénium et la réaction d'oxydation du cyclohexène. Nous représenterons par la suite l'effet du solvant sur cette réaction et nous terminerons par une conclusion et l'objectif de ce travail.

Introduction Générale

Le deuxième chapitre contiendra quatre volets :

- Le premier volet portera sur le traitement du support.
- Le deuxième volet traitera de la méthode de préparation des catalyseurs (1 %, 3% et 5 % Ru/CeO₂) par imprégnation.
- Le troisième volet décrira les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.
- Le quatrième et dernier volet concernera la réaction du test catalytique. Les procédures de préparation, les techniques de caractérisation ainsi que les conditions du test catalytique.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les résultats des caractérisations des matériaux préparés, nous discuterons les résultats des tests catalytiques de nos matériaux sur la réaction d'oxydation du cyclohexène en utilisant l'hydroperoxyde de tertio-butyle TBHP comme oxydant. Enfin, nous présenterons une discussion et une conclusion générales sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

Introduction Générale

References:

- [1] Y.Cao , H. Yu, H. Wang and F. Peng, *Catalysis Communications*, 88 (2017) 99.
- [2] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria and Habibollahi Saeed, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 225.
- [3] D.R. Godhani, H.D. Nakum, D.K. Parmar, J.P. Mehta and N.C. Desai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 415 (2016) 37.
- [4] S. Yamaguchi, T. Fukura, K. Takiguchi, C. Fujita, M. Nishibori, Y. Teraoka and H. Yahiro, *Catalysis Today*, 242 (2015) 261.
- [5] P.J. Baricelli , V.J. Sánchez, A.J. Pardey and S.A. Moya, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 77-84 (2000).
- [6] J.X. Lin, L.M. Zhang, R. Wang, J. Ni and K.M. Wei, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 28 (2012) 1377.
- [7] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *Applied Clay Science*, 107 (2015) 14.
- [8] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein and L. Pirault-Roy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64 (2012) 637.
- [9] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 29167.
- [10] S. Brahimi, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6 (2015) 63.
- [11] S. Boudjema, *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen*, (2015).
- [12] Ryszard Pohorecki, Jerzy Badyga, W"adys"aw Moniuk, Wioletta Podgórska, Artur Zdrojkowski and Piotr T. Wierzchowski, *Chemical Engineering Science* 1285-1291 (2001).
- [13] B. Hammoudi, *mémoire de Magister, Université de Tlemcen*, (2008).
- [14] E. D. Hughes and H. B. Watson, *Journal of the Chemical Society* (1929) 1945.
- [15] J. E. Backvall and O. S. Andell, *Organometallics*, 5 (1986) 2350.
- [16] A.L. Baumstark, *bioorganic chemistry*, 14 (1986) 326.
- [17] T. Punniyamurthy and L. Rout, *Coordination Chemistry Reviews*, 252 (2008) 134.
- [18] S. Ganji, P. Bukya, V. Vakati, K.S.R. Rao and D.R. Burri, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 409.

Introduction Générale

[19] J. Zhou, S. Cao, X. Yang, Q. Chen, X. Luo and M. Zheng, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120 (2017) 567.

[20] C. Peng, X.H. Lu, X.T. Ma, Y. Shen, C.C. Wei, J. He, D. Zhou and Q.H. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423 (2016) 393.

[21] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 63382.

[22] D.S. Ovoshchnikov, B.G. Donoeva, B.E. Williamson and V.B. Golovko, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 752.

Partie Bibliographique

I. Généralité sur le ruthénium :

1. Historique :

Le ruthénium a été identifié en 1844 par le chimiste russe Karl Karlovich Klaus d'origine estonienne. Jöns Jacob Berzelius et Gottfried Osann l'avaient presque découvert en 1827, quand ils ont examiné les résidus de la dissolution du platine brut des Monts Oural dans l'eau régale. J. J. Berzélius n'a pas trouvé de nouveau métal, mais Osann pensait en avoir trouvé trois et a nommé l'un d'entre eux ruthénium, dérivé du nom latin Ruthenia qui décrivait une zone géographique couvrant la majeure partie de la Grande Russie, l'Ukraine.

La production mondiale de ruthénium s'élève environ 12 tonnes par ans ; c'est souvent un sous-produit de l'extraction des métaux précieux de la « mine du platine » : iridium, rhodium, platine et palladium. Il est inaltérable à l'air et pratiquement inattaquable par les acides, y compris l'eau régale, à moins d'ajouter du chlorate de potassium

2. Propriété de ruthénium :

Ces dernières années, une grande variété de méthodes de synthèse organique a été décrite en employant principalement des complexes de métaux de transition du groupe 8 comme catalyseurs [1]. Le ruthénium c'est un élément gris blanc métallique, chimiquement non réactif, de symbole Ru et de numéro atomique 44, il appartient au groupe VIII B (colonne 8) des métaux de transition. Il est situé dans la cinquième période du tableau périodique. Le corps simple de ruthénium est un métal dur et cassant à température ambiante. Il est le 80^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, il fond à une température de 2523 K et bout vers 4423 K, sa densité est de 12,2 ; sa masse atomique est égale à 101,07 g/mol.

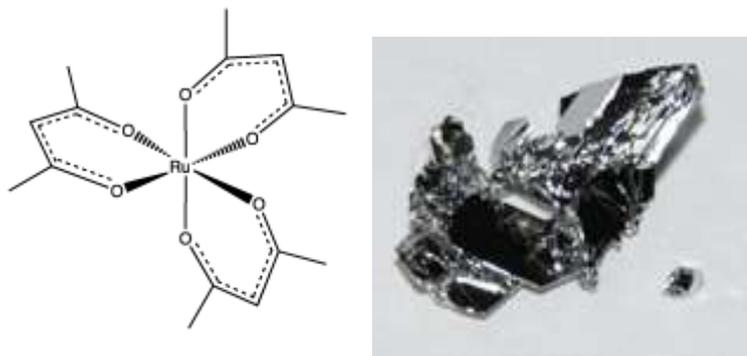


Figure 1 : Ruthénium métallique (Ru)

Etant donné que le ruthénium possède une configuration électronique $4d^7 5s^1$, qui fait de lui le seul élément du tableau périodique qui présente le plus large éventail d'états d'oxydation (de -2 dans le $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{-2}$, à l'octavalent +8 dans RuO_4 , le ruthénium préfère les structures trigonales, pyramidales et octaédriques respectivement.

Quelques propriétés physiques et chimiques sont présentées dans le Tableau suivant :

Tableau 1 : Propriétés chimiques et physiques du Ruthénium

<i>Propriétés chimique</i>	<i>Propriétés physique</i>
<ul style="list-style-type: none">▪ Masse : 101.07 u.m.a▪ Rayon : 130 pm (178pm)▪ Rayon de covalence : 146 pm▪ Etat d'oxydation : 2.3.4.6.8▪ Oxyde : acide faible	<ul style="list-style-type: none">▪ Point de fusion : 2334 °C▪ Point d'ébullition : 4150 °C▪ Energie de fusion : 24 KJ. mol⁻¹▪ Energie de vaporisation : 595 KJ. mol⁻¹▪ Volume molaire : $8.17 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$▪ Électro négativité : 2.2

3. Structure moléculaire de l'oxyde de ruthénium :

Le dioxyde de ruthénium, comme de nombreux dioxydes métalliques, adopte la structure cristalline « rutil » (du nom de la forme naturelle du dioxyde de titane), une forme du système réticulaire tétragonal centré. Sa densité est de 6,97. Il se décompose thermiquement avant son point de fusion théorique. Son hydrate se décompose en perdant son eau de cristallisation au-dessus de 75 °C.

Le dioxyde de ruthénium est le principal composé du catalyseur dans le procédé Sumitomo-Deacon qui produit du dichlore par oxydation du chlorure d'hydrogène [2, 3]. RuO_2 peut aussi être utilisé comme catalyseur dans de nombreuses autres réactions, notamment le procédé Fischer-Tropsch [4] et le procédé Haber-Bosch [5].

4. Propriétés catalytiques de Ru/CeO_2 :

Le choix du support est très important en catalyse car l'activité du catalyseur est directement influencée par ses caractères acido-basiques et oxydo-réducteurs, sa stabilité thermique, ainsi que par sa surface spécifique.

La cérine CeO_2 est souvent retenue en catalyse hétérogène au regard des propriétés d'oxydo-réduction qu'elle présente. Elle est surnommée par « le réservoir d'oxygène » vu la facilité de perte et de gain et de stockage de l'oxygène de surface [6]. Ceci lui procure une tendance aux

fortes activités catalytiques. L'importance de la lacune en oxygène réside dans la création de sites actifs et favorise la migration de cette lacune au travers du solide.

La cérine est largement utilisée comme support en catalyse. Sa performance catalytique est largement améliorée avec la présence de métaux nobles (Pd, Rh, Pt et Ru) [6, 7] et des métaux de transitions (Cu, Zr, Co, Mn ...) [8]. Cette amélioration a été observée dans différents types de réactions catalytiques, comme par exemple pour : l'oxydation totale du monoxyde de carbone [9], l'oxydation des COV [10] et la réduction des NO_x (DeNO_x) [11].

Le Ru/CeO₂ possède selon S. Hosokawa et al. [12, 13] des espèces de ruthénium très bien dispersées ayant des liaisons Ru-O-Ce et Ru=O et qui réagissent rapidement avec l'hydrogène allylique de C₃H₆. La formation des liaisons Ru-O-Ce est le facteur clé dans le Ru/CeO₂ pour développer des activités catalytiques élevées [7]. Ainsi, le Ru/CeO₂ a montré une activité catalytique particulièrement élevées pour l'oxydation des alcools et les aldéhydes, mais à ce jour, il n'a jamais été testé dans l'oxydation du cyclohexène.

II. Oxydation des alcènes :

L'oxydation des alcènes présente un défi et un challenge au niveau académique et industriel, en phase liquide elle mène à la formation de plusieurs composés oxygénés comme : les alcools, les cétones, les époxydes, les diacides,..., et autres constituants qui sont essentiels dans la synthèse des polymères ainsi qu'en pharmacie. L'oxydation directe du cyclohexène, en particulier, conduit à la formation de plusieurs produits oxygénés. La Figure II représente les produits fréquemment obtenus par l'oxydation du cyclohexène.

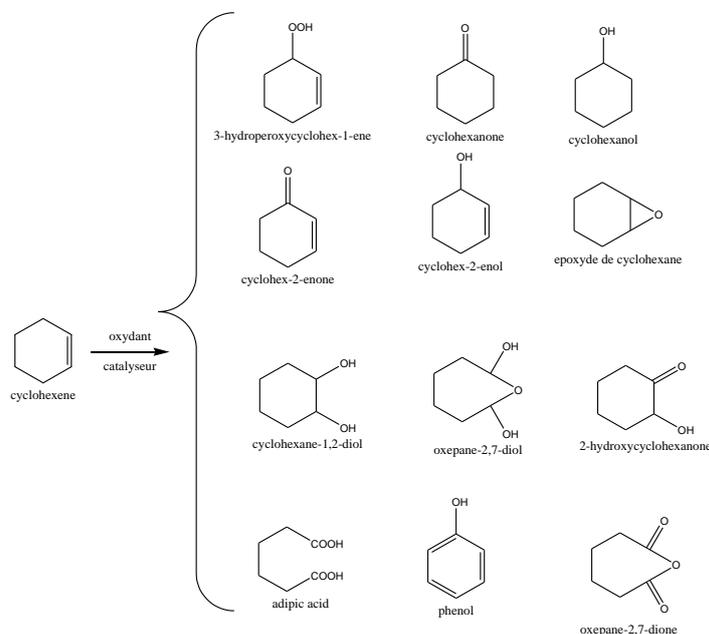


Figure 2: Produits d'oxydation du cyclohexène.

L'époxyde issu de l'oxydation du cyclohexène est utilisé dans plusieurs procédés industriels (surfactants, détergents, huiles lubrifiants, textiles, cosmétiques et pharmaceutiques) [14]. Cependant, les produits obtenus par l'oxydation allylique du cyclohexène, comme cyclohex-2-èneone et cyclohex-2-énol sont importants dans la synthèse de plusieurs produits pharmaceutiques, dans la fabrication des pesticides et dans des réactions organiques comme les réactions d'additions [15, 16]. L'oxydation classique des alcènes est réalisée avec des oxydants comme TBHP [17], H₂O₂ [18] et O₂ [19] et différents systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes peuvent être envisagés pour cette réaction. Généralement, l'oxydation du cyclohexène est une réaction qui peut être orientée vers l'époxydation ou bien l'oxydation allylique ou les deux réactions en équilibre. Cette orientation dépend fortement de deux paramètres : la nature du catalyseur et de l'oxydant employé dans la réaction.

III. Effet des catalyseurs homogènes et hétérogènes :

L'oxydation du cyclohexène a été étudiée extensivement en utilisant les deux types de catalyseurs homogène et hétérogène. La réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de différents catalyseurs, oxydants et avec différents paramètres étudiés pour obtenir une bonne conversion et une sélectivité élevée.

Beaucoup de recherches se sont intéressées à cette réaction : Nous les avons classées selon le type de catalyseurs utilisé et ceux étudiés au laboratoire:

- i. Catalyse homogène : Tableau 2.
- ii. Catalyse hétérogène : Tableau 3.
- iii. Les travaux de notre laboratoire « LCSCO » : Tableau 4.

Tableau 2 : Réaction d'oxydation du cyclohexène en Catalyse homogène.

Catalyseurs	Oxydant	Paramètres étudiés	Paramètres optimaux	Résultats (%)	Ref
Mo(CO) ₆	TBHP	T (°C) 90 à 120 t (h) = 2 à 5 Rm=02/01 à 04/04	t(h) ≥ 3,0 T(°C) ≥ 90 Rm=[2:6 à 3:9]	Conv= 70 S(epoxy)= 65	[20]
[PW ₁₁ RuO ₃₉] ⁻⁵	O ₂	t(h)= 4 à 36	T= 50 °C O ₂ (1 atm) t= 24 h	Conv= 69 S(epoxy)= 100	[21]
Na ₅ [PV ₂ Mo ₁₁ O ₄₀].14H ₂ O	H ₂ O ₂	T= sous reflux t(h)= 20 catalyseur (2,86μmol)	T= sous reflux t(h)= 20 catalyseur(2,86μmol)	Conv= 70 S(époxy)= 85	[22]
Na ₅ [PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀]	H ₂ O ₂	T (°C)= 80 t(h)= 20	T (°C)= 80 t(h)= 20	Conv= 46 S(époxy)= 80	[23]
Fe-pc	TBHP	T(°C)=90 t(h)=3	T(°C)=90 t(h)=3	Conv= 89 S(énol)= 60	[24]

Tableau 3: Réactions d'oxydation du cyclohexène en Catalyse hétérogène.

Catalyseurs	Oxydant	Paramètres étudiés	Paramètres optimaux	Résultats (%)	Ref
Na ₅ [PVMo ₁₀ O ₄₀]/CNT (CNT: nanotube de carbone)	H ₂ O ₂	t(h)=10 Mode de chauffage	Sous reflux, temps=10h	Conv=72 S (epoxy)=96	[22]
		t (min)=40 Mode de chauffage	Irradiation ultrasonique, t=40min	Conv=88 S (epoxy)=95	
Na ₅ [PVMo ₁₀ O ₄₀]/PANI (PANI:polyaniline nanocomposite)	H ₂ O ₂	t(h)=10 Mode de chauffage	Sous reflux, temps=10h	Conv=51 S (epoxy)=86	[25]
		t (min)=40 Mode de chauffage	Irradiation ultrasonique, t=40min	Conv=80 S (epoxy)=95	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SBA-15	H ₂ O ₂	t(h)=2 à 12	T=sous reflux; t=12h	Conv=77 S (epoxy)=89	[26]
MTO/hybrid silica	H ₂ O ₂	Re=3.7wt% t(h)=1,3,4	t(h)=3	Conv =99.9 S(epoxy)=86.4	[27]
Al ₂ O ₃	H ₂ O ₂	T=80 à 130 (°C) t(h)=4	T=130°C t(h)=4	Conv= 78 S (epoxy)=78	[28]

Tableau 4: Les travaux effectués au sein de notre laboratoire LCSCO.

Catalyseurs	Oxydant	Paramètres étudiés	Paramètres optimaux	Résultats (%)	Ref
V ₂ O ₅ -TiO ₂	TBHP	x % V ₂ O ₅ -TiO ₂ x%=5, 10, 15,20	T= 80 °C X%=15	Conv=46 S (epoxy)=75	[29]
Au / TiO ₂ Au / ZrO ₂	TBHP	Au / TiO ₂ séché Au / TiO ₂ réduite Au / ZrO ₂ séché Au / ZrO ₂ réduite	Au/TiO ₂ séché T= 80 °C	Conv=17 S (enol)=81	[14]
			Au/ZrO ₂ séché T= 80 °C	Conv=39 S (enone)=85	
VO ₂ -SiO ₂	TBHP	X% V= 5 à 20 Rm=1:2/1:1,3/1:1/1:0,5	X% V= 5 T (°C) = 65 t(h) = 6 R=1:1,3	Conv=21 S (epoxy)=84	[30]
V/Cr-AAC argile activée par acide	TBHP	Rm=3,1/2/3 T (°C) = 60 à 120 X% V/Cr-AAC	Rm=3 T (°C) = 100 t(h) = 6 5V/Cr-AAC	Conv= 43 S (epoxy)= 71	[31]
HMont PVMo 10%PVMo/HMont 20%PVMo/Hmont	H ₂ O ₂	HMont PVMo 10%PVMo/HMont 20%PVMo/Hmont	Nature cat:PVMo m cat= 0,025 g t(h) =9 h T(°C) =70	Conv= 91 S (diol)= 70	[23]
			20%PVMo/Hmont m cat= 0,025 g t(h) =9 h T (°C) =70	Conv= 81 S (diol)= 92	
20%PVMo/HMont	H ₂ O ₂	T(°C) =40 à 80 t(h) =3 à 9	m cat= 0,025 g t(h) =9 h T (°C) =70	Conv=81 S (diol)= 92	[23]
Ru/Ti-PILC	TBHP		m cat=0.5g t(h)=6h T(°C)=70	Conv=59 S(enone)=87	[32]
V/Fe-PILC	TBHP	T(°C) =50 à 70 m _{cat} =22 à 200 mg	T=70 °C; m _{cat} =0.1 g R=1.3	Conv=87 S(epoxyde)=67	[33]
TiO ₂ -SiO ₂	TBHP	T=55 à 87°C m _{cat} =150 mg t(h)=3à 8	Rm=43,71% T=75°C t(h)=8	/	[34]

D'après ces recherches, nous avons remarqué que la réaction d'oxydation du cyclohexène est influencée par plusieurs paramètres tels que : (le catalyseur, l'oxydant, la température, le mode de chauffage, le support, le pourcentage de la phase active déposée sur le support, le rapport molaire, rendement de l'oxyde du cyclohexène ...). Pour notre part, nous nous intéressons à l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène.

IV. Effet du solvant :

Il est bien connu que la nature du solvant joue un rôle très important dans les réactions catalytiques réalisées en phase liquide. L'activité des catalyseurs dans la réaction d'oxydation est influencée par le choix du solvant, qui détermine la polarité du milieu et la taille du substrat qui doit être adsorbé sur la surface catalytique. Plusieurs travaux ont été menés dans ce contexte et avec des résultats différents selon le solvant utilisé et la nature du catalyseur étudié. Les résultats trouvés ont montré que la conversion change d'un solvant à un autre selon ses propriétés (polarité, protique ou aprotique) et dépend des conditions d'utilisation du solvant.

Y. Ding et al. [35] ont étudié l'effet du solvant sur l'oxydation du cyclohexène, en présence d'un mélange H₂O₂-urée UHP comme oxydant solide. Ils ont utilisé des solvants aprotiques tels que : acétone, toluène, chloroforme, acétonitrile, 1,2-dichloroéthane, et le méthanol comme solvant protique. Les résultats ont montré qu'en présence de solvants aprotiques, la sélectivité en époxyde augmente (Tableau 5).

Tableau 5 : Oxydation du cyclohexène avec différent solvants

Solvant	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique	Conversion (%)	Sélectivité (%)
MeCN	4,03	37,5	24	95
MeOH	1,7	32,7	5	67
MeCOME	2,85	20,7	6	84
MePh	0,37	2,4	5	86
CHCl ₃	1,03	4,8	14	81
ClCH ₂ CH ₂ Cl		4,0	13	82

Cyclohexène (3 mmole); oxydant (3 mmole); of catalyst (0.015 mmol) ; solvant (3mL); bromobenzene standard

Interne (1.89 mmole); 60 °C; 3 h.

M. Ghiaci et al.[36] ont étudié l'effet de divers solvants sur l'oxydation du cyclohexène en présence d'un hybride trimétallique (Ru/Co/Ce) le THNO comme catalyseur. Les réactions d'oxydation ont été effectuées dans des solvants polaires (acétonitrile et dichloroéthane) et apolaires (cyclohexane). Dans toutes les réactions d'oxydation, le 2-cyclohexène-1-one a été formé comme produit majeur, mais la conversion la plus élevée et la sélectivité pour la 2-cyclohexène-1-one a été obtenue dans le solvant chloré. De toute évidence, la surface de

l'oxyde mixte préfère adsorber les molécules plus polaires telles que les produits (Acétone et Alcool) qui sont capables de bloquer le site actif du catalyseur. Donc Le solvant polaire pourrait éliminer les produits de la surface et il devrait y avoir plus de chance pour le cyclohexène pour atteindre le site actif. Le tableau ci-dessous regroupe les résultats publiés

Tableau 6 : Effet du solvant dans l'oxydation du cyclohexène

solvant	Constante diélectrique	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
			Alcool	Cétone	Autres
Acétonitrile	37,5	92	11	85	3
1,2-Dichloroéthane	10,36	98	4	95	1
Chloroform	4,81	94	3	96	0,8
Cyclohexane	2,02	82	3	90	6
Solvant free	-	83	14	84	2

Catalyseur THNO (10 mg), TBHP/ cyclohexène, rapport molaire (ox/cyc): 1, T 70°C, solvant(5 mL), 8 h.

C. Peng et al.[37] ont étudié l'effet du solvant sur la conversion et la sélectivité dans la réaction d'oxydation du cyclohexène catalysée par une résine anionique supportée sur un acide peroxy phosphotungstique. Les résultats trouvés sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Effet du solvant sur l'époxydation du cyclohexène

Solvant	Conversion(%)	Sélectivités (%)	
		Epoxyde	Autres
Acétonitrile	92,4	98,1	1,9
1,4-Dioxane	86,5	86,8	13,2
DMF	56,5	95,3	4,7
Acétone	72,0	97,6	2,4
Acetate d'éthyle	72,5	8,6	91,4
EtOH	99,9	50,2	49,8
Toluene	5,2	36,7	63,3
Dichloroéthane	19,6	46,2	53,8

Catalyseur (350 mg), solvant (5g), cyclohexène (10 mmole), H₂O₂ (12 mmole), 50 °C, 6h

Nous remarquons que les meilleures conversions et sélectivités ont été obtenues dans le cas de l'acétonitrile comme solvant. Par ailleurs, D. R. Godhani et al. [38] ont montré qu'en présence de solvants polaires (acétonitrile, acétone, diméthylsulfoxyde, éthanol, méthanol, dichloromethane et eau) la réaction s'orientée vers la voie allylique alors que le solvants apolaires (CCl₄, chloroforme et n-hexane) révèlent de faibles conversions avec des sélectivités en époxydes.

Récemment, T. Liu et al.[39] ont étudié l'effet du solvant sur la conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexène. Les résultats trouvés sont résumés dans le **Tableau 8**. Nous remarquons que la meilleure conversion a été obtenue dans le cas de l'acétone comme solvant.

Tableau 8 : Effet du solvant sur l'oxydation du cyclohexène

solvant	Conversion (%)	Sélectivité (%)					
		Epoxyde	OL	One	Enol	Enone	Autres
Acétone	43,9	7,3	0	1,5	13,3	71,8	6,1
Acétonitrile	38,0	3,0	0,4	1,4	13,6	60,6	21,0
Ethanol	22,0	1,4	0	0,3	4,7	25,0	68,6
Cyclohexane	6,2	-	0,2	7,4	9,9	37,8	44,7

Catalyseur $Ti_{60}Zr_{10}Co_{30}$ (20 mg), solvant (20mL), cyclohexène (1 mL), O_2 (2 MPa), 100 °C, 12h

V. Conclusion et objectifs:

L'oxydation du cyclohexène a été largement étudiée. Cependant, les résultats sont difficilement comparables en raison des conditions opératoires retenues et des catalyseurs employés.

Ces dix dernières années, la capacité des catalyseurs à base de ruthénium à catalyser plusieurs réactions a fait l'objet de plusieurs études. Cependant, le ruthénium supporté sur la cérine pour l'oxydation du cyclohexène n'a pas été tentée.

Les études publiées ont montré que les caractéristiques physico-chimiques de la cérine améliorent l'activité catalytique du métal lié à ce type de support. La présence simultanée de d'espèces oxygénées différentes sur la surface peut aussi favoriser l'activité dans les réactions catalytiques.

Les objectifs de ce travail sont dans un premier lieu de supporter le ruthénium sur la cérine CeO_2 par imprégnation; de caractériser les matériaux préparés par plusieurs méthodes physico-chimique et en dernier d'évaluer leurs performances catalytiques dans la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyl TBHP en phase liquide.

Références :

- [1] Barry M. Trost, A. Stephen, K. Hashmi and Richard G. Ballb, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 343 (2001) 490.
- [2] Helmut Vogt, J.E.B. Jan Balej, Peter Wintzer, Saeed Akbar Sheikh and Patrizio Gallone, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2010).
- [3] K. Seki, *Catalysis Surveys from Asia*, 14 (2010) 168.
- [4] V. V. Ordonsky, A. Y. Khodakov, B. Legras and C. Lancelot, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 2896.
- [5] I. Rossetti, N. Pernicone and L Forni, *Applied Catalysis A: General* 208 (2001) 271.
- [6] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J. Sobczak, V. Idakiev and D. Andreeva, *Applied Catalysis A: General*, 298 (2006) 127.
- [7] S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai and S. Imamura, *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 115.
- [8] M.D. Krcha, A.D. Mayernick and M.J. Janik, *Journal of Catalysis*, 293 (2012) 103.
- [9] S. Imamura, H. Yamada and K. Utani, *Applied Catalysis A: General*, 192 (2000) 221.
- [10] A. Aboukais, S. Aouad, H. El-Ayadi, M. Skaf, M. Labaki, R. Cousin and E. Abi-Aad, *Materials Chemistry and Physics*, 137 (2012) 42.
- [11] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen and A. Pestryakov, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 287.
- [12] S. Hosokawa, Y. Fujinami and H. Kanai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240 (2005) 49.
- [13] S. Hosokawa, S. Nogawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai and S. Imamura, *Applied Catalysis A: General*, 288 (2005) 67.
- [14] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir and A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375 (2013) 1.
- [15] C. Yin, Z. Yang, B. Li, F. Zhang, J. Wang and E. Ou, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 440.
- [16] R.A. Sheldon, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 59 (1991) 33.
- [17] S. Bose, A. Pariyar, A.N. Biswas, P. Das and P. Bandyopadhyay, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 332 (2010) 1.
- [18] M.N. Timofeeva, O.A. Kholdeeva, S.H. Jung and J.S. Chang, *Applied Catalysis A: General*, 345 (2008) 195.

- [19] P. Xue, Y. Wei, H. Wu, X. Wang, T. He, R. Shen, F. Yue, J. Wang and Y. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506 (2016) 514.
- [20] G. Lewandowski and E. Milchert, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 2402.
- [21] S. Pragati and P. Anjali, *Inorganica Chimica Acta*, 362 (2009) 3796.
- [22] S. Tangestaninejada, M. Moghadama, b. V. Mirkhania, I. Mohammadpoor-Baltorka and H. Salavatic, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7 (2010) S161.
- [23] S. Boudjema, *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen*, (2015).
- [24] Z. Bıyıklıođlu, E.T. Saka, S. Gökçe and H. Kantekin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378 (2013) 156.
- [25] N. Mizuno and K. Kamata, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 2358.
- [26] Z. Karimi, A.R. Mahjoub and S.M. Harati, *Inorganica Chimica Acta*, 376 (2011) 1.
- [27] S. He, X. Liu, H. Zhao, Y. Zhu and F. Zhang, *Journal of colloid and interface science*, 437 (2015) 58.
- [28] N.E. Valderruten, W.F. Peña, A.E. Ramírez and J.E. Rodríguez-Páez, *Materials Research Bulletin*, 62 (2015) 80.
- [29] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein and L. Pirault-Roy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64 (2012) 637.
- [30] S. EL Korso, *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen*, (2013).
- [31] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *Applied Clay Science*, 107 (2015) 14.
- [32] A. Dali, *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen*, (2015).
- [33] S. Brahim, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6(2015) 63.
- [34] I. khaldi, *Mémoire de Magister, Université de Tlemcen*, (2008).
- [35] Y. Ding, Q. Gao, G. Li, H. Zhang, J. Wang, L. Yan and J. Suo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 218 (2004) 161.
- [36] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria and Habibollahi Saeed, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 225.
- [37] C. Peng, X.H. Lu, X.T. Ma, Y. Shen, C.C. Wei, J. He, D. Zhou and Q.H. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423 (2016) 393.
- [38] D.R. Godhani, H.D. Nakum, D.K. Parmar, J.P. Mehta and N.C. Desai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 415 (2016) 37.
- [39] T. Liu, H. Cheng, W. Lin, C. Zhang, Y. Yu and F. Zhao, *Catalysts*, 6 (2016) 24.

Etude expérimentale

I. Traitement du support :

Le support utilisé pour préparer les catalyseurs présentent des propriétés différentes. En effet nous avons utilisé l'oxyde de cériine (CeO_2 , Aldrich 99 %) sous forme d'une poudre blanche c'est le support utilisé pour l'imprégnation. Il a été tamisé pour ne retenir que les grains de diamètre compris entre 0,1 et 0,125 nm, puis calciné. La poudre séchée dans l'étuve est introduite dans un creuset parcouru par un débit d'air et portée à 450 °C dans un four pendant 4 h.

II. Imprégnation du catalyseur : [1]

L'objectif de l'imprégnation est d'obtenir la meilleure dispersion possible de l'agent précurseur de façon à ce que la phase active obtenue par décomposition ultérieure soit elle-même bien dispersée, ce qui contribue à une meilleure réactivité du solide vis à vis des réactions d'oxydations.

Les matériaux 1%, 3% et 5% Ru/ CeO_2 sont préparés par imprégnation avec une solution du sel acetylacetonate de ruthénium de formule $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ou $\text{Ru}(\text{acac})_3$ avec le mode opératoire suivant :

- Une quantité du sel précurseur $\text{Ru}(\text{Acac})_3$ placée dans un bécher est immergée dans une quantité d'acétone sous agitation pendant 2 h.
- Une quantité du support CeO_2 est ajoutée au mélange puis laissée sous agitation pendant 24 heures, ce qui permet une parfaite répartition du sel précurseur sur tous les grains du support.
- Le mélange est mis dans un bain de sable (60 °C), afin d'évaporer le solvant, et obtenir une poudre sèche.
- Le solide, ainsi obtenu, est mis dans l'étuve à 80 °C pendant une nuit.

Le Tableau suivant récapitule les quantités utilisées pour préparer 2 g de catalyseur x %Ru/ CeO_2

Tableau 1: Quantités des réactifs pour les systèmes X%Ru/ CeO_2

Catalyseur	Masse $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (g)	Masse CeO_2 (g)	Volume d'acétone(mL)
1 % Ru/ CeO_2	m=0,0787	m=0,99	10
3 % Ru/ CeO_2	m=0,236	m=0,97	10
5 % Ru/ CeO_2	m=0,393	m=0,95	10

III. Activation des catalyseurs :[2]

Le solide ainsi préparé est encore un précurseur du catalyseur utilisé dans la réaction. Avant utilisation des catalyseurs, le solide préparé doit être activé. Cette activation est la dernière étape de la préparation. Les petits détails de l'activation peuvent déterminer la morphologie de surface du catalyseur. Dans cette étape, le précurseur est converti à l'état d'oxyde métallique supporté. Les trois solide sont calcinés à 220 °C pendant 3 h avec une montée de 3°/min. Une fois terminée, le ruthénium est en général transformé en dioxyde de ruthénium de degré d'oxydation (IV), un composé inorganique de formule RuO₂. Ce solide noir est la forme la plus courant des oxydes de ruthénium.

IV. Réglage du four lors de la calcination :

Le four est réglé de manière à ce qu'il chauffe jusqu'à 220 °C durant 4 h pour le catalyseur et à 450°C durant 3 h pour le support, avec une élévation de température contrôlée (3 °C/min). Des systèmes de sécurité sont activés si la chaleur du four dépasse la température réglée.



Figure 1 : Four de calcination

V. Test catalytique :

L'activité catalytique des catalyseurs préparés a été testée dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. Les produits obtenus sont montrés dans la **Figure 2**.

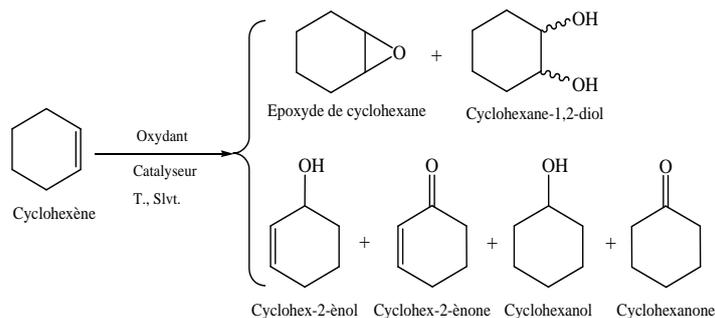


Figure 2: Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

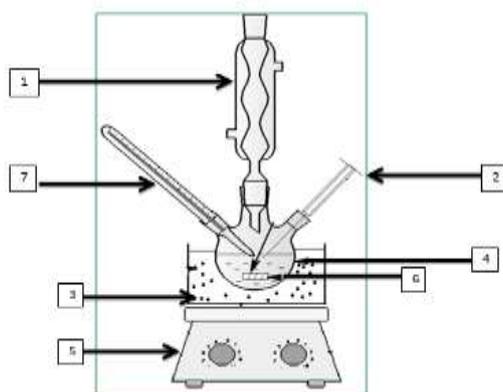
Afin de réaliser les tests catalytiques, les produits suivants sont utilisés

Tableau 2 : Caractéristiques des réactifs utilisés

Réactif	Origine	Pureté (%)
Cyclohexène (C ₆ H ₁₀ , M= 82,15 g/mol)	PROLABO	99
Hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP)((CH ₃) ₃ COOH, M=90,12 g/mol)	ALDRICH	70
Heptane(C ₇ H ₁₆ , M=100,21 g/mol)	FLUKA	99
Triphényl phosphine (P(C ₆ H ₅) ₃ , M=262,29 g/mol)	SIGMA-ALDRICH	99
Acidesulfurique(H ₂ SO ₄ ,M=98,08g/mol)	FLUKA	95
Iodure de potassium (KI,M=166g/mol)	RIEDEL-DEHAEN	99
Thiosulfate de sodium(Na ₂ SO ₃ .5H ₂ O, M=216,12 g/mol)	PROLABO	99
Etalon interne 1-2 diméthoxyéthane(C ₄ H ₁₀ O ₂ , M=90,12 g/mol)	SIGMA-ALDRICH	99
Heptane (C ₇ H ₁₆ ,M=100.21g/mol)	Cheminova	99.9

La réaction d'oxydation du cyclohexène se fait par action d'un oxydant (l'oxygène O₂, l'hydroperoxyde de tertiobutyle TBHP ou l'eau oxygénée H₂O₂) en présence d'un catalyseur.

Le montage utilisé est présenté dans **la Figure** ci-dessous :



1 : réfrigérant,

2 : seringue,

3 : bain marie

4 : ballon tricol,

5 : plaque chauffante agitatrice

6 : barreau magnétique,

7 : un thermomètre

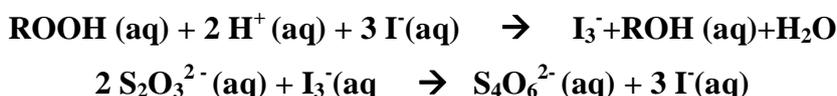
Figure 3: Montage du test catalytique.

L'oxydant utilisé, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP), est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse. On doit préalablement éliminer la phase aqueuse. Pour cela, 10 mL d'heptane sont mélangés à 5,5 mL (58 mmol) de TBHP en solution aqueuse dans un erlenmeyer pendant 24 h. La phase organique est par la suite séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter. La quantité de TBHP qui se trouve

dans la phase aqueuse et organique, est quantifiée par la méthode de dosage iodométrique qui se fait comme suit :

1. Principe de dosage iodométrique :

Afin de déterminer la concentration de la phase aqueuse et la phase organique en TBHP, nous avons adopté la méthode iodométrique de titrage volumétrique qui est basée sur des réactions d'oxydoréduction, liées à la réduction des ions tri-iodure I_3^- en ion iodure I^- .



Le protocole suivi pour réaliser ce dosage est le suivant

a. Dosage de la phase aqueuse :

Dans une bécher, 1 mL de la phase aqueuse est dilué dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 2 g d'iodure de potassium KI sont dissous dans 10 mL d'eau qui contient 0,5 mL d'acide sulfurique. A la solution KI-acide, 1 mL de phase aqueuse diluée est additionné. 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 mol.L⁻¹).

b. Dosage de la phase organique :

Dans un erlenmeyer, 1 mL de phase organique est additionné à 1 g d'iodure de potassium KI préalablement dissous dans 10 mL d'eau puis 0,5 mL d'acide sulfurique dissoute dans 10 mL d'eau, est ajoutée au mélange. La solution devient jaunâtre par formation des ions I_3^- . Le tout est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C, puis titré avec le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 mol. L⁻¹).

A partir du dosage iodométrique, nous remarquons qu'une mole de TBHP réagit avec 2 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Le volume de thiosulfate de sodium (V_a) qui sert à doser le TBHP dans le mélange à t_0 et t_f .

Ainsi le nombre de moles de TBHP restant dans la réaction à l'instant « t » est donc :

$$n = \frac{C_a \cdot V_a}{2}$$

C_a : étant la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 mol.L⁻¹)

Enfin le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction est :

$$n_{\text{TBHP}} = n_0 - n$$

n_0 est le nombre de TBHP à l'instant t_0 .

c. Préparation pour les tests catalytiques :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, nous introduisons 15 mL d'heptane et 3 mL (29 mmol) de cyclohexène. Quand la température atteint 70 °C, on ajoute le mélange solvant-hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) (phase organique). Après avoir maintenu sous agitation le mélange à reflux, nous additionnons 0,1 g de catalyseur. Le chauffage à reflux permet de travailler à température modérée en évitant les pertes de matière : les vapeurs se condensent dans le réfrigérant à eau et retombent dans le ballon. Les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène sont suivis par chromatographie en phase gaz.

d. Préparation des produits pour l'analyse :

Les prélèvements sont effectués à la seringue dans le ballon : avant ajout de catalyseur, tout juste après ajout du catalyseur (t_0) et à 6 h (t_f).

Dans un pilulier, 0,1 g de triphénylphosphine, 1 mL d'heptane, 0,1 mL d'étalon interne (1-2 diméthoxyéthane) et 0,9 mL de prélèvement de la réaction sont mélangés. La triphénylphosphine (TPP) est utilisée pour transformer le TBHP (oxydant fort) en alcool car il peut détruire la colonne de la chromatographie (**Figure 4**). Il faut environ 30 minutes pour que la réaction entre la TPP et le TBHP se fasse tout en mélangeant à l'aide d'un agitateur mécanique. Enfin 0,2 μ L de la solution (prélèvement+ solution de $(P(Ph)_3)$) est injectée dans la colonne de la chromatographie à phase gazeuse.

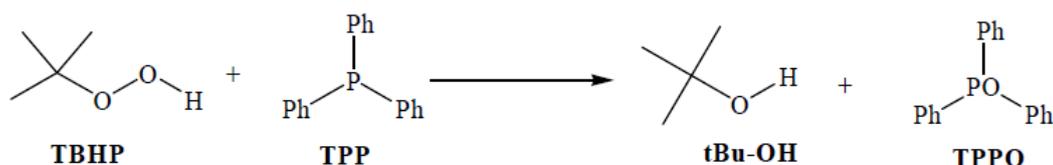


Figure 4 : Formation du tertio-butanol à partir du TBHP.

VI. Caractérisation des catalyseurs préparés :

1. Spectroscopie d'absorption Atomique (SAA) :[3]

a. Principe :

L'absorption atomique de flamme est une méthode spectroscopique qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Lorsque une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de « Beer Lambert ».

$$\log \frac{I_0}{I} = K \cdot L \cdot C$$

Avec ; I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

L : longueur du chemin optique.

C : concentration de l'élément

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée par un nébuliseur puis pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Ce brouillard homogène de petites gouttelettes pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500 °C environ. La flamme N_2O /acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires et qui sont moins atomisés par la flamme air/acétylène.

b. Appareillage :

Les éléments contenus dans les échantillons sont dosés à l'aide d'un appareil d'absorption atomique type Perkin Elmer instrument AAnalyst 300 Atomic Absorption Spectrometer (laboratoire LCSCO). Afin de pouvoir réaliser le dosage, il est nécessaire de procéder à la minéralisation de l'échantillon. Les échantillons sont pesés puis solubilisés dans 20 mL HF. La minéralisation s'effectue pendant 1 h.

La concentration du ruthénium est déterminée à la longueur d'onde 349,9 nm. Cinq solutions étalons ont été préparées : 50, 40, 20, 10 et 5 mg L⁻¹.



Figure 5 : Appareil de Spectroscopie Absorption Atomique

2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :[4]

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle sert à déterminer les groupements fonctionnels présents dans le matériau et donc de mettre au point sa structure, quel que soit l'état physique du système étudié.

a. Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels qui constituent la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à 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).

b. Appareillage :

Les mesures ont été effectuées en ATR (réflectance totale atténuée). L'échantillon est dilué dans du KBr pour baisser les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . L'appareil utilisé (**Figure 6**) est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*IR-FT Agilent technologies cary 600 séries*). (LCSCO, Tlemcen).



Figure 6 : Spectromètre Infrarouge (IR-FT, cary 600 séries).

3. Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier les diverses phases cristallines présentes dans un composé solide cristallisé (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

a. Principe :

C'est une puissante technique sans effets destructeurs qui donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X qui sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström ; par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident (**Figure 7**) [5]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

d = distance interréticulaire.

θ = demi-angle de déviation.

n = ordre de réflexion (nombre entier).

λ = longueur d'onde des rayons X

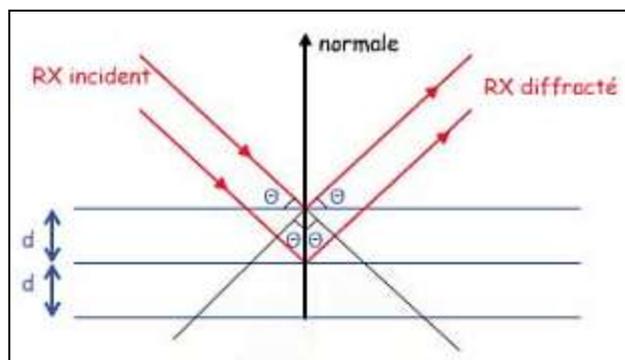


Figure 7 : Loi de Bragg

b. Appareillage :

Nos analyses sont effectuées sur un diffractomètre de type MINIFLEX 600 du Laboratoire LCSCO (**Figure 8**). Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans l'intervalle angulaire 2θ compris entre 2° et 80° avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 1s.

L'échantillon à analyse est préparé comme suite :

- L'échantillon est broyé en poudre fine.
- La poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon
- L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant.
- Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée.
- Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, le pas et la durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data).



Figure 8 : Appareil de diffraction des Rayons X

4. Mesure des surfaces spécifique et volumes poreux par la méthode de BET :[6]

a. Principe :

La surface spécifique du support et des matériaux préparés a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) à l'aide d'un appareil micromeritics NOVA 1000^e. Cette analyse repose sur l'adsorption de multiples couches de molécules d'azote à 77 K, la quantité de gaz adsorbée augmente avec la pression. Il est alors possible de tracer l'isotherme d'adsorption et d'en déduire la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche. Connaissant l'aire occupée par une mole d'azote, on peut déduire la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S'}{V_M \cdot m}$$

S : la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

V_m: le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3).

N_A : le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

S' : la surface occupée par une molécule de gaz (pour N₂, $S' = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

V_M : le volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

m : la masse de l'échantillon (g).

La distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption- désorption est estimée par la méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda).

b. Appareillage :

Pour réaliser les mesures, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 2h à 250°C sous l'azote (N₂). Après le dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé de façon à quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée sur un poste de mesure puis dans Dewar d'azote liquide (77k) pour déterminer l'isotherme d'adsorption (**Figure 9**). Les mesures sont traitées avec un logiciel de NOVAWin.



Figure 9 : Appareil micromeritics NOVA 1000^e

5. Chromatographie en phase gaz (CPG) :

a. Principe :

La chromatographie en phase gaz (CPG) est une technique qui permet de séparer quantitativement et qualitativement des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est très employée car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une microsiringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme de vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont soumis à un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics. Le schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est représenté sur la **Figure 10** ci-dessous

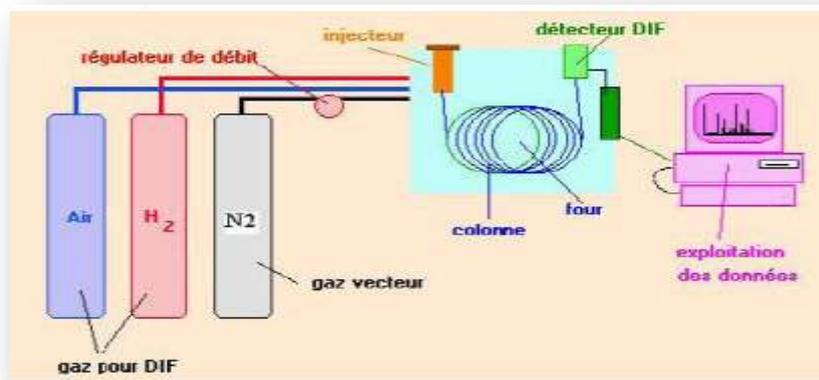


Figure 10 : Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

b. Condition d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe YL instrument 6500 GC system (**Figure 11**) équipé d'une colonne capillaire (HP-FFAP) d'une longueur de 30000 mm et une largeur de 0.32mm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID couplé à un enregistreur YL Clarity. Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

<i>Les conditions des gaz</i>	<i>Les conditions d'analyse</i>
Pression (N ₂) : 8 mL/min Pression (air) : 350 mL/min Pression (H ₂) : 35mL/min	La température initiale : 60°C La température finale : 170°C Le temps initial : 3min Le temps final : 11min Montée de la température (pas) :10°C/min



Figure 11: Appareil de chromatographie en phase gaz.

c. Etalonnage de la CPG :

Des mélanges de compositions différentes et connues des produits sont préparés avec soin. Dans notre cas, il s'agit d'un mélange d'époxyde de cyclohexène, de cyclohexanol, de cyclohexanone, de cyclohexén-2-ol, de cyclohexén-2-one, de trans-1,2-cyclohexanediol, de cis-1,2-cyclohexanediol.

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

$$A_X/A_{et} = \lambda_X/\lambda_{et} \cdot C_{et}/C_X$$

C_X et C_{et} sont respectivement la concentration de chaque substance X et de l'étalon interne.

A_X et A_{et} sont respectivement les aires des pics chromatographiques de chaque substance X et de l'étalon interne.

λ_X/λ_{et} : le rapport des coefficients de réponse pour chaque substance X.

Le **Tableau 3** représente les temps des rétentions des produits.

Tableau 3 : Temps de rétention des différents composés intervenants dans la réaction d'oxydation du cyclohexène

Composé	Temps de rétention (min)
Heptane	4,09
Cyclohexène	4,32
Etalon standard 1-2 diméthoxyéthane	5,01
Acétonitrile	5,9
CCl ₄	4,83
Acétate d'éthyle	4,82
Epoxyde	8,23
Cyclohexanone (One)	10,68
Cyclohexanol (Ol)	12,33
Cyclohexénone (Enone)	13,22
Cyclohexénol (Enol)	13,64
Cis -diol	22,68
Trans-diol	24,04

d. Calcul de la conversion et la sélectivité :

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

$$\text{Conversion (\%)} = 100 * (n_0 - n_1 / n_0)$$

Ou : n_0 : le nombre de mole initiale decyclohexéne.

n_1 : le nombre de mole du cyclohexéne à l'instant t.

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

$$\text{Sélectivité (\%)} = 100 * S_i / \sum S_i$$

Ou : S_i : la surface du produit i.

Références

- [1] S. EL Korso, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [2] I.Hammoumraoui Rekkab, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 4 (2013) 935.
- [3] M. Bensaad, Mémoire de master, Université de Tlemcen, (2015).
- [4] A .Dali, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2011).
- [5] J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, 1989.
- [6] I.Hammoumraoui Rekkab, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2010).

Résultats et Discussion

A l'aide des techniques physico-chimiques (BET, DRX, IR, absorption atomique), nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des matériaux préparés (x% Ru/CeO₂). L'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertio-butyle a été choisie comme réaction modèle pour caractériser les propriétés catalytiques des matériaux préparés.

I. Caractérisation par Absorption atomique A.A. :

Nous avons analysé les catalyseurs x % Ru/CeO₂ par absorption atomique. Nous avons essayé de minéraliser nos échantillons dans l'acide fluorhydrique (HF). La minéralisation s'effectue pendant 4 h. Pour déterminer la concentration du ruthénium, cinq solutions étalons ont été préparées (5, 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L) à une longueur d'onde $\lambda=349,9$ nm.

Les résultats de l'analyse sont donnés dans le **Tableau 1** :

Tableau 1 : Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux du ruthénium

Catalyseurs	% massique de Ru théorique	% massique de Ru par AA
1 %Ru/CeO ₂	1	0,55
3 %Ru/CeO ₂	3	1,85
5 %Ru/CeO ₂	5	2,37

Nous remarquons que les quantités de ruthénium détectées par A.A. sont trop petites par rapport aux quantités théoriques. Ces résultats étaient attendus, à cause de la solubilisation incomplète de ces catalyseurs dans l'acide fluorhydrique (HF).

II. Mesure de surface spécifique et volume poreux :

Les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote enregistrées sur les matériaux à base de ruthénium déposé sur la cérine sont données dans la **Figure 1**. Nous remarquons que le support et les matériaux préparés présentent une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification IUPAC [1]. Ce type d'isotherme montre la présence des micropores dans la structure de nos matériaux incluant aussi la présence des mésopores. Les distributions des pores, déterminées à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption de N₂ en utilisant la méthode de Barrett-Joyner- Halenda (BJH), montre que la taille moyenne des pores pour le support est dans la région microporeuse. Cette distribution ne change pas lorsqu'on introduit le ruthénium avec les trois teneurs (1, 3 et 5 %).

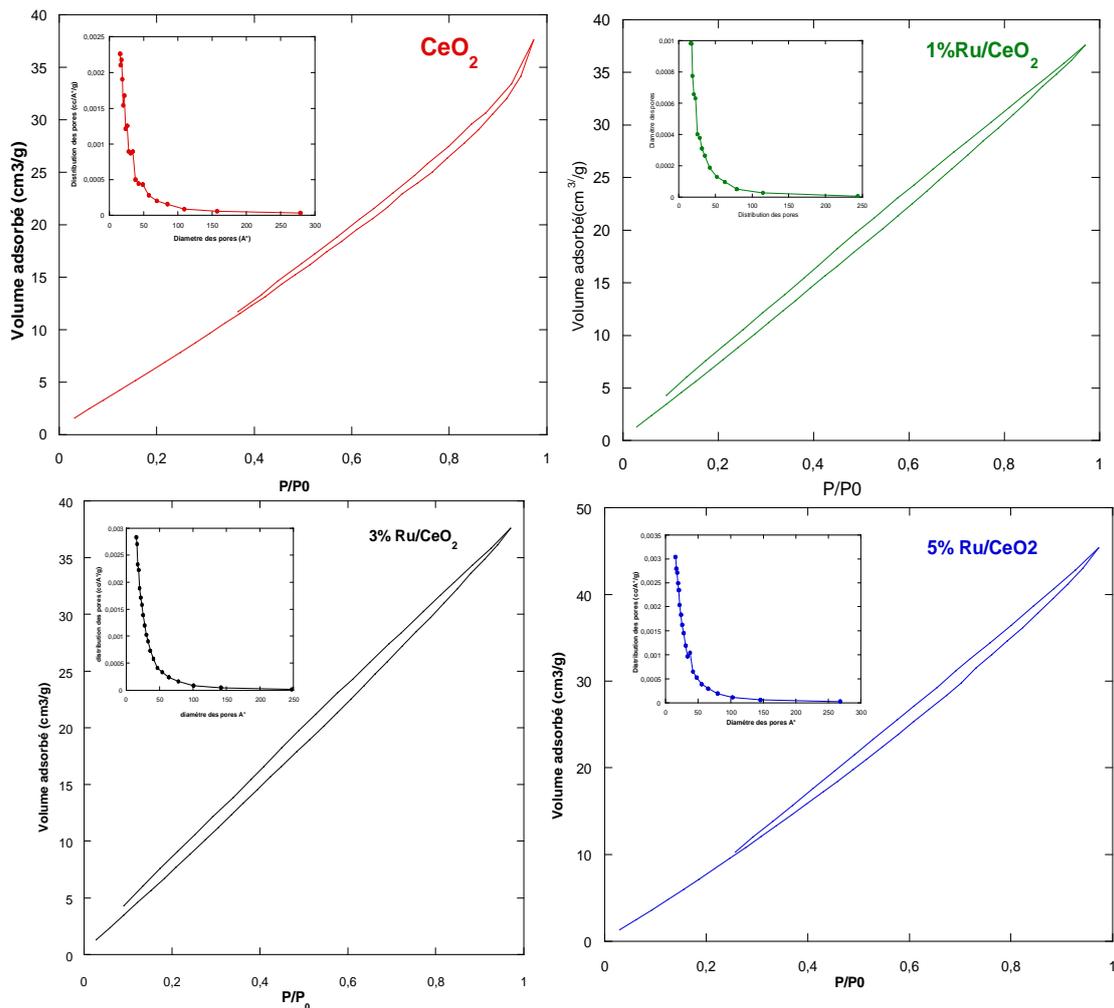


Figure 1: Isothermes d'adsorption-désorption du support CeO₂ ; 1 ; 3 et 5% Ru/CeO₂

Le Tableau 1 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes. Nous remarquons une augmentation de la surface spécifique de la CeO₂ après imprégnation du ruthénium de 46,7 à 66,8 m²/g. Un comportement similaire a été rencontré par A. S. Reddy et al. [2] lorsqu'ils ont synthétisé x %Fe/CeO₂; (x = 0, 2, 5, 10 et 20 mol%) pour l'époxydation du cyclohexène. L'incorporation du ruthénium a donc amélioré la surface des échantillons sauf pour le matériau 1 %Ru/CeO₂. Le volume poreux et la taille moyenne des pores ne semblent pas changer avec la teneur en métal.

Tableau 1 : Propriétés texturales des matériaux

Matériau	Surface spécifique (m ² . g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ . g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (Å)
CeO ₂	46.7	0,058	15,51
1% Ru/CeO ₂	17.0	0.020	15,86
3% Ru/CeO ₂	58.5	0,058	15,92
5% Ru/CeO ₂	66.8	0,071	15,79

III. Diffraction des rayons X :

Les diffractions des rayons X de CeO₂, 1% et 5% Ru/CeO₂ sont illustrés sur la **Figure 2**. Le diffractogramme de la cerine montre des pics à $2\theta = 27,99^\circ$, $32,52^\circ$; $46,97^\circ$; $55,85^\circ$; $58,59^\circ$; $68,96^\circ$; $76,26^\circ$ et $78,64^\circ$, correspondant respectivement aux indices de Miller 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331 et 420. Ceux-ci sont attribués à la structure fluorite, cubique à faces centrées (ICDD 01-078-6853) [3].

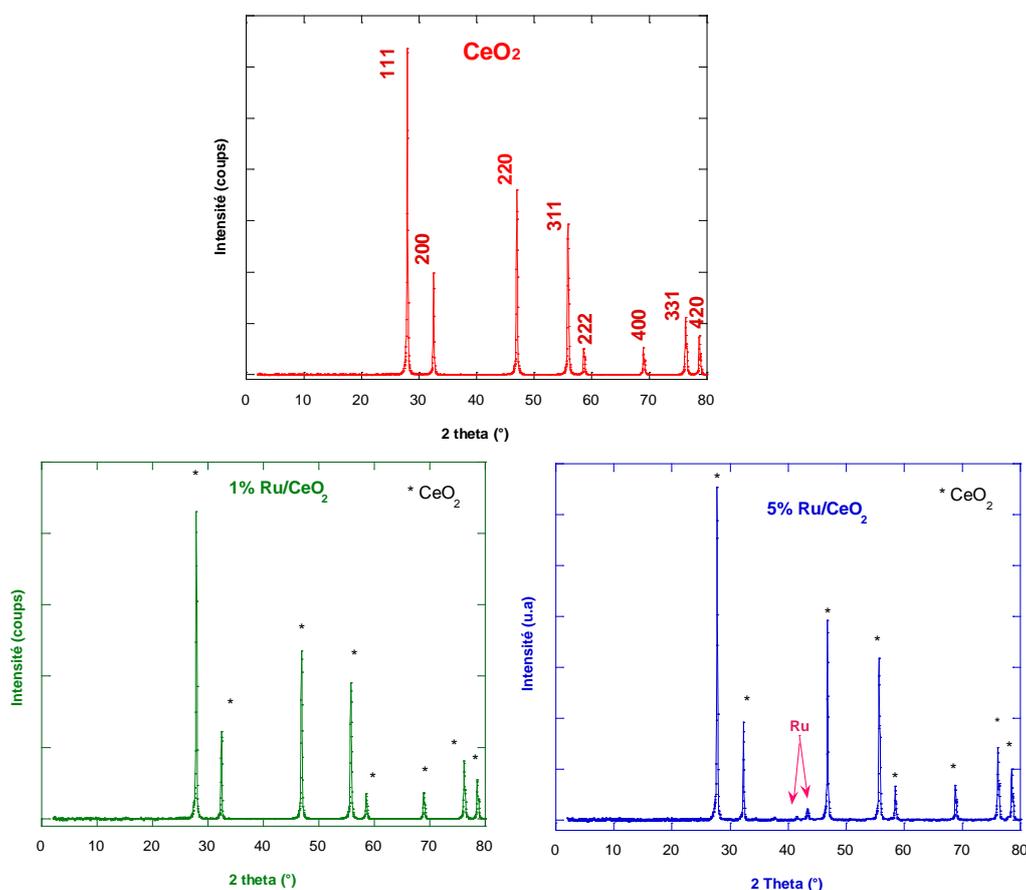


Figure 2 : Diffractogrammes du support CeO₂, 1% et 5% Ru/CeO₂

Après le dépôt du ruthénium, les échantillons présentent les mêmes diffractogrammes que celui du support, ce qui indique la préservation de la structure [4]. Par ailleurs, aucun pic attribuable au Ru n'a été observé pour le 1 %, ce qui est peut-être soit dû à la faible teneur de Ru [5] ou à une bonne dispersion de la phase métallique du ruthénium [6].

On observe sur le diffractogramme du matériau 5 %Ru/CeO₂ calciné à 250 °C, deux nouveaux pics à $2\theta = 41,4^\circ$ et $43,25^\circ$ correspondants au Ru métallique. La formation du métal résulte du pouvoir oxydo-réducteur de la cérine qui accélère la réduction de l'oxyde de ruthénium formé [7].

IV. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF :

La **Figure 3** représente la superposition des spectres IRTF de la cérine CeO₂ et des matériaux préparés 5 %Ru/CeO₂, enregistré pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm⁻¹.

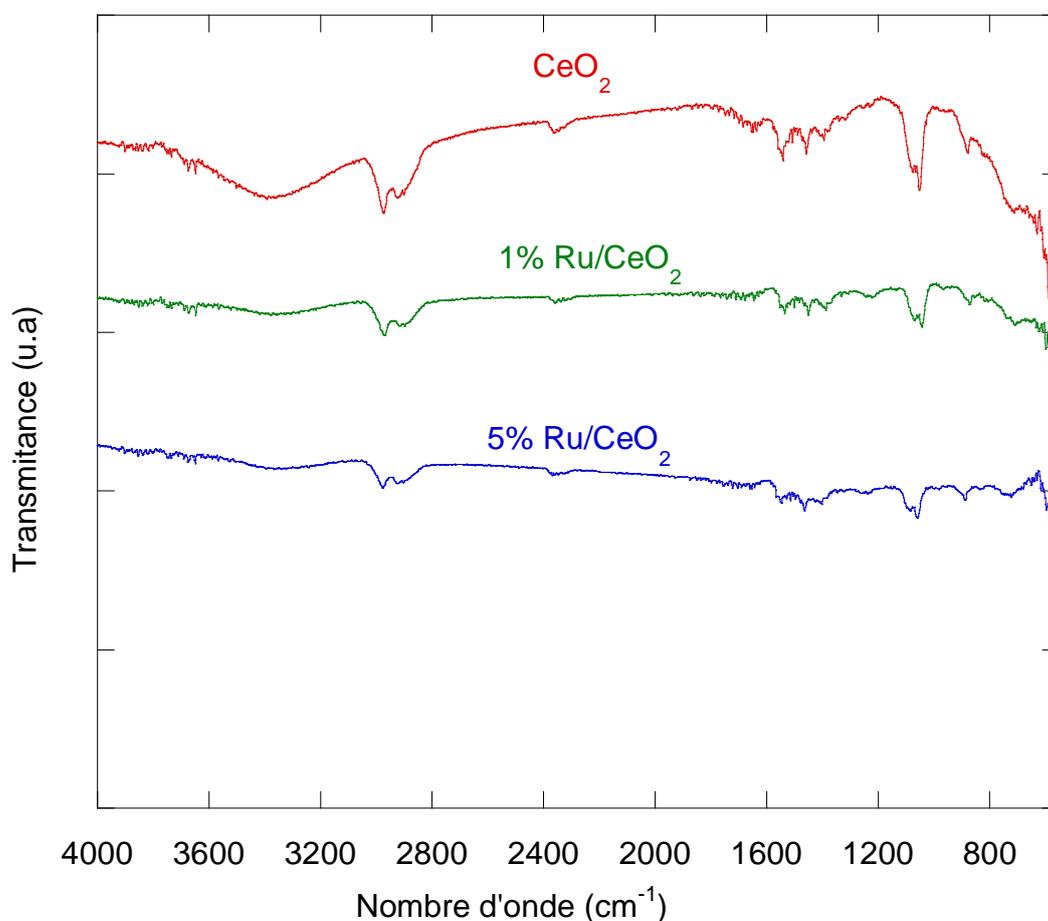


Figure 3 : Spectres IRTF du support CeO₂, 1 et 5% Ru/CeO₂

Les résultats des trois spectres montrent les bandes suivantes :

- celles dans l'intervalle [3300-3580] correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau [4].
- la bande à 2300cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation antisymétriques du dioxyde de carbone existant dans l'atmosphère [5].
- La bande centrée à moyenne qui s'étale entre $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations de déformation des molécules d'eau physisorbées [6, 7]

V. Test catalytique

L'activité des matériaux 1,3 et 5% Ru/CeO₂ a été testée dans la réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide par l'hydroperoxyde de tertio-butyle à 70 °C et en présence d'heptane comme solvant. Au début, la réaction à blanc (en absence du catalyseur) a été testée et aucun produit n'est obtenu.

Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour ces différents matériaux catalytiques sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Effet de la teneur du cyclohexène.

Matériaux	Conversion (%)	Sélectivité(%)						Consommation du TBHP (%)
		Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol	Diol	
Sans	/	/	/	/	/	/	/	/
CeO ₂	78	/	/	/	/	/	/	14
1% Ru/CeO ₂	22	4	46	/	13	37	/	7
3% Ru/CeO ₂	39	/	34	/	9	57	/	14
5% Ru/CeO ₂	89	/	58	/	30	12	/	15

Conditions : TBHP= 5,5ml, Heptane= 25ml, Cyclohexène= 3ml, Catalyseur= 0,1g, T=70°C,t= 6h.

Les produits obtenus lors de l'oxydation du cyclohexène sont la cyclohexanone, la cyclohexenone et le cyclohexenol, des produits de l'attaque allylique. Nous notons une augmentation de la conversion avec la teneur en métal qui passe de 22 % à 89 %. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la surface spécifique de ces matériaux. La cérine seule a convertie 78 % de cyclohexène mais aucun des produits attendus n'a été identifié, ce qui nous laisse penser que la colonne de la CPG n'analyse pas les produits formés et qu'une étude et des caractérisations plus poussées seront en perspectives. Les études préliminaires réalisées par S. El Korso [8] a montré que la cérine seule a donné une

conversion d'environ 22 % et aucun produit n'a été identifié par CPG. La sélectivité en produits semble aussi croître avec la teneur en ruthénium, sauf pour le 3 %.

La sélectivité en enone augmente et celle en enol décroît, ce qui nous laisse penser que la cyclohexènone est un produit d'oxydation du cyclohexénol formé [9, 10].

1. Influence de certains paramètres sur l'oxydation:

a) Effet du temps :

On a étudié l'effet du temps de la réaction d'oxydation du cyclohexène avec le catalyseur 5% Ru/CeO₂, tout en conservant les autres paramètres fixés, à savoir le cyclohexène (3 mL, 29 mmol), TBHP (5,5 mL, 58 mmol), le solvant acetonitrile (25 mL) et la température de reflux. D'après la **Figure 4**, on remarque que lorsque le temps de la réaction augmente, la conversion et la sélectivité en cyclohexanone ont augmenté rapidement, tandis que la sélectivité de cyclohexénol a diminué. Une faible sélectivité en époxyde est notée, pour atteindre un plateau qui se stabilise après 1 h de réaction. Le même comportement est observé pour la cyclohexenone.

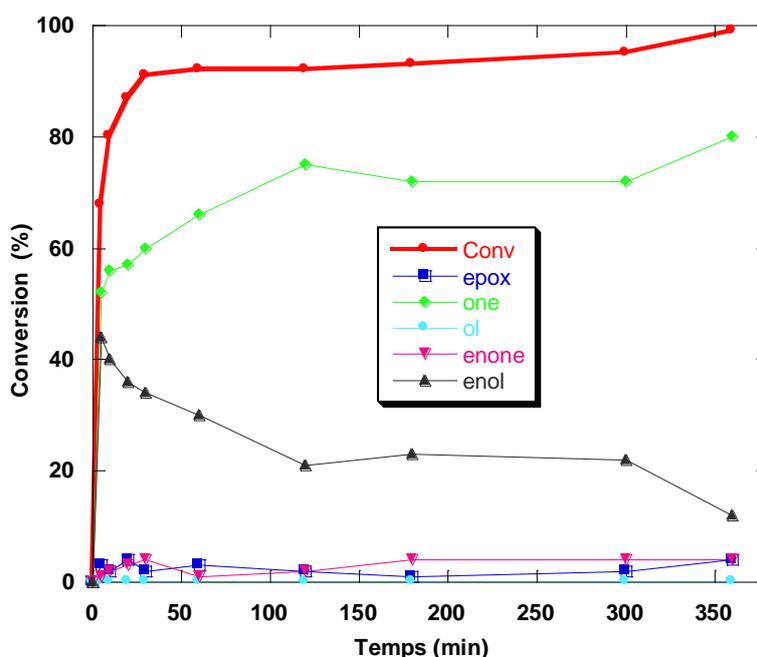


Figure 4 : Evolution de la conversion et de la sélectivité en fonction de temps

a. Effet du solvant :

D'après les résultats du test catalytique, nous avons choisi le 5% Ru/CeO₂ comme catalyseur pour étudier l'effet du solvant sur l'oxydation du cyclohexène.

De nombreuses études ont démontré que les solvants présentent une importante influence sur l'activité catalytique et les distributions des produits, en particulier pour l'oxydation des alcènes. [11-15]

Les résultats de la littérature indiquent que les solvants peuvent interagir avec les sites actifs sur les surfaces des catalyseurs, modifiant ainsi la direction de la réaction et la distribution des produits dans les réactions d'oxydation des alcènes [6,10]. Cependant, la manière dont le solvant affecte la réaction pourrait changer selon le catalyseur utilisé.

L'objectif est de trouver des solvants qui pourraient favoriser la réaction (en termes de rendement et activité). Pour étudier l'influence de la nature du solvant sur les propriétés catalytiques des matériaux préparés dans l'oxydation du cyclohexène, une sélection de solvants avec des propriétés différentes a été réalisée.

- solvant polaire aprotiques: l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle.

- solvant aprotiques apolaire: l'heptane (étude préliminaire) et le tetrachloromethane.

Le **Tableau** ci-dessous classe les différents solvants en fonction de leur constante diélectrique, moment dipolaire et de leur viscosité.[16].

Tableau 3 : Propriétés des solvants utilisés

Désignationsolvant	Solvant	T _{ébu}	μ(debye)	ε _r	Viscosité mPa s
Aprotique polaire	Acétonitrile	82	3,45	37,5	0,345
	Acétate d'éthyle	77	1,88	6,02	0,455
Aprotique apolaire	n-Heptane	70	0	1,92	0,409
	Tetrachloromethane	76	0	2.24	0,969

Nous avons étudié l'oxydation du cyclohexène en présence de 5% Ru/CeO₂ comme catalyseur, en utilisant plusieurs solvants. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau** suivant

Tableau 4 : Effet du solvant sur l'oxydation du cyclohexène

Solvant	Conv (%)	Sélectivité (%)						Consommation du TBHP (%)
		Epoxyde	One	OI	Enone	Enol	Diol	
Acétonitrile	99	4	56	/	5	35	/	16
Acétate d'éthyle	65	4	54	/	12	30	/	17
Heptane	89	1	56	1	30	12	/	15
Tétrachlorométhane	77	7	38	2	13	40	/	57

Conditions : TBHP= 5,5ml, Solvant= 25ml, Cyclohexène= 3ml, Catalyseur= 0,1g, t= 6h

En comparant les solvants polaires, on note que la meilleure conversion (99 %) est obtenue avec l'acétonitrile et la sélectivité est orientée vers une attaque allylique avec la formation de la cyclohexanone (56 %) et un mélange (enol+ enone) de 40 %. Une faible sélectivité de 4 % est obtenu pour l'époxyde de cyclohexane. Des sélectivités comparables sont retenues pour l'acétate d'éthyle mais une conversion nettement plus faible. Selon Y. Cao et al. [17] les solvants à polarité plus élevée sont favorables pour l'oxydation du cyclohexène. Les solvants à fortes polarité ont probablement amélioré la désorption des produits oxygénés polaires pour éviter de bloquer les sites actifs sur le catalyseur [12, 13, 18].

Par ailleurs, les solvants apolaires (heptane et tétrachlorométhane) donnent des conversions plus basses, de 89 % et 77 % respectivement. la réaction reste orienter vers l'attaque allylique. On note toutefois l'apparition du cyclohexanol en présence des solvants polaires.

La viscosité du solvant joue un rôle important dans les réactions en phase liquide. Elle modifie le transfert de masse, ce qui entraîne une activité différente. Nous avons remarqué que la conversion diminue avec l'augmentation de la viscosité du solvant sauf pour le CCl₄. Un comportement similaire a été publié par Y. Cao et al. [17].

D'après les résultats de l'effet du solvant, nous constatons que le meilleur solvant est l'acétonitrile qui donne une bonne activité catalytique et une meilleure sélectivité en cyclohexanone.

Conclusion

Le but de ce chapitre est de préparer puis caractériser les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur CeO₂. Nous avons aussi examiné l'influence des teneurs de la phase active (x= 1 ; 3 et 5%). Ces caractérisations (IR, DRX, BET et l'adsorption atomique) ont montrées :

- ✓ une augmentation de la surface spécifique de la CeO₂ après imprégnation du ruthénium

- ✓ La formation du métal résulte du pouvoir oxydo-réducteur de la cérine
- ✓ La teneur en ruthénium n'a pas été confirmée par l'adsorption atomique à cause de l'insolubilité totale des matériaux dans l'acide HF.

Ce travail a permis aussi de déterminer les activités catalytiques du support CeO₂ et des catalyseurs 1-5 %Ru/CeO₂ sur l'oxydation du cyclohexène. A notre connaissance, aucune étude catalytique sur la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de ce type de catalyseur n'a été encore mentionnée. Les résultats obtenus montrent que le cyclohexène a subi une attaque en position allylique pour donner comme produits la cyclohexanone, la cyclohexenone et le cyclohexenol. L'étude de l'effet du solvant a démontré que l'acétonitrile (solvant polaire aprotique) conduit la réaction à une conversion de 99 %.

Références:

- [1] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., (1982).
- [2] 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, 318 (2010) 60.
- [3] X. Gu, J. Ge, H. Zhang, A. Auroux and J. Shen, Thermochemica Acta, 451 (2006) 84.
- [4] Plinio Innocenz, Journal of Non-Crystalline Solids 309-319 (2003).
- [5] C.G. Maciel, T.d.F. Silva, M.I. Hirooka, M.N. Belgacem and J.M. Assaf, Fuel, 97 (2012) 245.
- [6] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann and S.A. Al-Sayari, Applied Catalysis A: General, 431-432 (2012) 62.
- [7] M. Cerruti, G. Magnacca, V. Bolis and C. Morterra, J. Mater. Chem., 13 (2003) 1279.
- [8] S.E. Korso, Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium :VO₂-MxOy (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène, Département de chimie, UNIVERSITE DE TLEMCEM, Faculté des Sciences, 2013.
- [9] R. Luque, S.K. Badamali, J.H. Clark, M. Fleming and D.J. Macquarrie, Applied Catalysis A: General, 341 (2008) 154.
- [10] Z.-w. Yang, Q.-x. Kang, H.-c. Ma, C.-l. Li and Z.-q. Lei, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213 (2004) 169.
- [11] R.A. Sheldon and J.K. Kochi, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Academic Press, New York,, (1981).
- [12] J. Luo, F. Peng, H. Yu and H.J. Wang, chemical Engineering Journal.204, (2012).
- [13] J.-H. Yang, G. Sun, Y.J. Gao, H.B. Zhao, P. Tang, J. Tan, A.-H. Lu and D. Ma, Energy Environ. Sci., 793 (2013).
- [14] W. Fan, P. Wu and T. Tatsumi, J.Catal, 256 (2008).
- [15] C. Reichardt and T. Welton, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Weinheim,, (2011).
- [16] Y.L. Herrenschildt and G. Jean-Paul, Techniques de l'ingénieur Constantes chimiques, base documentaire : TIB337DUO (1988).
- [17] Cao Yonghai , Hao Yu, Hongjuan Wang and Feng Peng, Catalysis Communications, 88 (2017) 99.
- [18] Y. Cao, Y. Li, H. Yu, F. Peng, H. Wang and C.S. Technol., Cat. Sci. Technol, 3935 (2015)

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail est consacré à la synthèse du ruthénium supporté sur la cérine par imprégnation. Nous avons par la suite testé ces matériaux dans la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme oxydant.

L'imprégnation du ruthénium supporté sur la cérine a été effectuée avec un pourcentage de 1, 3 et 5% en poids. Ces matériaux sont caractérisés par spectroscopie d'absorption atomique, spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Diffraction des Rayons X (DRX) et mesure des surfaces spécifique et volumes poreux par la méthode de BET.

L'analyse par absorption atomique ne nous a pas permis de déterminer la teneur du métal réelle déposée car la minéralisation s'est avérée incomplète.

L'analyse par IRTF a permis d'identifier les espèces existantes dans nos matériaux à savoir les bandes de OH.

L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ a montré une augmentation de la surface spécifique de la CeO₂ après l'imprégnation du ruthénium. Les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4.

L'analyse de la littérature nous a montré qu'aucune étude comparative des matériaux Ru/CeO₂ n'est disponible pour la réaction d'oxydation du cyclohexène. En effet dans ce travail, les matériaux testés en oxydation du cyclohexène ont montré une conversion élevée (89 %) avec le 5 % Ru/CeO₂ et de bonne sélectivité en cyclohex-1-one et cyclohex-1-Enone.

Nous avons étudié l'effet de plusieurs solvants et nous avons constaté que le solvant polaire « Acétonitrile » donne une excellente conversion 99 % et une sélectivité élevée en cyclohexanone, donc la réaction est plutôt favorisée dans des solvants polaire aprotique.