

République Algérienne Démocratique et Populaire

Mémoire présenté à

L'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Pour l'Obtention du diplôme de

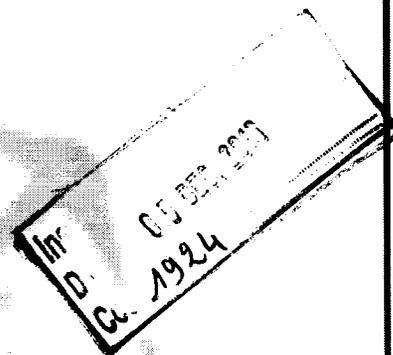
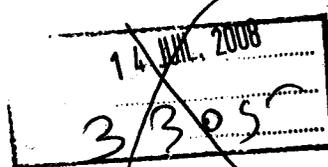
**MAGISTER**

En Chimie

Option : *Catalyse et chimie fine*

Par

**Ilyes KHALDI**



**ÉPOXYDATION CATALYTIQUE DU  
CYCLOHEXÉNE PAR LE 2 %  $TiO_2-SiO_2$**

Soutenu le 02 /07 /2008 devant le jury composé de

Président : **Latifa NEGADI**

Professeur - U.A.B.B Tlemcen

Examineurs : **Abdelkader BENGUEDDACH**

Professeur - U.Oran.Es-Sénia

**Redouane BACHIR**

Professeur - U.A.B.B Tlemcen

**Leila CHERIF**

Professeur - U.A.B.B Tlemcen

Rapporteur : **Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM** Professeur - U.A.B.B Tlemcen



## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail ...

À mes parents.

A mes frères et sœurs.

A tous mes amis.

## Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (L.C.S.C.O) de l'université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.

Je remercie mon encadreur Monsieur Abderrahim. Choukchou-Braham, Professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir suivi dans mon travail, pour m'avoir fait profiter de sa grande culture scientifique ainsi que pour les conseils qu'il m'a donné. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie vivement Mademoiselle Latifa. Negadi, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur Abdelkader. Bengueddach, Professeur à l'université d'Oran pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Radouane. Bachir, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à Madame Leila. Cherif, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.

Enfin, j'exprime mes sentiments les plus cordiaux à tous mes collègues de laboratoire, dont l'aide et l'amitié m'ont été précieuse.

# Sommaire

---

<b>ABREVIATION</b>	1
<b>INTRODUCTION</b>	4
<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	7
<b>I. Introduction</b>	8
<b>II. Voies d'époxydation</b>	9
II. 1. Epoxydation non catalytique	9
II. 1. 1. Epoxydation par les peracides	9
II. 1. 2. Epoxydation par la chlorhydrique	10
II. 2. Epoxydation en catalyse homogène	11
II. 3. Epoxydation en catalyse hétérogène	13
<b>III. Epoxydation catalysée par les silicates au titane</b>	14
III. 1. Etat de l'art	15
III. 1. 1. Préparation des silicates au titane par imprégnation	15
III. 1. 2. Préparation des silicates au titane par échange ionique	16
III. 1. 3. Préparation des silicates au titane par la voie sol-gel	16
III. 1. 4. Etude mécanistique de la réaction d'époxydation	20
<b>IV. Sol – Gel</b>	24
Introduction	24
IV. 1. Définitions	25
IV. 2. Mécanismes réactionnels	26
IV. 2. 1. Hydrolyse	26
IV. 2. 2. Polymérisation	27
a. Polycondensation	28
a. 1. Alcoxolation	28
a. 2. Oxolation	28
b. Polymérisation par coordination	29
b. 1. Alcoolation	30
b. 2. Ololation	30
IV. 3. Paramètres qui influent sur le procédé sol-gel	30
IV. 3. 1. Effet du centre métallique	31

IV. 3. 2.	Effet du catalyseur	31
IV. 3. 3.	Effet de solvant	32
IV. 3. 4.	Effet de la température	33
IV. 3. 5.	Effet de séchage	34
IV. 3. 6.	Effet de la température de calcination	35
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>		<b>36</b>
<b>Introduction</b>		<b>37</b>
<b>I.</b>	<b>Préparation des silicates au titane par la voie sol-gel</b>	<b>37</b>
<b>II.</b>	<b>Caractérisation des catalyseurs</b>	<b>38</b>
II. 1.	Spectroscopie de diffraction des rayons-X	38
II. 2.	Spectroscopie UV-visible	39
II. 3.	Spectroscopie infra-rouge	39
II. 4.	Acidité des catalyseurs	40
<b>III.</b>	<b>Tests de l'époxydation catalytique du cyclohexène</b>	<b>40</b>
III. 1.	Principe de la technique	41
III. 1.	Condition d'utilisation de la CPG	42
III. 3.	Etalonnage de la CPG	43
<b>RESULTATS &amp; DISCUSSIONS</b>		<b>44</b>
<b>I.</b>	<b>Test d'époxydation à blanc</b>	<b>45</b>
<b>II.</b>	<b>Test d'époxydation avec le TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub></b>	<b>45</b>
<b>III.</b>	<b>Epoxydation du cyclohexène par 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	<b>46</b>
III. 1.	L'effet de la température de calcination des catalyseurs	46
III. 1. 1.	Epoxydation du cyclohexène par le 2% TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> calciné à 250°C	46
a.	Effet de l'oxydant	49
a. 1.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	49
a. 2.	TBHP	49
a. 2. 1.	Effet du solvant	49
a. 2. 1. 1.	Heptane	49
a. 2. 1. 2.	Décane	51
a. 2. 1. 3.	Tertio butanol, Acétonitrile	51
III. 1. 2.	Test d'époxydation avec 2 % TiO <sub>2</sub> – SiO <sub>2</sub> 400 °C	54

a.	Effet de l'oxydant	54
a. 1.	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	54
a. 2.	TBHP	54
a. 2. 1.	Effet de solvant	54
a. 2. 1. 1.	Heptane	54
a. 2. 1. 2.	Tertio butanol	57
a. 2. 1. 3.	Acétonitrile	57
III. 1. 3.	Epoxydation du cyclohexène par le 2% TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> calciné à 600°C	58
a.	Effet de l'oxydant	58
a. 1.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	58
a. 2.	TBHP	58
a. 2. 1.	Effet de solvant	58
a. 2. 1. 1.	Heptane	58
a. 2. 1. 2.	Acétonitrile	61
III. 2.	Effet de la température de l'époxydation du cyclohexène	62
III. 2. 1.	Décane	62
a. 1.	T = 87 °C, T = 65 °C	62
III. 2. 2.	Heptane	63
a. 1.	T = 55 °C	63
III. 3.	Effet de la méthode d'ajout de l'oxydant sur la réaction d'époxydation du cyclohexène	64
III. 4.	Réaction de l'époxydation sans solvant	65
III. 5.	Effet de la teneur en eau de l'oxydant sur la réaction d'époxydation du cyclohexène	66
<b>IV.</b>	<b>Calcul du turnover de la réaction d'époxydation du cyclohexène</b>	<b>67</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>		<b>71</b>
<b>REFERENCES</b>		<b>73</b>

## **Abréviations**

## *Abréviations*

---

TS-1 : titanosilicate-1

TBHP : Hydro peroxyde de tertiobutyl

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Eau oxygénée

CFC : Chlorofluorocarbones

MCPBA : Acide *m*-chloro perbenzoïque

MMPP : Monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté

Ca(OH)<sub>2</sub> : Hydroxyde de calcium

CaCl<sub>2</sub> : Chlorure de calcium

CH<sub>3</sub>CN : Acetonitril

TiO<sub>2</sub> : Oxyde du titane

FTIR : Infrarouge à transformé de Fourier

TEOS : Tétréthyle orthosilicate

TIPT : Tétrá-isopropoxyde de titane

SiO<sub>2</sub> : Oxyde de silicium

SiCl<sub>4</sub> : Tétrachlorure de silicium

TBT : Tétrabutoxy titane

TTMST : tétra (trimethylsiloxo) titane

TTMSS : tétra (trimethylsiloxo) silicium

NV : Nombre d'oxydation

NL : Nombre total des ligands

Z : Insaturation de coordination

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

TS-2 : titanosilicate-2

VS-1 : Vanadiumsilicate-1

*Abréviations*

---

CrS-1 : Cromosilicate-1

NaY : Zéolithe

# Introduction Générale

Depuis la découverte des catalyseurs titanosilicatés de Shell (1971) et Enichem (1983), les réactions d'oxydations catalysées en phase liquide à basse température n'ont cessé à se développer. Cette famille de catalyseurs s'est montrée active comme catalyseur d'oxydation de toute une famille de molécules organiques (alcanes, aromatiques, oximes et alcènes). Particulièrement la réaction d'époxydation des oléfines, qui a montré des progrès remarquables après ces découvertes, ou les silicates au titane ont été trouvés très actifs pour l'époxydation d'une large gamme d'oléfines.

Les réactions d'époxydation par les TS-1 (catalyseurs d'Enichem) s'effectuent en présence de l'eau oxygénée, ce système est accompagné de produits secondaires. D'autre part, les catalyseurs de Shell présentent des sites actifs seulement à la surface, qui se désintègre par le temps, ceci réduit leur durée de vie. Une famille récente des silicates au titane préparée par la voie sol-gel est largement rapportée dans la littérature. Cette voie de préparation permet d'avoir des matériaux homogènes avec des propriétés bien contrôlées. En outre, les catalyseurs obtenus par cette méthode illustrent une bonne activité catalytique pour diverses oléfines. Un point avantageux pour les silicates au titane préparés par cette méthode est la possibilité de former des sites Si-O-Ti engendrant ainsi le titane tétraédrique qui représente la phase active des réactions d'époxydation [1].

Plusieurs efforts ont été effectués dans le but de préparer des catalyseurs de cette famille qui possèdent une teneur importante des sites (Ti-O-Si), mais qui est toujours accompagnée avec la formation des sites (Ti-O-Ti). Le deuxième défi est la sélectivité des époxydes qui se produisent avec certains produits secondaires.

L'objectif de ce travail est l'optimisation, d'une part, les conditions de préparation des catalyseurs titanosilicatés par la voie sol-gel afin d'obtenir une concentration importante de site actif, et d'autre part les conditions de la réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

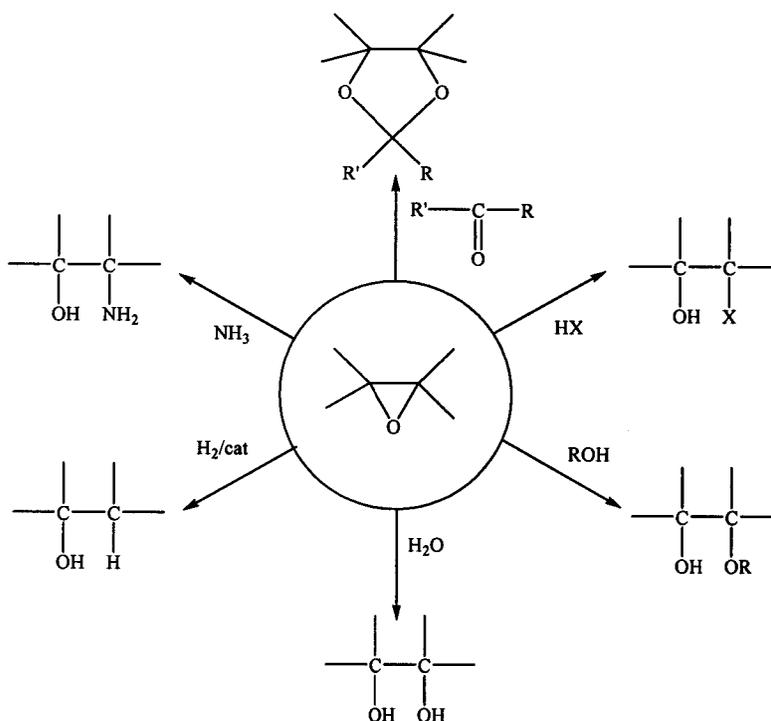
La méthodologie suivante a été suivie dans ce travail :

1. Etude bibliographique sur la réaction d'époxydation des oléfines par les catalyseurs de type silicates au titane.
2. Préparation et caractérisation des catalyseurs (silicates au titane) calcinés à différentes températures.
3. L'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux de la réaction d'époxydation du cyclohexène sur le rendement d'époxyde.
4. Conclusions générales.

# **Etude Bibliographique**

### I. Introduction

Les époxydes sont d'importants intermédiaires réactionnels. En effet, ils peuvent être ouverts par attaque nucléophile (figure 1) et conduire ainsi à différents composés de plus haute valeur ajoutée [2]. Ces produits sont utilisés aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine et notamment dans l'industrie pharmaceutique.



**Figure 1 :** Divers produits par ouverture d'époxyde

Les polymères constituent la principale application des époxydes dans l'industrie. En 1983, la production mondiale de résine époxy était de l'ordre de 500000 tonnes [3].

L'épichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane) est un époxyde produit en grandes quantités. En dehors de son application dans la synthèse de résines époxy, ce composé est utilisé dans la préparation de nombreux diols vicinaux obtenus par attaque nucléophile et hydrolyse du dérivé halogéné intermédiaire (figure 2).

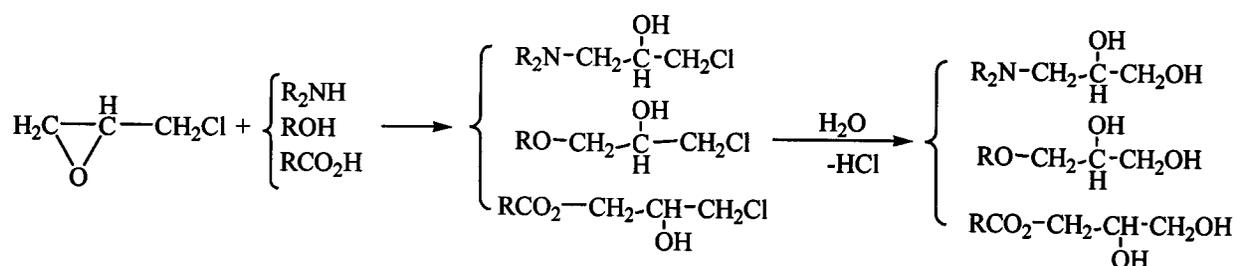


Figure 2 : Divers produits de l'épichlorhydrine

Les oxydes d'éthylène et de propylène représentent une part importante des époxydes synthétisés dans l'industrie. Actuellement la production mondiale de 1,2-époxypropane (ou oxyde de propylène) est de l'ordre de 5 millions de tonnes par an [4].

Ses principaux dérivés sont :

- des polyéthers polyols utilisés notamment pour la synthèse des polyuréthanes ce qui représente plus de 60% des débouchés. (La réglementation visant la suppression des chlorofluorocarbones (CFC) en tant qu'agents gonflants des mousses a également entraîné l'apparition de nouveaux polyéthers polyols).
- le propylène glycol (environ 25%) et les éthers du propylène glycol (plus de 5%) sont en progression (Ils remplacent les produits éthoxylés comme antigels et solvants en raison de leur innocuité).

Les époxydes sont également des intermédiaires très répandus en chimie fine. Leur ouverture conduit à des synthons utilisés pour la préparation de principes actifs de médicaments, d'essences de parfums.... [5].

## II. Voies d'époxydation

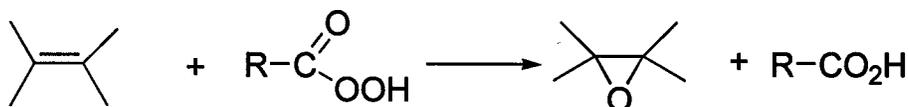
Les époxydes sont produits par addition d'un atome d'oxygène sur les alcènes. Les approches utilisées pour synthétiser ces composés peuvent être classées de différentes façons. Ici nous avons choisi de les répertorier en fonction de la nature de la réaction. Celle-ci peut être non catalytique, comme elle peut être catalysée de façon homogène ou hétérogène.

### II. 1. Epoxydation non catalytique

#### II. 1. 1. Epoxydation par les peracides

Les peracides, en particulier l'acide peracétique, le MCPBA (acide *m*-chloro perbenzoïque) et le MMPP (monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté) font partie des réactifs les plus couramment utilisés pour l'époxydation des alcènes en chimie fine sans

catalyseur [6]. Le premier réactif peut être produit in situ à partir de l'acide carboxylique et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluée. Dans tous les cas, le mécanisme de la réaction fait intervenir une attaque électrophile d'un des atomes d'oxygène sur la double liaison de l'oléfine (figure 3) [7].



**Figure 3 :** Epoxydation par les peracides

La vitesse de la réaction est peu sensible à l'encombrement stérique du substrat mais dépend principalement de la densité électronique de la double liaison ce qui est lié au caractère électrophile de l'atome d'oxygène transféré. La réactivité des alcènes augmente selon :



La présence de substituants électro-attracteurs au niveau des groupements alkyle ou aryle du peracide favorise la réaction, ce qui explique le choix de réactifs tels que MCPBA.

Notons toutefois que l'utilisation de peracides en grandes quantités peut poser des problèmes technologiques et qu'elle n'est pas exempte de dangers. D'autres alternatives mettant en jeu les peroxydes ont été proposées [8].

### II. 1. 2. Epoxydation par la chlorhydrine

Celle-ci repose sur la déshydrohalogénéation des chlorhydrines formées par action de l'acide hypochloreux sur le propène. Ce procédé tend à disparaître ou être modifié en raison des problèmes de pollution liés à l'utilisation de grandes quantités de chlore, de bases caustiques (Ca(OH)<sub>2</sub>) et aux rejets de saumures (CaCl<sub>2</sub>) (figure 4) [9].



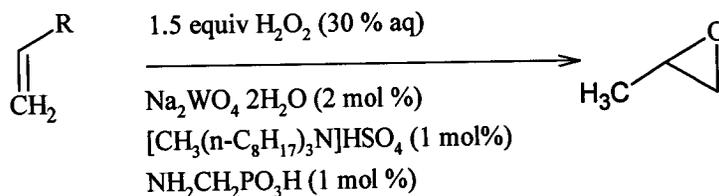


Figure 5 : Epoxydation de Noyori et al

Tableau 1 : Résultats d'époxydation des oléfines par le Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

Alcène	Temps (heure)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
1-octene	2	89	86
1-decene	2	94	93
allyl octyl éhter	2	81	64
styrène	3	70	2

Un autre système important d'époxydation en homogène était décrit par Mizuno et al [20], ces derniers ont utilisé le  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Bu}_4\text{N}]_4$  comme catalyseur de différentes oléfines par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (figure 6).

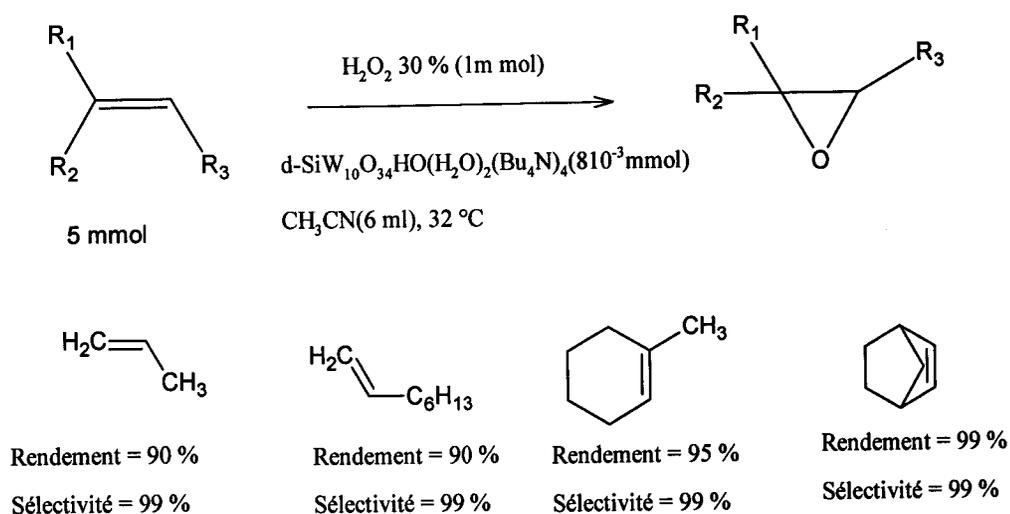
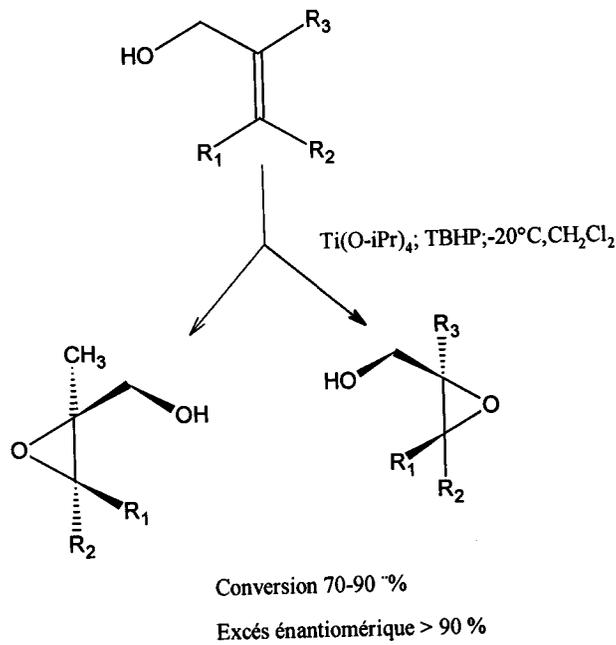


Figure 6 : Epoxydation de différentes alcènes catalysée par  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Bu}_4\text{N})_4$

En fait, l'une des utilisations les plus connues pour cette réaction en catalyse homogène est l'époxydation asymétrique des alcools allyliques, appelée également époxydation de Sharpless (figure 7). Ce système développé par Katsuki et Sharpless [21], repose sur le tétra isopropanolate de Ti(IV).

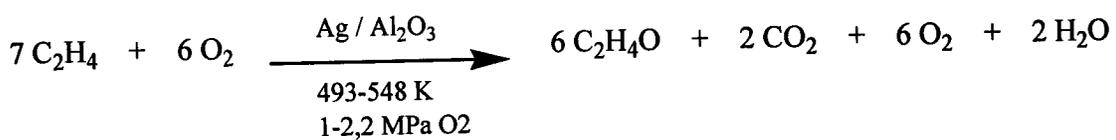


**Figure 7 :** Epoxydation asymétrique des alcools allyliques par les réactifs de Sharpless

Les catalyseurs homogènes ne supportent pas les conditions sévères des réactions, aussi leur séparation du milieu réactionnel est difficile, ce qui a nécessité une voie hétérogène d'époxydation par immobilisation de ces phases actives sur des supports solides.

### II. 3. Epoxydation en catalyse hétérogène

La découverte de procédé Lefort en 1931 a mis le point sur des catalyseurs hétérogènes à base d'argent sur alumine pour la production d'oxyde d'éthylène qui représente 15 millions de tonnes par an. La réaction est effectuée en phase gazeuse avec le dioxygène (figure 8) [22].



**Figure 8 :** Réaction d'époxydation d'éthylène par le procédé de Lefort

Ce procédé fonctionne avec une conversion entre 7 et 15 %, celui-ci génère l'eau et dioxyde de carbone comme produits secondaires, ce qui diminue la sélectivité du procédé.

Vu ces inconvénients les chercheurs ont essayé de développer une nouvelle famille de catalyseurs hétérogènes, et en 1971 les chercheurs de Shell ont pu synthétiser les silicates au titane par imprégnation de  $TiCl_4$  sur  $SiO_2$ . Ces catalyseurs ont été très actifs pour l'époxydation de propylène [23]. Par la suite, les chercheurs d'Enichem ont préparé les TS-1 en 1983 par incorporation de titane dans les matrices zéolitiques [24]. Celle-ci représente la deuxième famille importante de catalyseur dans l'histoire de l'époxydation. Une autre famille de catalyseurs à base d'oxydes mixtes de silicates au titane préparés par voie sol-gel a été rapporté dans une littérature très détaillée [25]. Ces travaux ont ouvert la voie à de nombreux efforts sur l'époxydation de différentes oléfines par des catalyseurs solides.

Marco Dusi et al [26,27] ont résumé différents catalyseurs hétérogènes utilisés pour la réaction d'époxydation des oléfines dans le tableau 2 :

**Tableau 2 :** Epoxydation des oléfines par différents catalyseurs hétérogènes

Catalyseur	Exemple
Oxydes supportés	$TiO_2/SiO_2$ , $ZrO_2/SiO_2$ , $MoO_3/Al_2O_3$
Oxydes mixtes	$TiO_2-SiO_2$
Tamis moléculaires substitué	TS-1, TS-2, VS-1, CrS-2
Métaux échangés sur les zéolites	Na Y dopé par le Mo
Complexes encapsulés	Mo et V dans la zéolite NaY

Ce tableau illustre bien l'efficacité des catalyseurs titane silicaté pour cette réaction, il faut noter également que certains complexes de molybdène et vanadium immobilisés ont montré une bonne activité d'époxydation.

### III. Epoxydation catalysée par les silicates au titane

La littérature a beaucoup rapporté sur la préparation et l'activité de ces matériaux, dans cette étude bibliographique nous citerons quelques travaux concernant les méthodes de préparation des silicates au titane et leurs activités vis-à-vis de l'époxydation.

### III. 1. Etat de l'art

Une grande avancée dans le domaine des catalyseurs d'époxydation correspond à la synthèse des silicates au titane. Ce solide catalyse l'époxydation d'alcènes peu réactifs (tels que le propène) en présence de peroxyde d'hydrogène aqueux avec des rendements et des sélectivités remarquables, même à basse température ( $\leq 318$  K). Cette activité tout à fait particulière est liée à l'immobilisation du titane dans les pores du réseau silicique.

D'après Oki et al [28], le site actif pour la réaction d'époxydation par les titanosilicates est le titane isolé dans une matrice silicique sous forme Ti-O-Si qui peut être formé par voie sol-gel, imprégnation ou échange ionique. Alors que les liaisons Ti-O-Ti provoquent une diminution de la sélectivité d'époxydation et qui apparaissent par la formation de titane polymérique dans les catalyseurs ayant une teneur supérieure à 2% de TiO<sub>2</sub> [29].

#### III. 1. 1. Préparation des silicates au titane par imprégnation

Hadi Nur [30] a étudié cette réaction, catalysée par les titanosilicates préparés par imprégnation d'un précurseur de silicium (octadecyltrichlorosilane) sur un support TiO<sub>2</sub> suivit d'une calcination à 823 K pendant 4h. Ce catalyseur est testé dans l'époxydation de 1-octène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'analyse infrarouge (FTIR) a montré l'existence des liaisons Ti-O-Si dans ce catalyseur, celle-ci donne un pic à 960 cm<sup>-1</sup> qui correspond à l'élongation de la liaison Ti-O-Si. L'analyse spectroscopique dans l'UV-visible a montré une bande à 230 nm caractéristique de la formation du titane tétraédrique (le titane isolé dans un environnement silicique) qui correspond aux ponts Ti-O-Si. Cette étude a montré efficacité élevée des titanosilicates préparés par cette méthode et le TiO<sub>2</sub> non imprégné.

Cozzolino et al [30] ont préparé ces catalyseurs par imprégnation de tétra-isopropoxyde de titane (TIPT) sur la silice commercialisée suivit d'une calcination à 773 K. Les résultats d'UV-visible montre une bande à 260 nm, qui correspond au titane octaédrique et une autre bande à 360 nm attribuée au TiO<sub>2</sub> sous forme d'anatase. Ces données prouvent l'existence de titane polymérique qui est fonction de la teneur en titane. La caractérisation FT-IR exhibe un pic à 960 cm<sup>-1</sup> ce qui montre la présence des liaisons Ti-O-Si. La teneur 5,7 % de TiO<sub>2</sub> a donné la meilleure sélectivité (70,8%) d'oxyde de cyclooctène avec un rendement d'époxyde de 31,3 %.

Le même principe de préparation précédente a été utilisé par Suli et al [32], sauf que la silice était préparée à l'avance par tétraéthyl orthosilicate (TEOS) avec H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> en milieu

acide, l'imprégnation de titane était faite par  $\text{TiCl}_4$ . Le rapport 10/1 pour  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_5$  donne le catalyseur le plus actif pour l'époxydation cyclohexène (conversion = 84 %, sélectivité = 82,7%).

Pour augmenter la teneur des liaisons Ti-O-Si dans ces matériaux, Qihua et al [33] ont imprégné le  $\text{TiCl}_4$  sur le  $\text{SiO}_2$  suivit d'une calcination à 773 K. Le  $\text{Ti}/\text{SiO}_2$  préparé subit une deuxième imprégnation par le TEOS, ce dernier ( $\text{Si}/\text{Ti}/\text{SiO}_2$ ) est calciné à 773 K. Ces catalyseurs ont été testés dans l'époxydation du styrène avec l'eau oxygénée. Les résultats ont montré la performance des  $\text{Si}/\text{Ti}/\text{SiO}_2$  (sélectivité d'oxyde de styrène est de 40,8 %) par rapport aux  $\text{Ti}/\text{SiO}_2$  (sélectivité d'oxyde de styrène est de 17,6 %).

### III. 1. 2. Préparation des silicates au titane par échange ionique

Une autre voie de préparation des titanosilicates, celle qui est utilisée par Romilda et al [34]. Cette méthode consiste à incorporer des cations de titane dans un tamis moléculaire à base de silicium. Ces auteurs ont utilisé le TEOT, NaOH,  $\text{SiO}_2$  et (Catapal B) comme précurseurs de titane, sodium, silicium et aluminium respectivement. L'analyse d'UV-visible de ces catalyseurs a montré une bande à 210 nm attribuée au titane tétraédrique ; c'est le titane intra-réseau isolé dans la matrice silicique (Ti-O-Si), une deuxième bande à 260 nm qui correspond au titane octaédrique partiellement isolé, et une troisième bande à 320 nm qui représente le titane extra-réseau (Ti-O-Ti). La meilleure sélectivité d'oxyde de cyclohexène est obtenue par un catalyseur contenant un rapport molaire d'Al/Ti égal 24,5 avec une conversion de 100% de cyclohexène.

### III. 1. 3. Préparation des silicates au titane par la voie sol-gel

La demande d'une concentration importante de Ti-O-Si des catalyseurs d'époxydation a amené les chercheurs à utiliser une nouvelle méthode de préparation qui permet l'obtention d'un mélange homogène des précurseurs et par conséquent une forte concentration de Ti-O-Si.

S. Klein et al [35] ont étudié la réaction d'époxydation par des silicates au titane préparés par voie sol-gel, ils ont optimisé la teneur de titane pour un turnover maximal. Les catalyseurs sont préparés à partir de TEOS et TIPT (tétraisopropoxyde de titane) en solution aqueuse catalysée en milieu acide à différentes teneurs de  $\text{TiO}_2$ , le sol formé subit un vieillissement puis un séchage suivit d'une calcination à 523 K. Les résultats trouvés pour

l'époxydation de différentes oléfines par le 2,04 % TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub> sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 3 : Vitesse de la réaction d'époxydation des oléfines**

Alcène	Turnover(S <sup>-1</sup> )
1-Hexene	16,5
1-Octene	8,1
i1-Decene	6,3
1-Dodecene	4,7
1-Pendecene	2,8
Cyclohexène	19,0
Cyclooctène	2,7

Ce tableau montre bien l'efficacité de ce catalyseur vis-à-vis l'époxydation des oléfines, particulièrement pour le cyclohexène qui présente un turnover de 19,0 mol alcène/(mol de Ti .s).

Ces auteurs ont élaboré une relation qui permet de calculer la dispersion du site Ti-O-Si :

$$D = [I(\text{Ti-O-Si})/I(\text{Si-O-Si})] \cdot [x_{\text{Si}}/x_{\text{Ti}}] \quad [36]$$

I(Ti-O-Si) et I(Si-O-Si) sont les aires de pics des spectres FTIR qui correspondent respectivement à 960 et 1210 cm<sup>-1</sup>, xSi et xTi sont les fractions molaires de chaque élément.

Cette étude a mis en évidence la variation de la dispersion en fonction de la teneur de TiO<sub>2</sub>, mais qui n'est pas proportionnelle avec la concentration de titane (figure 9).

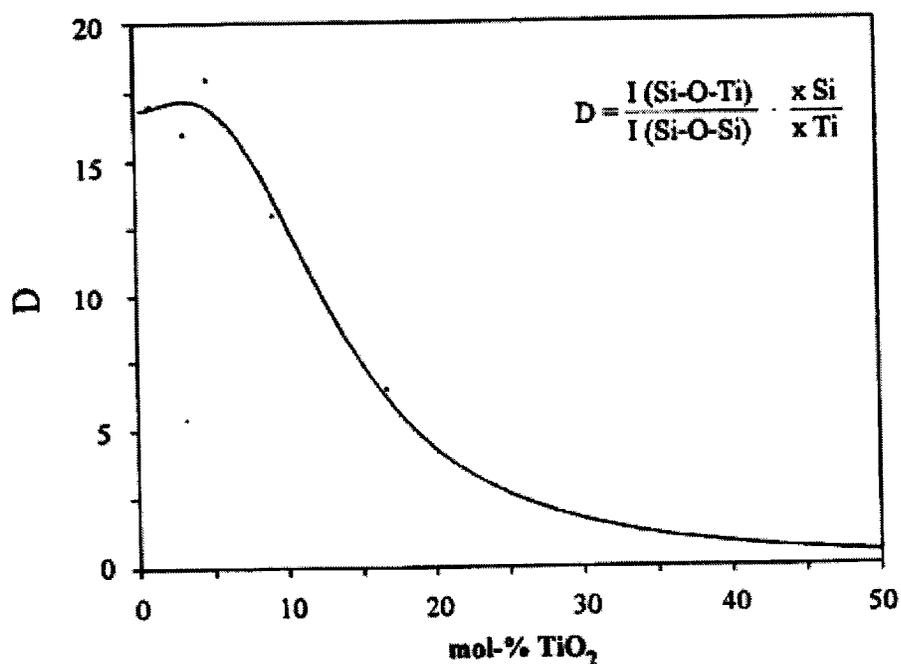


Figure 9 : Influence de la teneur de  $\text{TiO}_2$  sur la dispersion de Si-O-Ti

Ces données permettent de trouver la teneur optimale de  $\text{TiO}_2$  pour une dispersion maximale de Ti-O-Si, au-delà de laquelle le  $\text{TiO}_2$  polymérique se forme.

Une autre méthode de préparation des oxydes mixtes à base de silicate au titane par sol-gel était décrite par Lafond et al [37], les précurseurs utilisés sont le  $\text{SiCl}_4$  et le  $\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  pour le silicium et le TIPT comme source de titane. Cette méthode possède la particularité de se faire en absence d'eau, et permet d'avoir des monolithes de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . L'activité catalytique de ce catalyseur vis-à-vis de l'époxydation du cyclohexène était plus importante que les catalyseurs de Shell correspondant.

D'autre part Oki et al [38] ont préparé des oxydes mixtes mésoporeux par voie sol-gel, ils ont pris les mêmes précurseurs que S. Klein et al en ajoutant des surfactants (hexylamine, dodecylamine, octadecylamone). Ces matériaux ont été testés sur l'époxydation du cyclohexène. La conversion passe de 43,4% à 66% et la sélectivité en époxyde augmente de 18,3 % à 20,8 % en absence et en présence surfactant (hexylamine) ce qui est expliqué par la porosité des catalyseurs.

L'idée d'augmenter la porosité des catalyseurs préparés par voie sol-gel pour améliorer l'activité d'époxydation, a été aussi étudié par Beck et al [39]. Ils ont préparé un aérogel du

dioxyde de titane à partir de tetrabutoxy titane (TBT) on le séchant dans les conditions supercritiques de  $\text{CO}_2$ , suivi d'une silylation par le n-méthyle-trimethylsilyl. Cette étude a montré que 10 %  $\text{TiO}_2$ -  $\text{SiO}_2$  donne le meilleur résultat pour l'époxydation de 2-cyclohexène-1-ol.

Figueras et al [40] ont mis le point sur l'hydrophobicité des catalyseurs titanosilicatés. Ils ont synthétisé des oxydes mixtes par voie sol-gel à différentes teneurs en titane, puis les ont testés dans l'époxydation de cyclohexène à différents rapports de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TBHP}$  afin d'estimer l'effet d'hydrophobicité de ces matériaux. Cette propriété est mesurée par adsorption de l'eau et de l'hexane. Les résultats de l'époxydation ont montré que la conversion diminue en présence d'eau avec les catalyseurs hydrophiles. Ce ci est expliqué par la rétention des molécules d'eau (hydrophile) sur la surface du catalyseur provoquant le blocage des sites acides du titane, ce qui engendre des limitations par diffusion externe. Aussi, l'hydrolyse de l'époxyde a lieu par les molécules d'eau, alors que cet effet n'est pas observé pour les catalyseurs hydrophobes.

Santosh et al [41] ont examiné cette propriété profondément, ils ont préparé des oxydes mixtes modifiés par des groupements amine dans le but de contrôler leur l'hydrophobicité. La synthèse des catalyseurs est faite par voie sol-gel en utilisant le TBT et le TOES avec différentes teneurs en 3-aminopropyltriethoxy silane qui est ajouté comme source d'amine. Ces matériaux sont ensuite calcinés à différentes températures. La mesure d'hydrophobicité par adsorption d'eau et d'hexane a montré que l'augmentation de la teneur du 3-aminopropyltriethoxy silane et la température de calcination font croître l'hydrophobicité de ces matériaux. La réaction d'époxydation de cyclohexène par  $\text{H}_2\text{O}_2$  a donné une sélectivité importante d'oxyde de cyclohexène pour les catalyseurs hydrophobes. Cette voie de préparation a permis d'améliorer la conversion et la sélectivité de (8,2 % ; 50,2 %) pour un catalyseur non modifié jusqu'à (46,5 % ; 70,5 %) pour un catalyseur modifié avec une teneur de 40 % en amine.

L'effet de solvant de la réaction d'époxydation de cyclohexène par un catalyseur 14,24 %  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  calciné à 823 K a été examiné par Oki et al[38]. Ils ont effectuée la réaction en présence de trois solvants de différentes natures ; le méthyle éthyle cétone (polaire et aprotique), le propanol (polaire et protique) et l'acétonitrile (polaire et aprotique). Les tests d'époxydation ont montré que la conversion est plus importante dans les solvants protiques

que dans les solvants aprotiques. Ce ci est dû probablement à la nature hydrophobe du catalyseur où la rétention des solvants aprotique est importante [42]. Cependant la sélectivité en époxyde est élevée avec l'acétonitrile, qui est expliquée par la diminution de l'acidité des catalyseurs provoquée par la coordination de l'acétonitrile sur le titane [38].

### III. 1. 4. Etude mécanistique de la réaction d'époxydation

Urakawa et al [43] ont étudié le mécanisme de la réaction d'époxydation par un nouveau model de catalyseur homogène titanosilicaté (TTMST) (tétra (trimethylsiloxo)) titane. Ce catalyseur possède des atomes de titane isolés avec une très bonne activité catalytique d'époxydation (100 % de sélectivité) Cette étude a permis de déterminer la nature des interactions entre le site actif du TTMST et les réactifs mis en jeu.

Commençant par l'eau, qui est toujours présent avec les oxydants ( $H_2O_2$  et TBHP) dans le milieu réactionnel. L'étude RMN du proton  $^1H$  et du silicium  $^{29}Si$  du TTMST avec l'eau dans le toluène à 300 K a montré la diminution de la concentration du TTMST et l'apparition du triméthylhydroxysilane ( $CH_3SiOH$ ), qui est dû à l'hydrolyse de TTMST par l'eau (figure 10).

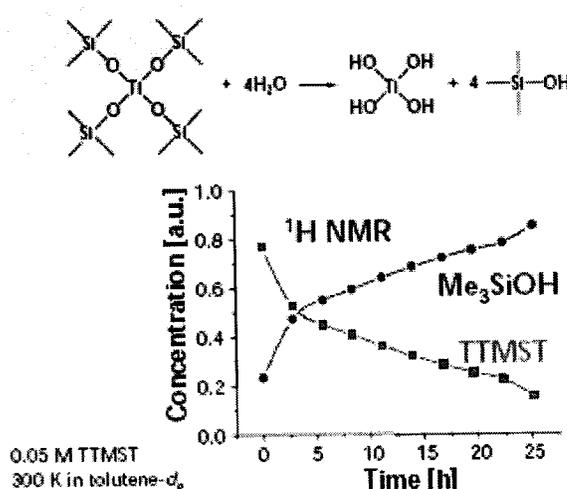
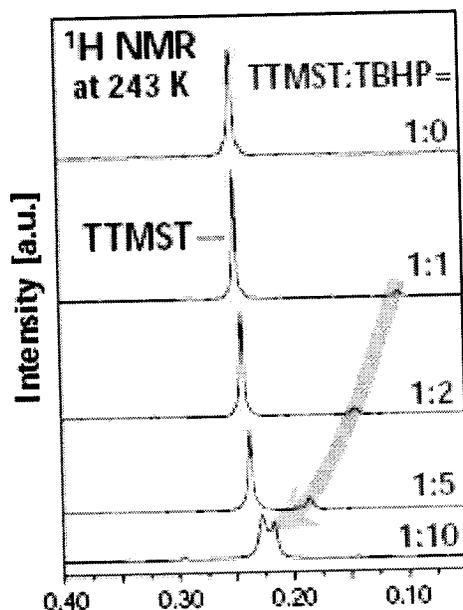


Figure 10 : Cinétique d'hydrolyse de TTMST par l'eau

Cette étude illustre l'effet négatif de l'eau sur les ponts Ti-O-Si, et par conséquent les catalyseurs titanosilicatés peuvent perdre une bonne quantité des ces ponts en présence d'eau.

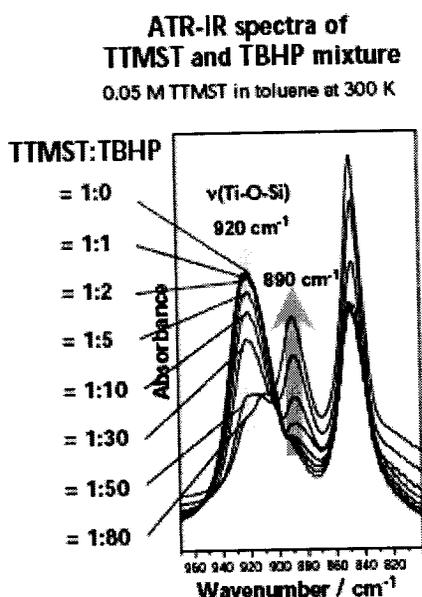
La deuxième interaction qui a été étudiée, est celle du TBHP avec le TTMST. L'analyse spectroscopique par RMN d'un mélange TTMST et TBHP de différentes proportions (TTMST/TBHP variant de 1 à 10) (figure 11) a montré l'existence des pics de proton  $^1\text{H}$  de TTMST à environ de 0,24 ppm pour toutes les proportions. Ce ci montre que le TTMST n'a pas réagit avec le TBHP. L'apparition d'un nouveau pic voisin à forte concentration de TBHP (figure 11) est expliquée selon Urakawa et al par l'existence des liaisons d'hydrogènes entre



le TTMST et le TBHP avec la conservation de TTMST.

**Figure 11:** RMN de proton  $^1\text{H}$  du mélange TTMST/TBHP

Ces mêmes interactions ont été étudiées par infrarouge (IR) et les résultats sont donnés dans la (figure 12).

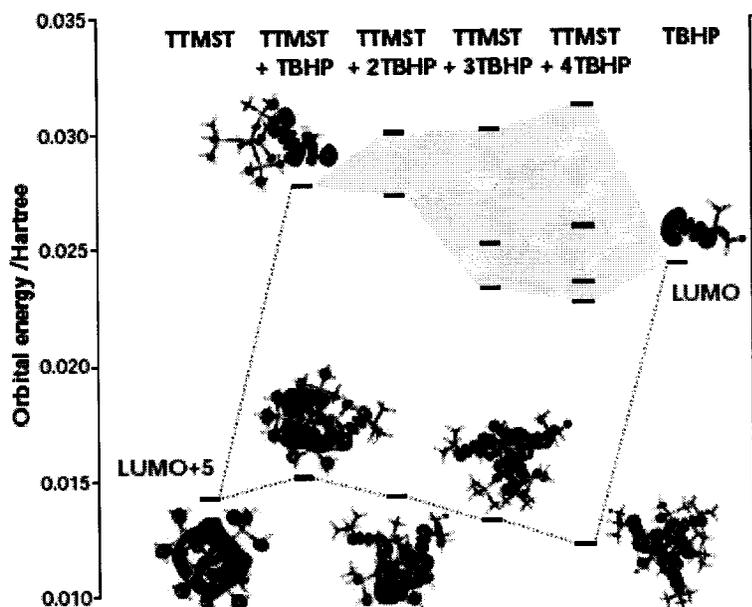


**Figure 12** : IR des mélange TTMST et TBHP

Les spectres FTIR ont montré la diminution de l'absorbance de Ti-O-Si ( $920\text{ cm}^{-1}$ ) et la formation d'un nouveau pic à  $890\text{ cm}^{-1}$  lorsque le TBHP est ajouté. Par comparaison avec l'étude théorique, le pic à  $890\text{ cm}^{-1}$  est expliqué par le couplage entre la déformation de la liaison OOH du TBHP et l'élongation de Ti-O-Si du TTMST dû à la liaison d'hydrogène.

Cette étude a permis de confirmer, aussi, que le TBHP ne réagit pas avec le TTMST et les ponts Ti-O-Si sont donc conservés, et seules les interactions d'hydrogène ont eu lieu.

Dans la même étude, Urakawa et al ont montré le rôle de titane sur la réaction d'époxydation par modélisation moléculaire. L'énergie des orbitales du système formé par le mélange TTMST et TBHP ( $31,9\text{ kJ/mol}$ ) est supérieure à celle du TBHP ( $24,2\text{ kJ/mol}$ ) et TTMST (figure 13). Ceci est expliqué par les interactions entre les orbitales HOMO (O-O) du TBHP et les orbitales LUMO du TTMST qui forme un complexe plus actif pour la réaction d'époxydation. La délocalisation de l'orbitale (O-O) du TBHP provoquée par l'orbitale d du titane augmente le caractère électrophile de l'oxygène du TBHP ce qui favorise la réaction d'époxydation.



**Figure 13 :** Energie des orbitales moléculaires du TBHP, TTMST et TBHP avec TTMST

Vu le volume important des travaux sur la préparation des catalyseurs titanosilicaté préparés par voie sol-gel, ainsi que l'efficacité de cette méthode pour les réactions d'époxydations, nous avons choisi de préparer des catalyseurs de cette famille par cette voie, et les testé par la suite dans la réaction l'époxydation de cyclohexène.

Dans le prochain chapitre, nous allons définir le procédé de sol-gel, étudier son mécanisme et voire les différents facteurs sur qu'il influent.

#### IV. Sol-Gel

##### Introduction

La méthode conventionnelle, pour obtenir de nouvelles liaisons d'oxydes métalliques, ou des matériaux polymériques de nature inorganique était la méthode céramique, qui nécessite des hautes températures pour la fusion des réactifs à l'état solide. Cette voie de préparation est liée à la chimie des solides bien qu'elle n'est pas encore maîtrisée [44].

La coprécipitation est reconnue comme méthode de préparation des oxydes mixtes, elle est basée sur la formation des hydroxydes métalliques à partir des cations dissous, cependant la différence de solubilité des précurseurs métalliques et des oxydes formés conduit à des matériaux hétérogènes, ainsi que le rendement est faible [45].

L'élaboration d'une méthode efficace de préparation des oxydes mixtes homogènes avec des conditions opératoires modérés était un défi pour les chercheurs. En 1845 Ebelmen a décrit pour la première fois des matériaux obtenus par voie sol-gel. Il s'agissait de la formation de gel de silice initié spontanément par l'humidité de l'air à partir de tétraalcoxysilane  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Mendelejev proposa l'intervention de multiples phénomènes de condensations pour former des polysiloxanes de fortes masses, mais le réel début des matériaux de sol-gel n'a lieu qu'à partir des années 1930, coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères, permettant d'établir les bases fondamentales dans la compréhension des mécanismes d'hydrolyse et de condensation [46].

Le procédé sol-gel a montré des progrès dans le domaine de la chimie par de véritables applications industrielles avec les premiers brevets et applications pour l'obtention de poudres, de fibres, de matériaux catalytiques, de céramiques et de verres technologiques (figure 14) [47].

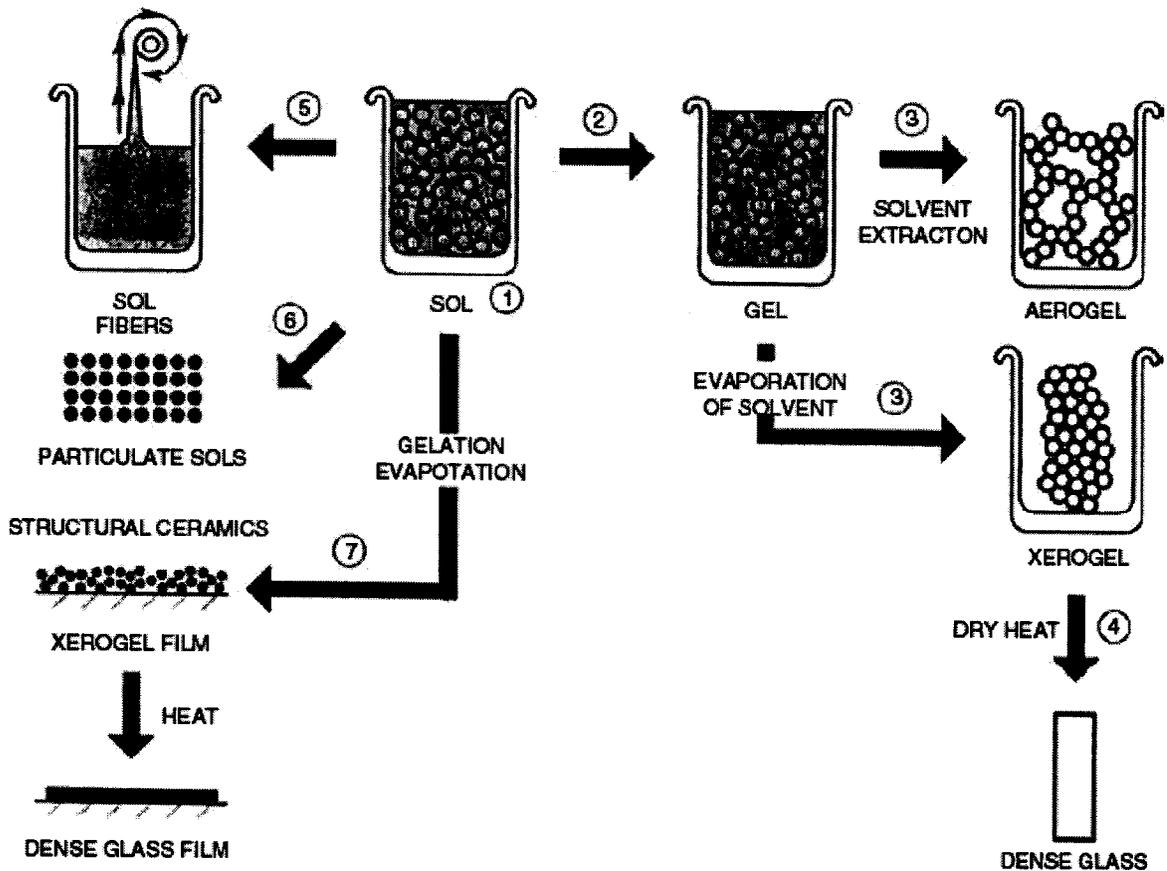


Figure 14 : Différents produits obtenues par le procédé sol-gel

#### IV. 1. Définitions

Le procédé sol-gel fait intervenir des alcoxydes métalliques à l'état liquide de type  $M(OR)_n$  avec une grande homogénéité à la température ambiante. Cette voie de préparation appartient à la chimie moléculaire, ce qui permet de bien contrôler la cinétique et mieux comprendre les mécanismes réactionnels

Un sol : est défini comme étant une dispersion stable de colloïdes, qui peuvent être des particules ou des polymères dû aux condensations des alcoxydes métalliques dans un solvant [48]. Lorsque ce sol vieillit, des nouvelles liaisons se forment entre ces colloïdes jusqu'à l'obtention d'un solide tridimensionnel emprisonnant le solvant, c'est le cas du gel [49]. La transition de l'état sol (liquide visqueux) à l'état gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification [50].

Une bonne connaissance sur le mécanisme procédé sol-gel permet de contrôler les propriétés physico-chimiques de produit final, dans la prochaine étude, nous allons voir les différentes réactions mises en jeu avec les facteurs influents sur ce procédé.

## IV. 2. Mécanismes réactionnels

La réactivité des précurseurs est due aux effets électroniques attracteurs des groupements alcoxy, ces derniers renforcent le caractère électrophile de métaux. Dans le cas des métaux de transition cette réactivité est influencée par l'insaturation de coordination [51].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

### IV. 2. 1. Hydrolyse

La présence de l'eau avec les alcoxydes métalliques fait l'appel à des réactions de substitution nucléophiles entre la molécule d'eau et celle de l'alcool correspondant au ligand alcoxyde (figure 15).



Figure 15 : Réaction d'hydrolyse

$M(OR)_n$  : alcoxyde métallique,

$M(OR)_{n-x}(OH)_x$  : alcoxyde partiellement hydrolysé,

$R(OH)$  : molécule d'alcool dégagée [52].

Cette réaction commence dès l'ajout d'eau aux alcoxydes métalliques, le caractère nucléophile du doublet libre d'oxygène sur l'eau lui permet d'attaquer le centre électrophile de métal. Ceci provoque l'apparition d'un intermédiaire instable (a) qui porte une charge négative sur le métal et une charge positive sur l'oxygène. Cette transformation est suivit d'un réarrangement vers un intermédiaire (b) dû au déplacement de proton  $H^+$  vers l'oxygène de ligand (OR), ce qui engendrent un bon groupe partant ( $H-O^+-R$ ). Ce mécanisme est terminé par la sortie du groupe partant formant un alcoxyde partiellement hydrolysé  $M(OR)_{n-x}(OH)_x$  et une molécule d'alcool (ROH) (figure 16).

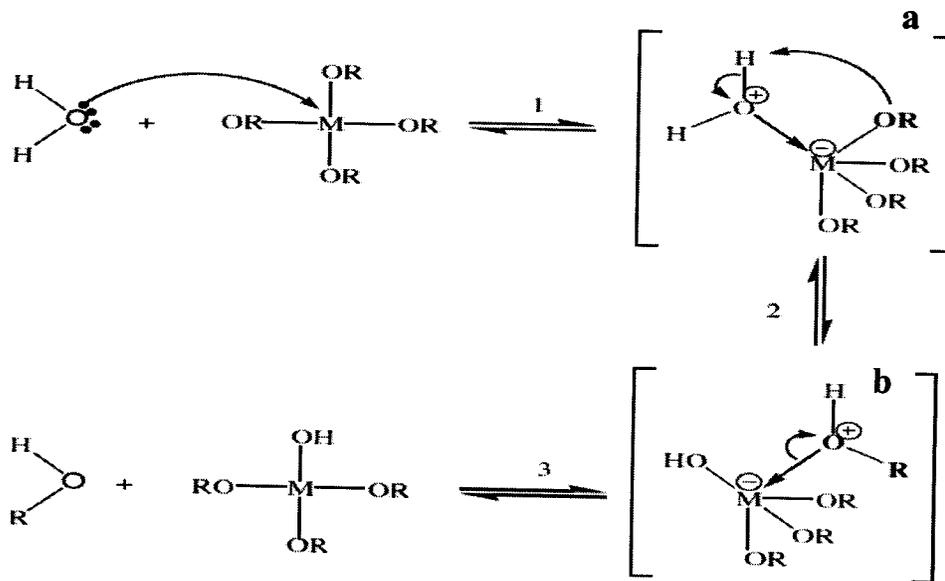


Figure 16: Mécanisme de la réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est d'autant plus favorisée que :

- Le groupe entrant (eau) est un nucléophile,
- Le groupe sortant (alcool) est un nucléofuge,
- Le centre métallique est électropositif [53].

Ce mécanisme est une réaction de substitution nucléophile d'ordre deux (SN2), ce qui est montré dans le cas des alcoxydes de silicium par inversion du tétraèdre silicique.

#### IV. 2. 2. Polymérisation

La formation des alcoxydes partiellement hydrolysés de deux précurseurs  $[M(OR)_n, M'(OR)_{n'}]$ , constitue l'étape d'activation pour la propagation des réactions de polymérisation, ces monomères sont la matière première des deux systèmes sol et gel. Dans ce cas, le mécanisme est complexe, car quatre réactions peuvent intervenir (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation et l'olation). Ici on distingue deux types de polymérisation :

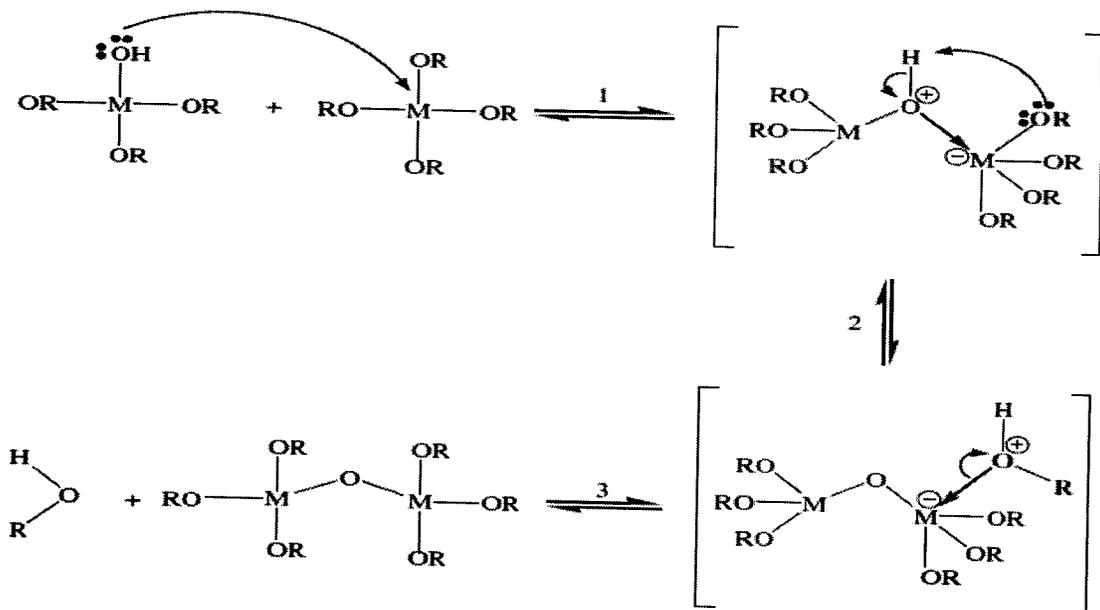
- La polycondensation
- La polymérisation par coordinance.

**a. Polycondensation**

Dès l'apparition des alcoxydes partiellement hydrolysés, des réactions de substitution nucléophile se manifestent formant des ponts M-O-M'. Dépendant de la nature des monomères misent en jeu, deux réactions entrent en concurrence : l'alcoxolation, l'oxolation.

**a. 1. Alcoxolation**

Cette réaction passe entre deux alcoxydes métalliques dont un seulement est partiellement hydrolysé (figure 17) [54].

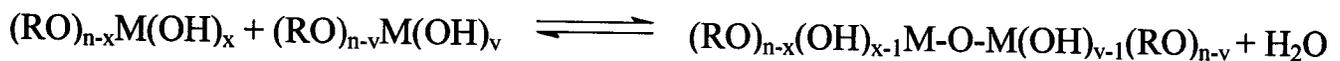


**Figure 17 : Mécanisme réactionnel d'alcoxolation**

Le mécanisme commence toujours par l'attaque nucléophile du groupement hydroxyle par le doublet de l'oxygène d'un hydroxyde partiellement hydrolysé sur le centre métallique de l'alcoxyde non hydrolysé. Il se produit les mêmes intermédiaires que les réactions d'hydrolyse avec la formation d'un pont M-O-M'.

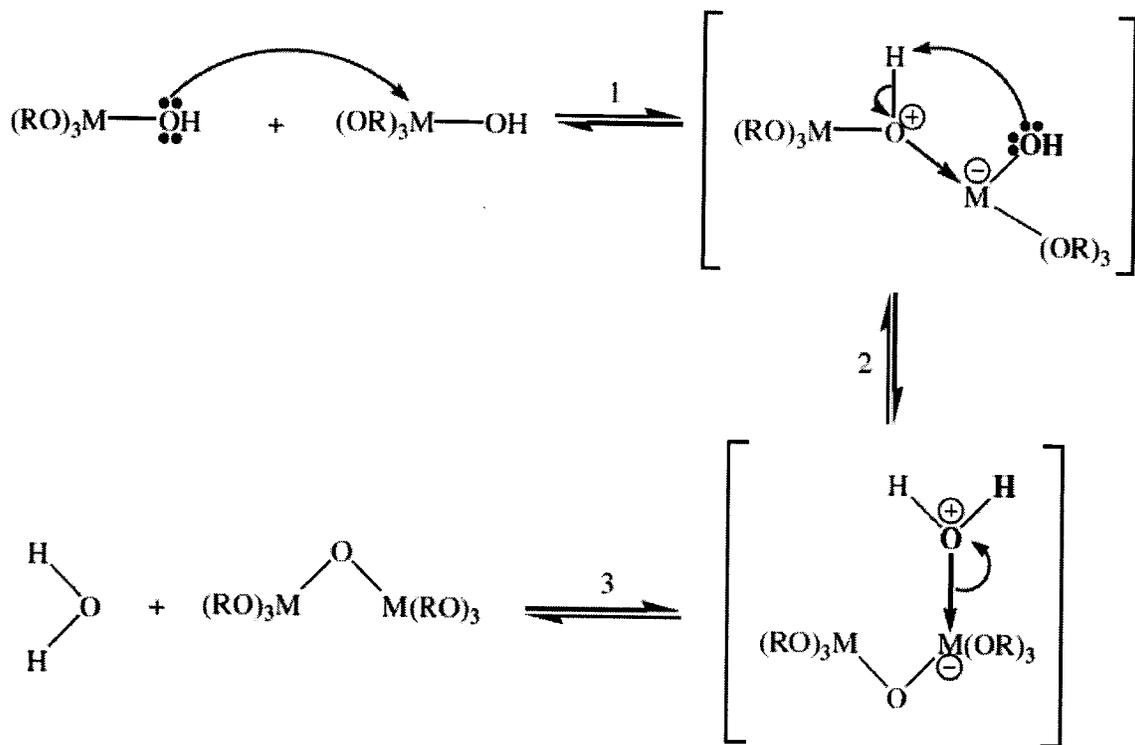
**a. 2. Oxolation**

Parallèlement aux réactions d'alcoxolation, un nouveau processus apparaît, qui fait réagir les alcoxydes partiellement hydrolysés, c'est le processus d'oxolation (figure 18) [55]



**Figure 18 :** Réaction d'oxolation

Le mécanisme reste le même que l'alcoylation, sauf que le groupe partant dans ce cas est l'eau (figure 19).



**Figure 19:** Mécanisme réactionnelle d'oxolation

### b. Polymérisation par coordination

Si la coordination du métal n'est pas totalement atteinte, les alcoxydes métalliques subissent des transformations pour vaincre l'insaturation de coordination, il s'agit de la polymérisation par coordination.

On définit l'insaturation de coordination ( $Z$ ) par la différence entre le nombre total des ligands ( $NL$ ) et le nombre d'oxydation ( $NV$ ) de métal,  $Z = NL - NV$ .

Ce mécanisme est une simple addition nucléophile des ligands OR (alcoylation) et OH (olation) d'alcoxyde sur les orbitales vacantes du métal [56].

### b. 1. Alcoolation

Le ligand nucléophile OR d'alcoxyde s'additionne sur l'orbitale vacante du centre métallique. Cette réaction ne nécessite pas d'hydrolyse, elle se passe entre deux monomères non hydrolysés (figure 20).

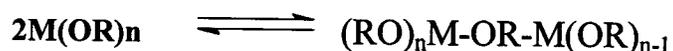


Figure 20 : Réaction d'alcoolation

Le mécanisme d'alcoolation est décrit dans la (figure 21) :

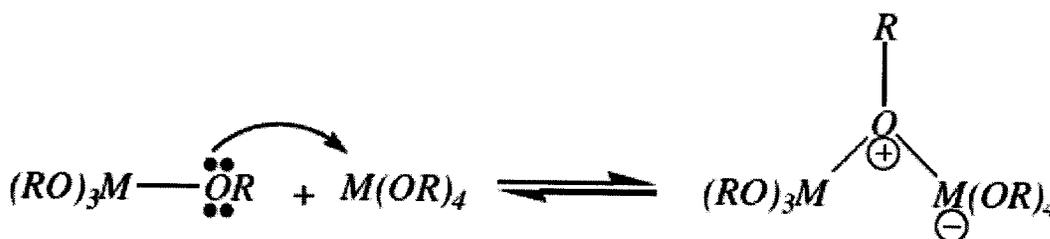


Figure 21 : Mécanisme d'alcoolation

### b. 2. Olation

Ce processus suit le même mécanisme d'alcoolation, sauf que le nucléophile est le groupement hydroxyle (OH) des monomères hydrolysés (figure 22) :

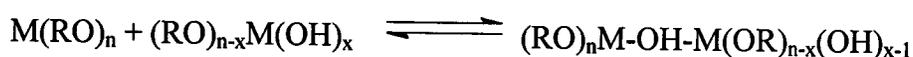


Figure 22 : Réaction d'olation

Il faut noter toute suite que le mécanisme de polymérisation par coordination est très sensible au encombrement stérique des ligands alcoxydes.

## IV. 3. Paramètres qui influent sur le procédé sol-gel

L'obtention des oxydes métalliques par voie sol-gel est fortement dépendante des cinq réactions précédentes. La structure et la texture de ces matériaux sont liées à la contribution de ces réactions qui peuvent être optimisées par des facteurs internes (la nature de l'atome

métallique, nature des ligands) et par des facteurs externes (la nature de l'acide et de la base, le solvant, la température, la concentration des précurseurs et le taux d'hydrolyse).

Dans cette étude nous allons traiter l'aspect théorique de quelques facteurs importants qui nous permettent d'optimiser les propriétés de nos catalyseurs.

#### IV. 3. 1. Effet du centre métallique

La nature électronique des métaux influe largement sur la vitesse des réactions du procédé sol-gel. Une attaque nucléophile est d'autant favorisée que le centre métallique est électrophile. Les métaux de transition ont des électronégativités faibles par rapport au silicium, en conséquent leurs alcoxydes réagissent violemment d'une manière exothermique avec l'eau [57].

#### IV. 3. 2. Effet du catalyseur

Les réactions d'hydrolyse et de polymérisation sont fortement influencées par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique, ainsi que de sa nature organique ou inorganique.

Dans le cas de la catalyse acide, l'effet électronique donneur du métal rend le doublet électronique du groupement alcoxyde plus nucléophile. Ce dernier est facilement protoné par les cations hydroniums d'acide, donnant une charge positive sur l'oxygène, l'alcoxy devient alors un bon nucléofuge. Ceci favorise autant l'attaque nucléophile de l'eau pour la réaction d'hydrolyse que l'attaque nucléophile des ligands hydroxyles pour la réaction de polymérisation (figure 23) [58].

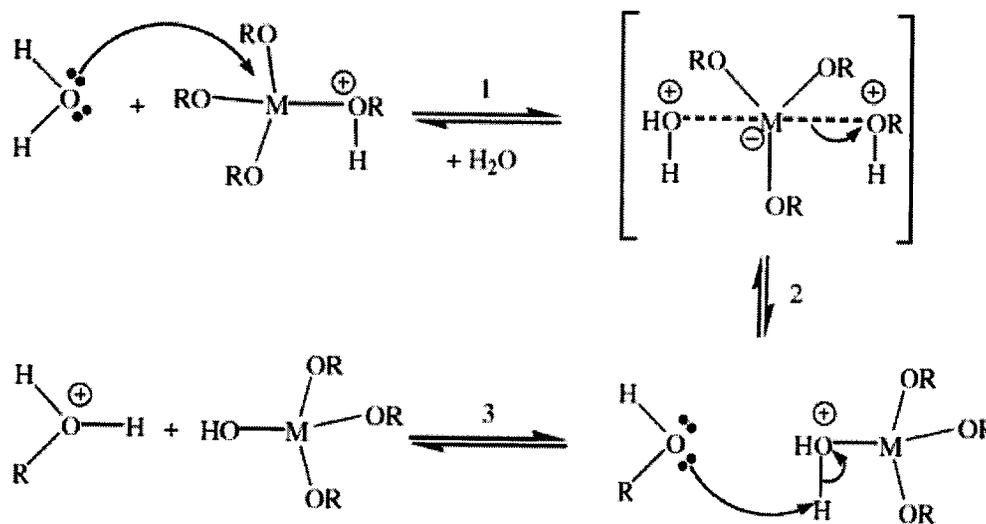


Figure 23 : Mécanisme d'hydrolyse en milieu catalyseur

Dans le cas de la catalyse basique, l'anion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car c'est clair qu'il est plus réactif, alors la cinétique d'hydrolyse va être accélérée (figure 19). D'autre part, les alcoxydes  $M(OR)_n$  forment des anions  $MO^-$  après hydrolyse par déprotonation en milieu basique, ces derniers sont des nucléophiles très forts, et par conséquent la réaction de polymérisation est accélérée (figure 24) [59].

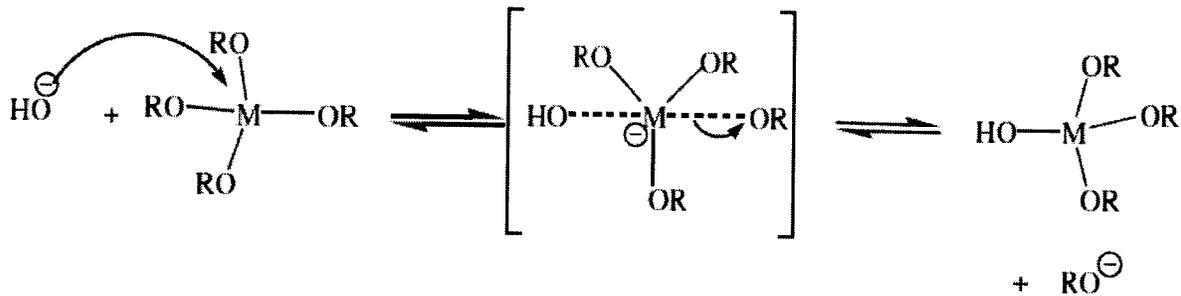


Figure 24: Mécanisme d'hydrolyse en milieu basique

Le tableau suivant montre l'influence du pH sur le temps de gélification et la densité des matériaux préparés à partir tétraméthyl orthosilane (TMOS). Le mélange réactionnel est formé par les proportions suivantes : TMOS : MeOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 4,6 : 4 [60].

Tableau 4 : Effet de catalyseur sur les propriétés des matériaux préparés par voie sol-gel

Solution	Catalyseur	pH de la solution	Temps de gélification (h)	Densité de matériaux (g/cm <sup>3</sup> )
A	-	7	16	1,51
B	HCl	3	150	1,56
C	NH <sub>4</sub> OH	9,5	6	0,82

#### IV. 3. 3. Effet de solvant

Les caractères hydrophobes et hydrophiles des divers alcoxydes métalliques posent le problème de miscibilité des précurseurs, de ce fait le choix du solvant doit aboutir à un mélange homogène.

Les propriétés les importantes du solvant qui peuvent influencer sur les cinétiques des réactions du procédé sol-gel sont : la polarité et l'aproticité.

Il est généralement reconnu que la scission s'effectue sur les liaisons M-O, alors que dans la cas des solvants très polaires la scission des liaisons polaires M-O-C peut avoir lieu, ce qui modifie les réactions d'hydrolyse et de condensation. Les intermédiaires formés sont hautement réactifs tels que les carbocations, qui ne peuvent plus être négligés.

Les solvants aprotiques ne génèrent pas de liaisons hydrogènes avec les ions hydroxyles. En conséquence ces derniers sont plus nucléophiles, alors que les solvants protiques rendent les ions hydroxydes plus électrophiles.

Le solvant le plus couramment employé est l'alcool parent du précurseur alcoxyde, car il permet de négliger les transestérifications qui pourraient affecter les réactions d'hydrolyse et de polymérisation. Dans le cadre des alcoxydes de silicium, les solvants utilisés dépendent principalement de la nature du précurseur. Les solvants les plus polaires (alcool, eau, DMF...) sont surtout utilisés pour les tétralcoxydes. Les solvants moins polaires comme le THF peuvent être utilisés pour des aloxydes alkyl-substitués.

#### IV. 3. 4. Effet de la température

L'influence de la température sur le procédé sol-gel peut être évaluée par la loi d'Arrhénius :

$$K = A e^{-E^*/RT} \quad [61]$$

A : constant de fréquence

E\* : énergie d'activation apparente.

D'une façon générale l'augmentation de la température décroît le temps de gélification et réduit la contraction du gel pendant le séchage. Le tableau 5 montre l'influence de la température de procédé sol-gel sur le temps de gélification de TMOS dont les proportions sont les suivantes : TMOS : MeOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 4,6 : 4.

**Tableau 5:** L'effet de la température de gélification sur la densité des matériaux obtenus par TMOS

Echantillon	Température de gélification (°C)	Densité de matériaux (g/cm <sup>3</sup> )
A	54	1,46
B	65	1,13
C	68	1,02
D	70	0,98

#### IV. 3. 5. Effet de séchage

Le grand problème pour l'obtention des matériaux monolithiques se pose au niveau de l'étape de séchage, où le gel se contracte jusqu'à la fracture provoquant ainsi la perte de propriétés structurales. Ce problème est dû aux effets capillaires exercés par le solvant sur les parois des canaux du gel.

Si on assimile ces canaux à des cylindres alors, la pression exercée par le solvant sur les pores est donnée par la relation suivante :

$$p = (2 \gamma \cos\theta) / a$$

**p** : pression exercée sur les parois,

**γ** : tension superficielle de solvant,

**θ** : angle de contact,

**a** : diamètre de cylindre.

Pour certains alcoxydes, cette pression peut atteindre 150 mega pascal.

Une évaporation contrôlée du solvant permet de minimiser ces effets, c'est pour cela que le gel passe par une étape de vieillissement. Ceci diminue la vitesse d'évaporation et par conséquent la fracture des pores est réduite [62].

Lorsque le séchage du gel s'effectue dans des conditions conventionnelles de température et de pression, le gel obtenu souffre de la capillarité et il perd certaines propriétés physiques, c'est un xérogel. Pour éviter l'effet de la tension superficielle, le gel est séché dans les conditions supercritiques de solvant afin d'éliminer l'interface liquide vapeur, en conséquent le volume de solvant est occupé par l'air donnant des matériaux très poreux c'est un aérogel [63].

#### **IV. 3. 6. Effet de la température de calcination**

Le xérogel obtenu après séchage contient toujours une quantité importante des résidus organiques (solvant, ligands des précurseurs, alcools), ces derniers ploquent les pores et par conséquent diminuent la surface spécifique du catalyseur. Alors un traitement thermique est nécessaire pour éliminer ces résidus afin de stabiliser le catalyseur, augmenter sa surface spécifique et rendre ses sites actifs accessibles. Ce traitement thermique doit se passer à une température suffisamment élevée pour assurer une élimination parfaite des résidus. Cependant, il faut faire attention aux températures élevées, qui peuvent réduire la surface du catalyseur [64].

# Partie Expérimentale

## Introduction

La revue de littérature rapportée sur l'époxydation des oléfines a permis de mettre la lumière sur les grands axes de recherches concernant ce sujet. Dans ce chapitre nous allons exploiter les travaux des auteurs cités en bibliographie, on introduisant quelques facteurs expérimentaux et étudier leur influence sur la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Examinant la partie bibliographique précédente, deux catégories de paramètres peuvent influencer la réaction d'époxydation :

- Les paramètres liés à la préparation des catalyseurs ;
- Les paramètres liés aux conditions de réaction test catalytique ;

Pour la première catégorie, nous pouvons citer la teneur en titane, dont le travail le plus important est décrit en détail par Klein et al [35] qui ont optimisé ce paramètre et qui est notre point de départ pour la préparation des catalyseurs. D'autres paramètres, comme l'hydrophobicité et la température de calcination sont étudiés par Figueras et al [38] et Santosh et al [41]. En plus Oki [38] et al et Beck et al [39] ont étudié l'influence de la porosité.

Pour la deuxième catégorie, l'effet de solvant étudié par Oki et al [38] et l'étude de l'effet de l'eau faite par Figueras et al sont les paramètres à considérer.

Notre étude sera consacrée à la préparation du 2,04 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et sur lequel nous allons effectuer la réaction d'époxydation du cyclohexène. Nous allons étudier l'effet de la température de calcination, l'effet de la température de réaction, l'effet du solvant, l'effet de l'oxydant et enfin l'effet de la teneur en eau des oxydants.

### I. Préparation des silicates au titane par la voie sol-gel :

La procédure de préparation des silicates au titane que nous avons choisi, est la méthode de Klein et al [35]. Celle-ci présente la simplicité de réalisation, l'efficacité des catalyseurs obtenues et répond aux produits et matériels disponibles dans notre laboratoire.

Les précurseurs utilisés sont le tétraéthyle orthosilicate (TEOS) (Aldrich 98%) qui est la source du silicium et le tétraisopropoxyde du titane (TIPT) (97%, Aldrich) qui est la source de

titane. L'éthanol est utilisé comme solvant et le l'acide chlorhydrique aqueux comme catalyseur.

La préparation de 2,04 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  suit les étapes suivantes :

On dissout 11,03 ml de TEOS dans 8,78 ml d'éthanol dans un bêcher, ensuite on ajoute 0,459 ml de TIPT. La solution obtenue est agitée pendant 5 minutes. Une autre solution acide est préparée dans un autre bêcher par la dilution de 2,55 ml de HCl (8N) dans 1,17 ml d'eau distillée. Celle-ci est agitée aussi pendant 5 minutes. Après l'agitation, on ajoute la solution acide goutte à goutte par une seringue sur la première solution. Le mélange est agité fortement pendant 10 minutes à la température ambiante. La solution initialement transparente vire vers le jaune.

Le sol obtenu (le bêcher étant couvert de para film afin de réduire la vitesse de vaporisation) est transféré sous la haute. Ce dernier subit 5 jours de vieillissement jusqu'à gélification. Par la suite, ce gel est séché à  $65^\circ\text{C}$  pendant 5 h et enfin le xérogel obtenu est calciné ( $250^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ ) dans un four tubulaire pendant 5 h à l'air libre.

## II. Caractérisation des catalyseurs :

La caractérisation des silicates au titane est nécessaire pour déterminer si les catalyseurs synthétisés possèdent les caractéristiques physicochimiques souhaitées. Les différentes méthodes utilisées donnent d'importantes informations sur la nature des catalyseurs préparés.

### II. 1. Spectroscopie de diffraction des rayons-X :

Les rayons-X sont des rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'ondes. Ces longueurs d'ondes sont produites par les transitions électroniques impliquant les électrons dans les orbitales voisines du noyau de l'atome. Lorsque les rayons frappent la première couche d'atomes de la surface d'un solide cristallin avec un angle, une certaine quantité des rayons est réfléchi. Les rayons non réfléchis se dirigent vers la deuxième couche d'atomes ou une seconde partie des rayons sera réfléchi. Ainsi, à chaque couche d'atomes une partie des rayons est réfléchi tandis que l'autre continue sa route vers la couche suivante. Ce phénomène est appelé la diffraction et il peut y avoir interférence constructive ou destructive entre les rayons réfléchis. La diffraction a lieu lorsque la distance entre les plans de réflexion est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons-X. De plus, il faut que la distribution spatiale des sites soit très régulière.

La spectroscopie de diffraction des rayons-X est utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux et déterminer leur degré de cristallinité. Dans notre cas on va suivre les formes cristallisées du titane dans nos catalyseurs.

## II. 2. Spectroscopie d'UV-visible :

La spectroscopie par uv-visible est une méthode simple et efficace pour déterminer la présence de titane dans le réseau silicique et de titane hors réseau. Selon la littérature, la bande qui apparaît à 210-215 nm est attribuée au titane isolé dans la matrice silicique [64], la deuxième bande à 260 nm correspond au titane partiellement isolé [65] et la dernière bande à 310-360 nm correspond au titane polymérique [33]. Les spectres d'UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 800.

## II. 3. Spectroscopie infra-rouge :

La spectroscopie par infra-rouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. En catalyse, cette technique permet d'identifier les groupes structuraux à la surface des silicates au titane et de déterminer les propriétés des sites catalytiques. De plus, cette technique permet l'étude en direct d'une réaction catalytique sur la surface de ces matériaux. Ainsi, il est possible d'identifier les différents intermédiaires pendant la réaction.

Le rayonnement infra-rouge est moins énergétique que les rayonnements ultra-violet et visibles. Ses longueurs d'ondes n'affectent pas la configuration électronique des atomes, mais elles peuvent être absorbées par les molécules. Si la fréquence du rayonnement infrarouge concorde avec la fréquence naturelle de vibration de la molécule, la molécule absorbera le rayonnement. Cela crée une fluctuation dans l'amplitude de vibration de la molécule ce qui entraîne un changement dans le moment dipolaire de la molécule. De même, les molécules asymétriques tournent autour de leur centre de gravité, ce qui provoque un changement périodique du dipôle. Les molécules qui subissent un changement dans leur moment dipolaire peuvent absorber les rayonnements infra-rouges.

Les silicalites au titane montrent une bande d'absorption caractéristique située à  $960 \text{ cm}^{-1}$  [30, 32, 34]. Cette bande est universellement rapportée et elle est utilisée comme empreinte digitale pour les silicates au titane. L'intensité de cette bande est directement proportionnelle à la teneur en titane intra réseau [66]. Cette technique permet aussi d'évaluer

la teneur en Si-O-Ti dans les catalyseurs [34]. Ces analyses étaient faites par un appareils de Perkin-Elmer.

#### II. 4. Acidité des catalyseurs :

La mesure d'acidité des catalyseurs permet de prouver l'existence des sites acides de type Lewis et Bronsted. Cette technique est basée sur l'adsorption de pyridine.

La pyridine forme avec les molécules accepteuses d'électrons des complexes par liaison de coordination et avec les molécules donneurs de protons. Elle peut aussi former des espèces liées par liaison pontale, hydrogène en général, réversiblement adsorbées à la température ambiante. Les différentes bandes d'absorption IR caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le tableau suivant.

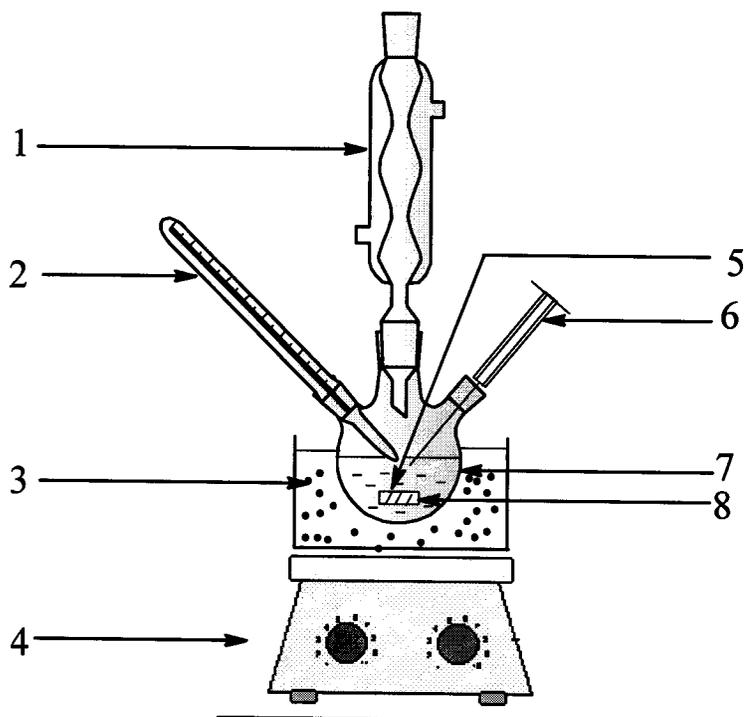
**Tableau 1:** Fréquences d'adsorption pour les différentes formes de complexation de la Pyridine

Espèces détectées	Nombre d'onde du pic d'adsorption
Ion pyridinium (sites acides de Bronsted)	1540 $\text{cm}^{-1}$
Pyridine coordonnée (sites acides de Lewis)	1450 $\text{cm}^{-1}$ (l'intensité varie avec le nombre de sites) 1620 $\text{cm}^{-1}$ (le nombre d'onde augmente avec la force d'acidité)

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Bronsted), des espèces coordonnées (acidité de Lewis). Elle nous renseigne sur la force de l'acidité de Lewis, tandis que l'intensité de la vibration à 1450  $\text{cm}^{-1}$  donne une approche sur le nombre de ces sites [67]. L'acidité des silicates au titane est mesurée par un spectromètre (NICOLET 750 Magma IRT) à transformation de Fourier.

#### III. Tests de l'époxydation catalytique du cyclohexène

Les tests catalytiques d'époxydation sont effectués selon la procédure de Klein et al. Dans un ballon tri col équipé d'un réfrigérant (Figure 1), on introduit 4 ml de cyclohexène, en suite, on ajoute 3,8ml d'heptane avec 1,8 ml de TBHP. Après avoir maintenu le mélange à 75 °C, en additionne 150 mg de catalyseur dans le mélange.



- |                                   |                         |                   |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| 1 : Réfrigérant.                  | 2 : Thermomètre.        | 3 : Bain d'huile. |
| 4 : Plaque chauffante agitatrice. | 5 : Entré de gaz.       | 6 : Seringue.     |
| 7 : Ballon tri col.               | 8 : Barreau magnétique. |                   |

**Figure 1 :** Montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

L'étude des cinétiques d'époxydation est suivie par chromatographie en phase gazeuse (CPG), qui est disponible dans notre laboratoire.

### III. 1. Principe de la technique :

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

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

sur l'enregistreur. La figure 2 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.

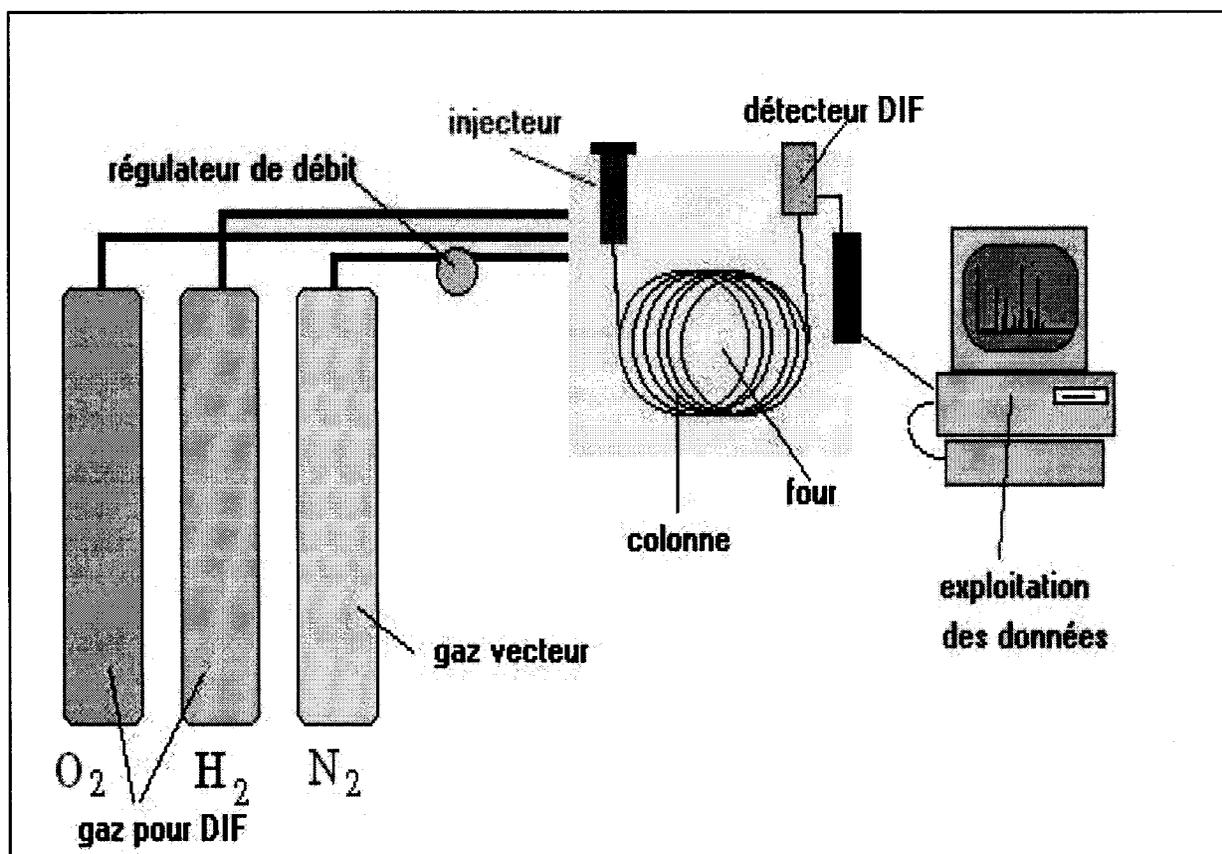


Figure 2: Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse

### III. 2. Condition d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne ( 10% chromosorb waw) d'une longueur de 200 cm et d'un détecteur FID couplé a un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

- Pressions :
  - i.  $P(N_2) = 120 \text{ KPa}$
  - ii.  $P(O_2) = 20 \text{ KPa}$
  - iii.  $P(H_2) = 40 \text{ KPa}$
- Température du four :  $100^\circ\text{C}$

### III. 3. Etalonnage de la CPG :

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

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

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

$n_x$  et  $n_{et}$  sont respectivement, le nombre de mols de l'oxyde du cyclohexène et de l'étalon interne.

$A_x$  et  $A_{et}$  sont respectivement, les aires du pic chromatographique de l'oxyde du cyclohexène et de l'étalon interne.

En traçant  $n_x/n_{et} = f(A_x/A_{et})$  (figures 3) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse  $\lambda_x/\lambda_{et}$ .

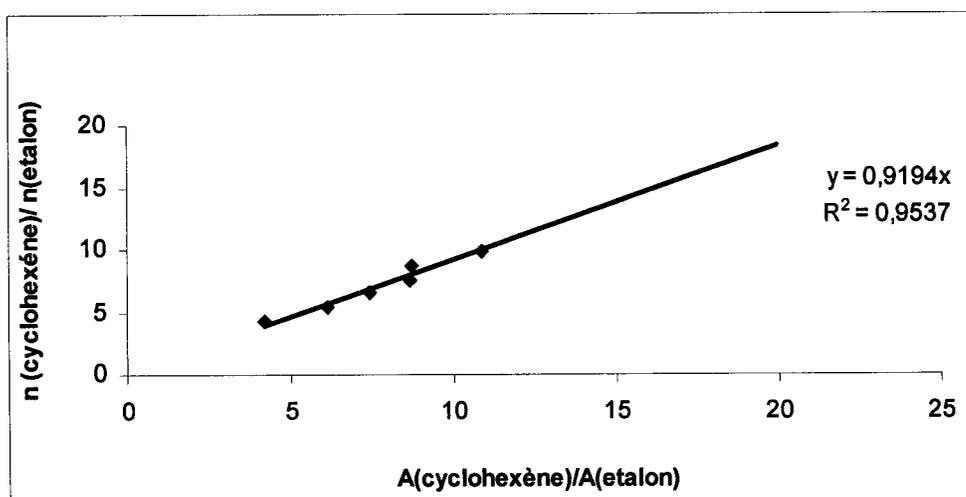


Figure 3: Courbe d'étalonnage d'oxyde de cyclohexène

Le rendement de l'oxyde de cyclohexène est calculé par la relation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = (\text{nombre de mol d'oxyde de cyclohexène}) / (\text{nombre de mol de cyclohexène initial})$$

## **Résultats et Discussions**

### I. Test d'époxydation à blanc

Nous avons testé la réaction de l'époxydation du cyclohexène sans catalyseur. Le test à blanc de l'époxydation du cyclohexène pendant 8h sans catalyseur n'aboutit à aucun résultat.

### II. Test d'époxydation avec le $\text{TiO}_2$ et $\text{SiO}_2$

Le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{SiO}_2$  préparés par la voie sol-gel calciné à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sont testés pour cette réaction, ces tests ne montrent aucun résultat d'époxydation. Ceci est dû évidemment à l'absence des sites actifs de l'époxydation (Ti-O-Si) dans les deux catalyseurs [34].

La spectroscopie UV-visible de  $\text{TiO}_2$  calciné à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  montre une large bande entre 310 nm et 350 nm indiquant la forme octaédrique de  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase (figure 1) [31]. Ceci concorde avec les résultats de la DRX (figure 2) qui ont montré l'existence de la phase anatase du titane dans ce matériau [31].

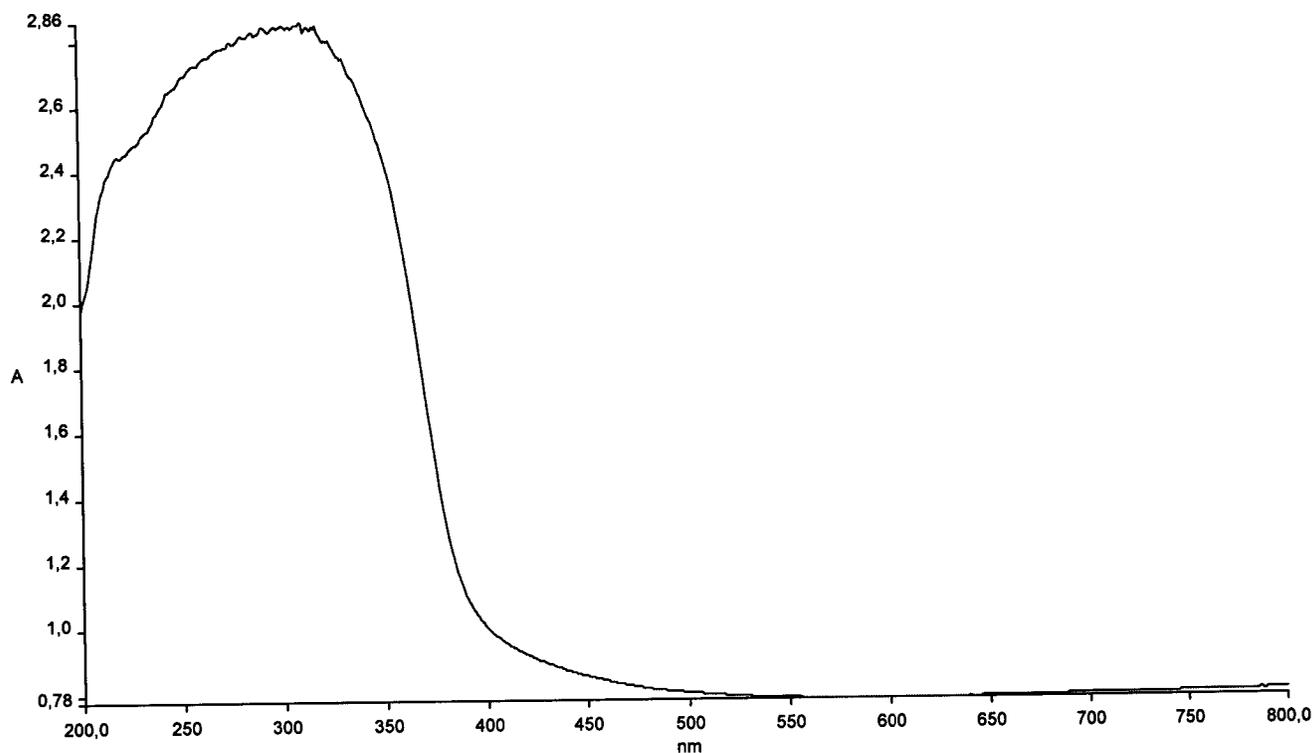


Figure 1 : UV-vis de  $\text{TiO}_2$  calciné à  $500\text{ }^\circ\text{C}$

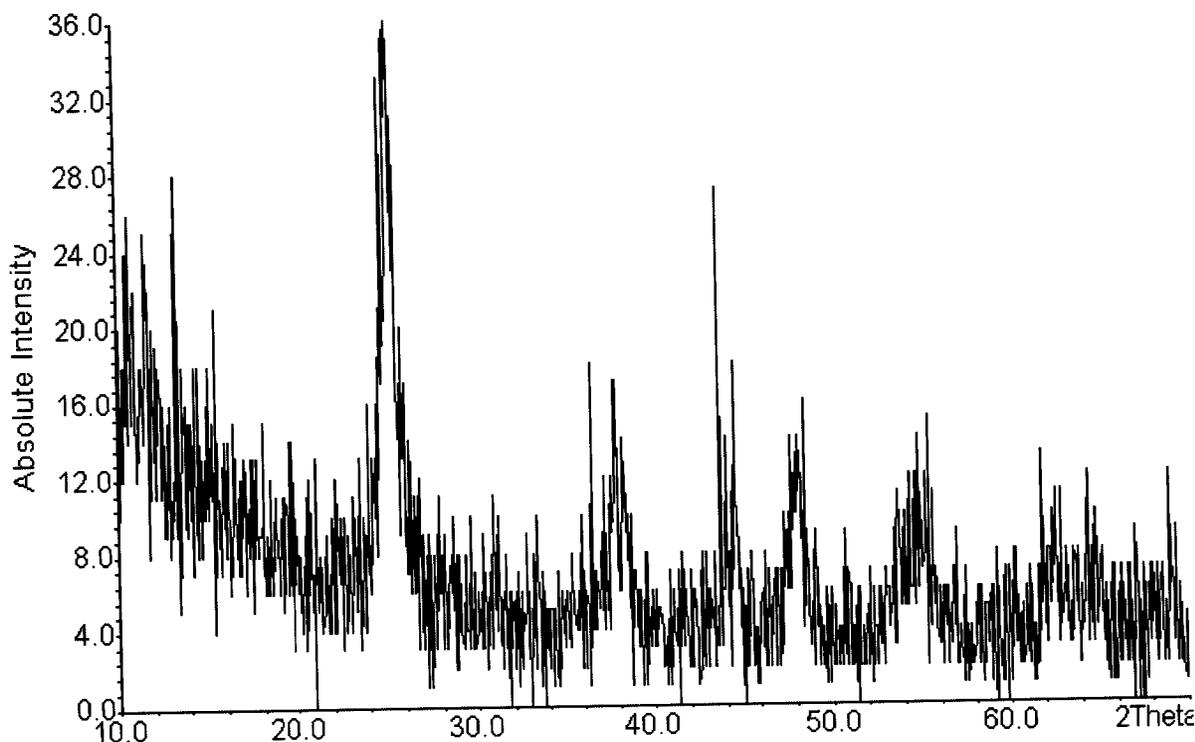


Figure 2: DRX de  $\text{TiO}_2$  calciné à 500 °C

### III. Epoxydation du cyclohexène par 2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

#### III. 1. L'effet de la température de calcination des catalyseurs

##### III. 1. 1. Epoxydation du cyclohexène par le 2 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ calciné à 250 °C

###### a. Effet de l'oxydant

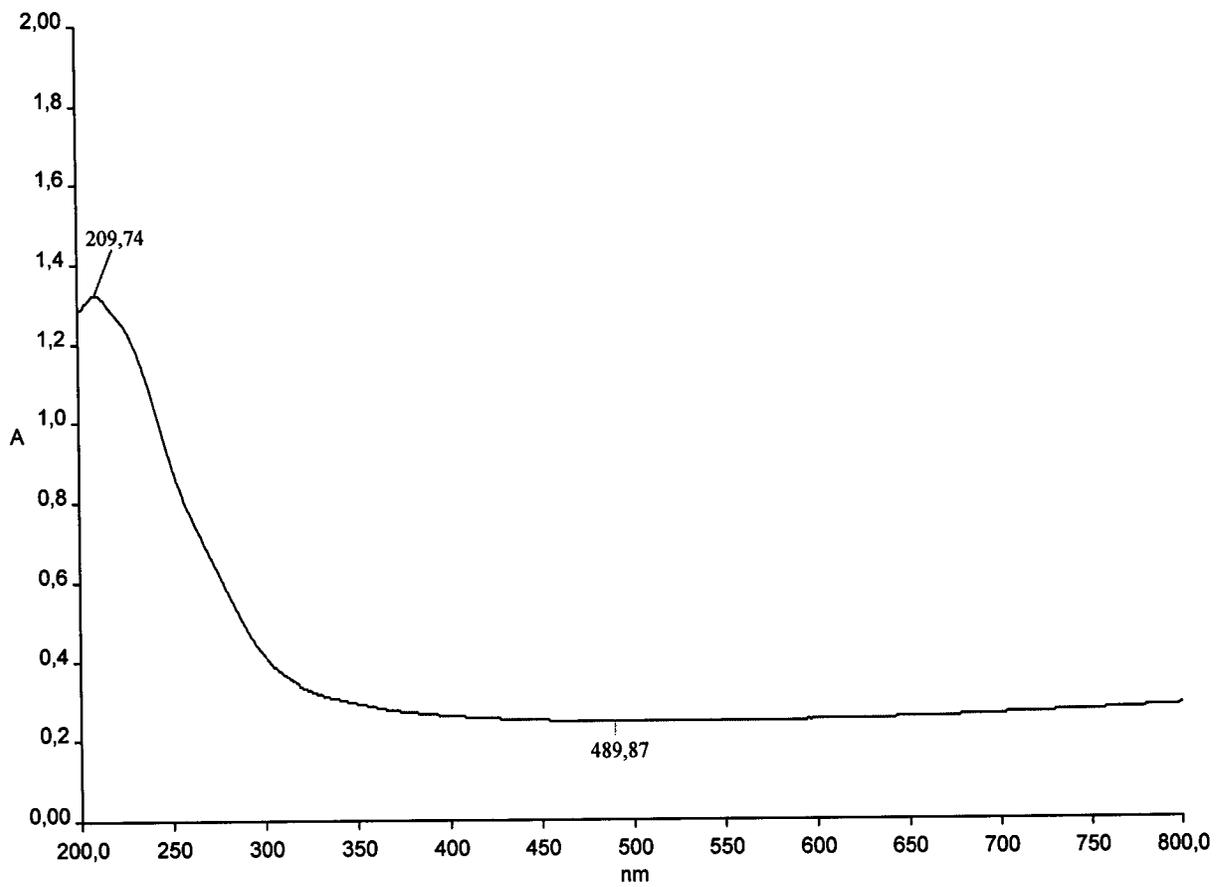
###### a. 1. $\text{H}_2\text{O}_2$

La réaction d'époxydation du cyclohexène par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de 2%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 250°C ne présente aucun résultat. Ce système est constitué de trois phases, la phase aqueuse (10 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), la phase organique (cyclohexène et le solvant) et la phase solide (catalyseur), ce qui rend le contact des réactifs moins important.

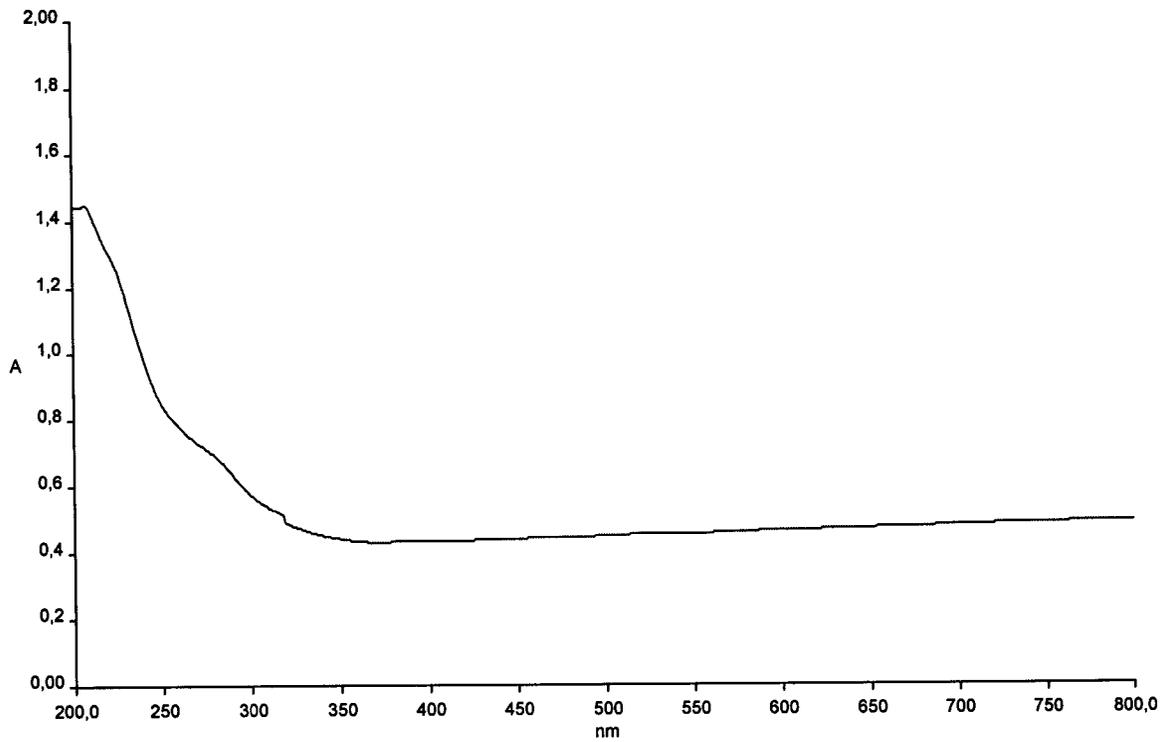
En plus la quantité importante de  $\text{H}_2\text{O}$  trouvée dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorise plus de rétention des molécules d'eau à la surface du catalyseur empêchant ainsi l'arrivée des réactifs sur le site actif [38].

Pour voir l'effet de l'eau sur ce catalyseur, nous avons étudié la différence entre le 2%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 250°C qui est séché à 120 °C pendant une nuit et le même matériau

mélangé avec une quantité faible de l'eau. Les résultats de la spectroscopie d'UV-visible sont donnés sur les figures 3 et 4.



**Figure 3 :** UV-vis de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C séché.



**Figure 4 :** UV-vis de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C humidifié.

La bande d'absorption à environ 210 nm est attribuée au titane tétraédrique (Ti-O-Si) dans les deux cas. Cependant, on observe une inflexion à environ de 260 nm pour le matériau humidifié. La déconvolution des pics du spectre d'UV-visible de ce catalyseur par le PeackFit a donné les résultats suivants :

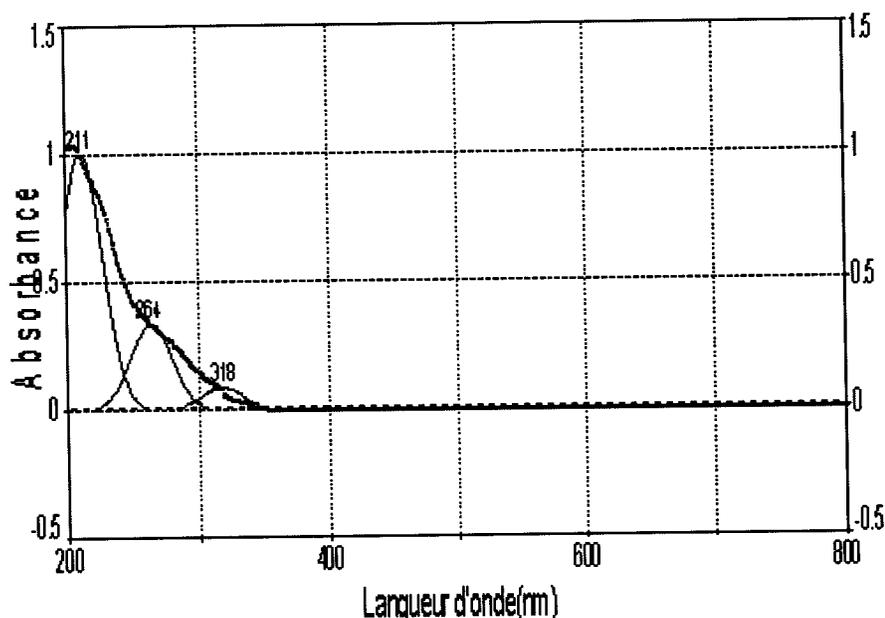


Figure 5: Déconvolution des pics d'UV-vis de 2%TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C

Ce résultat de déconvolution montre trois bandes d'adsorption à 211, 264 et 318 nm. La première bande est attribuée au titane tétraédrique, la deuxième prouve l'existence du titane octaédrique (cette forme est dû à la coordination des molécules d'eau au titane) et la dernière correspond au titane polymérique. Ces deux dernières diminuent l'acidité du catalyseur, et par conséquent, le rendement d'époxydation décroît. Ce qui montre que la présence de molécules de l'eau désactive le catalyseur.

En outre, Urakawa et al ont montré que les molécules de l'eau hydrolysent les sites Ti-O-Si [43]. Ce qui engendre une diminution de la dispersion de Ti-O-Si, ce qui provoque ainsi la régression du rendement d'époxydation.

D'autre part nous avons remarqué que ce matériau passe de la couleur blanche à la couleur jaune quant il est mélangé avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ceci est dû à la transformation de la forme tétraédrique vers la forme octaédrique du titane.

**a. 2. TBHP**

**a. 2. 1. Effet du solvant**

**a. 2. 1. 1. Heptane**

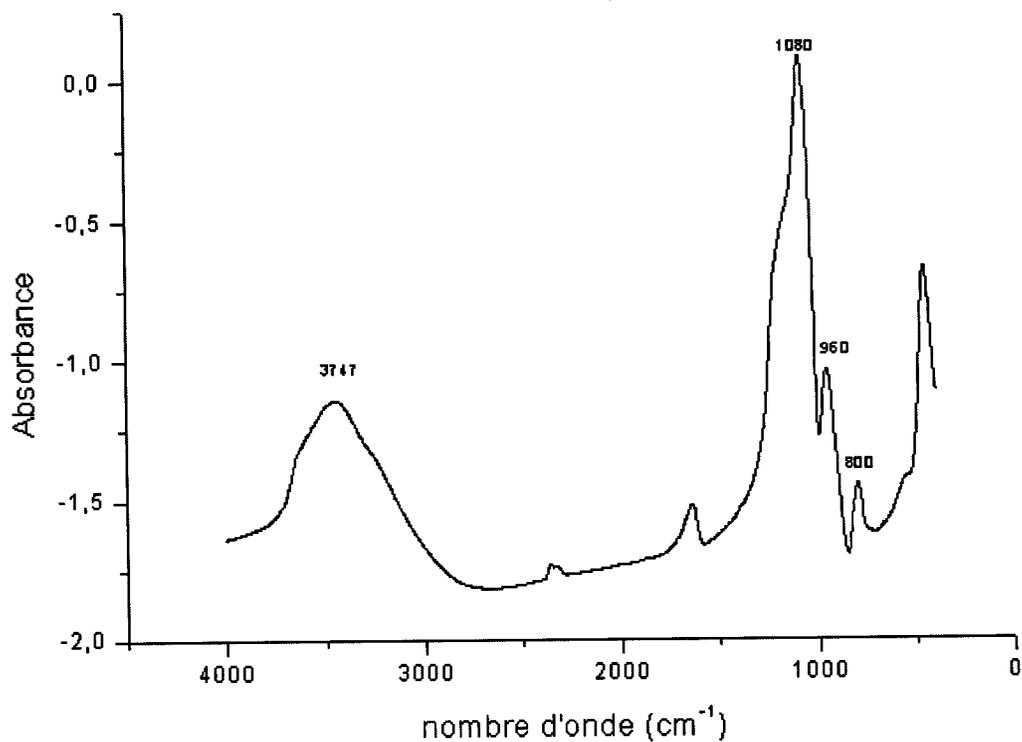
La réaction de l'époxydation du cyclohexène catalysée par le 2 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C en présence de l'heptane a permis d'avoir un rendement d'oxyde de cyclohexène de 14,26 % après 3h de réaction (tableau 1).

**Tableau 2 :** Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, solvant : heptane

Temps (heure)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0
0,25	0
0,5	0
1	2,39
2	6,24
3	<b>14,26</b>
4	11,86
5	13,48
6	13,98

Ce résultat montre l'efficacité de TBHP par rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui est dû à la simplicité du système formé par le TBHP (il y a que deux phases), aussi à la quantité faible d'eau présente dans la réaction.

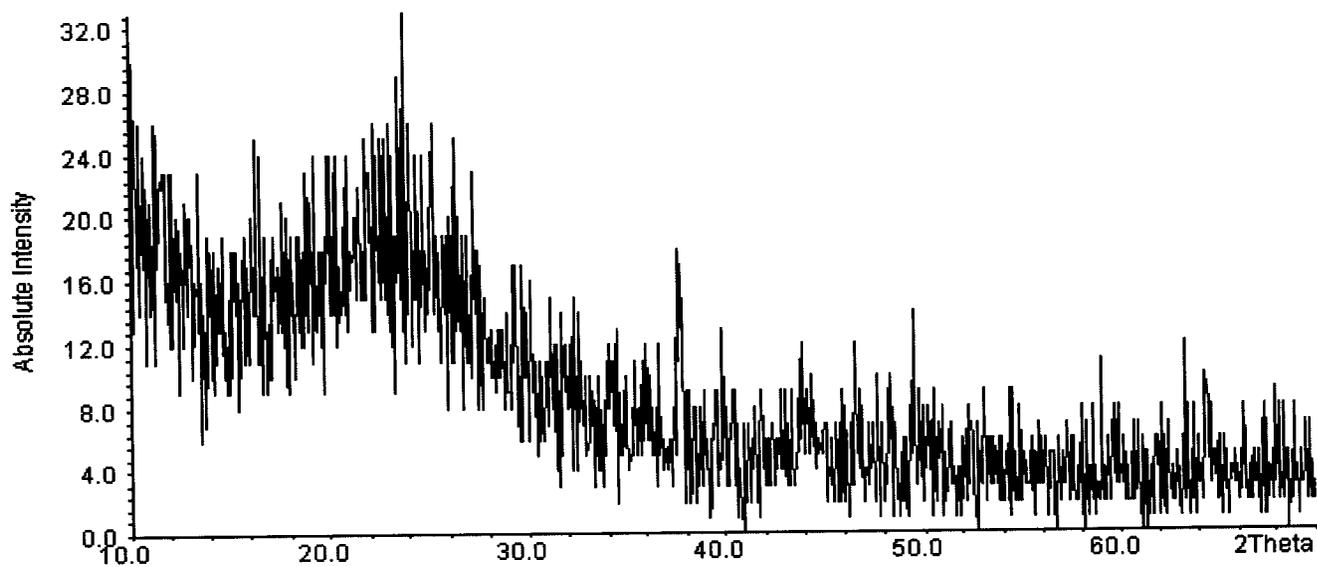
Cette activité catalytique est dû essentiellement à la présence des sites Ti-O-Si. (Voir plus haut). Aussi l'analyse FTIR a montré un pic à 960 cm<sup>-1</sup> présentant l'élongation Ti-O-Si (figure 6) [27].



**Figure 6** : FTIR de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C

800 cm<sup>-1</sup> : Si-O-Si, 960 cm<sup>-1</sup> : Ti-O-Si [68], 1080 cm<sup>-1</sup> : Si-O-Si [69], 3747 cm<sup>-1</sup> : OH [70].

L'analyse DRX de ce catalyseur a montré sa forme amorphe (figure 7). Cette propriété structurale est connue pour les silicates au titane qui présente une bonne activité catalytique d'époxydation.



**Figure 7** : Spectre DRX de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C

**a. 2. 1. 2. Décane**

La réaction d'époxydation du cyclohexène dans le décane aboutit un rendement important (13,73%) d'oxyde de cyclohexène après 11h de réaction, mais qui est légèrement inférieur que celle de l'heptane (14,26%) (tableau2).

**Tableau 2 :** Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, solvant : décane

Temps (h)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	0,36
2	2,14
3	5,34
4	6,80
5	9,67
6	9,84
7	12,16
8	12,50
9	11,51
10	12,94
11	<b>13,73</b>

Cette diminution est dû probablement à un azéotrope qui se forme entre l'eau et heptane, ce qui permet d'éliminer l'eau en continue.

**a. 2. 1. 3. Tertio butanol, Acétonitrile**

L'utilisation du tertiobutanol et de l'acétonitrile comme solvants ne donnent aucun résultat pour la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Ce catalyseur a été étudié par Hutter et al [71] pour la réaction d'époxydation, il a été démontré dans cette étude que ce matériau est hydrophile. Donc l'affinité du tertiobutanol et avec ce catalyseur est importante, ce qui favorise la rétention de ces molécules sur ce catalyseur.

Oki et al ont étudié l'effet de l'acétonitrile sur les réactions d'époxydation du cyclohexène, ils ont expliqué la diminution du rendement d'époxyde par la complexation des atomes de titane par les molécules d'acétonitrile. Cette dernière provoque ainsi la désactivation du catalyseur [38].

Pour expliquer mieux les résultats d'époxydation du cyclohexène, nous avons évalué le degré d'hydrophobicité des catalyseurs par la quantification des groupements (OH) dans ces matériaux [72], et la teneur des sites Si-O-Ti qu'ils contiennent. Ceci est basé sur le calcul des aires des pics d'FTIR correspondants aux groupements (OH) à  $3747\text{ cm}^{-1}$  [30], Si-O-Ti à  $960\text{ cm}^{-1}$  et Si-O-Si à  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

❖ **Evaluation de l'hydrophobicité des catalyseurs 2%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

L'évaluation de l'hydrophobicité des catalyseurs est exprimée par l'indice de l'hydrophobicité qui est définie par le rapport entre l'aire du pic du groupement OH à  $3747\text{ cm}^{-1}$  et l'aire du pic de Si-O-Si à  $1200\text{ cm}^{-1}$  du FTIR pour chaque température de calcination (250, 400, 600 °C). Le calcul des aires est effectué par la déconvolution des pics FTIR (figure 8).

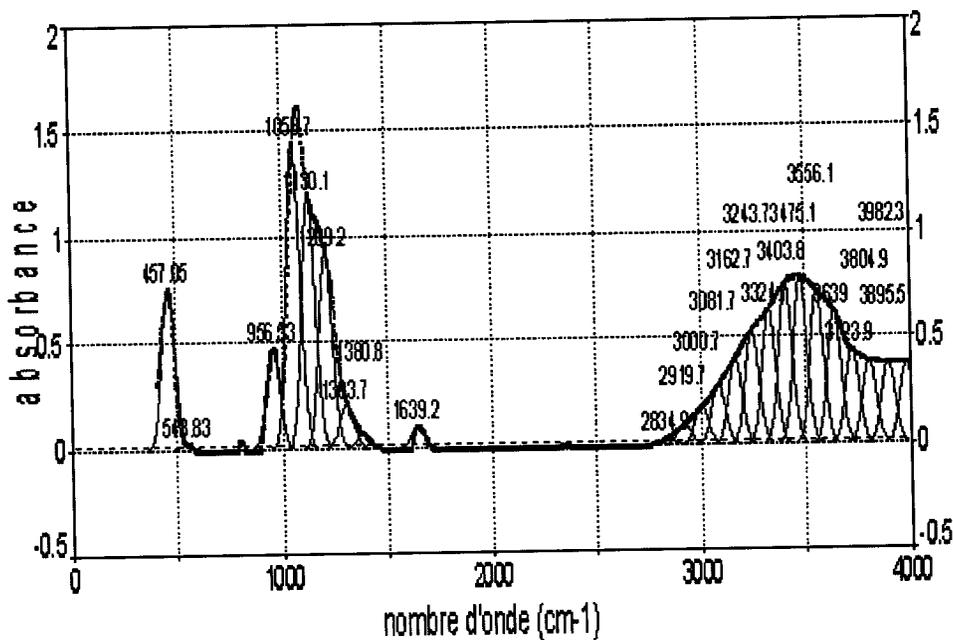


Figure 8 : La déconvolution des pics FTIR du 2%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

❖ **Dispersion de Ti-O-Si**

La méthode de calcul de la dispersion de Ti-O-Si est déjà citée dans l'étude bibliographique, elle est donnée par la relation suivante :

$$D = [I(\text{Ti-O-Si})/I(\text{Si-O-Si})] * [x_{\text{Si}}/x_{\text{Ti}}] \quad [36]$$

$I(\text{Ti-O-Si})$  et  $I(\text{Si-O-Si})$  sont les aires de pics des spectres FTIR qui correspondent respectivement à 960 et 1210  $\text{cm}^{-1}$ ,  $x_{\text{Si}}$  et  $x_{\text{Ti}}$  sont les fractions molaires de chaque élément. Les aires des pics  $I(\text{Ti-O-Si})$  et  $I(\text{Si-O-Si})$  étaient calculées aussi par la déconvolution des pics (figure 9).

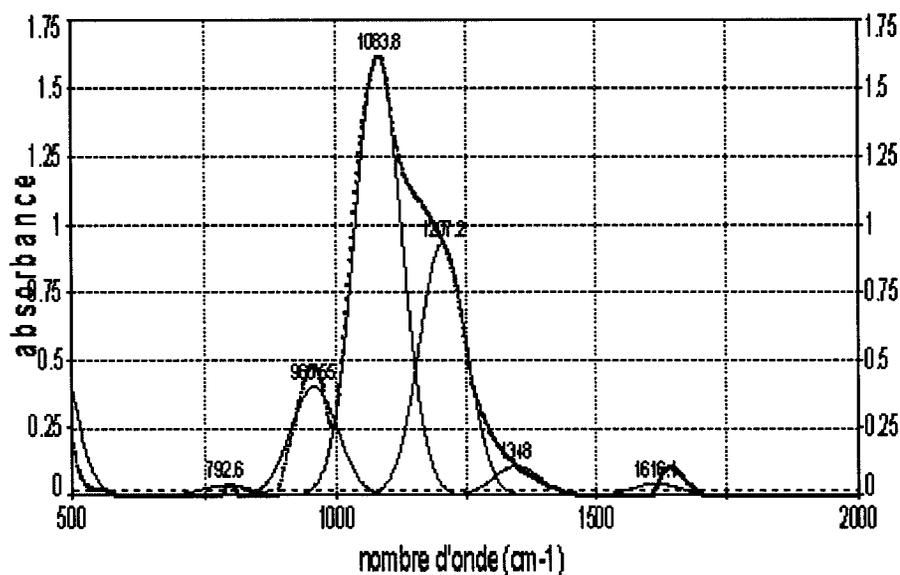


Figure 9 : La déconvolution des pics FTIR du 2%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Le tableau suivant récapitule les résultats de l'indice de l'hydrophobicité et la dispersion de chaque catalyseur.

Tableau 3: La dispersion et l'indice de l'hydrophobicité des catalyseurs

Catalyseurs 2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ calcinés à différentes températures	Indice d'hydrophobicité	Dispersion
250 °C	1,6	31,15
400 °C	12,75	50,70
600 °C	0,71	14,48

Pour étudier l'effet de ces propriétés (hydrophobicité et la dispersion), nous avons testé la réaction d'époxydation du cyclohexène par ce catalyseur calciné aux deux autres températures (400 et 600°C).

### III. 1. 2. Test d'époxydation avec 2% TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> 400 °C

#### a. Effet de l'oxydant

##### a. 1. 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le test de l'époxydation du cyclohexène avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne montre aucun résultat. Cela revient aux causes précédentes décrites dans le premier cas.

##### a. 2. TBHP

##### a. 2. 1. Effet de solvant

##### a. 2. 1. 1. Heptane

La réaction de l'époxydation du cyclohexène par 2 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400°C en utilisant le TBHP comme oxydant a permis d'avoir un rendement maximal d'oxyde de cyclohexène de l'ordre de 5,13 % après 6h de réaction (tableau 6). Nous signalons que ce rendement est inférieur au catalyseur calciné à 250°C (14,26 %).

**Tableau 6:** Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, solvant : heptane.

Temps (heure)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	0,54
2	0,54
3	0,51
4	1,16
5	1,11
6	<b>5,14</b>
7	4,32

Comme pour le catalyseur calciné à 250°C, cette activité est dû à la présence des sites Ti-O-Si. Ceci est prouvé par la spectroscopie UV-visible (figure 10), le spectre montre une bande à 210 nm prouvant l'existence du titane isolé.

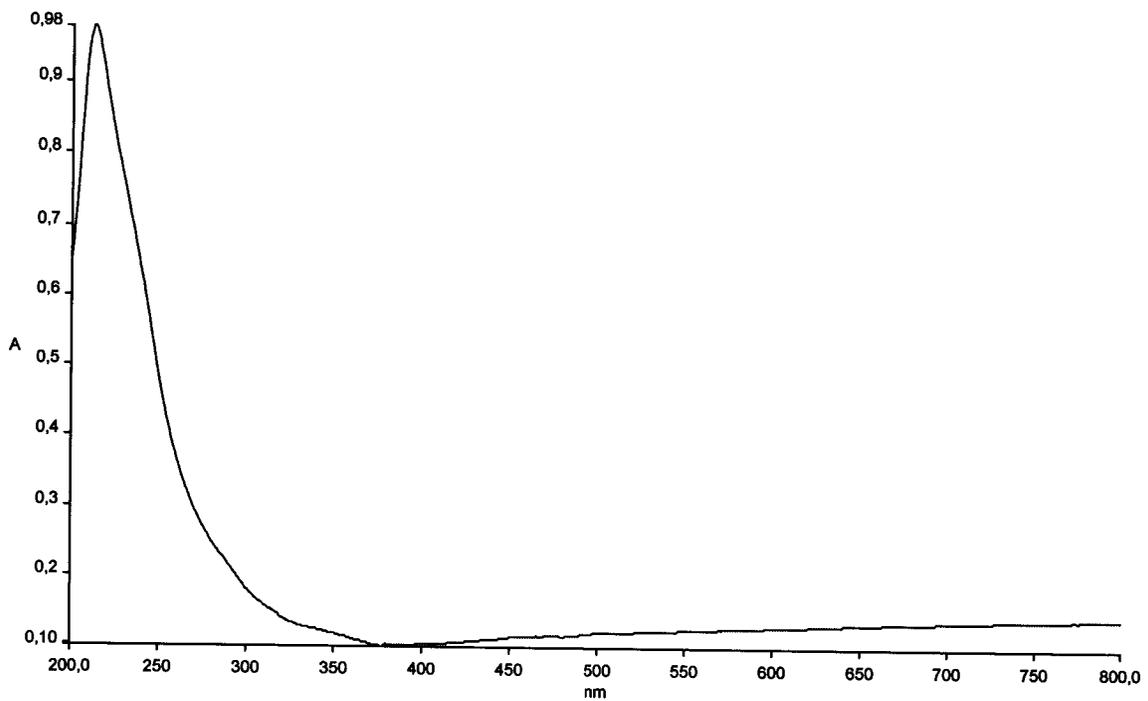


Figure 10 : UV-vis de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné 400°C

La caractérisation de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400°C par FTIR montre aussi l'existence de Ti-O-Si. Ce spectre exhibe un pic à 960 cm<sup>-1</sup>(figure 11).

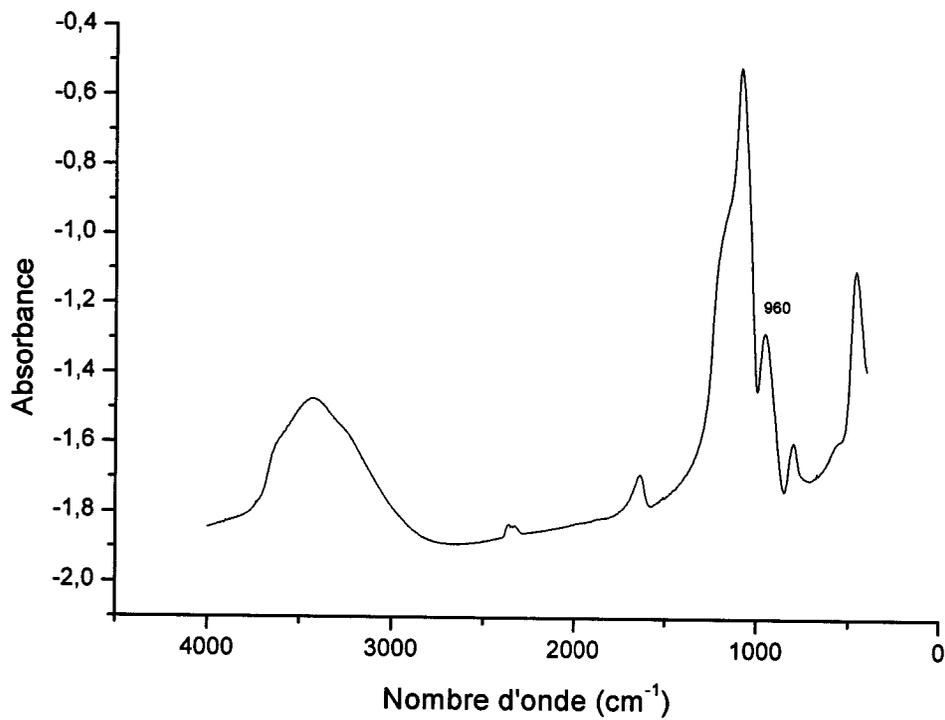
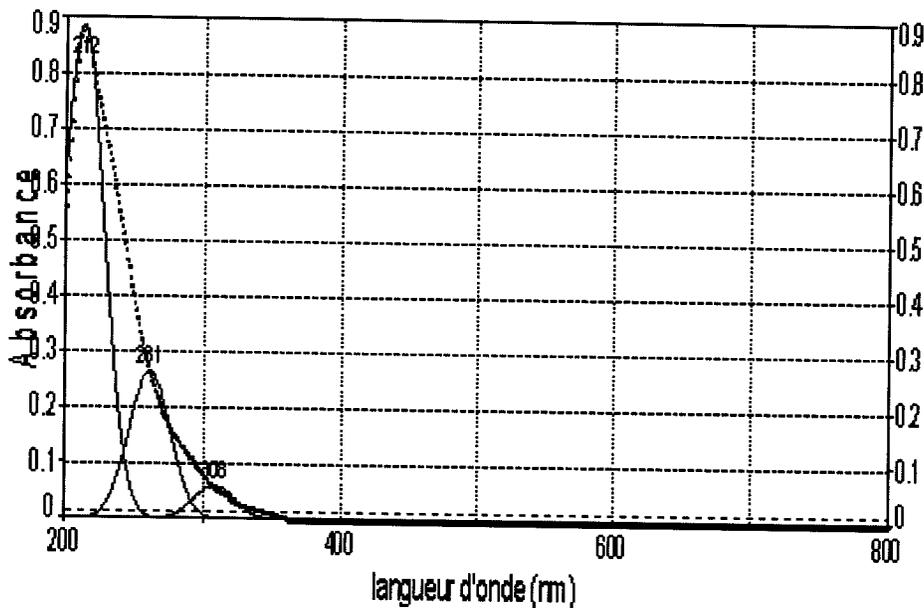


Figure 11: FTIR de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400 °C

La diminution du rendement en oxyde du cyclohexène lors de l'époxydation catalysée par le matériau calciné à 400°C et utilisant l'heptane comme solvant est expliquée par la propriété d'hydrophobicité et par l'apparition du titane octaédrique.

En effet, la déconvolution des pics du spectre d'UV-visible de 2%TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400 °C montre trois bandes d'absorption : 212, 261 et 308 nm (figure12). La première bande est attribuée au titane isolé, la deuxième correspond au titane octaédrique partiellement isolé et la dernière représente le titane octaédrique mais qui est polymérique. Nous avons vu auparavant, que ces deux formes ne présentent aucune activité catalytique d'époxydation.



**Figure 12:** Déconvolution des pics UV-vis de 2%TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400°C

De plus, l'indice d'hydrophobicité de 2%TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400 °C (12,75) est plus important que celui calciné à 250 °C (1,6). Ce qui montre que l'affinité de ce dernier avec l'heptane est faible par rapport au premier catalyseur. Ceci permet plus de rétention des réactifs vers la surface de 2%TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C. Et par conséquent le rendement de l'époxydation devient plus faible pour le catalyseur 2%TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400 °C.

Pour étudier l'effet de l'hydrophobicité de ce catalyseur, nous avons testé cette réaction en présence de deux solvants polaires (tertio butanol et acétonitrile).

**III. 1. 3. Epoxydation du cyclohexène par le 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 600 °C**

**a. Effet de l'oxydant**

**a. 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

L'époxydation du cyclohexène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par le 2 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 600 °C ne montre aucune activité, l'explication restant la même.

**a. 2. TBHP**

**a. 2. 1. Effet de solvant**

**a. 2. 1. 1. Heptane**

Le rendement d'oxyde de cyclohexène sous ces conditions (2 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 600 °C) est de 9,45 % après 7 h de réaction (tableau 6), valeur comprise entre 14,26 % (2 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C) et 5,13% (2 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400°C).

**Tableau 6 :** Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, solvant : Heptane

Temps (heure)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	4,36
2	4,60
3	3,88
4	3,41
5	3,43
6	8,15
7	<b>9,46</b>
8	8,85
9	8,69

Le catalyseur 2 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 600 °C contient aussi des ponts Ti-O-Si, ceci est prouvé aussi par UV-visible (figure 14) et par FTIR (figure 15).

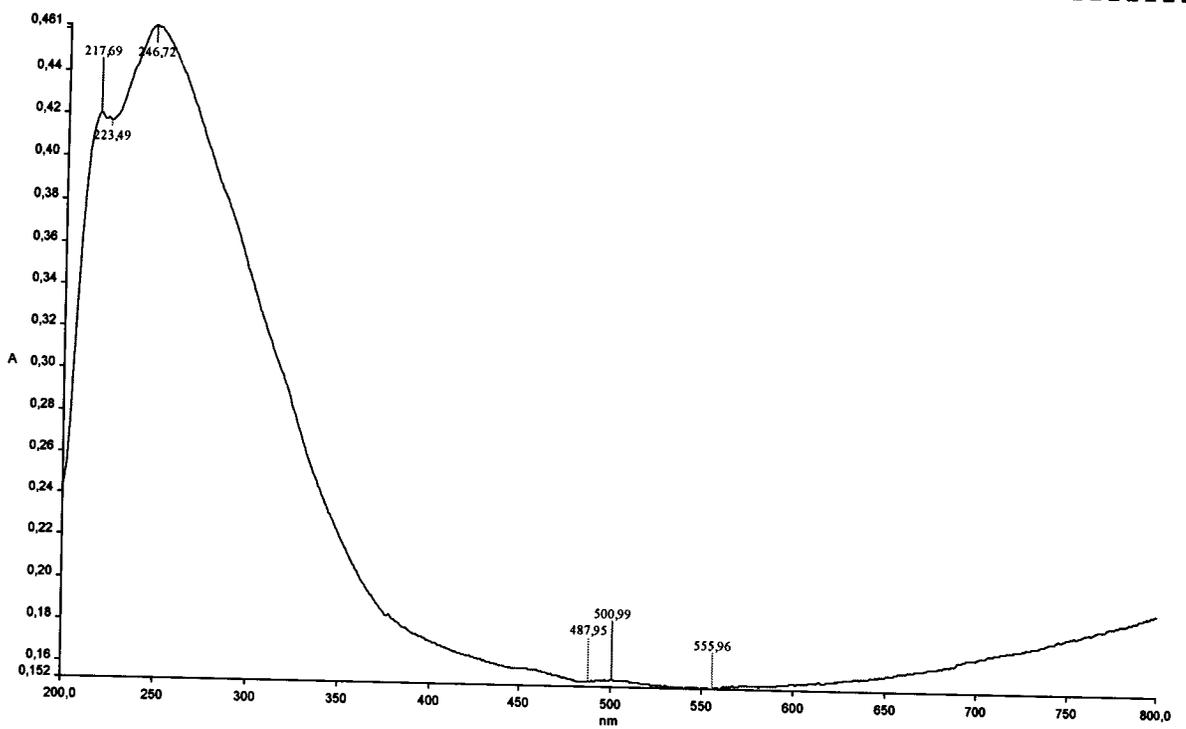


Figure 14 : Spectre UV-vis de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné 600°C

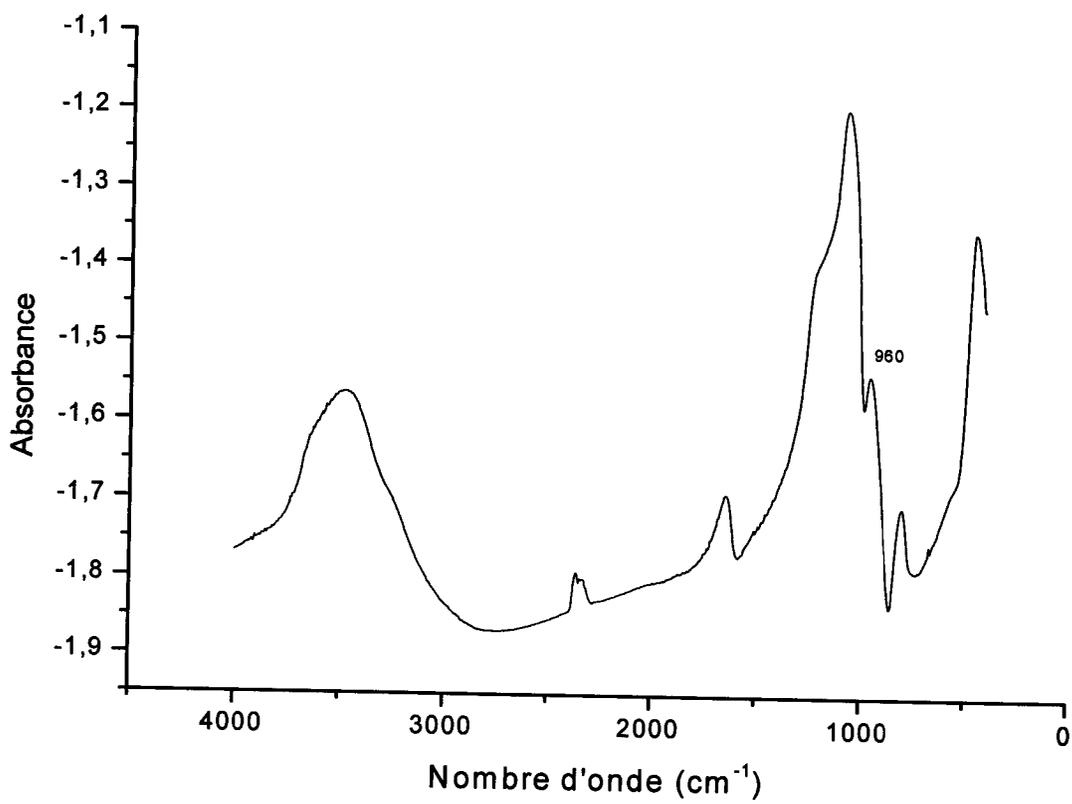
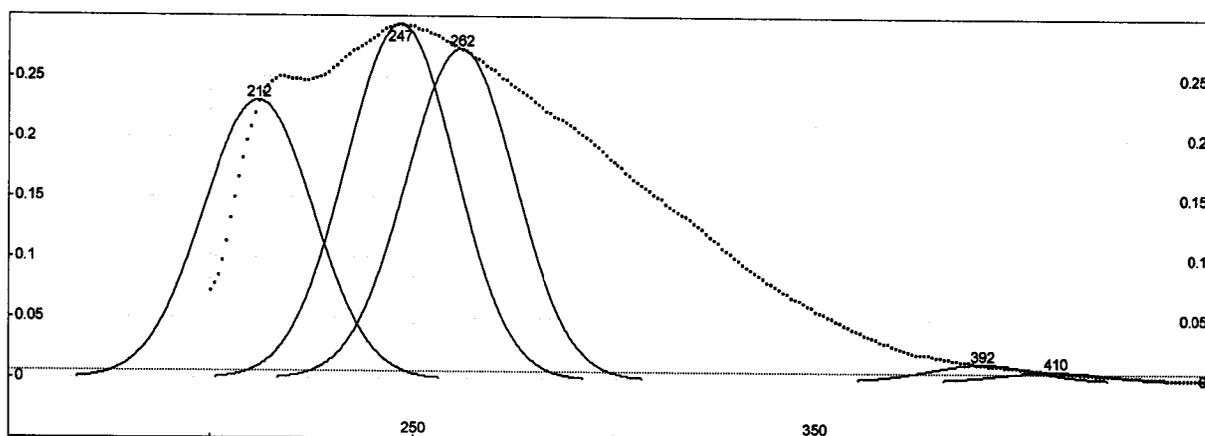


Figure 15 : Spectre FTIR de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné 600°C

L'augmentation du rendement d'oxyde du cyclohexène (9,45%) pour le 2 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 600 °C par rapport à 2 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 400 °C (5,13%) est dû essentiellement à la diminution de l'indice de l'hydrophobicité qui passe de 2,75 pour le deuxième catalyseur à 0,71 pour le premier catalyseur. Ceci fait que l'heptane est moins retenu sur la surface du catalyseur 2 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 600 °C. Et par conséquent, le rendement en oxyde du cyclohexène augmente.

De même, nous remarquons que le rendement de l'oxyde du cyclohexène dans le cas 2 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 600 °C (9,45%) est inférieur à celui de 2 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 250°C (14,26%) malgré que le premier soit moins hydrophobe. La caractérisation par la spectroscopie d'UV-visible de 2 %  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 600 °C a montré une bande à environ de 250 nm (figure 14). La déconvolution des pics du spectre UV-visible a permis l'apparition des bandes à 212, 262 et 392 nm (figure 16). Ceci prouve l'existence du titane isolé (212 nm) avec une quantité importante du titane octaédrique (262 nm) qui n'est pas active pour l'époxydation, comme nous l'avons montré plus haut.



**Figure 16 :** Déconvolution des pics d'UV-vis de 2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 600 °C

Nous signalons que ce catalyseur (2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 600 °C) ne contient aucune phase cristallisée (figure 17).

### a. 2. 1. 2. Tertio butanol

L'époxydation du cyclohexène on utilisant le tertio butanol comme solvant donne un rendement faible d'oxyde de cyclohexène (0,48 %) par rapport à l'heptane (5,13 %) après 9 h de réaction. Cette valeur est expliquée par le caractère protique du tertio butanol qui le maintien plus à la surface du catalyseur comparativement à l'heptane. Cependant, signalons que ce test catalytique est positif par rapport à celui calciné à 250 °C (0%). Ceci est dû à l'augmentation de l'indice de l'hydrophobicité de 1,6 (matériau calciné à 250°C) à 12,75 (matériau calciné à 400°C). Ceci montre que le tertio-butanol est moins retenu à la surface du catalyseur calciné à 400 °C par rapport à celui calciné à 250 °C.

### a. 2. 1. 3. Acétonitrile

L'utilisation de l'acétonitrile comme solvant ne donne aucune activité de notre matériau. Ceci peut être expliqué par la complexation des atomes de titane par les molécules d'acétonitrile [36].

Il faut noter également que ce catalyseur (2%TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 400°C) ne contient aucune phase cristallisée(figure13).

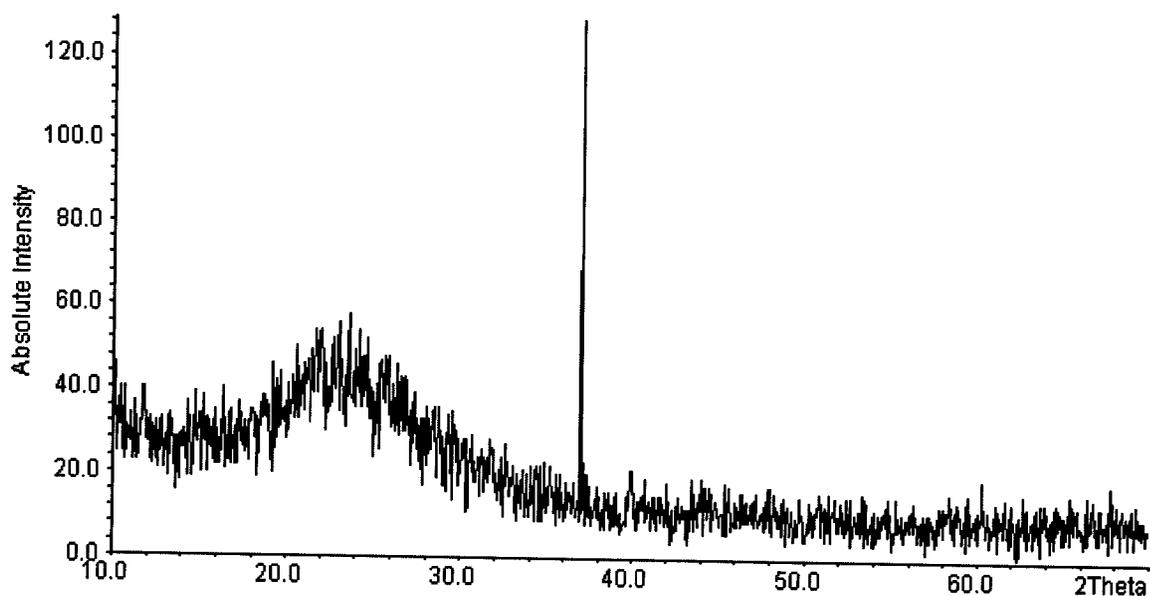


Figure 13: Spectre de DRX de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné 400°C

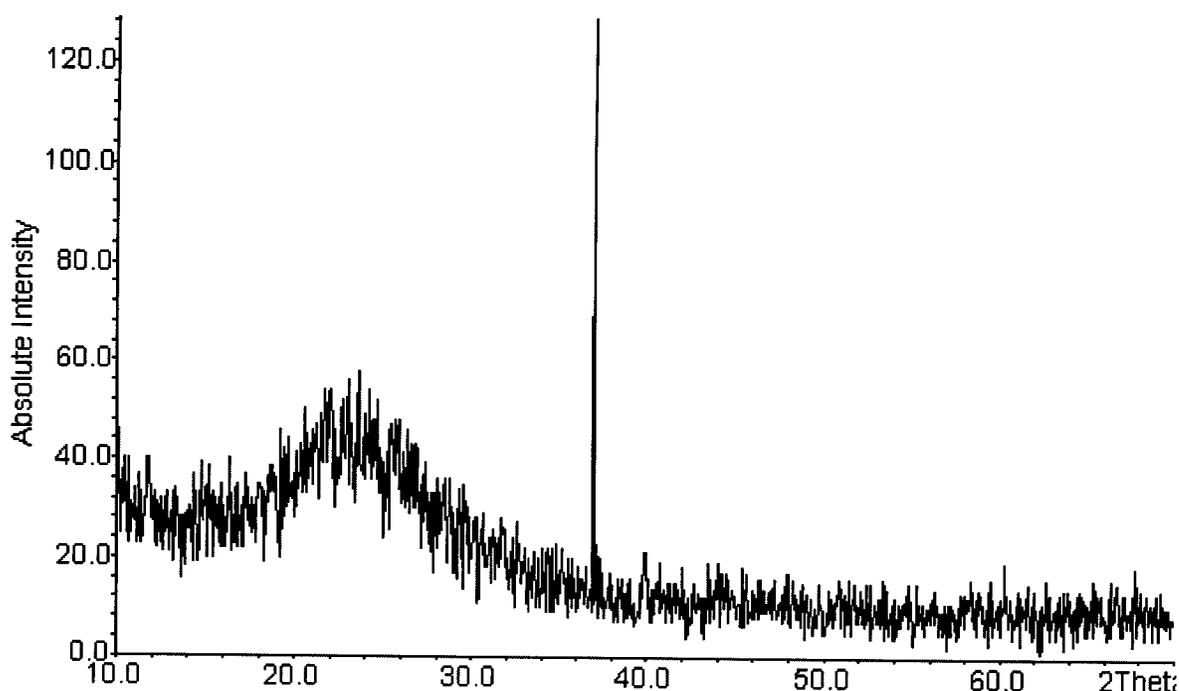


Figure 17 : DRX de 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné 600°C

**a. 2. 1. 2. Acétonitrile**

Le test catalytique de l'époxydation du cyclohexène en utilisant l'acétonitrile comme solvant donne un rendement d'oxyde de cyclohexène de 1,91 % (tableau 7). Ce rendement est plus important que dans le cas des catalyseurs calcinés à 250 ° C et 400 ° C.

**Tableau 7:** Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, solvant : Acétonitrile

Temps (h)	Rendement de
	l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	0,00
2	0,00
3	0,00
4	0,00
5	0,00
6	0,00
7	1,05
8	1,91

Pour le cas d'utilisation du tertiobutanol comme solvant, on n'observe aucun rendement d'oxyde du cyclohexène, ça revient à la faible valeur de l'indice d'hydrophobicité de ce catalyseur qui est de 0,71.

Il faut noter que certains systèmes présentent un rendement en fin de réaction qui diminue avec le temps final de la réaction. Ceci peut être expliqué par l'hydrolyse l'oxyde de cyclohexène donnant le diol correspondant comme le signalent certains auteurs [73].

Cette première étude a montré que la dispersion de (Ti-O-Si) n'influe pas sur les rendements des réactions, tandis que la nature hydrophobe des catalyseurs et la forme géométrique du titane influencent largement sur les résultats d'époxydation.

Au vu des résultats précédents, nous avons montré que le meilleur catalyseur est celui calciné à 250°C. Dans ce qui suit, nous allons essayer d'étudier quelques paramètres (température de réaction, le teneur en eau de l'oxydant et la méthode d'ajout de ce dernier) afin d'améliorer nos rendements. Le facteur de base de notre discussion est l'hydrophobicité de notre matériau.

### **III. 2. Effet de la température de l'époxydation du cyclohexène**

#### **III. 4. 1. Décane**

##### **a. T = 87 °C, T = 65 °C**

Le rendement de l'oxyde du cyclohexène dans le décane augmente avec l'augmentation de la température de réaction, il passe de 8,088 % pour une température de 65 °C à 34,65 % pour 87°C (tableau 8).

**Tableau 8** : Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 87°C, T = 65°C solvant ; décane

Temps (h)	Rendement de	Rendement de
	l'oxyde du cyclohexène (%), T = 87 °C	l'oxyde du cyclohexène (%), T = 65 °C
0	0,00	0,00
1	6,96	0,00
2	11,71	1,03
3	<b>34,66</b>	1,34
4	20,64	2,14
5	20,32	5,71
6	17,56	<b>8,09</b>
7	17,13	5,92
8	25,95	6,28
9	17,23	7,14

Le calcul théorique a montré que cette réaction est exothermique. Alors dans ce cas, on a l'augmentation de la conversion avec l'augmentation de la température. Ceci peut être dû à la régression du taux d'adsorption des réactifs sur le catalyseur par l'augmentation de la température, libérant donc plus de sites actifs.

Aussi nous avons remarqué que la couleur du catalyseur change de blanche vers le jaune lorsqu'il est mélangé avec le TBHP. Ce changement de couleur est dû à la formation du titane octaédrique. On pense que l'augmentation de la température diminue le nombre de molécules adsorbées sur la couche du TBHP coordonné de sur le catalyseur.

### III. 4. 2. Heptane

#### a. T = 55 °C

Le même effet de température était observé sur la réaction d'époxydation du cyclohexène avec l'heptane (1,36 % à 55 °C jusqu'à 14,26 % à 75 °C) (tableau 9).

**Tableau 9 :** Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 55, solvant ; heptane

Temps (h)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	1,06
2	1,31
3	0,55
4	1,13
5	<b>1,36</b>
6	0,84
7	0,59

### III. 5. Effet de la méthode d'ajout de l'oxydant sur la réaction d'époxydation du cyclohexène

Les résultats précédents ont montré l'effet négatif des substrats polaires qui présentent des bases de Lewis sur le 2% TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C. Nous signalons aussi que le TBHP est polaire, il peut s'adsorber directement à la surface de notre matériau et limite l'adsorption du cyclohexène. Dans le but de réduire cet effet, nous avons ajouté le TBHP lentement (de manière débimétrique à l'aide d'un perfuseur) au mélange réactionnel.

Cette méthode d'ajout a permis une amélioration du rendement en oxyde de cyclohexène qui a passé de 14,26 % pour le cas ordinaire à 15,69 % par cette méthode (tableau 10).

**Tableau 10 :** Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, solvant : heptane

Temps (heure)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	1,11
2	1,79
3	10,23
4	<b>15,69</b>
5	12,23
6	11,64
7	9,20
8	11,66

Cette augmentation de rendement est expliquée par la diminution de nombre des molécules de TBHP sur la surface du catalyseur quand il est ajouté lentement. Dans ce cas, la probabilité des interactions entre les molécules de TBHP activées et le cyclohexène est plus importante que le cas ordinaire. Se basant sur ces résultats, nous avons fait un test d'époxydation sans solvant.

### III. 6. Réaction de l'époxydation sans solvant

Cette réaction est effectuée sans solvant avec un ajout de TBHP par perfuseur. Ces conditions ont abouti un rendement très élevé (43,70 %) pendant 8h de réaction par rapport aux conditions ordinaires de la réaction d'époxydation (14,26 %) (Tableau 11).

**Tableau 11** : Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, sans solvant

Temps (h)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	2,59
2	2,30
3	2,43
4	4,51
5	17,73
6	18,15
7	17,17
8	<b>43,71</b>
9	35,66

Nous avons déjà expliqué l'avantage de la méthode d'ajout de TBHP par perfuseur. Alors, dans ce cas, le contact entre le TBHP activé et le cyclohexène n'est pas concurrencé par les molécules d'heptane. Ce qu'il fait que ces conditions sont plus efficaces que le cas précédent (43,70 %, 15,69 %).

Après avoir confirmé l'avantage de cette technique, nous allons étudier l'effet de la teneur d'eau présent dans le TBHP.

### III. 7. Effet de la teneur en eau de l'oxydant sur la réaction d'époxydation du cyclohexène

#### ✓ L'extraction de la phase aqueuse de TBHP

On mélange 1,8 ml de 70 % TBHP avec 3 ml de l'heptane dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est saturée par une quantité de chlorure de potassium, ensuite le mélange est séché par un tamis moléculaire (13 X). Finalement on extrait la phase organique par décantation de la phase aqueuse.

**Tableau 13** : Cinétique de l'époxydation du cyclohexène, T = 75 °C, sans solvant

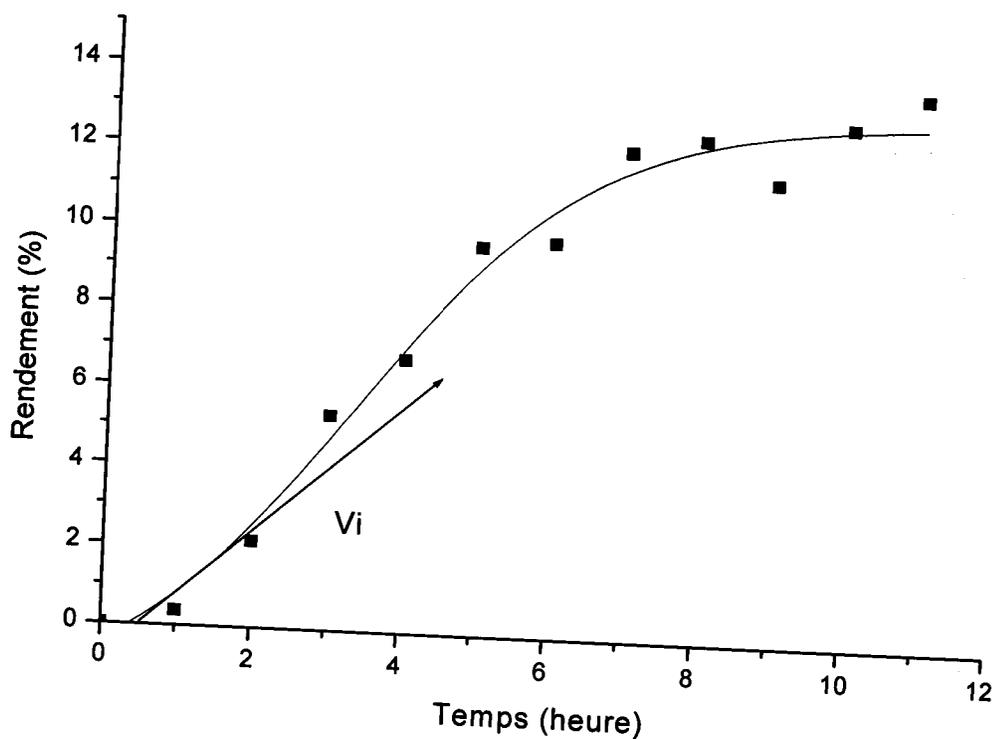
Temps (h)	Rendement de l'oxyde du cyclohexène (%)
0	0,00
1	10,75
2	17,41
3	12,66
4	<b>32,76</b>
5	22,14
6	16,06
7	15,63
8	16,02

Cette étude a encore démontré l'effet négatif de l'eau sur la réaction d'époxydation effectuée sous ces conditions. Le rendement en oxyde de cyclohexène s'améliore jusqu'à 32,75 % on utilisant le TBHP anhydre, alors qu'il était seulement de 14,26 % pour le TBHP à 70 %.

L'effet de l'eau sur le rendement de la réaction d'époxydation a aussi été étudié par Fugeras et al [38]. Ces auteurs ont montré que les molécules d'eau sont aussi bien retenues à la surface du catalyseur, qu'elles peuvent aussi ouvrir l'époxyde. Alors, la réaction test d'époxydation en absence de l'eau a vaincue ces deux inconvénients.

#### IV. Calcul du turnover de la réaction d'époxydation du cyclohexène :

Le turnover d'une réaction est défini par le rapport entre la vitesse initiale de la réaction et le nombre de sites actifs du catalyseur [35]. Donc pour le calculer, il faut déterminer la vitesse initiale. Pour cela, nous avons tracé le rendement d'oxyde de cyclohexène on fonction du temps (figure 18).



**Figure 18** : Cinétique de l'époxydation du cyclohexène dans le décane par 2%  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calciné à 250 °C

La tangente au point initial (temps = 0) donne la vitesse initiale de la réaction d'époxydation, qui a pour valeur 0,17 mmol/h, donc  $V_i = (0,17 / 3600)$  mmol/s.

$$V_i = 0,47 \cdot 10^{-4} \text{ mmol.s}^{-1}$$

Le calcul de nombre de sites actifs de ce catalyseur (Ti-O-Si) revient au calcul de nombre de site acide (Lewis) dans ce catalyseur. Cette étude était faite par l'adsorption de pyridine suivit par infrarouge à différentes températures (150, 250, 350 et 450 °C) (figure 19).

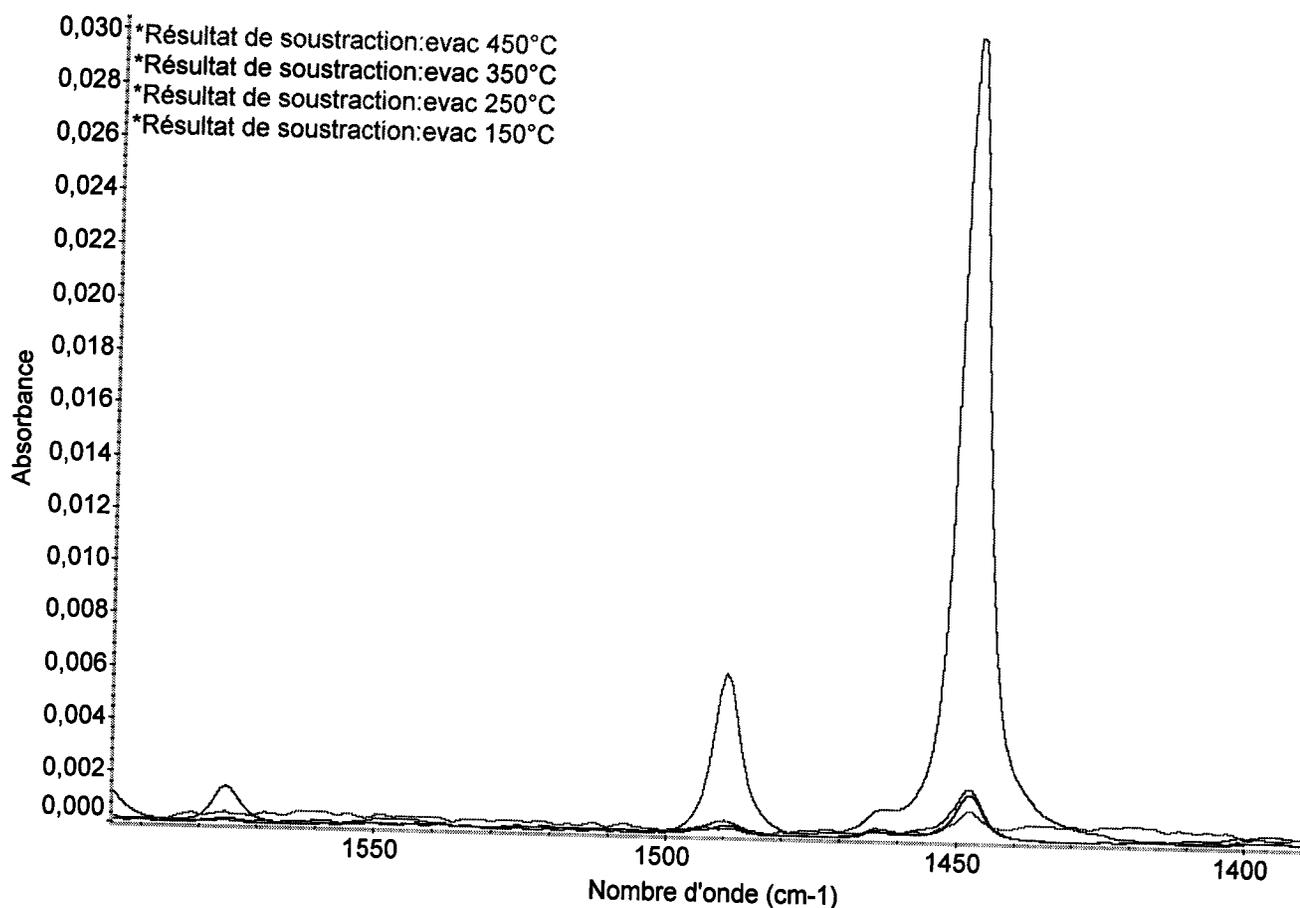


Figure 19 : Infra rouge de l'adsorption de pyridine

Cette figure illustre des pics d'absorption à  $1450 \text{ cm}^{-1}$  à différentes intensités, prouvant l'existence des sites acides de Lewis. Aussi, à partir de cette technique, on a la quantité de ces sites qui est de  $18 \mu \text{ mol}$  par gramme du catalyseur.

Donc le turnover (TOF) =  $(0,47 \cdot 10^{-4}) / (18 \cdot 10^{-6} \cdot 0,15) = 17,40 \text{ mmol}/(\text{s.mol de titane})$

**TOF = 17,40 mmol/(s. mol du titane)**

Cette valeur est comparable à celle de Klein et al qui est de  $19,0 \text{ mmol}/(\text{s.mol de titane})$ , on pense que cette différence est causée par l'effet de solvant. Klein et al ont utilisé l'isooctane, alors que nous avons utilisé le décane.

## **Conclusion Générale**

L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions de préparation de catalyseurs de types silicates au titane ainsi que les conditions de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Ce mémoire nous a permis de tirer les propriétés optimales des catalyseurs titanosilicatés pour cette réaction, qui sont les suivantes:

- Le 2,04 %TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 250 °C présente le meilleur rendement en oxyde de cyclohexène (14, 26 %).
- Le rendement d'oxyde du cyclohexène augmente avec élévation de la teneur du titane tétraédrique.
- L'élévation de la température de calcination augmente la teneur en titane octaédrique.
- Le rendement d'oxyde du cyclohexène est très sensible à l'hydrophobicité des silicates au titane.
- Les catalyseurs hydrophiles montrent une bonne activité catalytique avec le TBHP.
- La dispersion de Ti-O-Si n'a pas d'influence sur le rendement de la réaction.

En ce qui concerne les conditions de la réaction, nous avons conclu les points suivants :

- La réaction d'époxydation du cyclohexène est inhibée par les ligands à caractère basique.
- La présence de l'eau dans le mélange réactionnel provoque désactivation du catalyseur et l'hydrolyse de l'époxyde formé.
- L'ajout goutte à goutte du TBHP améliore le rendement en époxyde.
- Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne présente aucune activité catalytique.

## **Références Bibliographiques**

## Références

---

- [1] . S. Haukka, E. Lakouma, A. Root, *J. Phys.*, 97, (1997), 5085.
- [2] . G. Sienel, R. Rieth, K. T. Roubotton, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, 12, (2003), 269.
- [3] . J. W. Muskopf, S. B. McCollister, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, 12, (2003), 285.
- [4] . N. M. Sheng and J. G. Zajacek, *Canadian Patent*, 799, (1968), 502.
- [5] . T. Tatsumi, T. Murahashi, *Green Chemistry*, Tokyo, (2001).
- [6] . D. Swern, *Organic Peroxides*, Wiley-Interscience, New York, 2, (1971), 355.
- [7] . P. A. Kilty and W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.*, 10, (1974), 1.
- [8] . B. Plesnicar, *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press. New York, (1978) 211.
- [9] . D. Kaklich, U. Wielchem, J. Lincher, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, 30, (2003) 279.
- [10] . R. A. Sheldon, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH Weinheim, (2002), 412.
- [11] . K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, 89, (1959), 431.
- [12] . N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, (1936), 1302.
- [13] . N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, (1937), 2345.
- [14] . N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, (1937), 2342.
- [15] . K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, 89, (1989), 431.
- [16] . N. Indictor, W. F. Brill, *J. Org. Chem.*, 30, (1965), 2074.
- [17] . A. Gisler, *Thèse de Doctorat*, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (E.T.H.), (2003), 2.
- [18] . N. M. Sheng, J. G. Zajacek, *Canadian Patent*, (1968), 502.
- [19] . K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science*, 281, (1998), 1646.
- [20] . K. Kamata, K. Yonchara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikicui, N. Mizuno, *Science*, 300, (2003), 964.
- [21] . T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, (1980) 5974.
- [22] . S. Rebsdatt, D. Mayer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, 30, (2003), 609.
- [23] . R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.*, 7, (1980), 107.
- [24] . M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *U. S. Pat* 4 410 501, (1983).
- [25] . M. Disi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev.*, 42, (2000), 213.

- [26] . H. F. W. J. Van Breukelen, M. E. Gerritsen, V. M. Ummels, J. S. Broens and J. H. C. Van Hooff, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, (1997), 1029.
- [27] . D. C. M. Dutoit, U. Göbel, M. Schneider, and A. Baiker, *J. Catal.*, 164, (1996), 433.
- [28] . A. R. Oki, O. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki Shanc Tichy., *Catal. Commun*, 8, (2007), 950.
- [29] . S. Klein, S. Thorimfert and W. F. Maier, *J. Catal.*, 163, (1996), 476-488.
- [30] . H. Nur, *J. Mat. Sci. and Eng. B*, (2006), 49.
- [31] . M. Cozzolino, M. Di. R. Tesser, E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: General*, 325, (2007), 256-262.
- [32] . W. Suli, Y. Qihua, W. Zili, L. Meijun, L. Jiqing, T. Zhongyin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 172, (2001), 219.
- [33] . Y. Qihua, W. Suli, L. Jiping, X. Guang, F. Zhaochi, X. Qin, L. Can, *Appl. Catal. A: General*, 194, (2000), 507.
- [34] . F. Romilda, C. Dilson, *Catal. Tod.*, 107, (2005), 844.
- [35] . S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.*, 163, (1996), 476.
- [36] . M. Sanchez, J. Martin, J. Fierro, *J. Catal.*, 217, (2003), 195.
- [37] . V. Lafond, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 182-183, (2001), 81.
- [38] . A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki, S. Tichy., *Catal. Commun*, 8, (2007), 950.
- [39] . C. Beck, T. Mallat, T. Burgi and A. Barker, *J. Catal.*, 204, (2001), 428.
- [40] . F. Figueras and H. Kochkar, *Catal. Lett.*, 59, (1999), 79.
- [41] . S. K. Samantasy, K. Parida, *Catal. Commun*, 6, (2005), 578.
- [42] . Q.Xia, X. Chem, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal., A:*, 176, (2001), 179.
- [43] . C. Beck, T. Mallat and A. Beiker, *New. J. Chem.*, 27, (2003), 1284.
- [44] . J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerduk, *Sol Gel Materials: Chemistry and applications*, Breack Science Publishers, Amesterdam, (2001), 2688.
- [45] . G. Erth, H. Knoznger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogenous catalysis*, volume 1, (1996),73.
- [46] . S. Sallard, *Thèse de doctorat*, France, (2004), 1.
- [47] . H. C. Hing, M. F. Yang., *J. Matter, Sci.*, 18 (1983), 2688.
- [48] . M. N. Rahaman, *Ceramic processing and Sintering*, Morecl Hekker, (2003).
- [49] . M. J. Schick, *Colloidal Silica. Fundamentals and applications*, Taylor. Francis Group. LCC, (2006), 5.
- [50] . L. Driss, *Mémoire de Magister*, Tlemcen, (2004).

## Références

---

- [51] . J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, *Solids States ionics*, (1989), 131-135.
- [52] . M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Morcel Hekker, (2003), 20.
- [53] . S. Sallard, thèse de doctorat, Cachan-France (2004), 18.
- [54] . T. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Elsevier Science and Technology Books, (1997), 413.
- [55] . T. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Elsevier Science and Technology Books, (1997), 412.
- [56] . S. Sallard, Thèse de doctorat, Cachan-France, (2004).
- [57] . H. Cattey, Thèse de doctorat, Franche Comté-France, (1997).
- [58] . E. R. Pouhl, F. D. Osterholtz, *Molecular Characterisation of Composites interfaces*, Plenum, New York, (1984).
- [59] . M. Yamane, S. Inone, A. J, *Non-Cryst. Solids*, 63, (1984), 13.
- [60] . L. C. Klein, *Sol-Gel. Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, electronics, and speciality sharps*, Noyes. Publications, (1988), 204.
- [61] . G. W. Scherer, *J.Non-Cryst Solids*, 109, (1989), 171.
- [62] . G. W. Sherrer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (1990), 3.
- [63] . J. Regalbuto, *Catalyst Preparation*, CRC Press, (2007), 181.
- [64] . G. Callya, R. Van Grieken, R. Garcia, J. A. Mclero, J. Iglesias, *J. Mol. Catal. A.*; 215, (2002), 182.
- [65] . A. J. H. P. Vanderpol, A. J. Verduyn, J. H. C. Van Hoof, *Appl. Catal. A.*; (1992), 92.
- [66] . O. Trong, D. Bonneviot, L. Bittar, A. Sayari, S. Kaliaguine, *J. Mol. Catal.*, 74, (1992), 233.
- [67] . D. Cornet, *Technique d'ingénieur. Genie des procédés. Bases Théorique. Catalyse hétérogène*, (1998), 10.
- [68] . X. Gao and I. E. wachs, *Catal. Today*, 51, (1999), 233.
- [69] . J. B., Miller, L. J., Mathers and E. I. Ko, *J. Matter Chem*, 5, (1995), 1759.
- [70] . J. R. Shon, and H. J., Hang, *J. Catal*, 132, (1991), 563.
- [71] . R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 153, (1995), 177.
- [72] . C. Anderson, S. M Branding, G. Busca, *J. Catal.*, 125, (1990), 541
- [73] . M. Fraile, I. Garcia, A. Mayoral. And E. Visp, *Appl. Catal.*, 245, (2003), 363.