

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie physique organique

**ARGILE PONTEE AU FER ET IMPREGNEE AU
PALLADIUM**

**APPLICATION DANS UNE REACTION D'OXYDATION
D'ALCOOL PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE**

Par

Mr SABOUR SMAIN

Devant le jury composé de :

Mr. R. BELAL	Professeur, U. de Blida	Président
Mr. Y. BAL	Maître de Conférences, U de K. Miliana	Examineur.
Mme. N. BOUCHENAFI	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
Mr. A. BOULAHOUACHE	Chargé de cours, U. de Blida	Invité
Mme. O. MOHAMMEDI	Maître de Conférences, U. de Blida	Rapporteur

Blida, juin 2007

الملخص

المركبات الغضارية المستقدمة من الغرب الجزائري (مستغانم)، و المتحصل عليها بعد التنقية المسبقة، يتم تغييرها بواسطة متعدد الايونات الموجبة للحديد بمختلف النسب (5، 7 و 10 ميليمول/غ)، وهذا من اجل الحصول على مركبات صلبة ذات مقاومة حرارية عالية.

دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لهذه المركبات تم بواسطة الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء ، والامتصاص الفيزيائي للازوت.

التحليل بواسطة الأشعة السينية بينت أن المسافة البينية تكون قريبة من القيمة $\text{\AA}16$ وهذا في درجة حرارة 300 درجة مئوية. أما فيما يخص الدراسة بواسطة امتصاص الازوت أعطت مساحة حدية معتبرة تفوق $160\text{م}^2/\text{غ}$.

ان استعمال هذه المركبات كمحفزات لتفاعل أكسدة الأكتنول-2 بواسطة الأكسجين الجزئي سمحت على الحصول على الأكتنول-2 بنسبة انتقائية تقدر 100%، لكن بمرود ضعيف يقدر ب 7%.

بقصد تحسين نشاطية التفاعل قمنا بإشباع المركبات السابقة الذكر بنسبة 3% من مركب البلاذ يوم.

عندما استعملنا المحفز أثناء نفس التفاعل لاحضنا أن مردود التفاعل تحسن وقارب القيمة 50%.

بالمقابل عدة عوامل (مصدر البلاديوم ، طبيعة المديب، اثر الحديد، اثر الرابطة المعدنية...) درست بغرض معرفة تأثيرها على معادلة التفاعل المعني في دراستنا.

RESUME

La montmorillonite de Mostaganem (ouest d'Algérie) préalablement purifiée, est modifiée par des polycations de fer de rapports (Fe/mont-Na = 5, 7 et 10mmol/g), afin d'élaborer des solides microporeux possédant une bonne stabilité thermique.

Les propriétés physico-chimiques de ces solides sont déterminées grâce aux DRX, IRTF et la physisorption de l'azote.

L'examen par DRX des différents échantillons a montré des distances basales proches de 16Å après une calcination à température T=300°C.

L'analyse par la physisorption de l'azote a donné des surfaces spécifiques élevées, jusqu'à 160 m²/g.

L'application de ces catalyseurs, en absence de palladium, dans la réaction d'oxydation de l'octanol-2 en présence d'oxygène moléculaire, a permis d'obtenir l'octanone-2 avec 100% de sélectivité. Toutefois les rendements sont faibles (7%).

L'introduction du 3% de palladium dans les supports Fe/mont-Na, apporte une amélioration certaine de l'activité catalytique (50% de conversion).

Une étude systématique sur l'effet du solvant, de la source du palladium, du complexe du palladium, du fer, et de la stabilité catalytique du catalyseur a été entreprise, afin de voir leur influence sur la réaction étudiée.

.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de madame la promotrice O.Mohammedi au sein du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire dirigé par monsieur le professeur R. Bellal.

Je tiens à souligner ma fierté d'avoir pu travailler avec la directrice de thèse, car elle m'a toujours orienté par ses conseils avisés, sa confiance et son soutien indéfectible, tout en me laissant une grande autonomie dans l'orientation de mes réflexions et en me consacrant une bonne partie de son temps.

Je remercie une seconde fois monsieur le professeur R.Bellal qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury d'examination de mon travail de recherche.

Je tiens à remercier tous les membres du jury, M^r A.Boulahouache (chargé de cours à l'université Saad Dahlab de Blida), et M^{me} N.Bouchenafa, maître de conférences à l'université Saad Dahlab de Blida, pour laquelle j'exprime toute ma reconnaissance pour ses conseils et son soutien, ainsi que M^r Y.Bal (maître de conférence à l'université de Khemis Miliana).

Je tiens aussi à remercier M^r B.Rahmani, en tant que chef de département, de m'avoir donné main forte au cours de ma recherche.

Un grand merci à la famille des étudiants et chercheurs du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire sans distinction.

Je remercie M^r B. OUHALIMA, M^r Samir, M^r Aissa et M^{elle} N. TERADI KEBIR, ingénieurs au laboratoire, pour avoir effectué les différentes analyses et pour leur aide précieuse.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes chers parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans mon éducation et formation. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Enfin un grand merci à mes amis, à mes frères et mes sœurs.

Merci.

ABSTRACT

Montmorillonite of Mostaganem (west of Algeria) is purified and modified with iron polycations, with a different ratios (Fe/mont-Na= 5, 7 and 10mmol/g), in order to elaborate microporous solids with good thermic stability.

Physico-chemical properties of these solides were determinated by DRX, IRTF and nitrogen physisorption.

The DRX analysis of the various samples showed that basal distances are approximatively 16Å.

The BET analysis had given high specific areas, reaching 160m²/g.

In absence of palladium, the use of these catalysts in octanol-2 reaction, in presence of molecular oxygen, allowed to obtain octanone-2 with a selectivity of 100%. However rates were weak (7%).

Introduction of palladium in Fe/mont-Na, leads to appreciable improving of catalytic activity (50% of conversion).

Systematic study of the effects of: solvent, palladium source, palladium complex, iron and catalytic stability of these catalyst was achived in order to examine their effects on the studied reaction.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Structure de la montmorillonite.....	13
Figure 1.2	Représentation de l'unité structurale d'un feuillet de montmorillonite....	13
Figure 1.3	Représentation schématique du procédé expérimental pour la synthèse d'une argile pontée	16
Figure 1.4	Cycle représentatif de la génération de l'espèce oxydante.....	25
Figure 1.5	Cycle représentatif de la génération du palladium (0).....	26
Figure 1.6	Cycle catalytique de l'oxydation d'alcool (processus WAKER).....	27
Figure 1.7	Mécanisme de l'oxydation aérobie des alcools par le système Pd(OAc) ₂ DMSO.....	29
Figure 1.8	Oxydation des alcools allyliques par le système (Pd(OAc) ₂ /pyridine)...	30
Figure 1.9	Structure du complexe de Phes-Pd(OAc) ₂	31
Figure 1.10	Structure du complexe de HALLMAN et MOBERG.....	32
Figure 1.11	Structure du complexe de SIGMAN.....	32
Figure 1.12	Oxydation des hydroquinones substituées.....	34
Figure 1.13	Cycle catalytique pour l'oxydation de l'alcool benzylique.....	34
Figure 2.1	Schéma représentatif de la préparation de l'argile pontée.....	39
Figure 2.2	Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au fer et imprégnée au Palladium.....	41
Figure 3.1	Spectre DRX de la bentonite.....	51
Figure 3.2	Diffractogrammes des différentes argiles pontées au fer.....	52
Figure 3.3	Diffractogrammes d'argile pontée au fer (Fe/mont-Na= 7mmol/g) et imprégnée au 3% de Pd(OAc) ₂ -Py.....	55
Figure 3.4	Spectre infrarouge de l'argile pontée au fer (Fe/mont-Na= 7mmol/g)....	56
Figure 3.5	Isotherme d'adsorption-désorption (Fe/mont-Na= 10mmol/g)	59
Figure 4.1	Appareillage pour l'oxydation catalytique.....	62
Figure 4.2	Cycle catalytique de l'oxydation d'alcool par Pd(OAc) ₂ -Py.....	70
Figure 4.3	Cycle catalytique proposé pour l'oxydation de l'octanol-2.....	77
Figure 4.4	Exemple d'un chromatogramme.....	79

Tableau 2.1	Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée.....	35
Tableau 3.1	Espace interlamellaire des argiles intercalées calcinées à 300°C et non calcinées.....	53
Tableau 3.2	Les distances interlamellaire des solides imprégnées avec 3% de Pd(OAc) ₂ -Py.....	54
Tableau 3.3	Surface spécifique pour les différents supports.....	57
Tableau 3.4	Mesure de la surface spécifique par différentes méthodes.....	58
Tableau 3.5	Mesure du volume des pores pour le solide ponté au fer et imprégné au palladium (Fe/mont-Na= 10mmol/g) + 3% de Pd(OAc) ₂ -Py.....	60
Tableau 4.1	oxydation de l'octanol-2 en phase homogène.....	64
Tableau 4.2	oxydation de l'octanol-2 par des catalyseurs de rapports différents (Fe/mont- Na=5, 7, et 10mmol/g).....	65
Tableau 4.3	oxydation de l'octanol-2 (Effet de l'imprégnation du palladium).....	66
Tableau 4.4	oxydation de l'octanol-2 (Effet du complexe au palladium).....	67
Tableau 4.5	oxydation de l'octanol-2 (Effet du sel de palladium).....	69
Tableau 4.6	oxydation de l'octanol-2 (Effet du solvant).....	72
Tableau 4.7	oxydation de l'octanol-2 (Effet de la stabilité du catalyseur).....	73
Tableau 4.8	oxydation de l'octanol-2 (Effet du fer).....	75
Tableau 4.9	oxydation de l'octanol-2 (Effet de l'ajout la pyridine au milieu réactionnel).....	78

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENT.....	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION	10
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Généralité sur les argiles.....	12
1.2. L'argile dans la vie	14
1.2.1. Argiles pontées.....	14
1.3. Oxydation catalytiques des alcools.....	20
1.3.1. Oxydation par l'hydroperoxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	20
1.3.2. Oxydation par l'oxygène moléculaire.....	25
1.3.2.1. Oxydation par l'oxygène moléculaire en catalyse homogène.....	25
1.3.2.1.1. Oxydation par le palladium.....	25
1.3.2.1.2. Les composés du Pd(II).....	26
1.3.2.2. Oxydation par l'oxygène moléculaire en catalyse hétérogène.....	32
2. PARTIE EXPERIMENTALE	
2.1. Matériel et méthodes de préparation.....	35
2.1.1. Nature et préparation des échantillons.....	35
2.1.1.1. Purification de la bentonite.....	35
2.1.1.2. Pontage des argiles.....	37
2.1.1.2.1. Préparation de la solution intercalante.....	37
2.1.1.2.2. Synthèse du complexe inorgano-montmorillonite.....	38
2.1.1.3. Imprégnation.....	39
2.1.1.3.1. Précurseur Pd(OAc) ₂ -Py.....	39

2.1.1.3.2. Précurseur Pd(OAc) ₂ -NH ₃	40
2.1.1.3.3. Précurseur PdCl ₂ -Py.....	40
2.1.1.3.4. Précurseur acétylacétonate de palladium-pyridine.....	40
2.1.1.3.5. Catalyseurs imprégnés par Pd(OAc) ₂ en absence de pyridine.....	40
2.2. Techniques d'analyses.....	42
2.2.1. Caractérisations physiques des catalyseurs.....	42
2.2.1.1. La diffraction des rayons X	42
2.2.2. Mesure de texture.....	43
2.2.2.1. L'isotherme de Langmuir (isotherme de monocouche type I).....	44
2.2.2.2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller.....	44
2.2.2.3. Volume poreux.....	45
2.2.2.3.1. Méthode du t-plot.....	45
2.2.2.3.2. La méthode de Kelvin.....	46
2.2.2.3.3. Méthode B.J.H (Barret-Joyner-Halenda).....	47
2.2.2.3.4. Méthode de Dubinin.....	47
2.2.3. Spectrométrie infrarouge.....	48
2.2.4. Analyse des produits de réaction.....	48
2.2.4.1. Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG).....	48
2.2.4.1.1. Description du chromatographe utilisé.....	48
2.2.4.1.2. Principe de fonctionnement.....	49
2.2.4.1.3. Méthode de l'analyse quantitative.....	50
3. RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1. Diffraction des rayons X.....	52
3.1.1. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer.....	53
3.1.2. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer, et imprégnée au palladium.....	55
3.2. Spectroscopie infrarouge.....	56
3.3 Mesure de texture.....	58

4. TESTS CATALYTIQUES	
4.1. Appareillage pour l'oxydation catalytique.....	62
4.2. Conduite d'une expérience.....	62
4.3. Analyse des produits de la réaction d'oxydation de l'octanol-2.....	62
4.4. Résultats et discussion à propos des tests catalytiques.....	64
4.5. Oxydation de l'octanol-2 en phase homogène.....	64
4.6. Oxydation de l'octanol-2 en phase hétérogène.....	66
4.6.1. Oxydation de l'octanol-2 en présence de Mont-Na pontée au fer.....	66
4.6.2. Effet du ligand du palladium sur la réaction d'oxydation de l'octanol-2.....	68
4.6.3. Effet du sel de palladium.....	69
4.6.4. Effet du solvant.....	72
4.6.5. Effet de la stabilité du système catalytique S_2 -Pd(OAc) ₂ -pyridine.....	74
4.6.6. Effet du fer.....	75
4.6.7. Effet de l'ajout de la pyridine au milieu réactionnel.....	78
CONCLUSION.....	81
APPENDICE	
A. Liste des symboles et des abréviations.....	84
REFERENCES.....	85

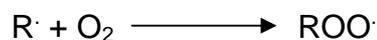
INTRODUCTION

L'oxydation des alcools a attiré de plus en plus l'attention de nombreux chercheurs de différents horizons, attention liée à l'importance des produits résultants : époxydes, cétones, aldéhydes.....

L'oxygène moléculaire ou réduit, sous forme d'hydroperoxide ou de peroxyde est utilisé comme agent oxydant dans de nombreux procédés de synthèse organique industrielle. Pour réduire le coût de ce procédé, l'utilisation de l'oxygène moléculaire qui présente environ 21% de l'atmosphère terrestre bénéficie d'une attention toute particulière.

La réaction directe entre un substrat organique et l'oxygène moléculaire n'a pas lieu spontanément. Cette réaction nécessite la présence du précurseur pour activer, soit le substrat, soit l'oxygène moléculaire.

L'activation du substrat organique consiste généralement la formation d'un radical organique, engendré thermiquement ou à l'aide de trace de métaux de transition.



Ce procédé résulte souvent d'un mécanisme radicalaire en chaîne qui n'est pas sélectif. Le manque de sélectivité est un obstacle à son développement.

L'oxygène moléculaire (à l'état triplet) ne peut pas réagir avec un substrat organique (généralement à l'état singulier), car la réaction est soumise à une interdiction de spin. Cette interdiction peut en principe être surmontée par :

- Passage de l'oxygène à l'état singulier.
- Activation de l'oxygène par formation de complexe métallique.

L'activation du substrat organique, comme l'activation de l'oxygène moléculaire, se réalise *via* un centre métallique.

L'utilisation des sels métalliques (catalyse homogène), ou des ions métalliques supportés (catalyse hétérogène), permettent de réaliser l'oxydation dans des

conditions opératoires douces. Cependant, les catalyseurs homogènes ont le désavantage de nécessiter une étape de séparation chimique pour éliminer ou récupérer le catalyseur du milieu réactionnel, alors que pour les catalyseurs hétérogènes, une filtration suffit.

Notre travail consiste en l'oxydation catalytique d'un alcool secondaire par l'oxygène moléculaire à une température proche de l'ambiante, et sous une pression atmosphérique. Les catalyseurs utilisés sont à base de palladium supporté. Les supports catalytiques sont des argiles algériennes.

La montmorillonite est modifiée suite à l'intercalation de polycations hydroxymétalliques de fer. Cette modification octroie au support une augmentation de la distance basale et de la surface spécifique. La calcination du solide obtenu permet de stabiliser le fer dans l'argile. L'imprégnation de ces supports par du palladium a pour but d'améliorer la réactivité de la réaction d'oxydation d'alcools secondaire.

Le premier chapitre de ce mémoire présente une synthèse bibliographique.

Les catalyseurs, leurs préparations et les techniques d'analyses sont répertoriés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation des catalyseurs préparés.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus lors des différents tests catalytiques de l'octanol-2 par l'oxygène moléculaire.

CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralité sur les argiles

La bentonite est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Elle est formée par la transformation naturelle des cendres volcaniques.

Cette argile est constituée essentiellement de montmorillonite (70%), d'où elle tient la majorité de ses propriétés, à savoir la grande plasticité, la bonne dispersibilité, la capacité d'échange cationique élevée, le grand pouvoir gonflant dans certains liquides et en particulier l'eau.

A l'égard de sa structure cristalline, les argiles sont des minéraux phyliteux dont l'unité structurale est composée de feuillets. Chaque feuillet est constitué par un empilement articulé de couches octaédriques et tétraédriques.

Le type d'empilement, et le nombre de couches dans le feuillet, conduisent à une classification des phyllosilicates lamellaires. On distingue ainsi la famille de la kaolinite (empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T, O)

La famille des chlorites est formée d'une couche octaédrique liée à une entité T.O.T. ((T.O.T) O).

Lorsque une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques, il y a formation d'un feuillet 2/1, (montmorillonite). (La famille des smectites). (Figure 1.1).

Les feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène du tétraèdre du feuillet adjacent.

La combinaison d'une couche octaédrique AlO_6 et de deux couches tétraédriques SiO_4 conduit au feuillet élémentaire (figure 1.2). Alors, les deux principaux cations de cette structure sont Si^{+4} et Al^{+3} . C'est pour cette raison que ces solides font partie de la famille des alimino-silicates.

Les charges positives qui sont logées entre les couches d'argile sont appelées les charges interfoliaires. Ces charges sont normalement échangeables, et leur nombre

constitue la capacité d'échange cationique (C.E.C). Elle s'exprime en milliéquivalent par 100g d'argile et constitue une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux.

Dans la montmorillonite, la valeur de la C.E.C varié de 80 à 150 meq/100g.

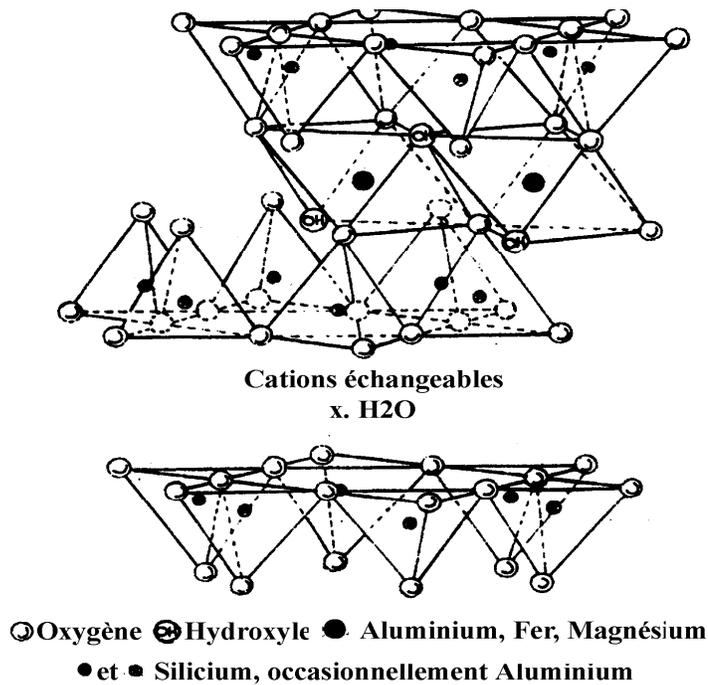


Figure 1.1 : structure de la montmorillonite

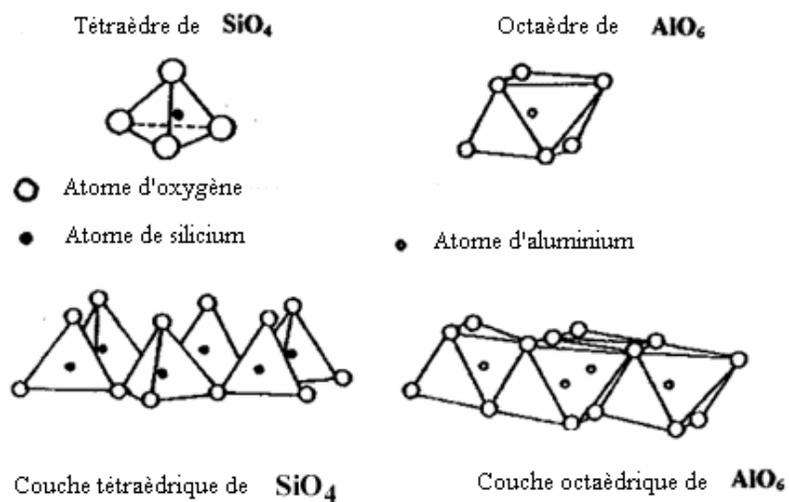


Figure 1.2 : représentation de l'unité structurale d'un feuillet de montmorillonite

1.2. L'argile dans la vie

La science de l'argile est intéressante mais ne peut pas être dispensée dans les départements traditionnels de la géologie et des ressources naturelles. Elle prospère dans les écoles de la chimie, les départements de la technologie et dans des programmes de recherche de la science d'environnement.

L'intérêt accordé, ces dernières années, à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leur abondance dans la nature. Les argiles ont trouvé les applications non seulement dans les matériaux de céramiques traditionnelles tels que la fabrication de briques et la céramique d'art visuelle. Mais la recherche dans la science de l'argile progresse maintenant dans différentes directions, également comme adsorbant [pour les métaux lourds [1-3], des bactéries [4], ou les contaminants organiques [5], et comme catalyseur. La première application industrielle des argiles comme catalyseurs est apparue en 1915 où les Smectites traitées par l'acide, ont été utilisées pour la décomposition d'huile (processus de Houdry). Toutefois en 1964 les argiles sont remplacées par la zéolite en raison de leur meilleure activité et sélectivité [6].

Bien que les argiles ont plusieurs applications, leur inconvénient principal est le manque de porosité élevée et permanente. Ce problème peut être évité par l'intercalation des polycations entre les feuillets.

1.2.1. Argiles pontées

Les argiles pontées sont largement étudiées dans les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés dans la technologie moléculaire. Ces solides sont obtenus en échangeant des cations interfoliaires de l'argile avec des polycations.

Les premiers travaux, menant à la préparation des argiles pontées, ont été lancés par BARRER et MACLEOD [7], qui ont intercalé l'argile par des alkyls ammonium. Des recherches effectuées toujours par BARRER [8], ont montré une surface spécifique élevée après l'intercalation de l'argile par des ions méthyliques et éthyliques d'ammonium. Cet auteur a constaté que la modification des distances basales, dépendant de la nature, la forme, la taille et la quantité du cation introduit.

Ces matrices, où les précurseurs sont de nature organique, sont appelés communément complexes organo-argileux. Ils sont utilisés généralement comme des adsorbants. En effet FRIPIAT et Coll. [9] les ont utilisés pour l'adsorption de Certainesamines.

BRINDLEY et RAY [10] ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_8 à C_{18}) sur ces solides. Comme Mc BRIDE et coll. [11], KARICHOFF et Coll. [12] ont montré qu'il était possible d'utiliser ces complexes pour l'adsorption de certains composés aromatiques.

Plus tard, NAHHAL et Coll. [13], PAL et VANGARA [14] se sont intéressés à l'utilisation des argiles pontées dans l'adsorption des pesticides. Ils ont confirmé le caractère hydrophobe de ces complexes organo-argileux.

Toutefois les inconvénients principaux d'utiliser ces matrices étaient le manque de la stabilité thermique.

Pour cette raison les études se sont orientées vers la synthèse des matrices avec une stabilité élevée et une surface spécifique suffisamment grande, une grande distance interfoliaire appréciable par l'utilisation des précurseurs de nature inorganique.

Ainsi la naissance d'une nouvelle matrice appelée inorgano-argileux semblable aux zéolites. Elle a été mise en œuvre pour la première fois en 1970, en intercalant certaines argiles de type montmorillonite par des polycations hydroxymétalliques, directement par l'échange cationique.

La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage. Les intercalaires sont obtenus généralement par l'hydrolyse d'un sel métallique par une base forte ou un acide fort selon la nature du métal choisi. Après la calcination, les polycations intercalés sont convertis aux oxydes métalliques par la déshydrogénation et la déshydroxylation. Ces oxydes métalliques désignés sous le nom "piliers", séparent les couches d'argile de manière permanente, et empêchent leur effondrement. Ils confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse et une grande acidité [15].

Ces intercalaires doivent être irréversible. C'est ainsi que BROWN et NEWMAN [15] ont examiné la capacité d'échange cationique de ces solides microporeux après le pontage et ils ont confirmé l'irréversibilité de l'échange cationique.

Préparation des argiles pontées

Ces dernières années, beaucoup de travaux ont été effectués dans ce domaine. Beaucoup d'articles concernent la préparation, la caractérisation et les applications de ces solides [17-33].

D'une façon générale, le procédé expérimental pour la synthèse d'une argile pontée peut être décrit comme suit :

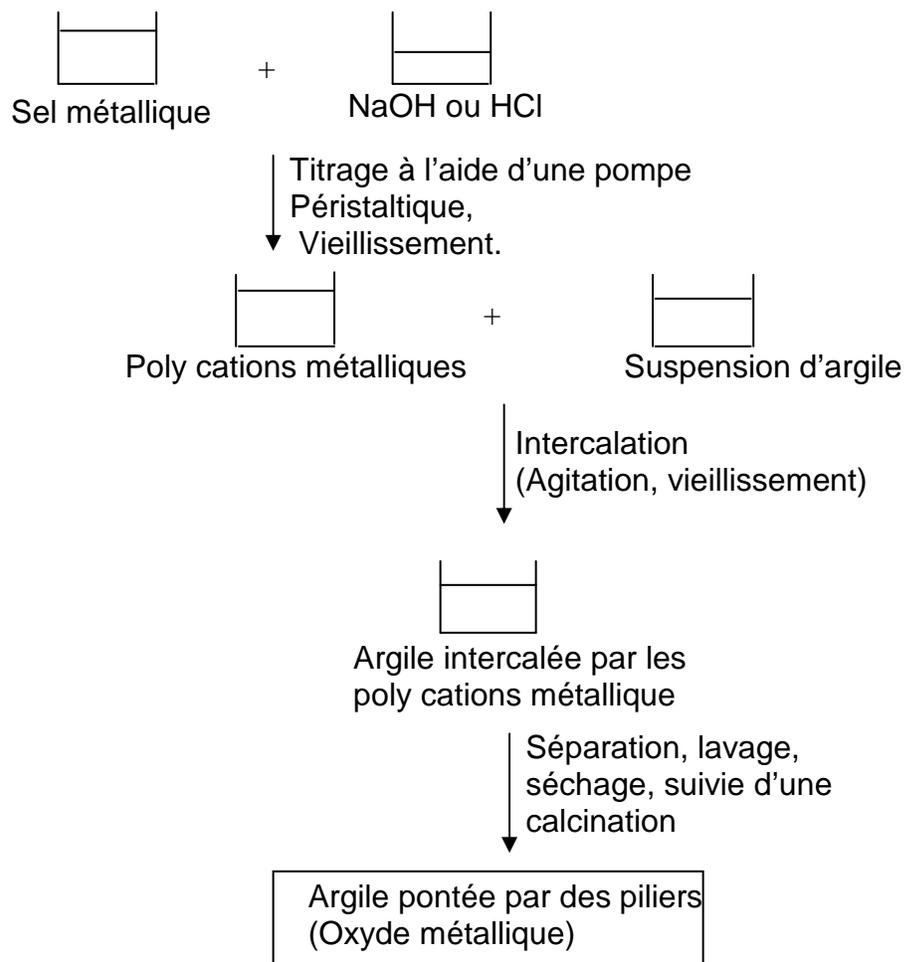


Figure 1.3 : Représentation schématique du procédé expérimental pour la synthèse d'une argile pontée [33].

Une suspension argileuse est mélangée à une solution contenant des polycations. Cette solution avait été précédemment préparée par l'hydrolyse d'un sel métallique avec une solution basique ou acide selon la nature du sel. La solution est vieillie afin de polymériser un cation polyvalent. La réaction entre les poly cations et l'argile conduit à la substitution des cations échangeables dans l'espace de couche intercalaire de l'argile par les poly cations. L'argile est ensuite séparée et lavée. La calcination à une température modérée ou élevée stabilise le cation polymère, et de ce fait empêche l'effondrement de l'espace de couche intercalaire et produit une structure poreuse.

Différents paramètres peuvent influencer le processus d'intercalation. Cette variété fait l'objet d'une comparaison des résultats obtenus par différents auteurs. Parmi ces variétés on trouve l'influence de la nature du cation métallique.

L'aluminium est le plus employé, parce que la chimie de l'aluminium est très bien connue et sa polymérisation est bien identifiée. Le pontage avec des poly cations formés par Zr^{+4} , Ti^{+4} , Cr^{+3} , Fe^{+3} ont été également étudié [34-46].

En plus de la nature du cation métallique, d'autres facteurs importants affectent la solution intercalante. Ils devraient être pris en considération comme le temps de vieillissement et la température sous laquelle se fait sa préparation.

Habituellement l'argile est précédemment dispersée. Une solution intercalante lui est alors ajoutée. L'effet du temps de réaction, la température d'hydrolyse, et la vitesse d'agitation ont été également étudiés par plusieurs chercheurs [47, 48, 49, 50]. Le lavage, le séchage et les procédés de calcination ont une grande influence sur les propriétés des solides, particulièrement dans le développement de la porosité [50]. Le lavage peut être effectué par filtration ou dialyse. Il est généralement admis que ce dernier nécessite une grande quantité d'eau et des longues périodes pour enlever les ions en excès.

Le séchage peut être effectué à la température ambiante ou dans un four à 40-50°C. Quelques auteurs ont précisé que les conditions de séchage ont une grande importance dans le développement de la porosité [51].

L'effet des différentes températures de calcination a également été rapporté [49]. Les propriétés finales de l'argile intercalée dépendent fortement de l'effet thermique.

Toutes les variables que nous avons cités auparavant influencent considérablement sur les propriétés des solides et compliquent la comparaison des données obtenues par différents auteurs.

Dans la plupart des articles, l'espacement basal et la surface spécifique des solides sont rapportés en tant que propriétés caractéristiques. Par conséquent nous emploierons ces paramètres en tant que base pour la comparaison entre les divers solides et les stratégies de leur synthèse.

BOURAS et LENOBLE [52] ont également étudié la synthèse et les propriétés adsorbantes des argiles intercalées, par divers rapports de (métal/Mont-Na). Ces argiles pontées ont été préparées par l'utilisation de différents cations (Al, Ti, et Fe). L'espacement basal obtenu par l'argile pontée au fer est d'environ de 14-16Å et la surface spécifique est de l'ordre de 220m²/g.

T.MISHARA et K.M.PARIDA [53] ont décrit l'intercalation d'une montmorillonite avec les solutions contenant seulement Fe, Cr et Mn. Ces échantillons ont été calcinés à différentes températures. Le solide intercalé par le fer ayant un espacement basale de 22.4Å diminue à 18Å après une calcination à 50 0°C.

Dans un autre travail, le complexe de fer a été obtenu par la réaction du Fe(NO₃)₃.9H₂O avec NaOH [54]. MAYER et coll [55] ont employé le même complexe pour le pontage. Ils ont étudié l'effet de plusieurs paramètres de préparation, tels la température de l'intercalation, la concentration de complexe, la température de calcination. L'espacement basal après la calcination à 450°C atteint la valeur de 17.1Å.

Dans un autre travail mené par HEYLEN [56] où le carbonate de sodium anhydre a été ajouté lentement comme poudre à une solution de nitrate de fer, l'argile est intercalée et calcinée à 400°C durant 3h. Le solide préparé par ce procédé a une surface spécifique de 95m²/g et une distance interfoliaire de 25.6Å.

De son côté CARRIAZO [57] a utilisé deux argiles de Colombie. L'effet du rapport (Fe/argile) a été étudié. Les argiles ont été séchés à 80°C et calcinées à 400°C. Cet auteur a obtenu des solides avec des espacements basaux de 10-15Å et une surface spécifique de 149-160m²/g.

BERGAYA et coll [58-61] ont aussi étudié la synthèse et les propriétés catalytiques de la laponite. Divers rapports molaires d'Al/Fe de 1 à 9 ont été utilisés lors de l'intercalation. Des échantillons contenant seulement Al ou Fe ont été préparés. ZHAO et autres [62], ont décrit l'intercalation d'une montmorillonite avec des solutions mixtes Al/Fe, avec des solutions contenant seulement Al ou Fe. Des rapports de 0.1 à 2 ont été employés rapportant des solides ayant des espacement basaux de 15.5-19.8Å et des surfaces spécifiques de 170Å.

D'autres chercheurs auraient utilisé le pontage mixte tel que (Fe-Al) [63], (Cr-Al) [3], Fe-Cr et Fe-Zr [64-65], dont les processus de la préparation étaient semblable à ceux utilisés dans le pontage simple. Ces matériaux de différents précurseurs ont été proposés comme catalyseurs pour l'oxydation des alcools, des oléfines, des composés aromatiques ou d'autres composés organiques.

1.3. Oxydation catalytiques des alcools

L'oxydation des alcools attire, de plus en plus, l'attention des chercheurs. L'intérêt est liée à l'importance des produits résultants (époxyde, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, etc.....). Ce sont les produits chimiques les plus intéressants dans la synthèse organique. Ces produits sont les précurseurs et les intermédiaires nécessaires pour la synthèse des drogues, des vitamines et des parfums [66].

L'oxygène moléculaire ou réduit sous forme d'hydroperoxyde ou de peroxyde, est utilisé comme agent oxydant dans de nombreux procédés de synthèse organique industrielle. L'introduction du catalyseur dans le milieu réactionnel est un moyen promoteur de développement de ce processus. Les catalyseurs, ainsi utilisés dans ces procédés, sont à base de composés de métaux de transition.

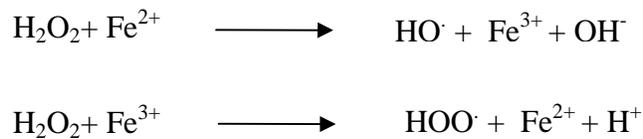
Divers types d'oxydation peuvent être réalisés en utilisant des catalyseurs homogènes. En raison des manques de réutilisation et le prix engendré pour cette procédure, d'importants efforts sont employé dans le domaine de l'oxydation en phase hétérogène, catalysée par des supports soutenus par de métaux de transition, afin d'obtenir de nouvelles réactions pouvant être effectuées dans des conditions convenables. Nous verrons en premier lieu l'oxydation par l'hydroperoxyde d'hydrogène.

1.3.1. Oxydation par l'hydroperoxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'eau oxygénée est l'agent le plus utilisé parmi les hydroperoxydes organiques, son pouvoir oxydant même à température ambiante pour certain nombre de composés comme les alcools, les phénols a été étudié.

Les propriétés oxydantes de l'hydroperoxyde d'hydrogène sont considérablement modifiées par la présence de sels métalliques.

Dans le cas des sels ferreux, c'est la réaction de Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) [67] connue pour générer des radicaux hydroxyles HO·, qui se comportes comme des agents oxydants pour l'oxydation des substrats organiques par une réaction radicalaire en chaîne



L'oxydation par le système Fe²⁺/ H₂O₂ est influencé par de nombreux paramètres (pH, coordinats du fer et la concentration initiale de réactifs).

EISENHAUER [68] a démontré que l'oxydation du phénol par le réactif de Fenton passe par un maximum d'activité à des pH compris entre 3 et 4. A ces pH, le fer ferreux est essentiellement présent sous sa forme ionique Fe²⁺.

L'étude de la réaction d'oxydation par l'hydroperoxyde d'hydrogène, en présence de divers complexes de fer (II) a montré l'effet des ligands sur la réactivité de la réaction. LIU et coll. [69] ont utilisé un complexe octaédrique de Fe(II)-1,10-phénantroline (Fe(phen)₃²⁺) comme catalyseur pour l'hydroxylation du phénol par du peroxyde d'hydrogène et montrent son efficacité par rapport à des ions Fe²⁺.

EVA BALOGH et coll. [70] quant à eux, ont utilisé deux complexe de fer [Fe(ind)Cl]2O(1) et [Fe₂(OMe)₂(PAP)Cl₄](2).(indH=1,3-bis(2-pyridylimino)isoindoline; PAP = 1,4-di(2-pyridyl)aminophthalazine), comme catalyseur en présence de H₂O₂ pour l'oxydation des alcools primaires. La réactivité de la réaction par le deuxième complexe est très élevée, comparée à celle par le premier.

Un certain nombre d'auteurs [72-76] utilisent le fer ferrique plutôt que le fer ferreux lors de la réaction catalytique avec le peroxyde d'hydrogène dans un système catalytique $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ appelé pseudo-Fenton pour plusieurs raisons:

- Un sel de fer ferrique est plus actif en oxydation du phénol qu'un sel de fer ferreux, indépendamment de la nature des anions [72].

- La décomposition du peroxyde d'hydrogène par du fer ferrique passe par un maximum à $\text{pH} = 3.5$, attribué à l'hydrolyse importante du catalyseur pour former une surface active colloïdale en contact du peroxyde d'hydrogène en solution [73]. Ainsi, la solubilité du fer ferrique est plus faible que celle du fer ferreux et les concentrations en formes dissoutes ne sont véritablement significatives que pour des pH inférieurs à 3.5 [74].

- Le fer ferrique qui est un accepteur d'électrons peut inhiber des réactions de formation de radicaux (ex. $\text{O}_2\cdot$) du fait d'une forte compétition entre les ions Fe^{3+} et O_2 [75].

L'oxydation d'une gamme d'alcools, a été faite par deux composés de fer, FeBr_3 et FeCl_3 , par le H_2O_2 . Plusieurs solvants ont été utilisés, mais la réaction conduit à un meilleur rendement dans l'acétonitrile [77].

Le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), s'avère inactif dans l'oxydation catalytique sous les mêmes conditions. Aucun produit n'a été détecté à la fin de la réaction [66].

En catalyse hétérogène, l'oxydation par H_2O_2 , a été réalisée selon plusieurs systèmes.

AL-HAYEK et DORE [78] ont étudié l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante en présence de fer supporté sur alumine et ont montré que la calcination du catalyseur stabilise le fer sur la surface, l'activité catalytique étant toutefois plus importante en présence de fer passé en solution.

Un gel de silice a été choisi par TAGAWA et coll. [79], pour son efficacité dans des conditions non aqueuses, comme support du fer, pour l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène du benzène en phénol dans l'acétonitrile. Ils ont montré que l'activité du catalyseur pour cette réaction d'oxydation est liée à son acidité. Pour que les réactions d'oxydation aient lieu il faut que le fer puisse changer de degré d'oxydation, pour cela un réducteur, le catéchol, est ajouté au milieu réactionnel. Il va jouer en

outre le rôle de ligand stérique afin d'éviter les réactions de terminaison conduisant à la formation de dimères (phénomène observé lors de l'oxydation en phase homogène). Le contrôle de l'état d'oxydation du fer par colorimétrie en présence de $K_3Fe(CN)_6$ ou $K_4Fe(CN)_6$, montre que quel que soit l'état d'oxydation du fer dans le sel précurseur de départ, les deux ions fer(II et III) sont toujours présents dans le catalyseur même en l'absence de catéchol. Tagawa et coll ont montré que le fer supporté sur la silice est responsable de l'activité catalytique car le nombre de rotations (c'est le rapport entre le nombre de moles de phénol formées et le nombre de moles d'ions métalliques du catalyseur) mesuré est supérieur à l'unité.

CENTI et coll. [80] ont comparé l'activité de $Fe^{III}/ZSM5$ à celle obtenue par la catalyse homogène pour l'oxydation d'acides carboxyliques par le peroxyde d'hydrogène. En présence de $Fe/ZSM5$, la conversion de l'acide propionique est de 72% au bout d'une heure de réaction alors qu'elle n'est que de 43% en phase homogène avec du fer ferrique en solution. Mais la conversion du peroxyde d'hydrogène (en radicaux $HO\cdot$ ou en produits secondaires H_2O et O_2) est deux fois plus importante pour le catalyseur hétérogène que pour le catalyseur homogène. De plus il a été trouvé que la catalyse hétérogène, contrairement à la catalyse homogène, n'est pas sensible à la valeur du pH. Le maximum d'activité pour la conversion de l'acide propionique par des ions Fe^{3+} est obtenu pour des valeurs de pH aux alentours de 4. A $pH > 5.5$, le fer commence à précipiter en hydroxyde de fer, s'accompagnant d'une augmentation de la décomposition parasite du peroxyde d'hydrogène.

Les meilleures conditions opératoires pour l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur $Fe-ZSM-5$ ont été définies par Fajerweg [81] : $P = 10^5$ Pa, $T = 90^\circ C$, $pH = 5$, rapport stoechiométrique en $H_2O_2 = 1.5$, $m_{Fe-ZSM-5} = 0.47 g.l^{-1}$.

Des réactions d'oxydation ont été étudiées sur des catalyseurs supportés sur des zéolithes mais les résultats n'ont pas été ceux escomptés à cause de la taille limitée des pores de ces catalyseurs, qui rend difficile la diffusion des substrats et des produits à l'intérieur de la zéolithe. Liu et coll. [82] proposent alors d'utiliser des solides mésoporeux tels que la MCM-41 de diamètre de pore pouvant être ajusté de

1.8 à 20 nm. Ces tamis moléculaires mésoporeux possèdent des canaux uniformes et réguliers mais aussi une grande surface spécifique, pouvant servir de support à des complexes métalliques. Ces auteurs ont utilisé le fer(II)-8-quinolinol/MCM-41 comme catalyseur pour l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Le nombre de rotation est deux fois plus important pour fer (II)-8-quinolinol/MCM-41 (TOF: 34h^{-1}). Cette augmentation est due à la concentration des substrats dans les canaux de la MCM-41. Ce catalyseur présente une très bonne stabilité, il a été utilisé durant dix tests avec peu de diminution de l'activité catalytique, la conversion du phénol au dixième test étant encore de 85% de celle obtenue au premier test.

ABDELLAOUI [83] a étudié l'activité catalytique de différentes argiles naturelles comme les sméctites et montmorillonites, ou synthétiques comme la laponite, pontées par des espèces aluminiques (Al_{13}) ou mixtes (Al-Fe) dans l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique. L'incorporation de ces espèces permet d'augmenter la surface spécifique ainsi que la distance interlamellaire. Les argiles pontées par (Al-Fe) [84], conduisant à l'élimination totale du phénol avec un abattement de COT de 90%, sont plus actives que celles pontées par (Al-Cu) (50% d'abattement de COT) [85]. Cet auteur a démontré l'effet bénéfique de l'oxygène ajouté au peroxyde d'hydrogène sur la vitesse d'élimination du phénol et d'abattement du COT, sans toutefois en augmenter la valeur maximale.

Des ions Fe^{3+} supportés sur une montmorillonite K10, ont été utilisés comme catalyseur hétérogène pour l'oxydation d'une série d'alcool par H_2O_2 , à température $T=65^\circ\text{C}$.

Des rendements de (9 à 47%) ont été obtenus lors de l'oxydation du cyclopentanol dans divers solvants (MeOH, MeCN, DMSO, DMF) [66].

Récemment, Carriazo et coll. [86] ont utilisé une argile pontée pour oxyder le phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante. Ils ont montré que les argiles pontées par (Al-Fe) et (Al-Ce-Fe) sont plus actives (55% d'abattement du COT en 4heures) que celle pontée par Al, (39% d'abattement du COT).

Comme nous avons vu précédemment, beaucoup d'études ont été effectuées sur l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} , mais seul un petit nombre concerne l'oxydation par l'oxygène moléculaire.

SANDARA E. et coll. [77] ont étudié la réaction d'oxydation d'alcool par des sels de fer, sous une atmosphère d'oxygène.

L'oxydation du méthanol en présence de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, à température ambiante donne un rendement de (26%), tandis qu'un rendement plus faible de (2%) est obtenu avec le FeBr_3 .

Une augmentation très importante de rendement a été observée (85%), lorsque la réaction est conduite dans un mélange de deux sels précédent ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - FeBr_3). Cependant, l'utilisation du système ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - FeCl_3), dans le milieu réactionnel conduit à un rendement moins important (24%).

D'après les résultats obtenus ces auteurs [77], ont constaté que l'activité catalytique est en faveur de la présence du nitrate et l'ion de bromure.

1.3.2. Oxydation par l'oxygène moléculaire

La façon la plus simple de réaliser une oxydation serait sans doute d'utiliser comme source d'oxygène, l'oxygène moléculaire à savoir sa disponibilité dans l'air et le coût minime de réaliser ce processus.

En effet, bien que la réaction directe entre l'oxygène moléculaire et un substrat organique soit favorisée thermodynamiquement, elle n'a pas lieu spontanément, cette interdiction permet les organismes vivants de ne subirait pas une combustion spontanée.

1.3.2.1. Oxydation par l'oxygène moléculaire en catalyse homogène

1.3.2.1.1. Oxydation par le palladium

L'oxydation des alcools par des quantités stœchiométriques du palladium Pd(II) a été découvert par BERZEILIUS en 1828 [87], mais presque 140 ans après, le processus d'oxydation a utilisé des mélanges de catalyseurs des sels de palladium et de cuivre [88], parce que le Pd(II) est réduit en Pd(0), l'accomplissement du cycle catalytique exige la régénération de l'espèce oxydante et ceci est obtenu par

l'addition dans la réaction d'une quantité stœchiométrique d'un co-oxydant (Figure 1.4).

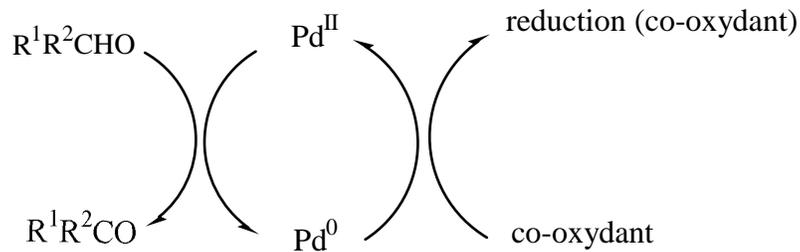


Figure 1.4 : cycle représentatif de la régénération de l'espèce oxydante

La catalyse avec $Pd(0)$ est généralement consacrée aux déshydrogénations ce qui est effectuée dans des conditions hétérogène. Les réactions impliquent la formation du palladium-hydrure comme un intermédiaire, la régénération de l'espèce active du palladium est habituellement réalisée par un accepteur d'hydrogène (H-accepteur).

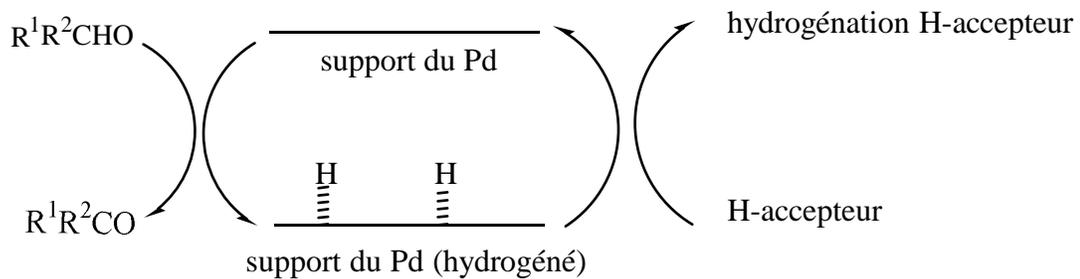


Figure 1.5 : cycle représentatif de la régénération du palladium (0)

En fait, le mécanisme de beaucoup de méthodes d'oxydation catalytiques sont souvent difficile d'attribuer avec confiance le terme "oxydation" ou "déshydrogénation" dans les transformations des alcools aux composés carbonyles correspondant catalysées par un métal de transition. Alors pour déterminer si un additif est un co-oxydant, ou un accepteur d'hydrogène est généralement impossible.

Comme exemple, l'oxygène moléculaire agit comme co-oxydant puisqu'il peut coordonner au Pd(0), mais au cours de l'oxydation des alcools, elle mène finalement à l'eau est donc également un H-accepteur.

Cependant l'espèce bivalente de palladium Pd(II) peut être régénérer de Pd(0) par plusieurs moyens tels que l'addition des halogénures organiques, avec d'autres sels métalliques de hauts valent ou par les oxydants organiques (H₂O₂, TBHP).

1.3.2.1.2. Les composés du Pd(II)

Ce paragraphe concernera principalement l'utilisation du chlorure de palladium, l'acétate de palladium et leurs complexes avec des ligands organiques comme catalyseurs.

En 1963 Moiser et coll. [89], ont rapporté que l'acide acétique était produit à partir de l'éthanol en présence des quantités catalytiques de PdCl₂ et CuCl₂.

Quatre ans après, Liold [88] a oxydé le 1-butanol sous la pression de l'oxygène (3 atm), et à 100°C en présence de PdCl₂ comme catalyseur. Des traces de produit ont été obtenues en l'absence de PdCl₂.

L'addition des quantités catalytiques de Cu(NO₃)₂ à PdCl₂ à augmenter la conversion du 1-butanol.

Le cycle catalytique suggéré a en plus des similitudes avec le processus de Waker (Figure 1.6) [88.89].

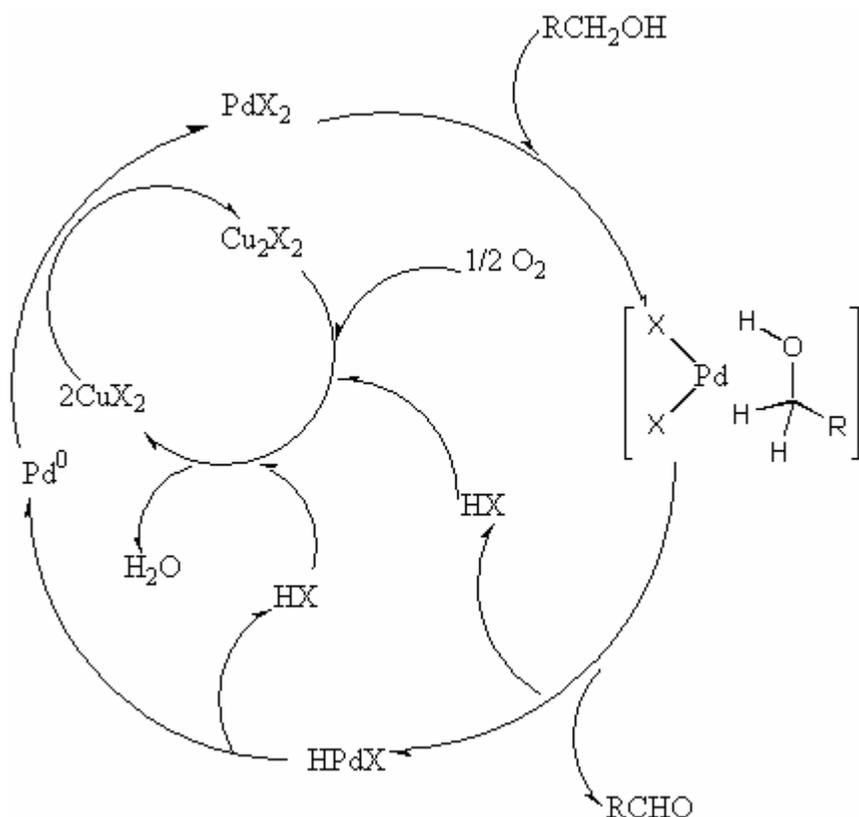


Figure 1.6 : Cycle catalytique de l'oxydation d'alcool (processus WAKER) [88.89].

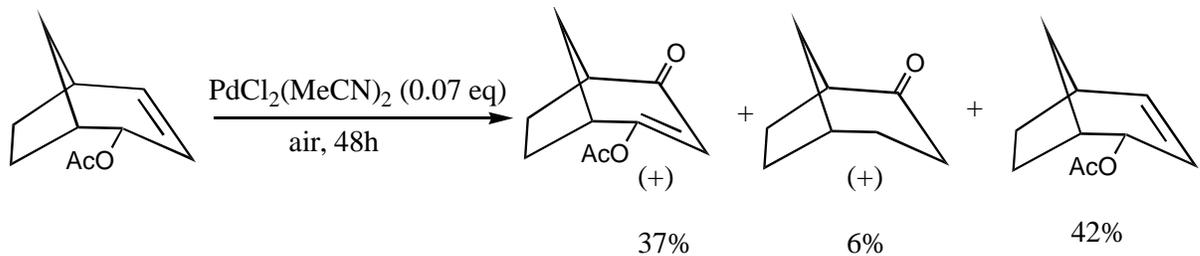
Cette méthode a été prolongée à l'oxydation des alcools secondaires, des alcools allyliques [88], et plus tard à l'oxydation de n-diol [90] et à β -aminoalcool [91].

En 1977, BLAKBURN et SCHARTZ [92] ont rapporté le premier exemple de l'oxydation des alcools catalysés par le palladium en présence de l'oxygène, et en absence de co-catalyseur.

Leur méthode qui implique (1 mol%) de PdCl_2 et 1 atm de l'oxygène dans des solvants tels que le carbonate d'éthylène et cétone à 20-38°C, exige l'addition de petite quantité de NaOAC (5mol%) [93], pour être efficace. La réaction est lente (jusqu'à 133h), mais menée aux rendements élevés à partir des alcools aliphatiques secondaire et des alcools benzyliques, une variété d'autres complexes de palladium [acétate de palladium, PdCl_2L_2 ($\text{L}_2 = \text{NH}_3, \text{PPh}_3$), Na_2PdCl_4] étaient inefficace comme catalyseurs dans ces conditions.

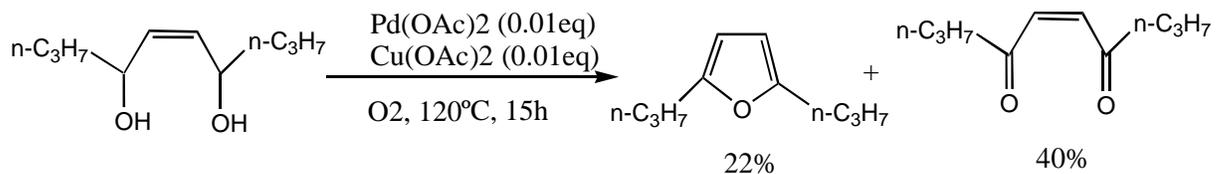
KOZHEVNIKOV et coll. ont, également utilisé le hétéropolyacide $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ en tant qu'additif pour régénérer de nouveau Pd(II) au Pd(0), puis le hétéropolyacide est régénéré par l'oxygène moléculaire [94].

L'oxydation de l'acétoxylate monotерpen (alcool allylique) catalysé par $PdCl_2(MeCN)_2$ a été étudié [95]. La formation d'un peu de cétone saturée explique par une réaction concurrente par un transfert d'hydrogène.



Les réactions d'oxydation des alcools par le $Pd(OAc)_2$, ont été étudiés par plusieurs chercheurs. On peut citer quelques unes.

Coutourier et coll. ont obtenu le furane et également γ -dione à partir un diol, en utilisant des quantités catalytiques de $Pd(OAc)_2$, et $Cu(OAc)_2$ [96].

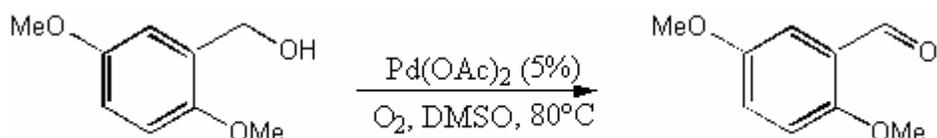


En 1998 PETERSON et LAROCK ont révélé l'efficacité de l'oxydation des alcools allyliques et benzyliques, primaires ou secondaires aux aldéhydes et aux cétones correspondant, en utilisant 5mol% de $Pd(OAc)_2$ dans DMSO (diméthyl sulfoxide) comme solvant, à 80°C sous une atmosphère d'oxygène [97]. La réaction est relativement lente, mais les composés carboniques correspondant sont produits avec des rendements modérés aux excellents (42-95%). La présence d'une base minérale (2eq de $NaHCO_3$, $KHCO_3$, Na_2CO_3 , et K_2CO_3) a généralement amélioré les taux et les rendements du substrats secondaires.

D'autres sources de palladium [PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OOCF}_3)_2$, et $\text{Pd}(\text{dba})_2$] étaient sensiblement moins efficaces que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, et des différents solvants ont été également utilisés (CH_3CN , mélange $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$: 9 : 1), mais ils ont mené à abaisser les rendements.

Le système $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DMSO}$ a été développé indépendamment par les groupes de LAROKS, et HIEMSTRA pour l'oxydation aérobie des substrats alcéniques, des conditions semblables ont été utilisées pour une variété d'autres substrats [98-102].

STAHL et ses collaborateurs, ont récemment rapporté une étude mécanistique de l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique [103].



Les études de la cinétique indiquent que l'oxydation de palladium(0), est l'étape limitante. La présence du palladium dans l'état de repos $\text{Pd}(0)$ est nocif à la stabilité du catalyseur, parce que la décomposition du catalyseur est plus sensible à la concentration du $\text{Pd}(0)$ (vitesse $\propto [\text{Pd}^0]^2$). Le rôle de DMSO dans cette réaction est de coordonner le palladium(0) pour éviter la formation des agrégats du palladium.

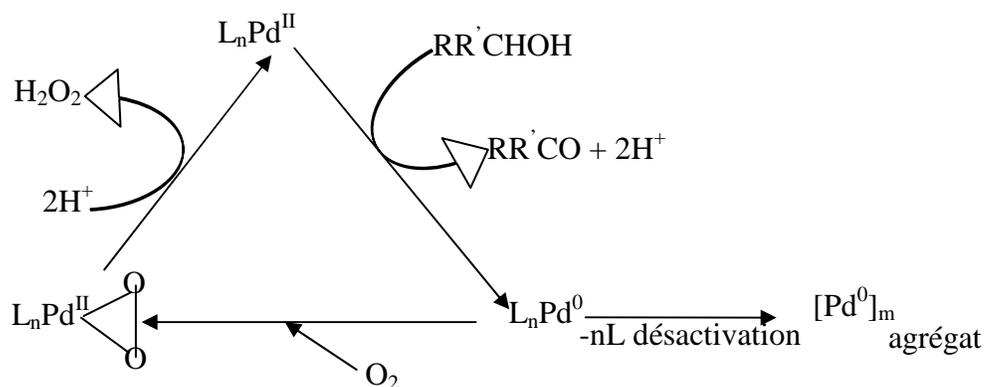
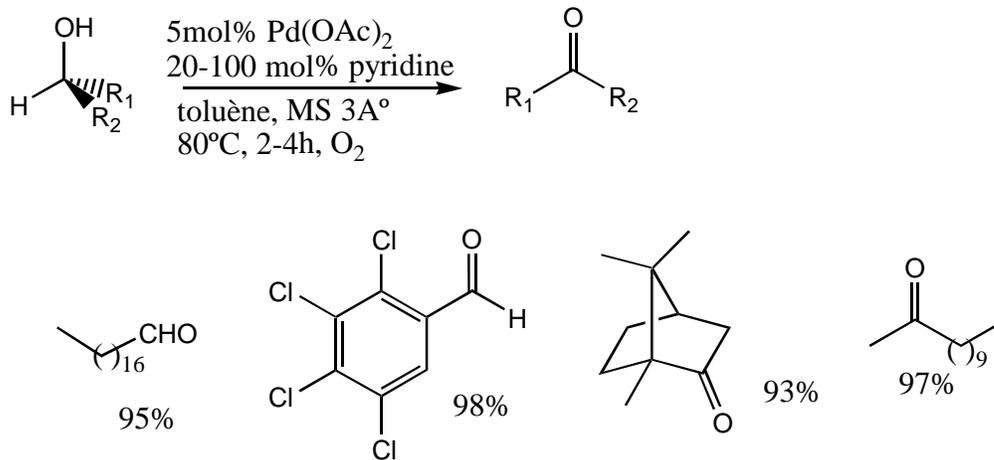


Figure 1.7 : Mécanisme de l'oxydation aérobie des alcools par le système $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DMSO}$ [103].

UEMURA et coll. [104] ont rapporté le système $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5%), pyridine 20%, en toluène sous une température de 80°C , toutes les classes des alcools (primaires, secondaires, benzyliques, et allyliques), sont oxydés dans ces conditions pour donner généralement de bons rendements (80-100%).



La fonction alcène, et particulièrement les alcools allyliques, exigent l'utilisation d'une quantité excessive de la pyridine (500%mol) pour empêcher la précipitation sur le palladium.

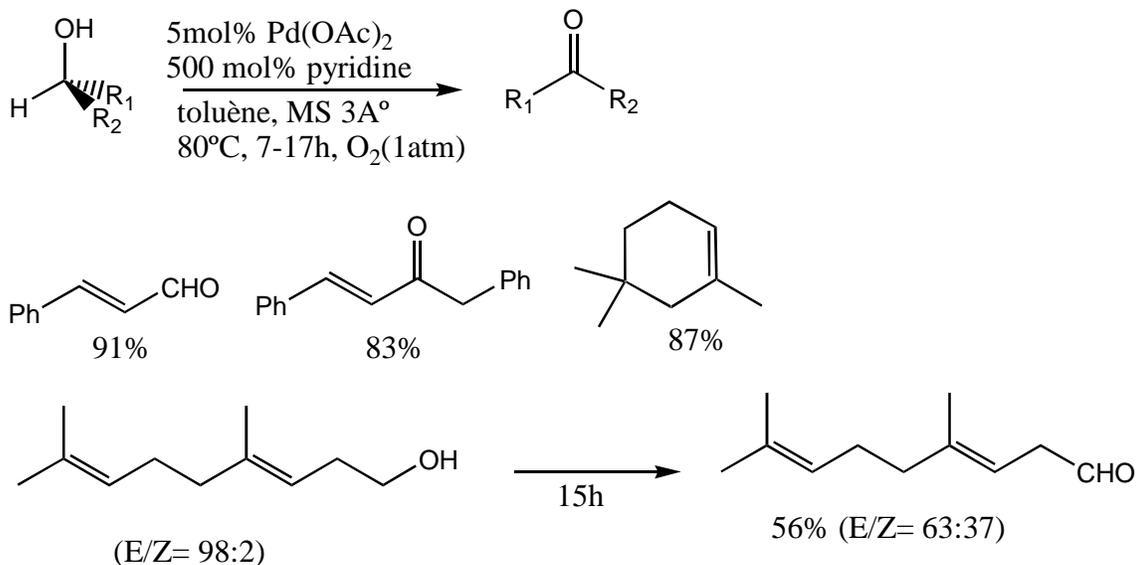


Figure 1.8 oxydation des alcools allyliques par le système (Pd(OAc)₂/pyridine)

Différentes sources de palladium, y compris PdCl₂, (CH₃CN)₂PdCl₂, et Pd(dba)₂ se sont inefficaces dans ces réactions. Sept dérivés différentes de pyridine ont été étudiés, mais aucun n'a donné de bons rendements que la pyridine elle-même.

STEINHOFF et STAHL [105], ont rapporté une étude mécanistique de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par le système Pd(OAc)₂/pyridine, ils ont constaté une amélioration du rendement par rapport le système Pd(OAc)₂/DMSO, implique

que la pyridine augmente d'une manière significative le taux d'oxydation du Pd(0) par l'oxygène moléculaire.

La présence des passives moléculaires MS 3A, a pour but de décomposer l'hydro peroxyde formé au cours de la réaction, en eau et en oxygène moléculaire.

Sheldon et coll [106], ont proposé un nouvel système pour l'oxydation des alcools en milieu aqueux. L'utilisation d'un complexe soluble dans l'eau "bathophenanthroline disulfonate de palladium" en présence d'une petite quantité d'acétate de sodium à 100°C, sous une pression élevée d'air (30bars), est très actif pour l'oxydation des alcools cycliques, et les alcools secondaires relativement soluble dans l'eau.

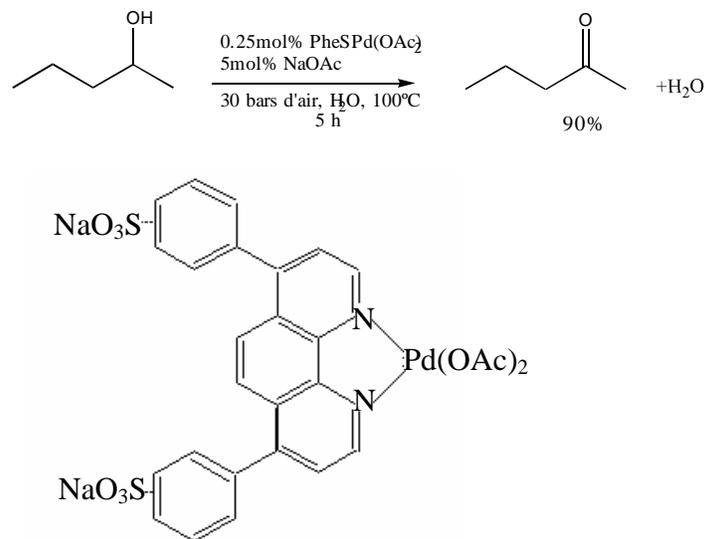


Figure 1.9 : structure du complexe de PheS Pd(OAc)₂.

Une activité moins importante est observée au cours de l'oxydation des alcools allyliques, due à une réaction compétitive entre la double liaison et la fonction alcool.

Le procédé Waker (oxydation des oléfines terminales) est prédomine dans l'oxydation des alcools allyliques possèdent une double liaison en position terminale.

Le catalyseur PheS Pd(OAc)₂ paraît inerte pour les alcools comportent d'autres fonctions (-N-, -S-, -O-) où une grande coordination entre le palladium et ces fonctions [106].

Il y a également d'autres complexes de palladium, qu'ils sont utilisés par nombreux chercheurs dans des réactions d'oxydation, en présence de l'oxygène moléculaire.

HALLMAN et MOBERG ont démontré que le complexe du palladium (Figure 1.9) (5%), en présence de la pyridine (20%), catalyse l'oxydation des alcools sec-phenethyl et 1 et 2-octanol dans le toluène et sous l'air atmosphérique [107].

SIGMAN et ses collaborateurs [108], ont rapporté que le complexe du palladium (Figure 1.10) est efficace dans l'oxydation des alcools, en présence de l'oxygène.

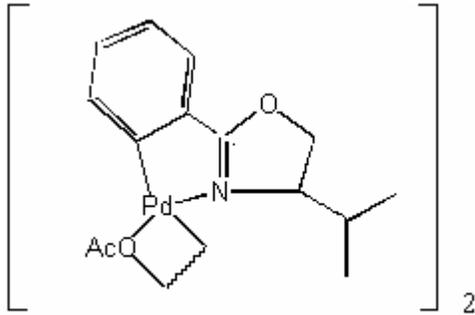


Figure 1.10 : Structure du complexe de HALLMAN et MOBERG

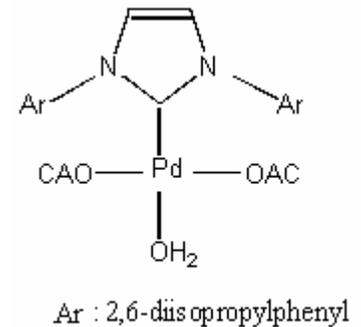


Figure 1.11 : Structure du complexe de SIGMAN

1.3.2.2. Oxydation par l'oxygène moléculaire en catalyse hétérogène

Pour augmenter les soucis environnementaux et économiques, les chimistes ont mené à développer des réactions catalytiques de rendements élevés, en utilisant des catalyseurs hétérogènes, en raison de leurs propriétés uniques telles que la réutilisation.

Dans ce type de catalyse, les ions métalliques sont fixés sur un support de divers genres tel que, le charbon actif, l'alumine, la silice, l'argile (zéolites, l'argile pontée), et les polymères, afin de pouvoir récupérer facilement le catalyseur solide à la fin de la réaction.

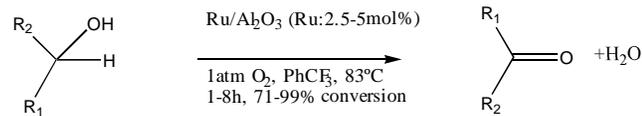
Dans ce domaine, de nombreuses études ont été effectuées, à titre d'exemple nous citerons les travaux suivants.

AKYURTH et coll. [109] ont étudié l'oxydation du phénol par l'oxygène (1 à 20 bars), à des températures de 90 à 150°C pour différents types de catalyseurs commerciaux à base de cuivre, de zinc, et d'aluminium. A 130°C, ces auteurs ont montré que la conversion du phénol est complète.

FOUTUNY et coll. [110] ont étudié l'influence de la température et de la pression sur l'oxydation du phénol en présence de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 160°C et 9 bars de pression d'oxygène.

Yamaguchi et Mizuno. [111], ont étudié l'oxydation d'alcools par l'oxygène (1atm), à une température de 83°C en présence de catalyseur hétérogène à base de ruthénium ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Une grande activité catalytique a été observée pour toutes les classes d'alcools (primaires, secondaires et benzyliques).



Les mêmes auteurs ont utilisé un autre système où le ruthénium Ru(II) est supporté sur l'hydroxyapatite (RuHAP). La réaction d'oxydation de 2-pyridineméthanol et le thiophenemethanol donne de bons rendement, alors que ces substrats (alcools hétérocycliques) sont inertes en présence d'un catalyseur homogène tel le $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ ou un sel de palladium Pd(II) .

NISHIMARA et UEMURA [104] quant à eux ont étudié l'oxydation des alcools primaires ou secondaires (benzyliques ou allyliques), par le système Pd(II) -hydrotalcite en présence d'oxygène.

Le support catalytique dans ce processus est l'hydrotalcite (un minéral d'argile $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Ce catalyseur permet d'obtenir des rendements satisfaisants.

Le Pd(II) -hydrotalcite récupéré est utilisé une autre fois, dans la réaction d'oxydation, bien qu'une légère diminution de l'activité catalytique (6%) a été observée après la 3^{ème} utilisation.

Le polystyrène a été utilisé comme un support pour la dispersion des nano palladium (~9nm), ce catalyseur est utilisé dans l'oxydation aérobie des alcools. Une grande activité catalytique a été observée [112].

DIDIER et HAMMADIA [113] dans une études préliminaire, ont étudiés l'oxydation de l'hydroquinone en présence d'air par un métal phtalocyanine Pc[M] supporté sur

déférents supports (argile K10, le phosphate de zirconium (ZP), pour former des catalyseurs hétérogènes Pc[M]/K10 ou ZP.

L'hydroquinone a été facilement oxydée à température ambiante sous une atmosphère d'air par Pc[Fe]/ K10 ou ZP.

La réaction peut être généralisée pour les hydroquinones substituées.

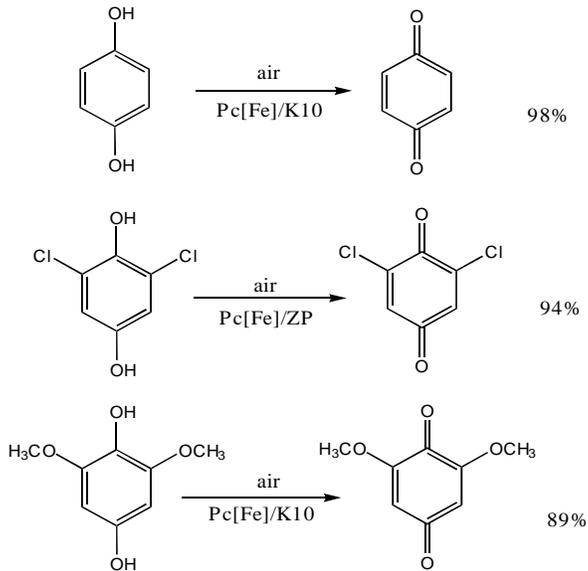


Figure 1.12 : oxydation des hydroquinones substituées [113].

Dans la deuxième étape DIDIER et HAMMADIA ont utilisé le système hydroquinone/ Pc[Fe]- K10 en présence du sel de ruthénium $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, dans l'oxydation des alcools benzylique et allylique par l'oxygène moléculaire.

Le système hétérogène hydroquinone/ Pc[Fe]- K10, en présence de l'oxygène est utilisé comme un re-oxydant de Ru^0 en Ru^{2+} par un cycle catalytique de trois étapes.

Ce système permet également d'obtenir une conversion meilleure (90-98%).

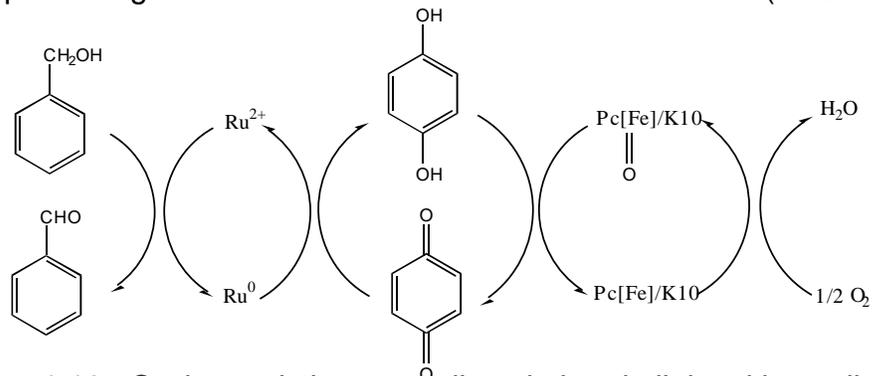


Figure 1.13 : Cycle catalytique pour l'oxydation de l'alcool benzylique [113].

CHAPITRE 2 PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Matériel et méthodes de préparation

Ce présent travail a pour but, la préparation de catalyseurs solides à base de montmorillonite pontée au fer, et échangée au palladium.

Le but étant la détermination de l'impact du pontage sur les propriétés physico-chimiques des argiles qui sont destinées à être utilisées comme catalyseurs ou comme supports catalytiques dans une réaction d'oxydation d'octanol-2.

2.1.1. Nature et préparation des échantillons

L'argile utilisée provient du gisement de Mostaganem. Cette argile est fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des substance utiles et matériaux non ferreux).

La composition chimique de cette argile est donnée dans le tableau suivant.

Tableau 2.1 : analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) [49]

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
Pourcentage (%)	65.2	17.2	2.1	3.1	1.2	2.1	0.6	0.2	/	8.2

PAF : perte au feu à 900°C (en % poids).

2.1.1.1. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle élimine les impuretés (calcite, quartz....etc.). Il permet de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse, par des cations de sodium, grâce au traitement de la bentonite par du chlorure de sodium.

Il permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($<2 \mu\text{m}$), correspondant à la montmorillonite sodique.

Le protocole du traitement de la bentonite, est le suivant :

- 1- Dispersion d'une masse donnée de bentonite brute dans un certain volume d'eau distillée, en proportion (0,4% P/P), avec une agitation pendant 8h, afin de bien disperser la bentonite.
- 2- Traitement de la suspension argileuse par le chlorure de sodium NaCl (1M), afin de la rendre homoionique sodique. Cette opération est répétée 5 fois, pour assurer le remplacement total des cations échangeables, par l'ion de sodium (Na^+).
- 3- Elimination de l'excès de NaCl par un lavage successif de la suspension argileuse avec l'eau distillée. De façon à remplacer le volume de la phase aqueuse par l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.
- 4- La suspension argileuse est mise dans des cylindres gradués (éprouvette). On procède à la récupération de la fraction des particules ayant le diamètres ($<2 \mu\text{m}$), par siphonage à l'aide d'une pipette Robinson-Kohn. Le temps et la profondeur du prélèvement se fait par un calcul simple basé sur la loi de Stokes. (les particules de diamètres supérieurs à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10cm de profondeur).
- 5- Récupération de la suspension argileuse par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse (3000 trs/min).
- 6- Traitement de la suspension argileuse par dialyse afin d'éliminer les sels résiduels, car le lavage successif de la bentonite à l'eau distillée, ne permet pas l'élimination de tous les sels. Le procédé de la dialyse consiste à mettre la suspension argileuse dans des sacs en cellophane qui sont plongés ensuite dans des béciers remplis d'eau distillée. Celle-ci est échangée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- 7- Le séchage dans une étuve à 40°C pendant trois jours.

2.1.1.2. Pontage des argiles

Le principe du pontage consiste à introduire par échange cationique entre les feuillets de l'argile, des espèces polymériques cationiques d'une taille suffisante pour augmenter cet espace interfoliaire.

Le complexe obtenu est soumis à une calcination à température élevée, qui conduira à la formation des piliers d'oxyde qui déterminent la porosité, la surface spécifique, et la fonctionnalité de surface, d'où l'effet catalytique recherché.

2.1.1.2.1. Préparation de la solution intercalante

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante à base de Fe (III).

La préparation d'une solution pontante consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution basique (hydroxyde de sodium (NaOH)), à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit discontinu (goutte à goutte), et avec une forte agitation afin d'assurer l'homogénéisation du mélange et d'éviter la sur alcalinité locale de la solution qui peut mener à la formation du précipité de l'hydroxyde métallique, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans notre cas.

L'évolution du pH de la solution pontante a été suivie.

Solution polyhydroxyferrique

La préparation de la solution polymérique polyhydroxyferrique est réalisée selon les conditions décrites par O.Bouras [49].

Les conditions optimales sont

- un rapport molaire $\text{OH}/\text{Fe} = 2$
- la concentration finale du métal $[\text{Fe}]_f = 0.2\text{M}$
- le temps de vieillissement de la solution pontante est de 10 jours.

Le protocole de la préparation de la solution polyhydroxyferrique, consiste à titrer un volume de solution de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.43M, avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.75M, à l'aide d'une pompe péristaltique (un faible débit 5ml/min), et sous une agitation

violente afin d'assurer l'homogénéisation de la solution, en respectant les conditions citées ci-dessus.

Le mélange ainsi préparé est laissé au repos (temps de vieillissement 10 jours à température ambiante, et à l'abri de la lumière).

2.1.1.2.2. Synthèse du complexe inorgano-montmorillonite

L'intercalation de la montmorillonite sodique par des polycations métalliques a pour but d'espacer le mieux possible les feuillets de la montmorillonite, et créer des pores dans ce minéral. La notion de porosité sera liée au nombre de piliers intercalés entre les feuillets. En effet cette densité de piliers ne doit pas être trop élevée afin d'éviter le blocage du pore [114].

Les conditions opératoires utilisées sont :

- Fe/Mont-Na =5,7 et Fe/Mont-Na =10mmol/g.
- Concentration de la suspension argileuse égale à 0.5%.
- Le temps de contact entre les polycations et la suspension argileuse égale 4 heures.

Le principe du pontage est basé sur une procédure qui est devenue classique, et qui fait appel à un échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique déjà préparée.

La montmorillonite sodique Mont-Na de concentration généralement égale à 0.5% [135] est dispersée dans de l'eau distillée pendant 4h, afin de bien homogénéiser. Cette dernière est dosée avec la solution polymérique goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique et avec une agitation rapide et permanente.

A la fin de la titration, le mélange ainsi obtenu est laissé pendant 4 heures afin d'assurer une bonne insertion des poly cations entre les feuillets de la montmorillonite, puis le mélange est séparé par la filtration à l'aide une pompe à vide. Le lavage avec de l'eau distillée est nécessaire autant de fois pour enlever l'excès des poly cations. La phase solide ainsi récupérée est séchée dans une étuve à 40°C pendant trois jours, à l'abri de toute contamination extérieure et surtout par les produits organiques volatils. Elle est calcinée à 300°C avec une

montée de température de 5°C/min, et un flux d'air de 5l/min, suivie d'un plateau de 2h à cette température.

La figure 2.1 donne un aperçu schématique de la méthode de préparation d'une argile à piliers.

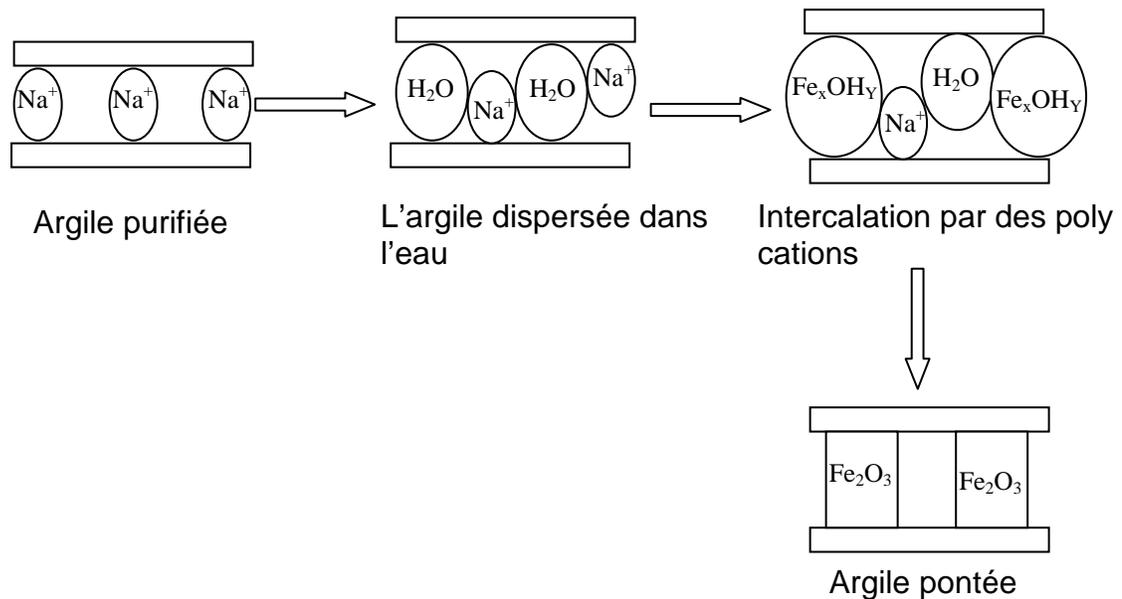


Figure 2.1 : Schéma représentatif de la préparation de l'argile pontée

2.1.1.3. Imprégnation

La méthode consiste à préparer une solution d'imprégnation, à partir d'un sel de palladium, et une base (ammoniaque, pyridine).

Le principe est basé sur la formation du complexe de palladium $[\text{Pd-X}_n]$ [X : (NH_3 , pyridine), n : nombre de ligands], qui va insérer dans les pores du support Mont-Fe qui est déjà préparé.

2.1.1.3.1. Précurseur $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Py}$

La préparation, de la solution d'imprégnation consiste, à dissoudre une quantité bien définie (3% en poids de Pd) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (acétate de palladium), dans le toluène, et en présence de la pyridine, avec un rapport molaire ($\text{Py}/\text{Pd}=2.5$).

On met le mélange sous agitation pendant 15 minutes à $T=80^{\circ}\text{C}$ pour assurer la formation du complexe $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Py}$. A cette solution d'imprégnation, on ajoute 0.5g de support montmorillonite pontée par le fer. On la soumet à une agitation pendant 1 heure, le complexe en question est absorbé sur le support par un échange cationique. L'excès du solvant est éliminé par évaporation dans un bain de sable pendant une nuit.

2.1.1.3.2. Précurseur $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-NH}_3$

Nous avons remplacé la pyridine, par l'ammoniaque (NH_4OH), toute chose étant égale par ailleurs.

2.1.1.3.3. Précurseur $\text{PdCl}_2\text{-Py}$

La source du palladium est le chlorure du palladium. On met la quantité du palladium désirée à imprégner, au contact avec la pyridine dans le toluène sous agitation à $T=80^{\circ}\text{C}$.

A ce mélange, on ajoute 0.5g de montmorillonite pontée au fer, puis le solide final est récupéré par une évaporation de l'excès du solvant, dans un bain de sable pendant une nuit.

2.1.1.3.4. Précurseur acétylacétonate de palladium-pyridine

On garde toujours le même protocole, on change une autre fois la source du palladium, qui est dans ce cas l'acétylacétonate du palladium.

2.1.1.3.5. Catalyseurs imprégnés par $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en absence de pyridine

les catalyseurs (mont-Na- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et $\text{S}_2\text{-Pd}(\text{OAc})_2$) à 3% de palladium sont préparés, selon le même protocole décrit précédemment, excepté que dans ce cas en absence de pyridine, le dépôt du palladium se fait par échange cationique avec Pd^{2+} .

La préparation de la solution d'imprégnation consiste à dissoudre une quantité bien définie (3% en poids de Pd) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ dans le toluène sous une température $T=80^\circ\text{C}$.

La figure ci-dessous représente un schéma récapitulatif de la procédure expérimentale.

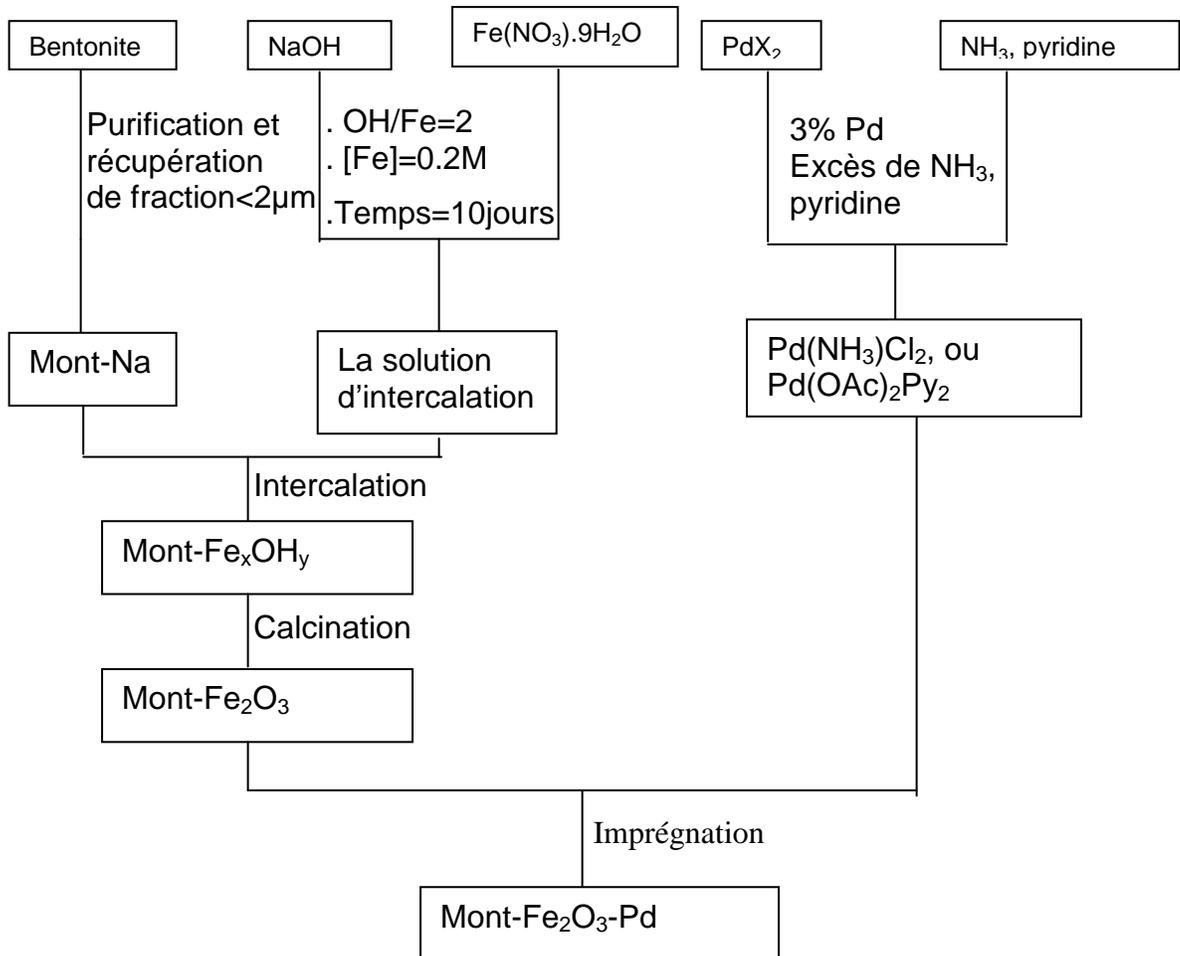


Figure 2.2: Procédure expérimentale pour préparer une argile pontée au fer et imprégnée au palladium

2.2. Technique d'analyse

2.2.1. Caractérisations physiques des catalyseurs

La mesure des surfaces spécifiques des différents catalyseurs étudiés est déterminée par la méthode de B.E.T, la détermination des paramètres structuraux comme les espacements basaux, entre les feuillets par diffraction des rayons X, et l'enregistrement des spectres infra rouge pour caractériser les différents catalyseurs.

2.2.1.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argile...), présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels.

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W.Röntgen à Württemberg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "rayon X" avec le "X" comme l'inconnu en mathématique. Les rayons sont produits après éjection d'un électron interne d'un atome excité.

À la suite de la découverte des rayons, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux. En effet en 1912 le physicien Laue détermine, grâce à un réseau cristallin, la longueur d'onde de rayon X. Il devint possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les plans, grâce à ces mêmes rayons.

Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettant une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dite angle de Bragg, tel que

$$\text{Sin}\theta = n\lambda/2d_{(h, k, l)} \quad \text{ou encore} \quad n\lambda = 2d_{(h, k, l)} \text{Sin}\theta$$

Où

- d : distance réticulaire.
- λ : la longueur d'onde du rayonnement (Å).
- θ : l'angle de diffraction exprimé en degré

Dans notre cas, l'appareillage utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips, et de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). L'enregistrement des spectres a été fait avec une vitesse de (1 degré/ seconde), la plage 2θ balayée de 2° à 60° .

Les diffractogrammes sont obtenus sur l'échantillon soit sous forme orientée par dépôt de la suspension sur des plaques en verre séchées lentement à température ambiante, soit sous forme désorientée en poudre.

2.2.2. Mesure de texture

Afin de caractériser un solide dans l'absolu, on définit la quantité spécifique de gaz adsorbé, rapporté à la masse du solide.

La surface spécifique (exprimé en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) d'un support catalytique est l'une des caractéristiques essentielles. Elle varie d'un support à un autre.

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré. Par ailleurs, rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation ($Q = f(P)$) de la quantité du composé adsorbée sur un solide, en fonction de la pression partielle d'un gaz adsorbé à une température T donnée. L'expression est tenue jusqu'à une pression limite de vapeur saturante P_0 à laquelle la condensation paraît.

Il existe cinq types d'isothermes dont la nature est liée à la porosité des solides, la plus simple est celle de Langmuir et elle se limite à la monocouche.

2.2.2.1. L'isotherme de Langmuir (isotherme de monocouche type I)

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [115] en 1918.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche.

L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption.

$$P/V = 1/bV_m + P/V_m$$

V : la quantité de gaz adsorbée.

V_m : la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide.

La pente de $P/V = f(P)$ donne V_m , ce qui permet de déterminer la surface spécifique, à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Il faut noter que l'isotherme au cours de traitement n'est applicable qu'aux très faibles pressions, car dans le cas échéant, il existe d'autres formes diverses beaucoup plus complexes, où la condensation en multicouches prend place.

2.2.2.2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller.

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller [116] se sont attachés à décrire l'isotherme de type II. Ils ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle B.E.T. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées.

Les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$P/V(P_0 - P) = 1/V_m \cdot C + (C - 1)/V_m \cdot C \cdot P/P_0$$

C : constante donnée approximativement par la relation suivante

$$C = \exp[(E_1 - E_L)/RT].$$

E_1 : la chaleur d'adsorption de la première couche.

E_L : la chaleur de liquéfaction.

L'équation de BET est en générale valable dans le domaine $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$.

Choix de l'adsorbat pour la détermination des surfaces

Les gaz les plus couramment utilisés sont l'azote, le krypton, l'argon, le dioxyde et le monoxyde de carbone. Mais la condition précieuse sur laquelle est basée le choix de gaz, est bien la valeur de la constante C qu'apparaît dans l'équation de BET.

L'adsorbat idéal doit avoir une valeur de la constante C, qui ne soit ni trop petite, ni trop grande. Une très forte valeur de C révèle que l'adsorbat est très lié à la surface et risque de se fixer sur des sites spécifiques. Une très faible valeur de C indique une liaison faible, et dans ce cas, la mobilité latérale des molécules s'oppose à la constitution d'une monocouche organisée.

De ce fait le choix de l'azote (gaz inerte) comme adsorbat standard de référence est primordiale pour la mesure des surfaces.

2.2.2.3. Volume poreux

Dans le cas de solide microporeux, la valeur de l'aire ne correspond plus à une réalité physique précise. En effet, on ne peut plus parler de monocouche, car les pores ont des dimensions voisines de celles des molécules adsorbées et l'adsorption initiale correspond au remplissage de ces micropores.

Il est préférable d'utiliser dans ce cas, la notion de "volume microporeux".

Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour sa détermination.

2.2.2.3.1. Méthode du t-plot

Son principe repose sur la comparaison de l'isotherme d'adsorption d'un solide poreux à l'isotherme standard d'un solide non poreux de même nature.

DE BOER, LINSEN et OSINGA [117] ont pu proposer une relation unique entre l'épaisseur t de la couche adsorbée et la pression relative.

$$t = 0.354 V/V_m = f(P/P_0)$$

Si l'on porte graphiquement le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t donnée par la relation précédente.

- Pour des solides non microporeux, on obtient une droite passant par l'origine et dont la pente est une mesure de l'aire spécifique égale à l'aire BET.

- Pour des solides microporeux, la droite ne passe plus par l'origine. La pente de la partie linéaire donne accès à la surface externe S_t (surface des mésopores et macropores), et l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume microporeux (V_μ).

La différence entre l'aire BET et la surface externe (S_t) permet d'obtenir la surface microporeuse équivalente. La méthode t-plot peut être utilisée pour une estimation rapide de la surface.

2.2.2.3.2. La méthode de Kelvin

Il a été montré par Kelvin qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression P .

$$r_p = t + C_1 / [\ln(P/P_0)]$$

r_p : rayon de pore

t : épaisseur de la couche adsorbée

C_1 : constante caractéristique de la couche adsorbée

De plus l'isotherme d'adsorption $V = f(P/P_0)$ définit un couple de valeur (P, V) c'est-à-dire qu'à chaque valeur de pression P est associé un volume de vapeur adsorbé par le solide. Il est alors possible d'écrire une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores $V = f(r_p)$. Cette relation donne le volume qui est nécessaire afin de pouvoir remplir, après condensation, tous les pores du solide ayant au plus un rayon égal à r_p . On a alors accès à la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores.

2.2.2.3.3. Methode B.J.H (Barret-Joyner-Halenda)

Pour la détermination de la répartition des tailles des pores, la méthode la plus utilisée est la méthode de BJH [118] qui repose sur les hypothèses suivantes :

- La présence de pores de forme cylindrique et ouverts aux deux extrémités.
- Les mesures de pression relatives P/P_0 prises sur l'isotherme de désorption.

Cette méthode permet le calcul de la surface et du volume de chaque catégorie de pores, la sommation donne respectivement, la surface cumulée S_{cum} et le volume poreux cumulé V_{cum} . On estime que la répartition obtenue est valable lorsque S_{cum} et V_{cum} sont égaux, respectivement à la surface BET et au volume adsorbé à saturation (V_{sat} pour P/P_0 voisin de 0.95).

La taille moyenne des pores est déterminée à partir de la distribution, en considérant la relation du diamètre $d = V/nS$, n est un facteur de forme égal à 0.5 pour des pores cylindrique.

2.2.2.3.4. Méthode de Dubinin

La théorie du remplissage des micropores développée par M.M.Dubinin dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux.

L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [119] :

$$A = RT \ln(P_0/P) = -\Delta G$$

Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation P_0) et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P).

En 1947, Dubinin et Raduchkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [120,121], sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$N = N_0 \text{Exp} [-(A/\beta E_0)^2]$$

N est la quantité limite que le charbon peut adsorber, β est le coefficient d'affinité et E_0 l'énergie caractéristique du solide.

N_0 est reliée au volume des micropores $W_0 = N_0 V_m$, avec V_m est le volume molaire de l'adsorbat.

Le modèle proposé par Dubinin et Astakhov est valable dans la zone de pression relative comprise entre 0.001 et 0.01.

2.2.3. Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse vibrationnelle, il s'agit d'une technique d'analyse fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence. Donc il est possible d'identifier une substance inconnue, parce que chaque molécule possède ses propres caractéristiques IR.

Dans notre travail, cette technique va nous permettre d'obtenir un certain nombre de renseignements (structure, pontage....) concernant les argiles utilisées. Les analyses ont été effectuées sur un appareil (FTIR 8900, Shimadzu, logiciel IPER.IR).

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

2.2.4. Analyse des produits de réaction

2.2.4.1. Analyse des échantillons par Chromatographe en Phase Gaz (CPG).

2.2.4.1.1. Description du chromatographe utilisé

La chromatographie est une technique d'analyse qui repose sur les interactions entre une phase stationnaire et une phase mobile. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur en général inerte, et de l'échantillon à analyser. La nature des interactions entre la phase fixe et les différents composants de l'échantillon, ainsi que la programmation en température de

la colonne, sont responsables du temps nécessaire pour que ces différents composés traversent la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

2.2.4.1.2. Principe de fonctionnement

L'échantillon (un liquide volatil) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée septum, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. L'injecteur est traversé par le gaz porteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les quantités injectées peuvent varier de 0.2 à 5.0 μl .

Ensuite, une fois rendu volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emporté par le gaz porteur (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire peut être un liquide non (ou peu) volatil (chromatographie gaz-liquide) ou un solide adsorbant (chromatographie gaz-solide). Dans les deux cas, la phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés (appelés solutés). Plus le composé a des affinités avec la phase stationnaire, plus il mettra du temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est à dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varie.

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui est appelé détecteur. Cet appareil évalue en continue la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le détecteur envoie un signal électronique

vers un enregistreur (sorte d'imprimante) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics est appelé chromatogramme.

2.2.4.1.3. Méthode de l'analyse quantitative

Nous avons utilisé pour l'analyse quantitative la méthode de l'étalon interne.

Une série de solutions doit être préparées de manière que l'éventail des concentrations soit plus large que la solution inconnue à analyser. En ajoutant l'étalon interne à la même concentration dans les solutions de la série, et dans la solution inconnue.

	Sol	Sol ₂	Sol ₃	Sol ₄	Sol _n	Sol _{inconnue}
Concentration en solution C _T	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _n	C _{inconnue}
Concentration en étalon	C _E	C _E	C _E	C _E	C _E	C _E

On injecte chaque solution à part dans l'appareil chromatographe. On mesure les aires de pics S_T et S_E (S_T: surface du pic de la solution, S_E: surface du pic de l'étalon interne).

On trace la courbe C_T/C_E en fonction S_T/S_E.

Pour déterminer la concentration de la solution inconnue, il suffit de mesurer S_{inconnue}/S_E, puis extraire le rapport C_{inconnue}/C_E.

CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme d'argile brute, et celui de l'argile purifiée (Mont-Na) sont présentés sur la figure 3.1

L'identification des pics a été faite en partie par comparaison avec le travail de BOURAS [49].

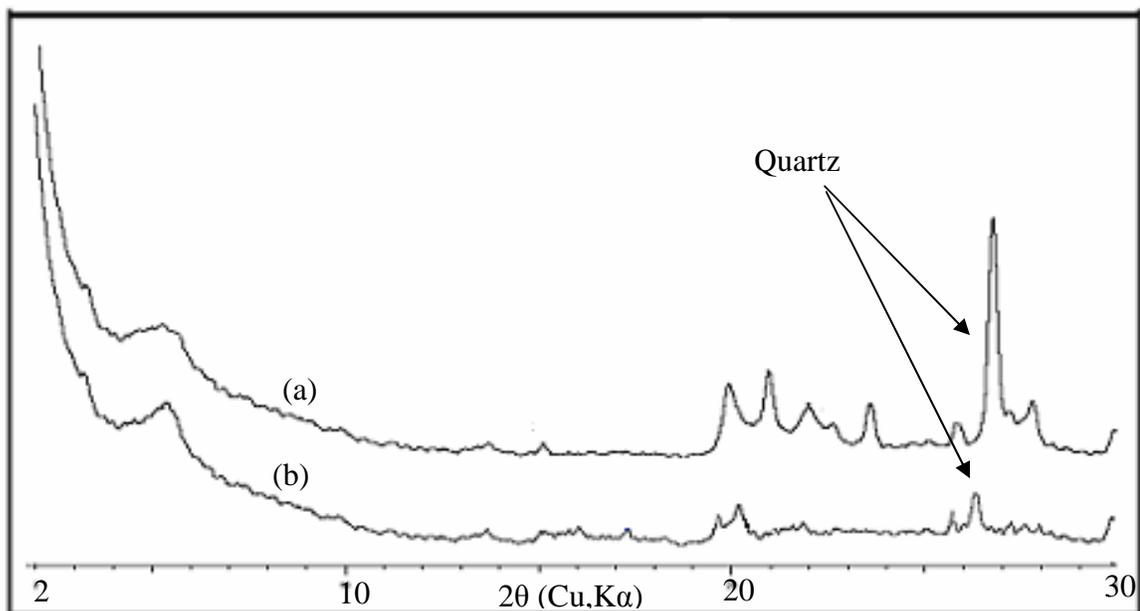


Figure 3.1 : spectre DRX de la bentonite a) argile brute.
b) argile purifiée.

L'examen des spectres concernant l'argile brute, nous a permis d'identifier certains pics caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celles du quartz situées à ($2\theta = 26.5^\circ$).

Après la purification de l'argile, l'atténuation du pic du quartz, indique la purification de l'argile, mais confirme aussi que la purification ne permet pas d'éliminer toutes les impuretés.

La diminution de la distance basale de l'argile purifiée (12Å), comparée à celle de l'argile brute (14Å), montre l'homoionisation de l'espace interfolier de cette argile.

3.1.1. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer

L'argile pontée par des espèces polyhydroxyferriques a été préparée selon les conditions citées ci-dessous, ainsi que la méthode de leur préparation. (Paragraphe 2.1.1.2.2) [49] :

- rapport molaire OH/Fe = 2.
- rapport Fe/Mont-Na = 5, 7, et 10 mmol/g.
- temps de vieillissement des solutions = 10 jours.
- concentration de la suspension argileuse (Mont-Na) = 0.5%.

Nous présentons uniquement dans la figure 3.2, les diffractogrammes des différentes argiles pontées calcinées à 300°C, et non calcinées dans la gamme de balayage 2θ (0 à 10°).

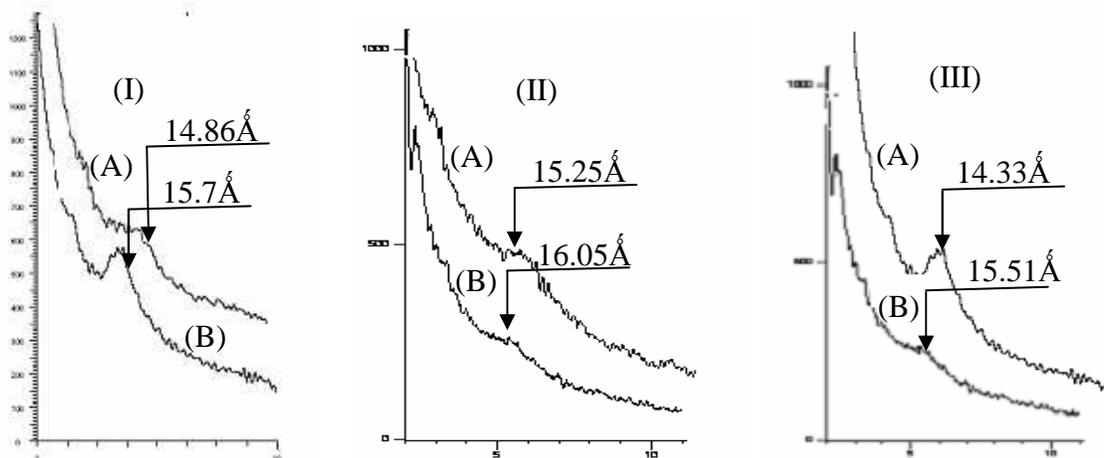


Figure 3.2 : Diffractogrammes des différentes argiles pontées au fer

I: Fe/Mont-Na = 5mmol/g; II: Fe/Mont-Na = 7mmol/g; III: Fe/Mont-Na = 10mmol/g;

A : calcinée ;

B : non calcinée ;

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous la distance interfoliaire obtenue par DRX . Cette distance correspond à la raie de diffraction d_{001} .

Tableau 3.1 : Espace interlamellaire d_{001} des argiles intercalées, calcinées à 300°C et non calcinées.

d_{001} (Å)					
Fe/Mont-Na (mmol/g)					
5		7		10	
Non calciné	calcine	Non calciné	calcine	Non calciné	calcine
15,7	14,86	16,05	15,25	15,51	14,33

Les valeurs trouvées après analyses DRX, concernant les échantillons non calcinés, montrent bien un élargissement très important des feuillets de la montmorillonite sodique. Ceci confirme le phénomène d'intercalation.

Du point de vue mécanisme, le phénomène d'intercalation des poly cations hydroxymétalliques entre les feuillets de la montmorillonite sodique, est dû à un échange cationique entre les ions Na^+ initialement logés dans l'espace interlamellaire et les espèces polycationiques plus volumineux.

On note que le rapport (Fe/Mont-Na=7mmol/g), donne une distance interlamellaire plus importante que celle donnée pour les deux autres rapports. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante :

Selon O. BOURAS [49], la structure des poly cations $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ n'est pas encore identifiées, seul l'élargissement des feuillets nous donne une idée sur la taille des poly cations.

Nos résultats montrent, que lorsque le rapport Fe/argile est grand, l'intercalation est intéressante. Néanmoins, le rapport (Fe/Mont-Na = 10mmol/g) présente une distance interfoliaire ($d_{001}= 14.33\text{Å}$) moins importante à celui du rapport (Fe/ Mont-Na= 7mmol/g), ceci peut se traduire par le fait que le polymère formé donne des réarrangements différents au sein de l'argile.

Pour le rapport (Fe/Mont-Na=5mmol/g), l'espace interfoliaire observé est faible, ce qui traduit que, lorsque la suspension Mont-Na est traitée par une solution pontante de

quantité faible, les ions Na^+ qui logent initialement dans l'espace interfoliaire ne sont pas totalement échangés par les poly cations. Le reste des ions occupe l'espace interfoliaire, d'une manière désordonnée. Cela implique un élargissement moins important dû à l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire, des piliers peu nombreux, et dispersés.

L'étude de la stabilité thermique de nos échantillons est faite par une calcination de tous les échantillons à une température $T=300^\circ\text{C}$, avec une montée lente de la température sous un flux d'oxygène. Cette calcination permet d'une part, d'éliminer les impuretés tels que le carbonate, les chlorures, et l'eau constituant l'argile, et d'autre part, permet la formation des piliers d'oxydes de fer. Les résultats trouvés après calcination à 300°C sont indiqués dans le tableau 3.1.

Ces résultats paraissent normaux car lorsqu'on calcine les argiles intercalées, un phénomène de déshydratation et déshydroxylation de polymères est observé et conduit à une diminution de la valeur d_{001} de l'espace interlamellaire.

La faible diminution de cet espace confirme la stabilité thermique de ces solides pour des températures très élevées allant jusqu'à 500°C selon d'autre étude [49].

3.1.2. Caractérisation de la montmorillonite intercalée au fer, et imprégnée au palladium

Dans le tableau 3.2 nous avons cité les résultats obtenus sur nos échantillons imprégnés d'acétate de palladium à 3%.

Tableau 3.2 : Les distances interlamellaire des solides imprégnés avec
3% $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Py}$.

$d_{001}(\text{Å})$		
Fe/mont-Na (mmol/g) + 3%Pd		
5	7	10
12.38	12.50	12.24

Les résultats montrent bien une diminution de la distance interlamellaire. Cet abaissement produit que le complexe de palladium, une fois inséré occupe une partie de l'espace interfoliaire.

La figure suivante indique le diffractogramme du solide (Fe/Mont-Na= 7mmol/g), imprégné de 3% de Pd(OAc)₂-py

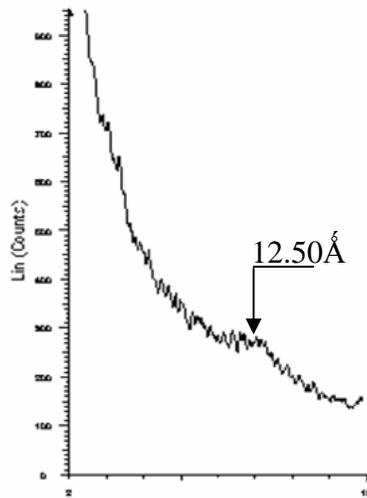


Figure 3.3 : Diffractogrammes d'argile pontée au fer (Fe/Mont-Na= 7mmol/g), et imprégnée au 3% de Pd(OAc)₂-py.

3.2. Spectroscopie infrarouge

Les argiles pontées sont caractérisées grâce à la spectroscopie IR. Les spectres sont obtenus en mode de transmission. La figure 3.4 représente le spectre IR pour notre échantillon (Fe/mont-Na=7mmol/g), sur lequel, nous pouvons voir la présence d'une bande située à 1600cm⁻¹. Elle est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. On peut observer une bande à 3416cm⁻¹ qui correspond à de l'eau adsorbée par l'argile.

Concernant l'argile, plusieurs bandes ont été observées. La bande à 3624cm⁻¹, correspond à la montmorillonite.

Les bandes situées 465, 520cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg^{VI} et Si-O-Fe.

La bande située à 795cm^{-1} caractérise les impuretés telles que le quartz (SiO_2) après la purification, ce qui confirme que l'argile n'est pas pure.

La présence d'une bande à 1045cm^{-1} est attribuée à Si-O, elle correspond à la structure de la montmorillonite.

La calcination à 300°C de notre échantillon n'a pas causé de changement. Une diminution de l'intensité de la bande située dans l'intervalle 3200 et 3600cm^{-1} due à la disparition de l'eau de constitution, et le pic situé à 1600cm^{-1} correspond à l'eau adsorbée entre les feuillets après le traitement thermique.

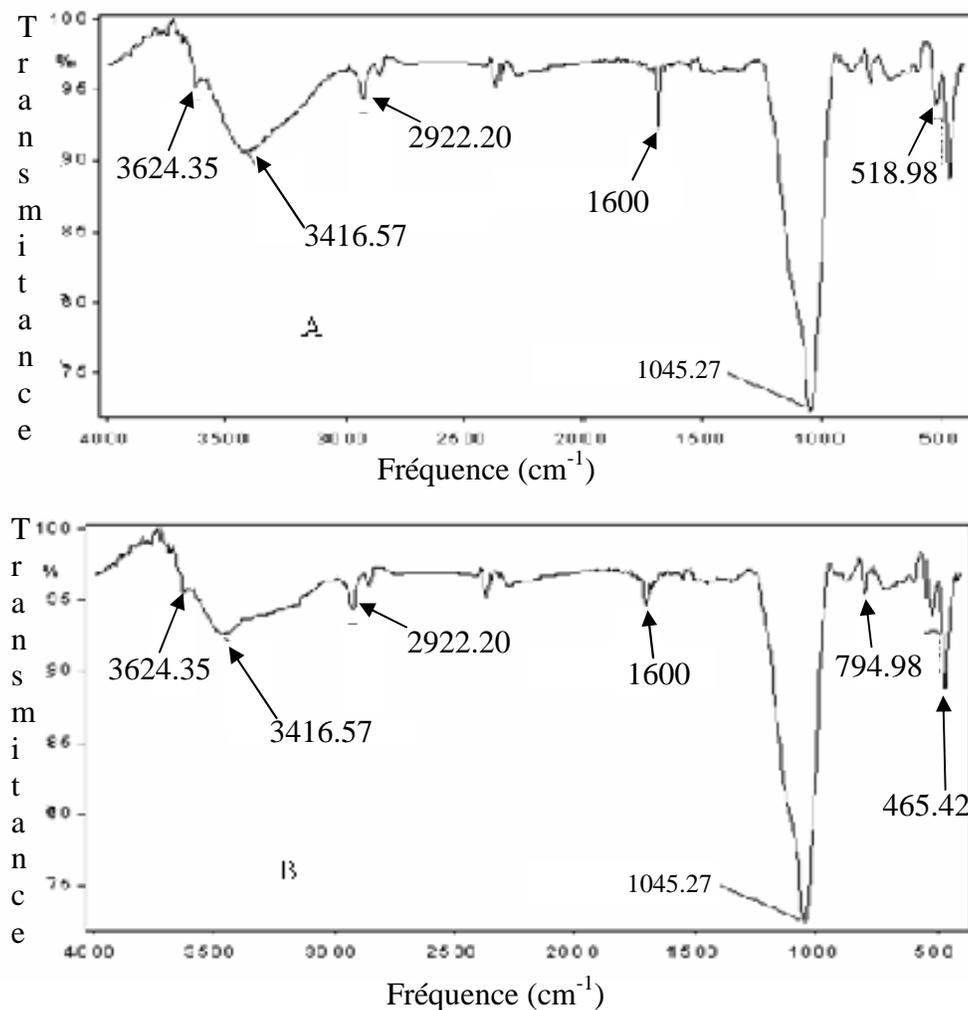


Figure 3.4 : Spectre infra rouge de l'argile pontée au fer de rapport (Fe/mont-Na=7mmol/g) A : non calciné ; B : calciné

3.3 Mesure de texture

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré [modèle B.E.T adsorption d'azote à -196°C]. (-196°C température voisine du point d'ébullition de l'azote).

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée, et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les molécules d'azote adsorbées sont continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. À l'équilibre, sous une pression donnée, lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, la surface du solide est partiellement ou complètement recouverte de molécules adsorbées.

La surface spécifique est calculée en déterminant la quantité d'azote nécessaire à la formation d'une monocouche, en considérant qu'une molécule d'azote occupe une surface de 16.2 \AA^2 .

Dans notre travail si le pontage est efficace et que l'oxyde introduit entre les feuillets ne bloque pas l'accessibilité des pores créés, l'évolution de la quantité d'azote adsorbée sur le matériau permet de mesurer sa surface spécifique ainsi que son volume poreux.

Les surfaces spécifiques des argiles pontées sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 en utilisant un appareil Micromeritics ASAP2010.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.3 : Surface spécifique pour les différents supports

Support Fe/argile (mmol/g)	Surface spécifique (m^2/g)	Volume microporeux cm^3/g	Volume poreux total cm^3/g	Taux de microporosité %
0	40	0.0020	0.059	3.39
5	95.84	-	-	-
7	160	-	-	-
10	145.74	0.1738	0.26	66.8

Les espacements basaux obtenus pour les feuillets de la montmorillonite pontée au fer sont confirmés là aussi, par le grand développement des réseaux microporeux et les grandes surfaces spécifiques.

L'effet du pontage a une propriété marquante sur l'augmentation de l'espace basal. En effet, lorsque l'argile est pontée par des espèces de fer, on augmente cet espace, entraînant une meilleure accessibilité de l'azote dans cet espace et donc une augmentation de la surface spécifique de 40 à $160\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Ceci est dû à la création d'une certaine porosité, la valeur du volume poreux total qui passe de 0.059 à $0.26\text{cm}^3/\text{g}$ la montre bien.

Pour le rapport (Fe/Mont-Na=10mmol/g), la surface spécifique était mesurée par différentes méthodes. Le tableau suivant (tableau 3.4) présente la valeur de la surface spécifique mesurée par ces méthodes de mesure.

Tableau 3.4 : mesure de la surface spécifique par différentes méthodes

méthode	Méthode du point unique	Langmuir	BET
Surface spécifique (m^2/g)	142.61	200.33	145.74

On présente un exemple d'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sur le solide Fe/Mont-Na=10mmol/g calciné à 300°C . Des phénomènes similaires sont observés avec les autres rapports (Fe/Mont-Na= 5, et 7mmol/g).

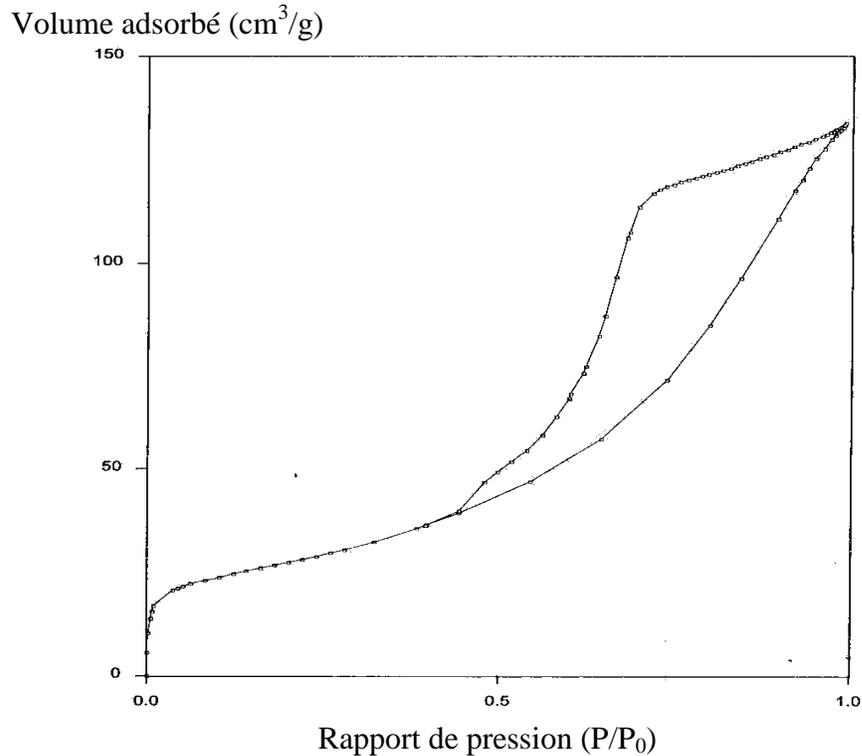


Figure 3.5 : Isotherme d'adsorption-désorption Fe/Mont-Na=10mmol/g

A ce stade, il est bien de signaler que la stabilité de ces matériaux est confirmée une fois de plus, par les mesures texturales puisque les surfaces BET sont élevées pour toutes les montmorillonites pontées au fer et calcinées à $T=300^{\circ}\text{C}$.

Au vu des résultats acquis, ainsi que les allures des isothermes (type IV), il semble d'une manière générale, que l'essentiel de la surface soit dû essentiellement à des micropores. Toutefois la très grande fraction ($V_{\mu\text{p}}/V_{\text{tot}}$) soit de 66.8% renforce l'argument de la microporosité de la surface.

D'autre part, la présence d'une boucle d'hystérésis montre bien la présence de certains mésopores.

La forme de la boucle d'hystérésis apparaissant lors de la désorption, peut renseigner sur la forme des pores [122, 123]. Dans le cas des argiles à piliers, cette boucle est souvent large, et témoigne de la présence des pores en forme d'encriers. Si on regarde maintenant l'effet de l'imprégnation du palladium sur les solides pontés au fer, et sur la base des résultats déjà obtenus par des DRX (diminution de la distance basale), nous pouvons prévoir que la surface spécifique là aussi diminue.

Parce que, normalement l'espèce du palladium inséré entre les plans des feuillets des solides pontés conduit à l'obturation de pores, les rendant ainsi inaccessible aux molécules d'azote (chute du volume poreux total).

Dans le tableau 3.5, nous avons cité les résultats obtenus (surface spécifique, volume poreux), à partir des isothermes d'adsorption du solide (Fe/Mont-Na= 10mmol/g) imprégné de 3%Pd.

Tableau 3.5 : Mesure du volume des pores pour le solide ponté au fer et imprégné au palladium (Fe/Mont-Na= 10mmol/g) +3%Pd(OAc)₂-Py

(Fe/MMT-Na= 10mmol/g) +3%Pd	BET (m ² /g)	t-plot (m ² /g)	Volume microporeux cm ³ /g	Volume poreux total cm ³ /g	Taux de microporosité %
10	114.41	143.47	0.15055	0.23113	65.1

Par ailleurs, les résultats que nous avons acquis concernant l'argile pontée au fer et imprégnée au 3%Pd (rapport 10), montrent une surface spécifique de 144.41m²/g. il s'agit d'une diminution de 31.33 m²/g par rapport à l'argile non imprégnée ce qui montre bien le phénomène de l'insertion du palladium dans l'espace interfolier, mais il faut signaler que la surface reste toujours une surface microporeuse.

CHAPITRE 4 TESTS CATALYTIQUES

4.1. Appareillage pour l'oxydation catalytique

La réaction d'oxydation est conduite dans un tube de SCHLENCK de faible volume (40cm^3), afin que le catalyseur et le substrat à oxyder soient de faible poids. Le tube est fermé par un bouchon du type septum et relié à une burette de gaz qui permet de suivre le degré d'avancement de la réaction par variation du volume à pression constante d'une atmosphère. Le montage est complété par une pompe à vide, et un robinet d'introduction de l'oxygène. La figure (4.1) présente le schéma du montage. L'agitation du milieu est réalisée à l'aide d'un barreau magnétique. Un bain thermorégulé permet de maintenir la température de la réaction constante (80C°).

4.2. Conduite d'une expérience

Dans les expériences réalisées, le catalyseur est introduit dans le tube SCHLENCK avec l'octanol-2 avec un rapport molaire 1/20, à l'ensemble on ajoute 3ml de toluène. Après dégazage à froid, l'oxygène est introduit à la pression atmosphérique, et le tube réactionnel est plongé dans le bain thermorégulé. L'absorption de l'oxygène est mesurée durant les temps de réaction (1 à 24 heures). Les systèmes sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

4.3. Analyse des produits de la réaction d'oxydation de l'octanol-2

Pour la séparation des produits de la réaction, on fait appel à la chromatographie capillaire. L'appareil utilisé pour l'identification de nos produits, est un chromatographe SCHIMADZU type GC-17A, avec une colonne capillaire O.V.1701 de 25m de longueur et de 0.2mm de diamètre interne avec les conditions opératoires suivantes : gaz vecteur hélium ($40\text{cm}^3/\text{min}$) ; hydrogène ($20\text{cm}^3/\text{min}$) ; air ($300\text{cm}^3/\text{min}$) ,Température initiale de la colonne : 40C° suivit d'une programmation

de température linière 5°C/min, jusqu'à une valeur finale de 150°C ; Injecteur : 140°C ; Détecteur : 200°C.

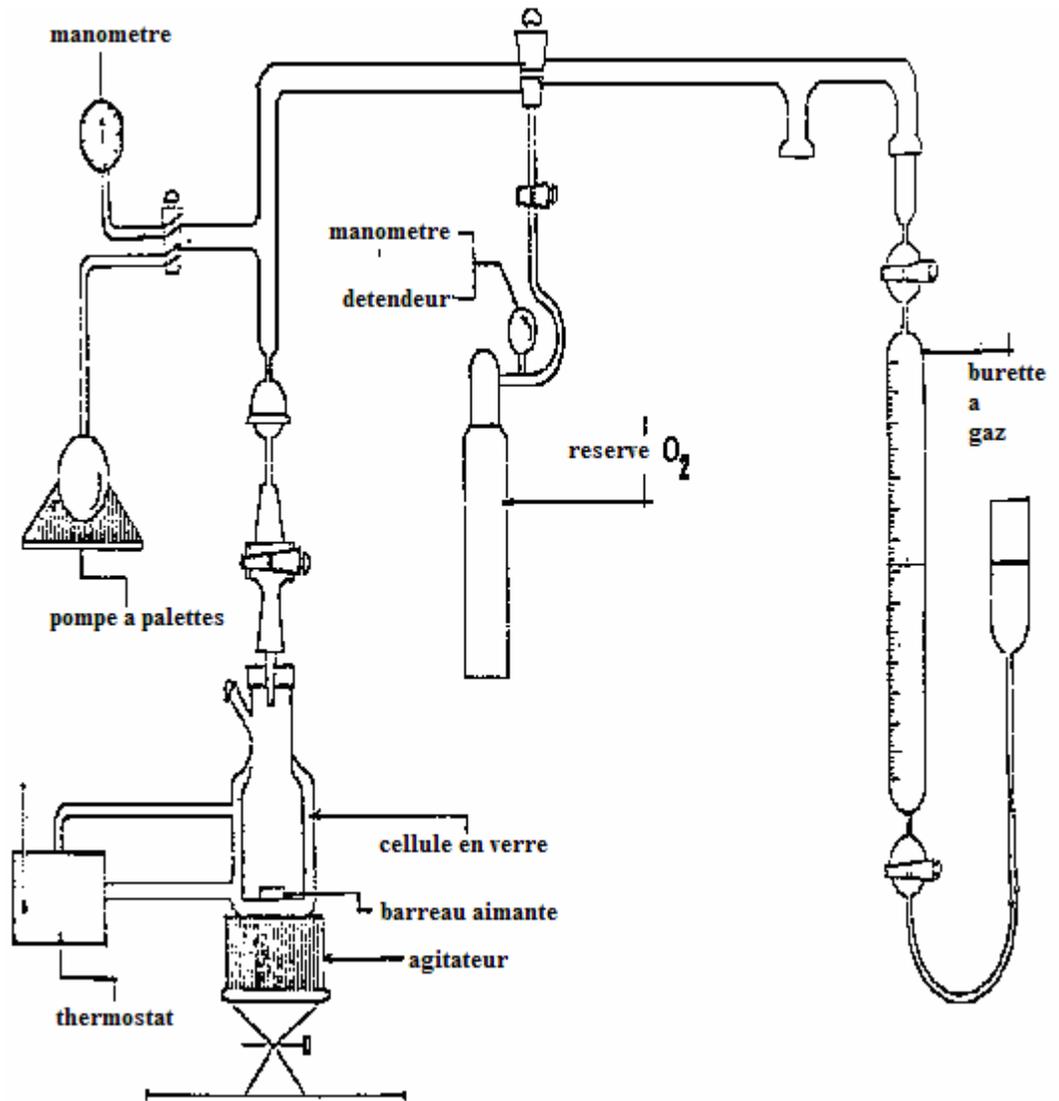


Figure 4.1 : Appareillage de l'oxydation

4.4. Résultats et discussion à propos des tests catalytiques

Le procédé d'oxydation des alcools en phase homogène par les métaux de transition utilisant l'oxygène comme agent oxydant est connu pour être un procédé radicalaire.

Les données de la bibliographie concernant l'oxydation des alcools par ce procédé ont montré un rendement important des composés oxydés.

Le problème de la sélectivité reste un obstacle pour le développement de ce procédé. De plus, il faut noter que le problème de recyclage et de récupération reste un obstacle dans le développement dans le cas de catalyseur homogène

Pour palier à cela, une nouvelle voie catalytique fait appel à la catalyse par complexes supportés, où la fixation du catalyseur sur un support permet de modifier les sélectivités des réactions d'oxydation, et de les réaliser dans des conditions douces.

4.5. Oxydation de l'octanol-2 en phase homogène

Lorsque nous avons abordé ce travail, notre but était de réaliser la réaction d'oxydation de l'octanol-2 dans des conditions douces avec un agent simple (l'oxygène moléculaire).

Compte tenu des nombreuses études déjà effectuées sur l'oxydation des alcools en présence du palladium, nous nous sommes tournés vers l'utilisation des ions de fer Fe^{3+} , qui peuvent employer en combinaison avec les ions Pd^{2+} , afin d'obtenir un système catalytique.

Les résultats de l'oxydation de l'octanol-2 en phase homogène sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 4.1 : oxydation de l'octanol-2 en phase homogène

catalyseurs	rendement
Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	29%
Acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2^{(a)}$	9%
$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	77.7%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24heures ;
 solvant : toluène (3ml), 100 μl octanol-2 (0.648mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.08mmol),
 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.0324mmol).

^(a) [104]

En absence de palladium l'ion fer ferrique Fe^{3+} sous forme de sel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ conduit à une conversion de l'octanol-2 de l'ordre de 29%.

L'étude de la réaction d'oxydation d'une série d'alcool, par une gamme de sel de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , FeBr_3) a bien montré l'intervention du nitrate au cours de la réaction [77].

D'autre part, l'oxydation de l'octanol-2 par l'acétate de palladium avec un rapport ($\text{Pd}/\text{alcool}=1/20$), présente une réaction stoechiométrique (9%) [104], Car, une fois le palladium Pd(II) tombe dans l'état d'oxydation formel, se transforme à un élément inerte vis-à-vis l'alcool.

Pour pallier ce problème, nous avons pensé d'utiliser les ions Fe^{3+} comme des co-oxydants.

La contribution des ions Fe^{3+} dans le cycle catalytique, à pour but de réoxyder le Pd(0) au Pd(II).

La présence de nitrate de fer, améliore le taux de conversion qui atteint la valeur de (77.7%). Cette amélioration du rendement, montre bien la contribution des ions Fe^{3+} dans le cycle catalytique

Sur la base de l'idée de l'utilisation des ions Fe^{3+} pour régénérer l'espèce active de l'oxydation le Pd^{2+} , nous avons voulu fixer ces ions sur un support (montmorillonite), pour développer de nouveau système catalytique en phase hétérogène, afin de le récupérer à la fin de la réaction.

4.6. Oxydation de l'octanol-2 en phase hétérogène

4.6.1. Oxydation de l'octanol-2 en présence de Mont-Na pontée au fer

La réaction de l'octanol-2 par l'oxygène moléculaire, est étudiée à pression atmosphérique sous une température constante (80 °C), en présence des supports argiles pontées au fer à différents rapports (Fe/mont-Na=5, 7 et 10mmol/g).

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : oxydation de l'octanol-2 par des catalyseurs de rapports différents (Fe/mont-Na=5, 7, et 10mmol/g)

catalyseurs	rendement
Fe/mont-Na=5mmol/g (S1)	3%
Fe/mont-Na=7mmol/g (S2)	7%
Fe/mont-Na=10mmol/g (S3)	6%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24heures ; 0.114g de catalyseur, 100µl octanol-2 (0.648mmol), solvant : toluène (3ml)

Les résultats du tableau 4.2 montrent que la conversion de l'octanol-2 reste faible quel que soit le catalyseur utilisés. Le support montmorillonite ponté au fer ne joue pas le rôle de catalyseur dans cette réaction.

Dès lors, il a fallu rechercher une autre solution pour améliorer la conversion. Pour pallier à cela, le palladium est introduit dans l'argile.

En effet, le complexe au palladium est un catalyseur efficace pour l'oxydation des substrats organiques (alcool, oléfines), en présence d'oxygène moléculaire (catalyse homogène). Il donne de bons rendements [104].

Pour la suite de notre travail, le solide (Fe/mont-Na= 7mmol/g) est retenu comme support catalytique imprégné au palladium.

L'étude de nouvelles réactions d'oxydation par le palladium supporté sur la montmorillonite pontée au fer (catalyse hétérogène), permet de résoudre, au moins, le problème de la récupération du catalyseur.

Ces nouvelles voies d'oxydation sont-elles aussi efficaces que leurs homologues (catalyse homogène)?

Les résultats du test catalytique sont regroupés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : oxydation de l'octanol-2 (Effet de l'imprégnation du palladium)

catalyseurs	rendement
Fe/mont-Na=7mmol/g (S2)	7%
S2-Pd (OAc) ₂	31%
Pd(OAc) ₂ ^(a)	9%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24heures ;
0.114g de catalyseur, 100µl octanol-2 (0.648mmol), solvant : toluène (3ml).
alcool /Pd =20 (pourcentage molaire).

^(a) [104]

L'introduction de l'acétate du palladium dans la montmorillonite pontée au fer conduit à un gain en rendement (31%) (Tableau 4.3), ce qui présente une conversion de l'alcool presque cinq fois plus grande que le même système non imprégné.

Il faut signaler que l'oxydation d'alcools par le palladium en milieu homogène, en présence d'acétate de palladium conduit à des rendements faibles (9%) [104].

L'introduction de l'acétate de palladium dans une matrice solide (l'argile dans notre cas) améliore le rendement d'une façon notable (31%), ce qui nous laisse à penser que la composition chimique de notre matrice intervient lors de la réaction.

Signalons que la présence d'une base minérale tel (K₂CO₃, Na₂CO₃), dans la réaction d'oxydation d'alcools par l'acétate de palladium a généralement amélioré le rendement de cette réaction [93].

En catalyse homogène, lorsque l'acétate de palladium est introduit dans le milieu réactionnel en présence de pyridine (5%Pd, 20% pyridine par rapport à la quantité d'alcool), le taux de conversion de l'alcool atteint 97% [104].

Dans la suite de notre travail nous avons voulu voir l'effet du ligand du palladium sur la réaction étudiée.

4.6.2. Effet du ligand du palladium sur la réaction d'oxydation de l'octanol-2

Dans ce paragraphe nous avons examiné l'influence des ligands du palladium (II) dans la réaction d'oxydation de l'octanol-2 par l'oxygène moléculaire. Ces ligands sont apportés lors de la préparation du précurseur.

L'utilisation du toluène comme solvant ne permet pas la dissolution de l'acétate de palladium ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) à température ambiante.

Cependant, l'ajout d'un ligand conduit à la formation d'un complexe soluble dans ce milieu.

Nous avons montré auparavant que le palladium joue un rôle essentiel dans la réaction d'oxydation, il nous reste maintenant à vérifier que le ligand a bien une influence sur le système catalytique.

Deux ligands différents : pyridine et NH_3 sont choisis pour préparer les catalyseurs ($\text{S2-Pd}(\text{OAc})_2\text{-L}$) (L : NH_3 , pyridine).

La méthode de leur préparation est citée dans le paragraphe 2.1.1.3.

Les résultats obtenus avec ces complexes sont rassemblés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : oxydation de l'octanol-2 (Effet du complexe au palladium)

Précurseurs	rendement
S2-Pd (OAc) ₂ -pyridine	50%
S2-Pd (OAc) ₂ -NH ₃	18%
S2-Pd (OAc) ₂	31%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24 heures ;
0.114g de catalyseur, 100µl octanol-2 (0.648mmol), solvant : toluène (3ml).
alcool /Pd=20 (pourcentage molaire).

Il ressort de l'étude de l'oxydation de l'octanol-2 par ces catalyseurs, que l'introduction de pyridine dans le système catalytique apporte de fortes modifications de conversion dans la réaction d'oxydation.

En effet lorsque la pyridine est introduite dans le milieu réactionnel lors de la préparation de la solution d'imprégnation, elle forme avec le palladium une espèce active

(Pd-Py). L'oxydation en présence de Pd-Py conduit à la conversion de 50% de l'octanol-2. Par contre en l'absence du pyridine, le système S2-Pd(OAc)₂ donne une conversion seulement de 31%.

Une étude similaire a été déjà faite dans le cas du catalyseur homogène par T. NISHIMURA, S. UEMURA [104] où il a indiqué le rôle de pyridine au cours du cycle catalytique.

Pour confirmer ou infirmer le rôle du ligand pyridine, nous l'avons remplacé par l'ammoniac (S2-Pd(OAc)₂-NH₃).

La conversion qui était de 50% est diminuée et atteint une valeur de 18%. Cette influence d'un ligand sur le fonctionnement du catalyseur, peut être expliquée par une modification de la nature électronique du métal induite par la coordination du ligand.

Ces résultats vont donc dans le même sens que ceux obtenus à partir des travaux de Elisabeth.G. [124], où il a également utilisé de différentes pyridines substituées, mais il a constaté que l'amélioration de la réaction catalytique est directement corrélable avec la basicité de l'amine, de ce fait facilite le transfert du proton H⁺ du substrat (alcool) vers le métal Pd pour former finalement une espèce hydrure de palladium HPd (intermédiaire clé dans le cycle catalytique). (Figure 4.2).

Ce changement de réactivité en présence de pyridine, nous a conduit à prendre en considération l'importance du ligand dans le catalyseur au cours d'une réaction catalytique.

4.6.3. Effet du sel de palladium

Le gain de conversion observé en présence du ligand pyridine, nous a amené à garder ce dernier et modifier autrement l'environnement du palladium. Pour ce faire nous avons choisi différents sels de palladium (II) tel que (PdCl₂, Pd(OAc)₂, acétylacétonate de palladium).

Le tableau 4.5, rassemble les résultats ainsi obtenus.

Tableau 4.5 : oxydation de l'octanol-2 (Effet du sel de palladium)

catalyseurs	rendement
S2-Pd(OAc) ₂ -pyridine	50%
S2-PdCl ₂ -pyridine	31%
S2-Acetylacétonate de palladium-pyridine	30%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24 heures ;
 0.114g de catalyseur, 100µl octanol-2 (0.648mmol), solvant : toluène (3ml).
 alcool /Pd =20 (pourcentage molaire).

Avec les précurseurs PdCl₂, acétylacétonate de palladium, la conversion reste inchangée mais moins importante (30%) que celle avec Pd(OAc)₂ (50%).

L'ensemble de ces résultats est en faveur de l'intervention de l'acétate du palladium et de la pyridine dans la sphère de coordination du métal.

En effet, une étude mécanistique de l'oxydation des alcools par le précurseur Pd(OAc)₂-pyridine, a montré que l'ion acétate joue un rôle déterminant dans l'une des étapes du cycle catalytique, rôle qui semble en liaison avec la régénération, et ou la stabilisation de l'espèce active.

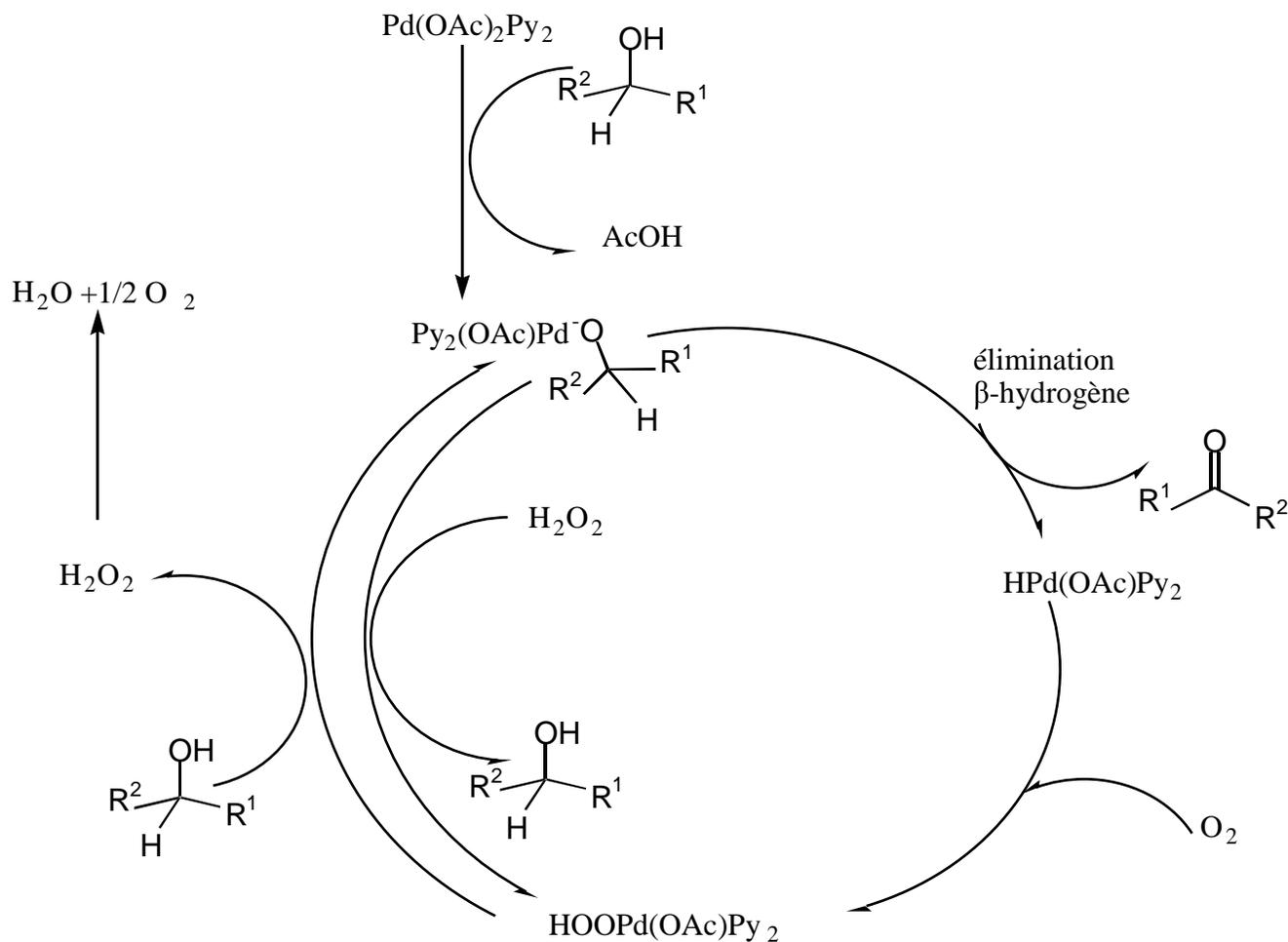


Figure 4.2 : cycle catalytique de l'oxydation d'alcool par Pd(OAc)₂-Py [104].

Le procédé de l'oxydation mettant en œuvre des précurseurs à base de palladium(II). Dans une étape préliminaire l'alcool réagit avec le complexe Pd(II)-pyridine, pour former l'alcoolate du palladium(II), suivie par une β-élimination de l'hydrogène, est transformée ensuite en espèce d'hydrure de palladium, et en espèce oxydée (aldéhyde ou cétone).

L'espèce hydrure "Pd-H" possède les mêmes aptitudes que les complexes « peroxy » en présence de H⁺, pour transformer l'oxygène moléculaire sur le substrat alcoolique qui se décompose en cétone et eau oxygénée.

L'oxygène incorporé au substrat serait bien issu d'une espèce "M-OOH" ($M \equiv Pd$) qui peut se former par insertion de l'oxygène dans la liaison M-H.

Il apparaît donc possible de développer des processus d'oxydation avec les complexes du palladium, via des espèces "M-OOH", ce qui diffère du mécanisme Wacker.

Ces espèces participent à processus catalytique en présence d'un alcool qui permet leur régénération.

4.6.4. Effet du solvant

Le choix du solvant organique est limité à priori, aux solvants réputés inertes vis-à-vis de l'oxydation. Cette exigence nous a amené à choisir différents solvants (toluène, hexaméthyl phosphoramidate (HMPA), CH_3CN et le diméthylformamide (DMF) (sensible à l'oxydation)).

En outre, ces solvants présentent l'avantage d'avoir un point d'ébullition assez haut, pour permettre de réaliser la réaction d'oxydation à des températures élevées.

L'étude de l'influence du solvant sur le fonctionnement du catalyseur, a permis de mettre en évidence leur importance dans sa réactivité, d'un point de vu du rendement de la réaction.

Nous avons voulu voir si dans le cas de la réaction qui nous intéresse, on pouvait effectivement agir sur la réactivité du catalyseur en changeant le solvant.

Les résultats obtenus avec les différents solvants sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.6 : oxydation de l'octanol-2 (Effet du solvant)

Précurseurs	rendement
S2-Pd(OAc) ₂ -pyridine (a)	50%
S2-Pd(OAc) ₂ -pyridine (b)	28%
S2-Pd(OAc) ₂ -pyridine (c)	31%
S2-Pd(OAc) ₂ -pyridine (d)	0%

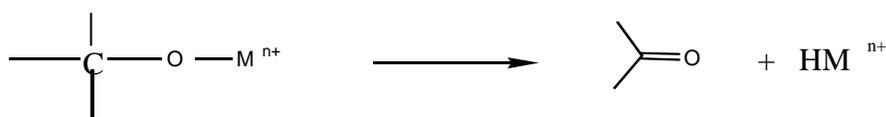
Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24heures ; solvant (3ml) : (a): toluène ; (b) : HMPA ; (c) : DMF ; (d) :CH₃CN (T = 50°C).

0.114g de catalyseur, 100µl octanol-2 (0.648mmol), solvant : toluène (3ml).
alcool /Pd =20 (pourcentage molaire).

Le meilleur résultat est observé en présence du toluène. L'introduction dans le milieu réactionnel d'un solvant σ -donneur tel que hexaméthyl phosphoramidate (HMPA), à conduit à une diminution du rendement. Cette baisse de réactivité est aussi observée en présence du diméthylformamide (DMF) (solvant sensible à l'oxydation).

La présence d'un solvant CH₃CN faiblement π -accepteur dans le milieu bloque complètement la réaction.

La formation de l'octanone-2 se fait par la coordination de l'octanol-2 sur le centre métallique selon le processus suivant.



L'effet électronique du solvant, intervient lors de l'oxydation de l'alcool et conduit à une réaction parasite. En fait la coordination de solvants sur le centre métallique empêche la coordination de l'alcool sur ce même centre.

De cet effet la coordination de l'alcool sur le centre métallique doit être un étape clé, elle est fortement inhibée si elle est en compétition avec celle du solvant à pouvoir coordiner sur ce même centre métallique.

4.6.5. Effet de la stabilité du système catalytique S₂-Pd(OAc)₂-pyridine

Pour évaluer la tenue de notre catalyseur nous poursuivons notre étude sur notre catalyseur, en tentant de l'utiliser autant de fois que possible.

A signaler, qu'après la réaction, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel à l'aide d'un micro filtre, séché dans une étuve à 40°C, pesé et réintroduit à nouveau dans le milieu réactionnel, afin de contrôler sa réactivité ultérieure.

Rappelons que le rapport (alcool/Pd) reste toujours égal [alcool/Pd=20].

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant

Tableau 4.7 : oxydation de l'octanol-2 (Effet de la stabilité du catalyseur)

catalyseurs		rendement
S2-Pd(OAc) ₂ -pyridine	1 ^{ere} utilisation	50%
	2 ^{eme} utilisation	46%
	3 ^{eme} utilisation	42%
Solvant + S2-Pd(OAc) ₂ –pyridine Agitation pendant 24heures, filtration et test catalytique		0%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24heures
(pour chaque utilisation) ;(alcool/Pd =20) (pourcentage molaire);
solvant : toluène (3ml)

D'après ces résultats, on peut voir qu'il n'y a pas de désactivation du catalyseur après sa troisième utilisation. En effet, il n'y a pas une variation marquante dans les résultats de conversion de l'alcool entre le catalyseur neuf (50%) et celui utilisé après la troisième utilisation (42%).

Des argiles pontées au fer ont été utilisées par Guéllou [125], comme catalyseurs dans une réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène (réaction de Fenton).

L'analyse chimique de ces catalyseurs après plus de 350heures d'utilisation a montré qu'il n'y avait qu'une perte de fer de moins de 2% du fer initial, ce qui montre la stabilité importante de ces catalyseurs.

Suite à l'étude de la stabilité du système catalytique, nous avons voulu savoir si la diminution de la conversion après le troisième utilisation du catalyseur (S2-Pd(OAc)₂-pyridine), résultait d'une lixiviation du palladium (palladium passe en solution).

Pour cela, nous avons mis le catalyseur sous agitation dans le toluène pendant 24 heures (en absence de l'alcool). Le solide est séparé par une simple filtration, puis nous avons utilisé le filtrat récupéré dans la réaction d'oxydation, sous les mêmes conditions.

L'analyse par chromatographie montre, qu'aucun produit n'est formé. Cela confirme que le palladium est attaché fortement dans le support.

Retournons à notre étude, l'écart dans les valeurs de conversion entre le catalyseur neuf et celui réutilisé n'est pas seulement causé par la perte du fer, ni par celle du palladium, mais surtout par le blocage de quelques sites actifs de catalyseur. En effet, lors du séchage dans l'étuve à 40°C, il est vraisemblable que tous nos réactifs ne se sont pas volatilisés.

4.6.6. Effet du fer

Les réactions d'oxydation des composés organiques comme les alcools, le benzène, le nitrobenzène et les phénols par le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, en présence de fer(II) [réactif de Fonton (Fe²⁺/H₂O₂)], ou en présence de sel de fer(III) [pseudo-Fonton (Fe³⁺/ H₂O₂)], sont généralement étudiées [125].

Au cours de ces réactions les ions ferreux (Fe²⁺), ou les ions ferrique (Fe³⁺) jouent un rôle déterminant pour activer le peroxyde d'hydrogène et générer l'espèce active OH[·], selon les réactions suivantes :



Afin de déterminer le rôle du fer dans notre réaction d'oxydation (oxydation de l'octanol-2) par l'oxygène moléculaire, nous avons utilisé différents catalyseurs (avec ou sans fer).

Les résultats obtenus par chaque catalyseur sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.8 : oxydation de l'octanol-2 (Effet du fer)

catalyseurs	rendement
Oxyde de fer Fe ₂ O ₃	1.43%
Fe/mont-Na= 7mmol/g (S ₂)	7%
mont-Na -Pd(OAc) ₂	32%
S ₂ -Pd(OAc) ₂	31%
S ₂ -Pd(OAc) ₂ -Py	50%
mont-Na -Pd(OAc) ₂ + 2eq Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O ^(I)	61%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24heures ;
0.114g de catalyseur, 100µl octanol-2 (0.648mmol), solvant : toluène (3ml).

Alcool /Pd =20 (pourcentage molaire).

(I): 0.08mmol de Fe(NO₃)₃ . 9H₂O .

Nous avons vu que les argiles pontées au fer (Fe/mont-Na= 7mmol/g), présentent une mauvaise conversion de l'octanol-2 (7%), il est important de rappeler à ce niveau, que la réaction d'oxydation en présence d'une petite quantité d'oxyde de fer (Fe₂O₃), et dans les mêmes conditions (tableau 3.9), la formation de l'octanone-2 devient plus faible (1.43%). L'introduction du palladium dans les argiles pontées au fer (S₂-Pd(OAc)₂-Py), apporte une amélioration spectaculaire de la conversion puisqu'elle est de (50%), ce qui montre que le palladium est le précurseur essentiel pour la réaction d'oxydation.

D'un autre côté, l'utilisation du palladium dans les argiles non pontées (mont-Na -Pd(OAc)₂) pour oxyder l'octanol-2, montre une conversion de 32%, comparable à celle obtenue avec le catalyseur S₂-Pd(OAc)₂ (31%), ce qui montre qu'en absence de pyridine, une partie de palladium n'est pas accessible aux réactifs.

De ce fait le fer fixé sur la montmorillonite sous forme de pont, ne peut pas jouer le rôle de réoxydant du palladium, car il n'y a pas de contact intime entre Pd⁰ et Fe³⁺.

Pour confirmer une fois de plus l'histoire de la réoxydation du palladium par le fer, nous avons également utilisé le catalyseur mont-Na -Pd(OAc)₂, mais cette fois-ci en présence de 2eq de nitrate de fer (mont-Na -Pd(OAc)₂ + 2eq Fe(NO₃)₃).

La conversion de l'octanol-2 en présence de ce système atteint 61%, soit une augmentation de 95% par rapport au catalyseur mont-Na -Pd(OAc)₂.

A la lumière de ces résultats, on peut donc affirmer que le palladium favorise la réaction d'oxydation de l'octanol-2, surtout s'il est effectuée en présence de fer.

Il faut aussi noter que le catalyseur ponté au fer, et imprégné de palladium (S₂-Pd(OAc)₂-Py) (50%) est moins actif que le catalyseur (mont-Na -Pd(OAc)₂ + 2eq Fe(NO₃)₃) (61%).

Cela peut être dû à la quantité plus importante de fer dans le système (mont-Na -Pd(OAc)₂ + 2eq Fe(NO₃)₃), que du système (S₂-Pd(OAc)₂-Py), parce que lors de la préparation de ce dernier, la quantité du fer offerte au pontage n'est pas totalement fixée.

En plus, le fer offert au système (mont-Na -Pd(OAc)₂ + 2eq Fe(NO₃)₃) a trois degrés de liberté, l'ion Fe³⁺ peut se déplacer dans les trois directions, augmentant ainsi la probabilité de son action sur l'ion de Pd²⁺, alors que le fer fixé sur la montmorillonite sous la forme de pont n'a que deux degrés de liberté.

Ces modifications de la conversion sont également en bon accord avec l'hypothèse de la contribution du fer dans le cycle catalytique.

Dans les réactions d'oxydation par le Rh(III), il a été montré que le Fe(III) est un oxydant efficace et servirait à maintenir le Rh(I) au degré d'oxydation (III) [126].

En l'état actuel de nos travaux, nous ne pouvons pas donner une explication complète de rôle de fer, cependant, nous pouvons dire que le fer (III) réoxyde le Pd qui tombe à l'état d'oxydation (0) pour générer le Pd(II).

Si ce processus existe, O₂ peut générer le fer (III) pour compléter le cycle catalytique.

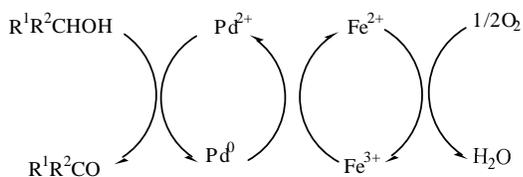


Figure 4.3 : Cycle catalytique proposé pour l'oxydation de l'octanol-2

4.6.7. Effet de l'ajout de la pyridine au milieu réactionnel

Dans le paragraphe 4.6.2., nous avons vu que les modifications apportées par l'introduction de pyridine dans la sphère de coordination du palladium apporte un gain sensible de rendement (50%). Des études déjà effectuées par T. Nishimura, et coll. [104], où ils ont montré que l'ajout de la pyridine dans le milieu réactionnel de la réaction d'oxydation des alcools par le palladium, augmente le rendement de cette dernière.

Suite aux études que nous avons déjà fait, nous avons voulu savoir si la réactivité de ces catalyseurs (sans pyridine), augmente avec l'ajout de la pyridine dans le milieu réactionnel.

Pour tenter d'améliorer les performances de ce nouveau système catalytique, nos tests se sont portés sur la réaction d'oxydation de l'octanol-2 par le catalyseur (mont-Na -Pd(OAc)₂), avec cette fois-ci une modification de rapport (pyridine/alcool= 10, 20%)..

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 4.9 : oxydation de l'octanol-2 (Effet de l'ajout la pyridine au milieu réactionnel)

Précurseurs		rendement
Mont-Na-Pd(OAc) ₂	Ajout de 10% de pyridine	30%
	Ajout de 20% de pyridine	29%
Mont-Na-Pd(OAc) ₂	En absence de pyridine	31%

Conditions opératoires : température 80°C ; temps de réaction : 24heures ;
 0.114g de catalyseur, 100μl octanol-2 (0.648mmol), solvant : toluène (3ml).
 Alcool /Pd =20(pourcentage molaire). 10% et 20% de pyridine (% molaire/ alcool).

Nous avons vu qu'en augmentant la concentration en pyridine nous n'avons pas pu amélioré la réactivité du catalyseur. En effet la réaction n'évolue plus et conduit à un rendement en octanone-2 de 30%. Ce qui montre que la pyridine n'a pas pu être coordonnée au palladium.

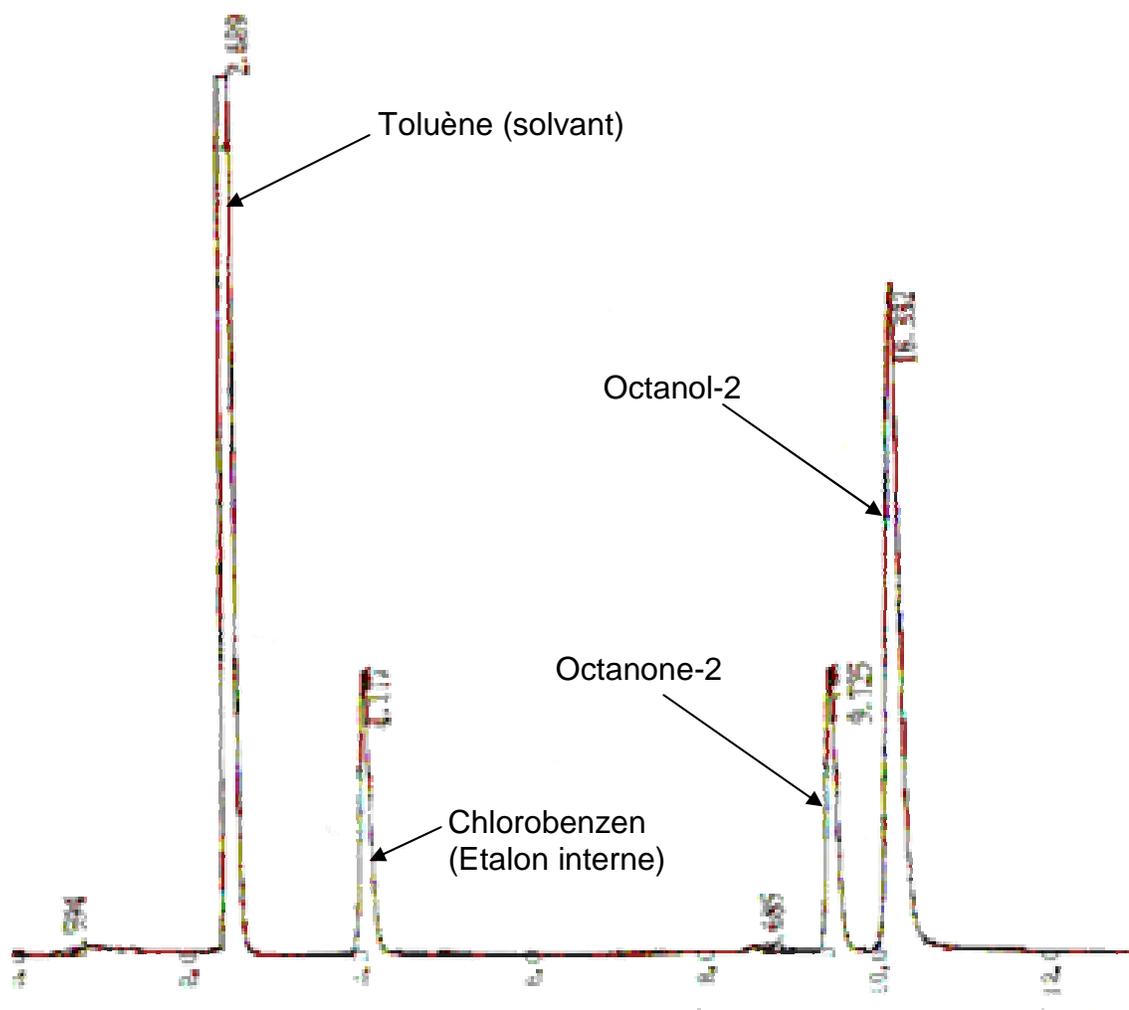


Figure 4.4 : Exemple d'un chromatogramme

CONCLUSION

L'intérêt des réactions catalytiques d'oxydation d'alcool, avec un agent d'oxydation de bon marché, disponible et d'utilisation facile (oxygène moléculaire), est le but de ce travail. Cette réaction est conduite en phase liquide en présence d'un catalyseur hétérogène, car sa récupération et son recyclage sont aisés à réaliser.

Dans une première étape, le travail concerne la préparation et la caractérisation du notre catalyseur. Le support catalytique choisi est une argile pontée au fer. L'abondance de l'argile dans la nature, les résultats satisfaisants obtenus avec ce type de support dans la catalyse et l'adsorption ont motivé cette étude.

Le pontage permet d'augmenter la surface spécifique de l'argile, permettant ainsi de mettre l'agent oxydant à proximité du substrat à oxyder.

Dans une seconde étape, l'oxydation catalytique par le dioxygène d'une molécule modèle (l'octanol-2) en présence d'une argile pontée au fer et imprégnée au palladium est étudiée.

La caractérisation de ces solides par les différentes techniques, (diffraction des rayons (DRX), analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF) et mesure de la texture (BET) montre:

- le pontage de cette argile est réalisé, étant donné l'accroissement de la distance interlamilaire (16.05Å). Après un traitement thermique à 300°C, l'espace interfoliaire passe à 15.5Å. Les oligomères de fer sont convertis en piliers d'oxyde disposés entre les feuillets d'argile.
L'introduction du palladium, réduit cet espace à 12.5Å, preuve que le palladium inséré occupe une partie de l'espace interfoliaire.
- la présence d'une bande à 520cm⁻¹, correspondante aux vibrations de la liaison Si-O-Fe, semble argumenter le pontage effectif.
- La surface spécifique de la mont-Na qui était d'environ 40m²/g, augmente après l'intercalation de la montmorillonite avec les polycations du fer. Elle

atteint une valeur de $160 \text{ m}^2/\text{g}$ après un traitement thermique à 300°C ., preuve que ce solide possède une haute stabilité thermique.

la réaction d'oxydation de l'octanol-2 en présence du catalyseur étudié (argile pontée au fer et échangée au palladium) est conduite à température $T=80^\circ\text{C}$, sous oxygène à la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus montrent que la conversion de l'octanol-2 est influencée par plusieurs paramètres: la nature du solvant, la source du palladium, l'environnement du palladium (nature du ligand). Elle est faible (7%) lorsque le palladium est absent dans le milieu réactionnel (argile pontée au fer non imprégnée).

L'introduction du palladium sous forme d'un sel d'acétate dans ces solides ($\text{S}_2\text{-Pd(OAc)}_2$) conduit à une augmentation du rendement (31%). Le fer (III) formant les piliers, peut jouer un rôle dans le cycle catalytique, par sa contribution de réoxydant du Pd(0) en Pd(II). Lorsque le palladium est coordonné à la pyridine ($\text{S}_2\text{-Pd(OAc)}_2\text{-Py}$) la conversion atteint 50% (la pyridine est introduite lors de la préparation de la solution d'imprégnation).

Par contre, la coordination du palladium au ligand NH_3 ($\text{S}_2\text{-Pd(OAc)}_2\text{-NH}_3$), diminue considérablement la conversion en octanol-2 (18%).

Ces résultats nous amènent à constater le rôle favorable du palladium et de son ligand approprié dans la finalité de la conversion de l'alcool.

Le gain de conversion observé en présence du ligand pyridine, nous a amené à garder ce dernier et modifier autrement le sel de palladium (II) tel que (PdCl_2 , acétylacétonate de palladium). L'ensemble de ces résultats est en faveur de l'intervention de l'acétate du palladium et de la pyridine dans la sphère de coordination du métal.

Le catalyseur ($\text{S}_2\text{-Pd(OAc)}_2\text{-Py}$) a été soumis au même test catalytique, dans différents solvants (toluène, CH_3CN , DMF, HMPA). L'effet électronique du solvant exerce un effet négatif sur la conversion d'alcool. Les études montrent que la coordination de l'alcool sur le centre métallique est une étape clé au cours de la réaction, celle-ci, est fortement inhibée si elle est en compétition avec celle du solvant à pouvoir coordonner sur ce même centre métallique.

L'étude de la stabilité du catalyseur ($S_2\text{-Pd}(\text{OAc})_2\text{-Py}$) montre que la conversion de l'octanol-2 en présence du catalyseur usagé (la troisième utilisation) n'est que légèrement inférieure à celle en présence du catalyseur neuf.

Tous les résultats que nous avons obtenus sont en faveur de l'intervention de l'environnement du palladium dans la conversion de l'octanol-2, à savoir :

- L'anion de constitution du sel précurseur (l'ion acétate).
- La nature du complexant du palladium (pyridine).
- L'élément fer comme promoteur au lieu de la pyridine qui a été utilisée par d'autres chercheurs [104].

Les résultats obtenus dans notre travail sont appréciables, malgré la non optimisation des conditions opératoires appliquées.

L'amélioration des capacités catalytiques de nos catalyseurs, exige de nous de conditions beaucoup meilleures :

- l'amélioration de la porosité par une meilleure distribution des piliers d'oxyde de fer, au moyen d'une pré-adsorption d'une molécule organique avant l'intercalation.
- Réalisation d'une étude d'optimisation de la quantité du palladium à introduire dans une quantité d'argile. Cette quantité doit correspondre au maximum à la fois de conversion de l'alcool souhaité, et d'accessibilité des pores aux réactifs.
- Réalisation d'une étude d'optimisation de la méthode d'imprégnation du palladium.

Nos catalyseurs améliorés selon les conditions précédentes pourront faire l'objet d'une étude catalytique de réaction d'oxydation d'un composé organique bifonctionnel par l'oxygène moléculaire.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

S1 = Fe/Mont-Na (5mmol/g) : argile pontée au fer (rapport5)

S2 = Fe/Mont-Na (7mmol/g) : argile pontée au fer (rapport7)

S3 = Fe/Mont-Na (10mmol/g) : argile pontée au fer (rapport10)

S2-Pd(OAc)₂-pyridine : argile pontée au fer et imprégnée au palladium(3%d'acétate

de palladium), en présence de pyridine.

S2-Pd(OAc)₂-NH₃ : argile pontée au fer et imprégnée au palladium (3% d'acétate de

palladium), en présence de l'ammoniaque.

S2-PdCl₂-pyridine : argile pontée au fer et imprégnée au palladium (3% de chlorure

de chlorure de palladium), en présence de pyridine.

S2-acétylacétonate de palladium-pyridine: argile pontée au fer et imprégnée au palladium (3% d'acétylacétonate de palladium), en présence de pyridine.

S2-Pd(OAc)₂ :argile pontée au fer et imprégnée au palladium(3%d'acétate de palladium), en absence de pyridine.

Mont-Na-Pd(OAc)₂ : montmorillonite sodique imprégnée au palladium(3%d'acétate de

palladium), en absence de pyridine.

COT : oxydation totale des composés organiques.

BET : Modèle Brunauer, Emmet et Teller

REFERENCES

1. Celis, R., Hermosin, M. C., and Cornejo, J., «Heavy metal adsorption by functionalized clays» *Environ. Sci. Technol.* Vol. 34, 2000, pp.4593.
2. Lothenbach, B., Furrer, G., Scharli, H., and Schulin, R., «Effects of aging and subsequent acidification» *Environ. Sci. Technol.*vol.33, 1999, pp.2945.
3. K. Khouli thèse de magister, «PREPARATION ET CARACTERISATION D'ARGILE A PILIERS DE CHROME ET DE CHROME –ALUMINIUM : APPLICATION A L'ADSORPTION D'UN POLLUANT INORGANIQUE» université Saad Dahleb, Blida, 2005.
4. Herrera, P., Burghard, R. C., and Phillips, T. D., «Adsorption of Salmonella enteritidis by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays» *Vet. Microbio.* Vol. 74, 2000, pp.259
5. Dentel, S. K., Jamrah, A. I., and Sparks, D. L., «Sorption and cosorption of 1,2,4- trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays» *Water Res.*vol.32, 1998, pp.3689.
6. A. Vaccari, «Clays and catalysis: a promising future» *Applied Clay Science* vol. 14, 1999, pp.161–198
7. M. Barrer, D.M. Macleod, Trans., «Shape-selective Adsorption of Aromatic Molecules from Water by Tetramethylammonium-Smecti» *Faraday Soc.* vol. 51, 1955, pp.1290.
8. M. Barrer, «Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves» Academic Press, New York, 1978
9. fripiat J.J., Servais A. et Leonard A. «étude de l'adsorption des amines par la montmorillonite» *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, pp.617-644.
10. Brindley G. W. et Ray S. «complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols» *Amer. Mineral*, vol. 49, 1964, pp.106-115.
11. McBride M. B., Pinnavia J. J. et Mortland M. M. «adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension» *Adv. Environ. Sci. Technol.*, vol. 8, 1977, pp.145-154.
12. Karichoff S. W., Brown D. S. et Scott T. A. «sorption of hydrophobic Pollutants on natural sediments» *water Res.*, vol. 13, 1979, pp.241-250.
13. Nahhal J. Y., Undabeytia T., Polubesova T., Mishael Y. G., Nir S. et Rubin B. «organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and

- photodegradation» *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, 2001, pp.309-326.
14. Pal o. R. eT Vanjara A. K. «removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clay and organclays» *separ. Purify. Technol.*, vol. 24, 2001, pp.167-172.
 15. Schoonheydt R. A., Pinnavia T., Lagaly G. et Gangas N. «pillared clay and pillared solids». IUPAC, *pure Appl. Chem.*, vol. 71, 1999, pp.2367-2371.
 16. Brown G. et Newman A. C. D. «reactions of soluble aluminium with montmorillonite» *J. SOIL Sci.*, vol. 24, 1973, pp.339-354.
 17. J. Shabtai, «Theoretical Foundations of Organic Chemistry» *Chim. Ind.*, vol. 61, 979, pp.734
 18. T. J. Pinnavaia, «Intercalated clay catalysts» *Science*, vol. 220, 1983, pp. 365.
 19. R. Burch, «Pillared Layered Structures» *Catal. Today*, vol. 2, 1988, pp.185.
 20. F. Figueras, «Pillared clays as catalysts» *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 30, 1988, pp.457.
 21. M. L. Occelli, «Studies in Surface Science and Catalysis», Elsevier Science Amsterdam, Vol. 35, 1988, p.101.
 22. D. E. W. Vaughan, «Perspectives in Molecular Sieve Science» ACS Symp. Series American Chemical Society, vol. 368, 1988, p.308.
 23. I. V. Mitchell, «Pillared Layered Structure: Current Trends and Applications» Elsevier Applied Science, London, 1990.
 24. E. M. Farfan and P. Grange, «Study of phosphorus-modified Al-pillared montmorillonite» *J. Chim. Phys.*, vol. 87, 1990. pp.1547.
 25. G. Lagaly and K. Beneke, «Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds» *Colloid Polym. Sci.*, vol. 269, 1991, pp.1198.
 26. T. J. Pinnavaia, «in Materials Chemistry, an Emerging Discipline» *Advances In Chemistry Series*, Vol. 245, 1995, p.283.
 27. A. Clearfield, «in Advances in Catalysts and Nanostructure Materials. Modern Synthetic Methods» Academic Press, San Diego, 1996, p.345
 28. J. F. Lambert and G. Poncelet, «Origin and measurement of acidity in pillared clays» *Topics Catal*, vol. 4, 1997, pp.43.
 29. S. A. Solin, Annu. «Clays and clay intercalation compounds:properties and physical phenomena» *Rev. Mater. Sci.*, vol. 27, 1997, pp.89.
 30. J. T. Klopogge, «Synthesis of smectites and porous. pillared clay catalysts» *J. Porous Mater.*, vol. 5, 1998, pp.5.
 31. K. Ohtsuka, «Preparation and properties of two-dimensional microporous pillared interlayered solids» *Chem. Mater.*, vol. 9, 1997, pp.2039.

32. A. A. G. Tomlinson, «Characterization of pillared layered structures»
J. Porous Mater, vol. 5, 1998, pp.259
33. A. Clearfield, «Synthesis of Microporous Materials» Chem. Mater., vol. 10,
1998, pp.2801.
34. S. Yamanaka and G. W. Brindley, «High surface area solids obtained by
reaction of montmorillonite with zirconyl chloride» Clays Clay Miner., vol. 27,
1979, pp.119.
35. R. Burch and C. I. Warburton, «Zr-containing pillared interlayer clays»
J. Catal., vol. 97, 1986, pp.503.
36. F. Figueras, A. Mattrud-Bashi, G. Fetter, A. Thrierr, and J. V. Zanchetta,
«Preparation and thermal properties of Zr-intercalated clays» J. Catal., vol. 119,
1989, pp.91.
37. J. P. Sterte, «Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked
montmorillonite» Clays Clay Miner., vol. 34, 1986, pp.658-664
38. S. Yamanaka, T. Nishihara, and M. Hattori, «a process comprising of
intercalating titania» Mater. Chem. Phys., vol.17, 1987, pp.87-101.
39. A. Bernier, L. F. Admaiai, and P. Grange, «Synthesis and characterization of
titanium pillared clays: influence of the temperature of preparation» Appl. Catal.,
vol. 77, 1991, pp.269.
40. H. L. Del Castillo and P. Grange, «Pillared layered materials: preparation and
properties» Appl. Catal. A: Gen., vol.103, 1993, pp.23.
41. F. Kooli, J. Bovey, and W. Jones, «Dependence of the properties of titanium-
pillared clays on the host matrix: a comparison of montmorillonite, saponite and
rectorite pillared materials» J. Mater. Chem., vol. 7, 1997, pp.153.
42. A. Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia, and T. W. Turney, «Intercalation of
Montmorillonite with Individual Chromium(III) Hydrolytic Oligomers»
Inorg.Chem, vol. 31, 1992, pp.4894.
43. B. M. Choudary, A. D. Prasad, V. Swapna, V. L. K. Valli, and V. Bhuma,
«Chromium pillared clay catalysed allylic oxidation and oxidative deprotection of
allyl ethers and amines: a simple and convenient procedure» Tetrahedron, vol.
48,1992, pp.953
44. M. Sychev, V. H. J. de Beer, A. Kodentsov, E. M. van Oers, and R. A. van
Santen, «Chromia- and Chromium Sulfide-Pillared Clays: Preparation,
Characterization, and Catalytic Activity for Thiophene Hydrodesulfurization»
J. Catal., vol. 168, 1997, pp.245.
45. W. Y. Lee, R. H. Raythatha, and B. J. Tatarchuk, «characterisation of
cationic pillared layer clays» J. Catal., vol. 115, 1989, pp.159.
46. M. A. Martí n-Luengo, H. Martins-Carvalho, J. Ladriere, and P. Grange,
«Fe(III) pillared montmorillonites: preparation and characterization» Clay Miner,
vol. 24, 1989, pp.495-504.

47. A. Gil and M. Montes, «Porous clays and pillared clays, based catalysts» *J. Mater. Chem*, vol. 4, 1994, pp.1491.
48. N. D. Hutson, M.J. Hoekstra and R. T. Yang, «Control of Microporosity of Alumina- Pillared Clays: Effects of pH, Calcination Temperature and Clay Cation Exchange Capacity» *Micropor. Mesopor. Mater*, vol. 28, 1999, pp.447.
49. Bouras, O., thèse de doctorat, université de Limoge, France, 2003.
50. N. Bouchenafa thèse de magister, université Saad Dahleb, Blida, 1998.
51. G. Guiu, A. Gil, M. Montes, and P. Grange, «Preparation and Characterization of pillared clay and Physico-Chemical Characterization» *J. Catal*, vol. 168, 1997, pp.450.
52. Veronique Lenoble, Omar Bouras, Veronique Deluchat, Bernard Serpaud, and Jean- Claude Bollinger, «arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides» *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 255, 2002, pp.52–58.
53. T.Mishara. , K. Parida, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 174, 1998, pp.91.
54. N. Maes and E. F. Vansant, «Theoretical Evaluation of Pillared Clay Adsorbents: The Microporosity of Fe- and Mixed Fe-Zr-Pillared Montmorillonite» *Microporous Mater*, vol. 4, 1995, pp.43.
55. A. Meyer, L. Huerta, and C. de la Cruz, *Ciencia*, 2, 97 (1994).
56. I. Heylen, C. Vanhoof, E.F. Vansant, «Preadsorption of organic compounds on Iron oxide- pillared clays» *Microporous Materials*, vol. 5, 1995, pp.53-60.
57. J.G. Carriazo, E. Guelout, J. Barrault, J.M. Tatibouët, S. Moreno, «Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays» *Applied Clay Science*, vol. 22, 2003, pp.303– 308.
58. F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, and L. Gatinéau, «pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al₁₃-Fe] » *Clay Miner*, vol. 28, 1993, pp.109.
59. J. Barrault, C. Zivkov, F. Bergaya, L. Gatinéau, N. Hassoun, H. van Damme, and D. Mari, «Iron-doped pillared laponites as catalysts for the selective conversion of syngas into light alkenes» *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1988, p.1403
60. F. Bergaya and J. Barrault, «in Pillared Layered Structure: Current Trends And Applications» Elsevier, London, 1990, p.167.
61. J. Barrault, L. Gatinéau, N. Hassoun, and F. Bergaya, «Selective Syngas Conversion Over Mixed Al-Fe Pillared Laponite Clay» *Energy Fuels*, vol. 6, 1992, pp.760.
62. D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren, «Preparation and characterization hydroxy-Fe-Al pillared clays» *Clays Clay Miner*, vol. 41, 1993, pp.317.

63. J. Carriazo , E. Guélou , J. Barrault , J.M. Tatibouet , R. Molina , S. Moreno, «Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity», *Catalysis Today*, vol. 107, 2005, pp. 126–132.
64. I. Heylen, N. Maes, P. Cool, M. de Bock, and E. F. Vansant, «Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays» *J. Porous Mater.*, vol. 3, 1996, pp.217.
65. I. Heylen and E. F. Vansant, «pillared clay, preparation, characterization and applications» *Microporous Mater*, vol. 10, 1997, pp.41.
66. Unnikrishnan R. Pillai, Endalkachew Sahle-Demessie. «Oxidation of Alcohols over Fe³⁺/montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide» *Applied Catalysis A: General*, vol. 245, 2003, pp.103–109.
67. H.J.H.Fenton, «Oxidation of tartaric acid in presence of iron» *J.chem. soc*, vol. 65, 1894, pp.899.
68. H. R. Eisenhauer, «Oxidation of phenolic wastes.ferrous salt reagent» *J.water Poll. Control Fed*, vol. 36, 1964, pp.1116-1128.
69. C. Liu, X. Ye, R.Zhan, Y. Wu, J. MOL, «Hydroxylation de phénol par la phénanthroline de fer (II) » *Cat. A: Chem*, vol. 112, 1996, pp.15-22.
70. Eva Balogh-Hergovicha, G´abor Speier, «Catalytic oxidation of alcohols to carbonyl compounds with hydrogen peroxide using dinuclear iron complexes» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* vol. 230, 2005, pp.79–83.
71. T.-Y. Wei, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, *J. of the Chin. Inst. Chem Engrs.*, Vol. 21,1990, pp.263-268.
72. H.Grigoropoulou, C.Philippopoulos, *Wat. Sci. Tech.*, 36, 2-3(1997)151-154.
73. W. C. Schumb, C. N. Satterfield, R. L. Wentworth, «Hydrogen Peroxide» *American Chemical Monograph, Series 128*, 1955, pp.463-464.
74. H. Gallard, Modélisation cinétique de la decomposition de H₂O₂ et de Composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III), thèse de l'université de Poitiers (1998).
75. P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, *J. Mol. Cat. A : Chem.*, (1998)257-268.
76. W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, «Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide» *Trans, Faraday Soc.*, vol. 47, 1951, pp.462-591.
77. Sandra E. Marti´n and Anali´a Garrone «Efficient solvent-free iron(III) catalyzed oxidation of alcohols by hydrogen peroxide», *Tetrahedron Letters* vol.44, 2003, pp.549-552.

78. N. Al-Hayek, M. Dore, «Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: kinetics, mechanism, and implication» *Wat. Res.*, vol. 24, 1990, pp.973-982.
79. T. Tagawa, Y.-J. Seo, S. Goto, «Liquid oxidation of benzene to phenol over supported iron salts» *J. Mol. Cat.*, vol. 78, n°2, 1993, pp.201-210.
80. G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, G. Verduna, «Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts» *Catal. Today*, vol. 55, n° 1-2, 2000, pp.61-69.
81. W. K. Fajerweg, «Oxydation d'une solution aqueuse de phenol par H₂O₂. Catalyse hétérogène par une zéolithe Fe-ZSM-5», thèse de l'université de Toulouse (1997).
82. C. Liu, Y. Shan, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, «Iron (II)-8-quinolinol/MCM-41-catalyzed phenol hydroxylation and reaction mechanism» *J.Catal.*, vol. 168, N°1, 1997, pp.35-41.
83. M. Abdellaoui, oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux en présence d'argiles pontées [Fe-A-L] ou [Cu-Al], thèse de l'université de Poitiers (1999).
84. J Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouet, A. Louloudi, N. Papayannakos, N. H. Gangas, «Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays» *Appl. Cata. B : Environ.*, vol. 27, 2000, L225-L230.
85. J Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Firini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, «ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor» *Appl. Cat. B : Environ.*, vol. 15, 1998, pp.269-274.
86. J. Carriazo, E. Guellou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molinaa, S. Moreno, «Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays Containing Al–Ce–Fe» *Water Research*, vol. 39, 2005, pp.3891–3899.
87. J.J.Berzelius, «Palladium oxidase catalysis: selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover» *Ann. Phys. Chem* vol. 13, 1828, pp.435-488.
88. Lloyd, W. G. J, «Homogeneous oxidations of alcohols with palladium (II) salts» *Org. Chem* vol. 32, 1967, pp.2816–2819.
89. Nikiforova, A. V.; Moiseev, I. I.; Syrkin, Ya. K. *Zh. Obshch. Khim.* 1964, 33, 3239–3242; *Chem. Abstr.* 1964, 60, 22932.
90. Nalesnik, T. E.; Holy, N. L. J, «a review of radical ions and diions generated from aromatic compounds» *Org. Chem* vol. 42, 1977, pp.372–374.
91. Kim, K. S.; Choi, S. O.; Park, J. M.; Lee, Y. J.; Kim, J. H, «Introduction of cis-vicinal amino alcohol functionality into the cyclohexane ring employing(1S,2S)-2-amino-1,2-diphenylethanol: synthesis of enantiopureaminocyclohexitols» *Tetrahedron: Asymmetry* vol. 12, N°19, 2001, pp.2649 –2655.

92. Blackburn, T. F.; Schwartz, «Copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols to the corresponding compounds» *J. J. Chem. Soc., chem. Commun*, 1977, pp.157–158.
93. Blackburn, T. F.; Schwartz, «The higher amount of base (50 mol%) indicated in The original report was a typographical error» *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, p.632.
94. Kozhevnikov, I. V.; Taraban'ko, V. E.; Matveev, K. I, «Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols» *Kinet. Catal*, 1981, pp.685–690.
95. Nagata, H.; Ogasawara, K. «Concurrent resolution and oxidation of an allylic Acetate and its utilization in the diastereocontrolled synthesis of some cyclopentanoid monoterpenes» *Tetrahedron Lett* vol. 40 N°36, 1999, pp.6617–6620.
96. Camus, F.; Hasiak, B.; Martin, M.; Couturier, D, «A convenient synthesis of furans» *Synth. Commun* vol. 12, 1982, pp.647–650.
97. Peterson, K. P.; Larock, R. C, «Palladium-catalyzed oxidation of primary And secondary allylic and benzylic alcohols» *J. Org. Chem.* Vol. 63, 1998, pp.3185–3189.
98. R. C. Larock, L. Wei, T. R «synthesis of 2h-1-benzopyrans by Pd-catalyzed Cyclization of o-allylic phenols» *Hightower, synlett*,1998, pp.522-524.
99. R. C. Larock, T. R. Hightower, G. A. Kraus. P. Hahn. D. Zheng «A simple, effective, new, palladium-catalyzed conversion of enol silanes to enones and enals» *Tetrahedron Lett* vol. 36, 1995, pp.2423-2426.
100. R. A. T. M. van Benthem, H. Hiemstra. P. W. N. M. van Leeuwen, J. W. Geus, W. N. Speckamp, «sulfoxidstabilisierte palladium-riesencluster bei katalysierten oxidationen» *Angew. Chem.* Vol. 107 N°4, 1995, pp.500-503.
101. M. Ronn. P. G. Andersson, J.-E. Backvall, «Application of O₂-DMSO as Reoxidant in the Pd(II)-Catalyzed 1,4-Oxidation of 5-Substituted 1,3-Cyclohexadienes» *Acta Chem. Scand.* Vol. 51, 1997, pp.773-777.
102. M. Toyota, M. Sasaki, M. Ihara, «Diastereoselective Formal Total Synthesis of the DNA Polymerase a Inhibitor, Aphidicolin, by Using Palladium-Catalyzed Cycloalkenylation and Intramolecular Diels-Alder Reaction» *Org. Lett.* Vol. 5, 2003, pp.1193-1195.
103. B. A. Steinhoff, S. R. Fix, S. S. Stahl, «Mechanistic Study of Alcohol Oxidation by the Pd(OAc)₂/O₂/DMSO Catalyst System and Implications for the Development of Improved Aerobic Oxidation catalysts» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, 2002, pp.766-767.
104. T. Nishimara., S. Uemura. «Novel palladium catalytic systems for organic transformations » *synlett*, vol. 2, 2004, pp.201-216.
105. B. A. Steinhoff, S. S. Stahl, «Ligand-modulated palladium oxidation catalysis: Mechanistic» *Org. Lett* vol. 41, 2002, pp.4179-4181.

106. Ten Brink, G.-J.; Arends, I. W. C. E.; Hoogenraad, M.; Verspui, G.; Sheldon, R. A, «Mechanistic investigations on the palladium-catalysed aerobic oxidation of alcohols in water» *Adv. Synth. Catal* vol. 345, 2003, pp.497–505.
107. K. Hallman, C. Moberg, «Palladium(II)-catalyzed oxidation of alcohols with air as reoxidant» *Adv. Synth. Catal.*, vol. 343, 2001, pp.260-263.
108. D. R. Jensen, M. J. Schultz., J. A. Mueller, M. S. Sigman, «An effective aerobic alcohol oxidation using a robust Pd catalyst which is effective for a variety of alcohols has been studied» *Angew. Chem. Vol.* 115, 2003, pp.3940-3943.
109. J. F. Akyurthu, A. Akyurthu, S. Kovenkliogh, «Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions» *catal. Today*, vol. 40 N⁴, 1998, pp.343-352.
110. A. Fortuny, C. Ferrer, C. Bengoa, J. Font, A. Fabregat, «Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant» *catal. Today*, vol. 24, 1995, pp.79-83.
111. Yamaguchi, K.; Mizuno, N. «Supported Ruthenium Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen» *Angew. Chem., Int. Ed*, vol. 41, 2002, pp.4538–4551.
112. Uozumi, Y.; Nakao, R, «Catalytic Oxidation of Alcohols in Water under Atmospheric Oxygen by Use of an Amphiphilic Resin-Dispersion of NanoPalladium Catalyst» *Angew. Chem., Int. Ed. Vol.* 42, 2003, pp.194–197.
113. Didier. V., Hammadi. M., Hachemi. M. «Supported metalated phthalocyanine as catalysts for oxidation by molecular oxygen. Synthesis of quinines and carbonyl compounds» *synt com*, vol. 32, 2002, pp.1501-1515.
114. F. Bergaya, «argiles à piliers dans matériaux argileux, structures, propriétés et applications», Decarreau Ed, 1990, p.551.
115. Langmuir, I., «The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum» *J. Am. Chem. Soc*, vol. 40, 1918, pp. 1361-1403.
116. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, «adsorption of gases in multimolecular layers» *J. Am. Chem. Soc*, vol. 60, 1938, p.309.
117. De Boer, B. G. Linsen and T. J. Osinga, «Pore systeme in catalysts» *J. cnml*, vol. 4 N⁶, 1965, pp.643
118. E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.-J. Halenda, «pore size distributions determined by N₂ adsorption» *Am. Chem. Soc* vol. 73, 1951, p.373.
119. M. Polanyi, «application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption From solution» *Electrochem*, vol. 26, 1920, pp.370.
120. M. M. Dubinin, E. D. Zaverina and L. V. Radushkevich, «Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors» *Zh. Fiz. Khim* vol. 21, 1947, pp.1351-1362.

121. M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, «the adsorption properties of carbon adsorbents» Zh. Fiz. Khim, vol. 21, 1947, pp.1373.
122. J. H. De Boer, «the structure and properties of porous materials» Butterworth', London, 1958, p.68.
123. S. J. Gress, K. S. W. sing, «Adsorption, surface area and porosity» 2nd Eds. Academic. Press, London, 1982. p.287.
124. Elisabeth, G., « activation catalytique de solutions d'hypochlorites alcalins, à l'aide de metalloporphyrines, nouvelle méthode d'epoxydation» these de doctorat, université de Paul Sabatier de Toulouse, 1982.
125. Guelot, E., thèse de doctorat, université de Poitiers, 2003.
126. Faradj, M., « oxydation catalytique des oléfines par l'oxygène moléculaire en présence de système bimétallique» thèse de doctorat, université de Paris 6, 1985.