



SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 5 |
| Partie A : Etude bibliographique sur les hétéropolyanions | 8 |
| I- Introduction | 9 |
| II- Historique..... | 9 |
| III- Structure des hétéropolyanions | 10 |
| VI- Synthèse générale d'Hétéropolyacides | 16 |
| V- Propriétés des hétéropolyanions | 17 |
| 1- Propriétés acido-basique..... | 17 |
| 2- Stabilité des Hétéropolyanion en solution | 18 |
| 3- Oxydo-réductions | 18 |
| 4- Stabilité thermique..... | 18 |
| 5- Surfaces spécifiques..... | 19 |
| V-Application des hétéropolyanions..... | 20 |
| 1- En catalyse | 20 |
| 2- En médecine..... | 22 |
| 3- En électrochimie | 22 |
| 4- En chimie des solutions | 23 |
| 5- Dans le traitement des déchets radioactifs | 23 |
| Reference de partie bibliographique | 24 |
| Partie B : Etude Expérimentales | 28 |
| I- Introduction | 29 |



| | |
|---|----|
| 1- Synthèse de l'acide de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ | 29 |
| 1-1- Spectroscopie Infrarouge..... | 29 |
| 1- 2- Spectroscopie Raman | 29 |
| 1-3- Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible | 31 |
| 2- Synthèse de l'acide $H_4PW_{11}VO_{40}$ | 32 |
| 2-1- Spectroscopie Infrarouge..... | 32 |
| 2- 2- Spectroscopie Raman | 33 |
| 2-3- Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible | 35 |
| III- Etudes électrochimiques | 36 |
| 1- Caractérisation électrochimique de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ | 36 |
| 2- Caractérisations électrochimiques de $H_4PW_{11}VO_{40}$ | 39 |
| VI- Conclusion..... | 42 |
| Conclusion générale | 43 |
| Référencé de la partie pratique..... | 43 |
| Annexe | 44 |
| 1- Spectroscopie Infrarouge | 45 |
| 2- Spectroscopie Raman..... | 46 |
| 3- Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible | 47 |
| 4- La voltammétrie cyclique | 48 |
| Listes des figures et les tableaux..... | 49 |



Introduction générale :

Notre pays est signataire du protocole de Kyoto et a été l'un des acteurs dynamique dans la rectification de cet accord historique pour ramener les émissions de CO₂ à la seuils raisonnables et routenables par notre environnement proche.

Les catalyseurs cibles sont des systèmes basés sur les hétéropolyanions, précurseurs à base de phosphore, matière première producteur au monde.

Le donnés structurales et les caractéristique physico-chimique des catalyseurs seront déterminées grâce aux technique de caractérisation tel que la spectroscopie IR, Raman, UV.

Le principe objectif de ce travail est la synthèse de nouveaux catalyseurs spécifiques à base hétéropolyanions contenant du phosphore, du tungstène ou le molybdène substitué par le vanadium. Les matériaux entièrement minéraux, sont généralement synthétisés à partir des réactifs souples et peu polluants, ce qui permet de les considérer comme une matière première renouvelable.

Par ailleurs, ils peuvent stocker et restituer réversiblement un nombre important d'électrons sans changer de structure. Il en résulte que les HPA constituent de formidables catalyseurs, qui ont trouvé leur efficacité dans des nombreuses réactions. Certain à titre d'exemple quelque processus catalysés en solution par les HPA judicieusement choisis : la réaction catalytique des oxyde d'azote, du dioxygène, du peroxydes d'hydrogène, oxydation des hydrocarbures aromatique.

La plupart de ces réactions nécessitent plusieurs électrons pour ce réalisé. La technique choisie pour la caractérisation est l'électrochimie.

Le travail comporte 2 parties :

Partie A : Etudes Bibliographiques

Dans une première partie nous présenterons une étude bibliographique contenant un aperçu sur l'historique des hétéropolyanions, leurs structures classiques, leurs propriétés, leurs formations, leurs caractéristiques ainsi leurs applications dans différentes.

Partie B: Etudes Pratique



La 2^{ème} partie traite les différentes voies de synthèse des hétéropolyanions HPA suivie d'une caractérisation structurale utilisant les techniques spectroscopiques tel que Raman, IRTF, UV-Visible

Une étude électrochimie par voltammétrie cyclique permet de par la suite de mettre en évidence le pouvoir oxydant ou réducteur.



Partie A : Etudes Bibliographiques



I. Introduction :

Les polyoxométallates (POMs) ou hétéropolycomposé (HPCs) sont des complexes anioniques formés par des ligands oxo O^{2-} fortement donneurs π et des métaux de transition de début de série, Les ions métalliques, essentiellement vanadium, molybdène et tungstène, sont en général dans leur plus haut degré d'oxydation.

Ces différentes structures se forment en fonction du pH, de la température ou de la concentration et en particulier le rapport molaire X/M. La nature des contre-ions peut également jouer un rôle, de même que le changement de solvant. Dans cette étude bibliographique on essaye de voir Quelle la nature de ces composé ? À quelle structure cristallise-t-il ? Quelle leur propriété ?

Les polyoxométallates peuvent être classés suivant deux catégories [1]:

Les isopolyanions :

Sont des oxydes qui se composent d'un élément métallique qui appartient à des métaux de transition de haut degré de valence et de l'oxygène. On peut constater deux formes : formes compactes $[M_xO_y]^{n-}$, et formes creuses $[H_nM_xO_y]^{n-}$

Les hétéropolyanions :

Sont des espèces inorganiques formées par condensation d'au moins deux oxo-anions généralement désignés sous le nom de clusters métal- oxygène sont à la frontière entre la chimie de coordination et celle des oxydes. Ce sont des composés ioniques de masse molaire élevée (2 à 4 Kg par mole). Ils se composent de contre-ions (protons, alcalins, alcalinoterreux, métaux de transition, groupements organiques) et de molécules d'eau.

II. Historique :

L'étude des hétéropolyanions débute au 19^{ème} siècle. Le premier composé a pu être synthétisé par Berzelius en 1826. C'est le 12-phosphomolybdate d'ammonium, un précipité jaune de formule $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ obtenu par l'addition de molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique [2]. Les sels d'hétéropolymolybdates de fer et de chrome ont été signalés en 1854 par Struve [3]. L'acide 12-tungstosilicique a été isolé par Marignac en 1862, depuis, des centaines des hétéropolyanions ont été synthétisés.



Mais ce n'est qu'à partir de 1929 qu'apparaissent les premiers concepts structuraux avec Pauling qui propose la première structure théorique en 3D d'un hétéropolyacide. En effet, en se fondant sur des considérations géométriques, Pauling montre qu'en raison du faible rayon ionique (0.34 Å dans le cas du cation P^{5+}), l'atome central ne peut qu'adopter une coordinence tétraédrique alors que les atomes métalliques de transition peuvent présenter une coordinence octaédrique [4].

C'est en 1934 que Keggin [5] établit la première structure de l'acide 12-phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre, confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise cinq ans auparavant. La structure était tout à fait inconnue et complexe alors et a donc été désignée par le nom du cristallographe. La structure cristallographique des espèces de type Keggin est actuellement bien connue, et plusieurs tentatives de nomenclature ont été proposées. Une nomenclature chimique basée sur les règles de l'IUPAC [6] permet de reconstruire l'arrangement structural à partir du nom, même pour un chimiste qui n'est pas familier à la chimie des polyoxométallates.

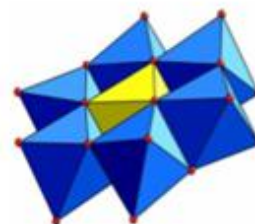
Aujourd'hui, les HPA constituent une immense classe de clusters polynucléaires métal-oxygène, habituellement constitué de Mo, W ou V et des mélanges de ces éléments et d'autres métaux de transition.

III. Structures des hétéropolyanions :

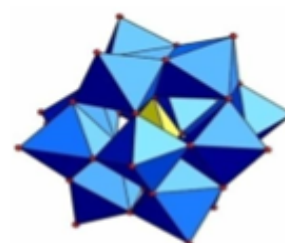
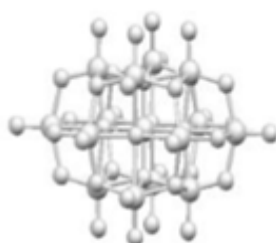
Les HPA sont représentés par la formule chimique générale $[X_nM_pO_q]^{z-}$, où M est le plus souvent le molybdène Mo ou le tungstène W, et X est l'hétéroatome qui peut provenir du groupe principal ou être un métal du groupe de transition (B, P, Si, Ga, Al, Sn, Zn, Cd, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Mn, Cr, etc.). L'assemblage des polyèdres de coordination de $[XO_m]$ et $[MO_n]$ forme les structures d'HPA les plus typiquement observées

Parmi les structures qu'on trouve souvent [7] (figure 1):

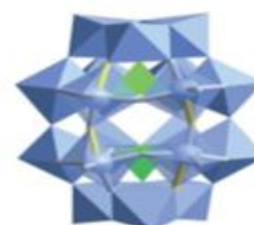
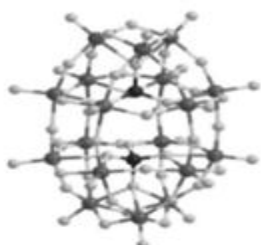
- La structure $XM_{12}O_{40}^{n-}$ (dite de Keggin),
- La structure $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ (dite de Dawson),
- La structure $XM_6O_{24}^{n-}$ (dite d'Anderson).



Structure d'ANDERSON $[XM_6O_{24}]^{n-}$



Structure de KEGGIN $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$



Structure de DAWSON $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$



Figure 1 : Les différentes structures des hétéropolyanions

| Types | Formule moléculaire | Units | Type de liaisons | Groupe central |
|-----------|-----------------------------------|-------------|------------------|----------------|
| Keggin | $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ | M_3O_{13} | Arête | XO_4 |
| Dawson | $X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$ | M_3O_{13} | Arête | XO_4 |
| Anderson | $X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$ | M_2O_{10} | Arête | XO_6 |
| Waugh | $X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$ | M_3O_{13} | Arête | XO_6 |
| Silverton | $X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$ | M_2O_9 | Face | XO_{12} |
| Lindqvist | $M_6O_{19}^{7-}$ | | | |

Tableau1: Les différentes structures des hétéropolyanions

Nous nous intéressons plus particulièrement à la structure de Keggin.

Structure de Keggin :

L'hétéropolyanion de type Keggin $\alpha-XM_{12}O_{40}$ est constitué d'un tétraèdre régulier XO_4 entouré de 12 octaèdres MO_6 . Ces octaèdres s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} (symétrie C3). Ces groupements sont reliés entre-eux par leurs sommets. Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types différents d'oxygène [8] :

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



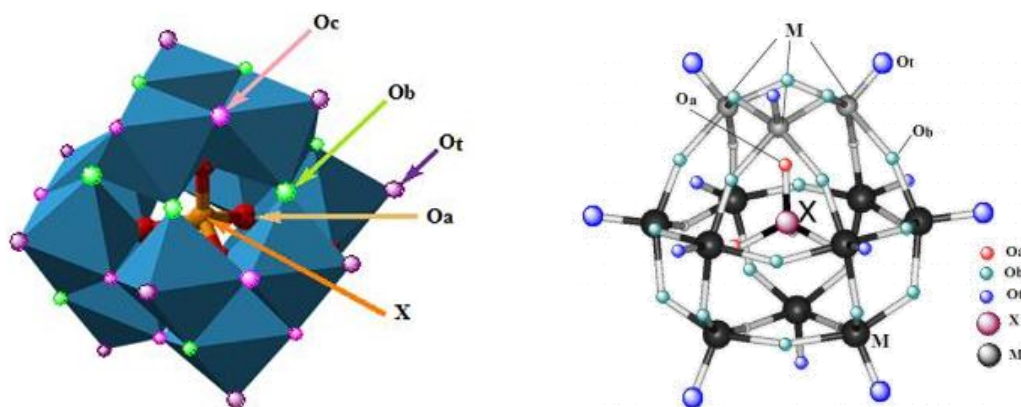


Figure 2 : Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

Plusieurs isomères, notés γ (C_{2v}), δ (C_{3v}) et ϵ (T_d) (structures dérivées de la structure Keggin) peuvent alors être obtenus selon le mode d'assemblage des quatre groupements M_3O_{13} , ils subissent une rotation de $\pi/3$ autour d'un des axes C_3 [9].

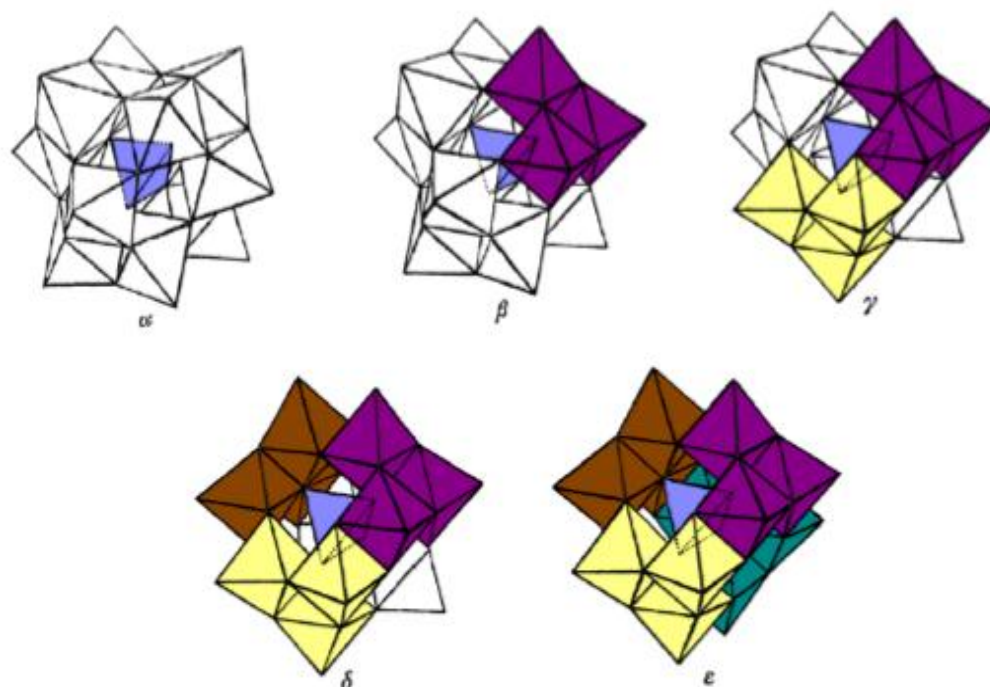


Figure 3 : Isomères de la structure de Keggin

La structure des hétéropolyanions décrite précédemment est dite “structure primaire” on peut distinguer une autre structure au un autre réseau appelé “structure secondaire” qui présente des pont dihydroxonium H_5O_2^+ entre les différentes unités de Keggin, le solide appelé hétéropolyacide [10].

Les hétéropolyacides se cristallisent généralement à une température de 4°C avec un grand nombre de molécule d’eau sous forme d’hydrate [11]. Les protons s’associent à deux ou à quatre molécules d’eau pour former des ponts dihydroxonium H_5O_2^+ ou tétrahydroxonuim H_9O^{4+} entre les différentes unités de Keggin.

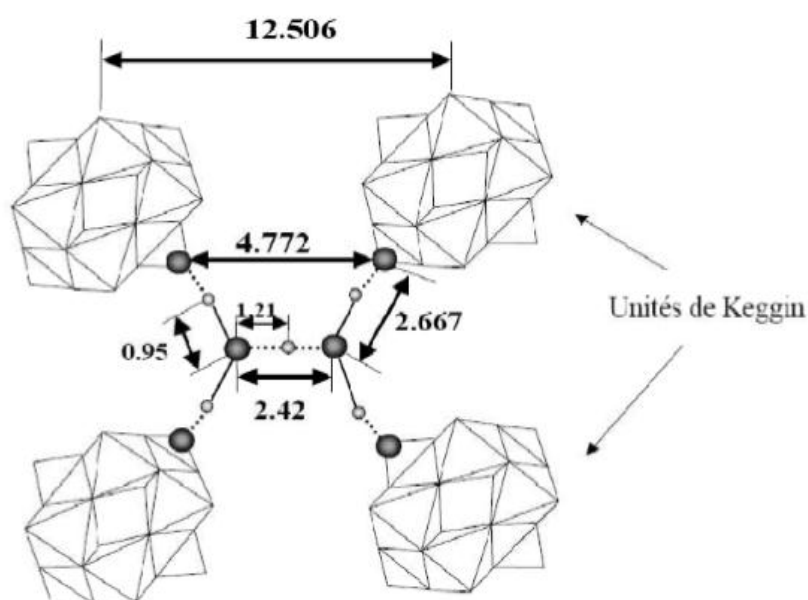


Figure 4: Hétéropolyacides avec des ponts dihydroxonium H_5O_2^+

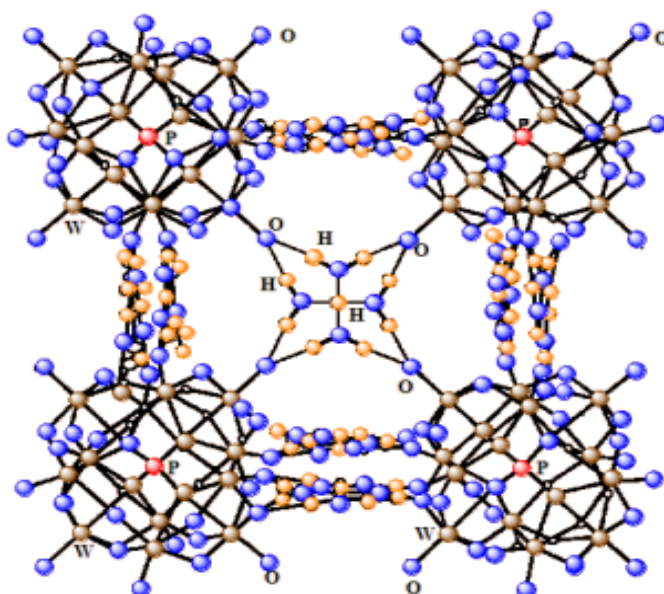


Figure 5 : hétéropolyacides avec des ponts tétrahydroxonuim H_3O^{4+}

| | | |
|---|--|-------|
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 21\text{H}_2\text{O}$ | orthorhombique $a = 20.788 \text{ \AA}$ $b = 13.086 \text{ \AA}$ $c = 18.879 \text{ \AA}$ | [119] |
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 14\text{H}_2\text{O}$ | triclinique $a = 14.11 \text{ \AA}, \alpha = 112.04^\circ$ $b = 14.12 \text{ \AA}, \beta = 109.88^\circ$ $c = 13.55 \text{ \AA}, \gamma = 60.65^\circ$ | [120] |
| $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$ | triclinique $a = 14.040 \text{ \AA}, \alpha = 112.10^\circ$ $b = 14.006 \text{ \AA}, \beta = 109.58^\circ$ $c = 13.39 \text{ \AA}, \gamma = 60.72^\circ$ | [122] |
| $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ anhydre | quadratique $a = 13.759 \text{ \AA}$ $c = 15.906 \text{ \AA}$ | [122] |

Tableau 2 : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides



IV. Synthèse d'hétéropolyacides:

Les hétéropolyanions sont synthétisés plus souvent par condensation en acidifiant une solution aqueuse contenant oxo-anions et les hétéroatomes selon la réaction suivante :



La solution extraite par la méthode dite Ethérate c'est l'addition de l'éther sur la solution acidifiée qui contient des oxoanions est on obtient 2 phase [12] :

- Une phase dense dite Ethérate contient l'hétéropolyacide, quelques molécules d'eau et l'éther qui va être vaporisé par la suite
- Une phase contient l'excès de l'éther

Ethérate hydrolysée par l'ajout de quelque goutte d'acide, après l'évaporation de l'éther on obtient des cristaux d'hétéropolyacides qui doivent être filtré, lavé, et conserver à une température de 4°C.

V. Propriétés des hétéropolyanions :

Les hétéropolyanions possèdent des caractéristiques très particulières (leur grande taille, leur solubilité dans des solvants polaires et non polaires, leur capacité de transférer des électrons et des protons, leur résistance à la chaleur, etc...) qui leur permettent d'intervenir dans différents domaines.

1. *Propriétés acido-basique :*

La plupart des hétéropolyacides se comportent comme des acides forts (superacides) en solution aqueuse. Ils sont beaucoup plus forts que de nombreux acides minéraux H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HBr et HClO_4 [13]. Il s'agit principalement d'une acidité de Brönsted. Cette force d'acidité est due à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygène du polyanion et à la polarisation des liaisons externes $\text{M}=\text{Ot}$. La densité de charge est majoritairement partagée entre le métal M et les atomes d'oxygène terminaux (Ot)

La force d'acidité des HPAs dépend de la nature de l'élément de transition M, elle décroît quand W est remplacé par Mo ou V. Elle dépend également de la nature de l'hétéroatome et suit l'ordre décroissant suivant, pour un même élément de transition [14] :



En général, l'acidité augmente avec la diminution de la charge négative de l'hétéropolyanion ou avec l'augmentation de la valence de l'hétéroatome [15].



Y. Ono et coll. [16] rapportent que la force acide dans l'acétone diminue selon l'échelle suivante:



A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions est similaire à celui observé en solution, ils dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome addenda, de l'hétéroatome et du contre-ion, ils semblent plus forts que d'autres acides solides comme AlO_3/SiO_2 , H_3N_4/SiO ou les zéolithes HX et HY [17].

2. Stabilité des hétéropolyanion en solution :

Les hétéropolyanions à structure de Keggin sont stables à pH acide: l'acide phosphotungstique et l'acide silicotungstique, par exemple, sont stables respectivement jusqu'à pH 2 et 4,5. A des pH plus élevés, il y a dégradation du polyanion respectivement en ions $PW_{11}O_{39}$ et $SiW_{11}O_{39}$ stables jusque pH 7 et 8 [18].

La stabilité des composés varie avec la nature de l'atome central et décroît selon l'ordre suivant [19]:



Les hétéropolyanions réduits sont stables à des pH plus élevés que les composés non réduits correspondants. En effet, leur charge négative plus grande augmente leur basicité et limite leur hydrolyse. Ils sont en revanche souvent moins stables en milieu acide.

En solution, la dissociation est souvent complète en milieu aqueux et partielle en milieux non aqueux.

Dans les milieux organiques, ils sont généralement très peu solubles, mais leur solubilité dépend du solvant. Cette solubilité peut être nettement améliorée en les transformant en sels d'ammoniums.

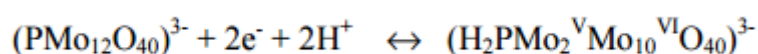
3. Oxydo-réductions :



Les hétéropolyanions sont des composés capables d'échanger électrons par plusieurs étapes multiélectroniques d'une façon réversible, leur pouvoir réducteur a été largement étudié à l'aide des méthodes électrochimiques et notamment par la polarographie [20]. A l'aide des courbes intensité-potentiel, il est possible de visualiser les différentes étapes de réduction ou d'oxydation.

Leurs propriétés Oxydo-réductrices dépendent de la nature de l'atome central, de l'atome addenda et des contre-ions.

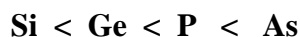
La réduction augmente la charge négative de l'anion et par là sa basicité, et s'accompagne d'une protonation comme le montre l'exemple ci-dessous :



En solution, les propriétés redox d'HPAs de structure $\text{HnXM}_{12}\text{O}_{40}$ sont en fonction d'une part de la nature de l'addenda. Le pouvoir réducteur décroît en général dans l'ordre [21] :



Et d'autre part en fonction du sens de l'augmentation de l'électronégativité de l'atome central X selon l'ordre ci-dessous [21] :



A l'état solide, Les composé de type de Keggin peut faire intervenir jusqu'à 6 électrons sans modification notable de la structure primaire, ils sont réduits en générales lorsque la structure possède des ions à valence mixte, c'est-à-dire présentant le même atome métallique à deux degrés d'oxydation différents. Cet état de valence mixte s'accompagne d'une forte mobilité électronique.

A l'état réduit, les hétéropolyanions se colorent souvent en bleu foncé. Ils sont souvent désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « heteropoly blues ».



| HPA | Potentiel redox (réf Ag/ AgCl, Volts) |
|---|---------------------------------------|
| $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | – 0,082 |
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ | – 0,491 |
| $\text{H}_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$ | + 0,183 |
| $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ | – 0,232 |
| $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ | + 0,261 |
| $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ | + 0,224 |

Tableau 3 : Potentiels redox de quelques HPAs de type de Keggin

4. Stabilité thermique :

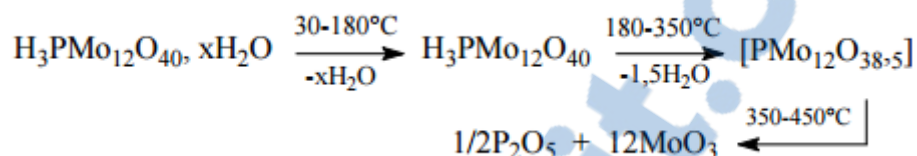
La stabilité thermique des hétéropolyanions est une donnée essentielle pour leur utilisation en catalyse hétérogène. Elle varie beaucoup d'un hétéropolyanion à un autre, en fonction du type de contre-ions, de la structure, du nombre et de la nature des addendas. Elle est le plus souvent évaluée à partir des courbes d'analyse thermique qui reflètent un phénomène dynamique fortement dépendant des paramètres cinétiques.

Les composés molybdiques sont moins stables que les composés tungstiques. Ces derniers se décomposent au-delà de 400 C° [22], pour un élément métallique donné le phosphore augmente la stabilité par rapport au silicium. L'étude thermique des HPAs à l'état solide a été suivie par de nombreuses méthodes : analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD), associées à la diffraction aux rayons X (DRX) et / ou à la spectroscopie infra rouge (IR).

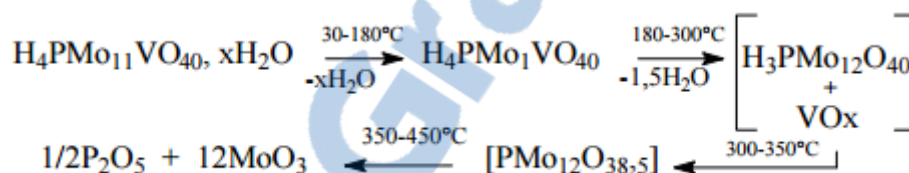
Cette analyse montre que les composés fortement hydratés ayant une structure cristalline élevée ne sont pas stables à température ambiante, ils évoluent vers des hydrates plus stables, en général à 13 ou 14 H₂O. Pour des degrés d'hydratation faibles ou nuls, on observe à nouveau une structure cristalline élevée (cubique ou quadratique). L'analyse thermogravimétrique de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ montre une première perte de masse entre 40 et 140°C correspondant au départ de l'eau de cristallisation ou d'hydratation. Une deuxième perte de masse à une température comprise entre 250

et 350°C, attribuée à l'eau de constitution provenant de la combinaison des ions H^+ et l'oxygène du réseau qui conduit à une modification réversible du polyanion [23].

L'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se décompose thermiquement selon le schéma suivant [24] :



Le profil ATD de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ montre deux pertes de masse aux alentours de 145 et 350°C respectivement, interprétées comme les départs de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution selon le schéma suivant [25] :



5. Surfaces spécifiques :

Les formes hétéropolyacides et les sels du « groupe A », c'est-à-dire ceux dont le contre ion présente un petit rayon ionique comme le sodium ou le magnésium, possèdent une surface spécifique faible, de l'ordre de 1 à 15 m²/g. A l'inverse, les sels du « groupe B », comprenant des cations de diamètre plus important comme Cs ou NH₄, possèdent une surface spécifique plus élevée [26].

VI. Application des hétéropolyanions :



Les hétéropolyanions sont utilisés dans des nombreux domaines comme la catalyse, l'électrocatalyse, la médecine, le magnétisme, la science des matériaux, le traitement des déchets radioactifs.....

1. En catalyse :

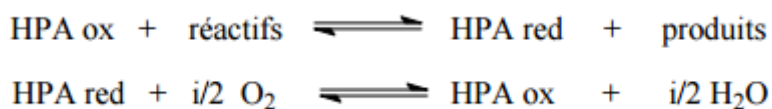
Plusieurs procédés catalytiques utilisent les HPAs, et ses procédé peuvent être exécutées dans des systèmes homogènes aussi bien que dans les systèmes hétérogènes.

Des études ont montré que les hétéropolyacides à l'état solide sont des catalyseurs efficaces pour la polycondensation des alcools benzyliques et pour l'alkylation de type Friedel-Crafts, l'acylation et la sulfonation des composés aromatiques [27]. Les HPAs utilisés comme agents de transfert d'électrons, sont réduits par le substrat en présence de Pd(II) et réoxydés par l'oxygène moléculaire [28].

En catalyse hétérogène, les HPAs à base de tungstène qui ont une acidité très forte trouvent leurs applications comme catalyseurs dans des réactions nécessitant des sites acides forts : la catalyse acide. Ils sont très efficaces pour les réactions des molécules contenant des atomes d'oxygène (eau, éther, alcools...), telles que la déshydratation, l'estérification et la décomposition des esters [29].

Les HPAs à base de molybdène ont un pouvoir redox importants sont employés comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation.

Le mécanisme réactionnel de ce type de réaction est dit redox ou de Mars Van Krevlin dont les équations de base sont les suivantes [30]:



Quelques réactions, qui ont été étudiées en catalyse hétérogène, sont les suivantes [31]:

- Ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile
- Oxydation du butène et du n-butane en anhydride maléique
- Oxydation de l'acroléine en acide acrylique
- Oxydation du crotonaldéhyde en furanne
- Oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique



- Oxydation du propane en acide acrylique
- Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique

Le tableau regroupe Les procédés industrialisés, utilisant les hétéropolyanions comme catalyseurs [32] :

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

Tableaux 4 : Les différents procédés industriels catalysés par les hétéropolyacides

2. En médecine :

On fait appel à leur activité antivirale et antitumorale. Par exemple, Les propriétés redox, de transfert d'électron et de réservoir d'électron pourraient aussi contribuer à l'activité biologique. Dans ce domaine, quelques travaux fondamentaux concernant des substrats biologiques [33]. Il a été montré, par exemple, que des hétéropolyanions convenablement choisis permettent l'oxydation de la coenzyme. [34].

3. En électrochimie :

Les travaux ont montré que de nombreux HPAs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que Fe^{III} , Cu^{II} ...etc. peuvent exercer une activité catalytique très efficace.



A titre d'exemple, certains HPAs peuvent transformer les oxydes d'azote comme NO^2^- , NO^{3-} ainsi que NO pour former d'autres composés moins toxiques comme N_2O [35].

On peut, également réduire l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène jusqu'au stade de formation de l'eau [36]. Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible. Les HPAs peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode comme le carbone vitreux par exemple: la modification donne une activation efficace de la surface de l'électrode vis à vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et de la réduction de l'oxygène [37].

4. En chimie des solutions:

Réduction des alcools comme par exemple le méthanol en hydrocarbures [36], inversement on peut réaliser une oxydation des hydrocarbures insaturés en cétones, aldéhydes, acides ou alcools. Par exemple, l'oxydation du propylène en isobutylène, en acide acrylique et méthacryliques, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, la polymérisation et l'époxydation des oléfines [38].

5. Dans le traitement des déchets radioactifs :

Les HPAs sont considérés comme susceptibles de simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans ces déchets. L'absorption et l'adsorption des actinides par les espèces minérales et colloïdales dans les réservoirs et les effluents de déchets radioactifs est un problème important. A titre d'exemple, les deux isomères $\alpha 2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et $\alpha 1\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ sont utilisés pour certains aspects de la séparation des actinides. Ces anions stabilisent l'état quatre d'oxydation hautement réactif de l'américium, du curium, du berkélium et du californium. Malgré ces constats encourageants, il manque encore d'importantes études structurales sur les HPAs et leurs solutions, qui sont critiques pour le développement des stratégies de séparation [39].



Reference :

- [1] : P. Souchay, Polyanions et Polycations, (1963) Gauthier-Villars, Paris.
- [2] : J. Berzelius, Pogg. Ann. Phys. Chem. 6(1826) 369
- [3] : H. Struve, J. Prakt. Chem. 55(1854)888
- [4] : Y. Jeannin, M, Fournier Pure Appl. Chem., 59, (1987), 1529
- [5] : J. F. Keggin, Nature 131(1933)968; 132(1933)351; Proc. R. Soc. London Ser. A 144(1934)75.
- [6] : Y. Jeannin, M, Fournier Pure Appl. Chem., 59, (1987), 1529
- [7] : Souchay P., Polyanions et polycations, Gauthier Villars, 1963
- Pope M. T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Springer-Verlag, Berlin, 1983
- [8] : Keggin J. F.; Proc. Roy. Soc., 144, 175, 1934
- [9] : J. C. A. Boeyens, G. J. McDougal, J. Van, R. Smit, J. Solid State Chem., 18 (1976) 1991.



- J. N. Barrows, G. B. Jameson, M. T. Pope, J. Am. Chem. Soc., 107(1985)1771
- [10] : Okuhara T., Mizuno N., Misono M., Advances in Catalysis, 41, 119, 1994
- [11] : Brown G. M., Noe-Spirlet M. R., Busing W. R. Levy H. A., Acta Cryst. B33, 1038, 1977
- [12] : C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck. R. Thouvenot Inorg. Chem., 22, (1983), 207
- [13]: Misono M., Mizuno N., Katamura K., Kasai A., Konishi Y., Sakata K., Okuhara T., Yoneda Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 400, 1982
- [14]: Kozhevnikov I. V., Malveev K. I.; Appl Catal., 5, 135, 1983
- [15]: Mizuno N., Misono M. ; J. Mol. Catal., 86, 319, 1994
- [16]: Y. Ono «Perspectives in Catalysis », J.M. Thomas, K.I. Zamaraev, Eds., Blackwell Scientific: London, (1992), 431
- [17]: K. Bruckman, J. Haber, E.M. Serwicka
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, (1989), 173
- [18]: Souchay P. Polyanions et polycations, Gauthier Villars, 1963
- [19]: Tsigdinos G.A ; Top. Curr. Chem., Springer Verlag Berlin, 76, 1. 1978
- [20]: Souchay P., ions minéraux condensés, Masson, 1969
- [21]: Pope M. T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- [22]: M. Ai, J. Catal. (1981)71
M. Fournier, C. Feumi. Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, J. Mater, Chem. 2(9), (1992)971
- [23]: k. Sokata, M. Misono, Y. Yoneda, Chem. Lett. ,)1980)151.
R. Fike, H. G. Jersthkewitz, G. Olmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (82) , (1986) 3479.
- [24]: I. V. Kozhevnikov, Chem. Rev. , 98(1998)171 .
B. Demiel and E. Givens, Catalysis Today, 50(1999)149
- [25]: G. Zhou, X. Yang, J. Liu, K. Zhen, H. Wang, T. Cheng, J. Phys. Chem B. 110 (2006)9831
- [26]: S. J. Gregg, M. M. Tayyab, J. Chem.. Soc.. Faraday Trans., Vol. 74. p 348, 1978
- [27] : K. Nomiya, T. Ueno, M. Miwa, Bull. Chem. Soc. Japan, 53(1980)827.
- [28] : L. I. Kuznetsova, S. M. Kulikov, V.E. Taraban'ko, K. I. Matveev, Dokl. Phys. Chem., (1978)249
- [29] : A. Aoshima, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, Nippon Kagaku Kaichi, (1990) 233.



I. V. Kozhevnikov, Russ. Rev. , 62(1993)437

[30]: M T. Pope and A Muller, Angrew.Chem. Int. Ed. Engl. 30(1991)34.

[31]: Y. Ono:« Perspectives in Catalysis », IM. Thomas, KI Zamaraev, Eds., Blackwell Scientific: London, (1992), 431

[32]: Kozhevnikov IV. Catalysts for fine Chemicals Vol.2, Catalysis by Polyoxometalates. Wiley Chichester, England, 2002.

[33]: C. L. Hill, (ed.) Chemical Reviews, 1998, 98, 1-390

M. T. Pope, A. Müller, (Eds.) in Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, 1994.

[34]: G. Zhang, B. Keita, J. -C. Brochon, P. de Oliveira, L. Nadjo, C. T. Craescu, S. Miron, J. Phys. Chem. B, 2007, 111(7), 1809-1814.

Y. Zhou, L. Zheng, F. Han, G. Zhang, Y. Ma, J. Yao, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 375(1-3), 97-101

[35]: B. Keita, I. M. Mbomékalé, L. Nadjo, R. Contant, Electrochem. Commun., 2001, 3, 267-273

A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, New J. Chem., 1998, 83-86

[36]: J. E. Toth, J. D. Melton, D. Cabelli, B. H. J. Bielski, F. C. Anson, Inorg. Chem., 1990, 29, 1952-1957.

B. Keita, M. Benaissa, L. Nadjo, R. Contant, Electrochem. Commun., 2002, 4, 663-668

[37]: B. Keita, L. Nadjo, Mat. Chem. and Phys., 1989, 22, 77.

B. Keita, L. Nadjo, Brevet Français n° 8 418 094 (CNRS) (1984). [36]:

[38]: T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe, Y. Ono, Bull. Chem. Soc., Jpn., 1982, 55, 2555

[39]: T. M. Anderson, K. I. Hardcastle, N. Okun, C. L. Hill, Inorg. Chem., 2001, 40, 6418- 6425.



Partie B : Etude Expérimentale



I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à la préparation des hétéropolyacides. Il s'agit de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) et de l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique ($\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$), ces acides sont obtenus par remplacement de l'atome de tungstène ou de molybdène par les atomes de vanadium. Les caractérisations et les études électrochimiques de ces nouvelles structures seront ensuite présentées afin d'identifier plus précisément la structure de ces hétéropolyacides.

II. Synthèses et caractérisations :

1. Synthèse de l'acide de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$:

L'acide 1 vanado 11molybdophosphorique $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ a été synthétisé selon la méthode de Tsigdinos [1]. Le mélange se compose de 0.317g de Na_2MoO_3 et 0.0364g de NaVO_3 dissout dans 1.5 ml de l'eau distillée, on porte la solution à reflux sous agitation jusqu'à dissolution complète de MoO_3 et de NaVO_3 . Après on ajoute 0.023g de H_3PO_4 à 85 % (12 moles), le tout est porté à l'ébullition pendant 12h sous forte agitation.

Une fois la solution refroidie, l'eau a été évaporée dans une rotavapeur à 327 K (54°C) et un gel orange a été recueilli dans lequel on ajoute une quantité d'eau distillé pour purifier l'hétéropolyacide.

Le gel est séché à 373 K (100°C) pendant 3 jours, on obtient un solide jaune.

1.1 Spectroscopie Infra-rouge :

L'analyse par spectroscopie infrarouge (Fig. 6) montre que les hétéropolyacides préparés présentent les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin qui apparaissent dans la région spectrale située entre 1100 et 300 cm^{-1} , en accord avec Rocchiccioli Deltcheff et coll [3]. Les bandes présentes dans la région 3600–3200 et 1700–1550 cm^{-1} sont dues à la présence de l'eau de cristallisation. Le tableau 5 regroupe l'attribution des différentes bandes observées sur les spectres des hétéropolyacides.

Le spectre de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ne diffère de celui de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ que par un faible glissement de fréquences, La substitution d'un atome de molybdène par un atome de vanadium



dans $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ modifie la symétrie du tétraèdre central PO_4 . L'épaule observée pour la bande P-Oa, est peut être causé par une modification de la symétrie.

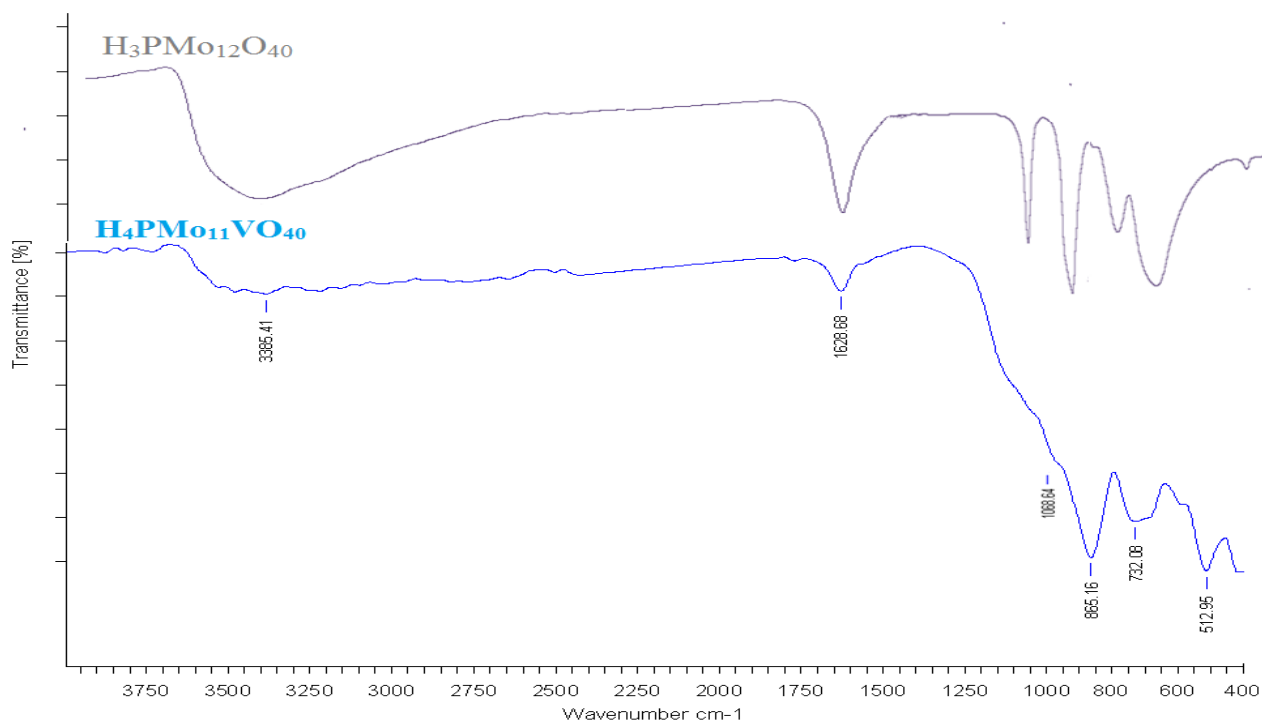


Figure 6 : spectre IR de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

| Composé | $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_t$ | $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$ | $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_d$ | $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ | $\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ |
|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|---|
| $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | 1600-1650 | 1070 | 964 | 889 | 796 |
| $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ | 1600-1650 | 1068 | 964 | 889 | 794 |

Tableau 5: Fréquences des bandes de spectres de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

1.2 Spectroscopie Raman :



Dans la spectroscopie Raman (figure 7) on observe l'apparition de trois bandes typiques ou des modes normaux de vibration enregistrées entre 1400 et 100 cm^{-1} .

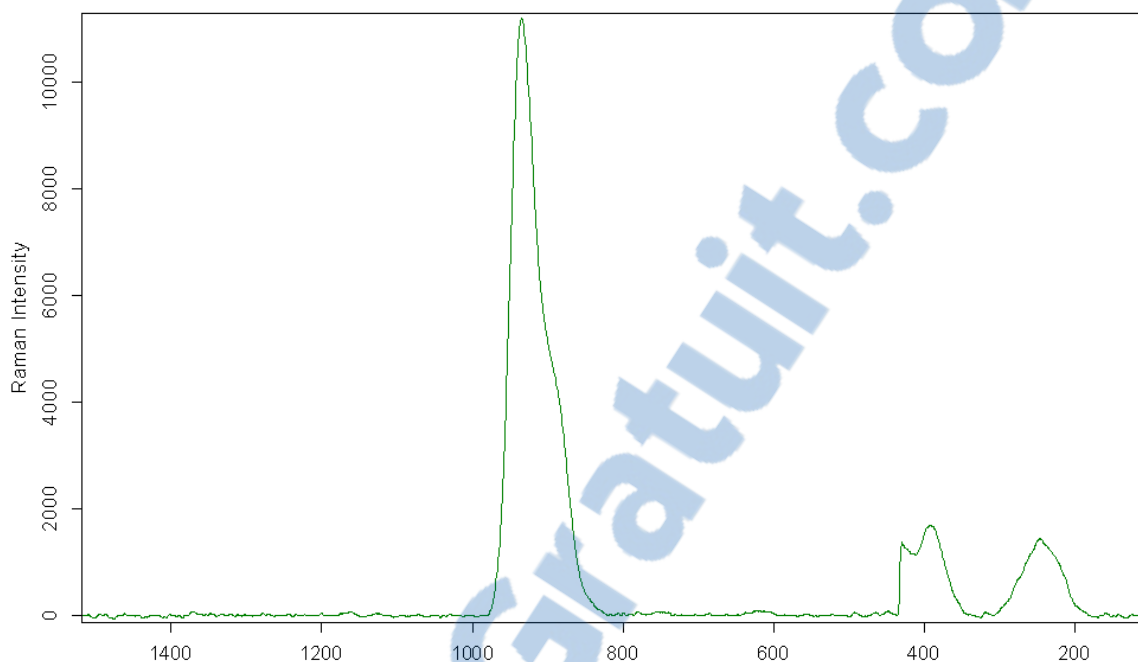


Figure7 : spectre Raman de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

- La raie de fréquence entre 950 et 1000 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence symétrique de la liaison Mo-Ot
- La raie située à 400 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongations antisymétriques de la liaison Mo-Oc-Mo
- La raies environ 250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Mo-Oa

1.3 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible :



Le spectre UV de la solution $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ est présenté dans la figure 8, sur le spectre on retrouve les deux bandes d'absorptions à 237 et à 311 nm, attribuées aux transitions électroniques d-d du Mo^{5+} (d^6) en coordinance octaédrique, à savoir les transitions



Sur le spectre du HP l'augmentation importante de l'absorbance pour des faibles longueurs d'ondes, due à la présence du Mo et V ne permet pas d'observer toutes les bandes.

Lorsque la concentration décroît, ces bandes disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition du polyanion avec la dilution.

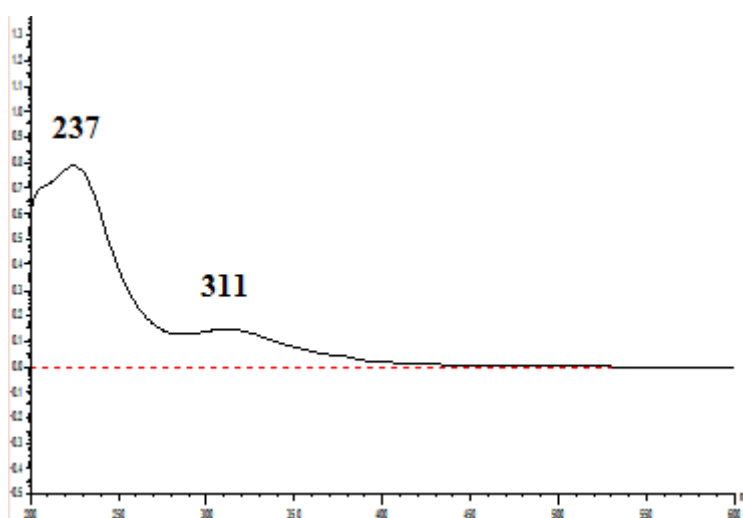


Figure 8 : Spectre des bandes UV-visible de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

| Catalyseur | λ_{max} (nm) | |
|---|-----------------------------|-------------------|
| | Mo=O _t | Mo-O _b |
| $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ | 237 | 311 |

2. Synthèse de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{60}$

Tableau 6: Les principales bandes UV-visible de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

2. Synthèse de l'acide de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$



Solution 1 : 0.488 g de métavanadate de sodium NaVO_3 sont dissous dans 8 ml d'eau distillée bouillante (chaude), puis on ajout une solution de 0.712g de monohydrogénophosphate de sodium bihydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous en 8 ml d'eau. La solution, ainsi obtenue, est refroidie jusqu'à la température ambiante.

Solution 2 : 14.5 g de molybdate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 70 ml d'eau distillée à température ambiante.

Solution 3 : 7.2 ml d'acide sulfurique concentré (97_98%).

La solution S1 acidifié avec 0.4 ml d' H_2SO_4 (jusqu'à l'apparition d'une couleur rouge) et on ajoute la solution S2 puis on acidifié par 6.8 ml d' H_2SO_4 concentré lentement sous forte agitation (la couleur a varié à l'orange claire)

Après refroidissement de la solution un volume égal de l'éther diéthylique été jouté pour extraire hétéropolyacide. Après séparation l'éthérate a été dissous dans 20ml d'eau puis on ajout quelque goutte d'acide, la solution obtenue a été laissé dans l'obscurité pendant cristallisation.

2.1 Spectroscopie infra-rouge :

Le spectre infrarouge de l'acide 12 phosphotungstique et l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique est représenté sur la figure 9. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 7.

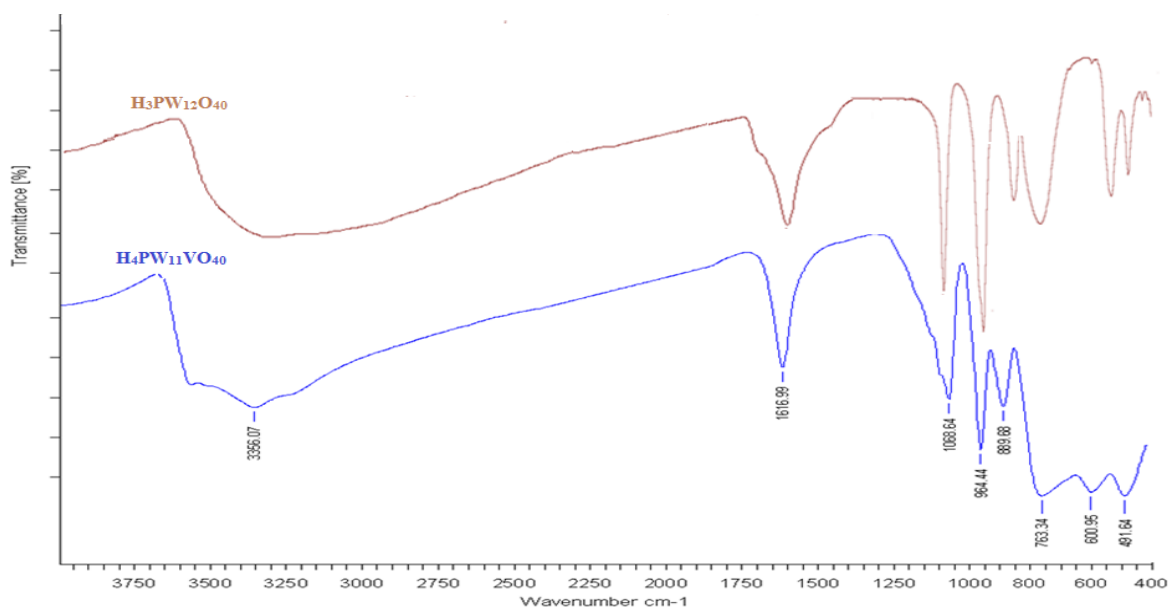


Figure 9 : Spectres IR de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ et l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

| Composé | $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_t$ | $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$ | $\nu_{\text{as}} \text{W-O}_d$ | $\nu_{\text{as}} \text{W-O}_b\text{-W}$ | $\nu_{\text{as}} \text{W-O}_c\text{-W}$ |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|---|



| | | | | | |
|--|-----------|------|-----|-----|-----|
| $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ | 1600-1650 | 1068 | 964 | 879 | 796 |
| $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ | 1600-1650 | 1068 | 964 | 889 | 794 |

Comme au paragraphe précédent, les modes de vibration de la structure de Keggin sont observés. On constate un déplacement d'environ 20 cm^{-1} des vibrations W-Ot et W-Ob-W vers les plus hautes énergies [1].

Dans le cas de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O l'introduction d'un atome de vanadium en substitution d'un atome de tungstène entraîne un abaissement de symétrie de la liaison P-Oa qui

Tableau 7: Fréquences des bandes de spectres de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$

2.2 Spectroscopie Raman :

Le spectre de diffusion Raman de l'acide 1 vanado 11tungstophosphorique $\text{H}_4\text{W}_{11}\text{VO}_{40}$ est représenté sur la figure 10

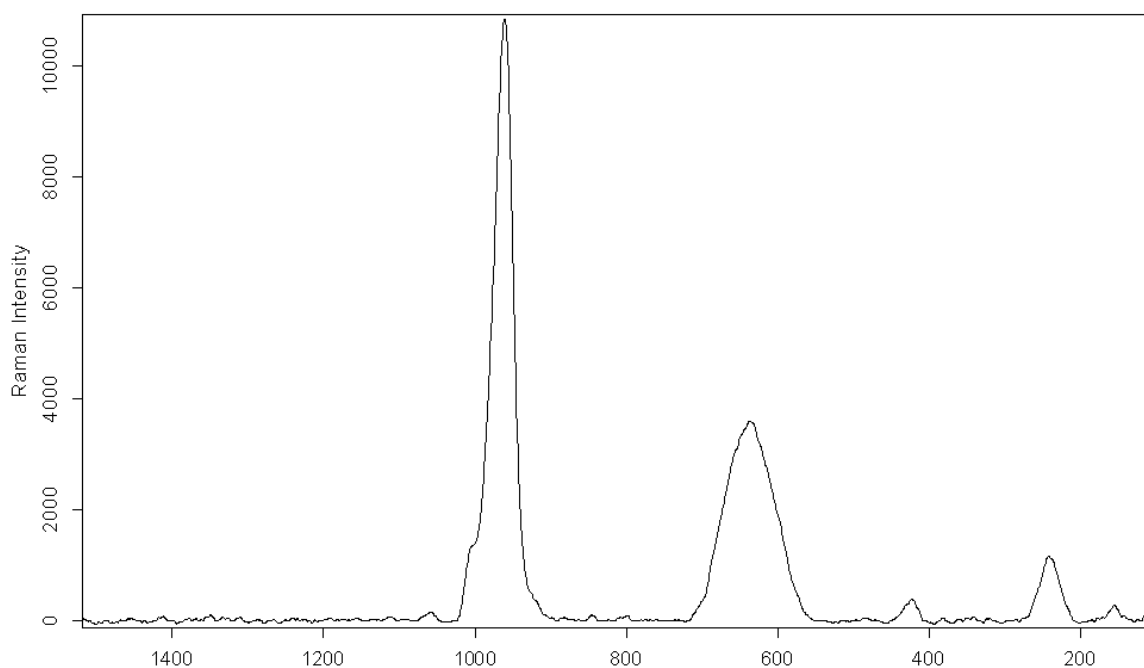




Figure 10: Spectre Raman de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$

Comme le cas de l'acide $\text{H}_4\text{Mo}_{11}\text{VO}_{40}$ on a l'apparition des trois bandes caractéristiques :

- La bande située à 1000 cm^{-1} est attribué à la vibration symétrique de la liaison W-Ot.
- La bande environ 676 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongations antisymétriques W-Oc-W
- La bande de fréquence 300 cm^{-1} est dû à la vibration d'élongation symétrique de la liaison W-Oa

➡ Les spectres Raman des différents HPA sont assez similaires. Ainsi, la structure de l'hétéropolyanions n'est pas détruite lors de la substitution de Mo ou W par le vanadium.

On peut cependant noter un léger déplacement des modes de vibration des spectres Mo-Ot ou (W-Ot)

2.3 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible :

Le spectre UV de la solution $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ est présenté dans la figure 11. Le spectre montre une bande d'absorbance à 261 nm attribuées aux transitions électroniques d-d du W^{5+} ($5d^4 6s^2$), à savoir les transitions $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ ➡

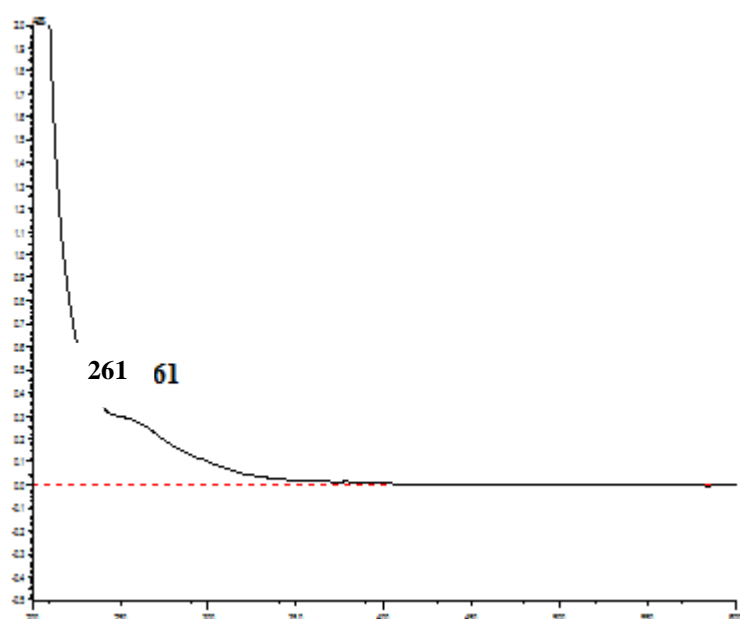


Figure 11: Spectre UV-Visible de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$

III. Etudes électrochimiques :

La catalyse et l'électrocatalyse sont les voies privilégiées, voire incontournables, pour intégrer au mieux les règles des transformations chimiques. Le souci de placer notre travail dans ce cadre nous a amenés naturellement à évaluer les propriétés catalytiques et électrocatalytiques des catalyseurs. Pour effectuer ce travail on utilise un potentiomètre/galvanomètre modèle (voltaLab PGP201) commandé par ordinateur couplé d'un logiciel volt master 4.

- La cellule électrolytique se compose d'un :

Electrode de travail file de Pt.

Contre électrode en Pt.

Electrode de référence Ag / AgCl (KCl saturé).

- Les échantillons de concentration de 1 mM sont dissous dans une solution de 0,5 M de Na_2SO_4 , comme électrolyte support.
- Les Cyclovoltamogrammes étaient obtenus à une vitesse de balayage de 10 mV/s.



1. Caractérisation électrochimique de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$:

Le Cyclovoltamogramme de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}$ est représenté dans la figure 12 .Il est caractériser par deux vagues d'oxydant et de réduction du couple $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$

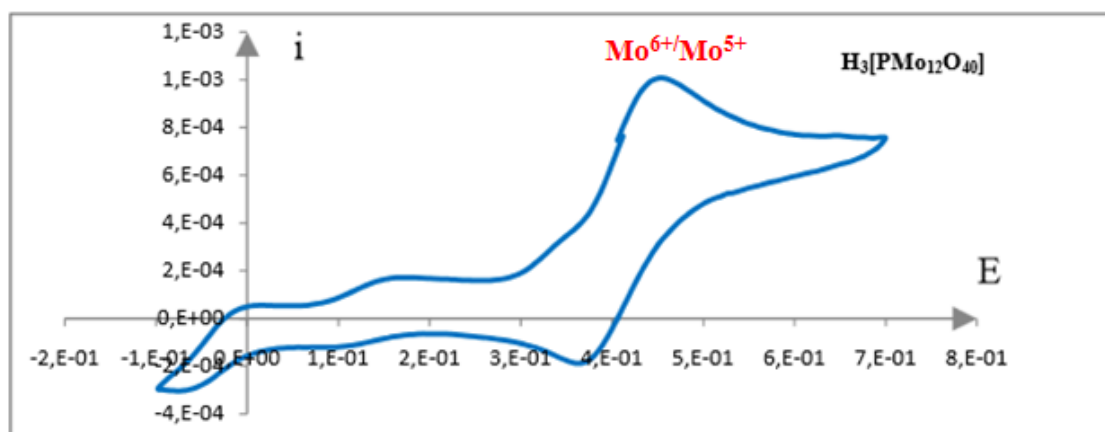


Figure 12 : Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{\text{bal}}=10\text{mV/s}$

La figure 13 de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ montre un pic monoélectronique d'oxydation de vanadium V^{5+} et une autre pic de réduction de V^{6+} . On constate aussi la disparition du pic de réduction de Mo^{6+} qui apparait à 0.5 V/ réf lorsque l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ est dopé par le vanadium figure 13

La méthode de voltammétrie cyclique met en évidence l'existence du vanadium dopé et que la réaction d'oxydation de Mo^{6+} est irréversible.

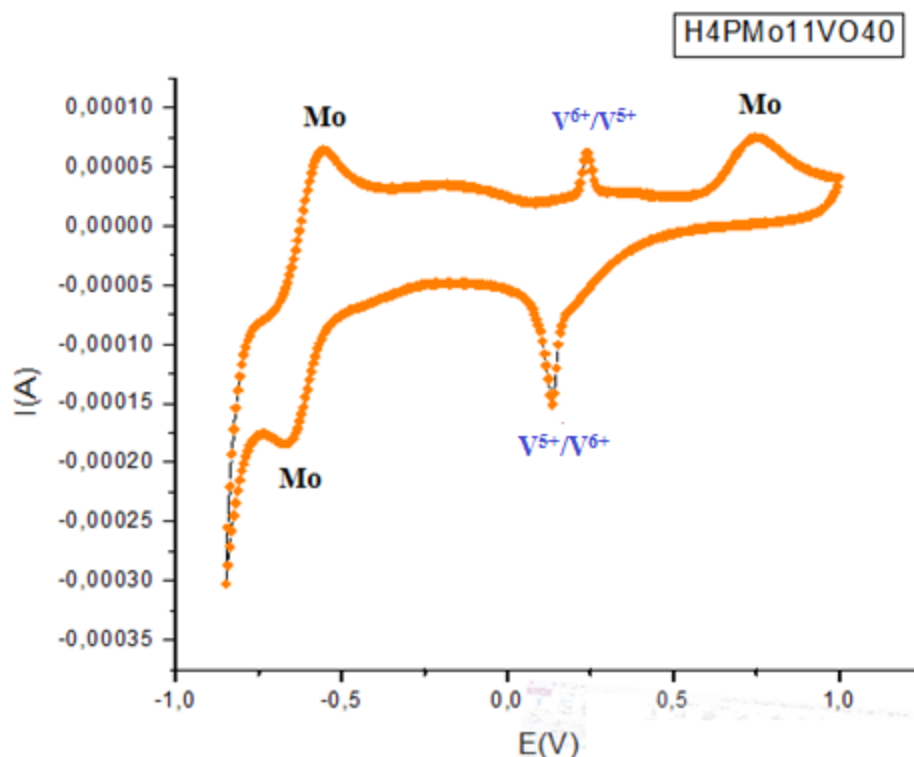


Figure 13 : Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{\text{bal}}=10\text{mV/s}$

On se limite à l'étude du domaine de potentiel concernant l'oxydation de vanadium entre -0.5 et 0.6 V (figure 14) les résultats obtenus montrent une diminution de l'intensité du courant des pics de réduction jusqu'à le cycle 4. Au-delà le système reste constant, cela peut être dû à la nature de système vanadique qui y est irréversible.

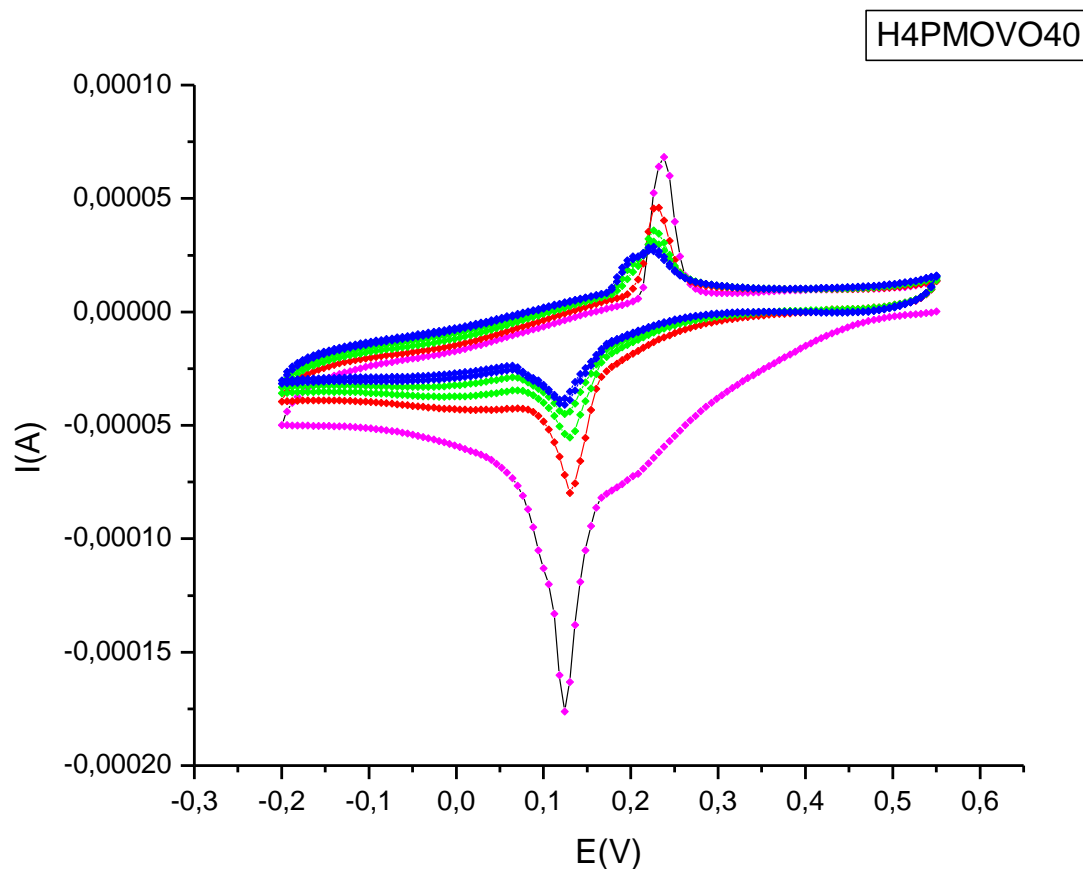


Figure 14: Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ entre -0.3 et 0.6 V dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{\text{bal}}=10\text{mV/s}$

2. Caractérisations électrochimiques de $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$:

La Figure 15 représente le voltammogramme cyclique de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ dissous dans une solution de 0,5 M de Na_2SO_4 . Le domaine de potentiel a été sélectionné pour éviter l'oxydation de l'eau [-1,1].

Après une comparaison avec la figure 13, on pense que les deux pics à l'environ de 0.135V/réf sont attribués à l'oxydation et la réduction de vanadium ($\text{V}^{6+}/\text{V}^{5+}$).

Par contre les pics d'oxydation et réduction observés à -0.5 V/réf et à 0.5V/réf peuvent être attribués à deux degrés d'oxydation (ou la réduction) différents de tungstiques complexés.

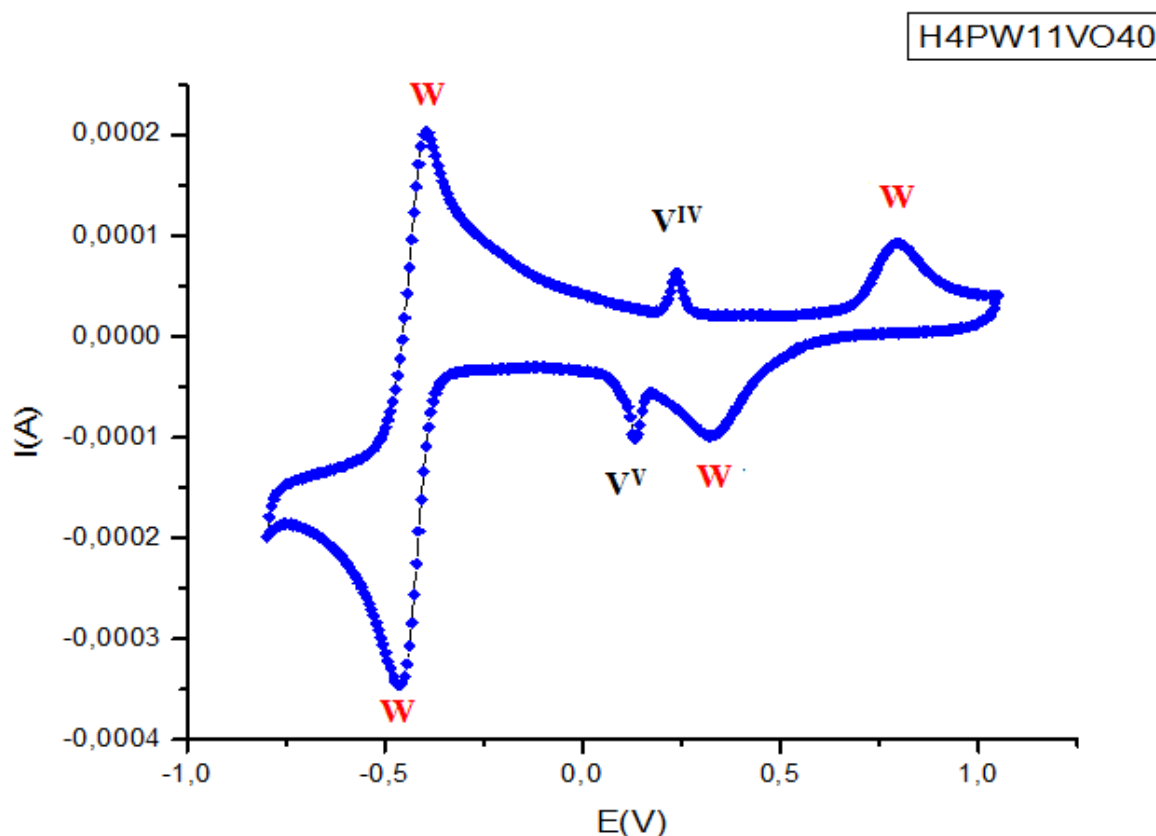


Figure 15 : Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{\text{bal}}=10\text{mV/s}$

IV. Conclusion :

Les résultats de la voltammétrie cyclique montrent que le pouvoir réducteur augmente lorsque on substitue un atome de molybdène de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et un atome de tungstène de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par le vanadium qui y est en accord avec la littérature .

CONCLUSION GÉNÉRALE :

L'objectif de ce travail reposait sur la synthèse des hétéropolyacides, l'analyse par spectroscopie (IR), Raman, UV-Visible, et par spectroscopie d'émission atomique avec plasma



couplé par induction (ICPAES) ont montrés que l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) et de l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique ($\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$) préparés au laboratoire de chimie de matière condensée possèdent bien une structure de type de Keggin comme rapporté dans la littérature.

L'étude électrochimique par la méthode voltammétrie cyclique a montré que le pouvoir réducteur augmente lorsque on substituer un atome de molybdène de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et un atome de tungstène de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par le vanadium.



Référence de la Partie Pratique :

- [1]: C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochimica Acta, Vol. 32A, p. 587, 1976
- [2]: Shi L, Tin C K and Wong B N 1999 J. Mater. Sci. 34 3367
- [3]: T.Sugino, A.Kido, N.Azuma, AUeno, Y.Udagawa J. Catal. 190 (2000).
- [4]: Y. Leng, J. Wang, D.R. Zhu, Y.J. Wu, P.P. Zhao, J. Mol. Catal. A: Chem. 313 (2009)



Annexe

Techniques Expérimentales:

1. Spectroscopie infrarouge IR :

Cette technique est basée sur l'absorption de radiations infrarouge par la molécule. Les longueurs d'onde absorbées vont de 2.5μ à 25μ . Les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibrations et de rotation. On observe généralement unique les vibrations (pics plus intenses que pour les rotations) qui sont de deux sortes : les vibrations de déformation et les vibrations d'allongement (également appelées de valence), Ces dernières nécessitant une énergie supérieures.

L'analyse s'effectue par un balayage des longueurs d'onde avec l'obtention d'un spectre infrarouge présentant des bandes d'absorption. L'analyse des fonctions organiques présentes dans la molécule s'effectue à l'aide de table indiquant la nature de la fonction selon le nombre d'onde mesuré

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en transmission sur un appareil IFS110 BRÜKER à transformée de Fourier (figure 16) qui comporte essentiellement cinq parties:

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires
- (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



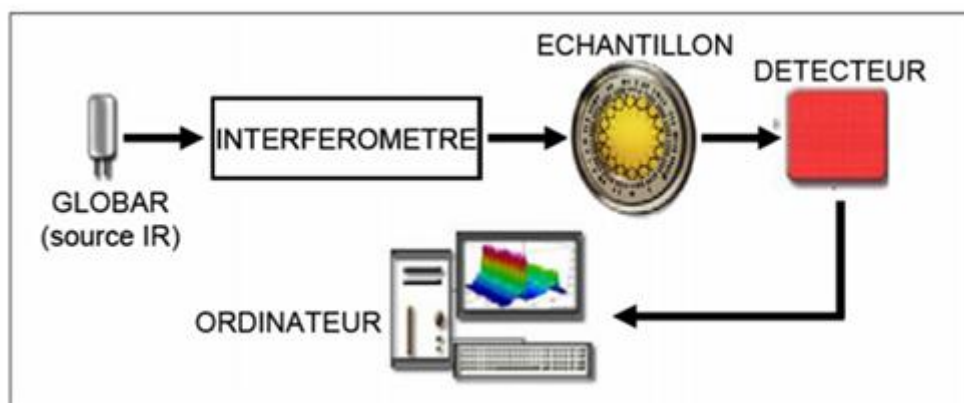


Figure 16 : Schéma de principe d'un spectromètre FT -IR

2. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

On constat 3 type de diffusions de photon [40] :

- Rayleigh : si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie.
- Raman stockes : si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$)
- Raman anti-stockes : si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$).

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde

Le schéma ci-dessous présent le montage expérimental utilisé pour la caractérisation de nos catalyseurs (figure 17). Le produit est placé dans un réacteur en pyrex qui peut être fixé dans un

four. Le four est relié à une platine de translation A, B. Le faisceau laser est focalisé verticalement par un miroir parabolique. Ce dernier recueille la lumière rétrodiffusée avec une grande ouverture numérique.

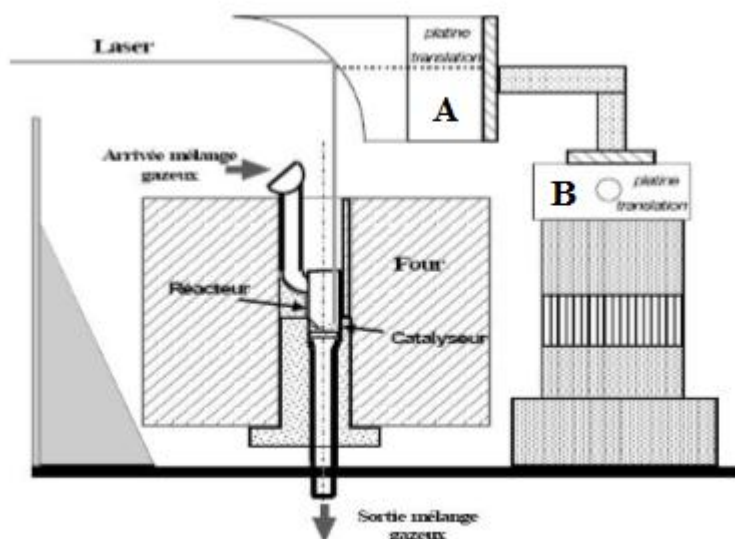


Figure 17: Schéma expérimental permettant de réaliser des caractérisations Raman

3. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible est une méthode très commune. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

L'étude des absorptions de nos catalyseurs nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure 18 suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau [41].

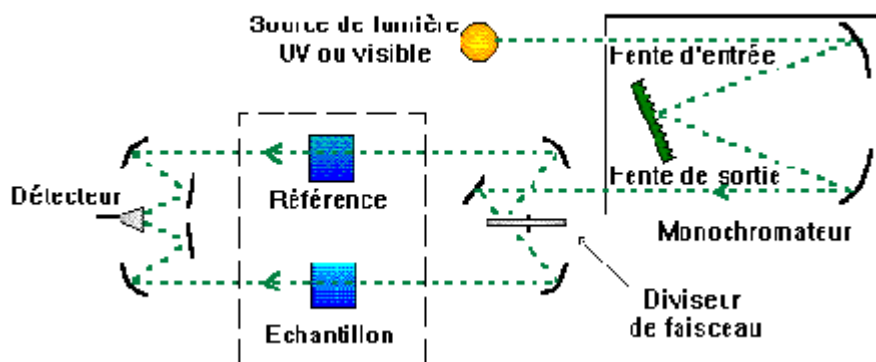


Figure 18 : Montage de spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau

- Source qui fournit la radiation lumineuse.
- Monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.
- Diviseur de faisceau ou photomètre qui permet de séparer la lumière monochromatique qui émerge du monochromateur en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.
- Détecteur c'est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant.

4. La voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique, à la fois qualitative et quantitative, basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} à une vitesse v constante

Cette méthode permet d'enregistrer au cours d'une seule expérience la courbe d'intensité en fonction du potentiel appelé voltagramme, sachant que le potentiel est lié au temps par une relation linéaire selon la relation :

$$E = E_i \pm Vt$$

E : Potentiel de l'électrode indicatrice (V)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode (V)

V : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s) t : Temps (s).

Les analyses de nos échantillons sont effectuées au sein du laboratoire d'électrochimie dans la FSTF, à l'aide un potentiomètre/galvanomètre modèle (voltaLab PGP201) commandé par ordinateur couplé d'un logiciel volt master 4.



Listes des figures :

Figure 1 : Les différentes structures des hétéropolyanions

Figure 2 : Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

Figure 3 : Isomères de la structure de Keggin

Figure 4: Hétéropolyacides avec des ponts dihydroxonium $H_5O_2^+$

Figure 5 : hétéropolyacides avec des ponts tétrahydroxonuim H_9O^{4+}

Figure 6: Spectres IR de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ et l'acide $H_4PMo_{12}O_{40}$

Figure 7 : Spectre Raman de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$

Figure 8 : Spectre des bandes UV-visible de $H_4PMo_{11}VO_{40}$

Figure 9 : Spectre infrarouge de l'acide $H_4PW_{11}VO_{40}$ et $H_3PW_{12}O_{40}$

Figure 10 : Spectre Raman de l'acide $H_4PW_{11}VO_{40}$

Figure 11 : Spectre UV-Visible de l'acide $H_4PW_{11}VO_{40}$

Figure 12 : Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $H_3PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{bal}=10mV/s$

Figure 13 : Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $H_4PMo_{11}VO_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{bal}=10mV/s$

Figure 14 : Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ entre -0.3 et 0.6 V dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{bal}=10mV/s$

Figure 15 : Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $H_4PW_{11}VO_{40}$ dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec $V_{bal}=10mV$

Figure 16 : Schéma de principe d'un spectromètre FT -IR

Figure 17: Schéma expérimental permettant de réaliser des caractérisations Raman

Figure 18 : Montage de spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau



Listes des tableaux :

Tableau1: Les différentes structures des hétéropolyanions

Tableau 2 : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides

Tableau 3 : Potentiels redox de quelques HPAs de type de Keggin

Tableaux 4 : Les différents procédés industriels catalysés par les hétéropolyacides

Tableau 5: Fréquences des bandes de spectres de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$

Tableau 6: Les principales bandes UV-visible de $H_4PMo_{11}VO_{40}$

Tableau 7: Fréquences des bandes de spectres de l'acide $H_4PW_{11}VO_{40}$

Liste des abréviations :

POMs : Polyoxométallates

HPCs : Hétéropolycomposé

HPAs : Hétéropolyanions

IR : Infra-rouge.

Ka : Constante d'acidité



2014/2015

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: EL ARROUJI IMANE

Titre: *SYNTHESE, ETUDE ET ELECTROCHIMIQUE DES NOUVEAUX POLYMOXALLATES DE COMPOSITION ET MICROSTRUCTURE INNOVANT POUR LA CATALYSE*

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse des nouveaux composés à base des hétéropolyanions. Il s'agit de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique ($H_4PMo_{11}VO_{40}$) et l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique ($H_4PW_{11}VO_{40}$), qui sont les résultats de la substitution d'un atome de molybdène de l'acide $H_4PMo_{12}O_{40}$ et un atome de tungstène de l'acide $H_4PW_{12}O_{40}$ par le vanadium.

Ces acides de formule générale $H_n[XM_{12}O_{40}]$, suscitent beaucoup d'intérêt ces dernières années dans plusieurs domaines tels que, la catalyse, la médecine, l'électronique et la chimie analytique. En catalyse, leurs performances sont liées surtout à leurs propriétés redox, et acido-basiques simultanément, ce qui leur confère une propriété bifonctionnelle.

Nous avons montré par analyse spectroscopique IR, UV-Visible, et par la spectroscopie Raman que les acides synthétisés présentent bien une structure de Keggin.

Pour étudier le pouvoir oxydo-réducteur des deux Hétéropolyacides nous avons effectué une étude électrochimique détaillée en utilisant la méthode de la voltammétrie cyclique, cette étude a montré que le pouvoir réducteur augmente lorsqu'on substituer un atome de molybdène ou de tungstène par le vanadium.

Mots clés: Catalyse, Polymoxallate, Hétéropolyanions, structure de Keggin, voltammétrie cyclique