

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Polyoxométallates : synthèse, caractérisation et application catalytique dans les réactions d'oxydations

Présenté par: M^{er} MASKRI Yova

Soutenu publiquement, le 02 / 01 / 2021, devant le Jury composé de :

| | | | |
|--------------------------------------|------------|--------------|---------------------|
| Mme KICHOU Nora | MCA | UMMTO | PRESIDENTE |
| Mme HOCINE/ BEN LOUNES Ouarda | MCA | UMMTO | PROMOTRICE |
| Mme IGHILAHRIZ Karima | MCB | UMMTO | EXAMINATRICE |

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Chimie Appliqué et de Génie Chimique (LCAGC) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Mme HOCINE/BEN LOUNES Ouarda Maître de Conférences Classe A, que je remercie particulièrement pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude, pour ses nombreux conseils, ainsi que pour son soutien et son suivi permanent.

Je remercie très chaleureusement Mme KICHOU Nora Maître de Conférences Classe A qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement aussi Mme IGHILHRIZ Karima., Maître de Conférences Classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie également tous les membres d'équipes : du laboratoire LCAGC et du laboratoire de chimie minéral de la faculté des sciences en particulier Mme NAIT BOUABDELLAH Saliha.

Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien permanent et qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

DEDICACE

A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail

Avec joie, fierté et respect, je dédie ce mémoire :

A Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude

A mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi

A mes chères sœurs DIHIA et SALMA qui m'ont toujours encouragé durant ces années d'études. Je vous aime

Ainsi qu'à toutes les autres personnes de ma famille

Tu es la plus belle chose qui me soit arrivé dans la vie, toi LINA

A tous mes amis les plus proches

Merci d'être là pour moi

YOVA

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figures I.1. Schéma de formation des polyoxométallates (M: métal et X: hétéroatome)..... | 7 |
| Figure I.2. Représentation polyédrique de certains isopolyoxométallates: a) Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, b) decavanadate $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, c) paratungstate $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ et d) anion de Krebs $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ | 9 |
| Figure I.3. Représentation de la structure de Keggin..... | 10 |
| Figure I.4. Représentation polyédrique (a) et atomique (b) de la structure de kiggin..... | 11 |
| Figure I.5. Représentation polyédrique des cinq différents isomères de l'anion de type Keggin..... | 12 |
| Figure II.1. Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin..... | 22 |
| Figure II.2. Spectre infrarouge de $H_3PMo_{12}O_{40}$, $HZnPMo_{12}O_{40}$, $(NH_4)_6HPMo_{11}O_{40}$ | 24 |
| Figure II.3. Spectre UV-visible de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ | 25 |
| Figure II.4. Spectre UV-visible de $H_3PMo_{12}O_{40}$, $HZnPMo_{12}O_{40}$, $(NH_4)_6HPMo_{11}O_{40}$ | 26 |
| Figure III.1. Schéma de déshydrogénations du 9,10-dihydroanthracene, catalysé par HPA-2..... | 28 |
| Figure III.2. Réaction de clivage de 2-méthyle cyclohexanone, catalysé par HPA-4 en solution aqueuse..... | 29 |
| Figure III.3. Réaction d'oxydation des dibenzothiophènes..... | 29 |
| Figure III.4. Synthèse de l'oméprazole..... | 30 |
| Figure III.5. Mécanisme d'Ishiii..... | 31 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau II.1. Différentes bandes de vibration infrarouge des hétéropolycomposés préparés..... | 24 |
| Tableau II.2. Principales bandes UV des composés étudiés..... | 26 |
| Tableau III.1. Différentes observations au cours des réactions..... | 36 |

LISTE DES ABREVIATIONS

POMs : polyoxométallates

HPA : hétéropolyacide

AA : acide adipique

SOMMAIRE

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
|----------------------------|---|

CHAPITRE I: LES POLYOXOMETALLATES

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction | 4 |
| I.2. Généralités sur les polyoxométallates (POMs)..... | 4 |
| I.2.1. Origine des polyoxométallates..... | 4 |
| I.2.2. Définition et formation des polyoxométallates..... | 5 |
| I.2.3. Différentes structures classiques des POMs | 7 |
| I.2.3.1. Isopolyoxométallate $[M_xO_y]^{n-}$ | 8 |
| I.2.3.2. Hétéropolyoxométallates $[X_zM_xO_y]^{n-}$ | 9 |
| I.3. Propriétés des polyoxométallates..... | 12 |
| I.3.1. Propriétés acido-basiques..... | 12 |
| I.3.2. Propriétés d'oxydoréduction | 13 |
| I.3.3. Propriétés thermique | 13 |
| I.3.4. Propriétés catalytiques | 14 |
| I.4. Quelques applications des POMs..... | 14 |
| I.4.1. En catalyse | 14 |
| I.4.2. Electrochimie | 15 |
| I.4.3. En chimie des solutions..... | 15 |
| Références bibliographiques..... | 16 |

Sommaire

CHAPITRE II: LES POLYOXOMETALLATES : SYNTHESES ET CARACTERISATIONS

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 20 |
| II.2. Synthèse des catalyseurs..... | 20 |
| II.2.1. Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ | 20 |
| II.2.2. Synthèse de l'hétéropolysel $(NH_4)_6HPMo_{11} ZnO_{40}$ | 21 |
| II.2.3. Synthèse de l'hétéropolysel $HZnPMo_{12}O_{40}$ | 21 |
| II.3. Caractérisation des catalyseurs..... | 22 |
| II. 3.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (FTIR)..... | 22 |
| II.3.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible | 25 |
| Références bibliographiques | 27 |

CHAPITRE III: APPLICATION DES POLYOXOMETALLATES DANS LES REACTIONS D'OXYDATIONS

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 28 |
| III.2. polyoxométallates en catalyse d'oxydation | 28 |
| III.3. systeme d'ishii..... | 30 |
| III.4. Synthèse de l'acide adipique en utilisant les polyoxometallates comme catalyseur..... | 31 |
| III.5. Tests catalytique des polyoxométallatespréparées dans la réaction de Friedel et Crafts | 32 |
| III.6. Résultats et discussion..... | 34 |
| Références bibliographiques..... | 35 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polyoxométallates sont des groupements inorganiques d'oxydes de métaux avec des caractéristiques spécifiques. Ils sont la source de nombreuses architectures fascinantes avec une gamme incomparable de propriétés physiques et chimiques, aboutissant à une large variété d'applications [1]. En raison de la richesse de leurs propriétés redox, les POMs sont couramment utilisés comme catalyseurs efficaces pour l'oxydation sélective de sulfures, d'alcools ou d'alcènes en dérivés oxydes correspondants [2]. De plus, ces clusters sont plus efficaces en catalyse acide que les acides minéraux classiques [3]. L'association des propriétés des POMs et la chiralité a reçu une attention particulière ces dernières années. Ainsi, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à l'étude des matériaux chiraux à base de POM, ainsi que leurs applications au niveau de la catalyse asymétrique [4].

Les polyoxométallates ont été explorés par plusieurs groupes de recherche depuis de nombreuses années. En 1991, Pope et Müller [5] ont écrit une revue dédiée à l'étude, de la préparation, les propriétés et les applications des POMs. L'intérêt de la chimie des POMs a été mis en évidence par Hill en 1998, par la forte croissance des documents relatifs à cette chimie [6]. Depuis ce temps, le nombre de publications en rapport avec les POMs est toujours en très forte augmentation.

Le but de notre travail est de préparer et de caractériser des catalyseurs polyoxométallates de type Keggin de la famille des phosphomolybdates. A partir du composé de référence $H_3PMo_{12}O_{40}$, dont nous modifierons la composition chimique, nous obtiendrons des composés de textures et de structures cristallographiques différentes présentant des propriétés de surface acido-basiques et oxydo-réductrices différentes.

Le présent manuscrit se compose de trois chapitres et d'une conclusion :

Le premier chapitre sera consacré à un état de l'art permettant de donner un rappel bibliographique portant sur les connaissances de base relatives à la compréhension de la chimie des polyoxométallates, à savoir, quelques notions issues de la littérature, leurs formations, principales caractéristiques structurales, propriétés physico-chimiques et leurs propriétés catalytiques.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de l'acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$, et les deux hétéropolysels : $HZnPMo_{12}O_{40}$ et

Introduction générale

$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{ZnO}_{40}$. Notre démarche consiste à les cristalliser et les caractériser par deux méthodes (IRTF, UV-Visible).

Le dernier chapitre consiste à étudier les propriétés catalytiques des matériaux synthétisés en les appliquant dans les réactions d'oxydation (réactions d'acylation de Friedel-Crafts).

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Références

- [1] Cronin, L., A. Müller. "Special thematic issue on polyoxometalates." *Chemical Society reviews* 41 (2012): 7325-7648.
- [2] Pandhare, Swati L. "Molybdenum (VI) dioxo complexes for the epoxidation of allylic alcohols and olefins." *Journal of Organometallic Chemistry* 772 (2014): 271-279.
- [3] Kozhevnikov, Ivan V. "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions." *Chemical Reviews* 98.1 (1998): 171-198.
- [4] Micoine K., La cote E., Thorimbent S." Chirality in polyoxoméallate chemistry." *European journal of Inorganic Chemistry* 2008. 32 (2008): 5001-5013
- [5] Pope, M. T., and A. Müller. "Chemistry of polyoxometallates. Actual variation on an old theme with interdisciplinary references." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 30.1 (1991): 34-48.
- [6] Hill, C., *Chem Polyoxometalates*. "Rev., 1998, 98;(e) MT Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*." (2001).

Chapitre I

LES POLYOXOMETALLATES

I.1. Introduction

Ce chapitre passera en revue en premier lieu quelques notions issues de la littérature sur les polyoxométallates (POMs), leurs formations, leurs principales caractéristiques structurales leurs propriétés physiques et chimiques et leurs propriétés catalytiques.

I.2. Généralités sur les polyoxométallates (POMs)

I.2.1. Origine des polyoxométallates

L'histoire des polyoxométallates remonte à l'époque des premiers Amérindiens où la mystérieuse «eau bleue» a été observée dans la vallée des dix mille fumées, dans le parc national de Katmai, dans le sud de l'Alaska [1]. Malgré cette observation initiale, les polyoxométallates n'ont suscité un intérêt scientifique qu'à la fin du XVIII^e siècle. Le précipité jaune qui s'est formé lors de l'addition de molybdate d'ammonium à un excès d'acide phosphorique, qui est maintenant communément appelé acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ qui a été décrit par Berzelius en 1826 [2].

Au début du XX^e siècle, plus de sept cents composés hétéropolyanioniques avaient été signalés avec seulement la composition 12:1, l'acide 12-tungstosilique révélé par Marignac en 1864 [3], mais la véritable structure restait irrésolue. En 1907, les travaux ont commencé sur la détermination de la structure des polyoxométallates avec la première tentative de Werner [4], qui a ensuite été développée par Miolati et Pizzighelli [5] avec des développements ultérieurs réalisés par Roshenheim [6]. Les travaux de Miolati et Rosenheim ont postulé que les blocs de construction polyoxométallates étaient basés sur des unités à six coordonnées de MO_4^{2-} ou $M_2O_7^{2-}$ (M étant l'un des éventuels atomes addenda). Cependant, cela conduit à des structures différentes de celles obtenues par les méthodes de chimie moderne. Pauling a contesté cette théorie et a soutenu que les unités de construction étaient de géométrie octaédrique sur la base de ses mesures des rayons des éléments [7]. La théorie de Pauling a été appuyée par Keggin en 1933 qui a réussi à résoudre la première structure cristalline de la série des polyoxométallates en utilisant la diffraction des rayons X, basée sur l'acide 12-tungstophosphorique $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ [8].

Au cours du XX^e siècle, le domaine du polyoxométallate s'est concrétisé avec les propriétés chimiques et physiques et certaines structures de nombreux anions

hétéropolyanioniques signalées [6]; en 1948 Evans [9] reporte la structure du $K_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$, elle avait été suggérée par Anderson [10] douze ans auparavant, en 1937 Dawson rapporte la structure $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$ [11,12].

À ce stade, il y avait peu de connaissances sur les réactions de formation, de dégradation et de conversion des polyoxométallates jusqu'à ce que les travaux de Souchay étudient les réactions de condensation impliquées dans la formation de polyoxométallates [13].

Dans les années 1960, Pope a suivi les travaux de Souchay et a utilisé la RMN pour déterminer la structure des polyoxométallates [14,15]. La contribution de Pope au domaine de la chimie des polyoxométallates a été immense, ce qui a donné lieu à des centaines de publications, faisant de lui l'un des principaux chercheurs dans ce domaine. Il a ensuite développé des méthodes pour la préparation et la caractérisation d'hétéropolyanion [16,17].

Aujourd'hui, les POMs constituent une immense classe de clusters polynucléaires métal oxygène [18,19] habituellement constitués de Mo, W ou V et des mélanges de ces éléments. Ils ont des applications potentielles dans beaucoup de domaines comprenant la médecine, la catalyse, la biochimie, les matériaux multifonctionnels, l'analyse chimique... etc [20].

I.2.2. Définition et formation des polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des espèces discrètes d'oxyde métallique anionique polynucléaire composées de centres métalliques dans leurs états d'oxydation le plus élevé. Ces grappes sont le résultat de la propriété unique des premiers métaux de transition tels que le tungstène W^{VI} , le molybdène Mo^{VI} et le vanadium V^V pour les éléments les plus courants. Les polyoxométallates sont généralement formés à partir de la condensation des précurseurs de tétraoxométallates $[MO_4]^{n-}$ dans un milieu acide donnant des polyèdres $\{MO_n\}$ connectés via des jonctions avec partage d'angles ou de bord, c'est-à-dire que les polyèdres sont liés via un ou deux atomes d'oxygène de pontage. En conséquence, une molécule polynucléaire anionique avec une formule générale $[M_mO_y]^{p-}$ est formée. Par ailleurs, la chimie structurale des POMs est dominée par la spécificité de la liaison de coordination entre le centre métallique (dans son état d'oxydation le plus élevé) et le ligand oxo (O^{2-}). La présence d'orbitales d vides sur le centre métallique favorise la liaison métal-oxo [21], ce qui augmente la résistance de la liaison métal-oxyde et confère donc une grande stabilité à cette

classe de composés. Ce fait est à l'origine de la formation de groupes terminaux courts {M = O} qui limite le processus de croissance aux espèces POM discrètes et empêche ensuite la formation d'oxydes métalliques infinis (VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-}) [22]. Ces liaisons {M = O} présentent une faible basicité en raison de la forte polarisation de l'oxygène par le centre métallique.

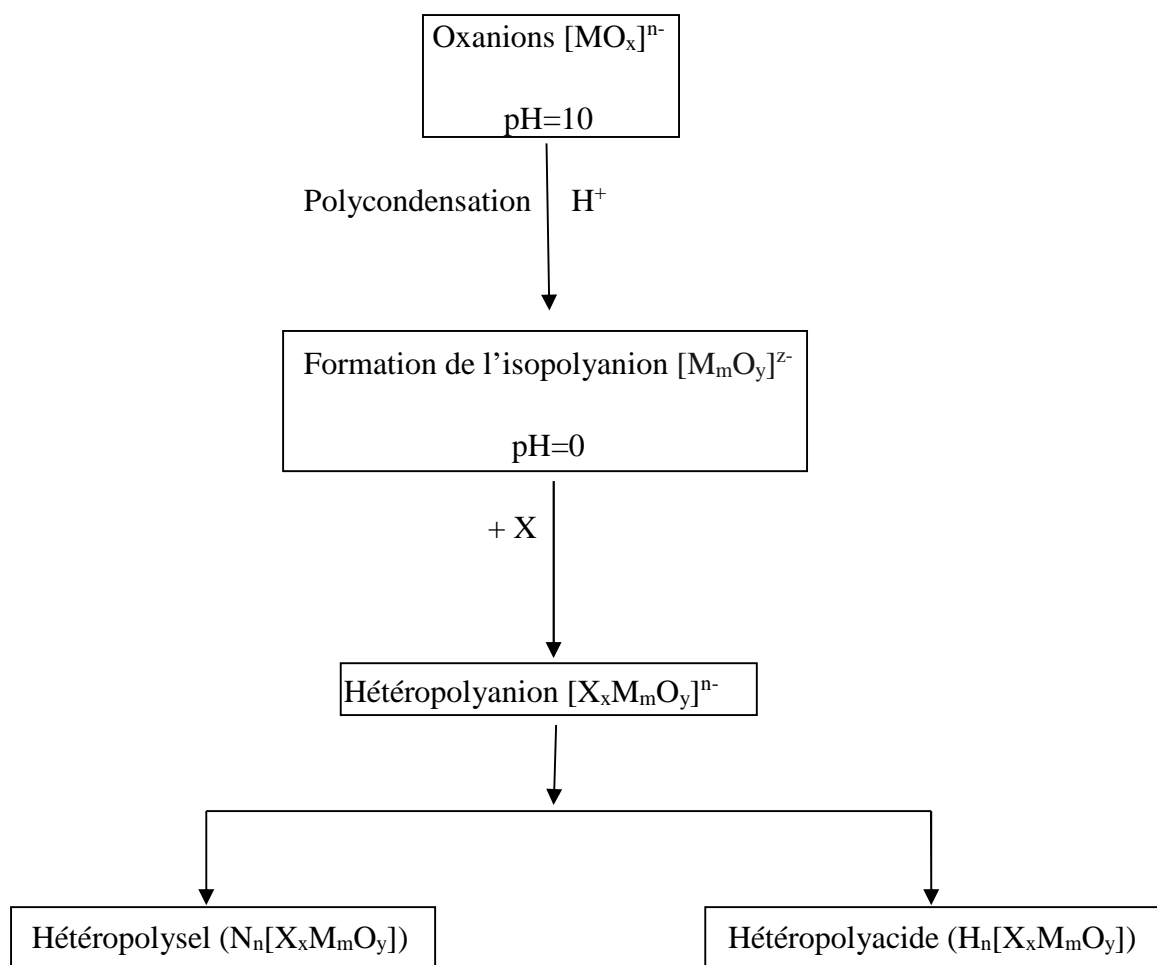
En conséquence, certaines espèces de POM présentent une faible capacité de liaison pour les protons, ils sont des acides de Bronsted très forts et se comportent comme des systèmes super acides [23]. La formation des POMs polynucléaires par la polycondensation acide de l'ion tétraoxométallate basique peut s'écrire comme suite :



Quand la condensation s'effectue en présence d'un hétéroatome, elle conduit à une espèce mixte appelée hétéropolyanion $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$. Ce dernier peut être isolé sous deux formes :

- la première est la forme acide quand le contre-ion est un proton (H^+), dans ce cas le polyoxométallate est appelé hétéropolyacide ($\text{H}_n[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]$).
- la seconde est celle du sel quand le contre-ion est un cation métallique ou organique, le polyoxométallate est alors appelé hétéropolysel ($\text{N}_n[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]$).

La figure I.1 résume les étapes de formation des polyoxométallates :



Figures I.1. Schéma de formation des polyoxométallates (M: métal et X: hétéroatome).

Bien que le pH joue un rôle essentiel dans le processus de polycondensation, d'autres facteurs tels que la température, la concentration, le solvant, la force ionique...etc. affectent principalement le mécanisme d'auto-assemblage qui permet de produire de nombreux POM même en partant du même précurseur [24].

I.2.3. Différentes structures classiques des POMs

En raison de la grande diversité des espèces de POM qui diffèrent par leur :

- composition (les POM peuvent inclure dans leur cadre, presque tous les éléments du tableau périodique)

- symétrie
- taille
- propriétés électroniques

Il devient déroutant et rare d'établir une classification bien précise des POM. Cependant, les composés POM ont été historiquement distribués en deux sous-classes ;

- les isopolyoxométallates $[M_xO_y]^{n-}$
- les hétéropolyoxométallates $[X_zM_xO_y]^{n-}$

I.2.3.1. Isopolyoxométallate $[M_xO_y]^{n-}$

Les isopolyoxoanions sont construits à partir de charpentes métal-oxo sans présence d'hétéroatome et conservent la formule générale $[M_xO_y]^{n-}$.

En règle générale, les isopolyoxométallates présentent une faible stabilité hydrolytique en solution aqueuse par rapport à leurs homologues portant l'hétéroatome [25]. Certains composés appartenant à cette sous-classe présentent une surface hautement chargée conférant à certains atomes d'oxygènes un caractère basique et en font donc des blocs de construction avec une réactivité chimique intéressante [26].

En solution aqueuse, le processus d'auto-assemblage est influencé par de nombreux paramètres, mais malgré la complexité des mécanismes de condensation, des composés spécifiques peuvent être isolés sous forme de matériau pur. Cependant, un système de réaction complet devrait être le moyen de concevoir des espèces de POM finement ciblées. Les principaux membres appartenant à cette famille sont généralement composés de six à douze centres métalliques.

Les isopolyoxométallates les plus connus sont les ions de type Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$. Certains isopolyoxométallates archétypiques tels que l'ion décavanadate $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, le paratungstate $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ ou l'anion de Krebs $[Mo_{36}O_{112}]^{8-}$ sont illustrés sur la figure I.2.

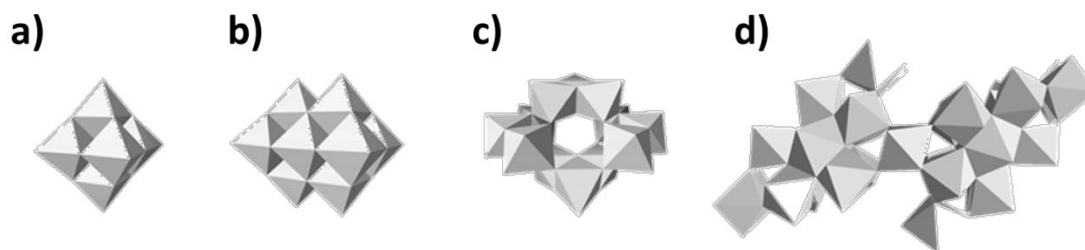


Figure I.2. Représentation polyédrique de certains isopolyoxométallates: a) Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, b) decavanadate $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, c) paratungstate $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ et d) anion de Krebs $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$.

I.2.3.2. Hétéropolyoxométallates $[X_zM_xO_y]^{n-}$

Cette classe de composés POM conserve la formule $[X_zM_xO_y]^{n-}$ portant un hétéroatome X dans leur structure. Habituellement, l'hétéroatome se combine avec des atomes d'oxygène pour donner des groupes octaèdre $\{XO_6\}$, tétraédriques $\{XO_4\}$ ou trigonaux $\{XO_3\}$, qui agissent comme des groupes d'assemblage. Les hétéroatomes appartiennent généralement au bloc p et les plus courants sont Si^{IV} , $As^{V, III}$, P^V ou Ge^{IV} , $Te^{IV, VI}$, $Sb^{III, V}$... etc [27]. Ces hétéroatomes sont introduits dans le mélange réactionnel sous forme d'oxo-ions $\{XO_p\}^{n-}$ qui dirigent et orientent le processus de condensation des ions métallates jusqu'à déterminer la topologie, la symétrie et la nucléarité des POM résultants. Dans l'hétéro-POM final, les groupes d'assemblage sont généralement intégrés dans le cadre métal-oxo.

De plus, la nature du groupe d'assemblage dans les POM régit la charge et la réactivité de l'hétéro-POM. Les espèces les plus distinguées appartenant à cette famille sont les anions de Keggin et Wells-Dawson et leurs dérivés.

• Description de l'ion Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$

Cet arrangement représenté sur la figure I.3 est basé sur un groupe d'assemblage tétraédrique $[XO_4]^{n-}$, situé au centre entouré de quatre triades $[M_3O_{13}]$. Chaque triade est composée de trois octaèdres $\{MO_6\}$ partagés en périphérie.

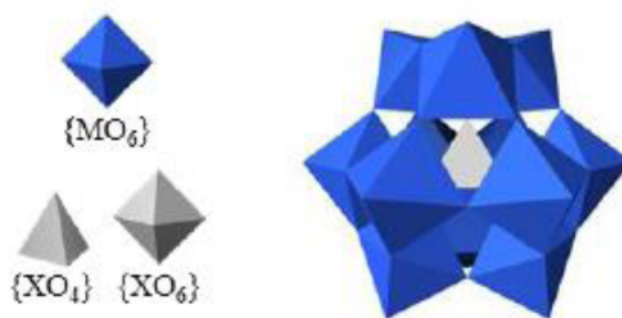


Figure I.3. Représentation de la structure de Keggin.

La structure de l'anion de Keggin peut être décrite à partir d'un tétraèdre central $(XO_4)^{x-8}$ entouré de douze octaèdres MO_6 en quatre groupes de trois octaèdres MO_6 . Trois octaèdres MO_6 forment par mise en commun d'arrêtes un groupement M_3O_{13} . Les groupements M_3O_{13} ainsi formés sont assemblés par mise en commun de sommets.

Dans cette structure, on distingue 4 types d'oxygènes :

- 4 oxygènes O_a communs au tétraèdre central XO_4 et à 3 octaèdres MO_6 partageant les arrêtes. Ils assurent la liaison entre l'hétéroatome X et 3 atomes métalliques d'un groupement M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_b communs à 2 octaèdres partageant un sommet assurant la liaison M-O-M entre deux groupements M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_c communs à 2 octaèdres partageant une arrête assurant la liaison M-O-M à l'intérieur d'un groupement M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_t chacun est lié par une double liaison à un atome métallique M.

Les oxygènes O_b et O_c sont des oxygènes pontants tandis que les oxygènes O_t sont des oxygènes terminaux (Figure I.4).

M est un atome de tungstène, molybdène....

X est un atome de silicium, phosphore,

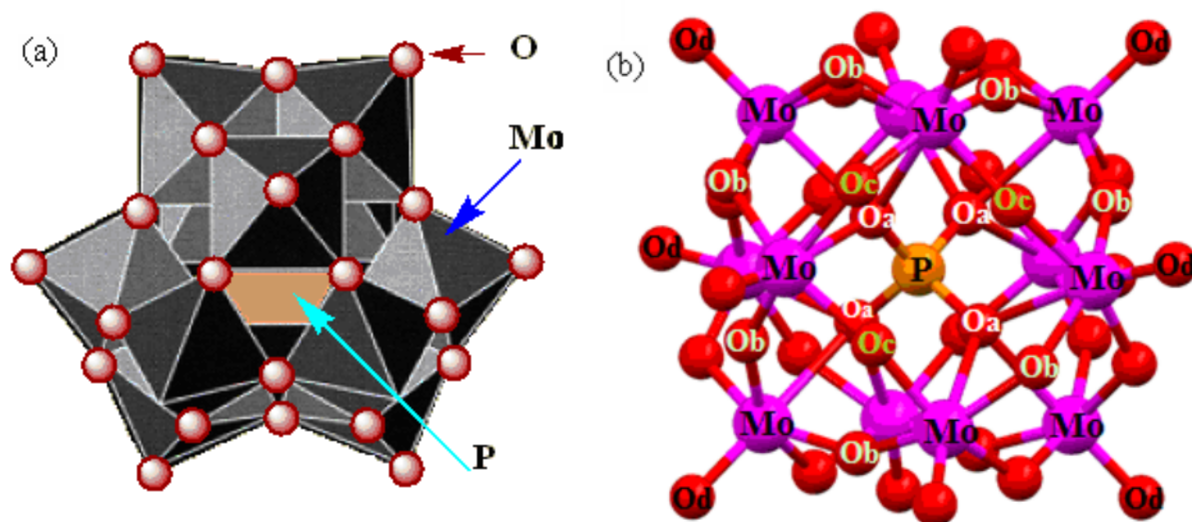


Figure I.4. Représentation polyédrique (a) et atomique (b) de la structure de Keggin.

Fait intéressant, plusieurs isomères peuvent être formés sur la base de l'arrangement de la structure α -Keggin - pour obtenir les isomères β , γ , δ et ϵ , illustrés à la figure I.5. L'isomère α est l'isomère le plus courant et le plus stable. Des exemples des isomères β , γ , δ et ϵ ont été rapportés par Sasaki, Hervé [28], Nazar [29], et Sécheresse [30] respectivement.

Basé sur la diversité structurale et compositionnelle, l'anion de Keggin est probablement l'espèce POM la plus populaire largement étudiée dans de nombreux domaines scientifiques pour ses propriétés multifonctionnelles allant de la réactivité acide et chimique [31] à l'activité redox ou à l'électrochimie [32].

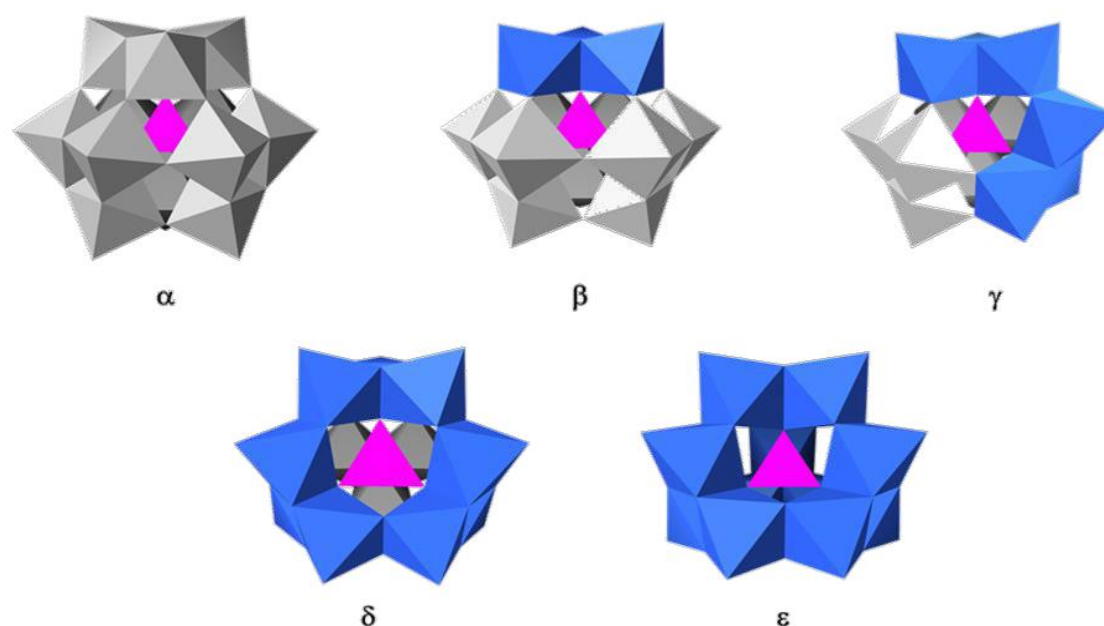
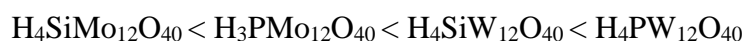


Figure I.5. Représentation polyédrique des cinq différents isomères de l'anion de type Keggin.

I.3. Propriétés des polyoxométallates

I.3.1. Propriétés acido-basiques

L'anion de Keggin possède une faible densité de charge à la surface au niveau des liaisons M-O délocalisées d'où les protons sont très mobiles et il en résulte une forte acidité de Bronsted [33]. L'addition d'éther à une solution aqueuse fortement acide du POM donne une phase visqueuse et très dense qui se sépare des deux autres phases. L'éthérate est ensuite décomposé par l'eau et cristallisé. A ce propos, on peut noter que la première structure d'un POM résolue par diffraction de rayons X sur monocristal fut obtenue en 1933 par Keggin avec l'acide $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (corrigé en 6 H_2O plus tard). Les acides polyoxomolybdiques et polyoxotungstiques ont une très forte acidité, Supérieure à celle des acides minéraux usuels comme H_2SO_4 , HCl et HNO_3 . Ils sont donc complètement déprotonés dans l'eau. On peut modifier l'acidité en faisant varier l'hétéroatome, le métal suivant le classement par ordre d'acidité croissante ci-dessous :

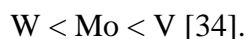


Ceci est dû au fait que la charge négative est plus élevée sur les oxygènes dans les acides tungstiques [33].

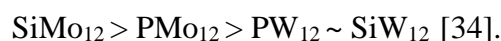
Les sites de protonation ont été identifiés par diffraction de rayons X et de neutrons à l'état solide, et en fonction du pH en solution. Les résultats montrent le plus souvent une protonation des ligands oxo pontants, mais avec beaucoup d'exceptions. En fait, les ligands oxo pontants sont plus basiques, mais moins accessibles.

I.3.2. Propriétés d'oxydoréduction

Les propriétés redox des HPAs dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques et de l'atome central. Ainsi, le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont faibles et moins l'ion est réductible. D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans l'ordre suivant :



À l'état solide, les HPAs réduits peuvent être obtenus par réduction directe du solide par voie électrochimique ou par un agent réducteur. La réductibilité du solide diminue dans l'ordre suivant :



I.3.3. Propriétés thermique

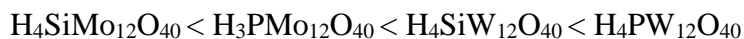
La stabilité thermique varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre en fonction du type du contre-ion de la structure, du nombre et de la nature de l'atome addenda.

Le comportement thermique peut être interpréter par le type d'eau contenue dans l'HPA :

L'eau de cristallisation (jusqu'à 30 H₂O) et l'eau de constitution.

Les analyses thermiques permettent de suivre l'évolution de la perte d'eau d'un hétéropolyacide, l'eau de cristallisation se désorbe en dessous de 200°C par contre l'eau de constitution est évacuée au-dessus de 250°C.

Pour les acides de type Keggin leur stabilité thermique augmente comme suit :



Deux domaines de températures peuvent être considérés : celui des transformations réversibles en dessous de 250°C et celui des transformations irréversibles avec seulement une possibilité de retour partiel au composé initial (entre 250 et 350°C) [35].

I.3.4. Propriétés catalytiques

En raison de leur diversité structurale, les POMs peuvent être utilisés dans de nombreux domaines d'application. Cependant, leur principale application reste sans aucun doute la catalyse. Ils sont exploités depuis des années en laboratoire ou en industrie pour la catalyse chimique homogène ou hétérogène [36,37]. En fait, les POMs possèdent de nombreux sites actifs potentiels adaptés à la catalyse. Les atomes d'oxygène à la surface servent de donneurs d'électrons qui confèrent un faible caractère basique à la surface des POM. Cependant, des protons peuvent également être distribués à la surface conférant un comportement acide à l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Certains centres métalliques présentent un caractère acide de Lewis en raison de leurs orbitales d vides, formant ainsi une classe très polyvalente de composés capables d'intervenir dans un grand nombre de réactions catalytiques.

De plus, la fonctionnalisation de ces POMs permet d'apporter des propriétés catalytiques complémentaires.

I.4. Quelques applications des POMs

Les hétéropolyanions sont utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'électrochimie, et la chimie des solutions [38].

I.4.1. En catalyse

Plusieurs procédés catalytiques utilisant les POMs en phase homogène ou hétérogène ont été commercialisés récemment. Environ 70 % de ces applications catalytiques font appel

à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sels. Elles sont exploitées en particulier, leur forte acidité de Bronsted, leurs propriétés de réversibilité redox, leur stabilité thermique et leur forte solubilité dans les solvants polaires.

I.4.2. Electrochimie

Des 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 [39,40]. On peut, également réduire l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène jusqu'au stade de formation de l'eau [41,42]. 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 [43,44].

I.4.3. En chimie des solutions

La réduction des alcools comme par exemple le méthanol en hydrocarbures [45], inversement on peut réaliser une oxydation des hydrocarbures insaturés en cétones, aldéhydes, acides ou alcools [46]. On cite comme exemple, l'oxydation du propylène en isobutylène, en acide acrylique et méthacrylique, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, la polymérisation et l'époxydation des oléfines.

Références bibliographiques

- (1) Müller, Achim, Claire Serain. "Soluble molybdenum blues "des pudels kern".
Accounts of chemical research 33.1 (2000): 2-10.
- (2) Berzelius, Jöns Jacob. "Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns."
Annalen der Physik 82.4 (1826): 369-392.
- (3) De marignac, Jean-Charles Galissard. Recherches sur les acides silicotungstiques et note
sur la constitution de l'acide tungstique. Gauthier-Villars, 1864.
- (4) Werner, A. "Untersuchungen über anorganische Konstitutions-und
Konfigurations-Fragen." Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 40.1 (1907): 15-69.
- (5) Miolati, A., Pizzighelli R. "Zur Kenntnis der komplexen Säuren I. 1. Über die
Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen." Journal für Praktische Chemie 77.1
(1908): 417-456.
- (6) Baker, L., Diana, C. "Present general status of understanding of heteropoly electrolytes
and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation." Chemical
reviews 98.1 (1998): 3-50.
- (7) Pauling, Linus. "The molecular structure of the tungstosilicates and related
compounds." Journal of the American Chemical Society 51.10 (1929): 2868-2880.
- (8) Keggin, J. F. "The structure and formula of 12-phosphotungstic acid." Proceedings of the
Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical
Character 144.851 (1934): 75-100.
- (9) Evans Jr, Howard T. "The crystal structures of ammonium and potassium
molybdotellurates." Journal of the American Chemical Society 70.3 (1948): 1291-1292.
- (10) Anderson, J. Stuart. "Constitution of the poly-acids." Nature 140.3550 (1937): 850-850.
- (11) Dawson, B. "The structure of the 9 (18)-heteropoly anion in potassium 9 (18)-
tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$." Acta Crystallographica 6.2 (1953): 113-126.
- (12) Jahier, Claire. Polyoxométallates dendritiques énantiopurs recyclables pour la catalyse
asymétrique. Diss. Bordeaux 1, 2010.
- (13) Souchay, Pierre. Polyanions et polycations. Gauthier-Villars, 1963.

- (14) Varga Jr, Gideon M., Elias Papaconstantinou., Michael T. Pope. "Héteropoly blues. IV. Spectroscopic and magnetic properties of some reduced polytungstates." *Inorganic Chemistry* 9.3 (1970): 662-667.
- (15) Pope, Michael T., Gideon M. Varga. "Proton magnetic resonance of aqueous metatungstate ion: evidence for two central hydrogen atoms." *Chemical Communications (London)* 18 (1966): 653-654.
- (16) So, Hyunsoo, Michael T. Pope. "Origin of some charge-transfer spectra. Oxo compounds of vanadium, molybdenum, tungsten, and niobium including hétropoly anions and heteropoly blues." *Inorganic Chemistry* 11.6 (1972): 1441-1443.
- (17) Mbomekalle, Israel-Martyr. "Synthesis and Electrochemistry of the Monolacunary Dawson-Type Tungstoarsenate [H₄AsW₁₇O₆₁] 11- and Some First-Row Transition-Metal Ion Derivatives." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2004.20 (2004): 4132-4139.
- (18) Pope, M. T. "Héteropoly and Isopoly Oxométallates: Springer-Verlag." (1983).
- (19) Pope, M. T., Achim Müller. "ANGEW CHEM INT ED ENGL." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991): 34-48.
- (20) Dubovik, D. B. "Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids." *Journal of Analytical Chemistry* 58.9 (2003): 802-819.
- (21) Kozhevnikov, I. V. "Polyoxométallate Molecular Science." (2003): 351-380.
- (22) Müller, Achim, S. Roy. "En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science." *Coordination chemistry reviews* 245.1-2 (2003): 153-166.
- (23) Baker, Louis CW., Diana C. Glick. "Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation." *Chemical reviews* 98.1 (1998): 3-50.
- (24) Pope, Michael T., Achim Müller. "Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines." *Angewandte Chemie International Edition in English* 30.1 (1991): 34-48.
- (25) Kozhevnikov, I. V. "Polyoxométallate Molecular Science." (2003): 351-380.

- (26) Müller, Achim. "[Mo₁₅₄(NO)₁₄O₄₂₀(OH)₂₈ (H₂O)₇₀] (25±5)⁻: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000." *Angewandte Chemie International Edition in English* 34.19 (1995): 2122-2124.
- (27) Pope, M. T. "Heteropoly and Isopoly Oxométallates: Springer-Verlag." (1983).
- (28) Teze, Andre. "About the Keggin Isomers: Crystal Structure of [N(C₄H₉)₄]^{4-γ}[SiW₁₂O₄₀], the γ-Isomer of the Keggin Ion. Synthesis and 183W NMR Characterization of the Mixed γ-[SiMo₂W₁₀O₄₀]ⁿ⁻ (n= 4 or 6)." *Inorganic chemistry* 40.9 (2001): 2000-2004.
- (29) Rowsell, J., L. F. Nazar. "Speciation and thermal transformation in alumina sols: structures of the polyhydroxyoxoaluminum cluster [Al₃₀O₈(OH)₅₆(H₂O)₂₆]¹⁸⁺ and its δ-Keggin moiety." *Journal of the American Chemical Society* 122.15 (2000): 3777-3778.
- (30) Mialane, Pierre. "[ε-PMo₁₂O₃₆(OH)₄{La(H₂O)₄]₄]⁵⁺: The First ε-PMo₁₂O₄₀ Keggin Ion and Its Association with the Two-Electron-Reduced α-PMo₁₂O₄₀ Isomer." *Angewandte Chemie International Edition* 41.13 (2002): 2398-2401.
- (31) Allaoui, L. A., A. Aouissi. "Effect of the Brønsted acidity on the behavior of CO₂ methanol reaction." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259.1-2 (2006): 281-285.
- (32) Han, Zhangang. "Inorganic-organic hybrid polyoxométallate: Preparation, characterization and electrochemistry properties." *Journal of Solid State Chemistry* 178.5 (2005): 1386-1394.
- (33) Krim, Karima. Hétéropolycomposés phosphomolybdique et phosphotungstique: Préparation caractérisation, réactivité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, Thèse de doctorat, UMMTO, (2014).
- (34) W.El Nadjar, thèse doctorat en chimie université Mouloud Mammeri tizi ousou, (2013).
- (35) E.Crusson-Blouet, thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, (1994).
- (36) Kozhevnikov, Ivan V. "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions." *Chemical Reviews* 98.1 (1998): 171-198.
- (37) Wang, Sa-Sa, and Guo-Yu Yang. "Recent advances in polyoxométallate-catalyzed reactions." *Chemical reviews* 115.11 (2015): 4893-4962.

- (38) Bimbong, Rosa Ngo Biboum. Polyoxométallates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement, thèse de doctorat, (2011).
- (39) Keita, Bineta, "[H₄AsW₁₈O₆₂]⁷⁻, A novel Dawson heteropolyanion and two of its sandwich-type derivatives [Zn₄(H₂O)₂(H₄AsW₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, [Cu₄(H₂O)₂(H₄AsW₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻: cyclic voltammetry and electrocatalytic properties towards nitrite and nitrate." *Electrochemistry communications* 3.6 (2001): 267-273.
- (40) Belhouari, Abderrahman. "Efficient conversion of NO into N₂O by selected electroreduced heteropolyanions." *New Journal of Chemistry* 22.2 (1998): 83-86.
- (41) Toth, James E. "Electrochemistry and redox chemistry of aquaferrotungstosilicate, H₂OFe^{III}SiW₁₁O³⁹⁵⁻ in the presence of hydrogen peroxide and hydroxyl." *Inorganic Chemistry* 29.10 (1990): 1952-1957.
- (42) Keita, Bineta. "Dioxygen and hydrogen peroxide electrocatalytic reduction: evidence for a cooperativity of Mo and Cu centres in substituted heteropolyanions." *Electrochemistry communications* 4.8 (2002): 663-668.
- (43) Keita, B. "Electrocatalysis by polyoxometalate| polymer systems: reduction of nitrite and nitric oxide." *Journal of electroanalytical chemistry* (1992) 381.1-2 (1995): 243-250.
- (44) Keita, B., Nadjo, L. "New oxométallate-based materials for catalysis and electrocatalysis." *Materials chemistry and physics* 22.1-2 (1989): 77-103.
- (45) Baba, Toshihide. "The conversion of methanol into hydrocarbons over Dodecatungstophosphoric acid." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 55.8 (1982): 2555-2559.
- (46) Anderson, Travis M. "Asymmetric Sandwich-Type Polyoxoanions. Synthesis, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Diferric Complexes [TM^{II}Fe^{III}₂(P₂W₁₅O₅₆)(P₂TM^{II}W₁₃O₅₂)]¹⁶⁻, TM= Cu or Co." *Inorganic chemistry* 40.25 (2001): 6418-6425.

Chapitre II

LES POLYOXOMETALLATES : SYNTHESES ET CHARACTERISATIONS

II.1. Introduction

Dans ce chapitre on présentera les synthèses et les caractérisations d'un hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, des deux hétéropolysels. $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{ZnO}_{40}$ et $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$. Notre démarche consiste à les cristalliser et les caractériser par les méthodes spectroscopiques (IRTF, UV-Visible).

II.2. Synthèse des catalyseurs

II.2.1. Synthèse de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

L'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est préparé à partir du sel dissodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ synthétisé à partir du molybdate de sodium et d'acide orthophosphorique selon les méthodes décrites dans la littérature [1-3].

La synthèse de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se déroule en deux étapes. La réaction de la formation de l'anion de Keggin s'écrit :



Première étape : synthèse du sel de sodium $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}$:

9,6 g de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 13,9 ml d'eau distillée ; 0,22 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85%, (14,8 M, soit 0,1 mol de P), puis 9,4 ml d'acide perchlorique (HClO_4) à 75% (11,7 M sous 3,3 moles) sont ajoutés à la solution précédente. Le sel dissodique précipite. Après refroidissement à la température ambiante le précipité de couleur jaune est filtré puis séché à l'air.

Deuxième étape : isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'éther :

5 g du sel acide obtenue sont dissous dans 9,9 ml d'eau acidifié par 2,5 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré (2 M), 13,20 ml d'éther sont ajoutés à la solution obtenue. Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau. L'éther est évaporé sous agitation à température ambiante. La solution est laissée à cristalliser à froid (4°C).

Les cristaux formés au bout de quelques jours sont recueillis par filtration. Les cristaux sont broyés et la poudre de couleur jaune-vert est séchée à l'air. L'hydrate à 13 molécules d'eau est finalement obtenu et conservé à sec et à froid.

II.2.2. Synthèse de l'hétéropolysel $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{ZnO}_{40}$

L'ion mixte de type $(\text{PMo}_{11}\text{ZnO}_{40})^{6-}$ a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [4]. Le mode opératoire consiste à dissoudre 12,18g de paramolybdate d'ammonium dans 62,5 ml d'eau distillée à 50°C.

Le mélange [1 ml (H_3PO_4) à (1 M), 1 ml (H_2SO_4) à (0,5 M) et 1 ml ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) à (1 M)] , qu'on additionne par suite goutte-à-goutte à la solution de paramolybdate d'ammonium à une température de 0° C sous agitation, On obtient une solution colorée en vert.

On ajoute le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) qui va se précipiter immédiatement toujours sous agitation et à froid.

Le précipité de couleur verte $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{ZnO}_{40}$ est filtré et séché.

II.2.3. Synthèse de l'hétéropolysel $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'hétéropolysel de formule $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ a été préparé par une méthode d'échange cationique à deux étapes [5].

La première étape consiste à synthétiser le sel de Baryum de l'hétéropolyacide par addition de 0,153 g de l'hydroxyde de Baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ très lentement c'est-à-dire on ajoute de très petite masse pour avoir une solution dont le pH ne dépasse pas 2,5 à une solution aqueuse de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 0,0547 M dans les conditions stœchiométriques (**Equation 1**).



La deuxième étape réside en la substitution des ions Ba^{2+} par le métal de transition Zn^{2+} .

L'ajout de 0,139g de sulfate de Zinc (ZnSO_4) à la solution, un précipité de sulfate de baryum (BaSO_4) de couleur jaune-vert s'est formé à un pH au environ de 1 (**Equation 2**).



Après un petit moment de décantation, le mélange est filtré et le filtrat de couleur jaune est séché à 50°C sous vide à l'aide d'un rotat-vapeur. Il est ensuite récupéré tel que sans lavage ultérieur. Le sel ainsi préparés est soluble.

II.3. Caractérisation des catalyseurs

II. 3.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour caractériser la structure primaire correspondant à l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (Figure II.1). Ainsi, les bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons phosphore-oxygène et métal-oxygène de l'anion de Keggin sont situées dans le domaine spectral $1200\text{-}300\text{cm}^{-1}$. En accord avec Rocchiccioli-Deltcheff et coll [6], elles correspondent aux vibrations suivantes :

-Des vibrations observées en dessous de 500 cm^{-1} attribuées à des déformations complexes du squelette et qui sont essentiellement caractéristiques de la symétrie de la structure de Keggin.

- Des vibrations métal-oxygène :

- $\nu\text{ P-O}_a$ à $1080\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$
- $\nu\text{ M=O}_t$ oxygène terminaux à $960\text{-}990\text{ cm}^{-1}$
- $\nu\text{ M-O}_b\text{-M}$ jonctions par sommets à $870\text{-}900\text{ cm}^{-1}$
- $\nu\text{ M-O}_c\text{-M}$ jonctions par arrêtes à $760\text{-}810\text{ cm}^{-1}$

Leurs positions dépendent de la taille de l'hétéroatome et de la charge de l'ensemble de l'anion. Le tétraèdre XO_4 donne des bandes intenses, dont les positions sont caractéristiques de X, par exemple PO_4 : $1080\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$.

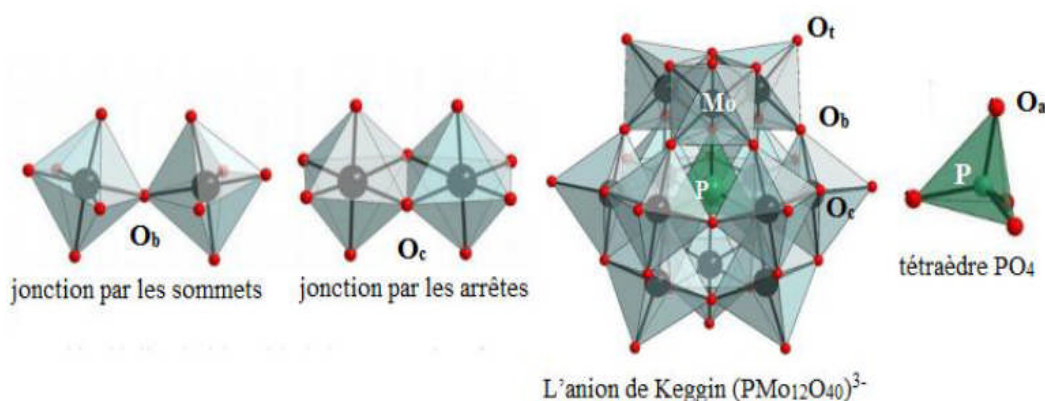


Figure II.1. Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin.

Le spectre IR de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est représenté sur la Figure II.2. Les liaisons Mo-O_a dans la structure $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont longues. Par conséquent, le tétraèdre central PO_4 peut être considéré comme un vibreur indépendant, la bande à 1058 cm^{-1} lui est attribuée, elle correspond au mode pur $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$. La vibration de déformation du tétraèdre PO_4 $\delta_{\text{as}}\text{O-P-O}$ est observée à 583 cm^{-1} . La bande de vibration vers 953 cm^{-1} indique la vibration de la liaison $\nu_{\text{as}}\text{M=O}_t$, et 885 et 752 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations métal-oxygène, respectivement $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ et $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$.

La fréquence de vibration la plus élevée est attribuée à M=O_d , qui a un caractère d'une double liaison [7]. La fréquence de vibration de $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ est plus élevée que celle de $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ car la liaison Mo-O_b est plus tendue, leur angle α pour valeur respectivement 150° et 120° . Les bandes observées entre 500 et 300 cm^{-1} proviennent des vibrations de $\delta_{\text{as}}\text{Mo-O-Mo}$ dites de squelette. De plus, on trouve des bandes larges vers 3400 et 1600 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau d'hydratation présentes dans le solide (pic moyennement intense à 1600 cm^{-1} H_2O de l'unité secondaire, et bande intense et large ($3500\text{-}3200$) cm^{-1} O-H).

Le spectre IR de l'acide $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Figure II.2) ne diffère de celui de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ que par un faible glissement de fréquences, qui peut être causé par une modification de la symétrie.

Dans le spectre IR de l'hétéropolysel $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{ZnO}_{40}$ on note une modification des fréquences des vibrations remarquables, elles passent de 1058 à 1048 cm^{-1} pour la bande $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$ et de 953 à 945 cm^{-1} pour la bande $\nu_{\text{as}}\text{M=O}_t$ et de 752 à 740 pour la bande $\nu_{\text{as}}\text{M-O}_c\text{-M}$ et de 583 à 570 pour la bande $\delta_{\text{as}}\text{O-P-O}$, on observe une bande à 1400 cm^{-1} dû à la présence de la liaison NH_4 .

Les glissements de fréquence observés sont dus essentiellement à la diminution des interactions anion-anion [8] et aussi à l'augmentation de la charge négative totale de l'anion qui est répartie sur tous les atomes d'oxygène périphériques.

Le Tableau II.1 regroupe les différentes bandes de vibrations infrarouges des hétéropolycomposés préparés.

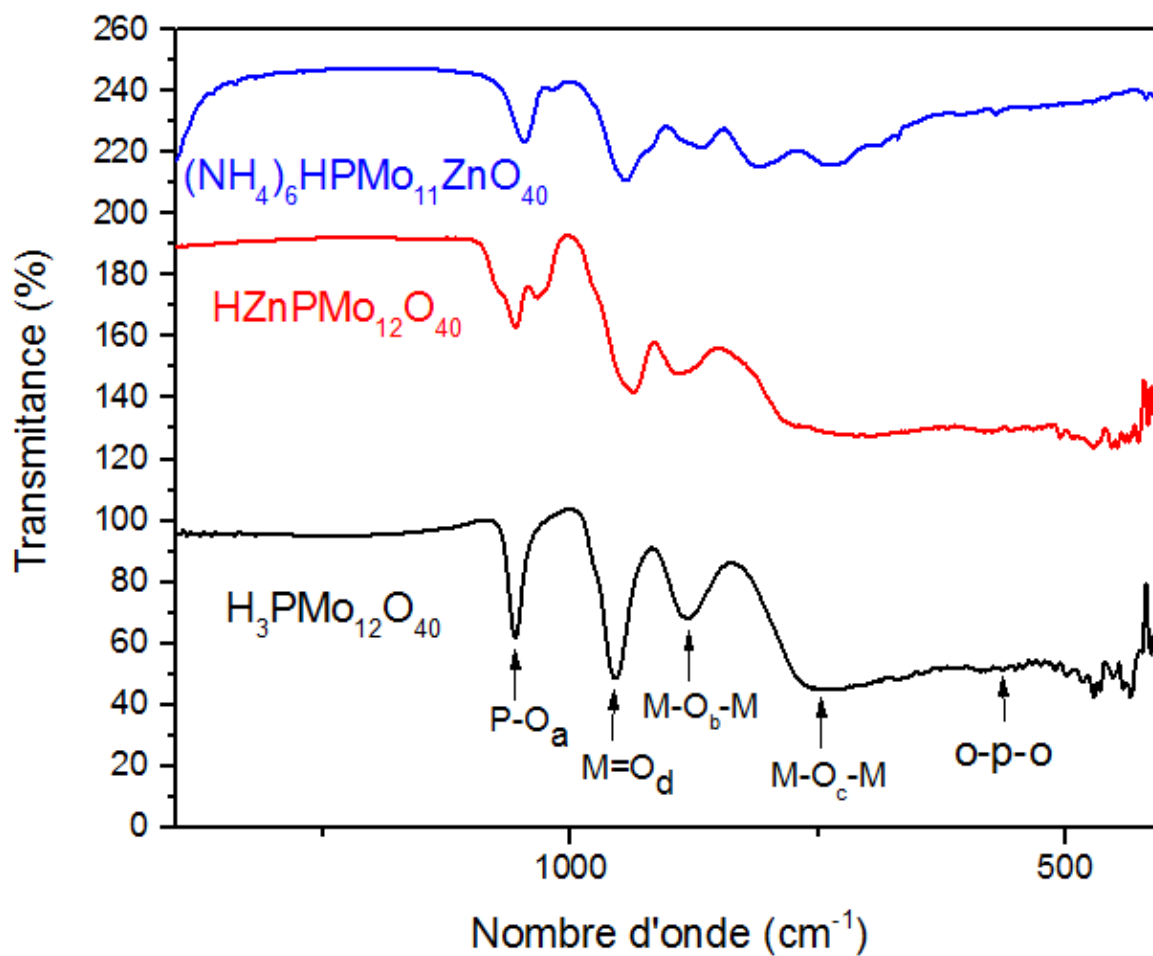


Figure II.2. Spectre infrarouge de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{O}_{40}$.

Tableau II.1. Les différentes bandes de vibration infrarouge des hétéropolycomposés préparés.

| | $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$ cm^{-1} | $\nu_{\text{as}} \text{M=O}_t$ cm^{-1} | $\nu_{\text{as}} \text{M-O}_b\text{-M}$ cm^{-1} | $\nu_{\text{as}} \text{M-O}_c\text{-M}$ cm^{-1} | $\delta_{\text{as}} \text{O-P-O}$ cm^{-1} |
|--|--|--|---|---|---|
| $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | 1058 | 953 | 885 | 752 | 583 |
| $\text{ZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ | 1057 | 946 | 883 | 750 | 581 |
| $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{ZnO}_{40}$ | 1048 | 945 | 881 | 740 | 570 |

II.3.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Les mesures UV des catalyseurs en solution aqueuses (concentration 10^{-5} M) ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre UV-vis Shimadzu UV-2100 PC ($\lambda = 190-400$ nm) dans une cuvette en quartz de 1 cm.

La spectrométrie UV-visible est particulièrement sensible pour l'analyse des composés ayant la structure de Keggin, elle est utilisée pour confirmer la structure des HPAs et pour une étude quantitative. Les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin présentent des bandes caractéristiques dans la région 180- 280 nm [9].

Selon la littérature [10], ces bandes sont attribuées aux transitions électroniques $Mo=O_t$ et $Mo-O_b/O_c$. Lorsque la concentration décroît, ces bandes disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition du polyanion avec la dilution [11].

L'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ présente une bande de transition électronique intense à 212 nm et un épaulement au voisinage de 237 nm (Figure II.3), attribuées respectivement aux transitions $Mo=O_t$ et $Mo-O_b/O_c$.

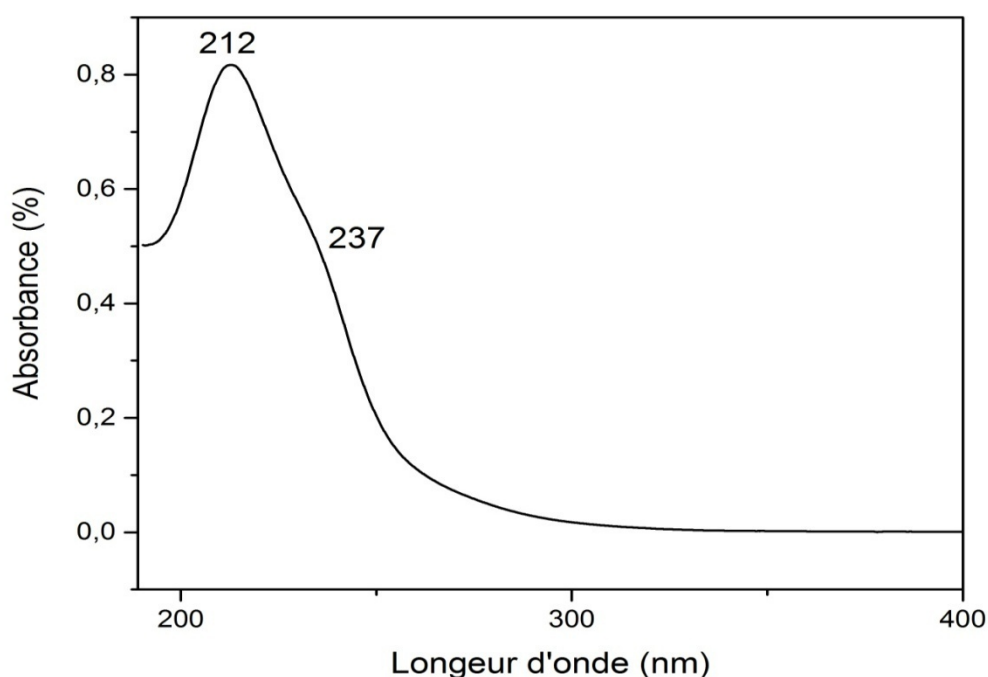


Figure II.3. Spectre UV-visible de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Le spectre des hétéropolysels $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ sont identiques au spectre de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ correspondant (Figure II.4). La substitution d'un atome de molybdène par un atome de Zinc affecte la bande à 237 nm observée dans le cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Le déplacement de ces bandes vers des faibles longueurs d'ondes (235 nm) met en évidence une forte interaction entre les atomes de molybdène et les atomes de zinc.

Les principales bandes UV des composés préparés sont regroupées dans le tableau II.2.

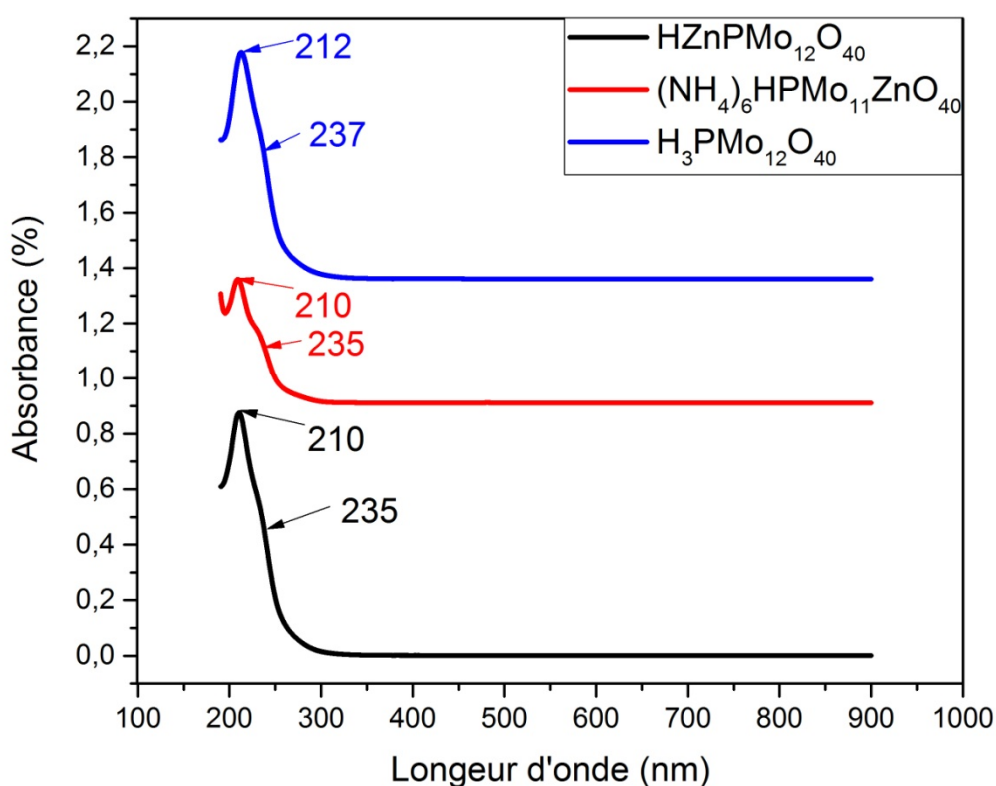


Figure II.4. Spectre UV-visible de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{O}_{40}$.

Tableau II.2. Les principales bandes UV des composés étudiés.

| Catalyseurs | λ Max (nm) | |
|--|--------------------|-----------------------------------|
| | Mo=O _t | Mo-O _b /O _c |
| $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | 212 | 237 |
| $\text{HNiPMO}_{12}\text{O}_{40}$ | 210 | 235 |
| $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ | 210 | 235 |

Références bibliographiques

- (1) Bouet, Veronique. Interaction particules isolantes/électrodes: mise en œuvre de méthodes électrochimiques. Application aux revêtements composites électrolytiques, thèse de doctorat, (1994).
- (2) Akimoto, Masamichi, "12-Heteropolymolybdates as catalysts for vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid: 2. Group Ib, IIb, IIIb, and VIII metal salts." *Journal of Catalysis* 86.1 (1984): 173-186.
- (3) Akimoto, Masamichi, "12-Heteropolymolybdates as catalysts for vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid: I. Alkali and alkaline-earth metal salts." *Journal of Catalysis* 72.1 (1981): 93-94.
- (4) Kung, M. C., Harold H. Kung. "Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over vanadate catalysts." *Journal of Catalysis* 128.1 (1991): 287-291.
- (5) N. Tateishi et M. Iwamoto, J. "Chemical Society, Chemical Communications." (1994).
- (6) Rocchiccioli-Deltcheff, C., R. Thouvenot, and R. Franck. "Spectres ir et Raman d'hétéropolyanions α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ de structure de type Keggin ($\text{X} = \text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ et $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$ et Mo^{VI})." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 32.3 (1976): 587-597.
- (7) Fournier, Michel, René Thouvenot, Claude Rocchiccioli-Deltcheff. "Catalysis by polyoxometalates. Part 1.—Supported polyoxoanions of the Keggin structure: spectroscopic study (IR, Raman, UV) of solutions used for impregnation." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87.2 (1991): 349-356.
- (8) Contant, Roland, René Thouvenot. "Hétéropolyanions de type Dawson. 2. Synthèses de polyoxotungstoarsénates lacunaires dérivant de l'octadécaturngstodiarsénate. Étude structurale par RMN du tungstène-183 des octadéca (molybdotungstovanado) diarsénates apparentés." *Canadian Journal of Chemistry* 69.10 (1991): 1498-1506.
- (9) Pope, M. T. "Heteropoly and Isopoly Oxometallates: Springer-Verlag." (1983).
- (10) Okuhara, T, Noritaka M, Makoto M. "Catalytic chemistry of heteropoly compounds." *Advances in catalysis*. Academic Press 41 (1996):113-252.
- (11) Wang, Fengyi. "Microwave absorption properties of 3D cross-linked Fe/C porous nanofibers prepared by electrospinning." *Carbon* 134 (2018): 264-273.

Chapitre III

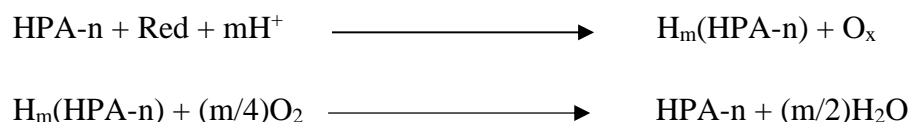
APPLICATION DES POLYOXOMETALATTES DANS LES REACTIONS D'OXYDATIONS

III.1. Introduction

Les propriétés des POMs en font de ces derniers de bons candidats dans plusieurs domaines de recherche. Cependant, leur application en catalyse reste de loin le principal domaine d'étude et le secteur le plus répandu dans la chimie des polyoxométallates.

III.2. Polyoxométallates en catalyse d'oxydation

La présence de groupements M-O dans la structure des POMs leur confère des propriétés oxydantes importantes et permet à ces clusters d'agir en tant que catalyseur dans plusieurs réactions d'oxydation en phase liquide ou gazeuse [1]. En phase liquide, la réaction peut se faire de façon homogène [2] ou dans un milieu biphasique. Les oxydants les plus utilisés dans ces réactions sont le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes d'alkyles. Il est à noter que les propriétés redox des POMs de Keggin purement tungstique ou molybdique peuvent être améliorées par l'incorporation d'autres métaux de transition dans leurs structures (par exemple, du Vanadium). Les hétéropolyanions à addenda mixte de type Keggin $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ (HPA-n) sont les plus utilisés pour l'oxydation aérobie en phase liquide. Généralement, les réactions catalysées par HPA-n passent par le mécanisme redox suivant :



Parmi les réactions d'oxydation catalysées par ce type de POM, Neumann et al [3] ont montré que des hydrocarbures pouvaient être déshydrogénés très efficacement avec HPA-n dans un mélange de $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ et tétraglyme, comme reporté sur la figure III.1.

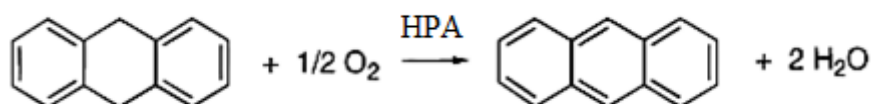


Figure III.1. Schéma de déshydrogénation du 9,10-dihydroanthracene, catalysé par HPA-2.

Une grande variété de composés oxygénés, comme les aldéhydes, les cétones, les phénols, peuvent être oxydés avec HPA-n dans des conditions douces avec de très bons rendements. Le clivage oxydatif des cétones cycliques, rapporté par Brégeault et al [4] sur la figure III.2, en est un exemple.

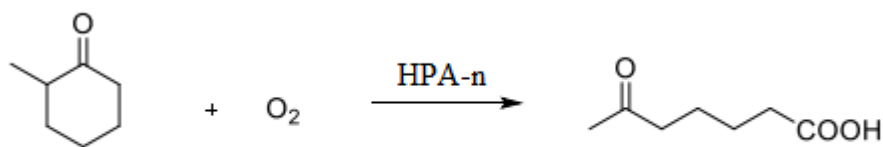


Figure III.2. Réaction de clivage de 2-méthyle cyclohexanone, catalysé par HPA-4 en solution aqueuse.

Les POMs les plus utilisés en catalyse d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène sont les POMs à base de molybdène et de tungstène. Ces composés ont montré leur efficacité dans de nombreuses réactions d'oxydation telles que l'époxydation des oléfines, l'oxydation des alcools, des glycols, des phénols et des sulfures [1,5,6]. Un exemple de réaction d'oxydation des dibenzothiophènes, catalysé par les POM de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$), est présenté sur la figure III.3 [7]. Les POMs peroxy ont été identifiés comme étant les intermédiaires actifs lors de ces réactions [8].

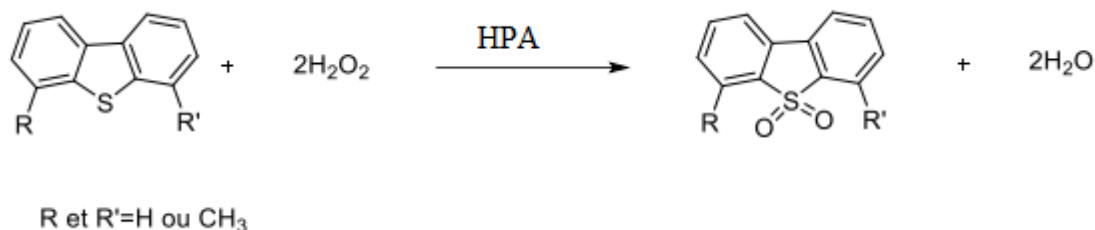


Figure III.3. Réaction d'oxydation des dibenzothiophènes.

En 2017, Heravi et al ont exploré l'utilisation de plusieurs POMs pour l'oxydation de sulfures en sulfoxydes dans la dernière étape de synthèse de l'oméprazole (Figure III.4), un médicament présentant une activité inhibitrice de la pompe à protons. Ils ont montré que cette méthode est efficace en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant à température ambiante. Parmi les POM utilisés, $H_3PW_{12}O_{40}$ a montré la meilleure activité [9].

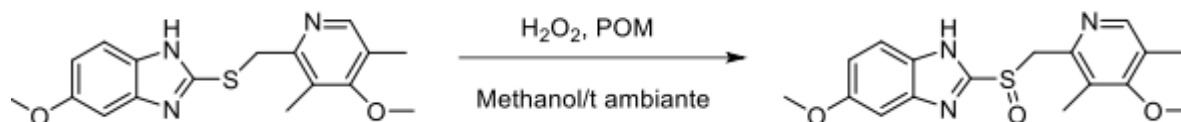
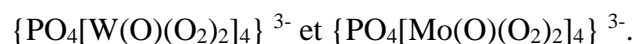


Figure III.4. Synthèse de l'oméprazole.

Il a été montré que dans ces réactions d'oxydation par H_2O_2 , il y avait une décomposition du POM de Keggin $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ (M:W ou Mo) pour former d'autres espèces plus actives, et notamment l'espèce de Venturello qui a été découverte parallèlement par les groupes de Venturello et de Ishii.

III.3. Le système d'ishii

Ishii et al. ont étudié l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques comme les alcènes et les alcools allyliques, en milieu homogène ou biphasique, en présence des hétéropolyacides $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ avec du peroxyde d'hydrogène et du chlorure de cetylpyridinium $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]\text{Cl}$ comme agent de transfert de phase [10]. Ils ont proposé le mécanisme présenté dans la figure III.5 pour cette réaction [11]. L'espèce catalytique formée lors de ces réactions a ensuite été étudiée par d'autres groupes. Par exemple, au début des années 90, Csanyi et Jaky [12] ont montré que lorsque l'on faisait interagir les POM acides $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ avec un excès de peroxyde d'hydrogène, dans un système biphasique en présence d'un agent de transfert de phase, ils se décomposaient pour former respectivement les complexes peroxy tri-anioniques :



Ils ont suggéré que ces complexes étaient les espèces catalytiquement actives de ces réactions.

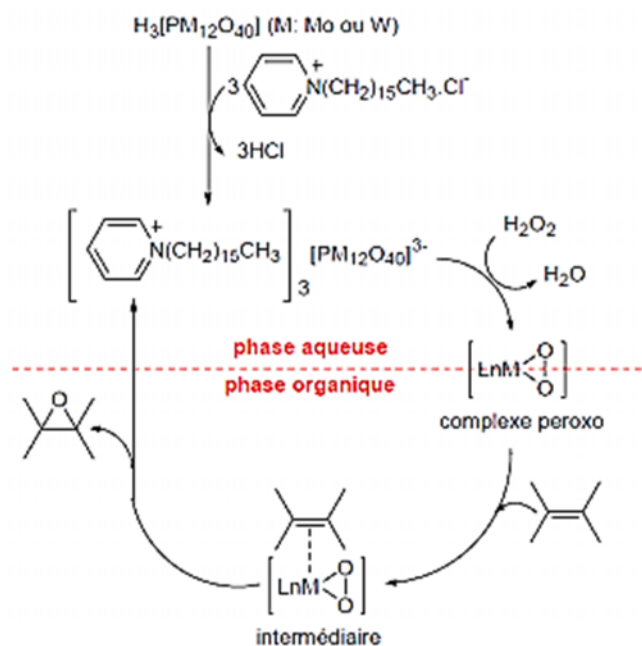


Figure III.5. Mécanisme d'Ishii.

III.4. Synthèse de l'acide adipique en utilisant les polyoxometallates comme catalyseur

L'acide adipique est l'un des produits chimiques les plus largement utilisés dans le monde et il fait partie des dix produits en termes de volume, utilisés annuellement par l'industrie chimique [13]. La production de nylon 6,6 représente la plus grande partie de la consommation totale d'AA [14]. Le principal processus industriel de production d'AA se fait en deux étapes. Le premier est l'oxydation du cyclohexane avec de l'air pour former un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone (dite huile KA). Dans une variante de cette première étape, le cyclohexanol est obtenu par hydrogénation du phénol ou hydratation du cyclohexène.

La deuxième étape est l'oxydation de l'huile KA ou du cyclohexanol avec un excès de 40 à 60% de HNO_3 et un catalyseur Cu / V. Le rendement molaire obtenu à la conversion totale d'huile KA est de 95%; les sous-produits sont les acides glutarique (GA) et succinique (SA). Les coproduits de l'oxydation avec l'acide nitrique sont des oxydes d'azote; Le NO et le NO_2 qui peuvent être réoxydés et recyclés, tandis que le N_2O est un gaz polluant qui doit être réduit avant son émission dans l'atmosphère [15–16]. De plus, dans les procédés industriels

actuels, des solvants organiques sont utilisés comme agents de transfert de phase pour augmenter les vitesses de réaction [17]. Dans une étude menée sur une série de catalyseurs de formule $H_{3-2x}M_xPMO_{12}O_{40}$ (M: Fe, Co et Ni et x: 0,25-1,5), il a été montré que l'oxydation de la cyclohexanone par H_2O_2 en l'absence de solvant, implique un mécanisme redox similaire à celui de Mars et Van Krevlen [18, 19].

Dans un autre travail, les sels de $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMO_{12}O_{40}$ (avec x: 0,25-1,5) ont été préparés et caractérisés par différentes méthodes physicochimique de caractérisation. Leurs propriétés catalytiques examinées dans l'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique ont montré que le rendement en AA est sensible à la composition chimique et à la valeur x. Les POM s'avèrent efficaces comme catalyseurs pour l'oxydation en phase liquide avec du peroxyde d'hydrogène et parmi eux, $(NH_4)_{0,5}Ni_{1,25}PMO_{12}O_{40}$, est le catalyseur qui conduit au rendement le plus élevé en AA (45%).

Les utilisations d'un catalyseur bifonctionnel (acide et oxydant) et d'un oxydant vert (H_2O_2) dont l'eau est le seul produit de réduction et la non utilisation de solvant sont des conditions positives pour un environnement plus respectueux dans le processus de production d'acide adipique.

III.5. Tests catalytique des polyoxométallatespréparées dans la réaction de Friedel et Crafts

- **Mode opératoire**

Le mode opératoire de la réaction de Friedel et Crafts en utilisant le catalyseur conventionnel $AlCl_3$ ou les hétéropolyanions synthétisés, peut être décrit comme suite :

Dans un ballon à trois cols ont été mélangé 15 ml (122 mmol) d'éthyle benzène, 2,5g (24,4 mmol) d'anhydride acétique, le mélange est mis sous agitation magnétique à température ambiante sous la haute.

Un 1^{er} prélèvement effectué juste après le mélange.

7,5 g (56,2 mmol) de $AlCl_3$ ont été ajouté au mélange des deux réactifs, des prélèvement à chaque 15 min pendant 45 min ont été effectués et analysés par UV visible.

Chapitre III Application des polyoxométalates dans les réactions d'oxydations

Avec le AlCl_3 et pendant ces 45 min aucune décoloration n'a été observée et le catalyseur n'a pas été dissous dans le mélange.

Le même protocole a été mis en place pour les deux autres catalyseurs synthétisés ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$). Un changement de coloration est observée au cours de la réaction. Le tableau III.1 regroupe le changement de colorations observé durant les 45 min de réaction.

Tableau III.1. Les différentes observations au cours des réactions.

| Temps (minutes) | Les deux réactifs + $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | | Les deux réactifs + $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ | |
|-----------------|---|--------------------|--|---------------|
| | Solution | Catalyseurs | Solution | Catalyseur |
| X | Couleurs | | | |
| 0 | jaune (elle a pris la couleur du catalyseur) | Jaune | Pas de décoloration | Vert foncé |
| 2 | Jaune qui tend vers un orange | Orange | Pas de décoloration | Vert foncé |
| 5 | Orange | rouge orangé | Pas de décoloration | Vert |
| 15 | orange foncé | marron claire | Pas de décoloration | Vert |
| 30 | orange claire | tant vers le jaune | Vert claire | Vert |
| 45 | Jaune | jaune | Vert claire | Vert pistache |

III.6. Résultats et discussion

Les tests catalytiques ont été réalisés en présence du catalyseur commercial AlCl_3 et des catalyseurs acides synthétisés $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$, dans le (tableau III.1) sont répertoriés les différentes observations au cours de la réaction. Un suivi parallèle avec l'UV visible d'un prélèvement de la solution est effectué chaque 15 min.

Le changement de coloration de la solution du mélange réactionnel explique bien qu'une réaction a eu lieu en présence des catalyseurs.

Par ailleurs si nous examinons les résultats des analyses UV-Visible nous constatons que le pic correspondant au produit de la réaction apparaît juste après l'ajout du catalyseur.

S'agissant du catalyseur commercial dont l'efficacité dans la réaction d'acylation est connue, les polyoxométallates sont montrés eux aussi leur capacité dans la même réaction, ce qui peut être expliqué par le caractère acide de ces derniers. Un caractère indispensable pour les réactions de substitution électrophile sur un noyau aromatique.

Références bibliographiques

- (1) Kozhevnikov, Ivan V. "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions." *Chemical Reviews* 98.1 (1998): 171-198.
- (2) Hill, Craig L., and Christina M. Prosser-Mc Cartha. "Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters." *Coordination Chemistry Reviews* 143 (1995): 407-455.
- (3) Neumann, Ronny, and Manfred Lissel. "Aromatization of hydrocarbons by oxidative dehydrogenation catalyzed by the mixed addenda heteropoly acid $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$." *The Journal of Organic Chemistry* 54.19 (1989): 4607-4610.
- (4) Atlamsani, Ahmed, Jean Marie Bregeault, and Mahfoud Ziyad. "Oxidation of 2-methylcyclohexanone and cyclohexanone by dioxygen catalyzed by vanadium-containing heteropolyanions." *The Journal of Organic Chemistry* 58.21 (1993): 5663-5665.
- (5) Nlate, Sylvain, Lauriane Plault, and Didier Astruc. "Synthesis of 9-and 27-Armed Tetrakis (diperoxotungsto) phosphate-Cored Dendrimers and Their Use as Recoverable and Reusable Catalysts in the Oxidation of Alkenes, Sulfides, and Alcohols with Hydrogen Peroxide." *Chemistry—A European Journal* 12.3 (2006): 903-914.
- (6) Shahbazi, Fomeida, and Kamal Amani. "Synthesis, characterization and heterogeneous catalytic activity of diamine-modified silica-coated magnetite-polyoxometalate nanoparticles as a novel magnetically-recoverable nanocatalyst." *Catalysis Communications* 55 (2014): 57-64.
- (7) Te, Mure, Craig Fairbridge, and Zbigniew Ring. "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/ H_2O_2 and formic acid/ H_2O_2 systems." *Applied Catalysis A: General* 219.1-2 (2001): 267-280.
- (8) Venturello, Carlo, et al. "A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra (dipewroxotungsto) phosphate (3)." *Journal of molecular catalysis* 32.1 (1985): 107-110.
- (9) Esfandyari, Maryam, et al. " $H_3PW_{12}O_{40}$: An Efficient and Green Catalyst for the Facile and Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides, Applied to the Last Step of the Synthesis of Omeprazole." *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* 36.4 (2017): 21-29.
- (10) Ishii, Yasutaka, et al. "Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols,

ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1, 2-diols and olefins." *The Journal of Organic Chemistry* 53.15 (1988): 3587-3593.

(11) Csanyi, L. J., and K. Jaky. "Peroxo-oxometallate formation under phase transfer conditions." *Journal of molecular catalysis* 61.1 (1990): 75-84.

(12) Csányi, LászlóJ, and KÁROLY JÁKY. "Some features of epoxidation of cyclohexene catalyzed by oxoperoxometallates under phase-transfer conditions." *Journal of catalysis* 127.1 (1991): 42-50.

(13) Mayer, R. "The 100 most important chemical compounds, 1st edn. Greenwood Press, London."(2007).

(14) Cavani F, *J Chem Technol Biotechnol* 85, (2010): 117.

(15) Lindsay, A. F. "Nitric acid oxidation design in the manufacture of adipic acid from cyclohexanol and cyclohexanone." *Chemical Engineering Science* 3 (1954): 78-93.

(16) Castellan, A., J. C. J. Bart, and S. Cavallaro. "Synthesis of adipic acid via nitric acid oxidation of cyclohexanol in a two-step continuous process." *Catalysis today* 9.3 (1991): 301-322.

(17) Ishii, Y., and K. Yamawaki. "T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida and M. Ogawa." *J. Org. Chem* 53 (1988): 3587.

(18) Mazari, Tassadit, et al. "Liquid-Phase Synthesis of Adipic Acid Using Keggin-Type Phosphomolybdates Catalysts." *Journal of Materials Science and Engineering. B* 3.3B (2013): 146.

(19) Benadji S, Mazari T, Dermeche L, Salhi N, Cadot E, Rabia C, *CatalLett* 143, (2013): 749.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été de préparer, caractériser et d'étudier l'activité catalytique des polyoxométallates (POMs) de type Keggin de formule $H_3PMo_{12}O_{40}$, $HZnPMo_{12}O_{40}$ et $(NH_4)_6HPMo_{11}ZnO_{40}$ dans la réaction d'acylation.

Dans la première partie de ce travail, les synthèses des catalyseurs ont été effectuées :

- L'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ a été synthétisé par la méthode classique dite "Ether".
- L'hétéropolysel $HZnPMo_{12}O_{40}$ a été préparé par la méthode d'échange cationique à deux étapes.
- L'hétéropolysel $(NH_4)_6HPMo_{11}ZnO_{40}$ a été synthétisé par la méthode de précipitation.

L'ensemble des solides préparés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Les résultats de caractérisation par spectroscopie IR et UV-visible ont montré que tous les POMs synthétisés sont de structure de Keggin.

- Nous avons constaté que la substitution deux protons de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ par les contre-ions Zn^{2+} n'a pas modifié les bandes de vibrations. Et les longueurs d'ondes d'absorptions caractéristiques pour l'ion de keggin.
- L'introduction du zinc comme atome de coordination montre une modification des fréquences de vibration par rapport à l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$. La substitution d'un octaèdre MoO_6 par ZnO_6 explique l'élargissement visuel des raies du spectre de $(NH_4)_6HPMo_{11}ZnO_{40}$ comparé au spectre de $H_3PMo_{12}O_{40}$ mais affirme la présence des quatre bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin.
- D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin a été confirmée pour les POMs par la spectroscopie infrarouge et UV-Visible.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons testé les catalyseurs synthétisés dans la réaction d'acylation sur des substrats aromatiques :

Conclusion générale

- Les résultats obtenus ont montré que ces derniers sont actifs dans cette réaction au mêmes titre que le catalyseur commercial AlCl_3 , ce qui explique le caractère acide des deux catalyseurs $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ testés.

ANNEXE

Méthodes de caractérisations

Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires. Elle est basée sur l'irradiation des liaisons non symétriques par une source monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration.

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4400 à 400cm^{-1}) sur un spectromètre Infra-Rouge à transformée de Fourier de type IRAffinity-1S SHIMADZU, du laboratoire LCAGC de l'université de Tizi-Ouzou.



Spectromètre Infra-Rouge à transformée de Fourier de type IRAffinity-1S SHIMADZU.

❖ technique et montage:

Un spectromètre IR à transformée de Fourier (**IRTF**) Est composés des éléments suivants :

- source
- échantillon
- système dispersif
- détecteur

Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une

cellule contenant l'échantillon, ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

- Le monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau est de plus en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.
- Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deuterium Tryglycine Sulfate (DTGS). Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. La transmittance noté T , est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 . Exprimer en (%):

$$T = I / I_0$$

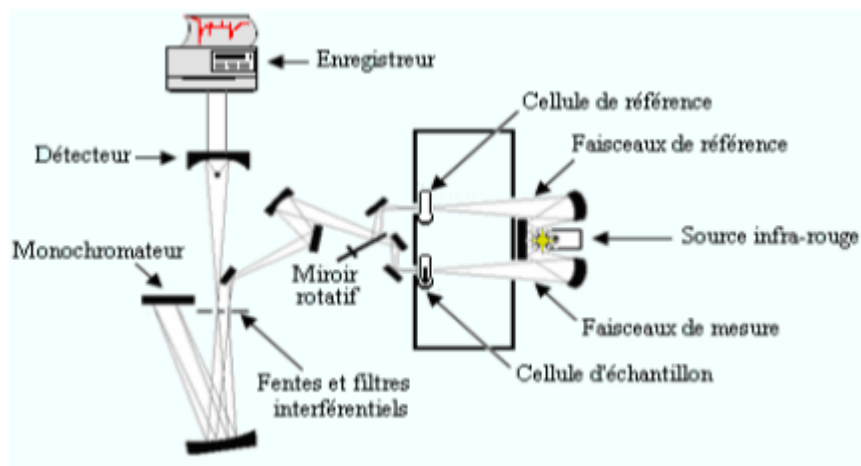


Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge.

Spectromètre d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est basée sur l'absorption d'une énergie élevée ($\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transitions électroniques). Cette technique permet de caractériser les différents transferts de charge ligand-métal au sein du liquide. Le spectromètre UV-1601PC-SHIMADZU est utilisé pour la spectroscopie en transmission dans la plage de 190 nm à 1100 nm.. L'acquisition et le traitement des données sont contrôlés par le logiciel

Shimadzu UV-Probe, les analyses ont été effectuées au laboratoire LCAGC de l'université de Tizi-Ouzou en utilisant des solutions diluées (10^{-5} M).



Spectromètre UV-1601PC-SHIMADZU

❖ Technique et Montage

Dans l'ultraviolet les lampes sont à décharge sous moyenne pression d'hydrogène ou de deutérium et les éléments optiques en quartz (SiO_2). Les appareils sont généralement à doubles faisceaux (1 pour l'échantillon, 1 pour la référence comme en IR). Les monochromateurs sont des réseaux plans (ou concave) 1200 traits par mm. Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui converti la lumière reçue en courant. Ils sont de plus en plus remplacés par des photodiodes plus sensibles. Les cellules de mesures sont des tubes parallélépipédiques en silice de 1x1 cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur. Car le quartz est transparent aux UV. Le verre sera réservé aux mesures dans le domaine visible. Il est nécessaire de faire attention aux solvants car ceux-ci peuvent absorber fortement dans le domaine des ultraviolets.

Le passage d'un rayonnement UV-Visible à travers une substance permet l'obtention d'un spectre d'absorption électronique : intensité résiduelle en fonction de la longueur d'onde.

L'absorption A (sans unité), est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

ϵ : coefficient d'adsorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

l : Parcours optique en cm.

C : concentration en mol/L.

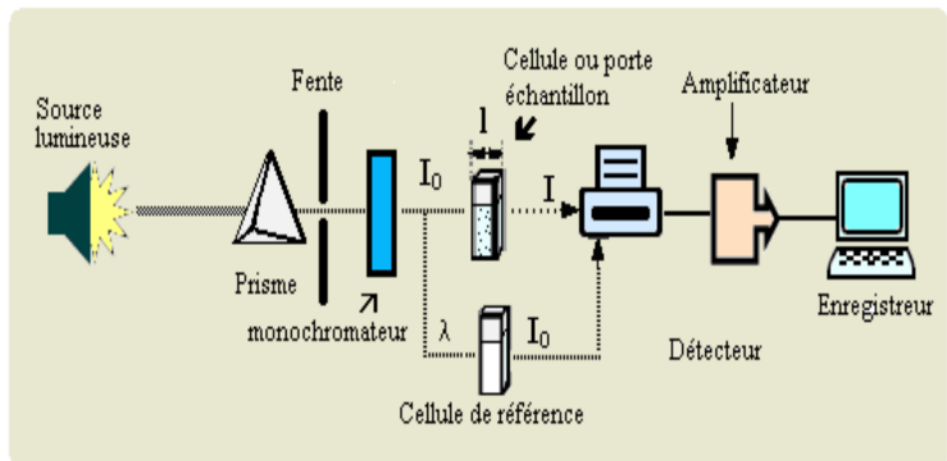


Schéma du principe de l'appareil UV

Résumé

Les polyoxométallates (POMs) ou polyoxoanions sont des oxydes moléculaires qui se distinguent de la majorité des oxydes métalliques. Ils peuvent contenir des dizaines à des centaines d'atomes métalliques, et peuvent atteindre dans certains cas jusqu'à 368 atomes métalliques dans un seul cluster moléculaire. Par conséquent, le terme polyoxométallate regroupe une grande variété de clusters anioniques, à base de complexes oxo de métaux de transition. Parmi eux on retrouve ceux de la structure de Keggin qui sont les plus étudiés en catalyse. Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé des polyoxométallates de type Keggin de la famille des phosphomolybdates par différentes méthodes physico-chimique. Les propriétés oxydoréductrice de ces matériaux ont été testés dans les réactions d'acylation de Friedel – Crafts.

Mots clés: polyoxométallate, hétéropolyanion, hétéropolyacide, Keggin, Friedel – Crafts.

Abstract

Polyoxometalates (POMs) or polyoxoanions are molecular oxides which are distinguished from the majority of metal oxides. They can contain tens to hundreds of metal atoms, and in some cases can grow up to 368 metal atoms in a single molecular cluster. Therefore, the term polyoxometalate covers a wide variety of anionic clusters, based on oxo complexes of transition metals. Among them we find those of the Keggin structure which are the most studied in catalysis. During this work we have prepared and characterized Keggin type polyoxometalates from the phosphomolybdate family by different physicochemical methods. The redox properties of these materials were tested in the Friedel - Crafts acylation reaction.

Key words: polyoxometalate, heteropolyanion, heteropolyacid, Keggin, Friedel - Crafts.