

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES

-----  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

## MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie physique

Par

**ALLAM Djaouida**

Thème

**HÉTÉROPOLYCOMPOSÉS SILICOMOLYBDIQUE ET  
SILICOTUNGSTIQUE : PRÉPARATION CARACTÉRISATION  
RÉACTIVITÉ DANS LA RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE  
L'ISOPROPANOL**

Soutenu le 26/06/2014, devant le jury composé de :

Mr. HOCINE Smain  
Mme. BENLOUNES Ouarda  
Mr. CHEKNOUN Salem  
Melle. EL NADJAR Widad

Prof - UMMTO  
MCB- UMMTO  
MAA -UAMB  
MCB -UMBB

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examinatrice

# REMIRCIEMENTS

*Le travail présenté dans ce mémoire à été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée et de Génie chimique (LCAGC) à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je remercie Monsieur S.TZEKRATT, Maitre de conférences à L'UMMTO, pour m'avoir accueilli au sien de son laboratoire.*

*Je tien à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur S.HOCINE professeur à l'UMMTO, d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à l'aboutissement de ce travail, pour ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité, son soutien et son intégrité et pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir présider ce jury.*

*Je remercie très sincèrement Madame O. HOCINE née BENLOUNES maitres de conférences classe B qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de compétences, je lui suis tres reconnaissante de l'aide scientifique et de ses qualités humaines, pour sa confiance et sa compréhension qui m'ont permis de mener bien ce travail.*

*Monsieur S.CHEKNOUN maitre assistant classe A pour sa disponibilité, son soutien et son intégrité et pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je remercie très sincèrement M<sup>lle</sup> EL-NADJAR maitres de conférences classe B pour l'honneur qu'elle ma fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer a ce jury.*

*Je remercie également M<sup>lle</sup> Z. TOUATI ingénieur du laboratoire (LCAGC )pour son aide et sa disponibilité durant toute la période de mon stage.*

*J'adresse aussi mon très sincère remerciement à M<sup>lle</sup> KRIM Karima pour son aide et pour son soutien durant tout mon travail.*

# Sommaire

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Introduction Générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

## CHAPITRE I

### MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

|   |    |
|---|----|
| I.1. Généralités sur les polyoxometallates (POM).....                                   | 2  |
| I.1.1. Origine et Structure des hétéropolyanions.....                                   | 2  |
| I.2. Propriétés des hétéropolyanions (HPA).....   | 5  |
| I.2.a. Propriétés thermiques.....   | 6  |
| I.2 . b. Propriétés Redox.....  | 6  |
| I.2.c. Propriétés acides.....   | 7  |
| I.2. d. Stabilité en solution .....   | 7  |
| I.2.e. Propriétés catalytiques des HPA.....   | 7  |
| I.2.f. Utilisation des HPA dans une réaction de décomposition<br>de l'isopropanol ..... | 8  |
| Conclusion.....   | 9  |
| Références .....  | 10 |

## CHAPITRE II

### Synthèse des catalyseurs Hétéropolycomposés

|  |    |
|--|----|
| Introduction.....  | 12 |
| II.1. Synthèse de l'hétéro polyacide ( $H_nSiMO_{40}$ ) avec $M=Mo, W$ ..... | 12 |
| I.1.1. Synthèse de $H_4SiMo_{12}O_{40}, XH_2O$ .....                         | 12 |
| I.1.2. Synthèse de $H_4SiW_{12}O_{40}, XH_2O$ .....                          | 13 |
| II.2. Synthèse des hétéropolysels $A_ySiMo_{12}O_{40}$ .....                 | 13 |
| I.2.1. Synthèse du sel de type $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}MnO_{40}$ .....          | 13 |
| II.2.2. Synthèse de l'anion $\alpha-Cs_4HSiW_{11}FeO_{39}$ .....             | 14 |
| II .3. Caractérisation des catalyseurs .....                                 | 15 |

|  |    |
|--|----|
| II.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge.....        | 15 |
| II.3.2. Caractérisation par UV-visible .....                     | 20 |
| II.3.3. Caractérisations électrochimiques .....                  | 23 |
| II.3.4. Analyse microscopique électronique à balayage(MEB) ..... | 26 |
| Conclusion.....  | 32 |
| Références.....  | 33 |

## **CHAPITRE III**

### **Réactivité des catalyseurs dans la réaction de décomposition de l'isopropanol**

|  |    |
|--|----|
| Introduction.....  | 34 |
| III.1.Etude de la conversion de l'isopropanol sur les acides $H_4SiW_{12}O_{40}$ et $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ..... | 35 |
| III.2.Etude de la conversion de l'isopropanol sur les hétéropolysels.....                                      | 38 |
| III.3. Influence de la température sur la réaction la conversion .....   | 41 |
| III.4.Résultats Infrarouge des différents Catalyseurs après test catalytique.....                              | 42 |
| Conclusion.....  | 44 |
| Références.....  | 45 |
| Conclusion générale.....   | 46 |

# Introduction Générale

---

## *Introduction Générale*

La catalyse aussi bien homogène qu'hétérogène est un créneau porteur pour l'utilisation des hétéropolycomposés, ces composés sont adaptés pour les études fondamentales en catalyse car la structure est bien définie et uniforme et l'acidité et le pouvoir acide et oxydant peuvent être contrôlés indépendamment en changeant les éléments constituants.

L'utilisation des hétéropolycomposés de type de Keggin (HPA) ne cesse de s'accroître ces dernières années tant en catalyse d'oxydation qu'en catalyse acide vue la présence des sites actifs qui favorisent les propriétés oxydantes et acides dans la structure de Keggin.

Ces entités de Keggin sont les plus utilisées car sont les plus faciles à préparer et les plus stables thermiquement et pour cela ils connaissent une large utilisation industrielles

Grace aux propriétés oxydoréductrices et acido-basiques les HPA sont considérés comme catalyseurs bifonctionnels. Ils ont en outre l'avantage de fonctionner en catalyse hétérogène d'oxydation à basse température (300°C) par rapport aux systèmes catalytiques étudiés jusqu'à présent (>500°C).

Notre étude portera sur la synthèse et la caractérisation des hétéropolycomposés silicomolybdiques et silicotungstiques acide et leurs sels correspondant.

Leurs propriétés catalytiques ont été évaluées dans la réaction de décomposition de l'isopropanol en propène, éther et en acétone.

La réaction de déshydratation des alcools et surtout de l'isopropanol impliquant des sites acides du catalyseur. Cette réaction est utilisée comme réaction test pour déterminer l'acidité des solides. Le premier chapitre résumera les données bibliographiques sur la structure et les propriétés des HPA.

Le deuxième chapitre portera sur la méthode de synthèse et de caractérisations (IR, UV-Visible, Voltammétrie Cyclique et MEB) des acides et des sels HPA

Le dernier chapitre regroupe les résultats de la réactivité des catalyseurs synthétisés dans la réaction de conversion de l'isopropanol.

Une conclusion est présentée à la fin de ce travail de recherche.

## I.1. Généralités sur les polyoxometallates (POM) :

### Introduction

Les polyoxometallate (POMs) sont des substances chimiques non toxiques, non corrosives, ils sont inodores et aussi très faciles à séparer du système réactionnel. Ils possèdent une masse molaire de 2000 à 4000 g/mole.

### I.1.1. Origine et Structure des hétéropolycomposés

En 1826, Berzelius<sup>(1)</sup> a synthétisé le 1<sup>er</sup> polyoxometallate (POM) de formule  $[\text{PM}_{012}\text{O}_{40}]^{3-}$ . C'est un précipité jaune obtenu par l'addition des molybdates d'ammonium à l'acide phosphorique. En 1862, Marignac<sup>(2)</sup> a observé deux formes d'isomères de  $[\text{Si W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ .

A partir de 1929, Pauling<sup>(3)</sup> a remarqué l'apparition des premiers concepts structuraux et la structure de 3D d'un hétéropolyacide est apparue avec un atome central de coordinance tétraédrique et les métaux de transition présentent une coordinance octaédrique. Keggin<sup>(4)</sup> en 1934, a résolu la structure de l'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  par diffraction des rayons X (DRX) qui porte d'ailleurs son nom jusqu'à présent, d'autres structures ont été mises en évidence telles que les structures de Dawson ( $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$ ), d'Anderson ( $\text{XM}_6\text{O}_{24}$ ) et de Silverton ( $\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$ ).... Etc..

La structure la plus connue et la plus étudiée des HPA est bien celle de Keggin ayant pour formule générale  $[\text{X}_n\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)}$  avec un rapport  $M/X=12$  dans le cas de  $M=\text{Mo}^{\text{VI}}$  ou  $\text{W}^{\text{VI}}$ , les addendas (M) sont organisés autour de l'atome central (X) en formant des octaèdres  $\text{MO}_6$  reliés entre eux par des arêtes, des sommets ou par des faces.

$\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}$  et  $\text{As}^{\text{V}}$  dans le cas où  $M = \text{Mo}^{\text{VI}}$ .

$\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{B}^{\text{III}}$  dans le cas des métaux de transition.

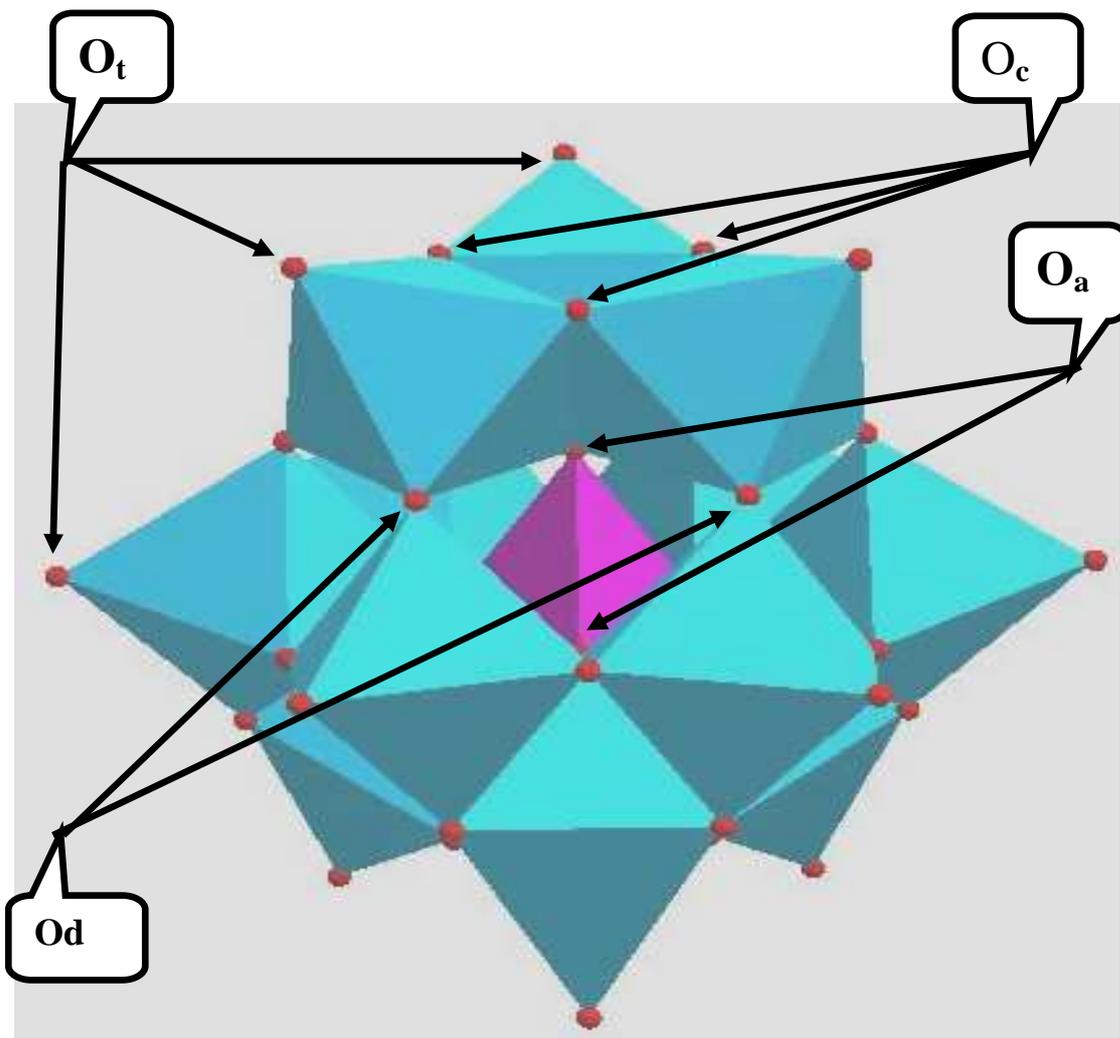
La Structure de Keggin possède quatre groupes d'octaèdres  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  mettant en commun leurs arêtes et partagent d'autres sommets avec les groupes voisins et avec les hétéroatomes au centre qui forment eux-mêmes un tétraèdre.

Il existe 04 isomères  $\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta$  où les groupements  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  ont subi une rotation de  $\pi/3$ .

L'isomère  $\alpha$  est le plus stable vu les raisons de répulsions électrostatiques, dans cette structure, on distingue 4 types d'oxygènes telles que :

- 4 oxygènes  $\text{O}_a$  communs au tétraèdre central  $\text{XO}_4$  ou les 4 atomes  $\text{O}_a$  assurent la liaison entre l'atome central X et les 4 groupements  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  qui contient 3 octaèdres  $\text{MO}_6$  partageant les arêtes.

- 12 oxygènes  $O_b$  communs aux groupements  $M_3O_{13}$  et chaque groupement possède 6 atomes  $O_b$  sur les sommets de chaque groupement et les 4 groupements sont reliés entre eux avec une liaison  $M-O_b-M$
- 12 oxygènes  $O_c$  communs aux octaèdres partageant une arête assurant la liaison  $M-O_c-M$  du même groupement à l'intérieur d'un groupement  $M_3O_{13}$  possédant  $3O_c$
- 12 oxygènes  $O_t$  chacun est lié par une double liaison à un atome métallique  $M$  et trois parmi eux sont chargés négativement d'où la charge négative de hétéropolyanions de formule  $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ .



*Fig. 1. a. Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de KEGGIN*



Pour polyoxotungstates, les structures de type  $\alpha$  ou  $\beta$   $XW_9$  s'appuient fortement sur hétéroatome **X** dans la formation de complexes métalliques. Ainsi, avec  $X = Si$ , on obtient un di-substitué et tri-substitué de type Keggin de formule  $\beta-[SiW_{10}O_{36}\{M(H_2O)\}_2]^{n-}$

$\beta-[SiW_9O_{34}\{M(H_2O)\}_3]^{n-}$  respectivement,  $M =$  métal de transition <sup>(7)</sup>.

Plusieurs phosphotungstiques de type sandwich, ayant la formule générale

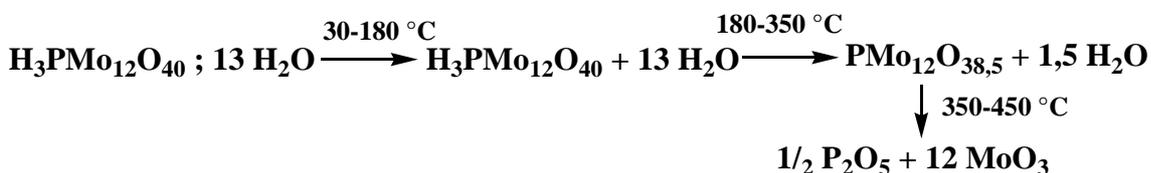
$\beta-[(PW_9O_{34})_2M_3(H_2O)_2]^{n-}$  avec  $M =$  métal de transition, sont facilement obtenu en solution aqueuse en faisant réagir des quantités appropriées de l'anion Keggin trilacunaire  $\beta-PW_9$  avec des ions de métaux de transition. La structure moléculaire de ce type d'anion est basée sur la liaison de deux sous-unités trilacunaires de Keggin au moyen d'un  $\beta-PW_9$  <sup>(8)</sup>.

## I.2. Propriétés des hétéropolyanions (HPA):

### I.2.a. Propriétés thermiques :

La stabilité thermique des hétéropolyanions dépend de leur composition chimique et de leur structure, cette stabilité est une donnée essentielle pour l'utilisation des HPA en catalyse hétérogène.

L'étude de déshydratation des HPA a rencontré plusieurs domaines différents en fonction de la température, la stabilité thermique de  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $(NH_4)_{2,5}Fe_{0,1}H_{0,2}PMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_4PMo_{11}FeO_{39}$  ont été examiner par l'ATG et l'ATD <sup>(9)</sup>, sur la courbe ATG de l'acide à des températures inférieures à 200°C l'HPA perd 12 molécules d'eau d'hydratation, à des températures comprise entre 200°C et 350°C l'HPA perd son eau de constitution pour donner un acide anhydride et au delà de 350 °C l'acide se décompose en donnant lieu à formation d'un mélange d'oxydes ( $P_2O_5, MoO_3$ ). Les différentes pertes de masse se manifestent par des pics endothermiques sur la courbe ATD .



Des sels de type  $(NH_4)_4HPMo_{11}MO_{39}$  avec  $M=Ni, Co$  ont été étudiés pour évaluer qualitativement les phénomènes thermodynamiques<sup>(10)</sup>, trois pertes ont été observées et résumées dans le schéma suivant :



Dans les composés hétéropolyacides l'acidité de Bronsted est liée à la mobilité des protons, ces derniers occupent les sites négatifs existants sur les HPA et une force d'acidité est apparue lors de la formation de liaison au niveau de l'oxygène terminal  $O_t$  entre les charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et les protons mobiles.

De nombreux auteurs ont étudiés l'acidité de l'hétéropolyacide et leur classement est d'ordre d'acidité décroissant :



L'acidité diminue lors de la substitution du molybdène (addenda) avec le vanadium ( $V^{VI}$ ) à cause des charges négatives de l'anion et la plus forte baisse d'acidité est observée pour la plus basse électronégativité des contre ions.

Une augmentation d'acidité est observée dans la formation des sels de  $Bi^{3+}$  et de  $Fe^{3+}$  et l'origine de cette acidité est expliquée par :

- hydrolyse partielle pendant la synthèse.
- les protons d'acidité ne sont pas substitués par les cations métalliques.
- dissociation de l'eau de coordination du cation métallique
- L'acidité de Lewis des cations métalliques

les cations métalliques sont considérés comme acides de Lewis vu la présence de la lacune électronique et plus le cation est électropositif plus l'acidité augmente.

### I.2. d. Stabilité en solution :

Le pH et la concentration des différents constituants d'une solution contenant les HPA influent sur la nature de ce dernier, dans un solvant polaire les hétéropolyacides et leurs sels formés avec les petits cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ ....) possèdent une solubilité élevée.

La solubilité des structures Keggin dépend de la nature du solvant, de l'acidité du milieu et de la concentration des espèces présentes dans la solution, dans une solution les HPA sont stables à un pH acide et ils sont stables à un pH élevé dans des solutions aqueuse et dans une solution organique la stabilité des HPA est renforcée, lorsque le contre ion est un alkyammonium.

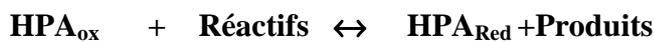
### I.2.e. Propriétés catalytiques des HPA:

Les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des HPA leurs permettent d'intervenir dans des réactions acides et des réactions redox dans la catalyse homogènes et hétérogènes.

Les acides  $H_nXM_{12}O_{40}$  de type de Keggin sont utilisés dans des réactions acides notamment dans :

- Réactions de déshydratation des alcools ;
- Réactions d'estérification des acides ;
- Réactions d'alkylation et d'isomérisation des hydrocarbures ;
- Réactions d'hydratation du propène en propan-2-ol ;
- Réactions d'hydratation de n-butène et de l'isobutène.

L'application des HPA en catalyse redox fait appel au mécanisme de Mars et Van-Krivlin<sup>(19)</sup>, Ce mécanisme assure le cycle catalytique :



Dans la première étape la réduction du catalyseur dépend à la fois du type de réaction et du réactif, en premier lieu dans le mécanisme réversible les oxygènes du catalyseur sont directement mis en contribution pour la formation du produit et dans le second cas ils ne sont pas consommés. au cours de la réduction les espèces redox sont les électrons et les protons.

De différents paramètres peuvent influencer sur les HPA, dans le cas des hétéropolysels à base de molybdène l'activité catalytique augmente avec l'électronégativité des cations, elle varie aussi avec le degré de substitution des protons.

L'activité catalytique varie aussi avec les différents paramètres réactionnels tels que la pression, la température, .....

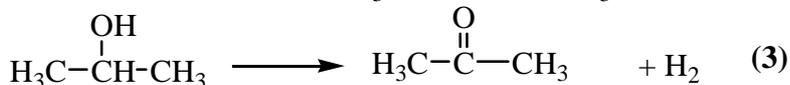
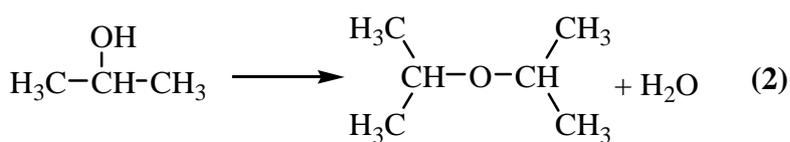
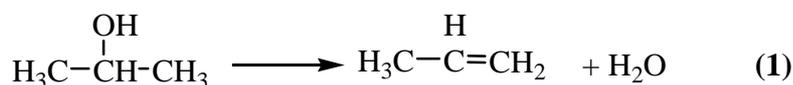
### **I.2.f. Utilisation des HPA dans une réaction de décomposition des l'isopropanol :**

Les propriétés catalytiques, acido-basiques et redox des HPA ont été évaluées dans la réaction de conversion des différents alcools, ces études ont montrées que la réactivité des alcools est sensible aux conditions opératoires telles que le traitement thermique et la pression partielles des réactifs et aussi des surfaces des catalyseurs.

L'isopropanol est l'alcool le plus utilisé <sup>(20-21)</sup>, et selon la nature du catalyseur l'isopropanol peut subir une réaction de déshydratation et/ou déshydrogénation. Les différentes applications catalytiques des HPA nécessitent l'intervention des propriétés acide de Bronsted et de Lewis, et les réactions d'oxydation des alcanes en alcènes, aldéhydes, alcools et acides font intervenir les propriétés acido-basique et les propriétés redox des catalyseurs, Ces propriétés existent en même temps dans les HPA de structure de Keggin vu les hydrogènes qui sont les sites acides de Bronsted et les métaux de transition et les anions oxygène qui sont des bases. Les groupements hydroxyles peuvent être soit acides soit basiques.

Le caractère acide des cations dépend de leur charge et de leur rayon, alors que la basicité de l'anion dépend du caractère basique de la liaison M-O.

La décomposition de l'isopropanol se fait en trois mécanismes réactionnels :



La première réaction est la déshydratation de l'isopropanol en propène, le second est celle de formation d'éther diisopropylique par élimination d'une molécule d'H<sub>2</sub>O dans les deux cas, le troisième mécanisme correspond à la déshydrogénation de l'isopropanol en acétone.

## Conclusion

Grace à cet aperçu bibliographique une première définition est donnée aux hétéropolycomposés, l'origine et la structure ainsi que les multiples utilisations des hétéropolycomposés dans la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] J.J. Berzelius, Pro. Ann, 82. (1826) 369-392
- [2].C. Merignac, C.R .Accad .Sci, 55 . (1962) 888 -892
- [3]L. Pauling, The molecular structure of tungstic acid and related compounds J. An. chen .Soc .51.(1929) 2868-2880
- [4].J.F. Keggin (structure of the molecule 12 phosphotungstic) nature, 131. (1933) 908- 909
- [5]. J. Gamelas, A. Cavaleiro, I. Santos, M.S. Balula, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 90. (2003) 45-52.
- [6]. G. Hervé, A. Tézé, Study of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Enneatungstosilicates and -germinates, Inorg.Chem, 16. (1977) 2115-2119
- [7]. J. Liu, F. Ortega, P. Sethuraman, D.E. Katsoulis, C.E. Costello, M.T. Pope, Trimetallo Derivatives of Lacunary 9-Tungstosilicate Heteropolyanions. Part 1. Synthesis and Characterization, J. Chem.Soc. Dalton Trans. (1992) 1901.
- [8]. I.C.M.S. Santos, J.A.F. Gamelas, M.S.S. Balula, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Naves, J.A.S.Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, Sandwich-type tungstophosphates in the catalytic oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide, J. Mol. Catal. A: Chem. 262 (2007) 41.
- [9] O. Benlounes, Sci .Mat, 34. (2009) 227- 240
- [10].S.Hocine.C.Rabia, M.M.Bettahar, M.Fournier, J.Soc.Alg. (2003)
- [11] J.M.Misono, Materials Chemistry and physics ., 17.(1987)103-120
- [12] I.V.Kozhevnikov, Russian chemical Reviews, 56(1987) 811-825
- [13] J. Hochoi, T Jung Ho chi, Tae Kang, Ji Hwan Catal .Commu 43 (2014) , 155- 158
- [14] In K. Song, Mark A. Barteau, Catal 212 (2004) 229- 236
- [15] Dong Ryul Park, Sur Hosong, Ung GiHong, Jeong .lett 132 (2009) 363-369
- [16].O.Kuhara , T. Mizuno, N. and Misono, M.Adv. Catal. H, (1996) 363-369.
- [17]KozheniKove, T .V. M sp. Khin, 62 (1996) 510
- [18] D.siew- Hew, Sam, V. Soenen, J. c. Volta, J. catal, 123. (1990) 435-441

[19].M.T.Pope and A.Muller.Angew.Chem.Int.Ed.Eng,30.(1991)100-116.

[20].H.Orita, T,Habawa, M.shimizu and K.Takehira.Appl.catal.,77.(1991)133-138

[21].M.Sadou, C.Rabia and M.M.Bettahar and M.fournier, J.soc.Alger. Chim, 10.(200)177-181.

## II . Synthèse et caractérisation de catalyseurs

Introduction :

Il est bien établi que les propriétés essentielles d'un catalyseur, notamment l'activité catalytique, sélectivité et la stabilité thermique sont fortement liées aux conditions de leurs préparation.

A fin de mieux comprendre le fonctionnement catalytique , des tentatives de caractérisation des espèces actives ont été tester par différentes techniques Infrarouge et UV-Visible pour la confirmation de la structure de Keggin, une méthode électrochimique voltampérométrique pour la confirmation du pouvoir redox suivis par la méthode microscopie électronique a balayage pour voir l'état de surface, la porosité et la forme des grains du solide.

### II.1.Synthèse de l'hétéropolyacide ( $H_nSiMO_{40}$ ) avec $M=Mo, W$

#### I.1.1. Synthèse de $H_4SiMo_{12}O_{40}, XH_2O$

La préparation<sup>(1)</sup> des solides  $H_4SiMo_{12}O_{40}, 13H_2O$  est obtenue en se basant sur la réaction suivante(I):



L'acide  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  est préparé à partir d'une solution  $\alpha -SiMo_{12}O_{40}^{4-}$  synthétisée à partir des molybdates de sodium et des silicates de sodium acidifiées par l'acide nitrique comme le montre la réaction.

*1<sup>ere</sup> Etape : synthèse de la solution contenant les ions Silico-molybdiques  $\alpha -SiMo_{12}O_{40}^{4-}$  :*

50g des molybdates de sodium ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) sont dissous dans 200ml d'eau ,la solution obtenue est acidifiée par l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) concentré versé goutte à goutte jusqu'à pH=2, puis 5g de silicates de sodium sont dissous dans 50ml d'eau ,la solution obtenue est versée dans la solution précédente lentement à la fin ,on obtient une solution finale à pH=4 à T=90°,la solution finale est encore acidifiée avec l'ajout de  $HNO_3$  jusqu'à pH=2 ,la solution obtenue contient les ions  $\alpha -SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ .

**2<sup>ème</sup> Etape : Isolement de l'hétéro polyacide par extraction à l'aide de l'éther et une quantité d'acide Nitrique :**

La solution contenant les ions  $\alpha$ - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  est mise dans une ampoule a décanté, le mélange d'acide et d'éther est ajouté dans l'ampoule, des bulles vertes sont formées, elles représentent la phase lourde du complexe éther, acide et eau, cette dernière est récupérée on lui rajoutant la moitié de son volume en eau, puis on laisse évaporer l'éther à température ambiante sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse.

La solution est laissée pour se cristallisée à froid 4°C, des cristaux jaunes apparaissent au bout de quelque jours, on récupère les cristaux et on laisse sécher à l'aire libre et à la fin une poudre jaune d'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$  est obtenue.

### II.1.2. Synthèse de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$ :

L'acide  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  est préparé selon les méthodes décrites dans la littérature<sup>(2)</sup> selon la réaction(II):



**1<sup>ère</sup> Etape : Synthèse de la solution contenant les ions Silico-molybdiques  $\alpha$ - $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  :**

20g de tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont dissoutes dans 80 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , puis on ajoute 12 ,5 g de ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ ), le mélange obtenu est porté jusqu'à l'ébullition sous agitation puis on ajoute goutte a goutte 24 ml d'HCl avec chauffage. Un précipité blanc se forme, après filtration des ions  $\alpha$ - $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  ont été récupéré.

**2<sup>ème</sup> Etape : Isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'aide d'éther et d'acide chlorhydrique :**

On refroidit la solution jusqu'à une température ambiante, on ajoute quelques gouttes de HCl et on verse la solution dans l'ampoule a décompté. La phase lourde d'acide  $\text{H}_4\text{SiX}_{12}\text{O}_{40}$  est obtenue après l'ajout de l'éther.

## II.2. Synthèse des hétéropolysels $A_ySiMo_{12}O_{40}$

### II.2.1. Synthèse du sel de type $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}MnO_{40}$ :

Les ions mixtes de type  $(SiMo_{11}MnO_{40})^{6-}$  ont été préparés par la méthode décrite dans la littérature<sup>(3)</sup> suivant la réaction (III):



48,74 g de para molybdate d'ammonium  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  sont dissoutes dans 250 ml d'eau sous agitation à 50°C, puis refroidir la solution jusqu'à 0°C.

Préparation d'un mélange tétra éthyle silicate :

- ▶ 25ml de tétra éthyle ortho silicate (1M) ;
- ▶ 50ml d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (0,5M);
- ▶ 25ml de Nitrate de Manganèse  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
- ▶ 25ml d' $H_2O$

Le mélange obtenu est ajouté goutte a goutte dans la solution de para molybdate d'ammonium sous agitation 0°C.

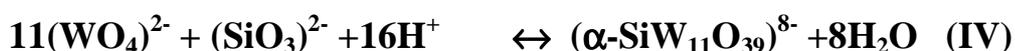
Une solution d'hydroxyde d'ammonium  $(NH_4OH)$  est ajustée a un pH=5, cette solution est versée dans le mélange contenant les ions  $(\alpha-SiMo_{11}MnO_{40})^{6-}$  jusqu'à précipitation du sel.

Le précipité jaune est séché à l'air libre pour obtenir le sel  $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}MnO_{40} \cdot xH_2O$ .

### II.2.2.Synthèse de l'anion $\alpha-Cs_4HSiW_{11}FeO_{39}$ :

#### 1<sup>ere</sup> Etape : Synthèse de l'anion mono-lacunaire $\alpha-SiW_{11}O_{39}^{8-}$

Les hétéropolyanions à structure de Keggin complète  $XW_{12}O_{40}^{n-}$  sont stables en solution acide. En augmentant le pH, on forme des espèces lacunaires contenant 11 tungstènes suivant la réaction(IV):

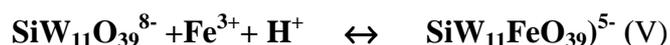


On prépare séparément une solution par dissolution de 11g (50 mmol) de  $Na_2SiO_4$  dans 100 ml d'eau et une autre solution par dissolution de 182g, (0,55 mol) de  $Na_2WO_4$  dans 300 ml d'eau. A cette

dernière on a ajoutée lentement 164 ml d'une solution de HCl 4M, puis la solution contenant le silicate de sodium est ajoutée, le pH est ajusté à 4,8 puis maintenu à cette valeur pendant 100 mn t sous agitation.

### **2<sup>ème</sup> Etape, synthèse du sel $Cs_4HSiW_{11}FeO_{39}$ :**

L'hétéropolysel  $Cs_4HSiW_{11}FeO_{39}$  est préparé selon le mode opératoire décrit dans la littérature<sup>(4,5)</sup>:



1,6g (0,5mmol) de  $\beta$ - $K_8SiW_{11}O_{39}$  sont dissous dans 30 ml d' $H_2O$ , puis 0,2g (0,5m mol) de nitrates de fer  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ , ont été ajoutés au mélange sous agitation durant 10min à 50°C. Pour la précipitation on ajoute comme agent précipitant une quantité de chlorure de césium (CsCl), un précipité vert clair se forme, après filtration le sel HPA  $Cs_5SiW_{11}FeO_{40,x}H_2O$  est récupéré puis séché à l'air libre.

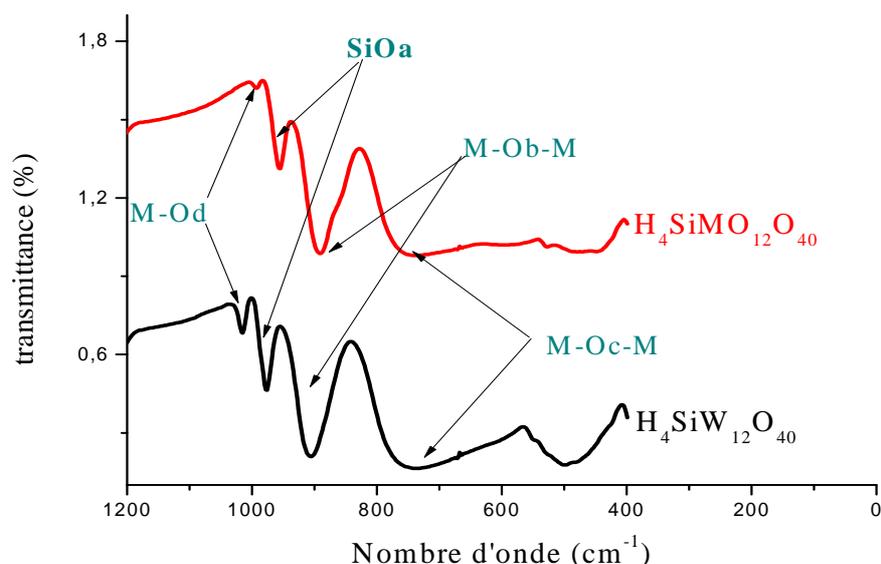
## **II .3. Caractérisation des catalyseurs**

### **II.3.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge :**

#### **a-Analyse IR de $H_4SiMO_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ :**

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation qui permet la mise en évidence de la structure de Keggin.

En général les bandes caractéristiques des HPA se situent dans le domaine spectral 1070-450  $cm^{-1}$ . Dans le cas des composés silicomolybdiques<sup>(6)</sup> et silicotungstiques<sup>(7,8)</sup>, les cinq bandes caractéristiques se trouvent au voisinage de 1020-500 $cm^{-1}$  comme le montre la **fig.1**.



**Fig.1. Spectres infrarouges des acides  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiMo_{12}O_{40}$**

D'après la figure 1, les quatre bandes de vibrations caractéristiques des hétéropolyacides  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  ont été observées à  $1015, 978, 907, 739 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux liaisons M-O<sub>t</sub>, Si-O<sub>a</sub>, M-Ob-M, M-Oc-M respectivement (avec M = Mo ou W). Les bandes observées au voisinage de  $500-580 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations du squelette.

Les bandes de vibration des composés silicomolybdique et silicotungustique sont semblables excepte la bande M-O<sub>t</sub> qui présente un glissement de fréquence remarquable lorsque on passe d'un composé silicotungustique à un composé silicomolybdique cela est due à la différence de la longueur de la liaison M-O<sub>t</sub> comme le montre le tableau suivant :

**Tableau II.1. Les bandes de vibrations caractéristiques des acides  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiMo_{12}O_{40}$**

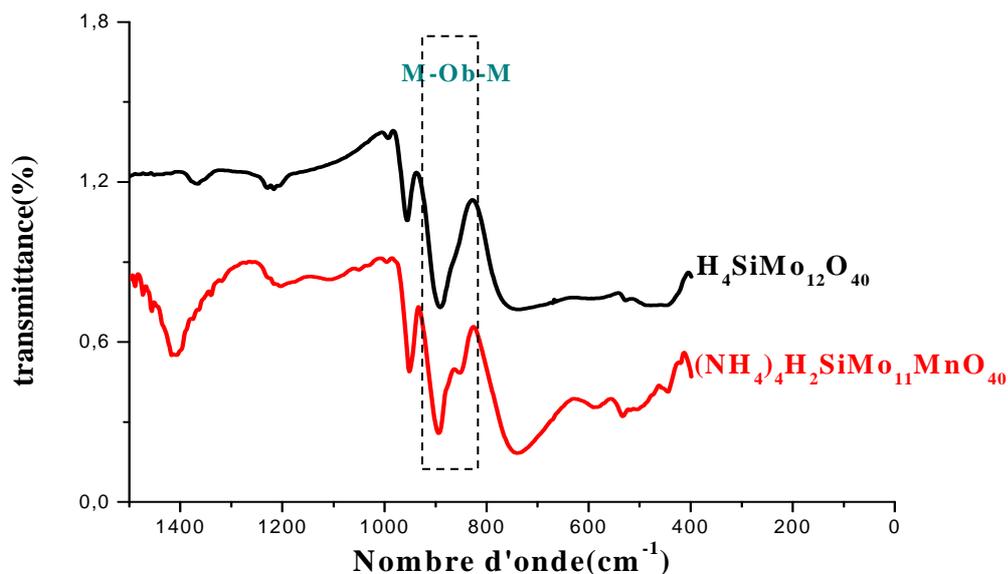
| Catalyseur           | $\nu(\text{M-O}_t)$ | $\nu(\text{Si-O}_a)$ | $\nu(\text{M-Ob-Mo})$ | $\nu(\text{M-Oc-M})$ | Vibration du squelette |
|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| $H_4SiW_{12}O_{40}$  | 1015                | 978                  | 907                   | 739                  | 500                    |
| $H_4SiMo_{12}O_{40}$ | 997                 | 958                  | 891                   | 738                  | 585                    |

### b -Analyse IR de l'hétéropolysels $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$ :

La substitution du molybdène<sup>(VI)</sup> par le manganèse<sup>(II)</sup> n'a pas subi d'importantes modifications sur les bandes caractéristique de la structure de Keggin.

Le glissement de fréquence observé sur la bande Mo-Ob-Mo est dû essentiellement à la diminution des interactions anion-anion.

Un épaulement de la bande Mo-Ob-Mo est observé sur le spectre IR de l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$ , ce qui confirme que l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est à l'intérieure de la structure de Keggin comme le montre la **Fig. 2**.



**Fig.2. Spectres infrarouges de l'acides  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  et le sel  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$**

Toutes les bandes caractéristiques sont semblables excepte la bande Mo-Ob-Mo qui est à  $891\text{cm}^{-1}$  pour l'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $894-851\text{cm}^{-1}$  pour le sel  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  cela est dû à la formation d'une nouvelle liaison Mo-Oc-Mn dans la structure de Keggin

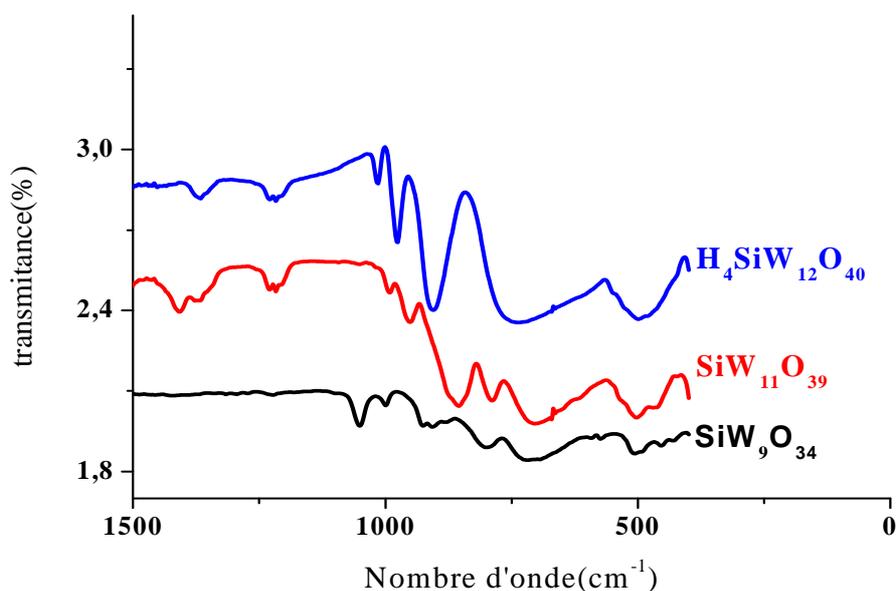
**Tableau II.2. Données infrarouges de l'acides  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  et le sel  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$**

| Catalyseurs  | $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ | $\nu(\text{Si}-\text{O}_a)$ | $\nu(\text{Mo}-\text{Ob}-\text{Mo})$ | $\nu(\text{Mo}-\text{Oc}-\text{Mo})$ | Vibration d squelette |
|--|---------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$                  | 990                       | 956                         | 891                                  | 742                                  | 593                   |
| $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$ | 994                       | 950                         | 894-851                              | 739                                  | 587                   |

### c-Analyse IR des anions, $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ et $\text{SiW}_9\text{O}_{34}^{10-}$ :

Un glissement de fréquence important est enregistré lors de la caractérisation par la spectroscopie IR dans le cas des HPA lacunaires.

Dans le cas de l'anion de Keggin saturé  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ , la vibration de la liaison W-Oc-W donne une seule bande vers  $739\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est éclatée dans le cas du mono-lacunaire  $^{(7)}\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ . De même pour le tri-lacunaire  $^{(7)}\text{SiW}_9\text{O}_{34}^{10-}$  les vibrations des liaisons W-Ot et Si-Oa sont éclatées lors de la création des lacunes dans la structure de Keggin. La représentation des bandes caractéristiques est bien claire dans la **fig. 3**.



**Fig. 3. Spectres infrarouges de  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  et  $\text{SiW}_9\text{O}_{34}$**

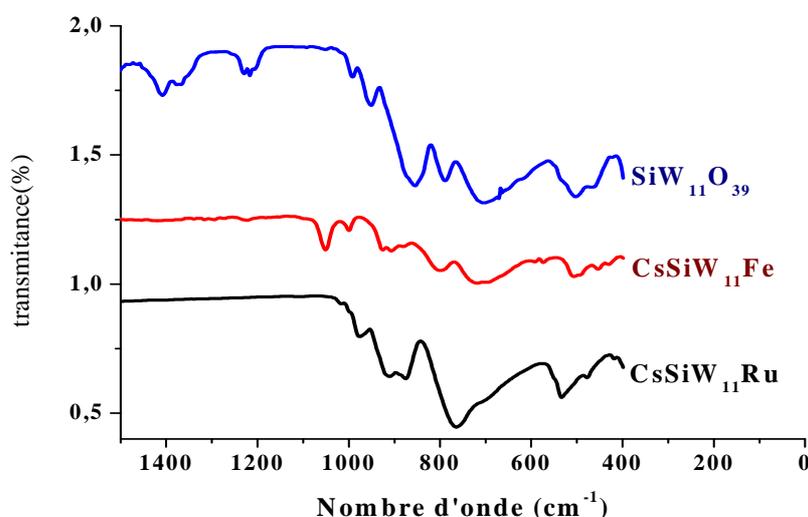
**Tableau .II.3 Données infrarouges  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$  et  $\text{SiW}_9\text{O}_{34}^{10-}$**

| Catalyseurs                              | W-Ot     | Si-Oa       | W-Ob-W | W-Oc-W  | Vibration du squelette |
|--|----------|-------------|--------|---------|------------------------|
| $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ | 1014     | 978         | 907    | 739     | 500                    |
| $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$      | 994      | 950         | 856    | 790-706 | 502                    |
| $\text{SiW}_9\text{O}_{34}$              | 1055-999 | 931-919-881 | 818    | 736     | 584                    |

L'éclatement de la bande W-Oc-W représente la lacune créée au niveau de l'anion  $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$  de même pour  $\text{SiW}_9\text{O}_{34}$  possédant deux éclatements au niveau des deux bandes W-Ot et trois éclatements au niveau de la bande Si-Oa.

La bande W-Ot présente deux pics qui correspondent à deux oxygènes en positions différentes. Sur bande de vibration Si-Oa trois pics ont été obtenus.

#### f. Analyse infrarouges de $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ , $\text{Cs}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{40}$ et $\text{CsSiW}_{11}\text{RuO}_{40}$ .

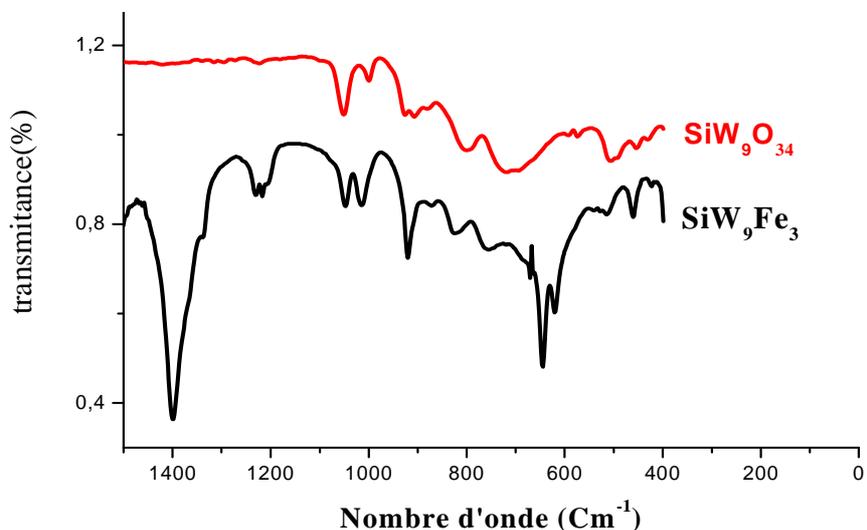


**Fig. 4 Spectres infrarouges de  $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ ,  $\text{Cs}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{40}$  et  $\text{CsSiW}_{11}\text{RuO}_{40}$ .**

**Tableau.4. Données infrarouges de  $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ ,  $\text{Cs}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{40}$  et  $\text{CsSiW}_{11}\text{RuO}_{40}$ .**

| Catalyseurs                                 | W-Ot | Si-Oa | W-Ob-W  | W-Oc-W  | Vibration du squelette |
|---|------|-------|---------|---------|------------------------|
| $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$         | 994  | 950   | 856     | 790-706 | 502                    |
| $\text{Cs}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{40}$ | 1000 | 953   | 891-857 | 755     | 662                    |
| $\text{CsSiW}_{11}\text{RuO}_{40}$          | 1017 | 978   | 912-873 | 765     | 532                    |

Un changement remarquable après le remplissage de la lacune avec du fer III et du ruthénium, l'éclatement est au niveau de la bande W-Ob-W ce dernier explique bien l'insertion du fer et du ruthénium à l'intérieure de la structure de Keggin.

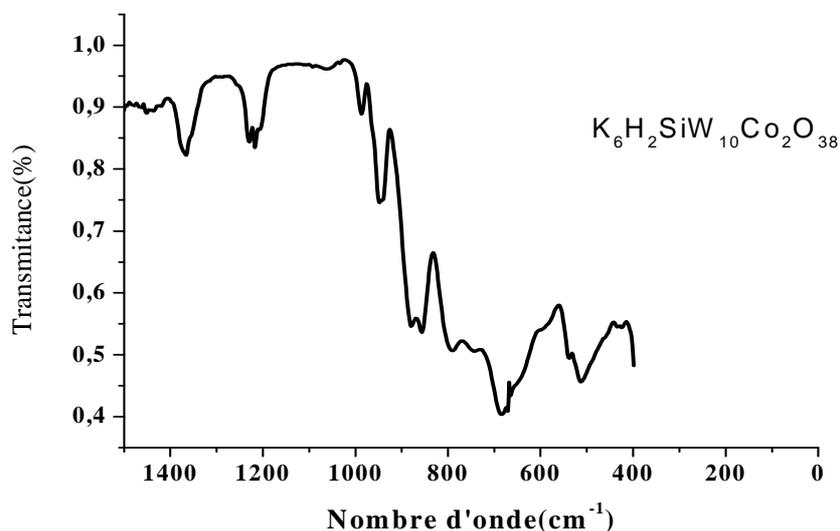
e. Analyse infrarouges de  $\text{SiW}_9\text{O}_{34}$  et  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$ 

**Fig. 5. Spectres infrarouges de  $\text{SiW}_9\text{O}_{34}$  et  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$**

**Tableau .5. Données infrarouges de,  $\text{SiW}_9\text{O}_{34}$  et  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$**

| composés                    | W-Ot      | Si-Oa    | W-Ob-W  | W-Oc-W  | Vibration squelette |
|-----------------------------|-----------|----------|---------|---------|---------------------|
| $\text{SiW}_9\text{O}_{34}$ | 1055-1002 | 931-919- | 881-818 | 736     | 584                 |
| $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$   | 1048-1013 | 920      | 873-823 | 757-672 | 645                 |

Toutes les bandes sont semblables excepte la bande Si-Oa , l'éclatement est absent au niveau de la bande Si-Oa et cela s'explique par le remplissage de la lacune créée au niveau de la structure de Keggin dans le cas du trilacunaire .

f. Analyse infrarouges de  $\text{SiW}_{10}\text{Co}_2\text{O}_{38}$ Fig. 6. Spectres infrarouges de  $\text{SiW}_{10}\text{Co}_2\text{O}_{38}$ Tableau .6. Données infrarouges de  $\text{SiW}_{10}\text{Co}_2\text{O}_{38}$  :

| Catalyseurs   | W-Ot | Si-Oa | W-Ob-W  | W-Oc-W  |
|---|------|-------|---------|---------|
| $\text{K}_6\text{H}_2\text{SiW}_{10}\text{Co}_2\text{O}_{38}$       | 982  | 943   | 881-851 | 792-746 |
| $\text{K}_6\text{H}_2\text{SiW}_{10}\text{Co}_2\text{O}_{38}^{(9)}$ | 986  | 948   | 886-851 | 794-755 |

## II.3.2. Caractérisation par UV-visible :

Dans le proche UV, les hétéropolyanions de type de Keggin présentent deux bandes d'absorption caractéristiques, une aux environs de 200 nm et une autre aux alentours de 280nm. Ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons Mo=Ot et Mo-Ob/Oc. Lorsque la concentration décroît, ces bandes disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition de hétéropolyanion avec la dilution.

Tableau .7. les principales bandes UV des HPA :

| Catalyseurs                 | M-Ot | M-Ob-M ou<br>M-Oc-M |
|-----------------------------|------|---------------------|
| $H_4SiMo_{12}O_{40}$        | 201  | 290                 |
| $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}MnO_4$ | 203  | 295                 |
| $H_4SiW_{12}O_{40}$         | 192  | 264                 |
| $\beta-K_8SiW_{11}O_{39}$   | 189  | 266                 |
| $\alpha-K_8SiW_{11}O_{39}$  | 187  | 251                 |
| $Cs_4HSiW_{11}FeO_{39}$     | 190  | 254                 |
| $K_8SiW_9Fe_3$              | 192  | 268                 |

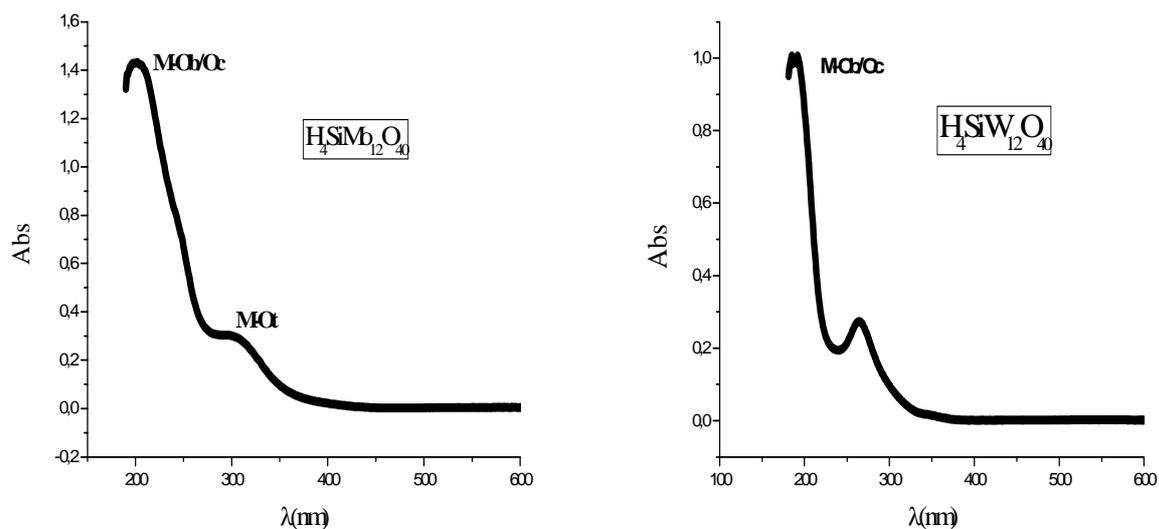
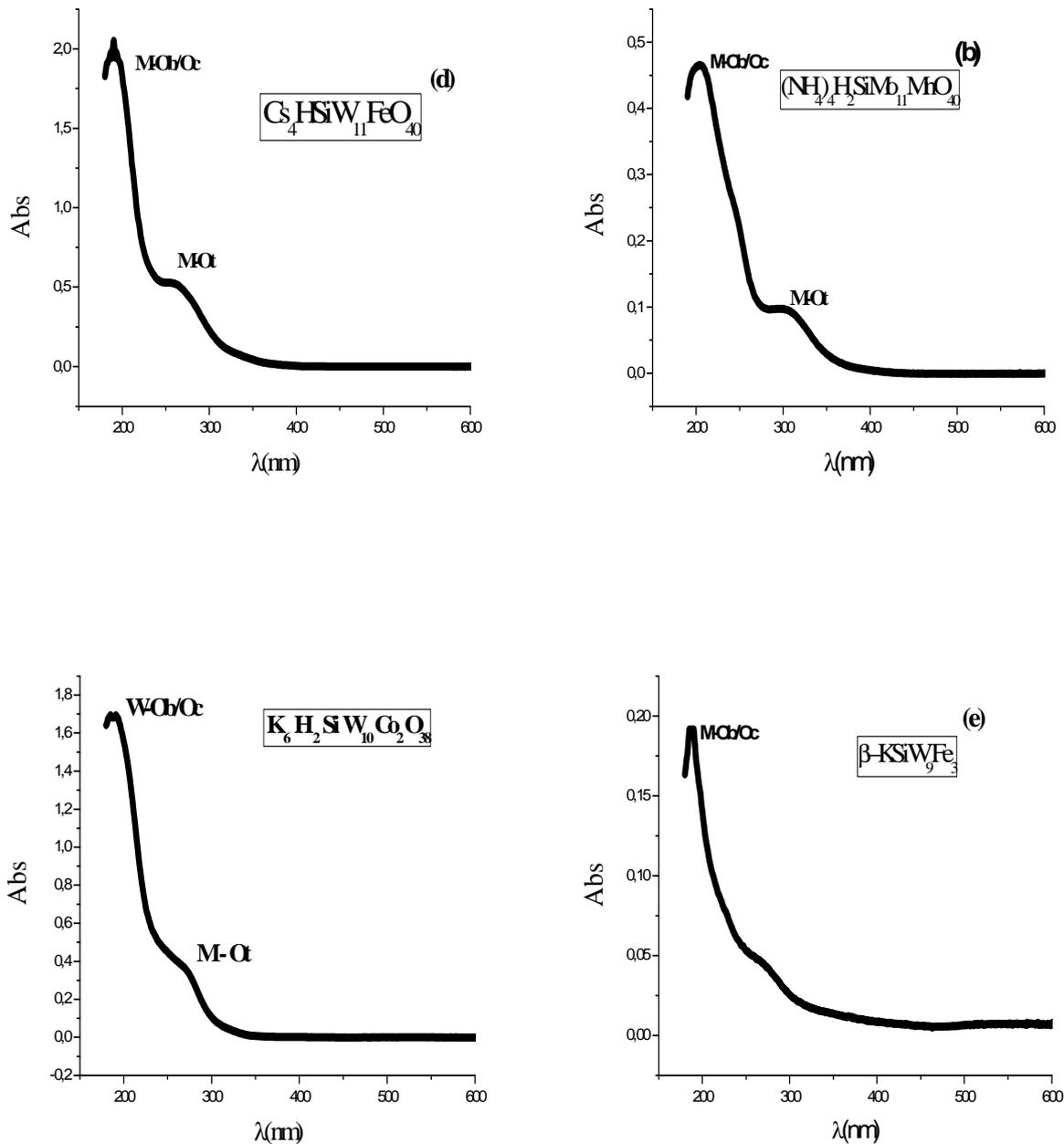


Fig.8. Spectres UV des solutions aqueuses  $10^{-6}M$  contenant les ions des aides  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiMo_{12}O_{40}$



**Fig.9. Spectres UV des solutions aqueuses  $10^{-6}$  M des ions Hétéropolysels  $\text{SiMo}_{11}\text{Mn}$ ,  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$ ,  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$  et  $\text{SiW}_{10}\text{Co}_2$ .**

### II.3.3. Caractérisations électrochimiques :

Les propriétés redox des hétéropolyoxométallates de type Keggin (HPA) ont été déterminées dans le but de fournir des informations sur les potentiels redox de ces composés. Les potentiels de réduction des échantillons HPA ont été déterminés par des méthodes électrochimiques pour mettre en évidence l'effet de la substitution des protons et des atomes addenda .

Les potentiels de réduction des catalyseurs HPA pourraient être corrélés avec l'électronégativité des atomes substitués. Le remplacement de plusieurs hydrogène par des contre-cations ou de l'hétéroatome par des métaux de transition augmente considérablement la réduction des HPA. Cependant, la substitution de plusieurs métaux électropositifs dans la structure de Keggin diminue le potentiel de réduction. Ce travail montre comment on peut estimer ou de prévoir les possibilités de réduction de catalyseurs HPA de type Keggin.

L'analyse voltampérométrique des catalyseurs étudiés est réalisée à l'aide de 03 électrodes immergées dans un électrolyte contenant les ions des HPA dissous dans un solvant

(acétonitrile +H<sub>2</sub>O) 10<sup>-3</sup>M.

#### Analyse voltampérométrique de H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> :

Dans le cas de SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> trois vagues redox quasi-réversibles dans la gamme de potentiel -1 et +1V/(Ag/AgCl) et les potentiels des demies vagues (E<sub>1/2</sub>) sont 101mV (I-I'), -170mV(II-II') et -425mV/(Ag/AgCl) (III-III') pour une vitesse de balayage de 50mV.S<sup>-1</sup> ,ces pics peuvent être attribuées au processus de réduction du Mo<sup>VI</sup> en Mo<sup>V</sup> et Mo<sup>V</sup> en Mo<sup>IV</sup>

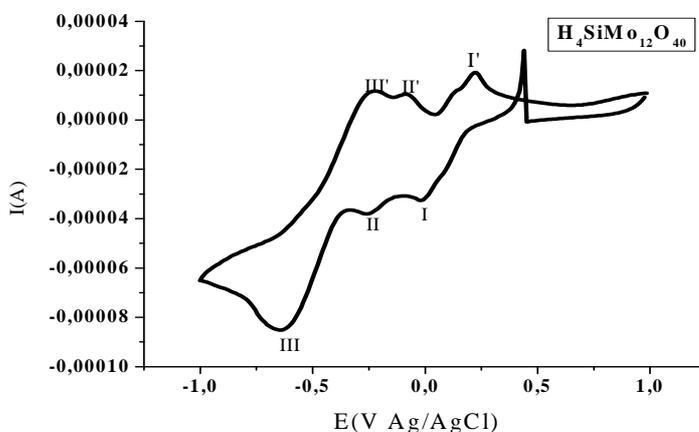


Fig.10. Voltamogramme du composé H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> dans l'acétonitrile/eau (10<sup>-3</sup>M) :

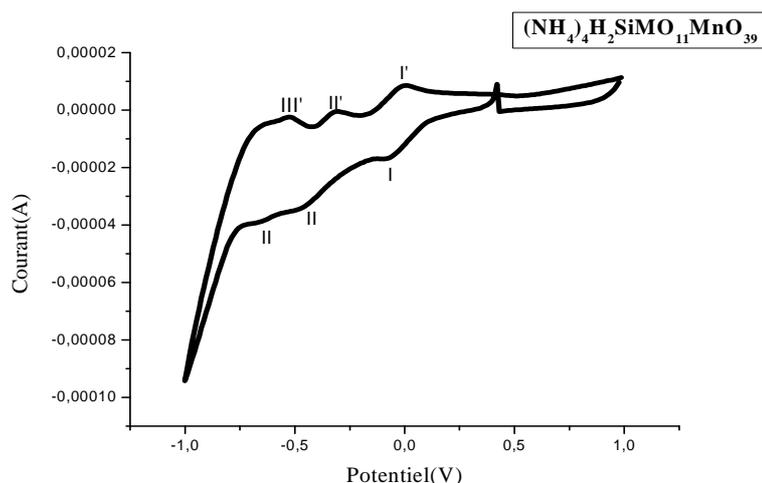
Tableau :données électrochimiques de l'espèce  $\text{H}_4\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  :

| $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ | $E_{p_a}$ V/(Ag/AgCl) | $E_{p_c}$ V/(Ag/AgCl) | $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$<br>V/(Ag/AgCl) | $E_{p_a} - E_{p_c}$ V/(Ag/AgCl) |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|---------------------------------|
| <b>I-I'</b>                          | <b>0,221</b>          | <b>-0,011</b>         | <b>0,105</b>                                     | <b>0,210</b>                    |
| <b>II-II'</b>                        | <b>-0,084</b>         | <b>-0,256</b>         | <b>-0,170</b>                                    | <b>-0,340</b>                   |
| <b>III-III'</b>                      | <b>-0,223</b>         | <b>-0,627</b>         | <b>-0,425</b>                                    | <b>-0,850</b>                   |

**Analyse voltampérométrique de  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  :**

Dans le cas de  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  trois pics redox quasi-réversibles sont apparus à des valeurs inférieures à celle de  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  à cause de la substitution d'un molybdène<sup>(VI)</sup> par un Manganèse<sup>(II)</sup> qui a induit à l'augmentation de la charge négative totale de l'anion de keggin  $\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}^{6-}$

Dans la figure nous observons les trois demi-vagues quasi-réversibles de l'ion  $\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}^{6-}$  et les valeurs correspondantes sont portées dans le tableau.

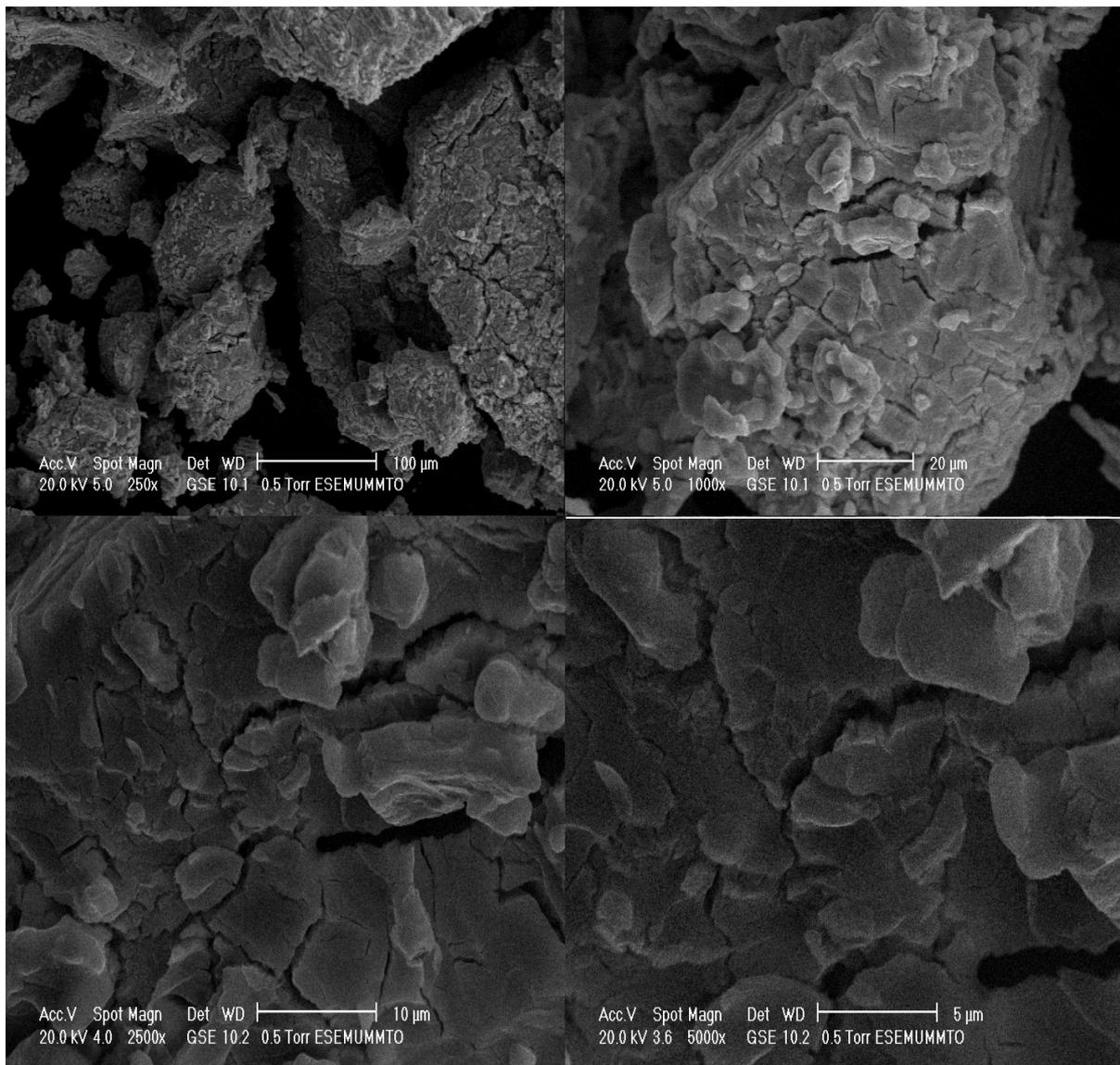
Fig. 11. Voltammogramme du composé  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  dans l'acétonitrile ( $10^{-3}\text{M}$ )Tableau :données électrochimiques de l'espèce  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  :

| $\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}^{6-}$ | $E_{p_a}$ V/(Ag/AgCl) | $E_{p_c}$ V/(Ag/AgCl) | $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$<br>V/(Ag/AgCl) | $E_{p_a} - E_{p_c}$ V/(Ag/AgCl) |
|--|-----------------------|-----------------------|--|---------------------------------|
| <b>I-I'</b>                            | <b>0,002</b>          | <b>-0,070</b>         | <b>-0,034</b>                                    | <b>-0,072</b>                   |
| <b>II-II'</b>                          | <b>-0,309</b>         | <b>-0,468</b>         | <b>-0,388</b>                                    | <b>0,159</b>                    |
| <b>III-III'</b>                        | <b>-0,528</b>         | <b>-0,680</b>         | <b>-0,604</b>                                    | <b>0,152</b>                    |

Le pouvoir Redox des HPA à base du Molybdène <sup>VI</sup> et du tungstène <sup>VI</sup> est confirmé par la voltampérométrie.

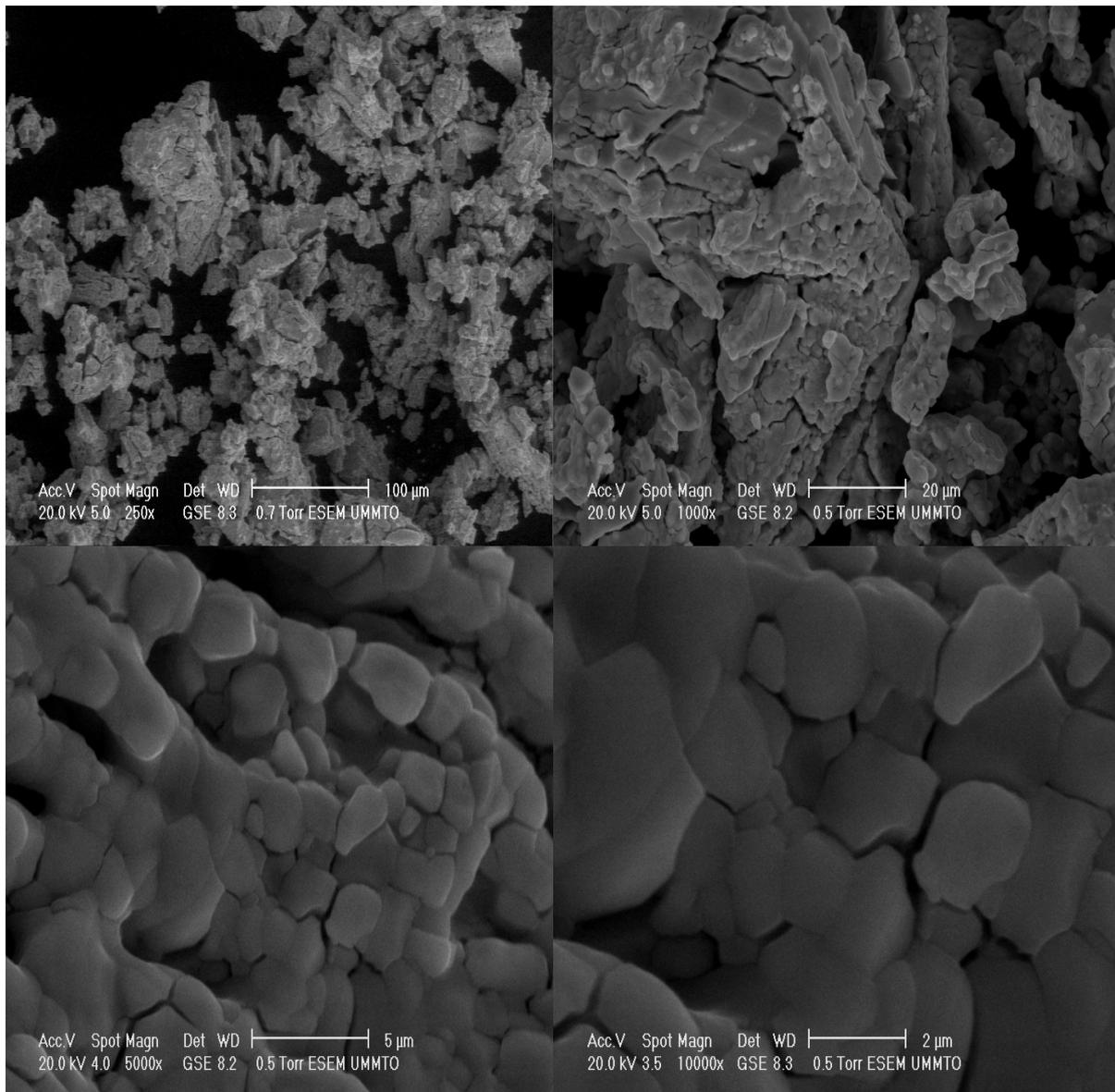
### II.3.4. Analyse microscopique électronique à balayage(MEB)

Les images du solide obtenues par microscopie électronique a balayage permettent d'établir des hypothèses relatives a sa structure. L'acide solide  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  présente des particules fortement agglomérées. Une structure compacte est observée avec des pores de faible taille.



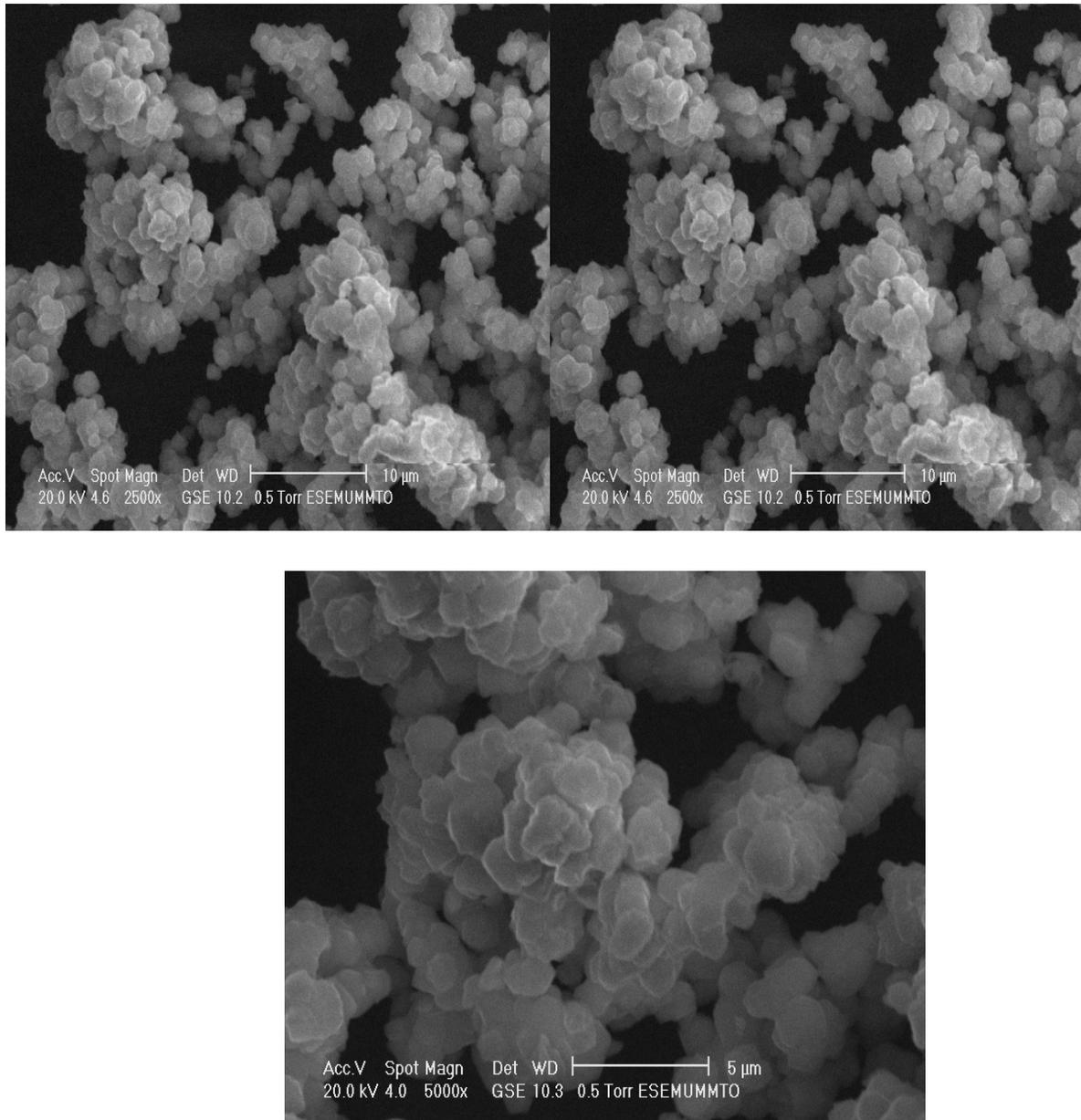
**Fig. a.  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  :**

Une morphologie identique à la précédente ( $H_4SiMo_{12}$ ) est observée pour l'acide  $HSiW_{12}$ , à haute résolution des particules de géométrie variable ont été obtenues.



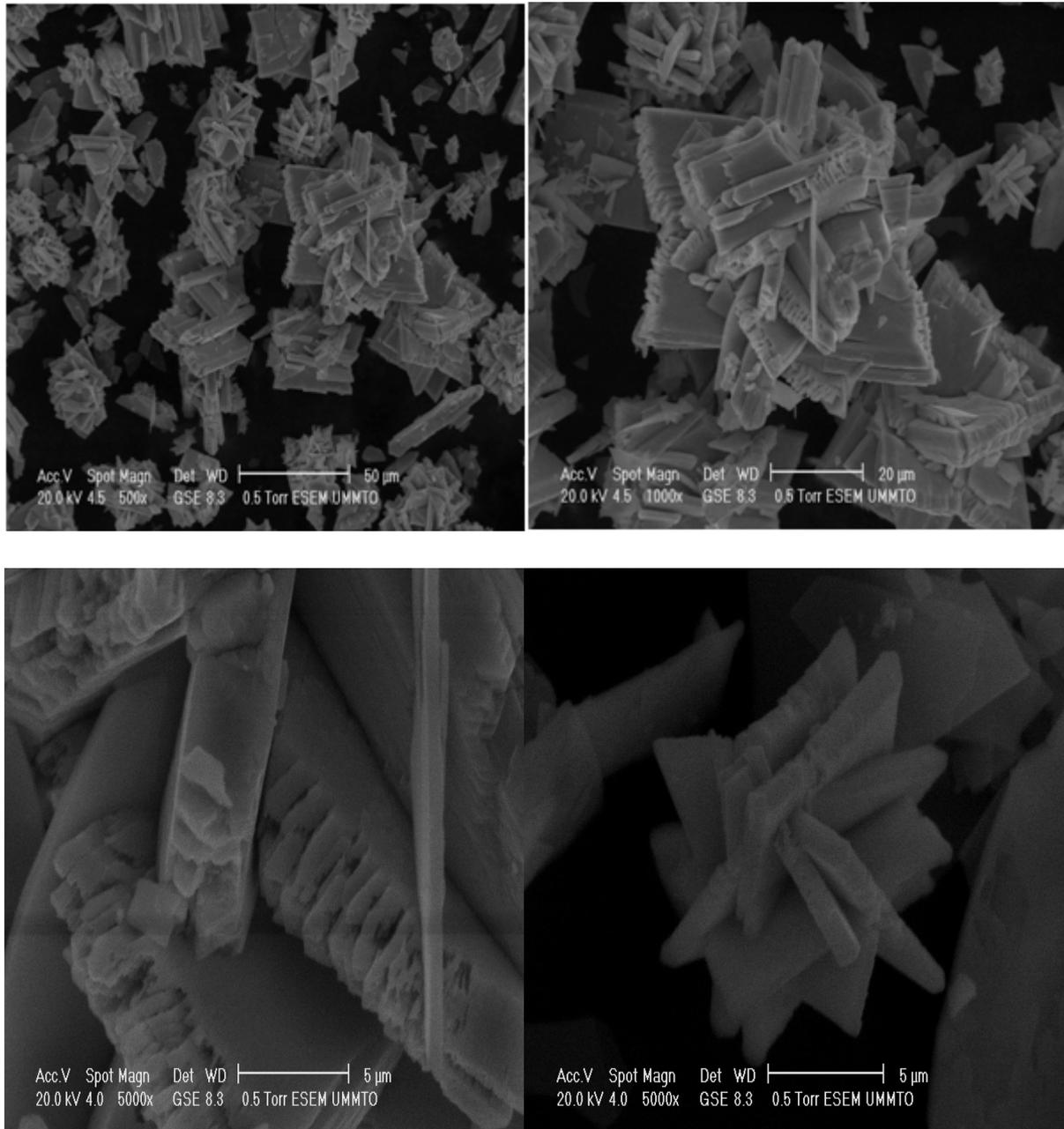
**Fig.b.** $H_4SiW_{12}O_{40}$

L'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  présente même aux forts grossissements une morphologie type rose de sable.



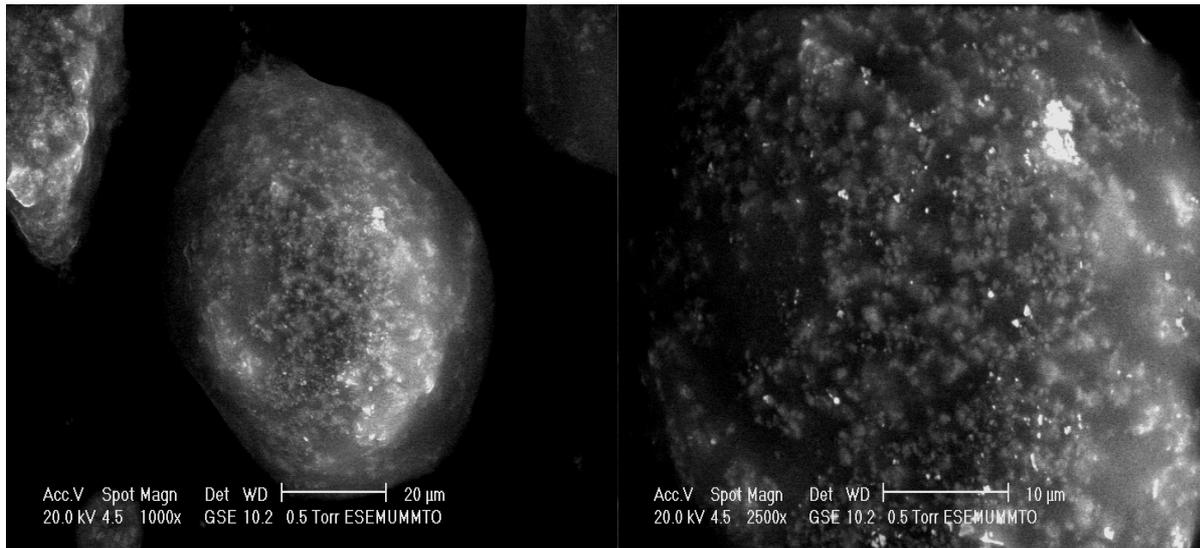
**Fig.c.**  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$

Le composé  $\beta\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  présente une structure lamellaire



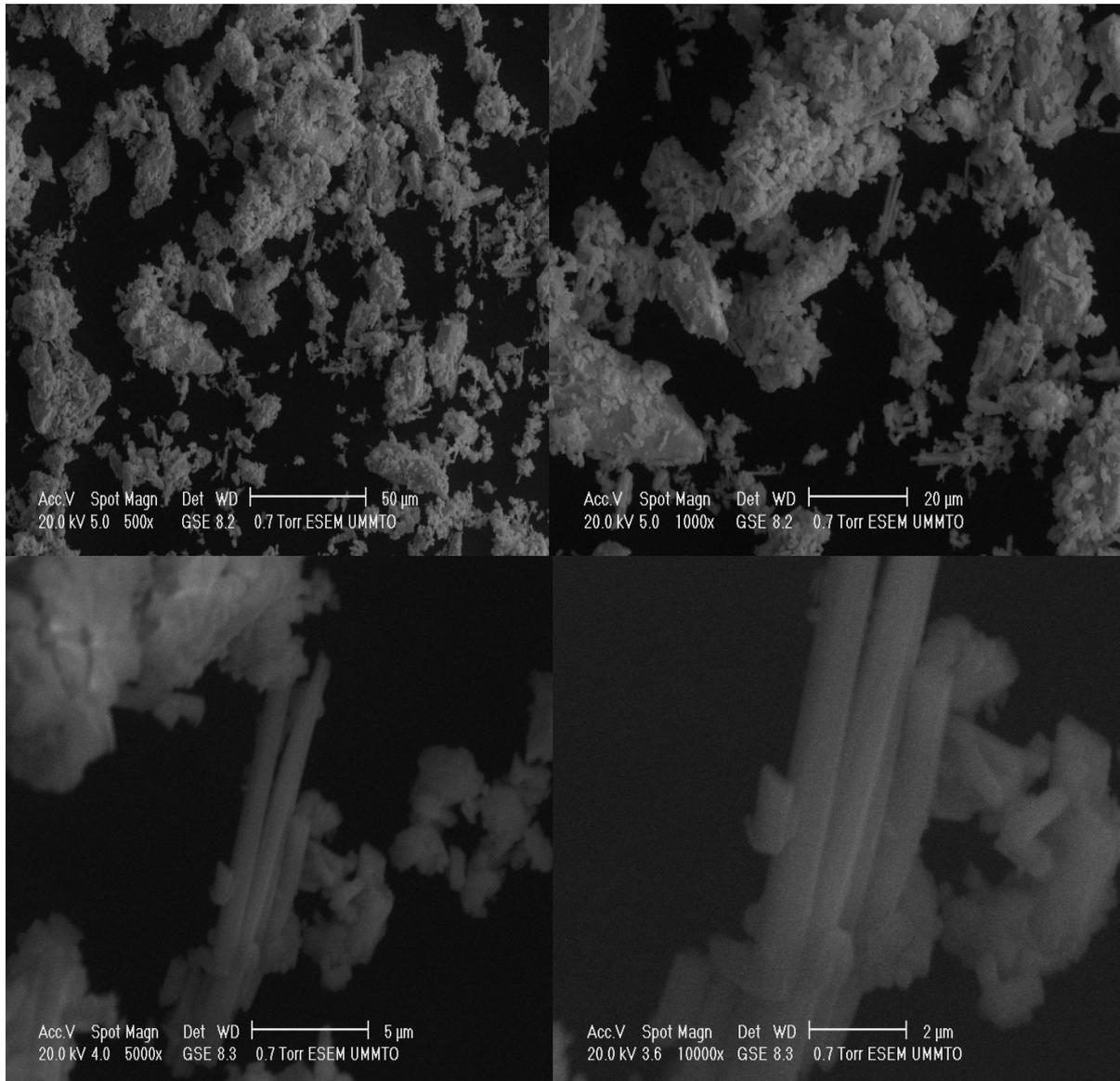
**Fig.d.** $\beta\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$

La morphologie du sel  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3\text{O}_{34}$  est constituée d'agglomérats composé de particules sphériques



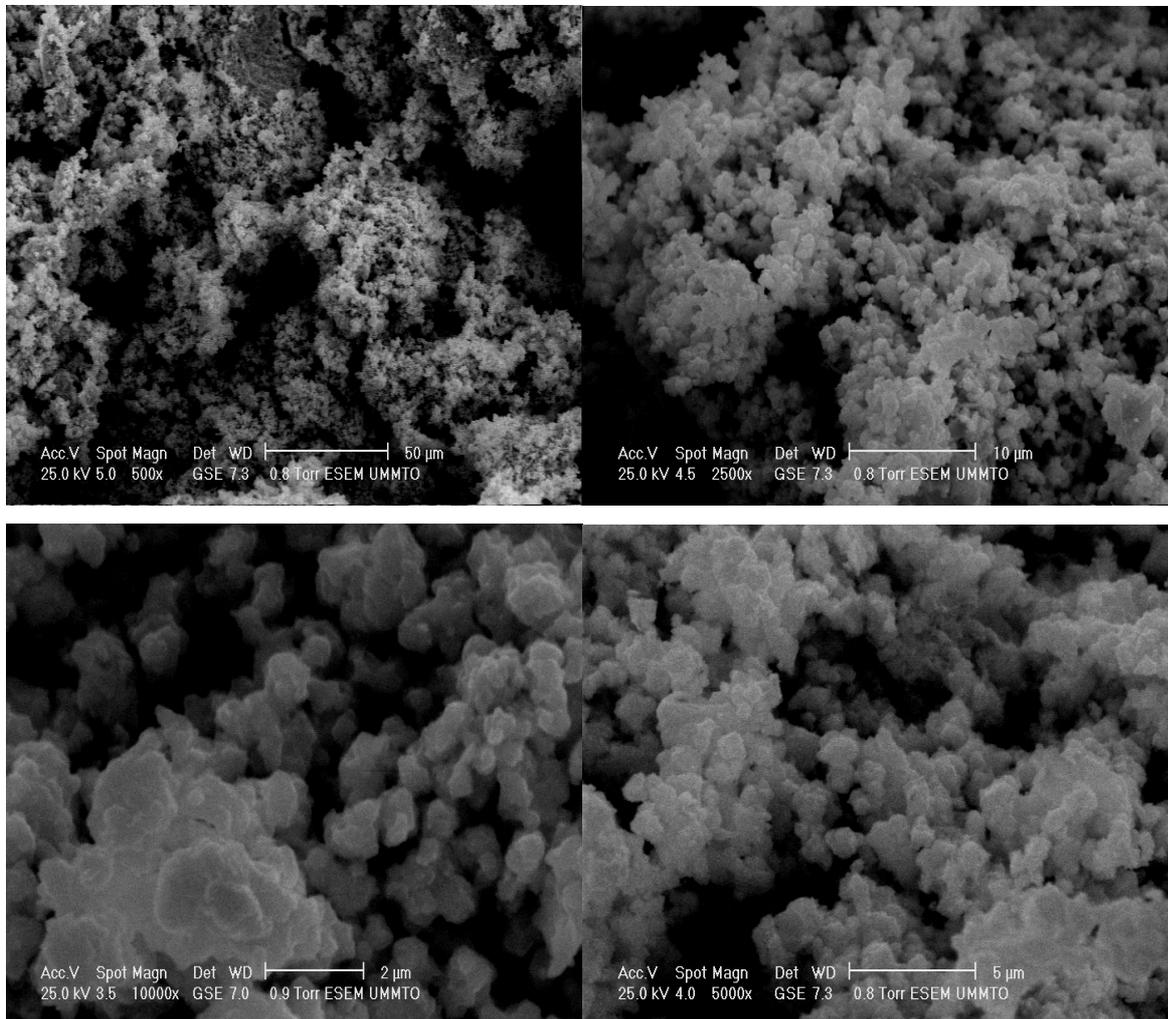
**Fig.e.** $\text{SiW}_9\text{Fe}_3\text{O}_{34}$

Le solide  $\text{CsSiW}_{11}\text{Fe}$  présente une structure spongieuse, aux forts grossissements, structure de tubulaire particulière ressort.



**Fig.f.**  $\text{Cs}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{40}$

La morphologie du  $\text{CsSiW}_{11}\text{RuO}_{39}$  obtenue est de type "chou-fleur "



**Fig.g.**  $\text{CsSiW}_{11}\text{RuO}_{39}$

## Conclusion

Grace à la caractérisation Infrarouge les quatre types d'oxygènes sont bien observés sur le spectre Infrarouge, et UV-Visible qui a confirmée l'existence des vibrations d'absorption autour de 180nm-290nm sont attribuées respectivement au  $\text{Mo}=\text{O}_t$  et  $\text{Mo}-\text{O}_b/\text{O}_c$ , de même pour la voltampérométrie qui a confirmée aussi le pouvoir redox.

## Références

- [1].Telysheva.G, Dizhbite.T, Jashinal Andersone A and Mironova.Ulmane N, Latvian, J.Phys.Tech.Sci. 24.(2006).213-218.
- [2].M.Fournier, R.Thouvenot, C.Rocchicciolli-Deltcheff, J.Chem.soc, FARADAY TRANS, 87. (1991).349-356.
- [3].S.A. Malik, J.Inorg.Nucl.chem, 32. (1970).2425.
- [4].RONGHUA.MA, FUPING, Wang, J.Coordination chemistry, 60. (2007).2421-2429
- [5].C, J.Gomez.Garcia, Jun.Peng, Honsheng.Lia, jungquan.sha, Yechao.yan, Dalton Trans,(2008).6211-6218.
- [6].Li.Juan.Zhang, Yun.Sham.zhou, Zhiyu, Guo.Su.Frang, Xiao.Zeng.You, Journal of molecular Structure, 570, (2001)83-90.
- [7].L.C.Moura, J.G.Eon, S.Caldarelli, S.Paul, Ann, Magn, Reson, 4. (2005) 86-92
- [8]Xia Zho,.Yang-Guang Li.Yong-Hui Wang,transition Met Chem. 33(2008)323-330
- [9] .Rongxin Tan a,b, Xiaohong Pang c, Hue Wang b, Shucking Cui b, Yapping Jiang d, Cheng Wang e,Xiaohong Wang a, Wenzhi Song d, Inorganic Chemistry Communications,25.(2012) 70–73

### III. Réactivité des catalyseurs dans la réaction de décomposition de l'isopropanol

#### Introduction

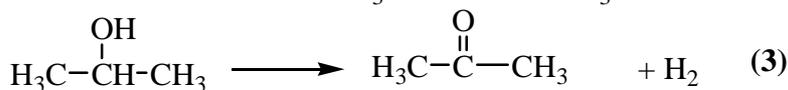
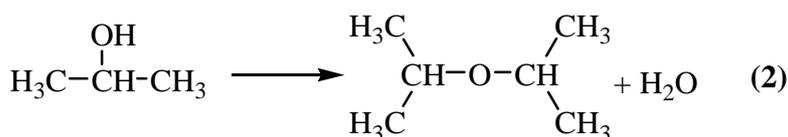
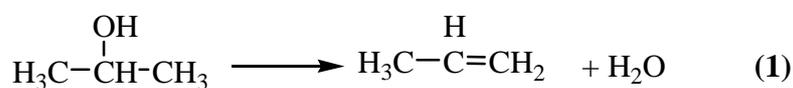
L'activation des alcanes sur les hétéropolyanions étant une réaction superficielle qui fait intervenir des sites acides du catalyseur selon les mécanismes proposés dans la littérature.

La technique la plus utilisée pour la caractérisation de l'acidité à la surface des solides HPA est bien que la conversion d'alcool sur les acides et les sels HPA en particulier la réaction de décomposition de l'isopropanol.

La réaction de décomposition de l'isopropanol en propène, éther diisopropylique et en cétone s'effectue sur des sites acido-basiques et/ou redox.

La déshydratation de l'isopropanol en propène ou en éther diisopropylique s'effectue sur des sites acides de Lewis et de Brönsted, alors que la déshydrogénéation en cétone à lieu sur des sites redox ou basique (1).

Les mécanismes suivant résument les trois réactions de conversion :

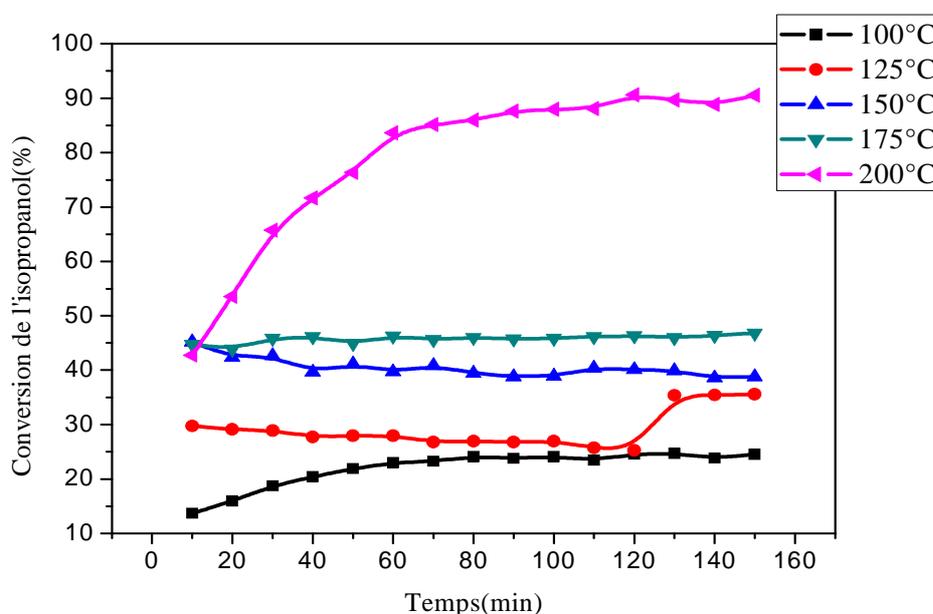


Les catalyseurs préparés ont été testés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. La réaction a été effectuée dans un réacteur en inox sous forme U ce dernier contient 0,5g du catalyseur. Le réacteur est placé à l'intérieur d'un four cylindrique relié à un programmeur de température. Le débit du gaz porteur des vapeurs d'isopropanol (N<sub>2</sub>) est de 2l/h à pression atmosphérique. La pression de vapeur saturante de l'isopropanol est fixée à 40mmHg.

### III.1. Etude de la conversion de l'isopropanol sur les acides $H_4SiW_{12}O_{40}$ et $H_4SiMo_{12}O_{40}$

Nous avons testés l'activité des acides  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  dans la réaction de décomposition de l'isopropanol dans un domaine de température compris entre 100°C et 200°C.

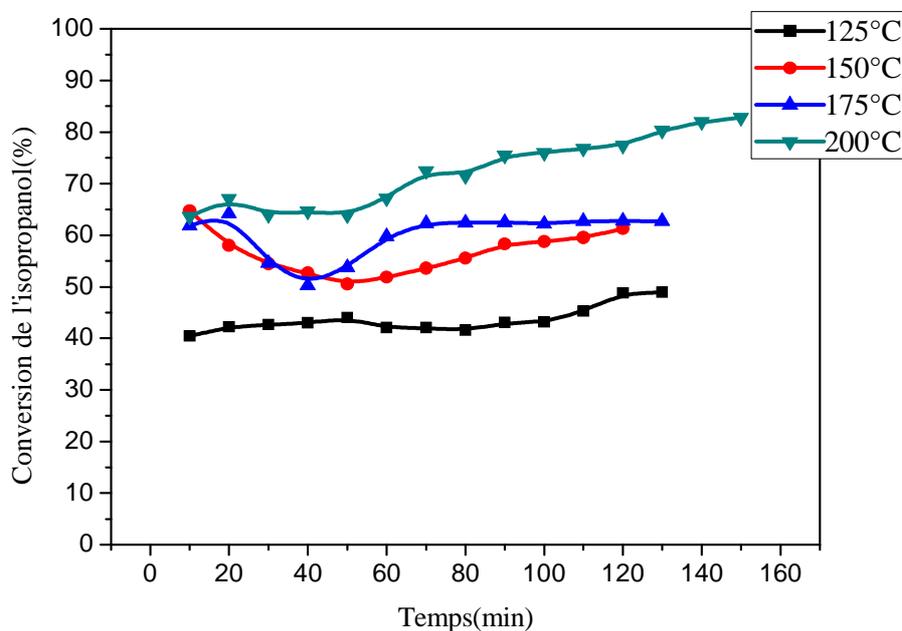
L'évolution de la conversion en fonction du temps pour chaque température étudiée est représentée sur la figure III.1 et III.2 pour l'acide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  respectivement. Le régime stationnaire est atteint dès la première heure de travail quelque soit la température de la réaction. Des conversions importantes en isopropanol sont obtenues à basses températures sur l'acide  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  qui sont de l'ordre de 28% à 100°C, 35% à 125°C, 40% à 150°C et 90% à 200°C.



**Fig. III.1. Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d'azote sur  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ .**

L'acide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  présente un comportement catalytique similaire à celui de  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  dans le domaine de température étudiée (125°C-200°C), en effet la conversion de l'isopropanol est favorisée avec l'élévation de la température de la réaction. Elle passe ainsi de 48% à 59% lorsque la température passe de 125°C à 150°C, et de 62% à 82% lorsque la température passe de 175°C à 200°C comme le montre la figure (III.2).

Les performances catalytiques des deux acides testés dans la réaction de l'isopropanol sont dues à l'acidité élevée que possède l'acide silicomolybdique ( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ) et son homologue silicotungstique ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ). Les sites acides de Brønsted et de Lewis et leurs forces sont favorables à la réaction de décomposition de l'alcool.



**Fig.III.2. Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>) sur H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.**

Les produits de la réaction de décomposition de l'isopropanol sont le propène et l'éther ; leurs formations dépendent fortement de la température de réaction comme le montre le tableau 1.

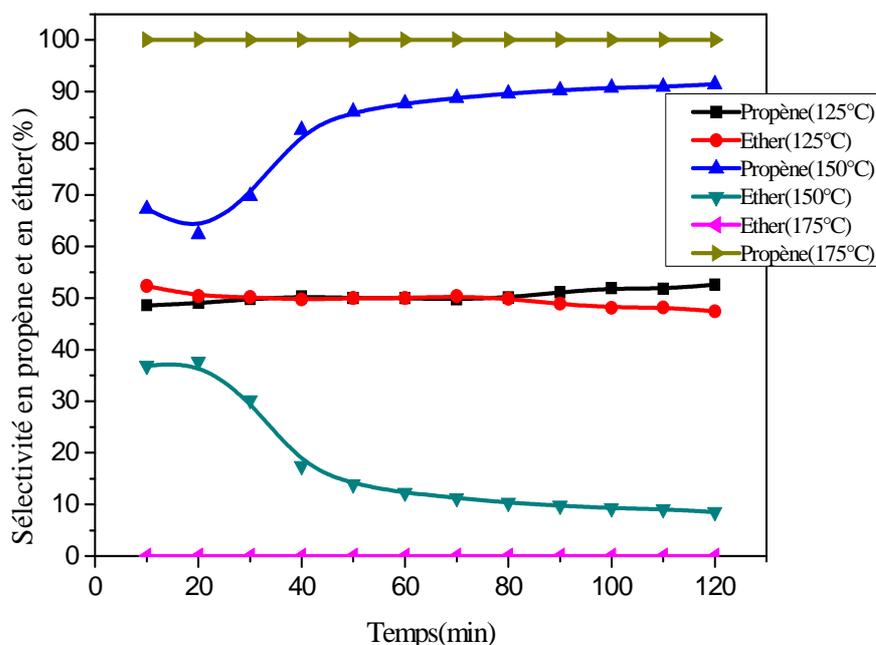
A une température de 100 °C, le propène et l'éther sont obtenus presque dans les mêmes proportions. La sélectivité en éther diisopropylique diminue lorsque la température de réaction augmente. Au-delà de 150 °C, seul le propène est obtenu. Ce résultat montre que l'éther est formé sur les sites acides de Brönsted, alors que le propène se forme sur les sites acides de Brönsted et les sites acides de Lewis.

**Tableau .1. Performances catalytiques des acides H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>**

| Composés  | T (°C) | Conversion(%) | Sélectivité(%) |       |
|---|--------|---------------|----------------|-------|
|   |        |               | propène        | éther |
| H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 100    | 24            | 60             | 40    |
|   | 125    | 35            | 80             | 20    |
|   | 150    | 42            | 90             | 10    |
|   | 175    | 46            | 100            | /     |
|   | 200    | 90            | 100            | /     |
| H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>  | 100    | /             | /              | /     |
|   | 125    | 48            | 53             | 47    |
|   | 150    | 61            | 91             | 9     |
|   | 175    | 64            | 100            | /     |
|   | 200    | 82            | 100            | /     |

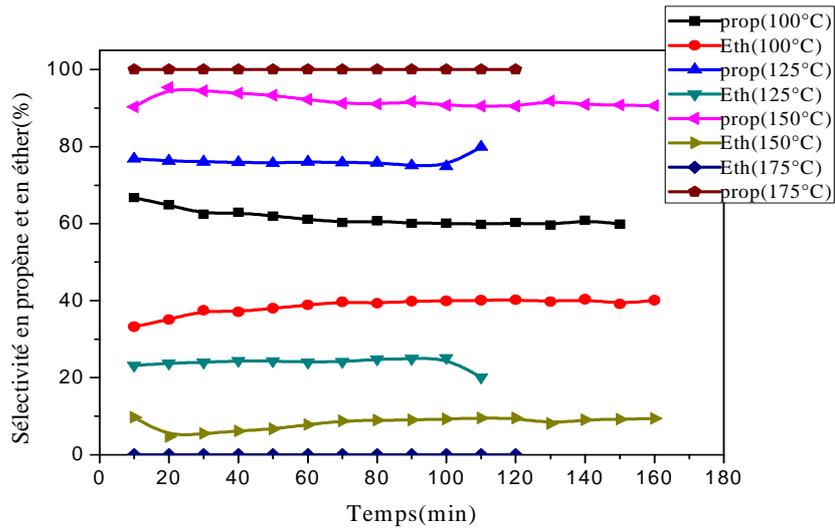
Les figures III.3 et III.4 montrent l'évolution des sélectivités en propène et en éther en fonction du temps à différentes températures.

Dans le cas de l'acide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  à la première température  $125^\circ C$  une sélectivité de 50% est obtenue dès la première heure de travail en propène et en éther. L'obtention du propène et de l'éther mis en évidence l'existence des deux sites acides de Bronsted et de Lewis. A  $150^\circ C$  la sélectivité en propène augmente d'une manière importante (90%) contrairement à celle de l'éther qui diminue (10%) et à  $175^\circ C$  la sélectivité en propène est de 100% d'où la disparitions totale de l'éther cela est due a l'absence des sites de Brönsted (les protons) qui favorisent la formation de l'éther. A température de  $180^\circ C$ , les HPA perdent complètement ces protons sous forme d'eau d'hydratation.



**Fig.III.3. Evolution des sélectivités en propène et en éther en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d'azote sur  $H_4SiW_{12}O_{40}$ .**

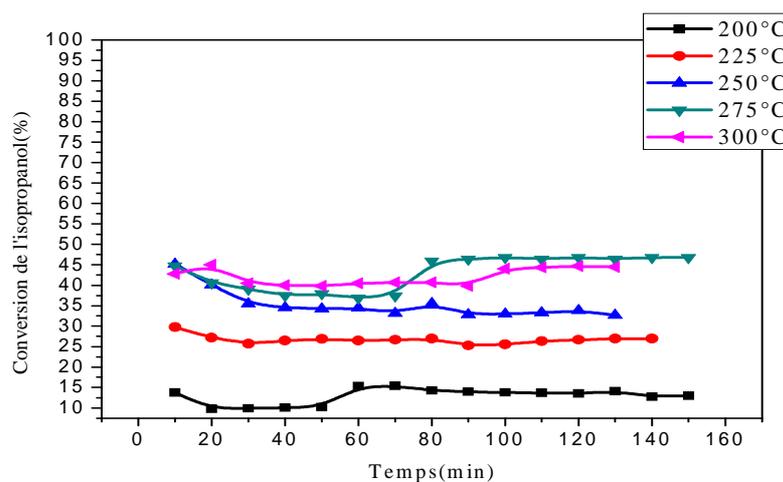
Le même résultat est constaté pour l'acide  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  ou la sélectivité en propène qui pourrait être attribuée à la l'augmentation de la force d'acidité, cette dernière augmente en fonction de la température contrairement a celle de l'éther qui diminue avec l'augmentation de la température.



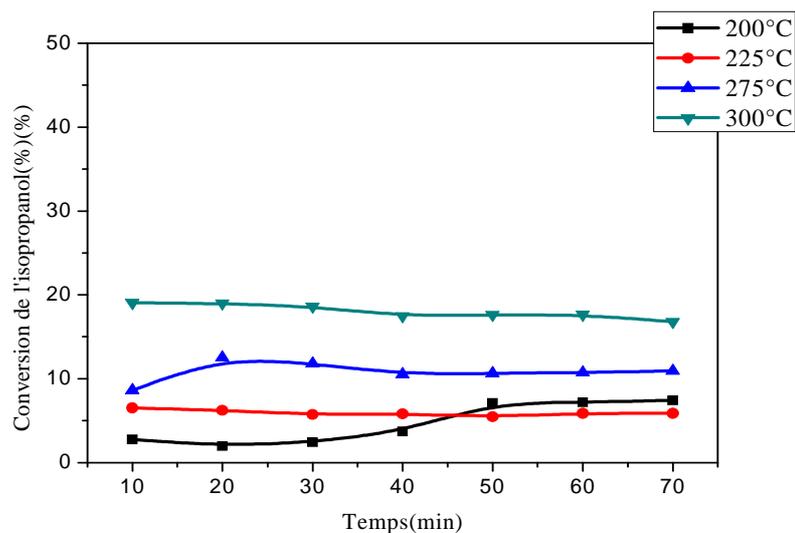
**Fig.III.4.**Evolution des sélectivités en propène et en éther en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d’azote sur  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ .

**III.2. Etude de la conversion de l’isopropanol sur sels hétéropolysels :**

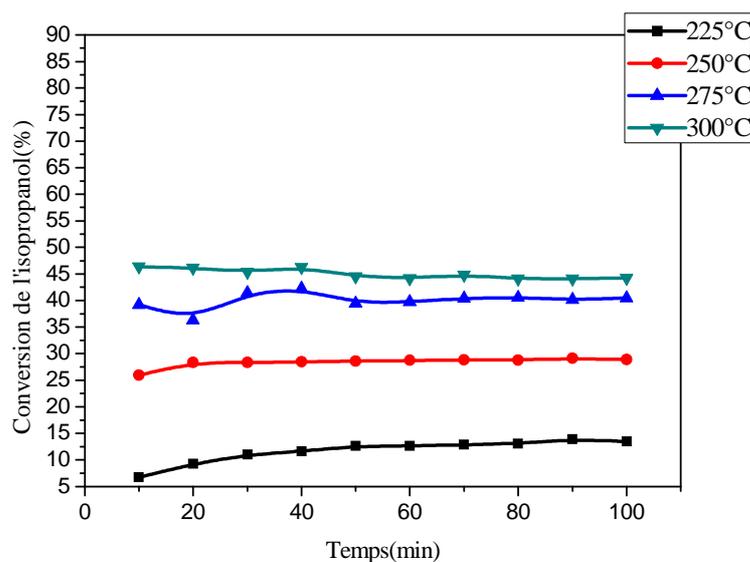
Les résultats catalytiques de la conversion de l’isopropanol sur les hétéropolysels  $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}MnO_{40}$ ,  $Cs_5SiW_{11}FeO_{39}$ ,  $SiW_{10}Co_2$  et  $SiW_9Fe_3$  en fonction du temps à différentes températures (200°C-300°C) sont regroupés dans le tableau 2 et les figures III.5 à III.8. Le régime stationnaire est pratiquement atteint dès la première heure pour l’ensemble des sels HPA et ce quelque soit la température de la réaction (200°C-300°C) comme le montre les figures III.5 à III.8.



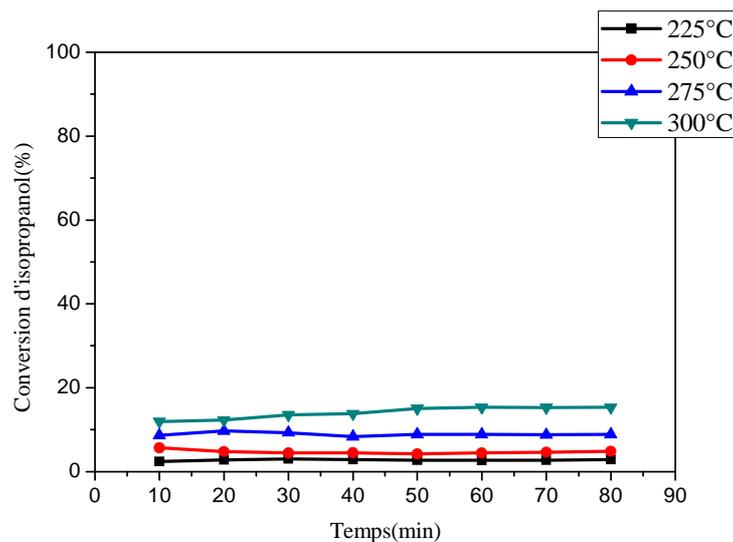
**Fig.III.5.**Evolution de la conversion de l’isopropanol en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d’azote sur  $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}MnO_{40}$ .



**Fig.III.6.** Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d'azote sur Cs<sub>5</sub>SiW<sub>11</sub>FeO<sub>39</sub>.



**Fig.III.7.** Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d'azote sur SiW<sub>10</sub>Co<sub>2</sub>.



**Fig.III.8.** Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps à différentes températures sous atmosphère d'azote sur  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$

Les hétéropolysels sont moins actifs que les acides  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ils sont actifs qu'à partir d'une température de  $200^\circ\text{C}$ . Ils produisent sélectivement le propène à l'exception du composé  $\text{SiMo}_{11}\text{Mn}$  qui a la formation de l'éther à l'état de trace comme on l'observe dans le tableau 2. La conversion en isopropanol ne dépasse pas les 44% à  $300^\circ\text{C}$  sur les hétéropolysels alors qu'avec les acides à  $200^\circ\text{C}$  la conversion avoisine les 90%. Les composés mono et tri lacunaires à base de fer ( $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  et  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$ ) présentent de faible conversion et ce quelque soit la température de la réaction, la conversion ne dépasse pas les 17% pour le mono-lacunaire et 15% pour le tri-lacunaire. Les hétéropolysels  $\text{SiMo}_{11}\text{Mn}$  et  $\text{SiW}_{10}\text{Co}_2$  affichent des comportements similaires quelque soit la température de la réaction.

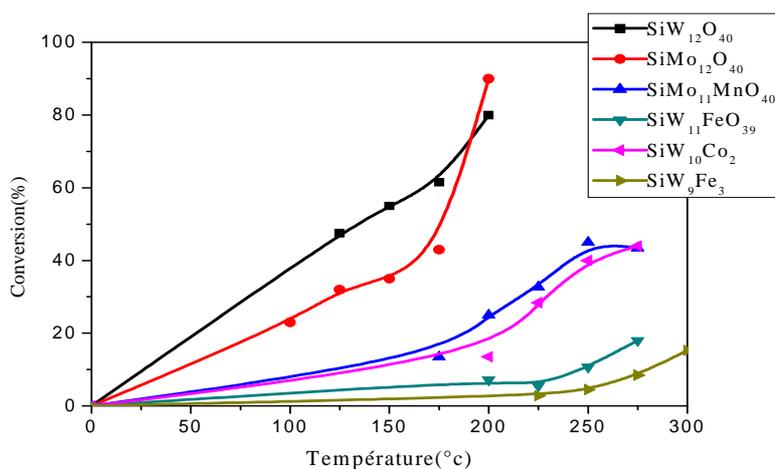
**Tableau.2 . Performances catalytiques de l'ensemble des hétéropolysels :**

| Composés                              | T ( $^\circ\text{C}$ ) | Conversion (%) | Sélectivité(%) |            |
|---------------------------------------|------------------------|----------------|----------------|------------|
|                                       |                        |                | Propène        | Ether      |
| <b>SiMo<sub>11</sub>Mn</b>            | <b>200</b>             | <b>13,5</b>    | <b>100</b>     | /          |
|                                       | <b>225</b>             | <b>32</b>      | <b>100</b>     | /          |
|                                       | <b>250</b>             | <b>35</b>      | <b>92</b>      | <b>8</b>   |
|                                       | <b>275</b>             | <b>40</b>      | <b>92,4</b>    | <b>7,6</b> |
|                                       | <b>300</b>             | <b>44</b>      | <b>100</b>     | /          |
| <b>SiW<sub>11</sub>Fe</b>             | <b>200</b>             | /              | /              | /          |
|                                       | <b>225</b>             | <b>7</b>       | <b>100</b>     | /          |
|                                       | <b>250</b>             | <b>6,5</b>     | <b>100</b>     | /          |
|                                       | <b>275</b>             | <b>10,9</b>    | <b>100</b>     | /          |
|                                       | <b>300</b>             | <b>17</b>      | <b>100</b>     | /          |
| <b>SiW<sub>10</sub>Co<sub>2</sub></b> | <b>200</b>             | /              | /              | /          |
|                                       | <b>225</b>             | <b>13,5</b>    | <b>100</b>     | /          |

|                                      |            |             |            |   |
|--------------------------------------|------------|-------------|------------|---|
|                                      | <b>250</b> | <b>28,5</b> | <b>100</b> | / |
|                                      | <b>275</b> | <b>40</b>   | <b>100</b> | / |
|                                      | <b>300</b> | <b>44</b>   | <b>100</b> | / |
| <b>SiW<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub></b> | <b>200</b> | /           | /          | / |
|                                      | <b>225</b> | <b>2,5</b>  | <b>100</b> | / |
|                                      | <b>250</b> | <b>4,5</b>  | <b>100</b> | / |
|                                      | <b>275</b> | <b>9</b>    | <b>100</b> | / |
|                                      | <b>300</b> | <b>15,3</b> | <b>100</b> | / |

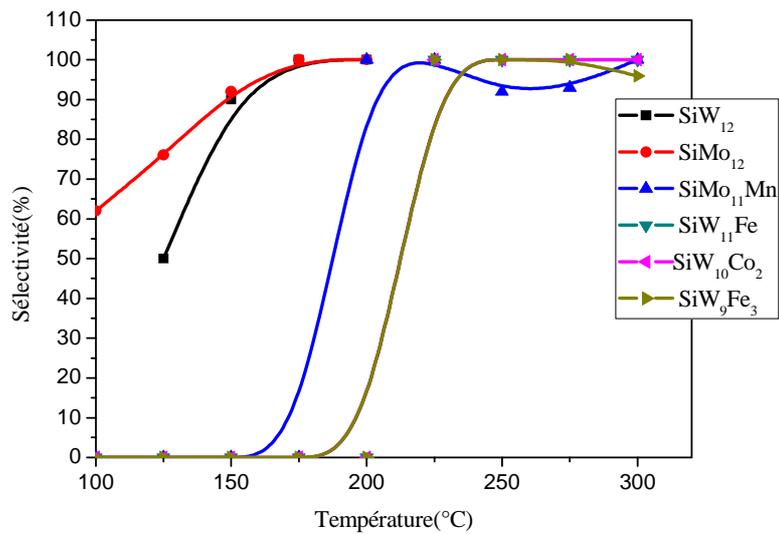
### III.3. Influence de la température sur la réaction de décomposition de l'isopropanol :

La conversion de l'alcool diisopropylique dépend fortement de la température pour l'ensemble des catalyseurs testés. La conversion passe de 20% à 90% lorsque la température augmente de 100°C à 200°C dans le cas des acides, dans le cas des sels la conversion passe d'environ de 2% à 44% pour des températures de 200 à 300°C.



**Fig.III.9. Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction des différentes températures sous atmosphère d'azote sur l'ensemble des catalyseurs.**

A l'exception des acides, les hétéropolysels conduisent sélectivement au propène et ce quelque soit la température.

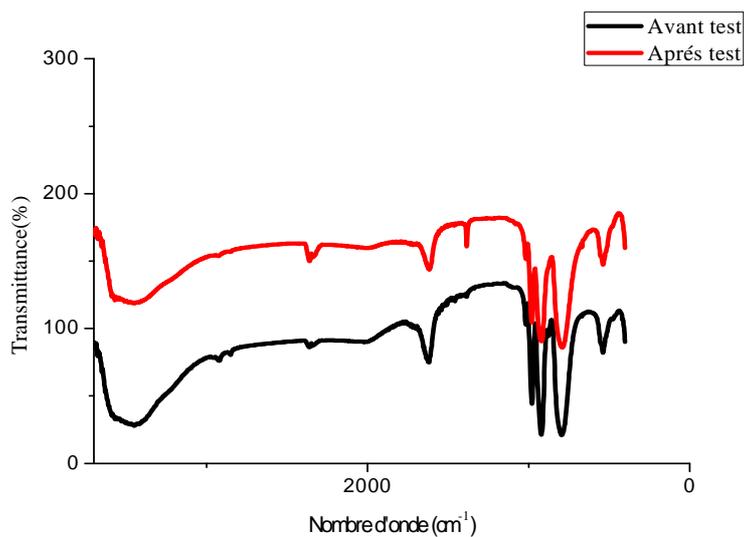


**Fig.III.10.** Evolution des sélectivités en propène en fonction de la température sous atmosphère d'azote

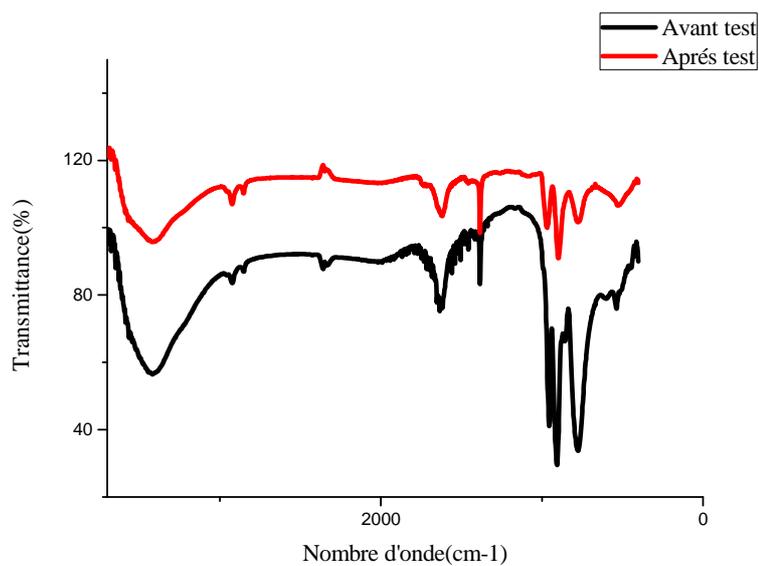
#### ***III.4. Résultats Infrarouge des différents Catalyseurs après test catalytique :***

Après test nous avons caractériser systématiquement les composés par la spectroscopie infrarouge, il ressort de cette étude que les acides sont stables, aucune modification de la structure n'est observée aux niveau des deux acides  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  comme le montre les figure 1 et 2 cela est du aux basses température qui ne dépasse pas les 200°C.

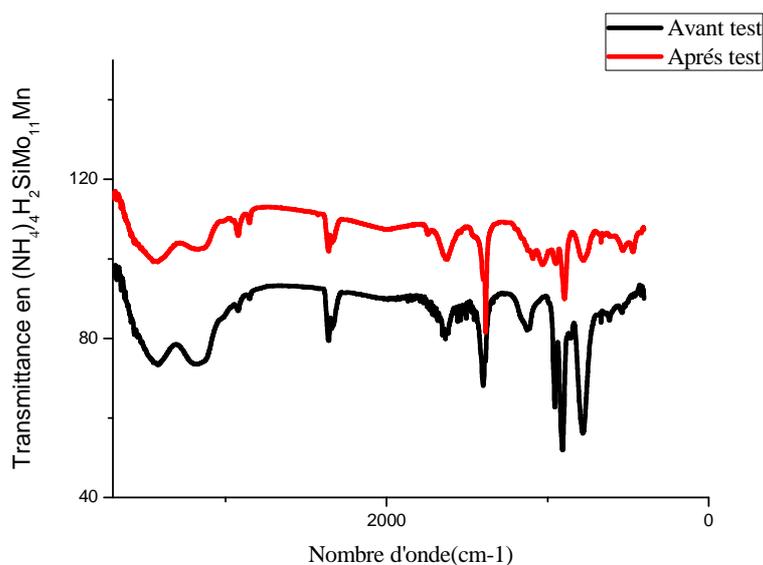
Par ailleurs les hétéropolysels subissent des modifications importantes dans leurs structures comme le montre les figures 13 et 14. L'absence des quatre bandes caractéristique de la structure de Keggin confirme la destruction totale ou partielle de l'hétéropolysel, cela est due principalement à l'élévation de la température de réaction qui dépasse les 350°C.



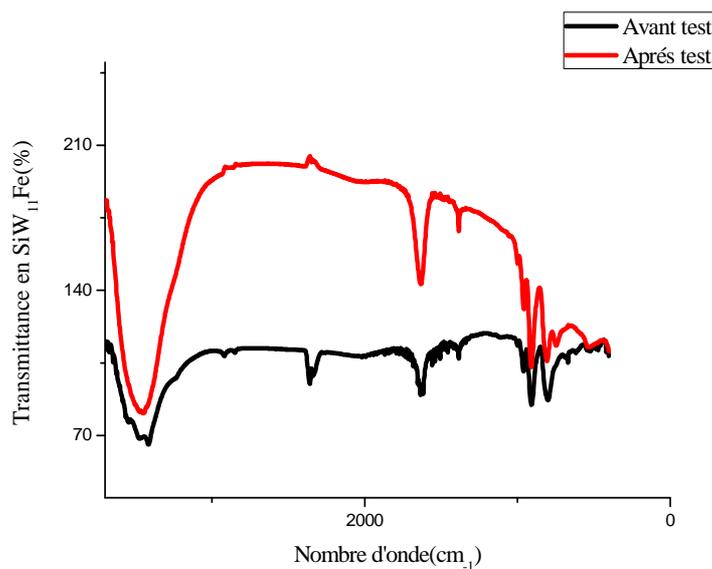
**Fig.11. Spectre infrarouge de l'acide H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> avant et après test catalytique.**



**Fig.12. Spectre infrarouge de l'acide H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> avant et après test catalytique.**



**Fig.13.Spectre infrarouge du sel  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{MnO}_{40}$  avant et après test catalytique**



**Fig.14.Spectre infrarouge du sel  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  avant et après test catalytique**

### *Conclusion :*

On constate que la conversion augmente avec l'élévation de la température de la réaction et ce indépendamment de la nature de l'hétéropolycomposé, tandis que la sélectivité en propène augmente en fonction de la température contrairement à celle de l'éther diisopropylique.

### *Références*

- [1] Ouarda BENLOUNES, Sadia MANSOURI, Chérifa RABIA et Smain HOCINE ; *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2009, 34 (4), 227-240.

### *Conclusion générale*

Les résultats obtenus dans cette étude mettent en évidence l'effet de l'ion de coordination ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ), et du contre ions ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) et des condition opératoires sur le caractère acido-basique et redox des catalyseurs

- La spectroscopie IR et UV-Visible, ont permis de vérifier que tous les catalyseurs synthétisés ont la structure de Keggin.
- La voltammétrie cyclique confirme aussi le pouvoir redox.
- Le MEB montre bien l'état de surface et la porosité que possèdent chacun des solides.
- Nous avons testé l'activité catalytique des catalyseurs synthétisés dans une réaction de décomposition de l'isopropanole dans un domaine de température à pression atmosphérique les produit de cette réaction sont le propène et l'éther disopropylique .
- Nous avons suivis la conversion en fonction du temps et nous avons remarqué que le régime stationnaire est atteint dans les première heures de travail .

Il ressort de cette étude que les hétéropolysels  $\text{SiMo}_{11}\text{Mn}$  et  $\text{SiW}_{10}\text{Co}_2$  sont très actifs, très sélectif par rapport au hétéropolysels  $\text{SiW}_{11}\text{Fe}$  et  $\text{SiW}_9\text{Fe}_3$ .

- A basse température la conversion est de 90% pour les acides  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .
- Les hétéropolysels sont moins actifs que les hétéropolyacides. A différentes températures, on note que 40% de conversions.

Une catalyse acide majoritaire caractérisée par la formation du propène est observée, quelque soit la température de la réaction.