

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



## MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

## MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie physique

Par

**KRIM Karima**

Thème

**HÉTÉROPOLYCOMPOSÉS PHOSPHOMOLYBDIQUE ET  
PHOSPHOTUNGSTIQUE : PRÉPARATION CARACTÉRISATION  
RÉACTIVITÉ DANS LA RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE  
L'ISOPROPANOL**

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

Mr. TEZKRATT Said  
Mr. HOCINE Smain  
Mr. CHEKNOUN Salem  
Melle. EL NADJAR Widad

|            |         |              |
|------------|---------|--------------|
| MCA        | - UMMTO | Président    |
| Professeur | - UMMTO | Rapporteur   |
| MAA        | -UAMB   | Examineur    |
| MCB        | -UMBB   | Examinatrice |

# REMERCEMENTS

*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.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **S.TEZKRATT**, Maître de conférences à l'université de l'UMMTO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir présider ce jury.*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à monsieur **S.HOCINE**. Professeur à l'UMMTO, qui m'a encadré avec compétence, disponibilité et efficacité pendant ces trois mois de stage. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour tous ce qu'il m'a appris et pour ces nombreux conseils.*

*Je remercie vivement Monsieur **S.CHEKNOUN**, Maître assistant à l'UAMB qui a accepté d'examiner ce travail. Je le remercie également de m'avoir fait profiter de son expérience, et surtout pour sa sympathie et son humour.*

*J'exprime mes profonds remerciements à mademoiselle **W.EL NADJAR**, Maître de conférences à l'UMBB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je tiens à remercier tous particulièrement mademoiselle **Z.TOUATI**, pour ses conseils pratiques, son aide, sa bonne humeur et pour ces nombreuses qualités humaines.*

*Un grand merci à tous mes amis surtout mes super copines (Lynda et Chahinez) qui me laisseront un souvenir inoubliable de ces années à bastos. Je remercie particulièrement Djaouida, mon amie de toujours qui m'a soutenue tous au long de ce travail. Je fais un remerciement spécial à Mebarek de m'avoir soutenu d'une certaine manière.*

*Enfin je remercie ma famille. Merci à mes parents pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix, pour m'avoir encouragé et qui ont fait ce que je suis. Merci à mes sœurs et mon frère, qui m'ont toujours encouragé, et particulièrement mes cousins et cousines surtout ma tante Karima et ma cousine Malika pour leur soutien.*

# SOMMAIRE

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

## CHAPITRE I

### MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1.INTRODUCTION.....                                                                | 2  |
| I.2.GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES.....                                       | 2  |
| I.2.1-Historique.....                                                                | 2  |
| I.2.2-Structure.....                                                                 | 3  |
| I.2.3-structure de Keggin lacunaire .....                                            | 4  |
| I.2.4-structure de composés sandwich de type Keggin.....                             | 4  |
| I.3-PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATE.....                                             | 5  |
| I.3.1-Propriétés thermique .....                                                     | 5  |
| I.3.2-Propriétés acide.....                                                          | 6  |
| I.3.3-Propriétés redox.....                                                          | 6  |
| I.4-Utilisation des heteropolyacides en catalyse.....                                | 7  |
| I.5- Utilisation des polyoxométallates comme catalyseurs de réactions d'oxydation... | 8  |
| I.6-Décomposition de l'isopropanol.....                                              | 8  |
| Références bibliographiques.....                                                     | 10 |

## CHAPITRE II

### PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIE DES HETEROPOLYANIONS

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1.INTRODUCTION.....                                                  | 11 |
| II. 2. SYNTHSE DES CATALYSEURS .....                                    | 12 |
| II.2.1. synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ ..... | 12 |
| II.2.2. synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}, XH_2O$ .....   | 13 |
| II.2.3. synthèse de l'hétéropolysel.....                                | 13 |

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>II.3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS.....</i>                                                     | <i>14</i> |
| II.3.1. Analyse par spectroscopie Infra-rouge.....                                                                    | 14        |
| II.3.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible .....                                                                    | 15        |
| II.3.3. Analyse par voltampérométrie .....                                                                            | 18        |
| II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage .....                                                         | 20        |
| <i>II.4. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS SANDWICH .....</i>                                                                     | <i>23</i> |
| II.4.1. Synthèse du tri-lacunaire $\alpha$ -A $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ..... | 23        |
| II.4.2. Synthèse $\text{K}_{12}\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ .....             | 23        |
| <i>II.5. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE COMPOSÉS SANDWICH .....</i>                                                 | <i>23</i> |
| II.5.1. Analyse par spectroscopie Infra-rouge .....                                                                   | 23        |
| II.5.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible .....                                                                    | 25        |
| II.5.3. Analyse par voltampérométrie .....                                                                            | 27        |
| II.5.4. Analyse par microscopie électronique à balayage .....                                                         | 29        |
| <i>Références bibliographiques.....</i>                                                                               | <i>32</i> |

## **CHAPITRE III**

### **REACTIVITE DES HETEROPOLYANIONS**

|                                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>III.1-INTRODUCTION.....</i>                                                                       | <i>33</i> |
| <i>III.2-REACTION DE DESHYDRATATION DE L'ISOPROPANOL.....</i>                                        | <i>33</i> |
| III.2.1-Mise en œuvre de la réaction .....                                                           | 33        |
| III.2.2- Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs.....                                | 33        |
| III.2.3-Effet de la température et de la composition des catalyseurs sur l'activité catalytique..... | 36        |
| III.2.4-Spectre Infra-rouge des catalyseurs après réaction.....                                      | 38        |
| <i>III.3-CONCLUSION.....</i>                                                                         | <i>40</i> |
| <i>Références bibliographiques.....</i>                                                              | <i>41</i> |

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b> | <b>42</b> |
|---------------------------------|-----------|

# ***INDRODUCTION GÉNÉRALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

En catalyse hétérogène les réactions d'isomérisation, alkylation, craquage, hydratation des oléfines et déshydratation des alcools font intervenir les propriétés acides de Bronsted et/ou de Lewis. Les polyoxométallates sont des acides forts puisqu'ils possèdent des propriétés acido-basiques de Bronsted et/ou de Lewis. Pour cela la catalyse acide par les polyoxométallates fait l'objet de plusieurs travaux de recherche fondamentale et appliqué

La technique la plus utilisée pour évaluer les propriétés acido-basique et redox d'un solide est la décomposition de l'alcool isopropylique. Selon la nature du catalyseur et les conditions opératoires, l'isopropanol peut subir une déshydratation en propène et/ou en éther diisopropylique et /ou une déshydrogénation en acétone. La déshydratation nécessite des sites acides et la déshydrogénation des sites redox ou basiques.

Le but de notre travail est de préparer et caractérisé des catalyseurs polyoxométallates de type Keggin, et d'évaluer leurs propriétés catalytique acido-basique en utilisant une réaction modèle, telle que la réaction de décomposition de l'isopropanol.

L'étude s'articulera de la manière suivante :

Le premier chapitre portera sur l'étude bibliographique des polyoxométallates, à savoir leurs propriétés physico-chimiques et leur utilisation en catalyse homogène et hétérogène.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des acides phosphomolybdique et phosphotungstique, un hétéropolysel, un composé tri-lacunaire et deux composés sandwich.

Dans le dernier et troisième chapitre nous présenterons les résultats de l'étude de la réactivité des polyoxométallates dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Enfin une conclusion générale résume les résultats essentiels de ce travail.

# ***CHAPITRE I***

## ***MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE***

## I.1.INTRODUCTION

Dans cette partie, nous nous contenterons de décrire succinctement les principales caractéristiques structurales et les propriétés physiques et chimiques des polyoxométallates classiques. Cette démarche permettra de mieux mettre en évidence la variété des nouvelles structures synthétisées et étudiées dans ce travail.

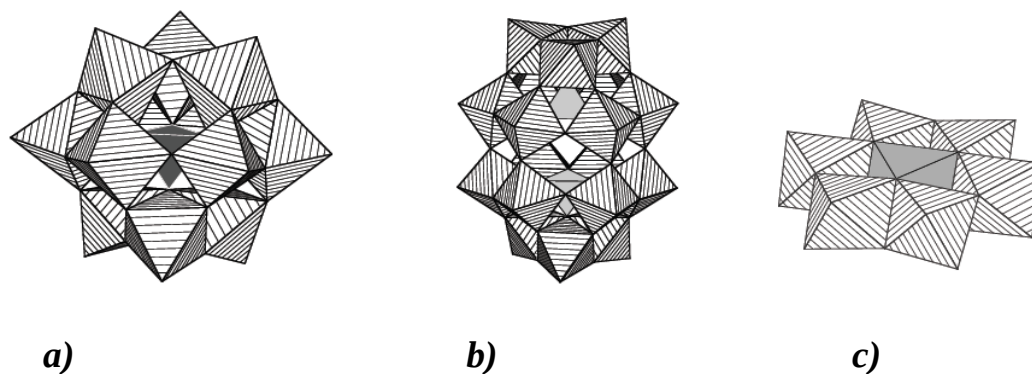
## I.2.GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

### *I.2.1-Historique*

Le premier polyoxometallate fut découvert en 1826 par Berzelius[1,2]. Un précipité jaune qui se forme par l'ajout d'un excès de molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique. Ce produit est le  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{aq}}$ , avec une composition 12/1 (douze métaux de transition et un hétéroatome).

En 1933, à l'aide de la diffraction des rayons X Keggin a pu résoudre une des structures les plus répandues dans la chimie des POMs. Cette structure est  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , qui porte désormais son nom [1,3]. Cette structure est également de composition 12/1 ou 12 octaèdres ( $\text{WO}_6$ ) sont liés par les arêtes et par les sommets à 1 tétraèdre central ( $\text{PO}_4$ ).

En 1948, Evans a découvert la structure dite d'Anderson [1,4]  $K_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ , de type 6/1. Cette structure est un arrangement de 7 octaèdres liés entre eux par les arêtes et les sommets. Puis, en 1953, Dawson [1,5] rapporte la structure  $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$  de type 18/2.

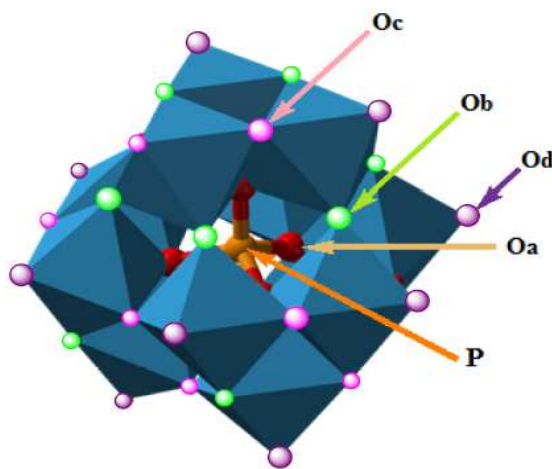


**Figure. 1.2.1 :** Trois structures classiques de polyoxométallates. a) Structure de Keggin. b) Structure de Dawson. c) Structure d'Anderson.[6]

### I.2.2-Structure

Les polyoxometallates (POMs) constituent une famille très étendue de clusters moléculaires. Ils comportent d'hétéropolyanions a pour formule brute  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ou M est l'atome addenda représenté d'une façon générale l'atome  $Mo^{VI}$ ,  $W^{VI}$  ou  $V^V$  l'hétéroélément ou l'atome central X est en générale : P, Si ou tout autre élément de transition ou même un élément non métallique. La structure de Keggin est caractérisé par le rapport  $M/X=12/1$ . Dans ce modèle, d'une part l'hétéropolyatome est lié à quatre atomes d'oxygène d'autre part chaque atome métallique est lié a six atome d'oxygène pour former un octaèdre, les octaèdres liés par deux arête forme un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$ , ces groupement sont relire entre eux par le sommet commun aux trois octaèdres de groupement  $M_3O_{13}$  est lié à l'hétéropolyatome. Quatre structures isomères de type Keggin ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) obtenus par rotation de  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  et  $180^\circ$  de l'un des octaèdres constituants respectivement [7] existent actuellement. L'isomère  $\alpha$  est le plus stable. Dans la structure de Keggin on distingue quatre types d'oxygènes :

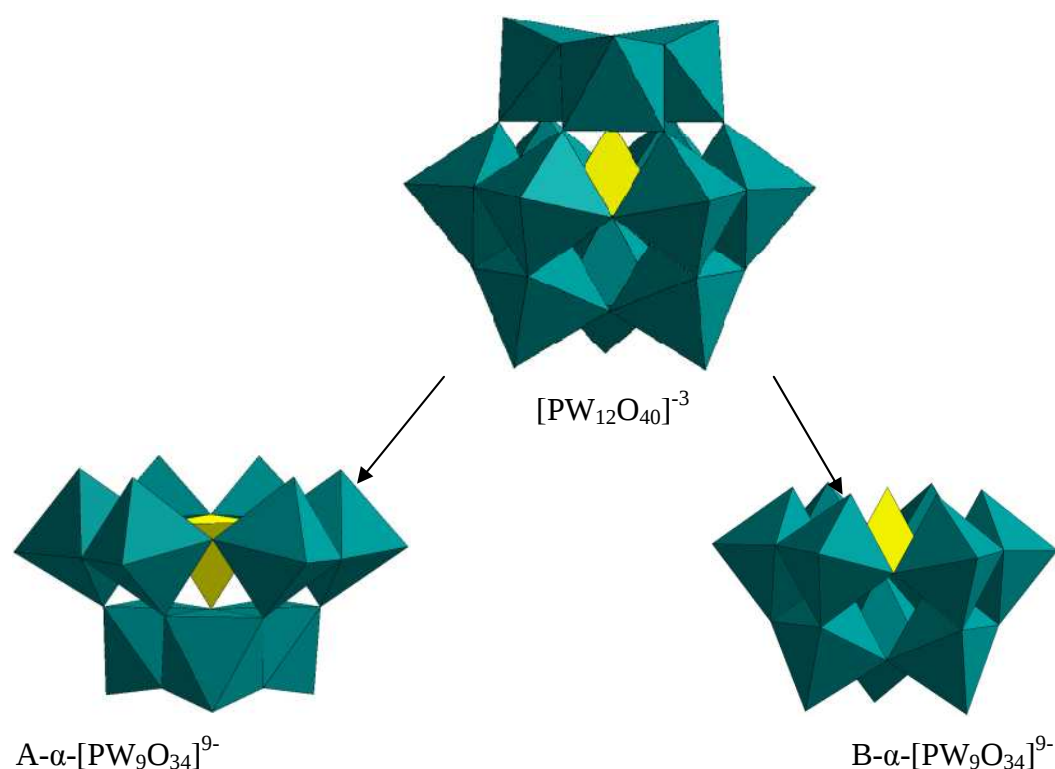
- ◆ Quatre atomes d'oxygène  $O_a$  : qui assurent la liaison entre l'atome central et les quatre groupements trimétallique  $M_3O_{13}$ .
- ◆ 12 atomes  $O_b$  : assurent la liaison entre deux groupements trimétallique  $M_3O_{13}$
- ◆ 12 atomes  $O_c$  : assurent la liaison à l'intérieur d'un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$ .
- ◆ 12 atomes  $O_t$  : (oxygène terminal) liés chacun d'eux à un seul atome métallique.



**Figure I.2.2:** Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin [8]

### I.2.3-structure de Keggin lacunaire :

La structure de Keggin dite lacunaire correspond à une structure de Keggin dans laquelle on a créé un ou plusieurs sites vacants. Ces composés lacunaires peuvent être synthétisés directement à partir d'une composition stœchiométrique des réactifs dans un milieu d'acidité approprié, ou à partir d'un hétéropolyanion saturé par dégradation partielle en milieu alcalin. On obtient des hétéropolyanions mono ou plurivacant [9]. La structure tri-lacunaire existe sous deux formes isomères qui proviennent des ions de Keggin  $\alpha$ ,  $\beta$  dite de type A et B. Si le groupement  $M_3$  retiré est formé de trois octaèdres liés par sommet le tri-lacunaire dit type A, dans le cas où les trois octaèdres sont liés par arête le tri-lacunaire dit type B comme le montre la figure (I.2.3) [10].

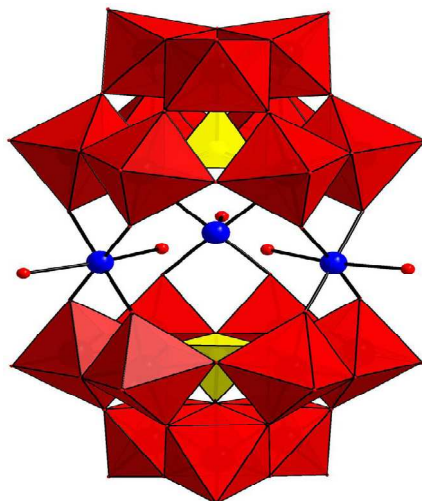


**Figure I.2.3:** Représentation des deux structures isomères tri-lacunaires [10].

### I.2.4-structure de composés sandwich de type Keggin :

Les composés sandwich de formule générale  $B-\alpha[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})]^{20-}$  (M= métal de transition), sont obtenus facilement à partir d'une solution aqueuse par réaction du tri-lacunaire  $B-\alpha(PW_9O_{34})^{9-}$  avec les ions métalliques.

La première structure de ce type d'anions a été représentée par Weakley et al pour le Co analogue en 1973[11,12]. Depuis plusieurs autres POM de type sandwich ont été rapporté et étudié y compris les composés de type Hervé et Knoth, le premier composé sandwich de type Knoth représenté par la formule  $[M^{II}_3(A-\alpha(PW_9O_{34}))]^{12-}$  à été découvert par le groupe de Knoth[13].



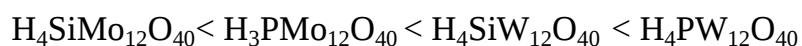
**Figure I.2.4 :** Représentation d'un compose sandwich  $[M^{II}_3(A-\alpha(PW_9O_{34}))]^{12-}$  [13].

### I.3-PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES

#### I.3.1-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 H<sub>2</sub>O) 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 suivant :



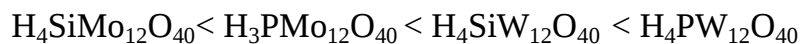
Ainsi le dernier acide se décompose au dessus de 400°C [14]

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) [15].

### ***I.3.2-Propriétés acide :***

L'anion de Keggin possède une faible densité de charge à la surface au niveau des liaisons M-Ot délocalisées d'où les protons sont très mobiles et il en résulte une forte acidité de Bronsted [14]. L'acidité des HPA est significativement plus forte que celle des acides minéraux ordinaires. On peut modifier l'acidité en faisant varier l'hétéroatome, le métal ou le contre-ion 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 [14]. Le contre ion a lui aussi une influence importante sur l'acidité. Le contre-ion possédant une plus faible électronégativité entraînera une plus forte baisse d'acidité. Une augmentation de l'acidité est observée dans la formation des sels de  $\text{Bi}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  l'origine de l'acidité des sels peut être expliqué par :

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

### ***I.3.3-Propriétés redox***

Les ions métalliques dans les POMs sont en général dans leur plus haut degré d'oxydation. Et généralement ces complexes sont des oxydants. La stabilité de l'espèce réduite et donc la réversibilité de la réduction dépendent de la structure du POM [16]. Le potentiel de réduction dépend évidemment de la structure et de l'ion métallique. Les analyses polarographiques précises et détaillées de Pierre Souchay et son école, ont d'ailleurs permis l'élucidation des relations structurales d'un grand nombre de composés polyoxométalliques . Les polyoxomolybdates sont plus facilement réduits que les polyoxotungstates. Lorsqu'on remplace un centre tungstique

par le vanadium la réduction est facilitée (l'électron est localisé sur le vanadium), alors qu'elle est plus difficile lors d'un remplacement par le niobium. Par ailleurs, la charge globale joue un rôle important, et une augmentation de la charge négative rend la réduction plus difficile. La première réduction est le plus souvent à deux électrons, parfois à un seul électron. La ou les électrons sont délocalisés sur les centres métalliques à température ambiante, mais localisés à basse température, ce qui range les POMs dans la classe II de la classification de Robin and Day. Ces composés réduits ont une coloration bleue typique et très intense (le Bleu de molybdène)[16].

Les POMs peuvent incorporer la plupart des autres métaux, et l'oxydoréduction peut être localisée sur cet hétéroatome. Le POM stabilise donc les hauts degrés d'oxydation d'un ion métallique.

#### ***1.4-Utilisation des heteropolyacides en catalyse***

La catalyse par les hétéropolyacides et par les polyoxométallates est un domaine de plus en plus étudié. Les HPAs présentent une forte acidité de Bronsted pouvant être mise à profit dans des processus de catalyse acide. Malgré leur importante variété, les plus utilisées sont les HPAs  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$  présentant la structure de Keggin. En effet, ce sont des structures stables et facilement disponibles. L'activité de ces HPAs dépend tout d'abord de leur degré d'acidité, du potentiel d'oxydation ainsi que leur stabilité thermique. Le premier procédé commercialisé basé sur la catalyse avec des HPAs est le procédé d'hydratation du propène [17]. Ce sont des catalyseurs très actifs pour les réactions de déshydratation comparés aux solides ordinaires tels que les zéolites et les aluminosilicates. Des performances supérieures de l'hétéropolycomposé sont souvent observées lorsque les conditions favorisent la phase pseudo-liquide [18].

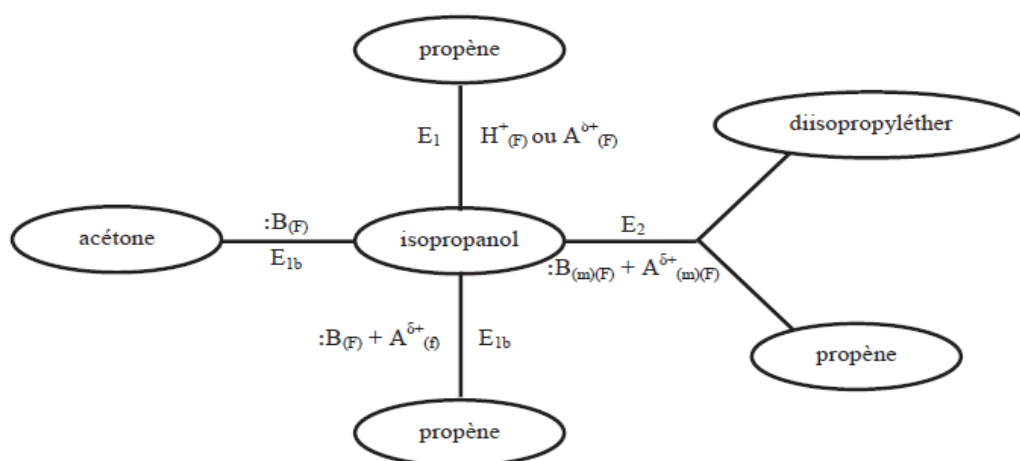
### **1.5-Utilisation des polyoxométallates comme catalyseurs de réactions d'oxydation**

La présence des groupements M-O dans la structure des POMs leur confère des propriétés oxydantes. Certaines de ces entités peuvent accepter 6 électrons sans se décomposer permettant ainsi des transformations polyélectroniques d'oxydo réductions réversibles. L'utilisation des polyoxométallates comme catalyseurs d'oxydation en phase liquide peut se faire de façon homogène ou dans un milieu biphasique[19]. Les oxydants utilisés sont principalement le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes d'alkyles, etc.

Les POMs à base de molybdène et de tungstène sont des catalyseurs efficaces pour les réactions d'oxydation avec le peroxyde d'hydrogène [1]. Ces derniers ont été utilisés pour catalyser les réactions d'oxydation avec le peroxyde d'hydrogène, comme par exemple l'époxydation des oléfines, l'oxydation des alcools, des glycols et des phénols, en milieu homogène ou biphasique.[19] Les POMs peroxy ont été identifiés comme étant les intermédiaires actifs lors de ces réactions.

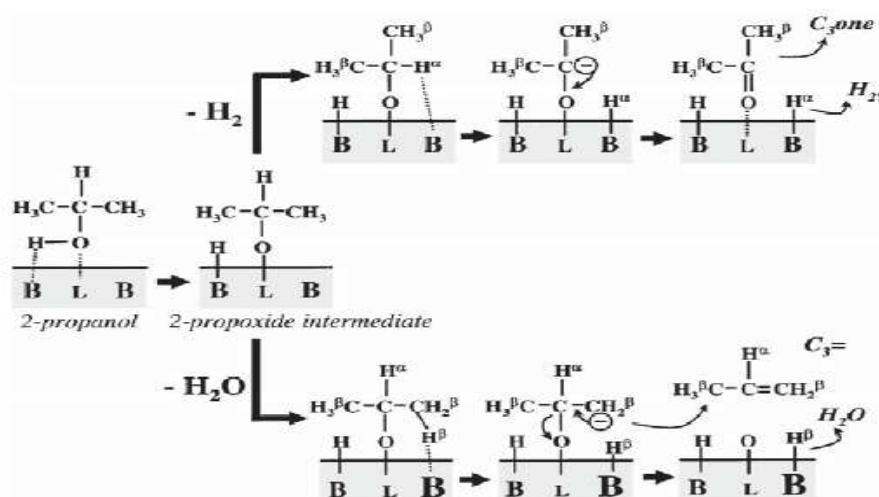
### **1.6-Décomposition de l'isopropanol**

La décomposition de l'isopropanol est utilisée comme réaction test de l'acidobasicité des catalyseurs par plusieurs auteurs [20,21]. De manière générale, la déshydratation de l'isopropanol en propène est associée à la présence de sites acides (Bronsted et/ou Lewis) et la déshydrogénation de l'isopropanol en acétone à la présence de sites basiques ou redox [22]. Gervasini *et al.* [23] proposent divers schémas réactionnels pour l'oxydation de l'isopropanol sur sites acides et/ou basiques, qui sont résumés dans la Figure(I.5.1)



**Figure.I.6.1** : Schémas réactionnels d'oxydation de l'isopropanol en produits de déshydratation, diisopropyléther et propène, et de déshydrogénation, acétone sur des sites acides de Bronsted ( $H^+$ ), de Lewis ( $A^{\delta+}$ ) et des sites basiques de Lewis ( $:B$ ), de force faible (f), moyenne (m) ou forte (F) [23].

Le mécanisme  $E_1$  implique seulement des sites acides très forts, responsables de la formation d'oléfines, tandis que le mécanisme  $E_2$ , impliquant à la fois des sites acides et basiques, conduit également à la formation d'éther. La déshydratation de l'alcool peut également s'effectuer via un mécanisme  $E_{1b}$  mettant en jeu un carbanion intermédiaire sur des solides très basiques qui possèdent des sites acides/bases aux forces non semblables. La réaction de déshydrogénation suit également un mécanisme de type  $E_{1b}$ , impliquant le même carbanion intermédiaire, la cétone étant formée par élimination de l'hydrogène selon le schéma de la figure I.5.2.



**Figure .I.6.2** : Formation de propène et d'acétone via un mécanisme  $E_{1b}$  catalysé basiquement avec L site acide faible de Lewis (cation  $M^+$ ), B site basique de force moyenne de Bronsted (oxygène combiné dans des paires M-O), B site basique fort de Bronsted (anion  $O_2^-$  isolé) [24].

**Références bibliographiques**

- [1]C. JAHIER, Thèse de doctorat de l'université Bordeaux 1(2010).
- [2] J. J. Berzelius, Poggend. Ann; Phys. Chem., 6 (1826) 369-392.
- [3] J. F. Keggin, .Nature 131(1933) 908-909.
- [4] H. T. Evans; J. Am. Chem. Soc, 70 (1948) 1291-1292.
- [5] B. Dawson, Acta Crystallogr., 6(1953) 113-126.
- [6]B.Hasenknopf, HDR de l'université de pierre et marie curie (2005)
- [7] J.Canny , F.X.Liu , G.Hervé ; C. R. Chimie 8 (2005) 1011–1016
- [8]O.Benlounes, Thèse doctorat de l'université de Mouloud Mammeri (2008)
- [9]K.Ben Tayeb,Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille (2009).
- [10]Ghada Al-kadamany,Thèse de doctorat, université de Jacob (2010)
- [11] T.J.R. Weakley, H.T. Evans, J.S. Showell, G.F. Tourné, C.M. Tourné, J.Chem. Soc. Chem. Commun. (1973) 139.
- [12] Isabel C.M.S. Santos , Jos´e A.F. Gamelas, M. Salet S. Balula , M´ario M.Q. Simões ,M. Grac¸a P.M.S. Neves , Jos´e A.S. Cavaleiro , Ana M.V. Cavaleiro; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 262 (2007) 41–47
- [13] Rami Al-Oweini , Bassem S. Bassil , Thupten Palden , Bineta Keita , Yanhua Lan, Annie K. Powell, Ulrich Kortz ; J Polyhedron 52 (2013) 461–466
- [14] I. V. Kozhevnikov, Russian Chemical Reviews, 56 (9), (1987)811-825
- [15] E.Crusson-Blouet, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (1994)
- [16] Casan Pastor, N. and P. Gomez Romero; Inorg. Chem. Mater. Sci.. Frontiers in Bioscience ,9 (2004) 1759-1770
- [17] M. Misono, N. Nojiri, Appl. Catal. , 64(1990) 1-30.
- [18] M.MISONO,Catal.Rev.Sci.Eng,26 (1987) 269-321
- [19] I. V. Kozhevnikov, Chem. Rev, 98 (1998) 171-198
- [20] G . Bond , S.J. Frodsham , P.Jubb , E F. Kozhevnikova , I V. Kozhevnikov ;J Catalysis 293 (2012) 158–164
- [21] R. Issaadi , F. Garin , C.-E. Chitour ;J Catal. Tod. 113 (2006) 166–173
- [22] F. Chami , L. Dermeche, A. Saadi,C. Rabia ; Appl Petrochem Res,3 (2013) 35–45
- [23] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, Catal. Letters, 43 (1997) 219-228.
- [24] Irène MAUPIN, Thèse de doctorat, Université de Poitier(2006)

# ***CHAPITRE II***

## ***PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIE DES HÉTÉROPOLYCOMPOSÉS***

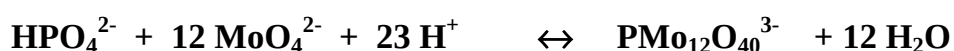
**II.1-INTRODUCTION**

Dans ce chapitre on présentera la synthèse et la caractérisation de deux hétéropolyacides, un hétéropolysel, un composé tri-lacunaire et deux composés sandwich. Notre démarche consiste à les cristalliser et les caractériser par différentes méthodes (IRTF, UV-Visible, Voltampérométrie, MEB).

**II. 2. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS****II.2.1. synthèse de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $13\text{H}_2\text{O}$ :**

La synthèse de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  se réalise selon la littérature [1,2] en deux étapes ; la première consiste à la préparation de l'hétéropolysel  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et la seconde à l'extraction de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

La réaction de formation de l'ion de Keggin s'écrit :

**Première étape:** Synthèse de  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 

29,05 g (1,2 mol) de molybdate de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont dissous dans 42 ml d'eau chaude ; 0,68 ml d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) concentré (85 %, 0,1 mole de P) est ajouté lentement, puis 28,4 ml d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) à 70 % (11,7 M soit 3,3 moles) sont ajoutés goutte à goutte à la solution précédente. Une solution trouble de couleur jaune orangé est obtenue, le précipité est filtré puis séché à l'air.

**Deuxième étape:** Extraction à l'éther de hétéropolyacide

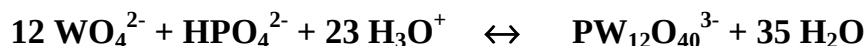
Le sel obtenu précédemment est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique HCl à 2M, l'hétéropolyacide est extrait par ajout de diéthylether, on obtient trois phases la phase inférieure qui correspond à l'éthérate de l'hétéropolyacide est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau, l'éther est ensuite évaporé sous agitation puis

on laisse la solution cristalliser a froid (4°C) des cristaux jaune se forme au bout de quelque jours puis séchée a l'air et broyés en poudre jaune.

### **II.2.2. synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ , $XH_2O$ :**

L'hétéropolyacide  $H_3PW_{12}O_{40}$  selon la littérature [3,4] est préparé en deux étapes :

La formation de l'anion de Keggin suit la réaction suivante :



#### **Première étape:**

60g de tungstate de sodium ( $Na_2WO_4$ ) sont dissous dans 60ml d'eau chaude, 3ml d'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  a 85% est ajouté lentement ensuite on ajoute HCl concentré goutte a goutte a un pH (2, 2.5), une solution blanchâtre est obtenu ensuite le précipité est filtré et séché à l'air.

#### **Deuxième étape:** Extraction à l'éther de hétéropolyacide

Le précipité obtenu est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique à 2M, l'hétéropolyacide est extrait par addition de l'éther, la solution obtenu après décantation et évaporation de l'éther est cristallisé a froid (4°C).

### **II.2.3. synthèse de l'hétéropolysel :**

Le sel d'ammonium  $(NH_4)_{40}HPMo_{11}AuO_{39}$  est préparé selon la littérature [5], on dissout 5.85g paramolybdate d'ammonium dans 30ml d'eau distillée a 50°C ; un mélange de 3ml de  $H_3PO_4$  (1M), 6ml de  $H_2SO_4$  (0.5M), 3ml de  $HAuCl_4$  et 3ml d' $H_2O$  est ajouté goutte a goutte a la solution préparé précédemment et maintenue à 0°C. On obtient une solution colorée en jaune, puis on ajoute du nitrate d'ammonium jusqu'à précipitation du sel  $(NH_4)_{40}HPMo_{11}AuO_{39}$ . Le précipité séché à l'air libre se conserve a l'abri de l'humidité.

## II.3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

### II.3.1. Analyse par spectroscopie Infra-rouge :

Les différents échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, pour vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de Keggin.

D'après la littérature [1,6] les bandes de vibration caractéristique des hétéropolyacides se situe dans la région 1200 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . L'attribution de ces bandes est répertoriée dans le (tableau II.3.1)

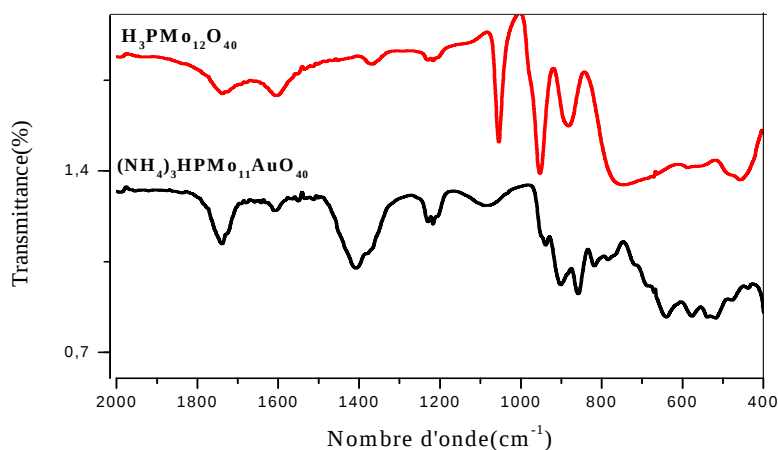
**Tableau II.3.1 :** L'attribution des bandes IR de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , l'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$

|                            | $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$ | $\nu_{\text{as}} \text{M=O}_d$ | $\nu_{\text{as}} \text{M-O}_b\text{-M}$ | $\nu_{\text{as}} \text{M-O}_c\text{-M}$ | $\delta_{\text{as}} \text{O-P-O}$ |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{PMo}_{12}$          | 1054                           | 953                            | 883                                     | 748                                     | 585                               |
| $\text{PMo}_{11}\text{Au}$ | 1082                           | 942                            | 900-858                                 | 820-782                                 | 578                               |
| $\text{PW}_{12}$           | 1080                           | 959                            | 881                                     | 782                                     | 593                               |

Dans la structure de Keggin les liaisons  $\text{P-O}_a$  sont longue, par conséquent le tétraèdre central  $\text{PO}_4$  peut être considéré comme un vibreur indépendant, d'où les bandes (1054, 1082, 1075) correspondent au mode pur  $\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$  les bandes (585, 578, 593) correspondent à la vibration de déformation du tétraèdre  $\text{PO}_4$   $\delta_{\text{as}} \text{O-P-O}$ .

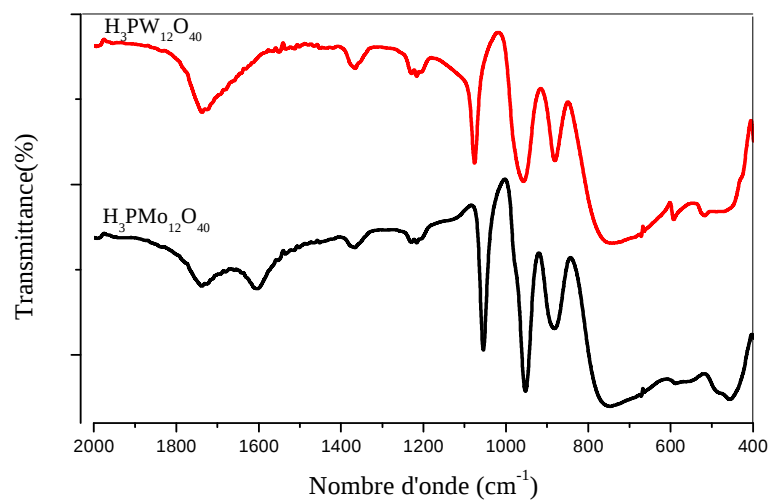
Dans la structure  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  les bandes de vibrations (953, 883 et 748) sont attribuées aux vibrations métal-oxygène, la fréquence la plus élevée correspond à  $\text{M=O}_d$  qui a un caractère d'une double liaison. La fréquence de vibration de  $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  est plus élevée que celle de  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  car l'angle de  $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  est de  $150^\circ$  et l'angle de  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  est de  $120^\circ$  [6].

La substitution du molybdène par l'or entraîne des modifications significatives au niveau des fréquences des bandes de vibration, aussi des petits piques ou des épaulements apparaissent comme on l'observe dans les bandes de  $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  et  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  [7] cela est dû à la diminution de l'interaction anions-anions [8].



**Figure II.3.1.1** : Spectres IR de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$

Dans l'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  on observe un léger déplacement vers les plus hautes énergies, cela est justifier par un meilleur recouvrement des orbitales d du tungstène avec celles de l'oxygène.



**Figure II.3.1.1** : Spectres IR de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

### II.3.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible :

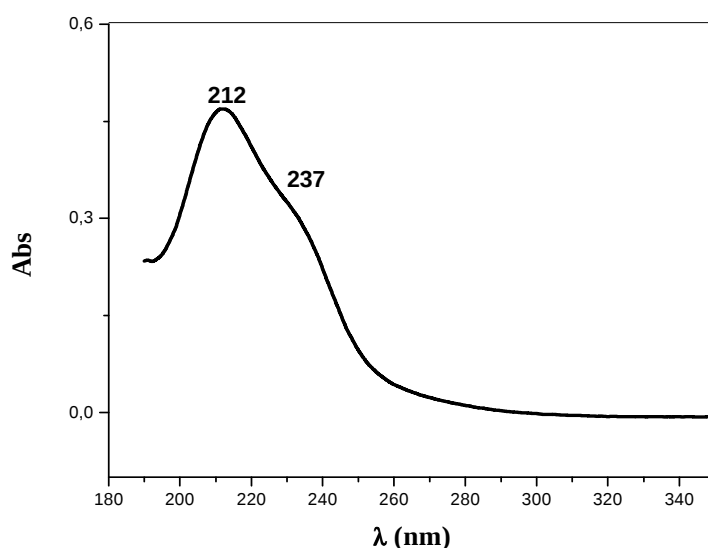
Les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin présente deux bandes d'absorptions caractéristiques aux alentours de 200 et 280.

D'après la littérature [9], ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons  $M=O_t$  et  $Mo-O_b$  ou  $Mo-O_c$ . Les principales bandes UV des composés préparés sont représentées dans le (tableau II.3.2)

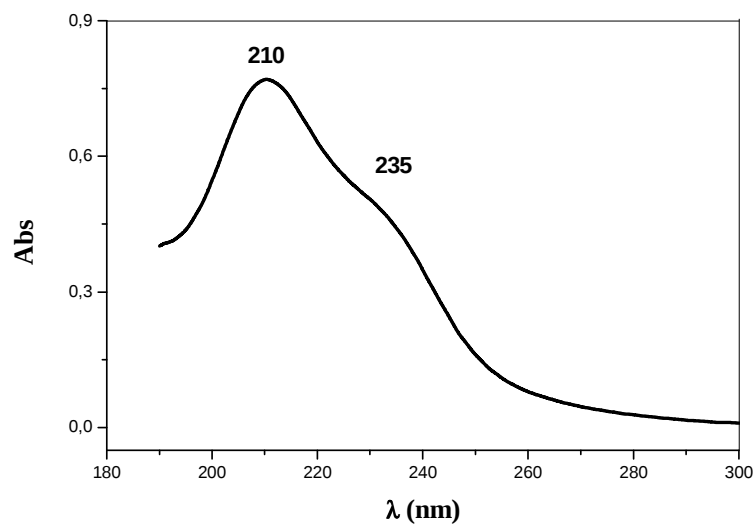
**Tableau II.3.2 :** Les principales bandes UV des composés étudiés

| Composés     | $\lambda_{\max}$ (nm) |             |
|--------------|-----------------------|-------------|
|              | $M=O_d$               | $M-O_b/O_c$ |
| $PMo_{12}$   | 212                   | 237         |
| $PW_{12}$    | 252                   | 329         |
| $PMo_{11}Au$ | 210                   | 235         |

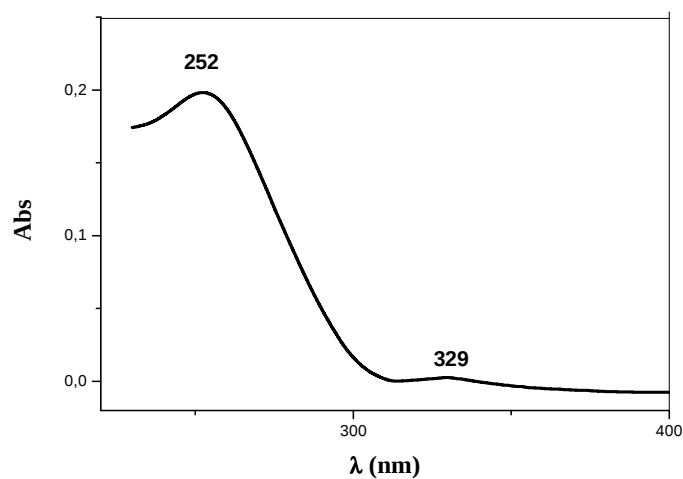
On observe un léger glissement des bandes de l'hétéropolysel vers les faibles longueurs d'ondes, cela est expliqué par les fortes interactions entre les atomes de molybdène et les atomes d'or.



**Figure. II.3.2.1 :** Spectre UV-visible de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$



**Figure. II.3.2.2 :** Spectre UV-visible de l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$ .



**Figure. II.3.2.3 :** Spectre UV-visible de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

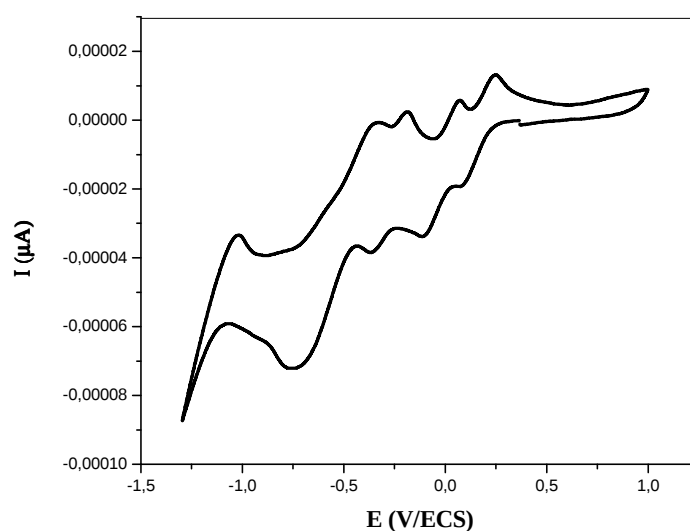
### II.3.3. Analyse par voltampérométrie :

Pour étudier les propriétés redox des composés synthétisés on effectue une analyse voltampérométrique, qui est réalisée dans une cellule a trois électrodes, électrode de travail en platine, une contre électrode et une électrode de référence au calomel saturé (ECS) plongés dans une solution contenant le composé a analysé, avec une concentration de  $10^{-3}$ M dans un solvant acétonitrile /eau (rapport 1/1 en volume).

La figure II.3.3.1 correspond au voltampérogramme de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , on observe trois vagues de réduction, elles correspondent à la réduction successif des atomes de molybdène du degré d'oxydation (VI) au molybdène (V), les potentiel de ces vagues sont reportés dans le tableau II.3.3.1 :

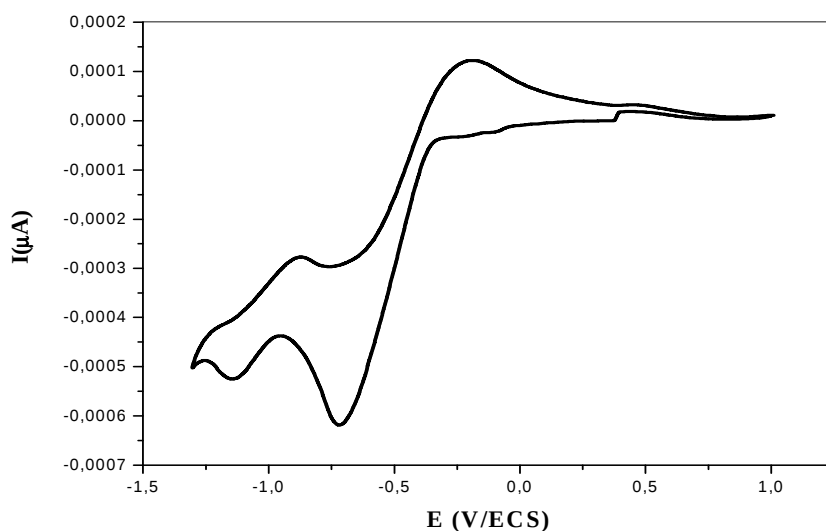
Tableau II.3.3.1 : Les potentiels des vagues de réduction de molybdène

| $E_{pc}$ (V/ECS) | $E_{pa}$ (V/ECS) | $\frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa})$ (V/ECS) | $(E_{pa} - E_{pc})$ (V/ECS) |
|------------------|------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| 0.09             | 0.24             | 0.165                                  | 0.15                        |
| -0.1             | -0.07            | -0.058                                 | 0.03                        |
| -0.36            | -0.18            | -0.27                                  | 0.08                        |



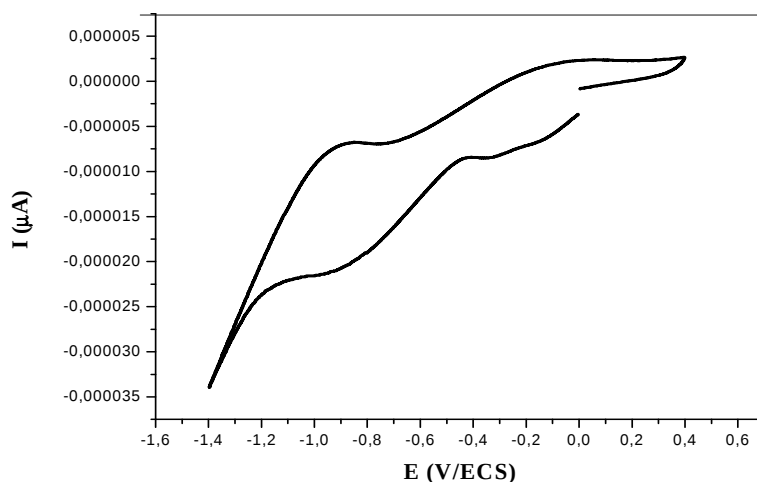
**Figure II.3.3.1** : Voltampérogramme de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$

Dans le voltampérogramme de  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$  on ne retrouve pas les vague observé dans le cas de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , cela est dû a la forte interaction entre les ions  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Au}^{5+}$  qui diminue la réduction du molybdène.



**Figure II.3.3.1 :** Voltampérogramme de l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$

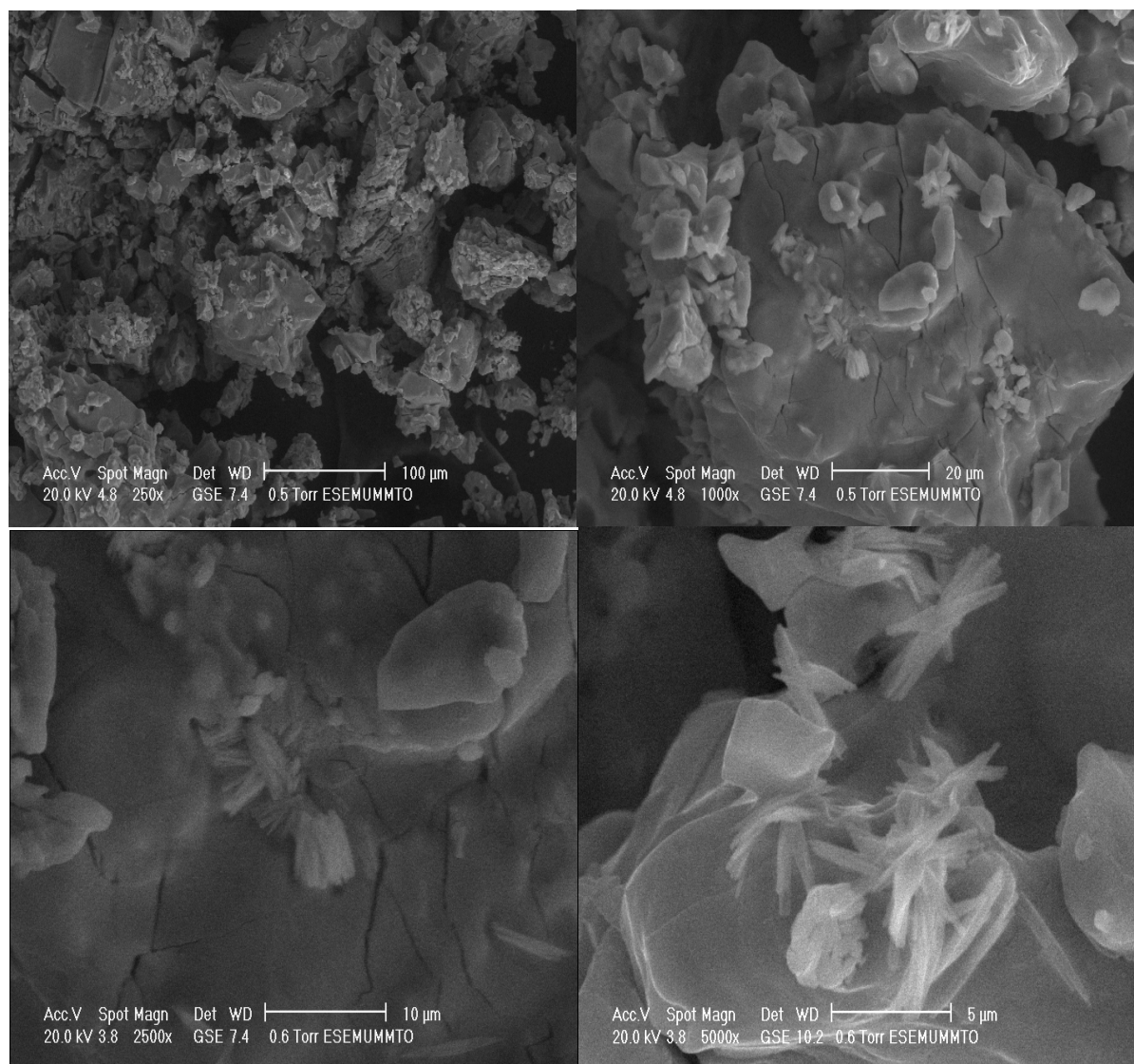
Dans le voltampérogramme de l'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  on observe deux vagues de réduction, elles correspondent à la réduction successive des atomes du tungstène (VI) au tungstène (V)



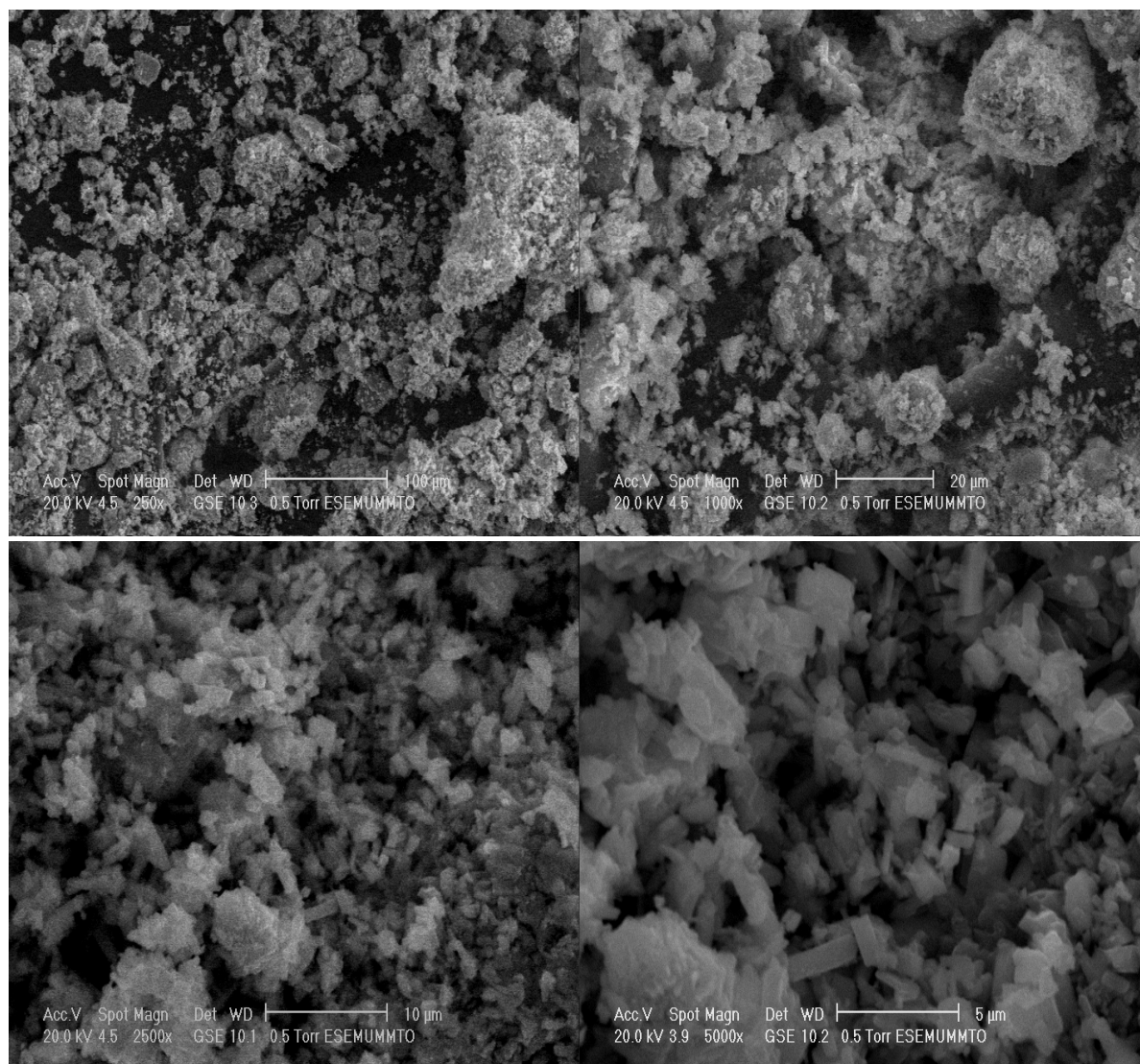
**Figure II.3.3.1 :** Voltampérogramme de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

### **II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage :**

Les figures (II.3.4.1-II.3.4.2) mis en évidence la morphologie de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$  les deux clichés obtenus sont semblable. Les deux composés présentent une structure spongieuse et agglomérée. Aux forts agrandissements, des cristaux a géométrie bien défini on été observé.

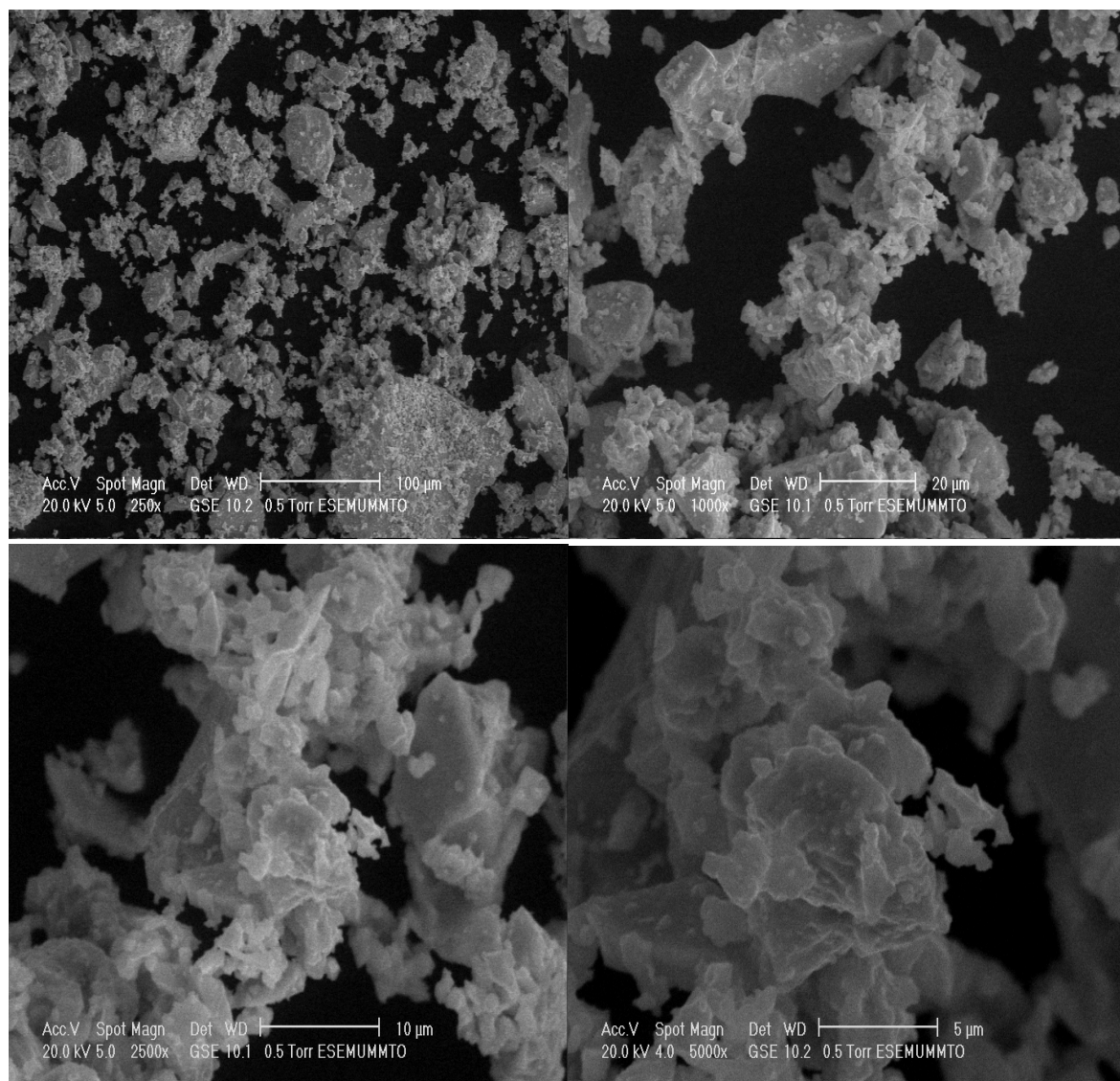


**Figure II.3.4.1 :** Cliché au microscope électronique à balayage de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .



**Figure II.3.4.2 :** Cliché au microscope électronique à balayage de sel  
 $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$ .

Quant à l'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  il présente des structures régulières sous forme de rose de sable avec une faible porosité.



**Figure II.3.4.1 :** Cliché au microscope électronique à balayage de l'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

## **II.4.SYNTHESE DES COMPOSES SANDWICH :**

### **II.4.1. Synthèse du tri-lacunaire $\alpha$ -A $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$**

Selon la littérature [10], la formation de l'anion tri-lacunaire de type Keggin suit la réaction suivante :



on dissout 120g du tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 150ml d'eau, 3ml de ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85%) et 22ml d'acide acétique concentré on été ajouté lentement a la solution précédente. Une solution trouble d'une couleur blanchâtre est obtenue.

Après filtration de la solution on obtient un précipité blanc qui est le sel  $\alpha$ -A  $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  lavé et séché à l'air libre.

### **II.4.2. Synthèse $\text{K}_{12}\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\cdot 20 \text{H}_2 \text{O}$**

On dissout (3 g 1,1 mmol) de  $\alpha$ -A  $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  dans 24ml d'eau, une solution de (0,5 g, 2,1 mmol) de nitrate de cuivre est ajouté a la solution précédente, le mélange est agité pendant 2minute, puis on ajoute une solution de 3.4g du chlorure de potassium goutte a goutte, un précipité de  $\text{K}_{12}\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\cdot 20 \text{H}_2 \text{O}$  est obtenu puis séché a l'air libre [11].

Un complexe analogue de cobalt a été préparé de la même façon.

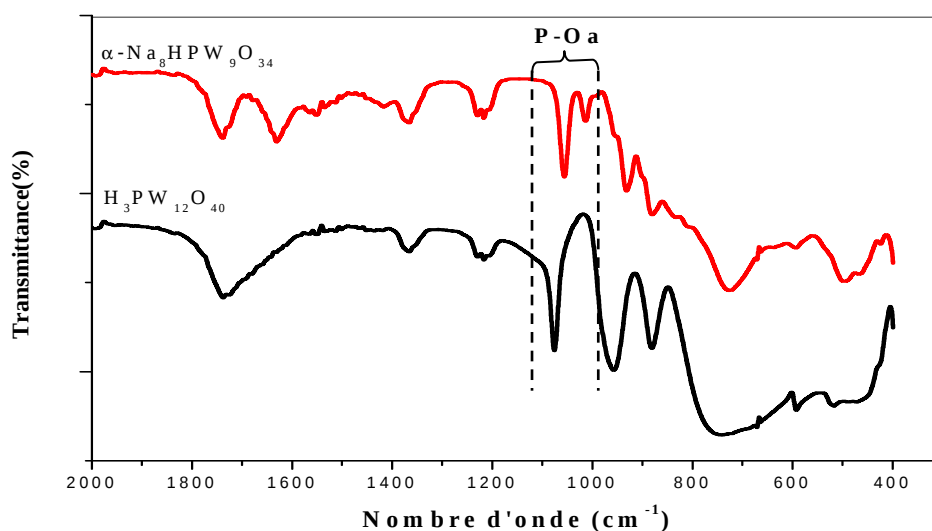
## **II.5. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSES SANDWICH :**

### **II.5.1. Analyse par spectroscopie Infra-rouge :**

L'attribution des bandes de vibration caractéristique de ces composés est répertoriée dans le (tableau II.5.1)

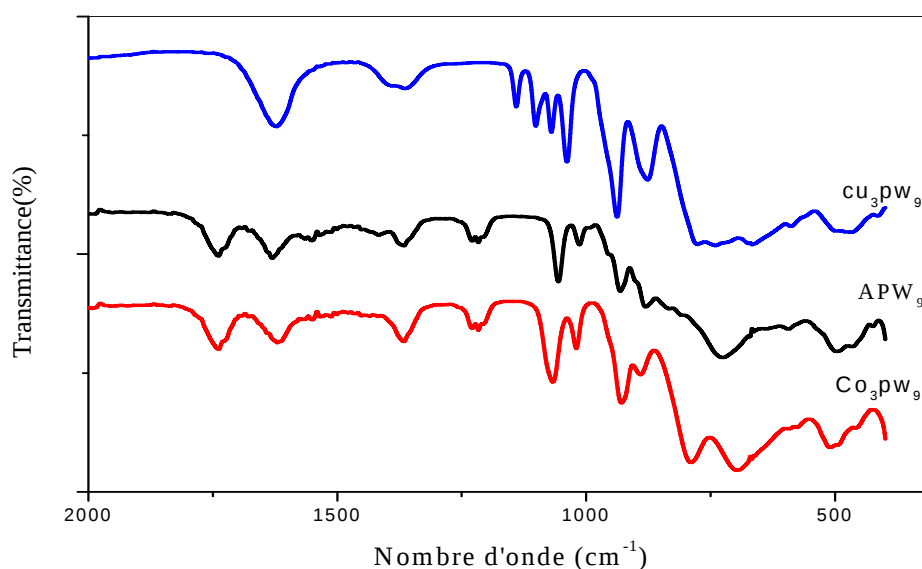
| composés                        | $\nu_{as} \text{ P-O}_a$ | $\nu_{as} \text{ W=O}_d$ | $\nu_{as} \text{ W-O}_b\text{-W}$ | $\nu_{as} \text{ W-O}_c\text{-W}$ | $\delta_{as} \text{ O-P-O}$ |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| A-PW <sub>9</sub>               | 1057-1012                | 931                      | 881                               | 737                               | 593                         |
| Co <sub>3</sub> PW <sub>9</sub> | 1066-1017                | 927                      | 890                               | 791-696                           | 579                         |
| CuPW <sub>9</sub>               | 1073-1140-1101-1041      | 937                      | 878                               | 782                               | 587                         |

On comparant les spectres Infra-rouge de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et de  $\alpha$ -A Na<sub>8</sub>HPW<sub>9</sub>O<sub>34</sub> (figure II.5.1.1), on remarque que la bande correspondante au  $\nu_{as} \text{ P-O}_a$  dans la structure  $\alpha$ -A Na<sub>8</sub>HPW<sub>9</sub>O<sub>34</sub> se divise en deux (1057 cm<sup>-1</sup>, 1012cm<sup>-1</sup>), ce qui confirme la perte local de la structure de Keggin. par contre les bandes de vibration caractéristique Mo=O<sub>d</sub>, Mo-O<sub>b</sub>-Mo, Mo-O<sub>c</sub>-Mo sont pratiquement maintenus.



**Figure II.5.1.1** : Spectres IR de tri-vacant  $\alpha$ -A Na<sub>8</sub>HPW<sub>9</sub>O<sub>34</sub> et l'hétéropolyacide H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Dans la structure Co<sub>3</sub>PW<sub>9</sub> la bande de vibration W-O<sub>c</sub>-W est modifié, il apparait un nouveau pic ce qui met en évidence l'insertion du cobalt en sandwich et sa coordination au niveau des atomes O<sub>c</sub> lacunaires.



**Figure II.5.1.1:** Spectres IR de  $\alpha$ -A  $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ ,  $\text{K}_{12}\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$ ,  $\text{K}_{12}\text{Co}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$ .

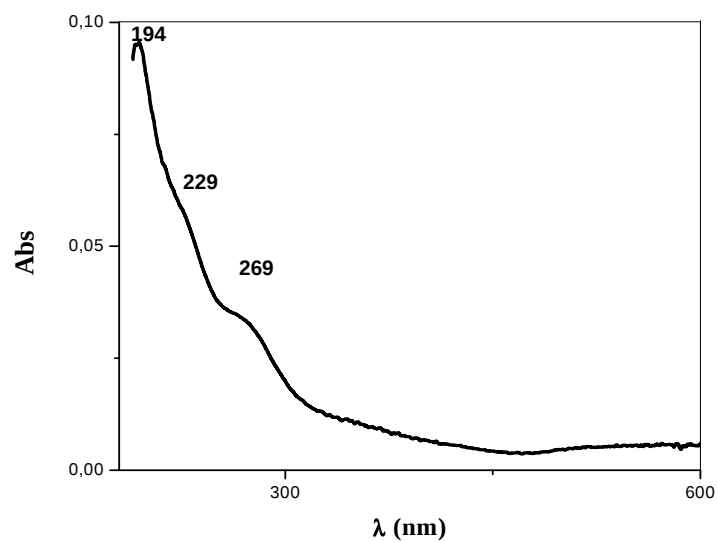
### II.5.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible :

Les principales bandes UV des composés préparés sont représentées dans le (tableau II.5.2)

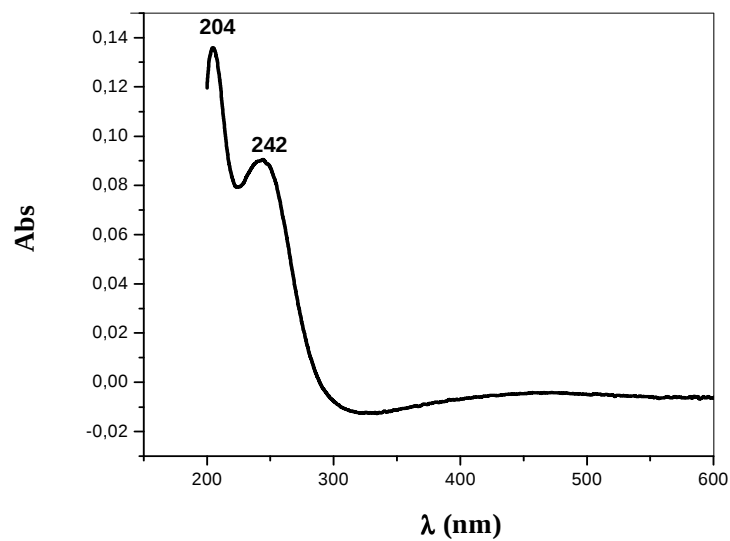
**Tableau II.5.2 :** Les principales bandes UV des composés étudiés

| Composés                        | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) |                                  |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
|                                 | M=O <sub>d</sub>            | M-O <sub>b</sub> /O <sub>c</sub> |
| A-PW <sub>9</sub>               | 194-229                     | 269                              |
| Co <sub>3</sub> PW <sub>9</sub> | 204                         | 242                              |
| Cu <sub>3</sub> PW <sub>9</sub> | 200                         | 252                              |

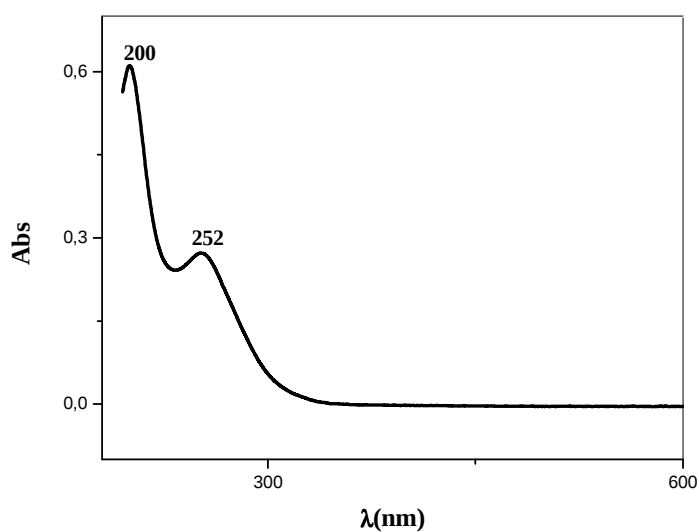
Dans les complexes  $\text{Co}_3\text{PW}_9$  et  $\text{Cu}_3\text{PW}_9$  les valeurs des longueurs d'onde diminuent par rapport au lacunaire montrant l'augmentation de l'énergie de transfert de charge, ce qui implique l'augmentation de la stabilité de la structure de Keggin.



**Figure. II.5.2.1 :** Spectre UV-visible de  $\alpha$ -A  $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ .



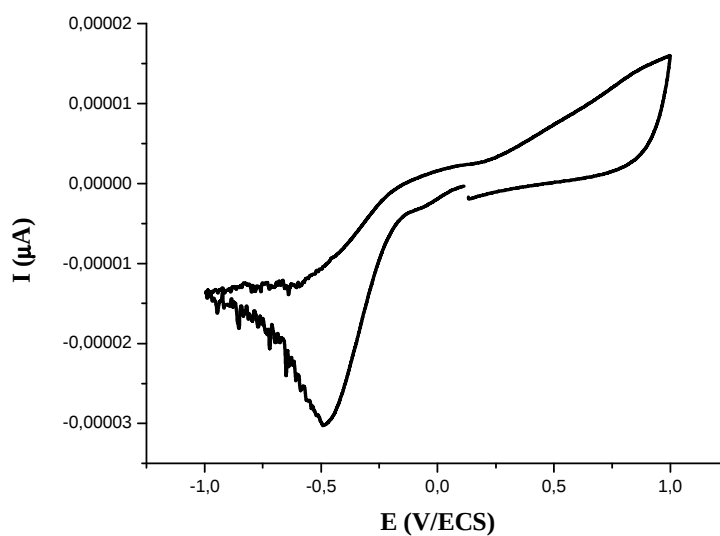
**Figure. II.5.2.2 :** Spectre UV-visible de  $\text{K}_{12}\text{Co}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$ .



**Figure. II.5.2.3 :** Spectre UV-visible de  $K_{12}Cu_3(PW_9O_{34})_2$ .

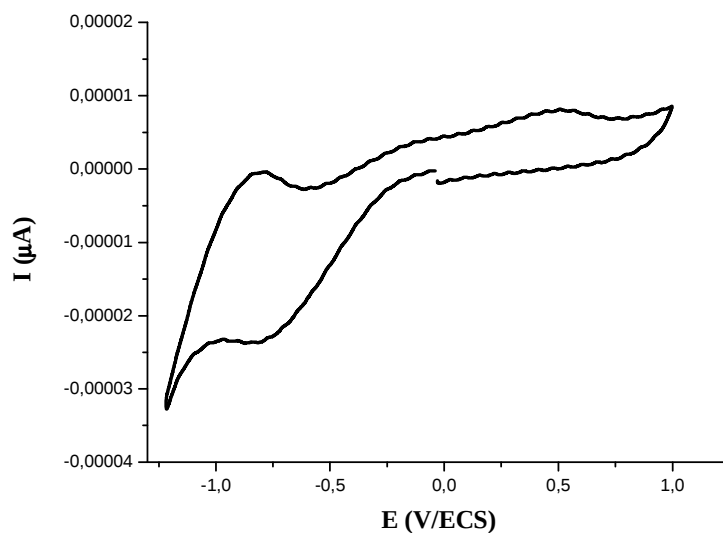
### II.5.3. Analyse par voltampérométrie :

On observe une vague de réduction irréversible dans le voltampérogramme de  $\alpha$ -A  $Na_8HPW_9O_{34}$  qui correspond à la réduction du tungstène.

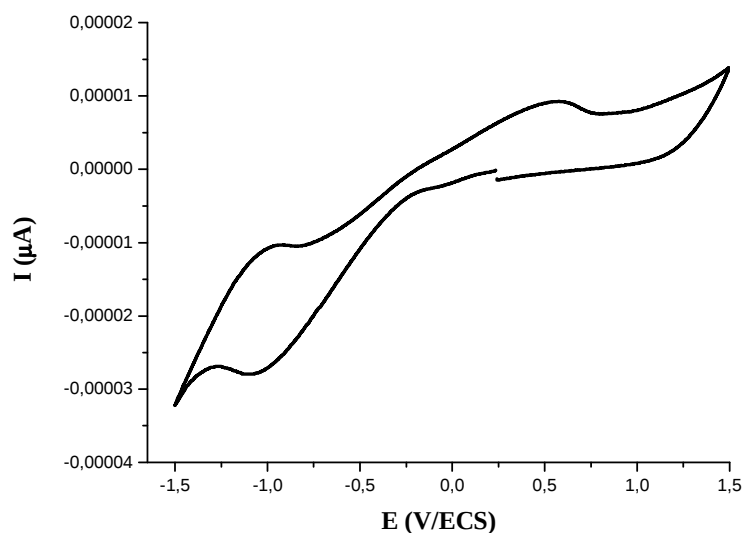


**Figure II.5.3.1 :** Voltampérogramme du lacunaire  $\alpha$ -A  $Na_8HPW_9O_{34}$ .

Dans les complexes de  $\text{K}_{12}\text{Co}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$  et de  $\text{K}_{12}\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$  on observe deux piques d'oxydation correspondant respectivement à l'oxydation du cobalt et du cuivre.



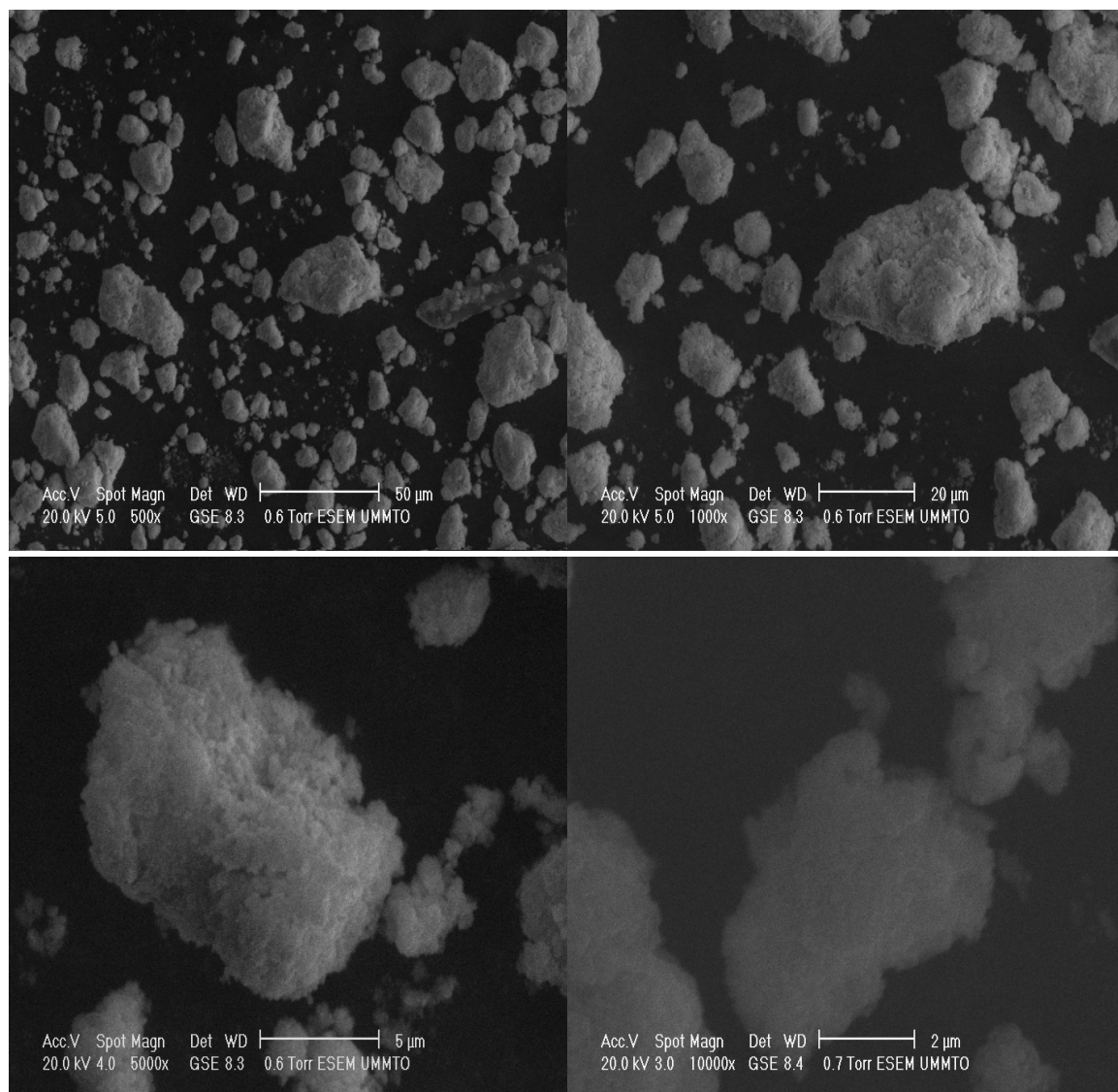
**Figure II.5.3.2 :** Voltampérogramme de  $\text{K}_{12}\text{Co}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$ .



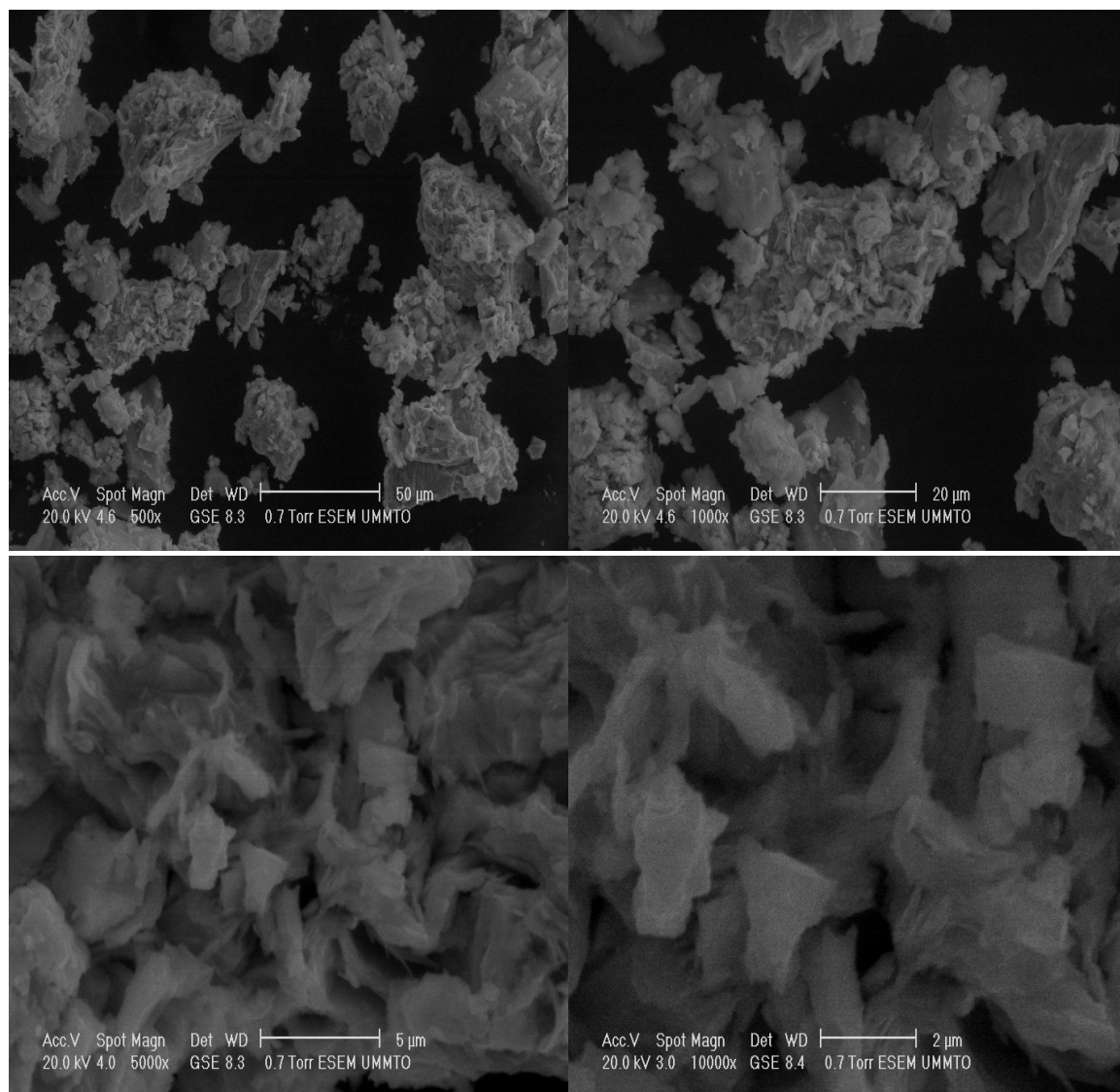
**Figure II.5.3.2 :** Voltampérogramme de  $\text{K}_{12}\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$ .

#### II.5.4. Analyse par microscopie électronique à balayage :

L'analyse par microscopie électronique à balayage du sel  $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$  présente une structure spongieuse et homogène. De même pour le composé  $\text{K}_{12}\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$  qui présente une porosité remarquable avec des particules sous forme d'agrégats.

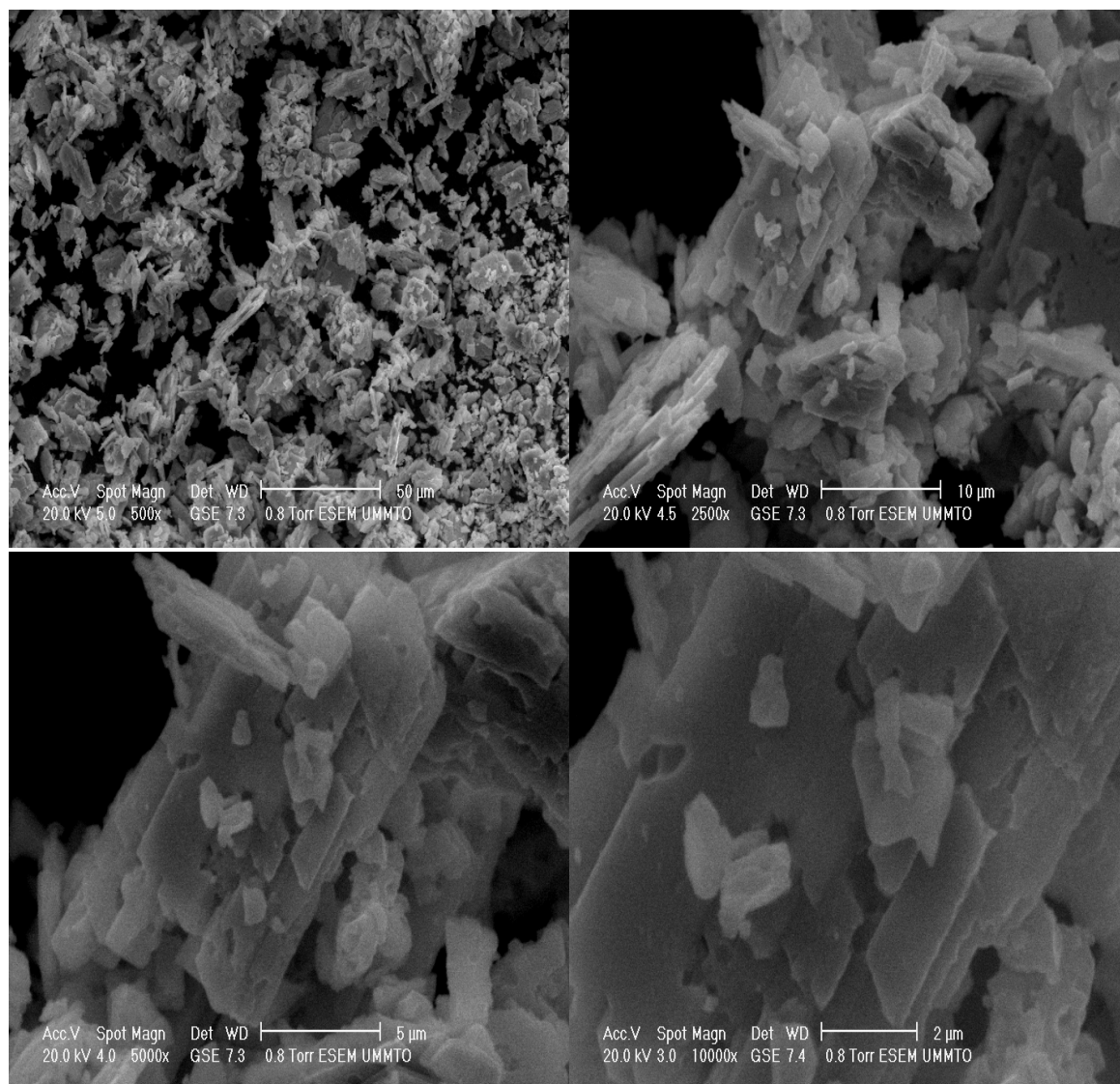


**Figure II.5.4.1 :** Cliché au microscope électronique à balayage du lacunaire  $\alpha\text{-A Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$ .



**Figure II.5.4.2 :** Cliché au microscope électronique à balayage de  $K_{12}Cu_3(PW_9O_{34})_2$

Le composé  $K_{12}Co_3(PW_9O_{34})_2$  s'est aggloméré, aux forts grossissements, une structure sous forme lamellaire est obtenue.



**Figure II.5.4.3 :** Cliché au microscope électronique à balayage de  $\text{K}_{12}\text{Co}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$

**Références bibliographiques**

- [1] C.Rocchioli-Delcheff, R.Thovenot, R.Franck ; Spectrochimica Acta ; 32A (1976)587-597
- [2] I. Andrieli, Thèse Doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille (1997).
- [3] M.Misono, N.Mizuno, K.Katamura, A.Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, Y. Yoneda ; Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982)400-406.
- [4] C.Rocchioli-Delcheff, C.Fornier, R.Franck, R.Thovenot ; Inorg chem ; 22(1983)207
- [5] T.Mazari, C.Roch.Marchal, S.Hocine, N.Salhi, C.rabia ; J.Naturel Gaz.Chem. 19(2010)54–60.
- [6] N.Dimitratos, J.C.Védrine; J. mol. Catal. A chem ; 255 (2006) 184-192
- [7] G.C.Mc.Garvey, N.J.Taylor, J.B.Moffat ; J.Mol. Catal ; 80 (1993)59-73
- [8] M.Akimoto, K.Shima and E.Echigaya; J.Chem.Soc; Faraday.Trans; 79 (1983) 24-67.
- [9] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Adv. Catal. 41, (1996) 113
- [10] R.G. Finke, M.W. Droege, P.J. Domaille, Inorg. Chem. 26 (1987) 38-86.
- [11] W.H. Knoth, P.J. Domaille, R.L. Harlow, Inorg. Chem. 25 (1986) 1577–1584.

# ***CHAPITRE III***

## ***RÉACTIVITE DES HÉTÉROPOLYANIONS***

**III.1-INTRODUCTION**

Pour évaluer les propriétés catalytiques des hétéropolyanions synthétisés, nous présentons dans ce chapitre les résultats de la réactivité de nos cinq catalyseurs dans les réactions de déshydratation de l'isopropanol. Cette technique permet de caractériser les solides sans modifier la nature des espèces chimiques présentes à la surface.

**III.2-REACTION DE DESHYDRATATION DE L'ISOPROPANOL****III.2.1-Mise en œuvre de la réaction**

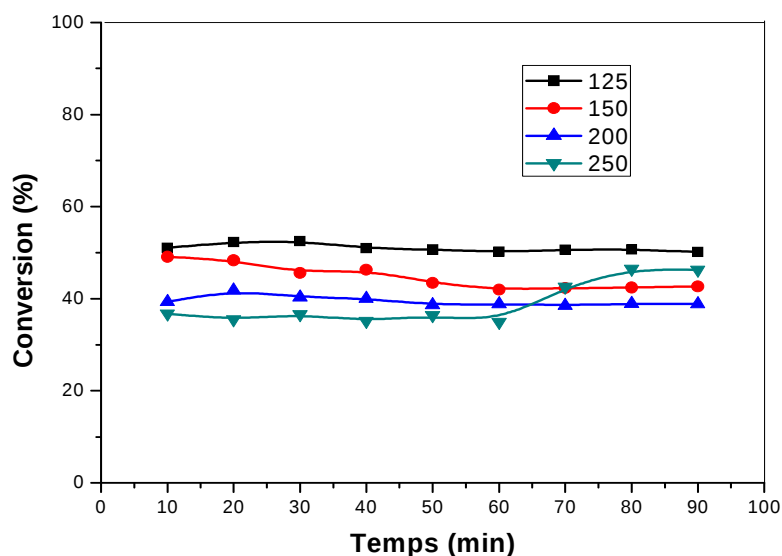
Les catalyseurs étudiés sont prétraités à la température de la réaction sous un courant d'azote pendant une heure avec une vitesse de montée en température de 5°C/min.

La réaction de déshydratation de l'isopropanol a été étudiée dans un domaine de température 125- 400°C. L'isopropanol est ajouté à l'aide d'un saturateur maintenu à une température ambiante tout au long de la réaction. La pression partielle d'isopropanol est réglée à partir du débit du gaz vecteur (N<sub>2</sub>) passant par le saturateur. L'analyse du mélange réactionnel s'effectue à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

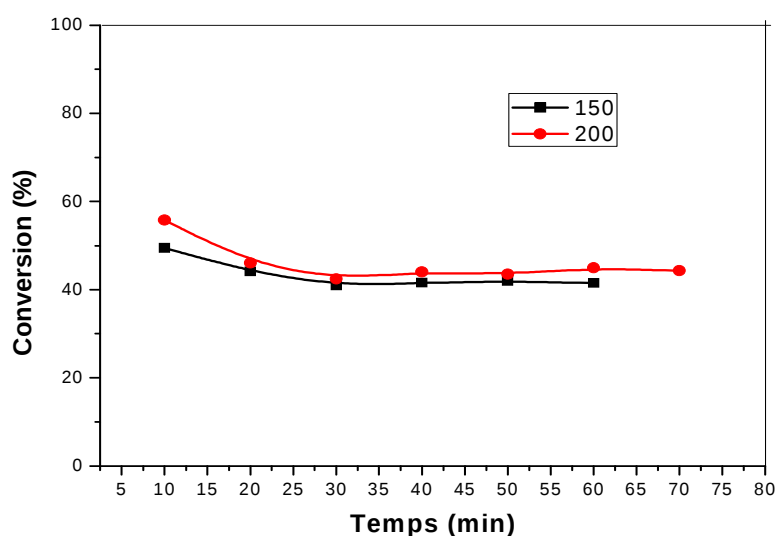
- ♦ Une masse de 0.5 g de catalyseur placée dans un réacteur en inox sous forme de U.
- ♦ Un débit du mélange réactionnel de 1l/h.
- ♦ Pression de vapeur saturante : 40 mmHg

**III.2.2- Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs**

Nous avons suivi l'évolution de la réaction au cours du temps. Les figures montrent l'évolution de l'activité catalytique des polyoxométallates au cours du temps à différentes températures.

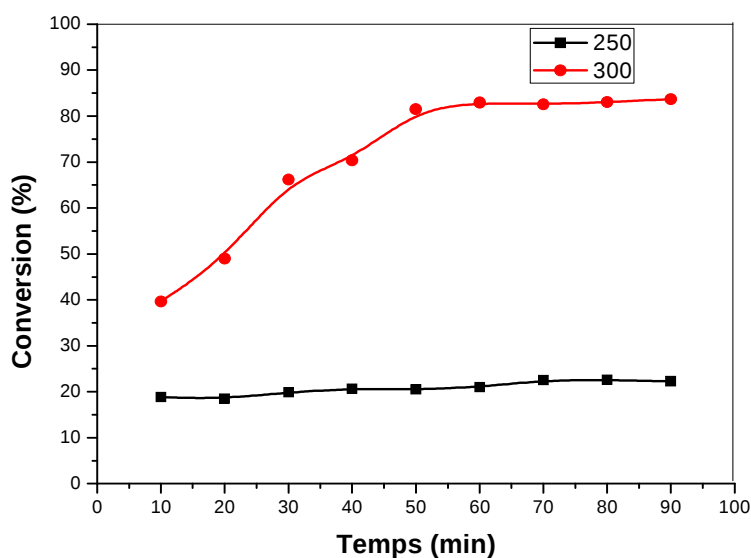


**Figure III.1** : évolution de la conversion du  $\text{PMo}_{12}$  en fonction du temps à  $T=125$ - $250^\circ\text{C}$



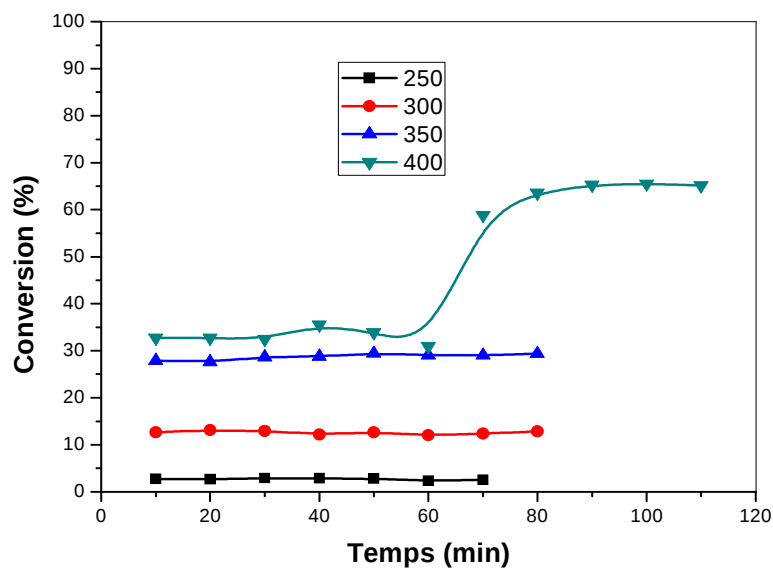
**Figure III.2** : évolution de la conversion du  $\text{PW}_{12}$  en fonction du temps à  $T=150$ - $200^\circ\text{C}$ .

La conversion de l'isopropanol sur l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  atteint le régime stationnaire dès le départ de la réaction pour les températures inférieures à  $200^\circ\text{C}$ . A  $T=250^\circ\text{C}$  l'activité initiale est stable jusqu'à une heure de travail, puis elle augmente et se stabilise au bout de quelques minutes. Quant à l'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  le régime stationnaire est atteint au bout de 30 min pour les deux températures cela est justifier par la stabilité de la structure de Keggin a ces température.

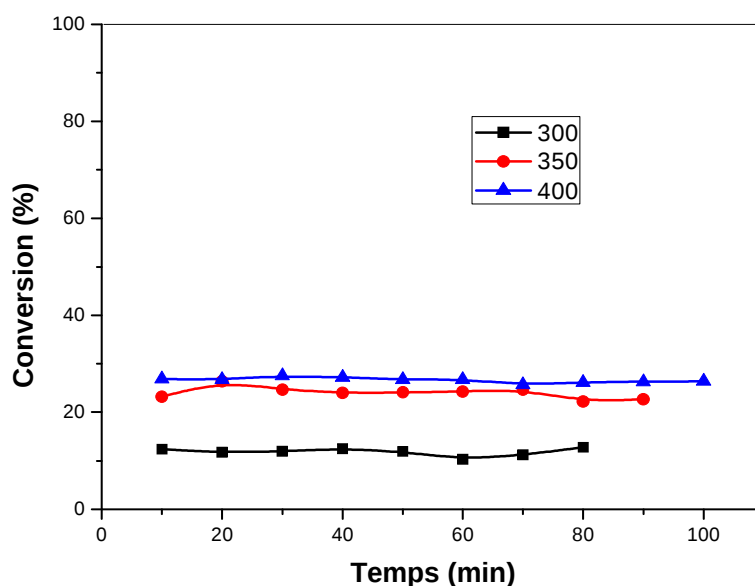


**Figure III.3 :** évolution de la conversion du PM<sub>11</sub>Au en fonction du temps à T=250-300°C.

L'hétéropolysel est stable à T=250°C, or à T=300°C est plus actif la conversion augmente rapidement pour atteindre un palier au bout d'une heure de temps.



**Figure III.4 :** évolution de la conversion du Co(PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub> en fonction du temps à T=250-400°C.



**Figure III.5** : évolution de la conversion du  $\text{Cu}(\text{PW}_9)_2$  en fonction du temps à  $T=300$ - $400^\circ\text{C}$ .

A ( $300, 350$  et  $400^\circ\text{C}$ ) la structure des composés sandwich est conservée. Le système  $\text{Co}(\text{PW}_9)_2$  est stable à ces températures idem pour le système  $\text{Cu}(\text{PW}_9)_2$ , or à  $T=400^\circ\text{C}$  l'activité initial du système  $\text{Co}(\text{PW}_9)_2$  est stable jusqu'à 45 minutes de travail, puis elle augmente et se stabilise au bout de quelques minutes.

### III.2.3-Effet de la température et de la composition des catalyseurs sur l'activité catalytique

Les performances catalytiques obtenues au régime stationnaire sont reportées dans le tableau (III.1)

**Tableau (III.1)** : Performances catalytique des différents hétéropolyanions dans la réaction de conversion de l'isopropanol.

| Catalyseurs                       | T (°C) | Conversion (%) | Sélectivités (%) |       |
|-----------------------------------|--------|----------------|------------------|-------|
|                                   |        |                | Propène          | DIP   |
| PMo <sub>12</sub>                 | 125    | 50.16          | 78.23            | 21.76 |
|                                   | 150    | 42.29          | 100              | -     |
|                                   | 200    | 38.96          | 100              | -     |
|                                   | 250    | 46.23          | 100              | -     |
| PW <sub>12</sub>                  | 150    | 41.50          | 75.12            | 24.88 |
|                                   | 200    | 44.6           | 100              | -     |
| PMo <sub>11</sub> Au              | 250    | 22.30          | 100              | -     |
|                                   | 300    | 83.69          | 100              | -     |
| Co(PW <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> | 250    | 2.74           | 100              | -     |
|                                   | 300    | 12.83          | 100              | -     |
|                                   | 350    | 29.36          | 100              | -     |
|                                   | 400    | 65.16          | 100              | -     |
| Cu(PW <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> | 300    | 12.75          | 100              | -     |
|                                   | 350    | 22.72          | 100              | -     |
|                                   | 400    | 26.43          | 100              | -     |

D'après les résultats obtenus nous avons constaté que les deux acides H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> sont actifs à basse température. Le système H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> affiche une conversion élevée par rapport à H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> à T=125 et 150°C qui diminue à haute température, cela pourrait être interprété par la présence des sites acides de Bronsted.

Quant à l'hétéropolysel (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>HPMo<sub>11</sub>AuO<sub>39</sub> à 250°C une faible conversion est observée comparant à son acide correspondant H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> qui pourrait être expliqué par le masquage des sites acides par les cations NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A 300°C son activité catalytique augmente cela pourrait être expliqué par l'augmentation de l'acidité de Bronsted et ou de Lewis généré par le départ de l'ammoniac [1,2].

Les deux composés sandwich sont actifs à haute température (supérieur a 250°C). Leur activité peut être reliée à l'acidité de Lewis présente sur les atomes de cobalt, cuivre et tungstène. Le système Co(PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub> est plus actif que Cu(PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub> avec une conversion de 56.16% contre 26.43% à 400°C, cela pourrait être du au faite que le cobalt est plus acide que le cuivre.

Aussi la sélectivité en propène augmente avec la température pour l'hétéropolyacide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> à 150°C atteint 100%.

### III.2.4-Spectre infrarouge des catalyseurs après réaction

Nous avons caractérisé systématiquement les catalyseurs après test par la spectroscopie infrarouge. Il ressort de cette étude que l'acide phosphotungstique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) et les sels  $\text{K}_{12}\text{Co}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2$  et  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$  sont stables, aucune modification de structure n'est observée, alors que les autres composés leurs structures est détruite sous l'effet de la température de la réaction.

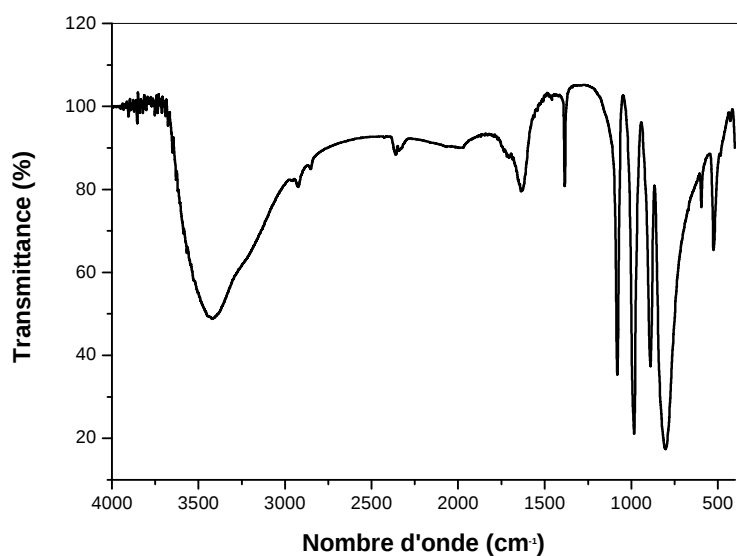


Figure III. 6 : Spectres IR de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  après la réaction.

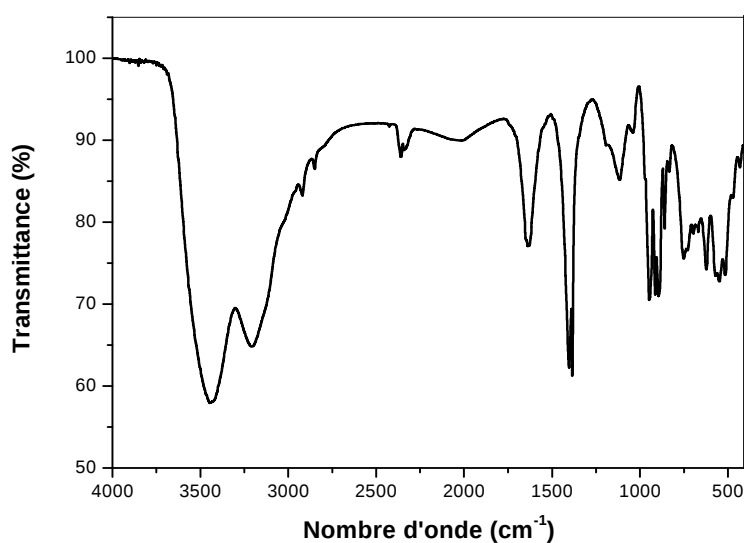
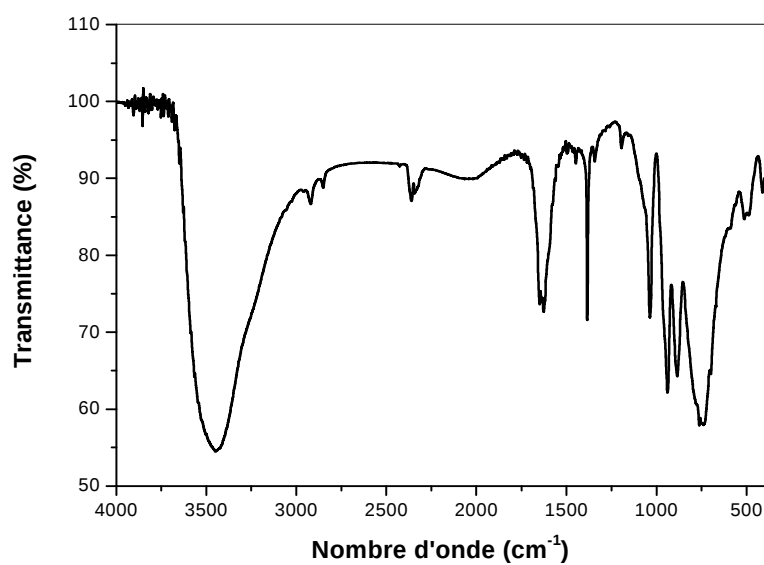
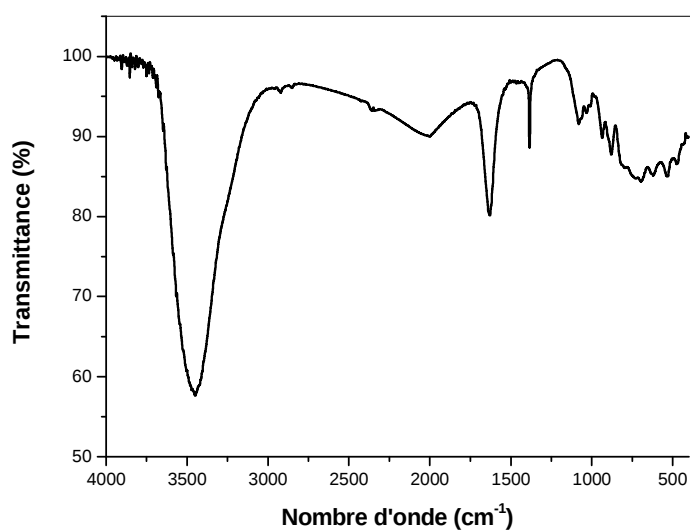


Figure III.7 : Spectres IR de l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{AuO}_{39}$  après la réaction.



**Figure III.8 :** Spectres IR de  $K_{12}Co_3(PW_9O_{34})_2$  après la réaction.



**Figure III.9 :** Spectres IR de  $K_{12}Cu_3(PW_9O_{34})_2$  après la réaction.

### **III.3-CONCLUSION**

Les performances des hétéropolyanions étudiés dépendent de la température de la réaction et de la composition du solide. En effet l'activité catalytique de certain catalyseur augmente avec la température de la réaction. L'or introduit comme atome de coordination conduit a un catalyseur plus actif. Par contre quelque soit la température de la réaction l'activité est essentiellement déshydratante vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol.

**Références bibliographiques**

[1]Renaud Bayer, Thèse de doctorat de l'université de paris 6 (1995).

[2]A. Monnier, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologie de Lille (1995)

# ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

## **CONCLUSION GENERALE**

Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé des hétéropolycomposés de type Keggin par différentes méthodes physico-chimique. Leurs propriétés catalytiques ont été testés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé en solution deux hétéropolyacides  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  et un hétéropolysel  $(NH_4)_4HPMo_{11}AuO_{34}$ . La caractérisation par spectroscopie infrarouge et UV-visible a confirmé la présence de la structure de Keggin. Les voltampérogrammes ont met en évidence que les composés synthétisé présente des propriétés redox.

Un composé tri-lacunaire de type  $\alpha$ -A  $Na_8HPW_9O_{34}$  a été synthétisé, par la suite, les lacunes ont été remplîtes par le cuivre ou le cobalt conduisant a formation des composés sandwich de type  $K_{12}Cu_3(PW_9O_{34})_2$  et  $K_{12}Co_3(PW_9O_{34})_2$ . La structure sandwich a été confirmé par la spectroscopie IR et UV-visible qui montre que les atomes de Cobalt ou de Cuivre sont pris en sandwich entre deux lacunaire.

Les performances catalytiques des solides synthétisés ont été testées dans la réaction de la décomposition de l'isopropanol. Les résultats obtenus montrent que la mise en régime stationnaire des catalyseurs dépend à la fois de la température et de la composition du solide.les produit de cette réaction sont essentiellement le propène et l'éther.

Les acides phosphomolybdique et phosphotungstique sont actifs à basse température (inférieure a  $250^\circ C$ ) alors que les sels sont actifs qu'a partir de  $250^\circ C$ . L'insertion de l'or comme atome de coordination conduit a une meilleure conversion (83.69% à  $300^\circ C$ ). Dans les composés sandwich on enregistre des meilleures conversions avec l'atome de cobalt qu'avec l'atome de cuivre (65.16% contre 26.43% à  $400^\circ C$ ).