

Université Lille 1

U.F.R. de Chimie

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

présentée par

Matthieu GREBER

Agrégé de l'Université

en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Lille 1

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Synthèse de précurseurs hétéropolyanioniques réduits pour la catalyse

Soutenance le 17 décembre 2013

JURY

Mme Françoise MAUGE, Directeur de Recherche C.N.R.S., Université de Caen

Rapporteur

Mme Nadine ESSAYEM, Directeur de Recherche C.N.R.S., IRCELYON

Rapporteur

Mme Audrey BONDUELLE, Ingénieur de Recherche, IFP énergies nouvelles, Lyon

Examineur

M. Olivier MENTRE, Directeur de Recherche C.N.R.S., Université Lille 1

Examineur

Mme Carole LAMONIER, Professeur, Université Lille 1

Co-directeur de thèse

M. Michel FOURNIER, Professeur émérite, Université Lille 1

Directeur de thèse

Ce travail a été effectué au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, U.M.R. 8181, de l'Université Lille 1. A ce titre je remercie Messieurs Edmond PAYEN et Lionel MONTAGNE qui m'ont renouvelé régulièrement leur confiance, et m'ont accueillis dans ce laboratoire.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Mesdames Nadine ESSAYEM, directeur de recherche C.N.R.S. à l'IRCE Lyon, Françoise MAUGÉ, directeur de recherche C.N.R.S. à l'université de CAEN et Audrey BONDUELLE, Ingénieur de Recherche à l'IFP Lyon. Je les remercie d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Olivier MENTRÉ, directeur de recherche C.N.R.S. à l'université Lille 1, qui après m'avoir consacré de longues heures me fait également l'honneur de participer à ce jury.

Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur Michel FOURNIER et Madame Carole LAMONIER, Professeurs à l'Université Lille1, qui ont accepté de diriger ce travail. Je leurs suis sincèrement reconnaissant du temps qu'ils m'ont consacré, de leurs nombreux conseils et de leur soutien constant au cours de ces 5 années. J'ai ainsi pu profiter de leurs innombrables connaissances scientifiques et de leur expérience, ce qui fut pour moi un très grand enrichissement intellectuel.

Je tiens également à associer à cette étude, l'équipe de RMN de l'université Lille 1, messieurs Bertrand REVEL, Bertrand DOUMERC, Marc BRIA et Laurent DELEVOYE, l'équipe de RPE Hervé VEZIN, Nadia TOUATI et Karima BEN TAYEB MEZIANE, Laurence BURYLO pour la DRX, Martine TRENTESAUX pour l'XPS, Christine LANCELOT pour la microscopie, Olivier GARDOLL pour l'ATG, Georgette pour les analyses BET et bien sûr Yves TALNEAU pour l'électrolyse. Sans eux, et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail, celui ci n'aurait sans doute jamais pu être mené à son terme.

Un immense merci à Nathalie AUVERGNON et Anne DELAIGUE, qui m'ont déchargé d'une grande part de mes obligations professionnelles à l'IUT Lumière LYON 2, et m'ont permis de conclure la rédaction de ce manuscrit.

Enfin, je remercie ma famille, mes parents, beaux-parents, ma femme Ludivine et mes trois merveilleux enfants Hortense, Alba et Joachim pour leur amour et leur soutien sans faille. Sans eux jamais je n'aurais pu assumer de front mes activités professionnelles et la réalisation de cette thèse. C'est à eux que je dédie ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	5
1) Présentation rapide des hétéropolycomposés	7
1-1) Isopolyanions	8
1-2) Hétéropolyanions	10
1-3) Aspects structuraux	12
1-3-1) Structure de type Keggin	13
1-3-2) Structures de type Keggin vacantes ou substituées	16
1-3-3) Structures de type Dawson	18
1-3-4) Structures de type Anderson	19
1-4) Propriétés acido – basiques	20
1-5) Stabilité thermique des hétéropolycomposés à l'état solide	21
1-6) Propriétés oxydo – réductrices	22
2) Obtention des hétéropolycomposés réduits :	26
2-1) Réduction par voie électrochimique	29
2-2) Réduction en solution par des agents chimiques	30
2-3) Réduction par voie hydrothermale	31
3) Activité catalytique des hétéropolycomposés	34
3-1) Utilisation des hétéropolycomposés en catalyse	35
3-1-1) Catalyse d'oxydation	35
3-1-2) Catalyse acide	38
3-1-3) Mode d'action des hétéropolycomposés en catalyse hétérogène	38
3-2) Catalyse d'hydrocraquage et d'hydrotraitement	39
3-2-1) Craquage et hydrocraquage	40

3-2-2) Les hydrotraitements	41
3-2-3) Catalyseurs utilisés	41
3-2-3-1)Catalyseurs conventionnels	42
3-2-3-2)Intérêts des hétéropolycomposés	44
4) Bilan de l'étude bibliographique :	47

Chapitre 2 : Acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques réduits

57

1) Synthèse des précurseurs

60

1-1) Préparation de l'acide (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$

61

1-1-1) Mode opératoire

61

1-1-2) Caractérisations

62

1-1-2-1) Caractérisations par remise en solution de l'acide cristallisé

62

a) Polarographie

62

b) Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel

65

1-1-2-2) Caractérisations à l'état solide

66

a) Spectroscopie Infra Rouge

66

b) Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si MAS en phase solide

67

c) Caractérisation par diffraction de rayon X sur poudre (DRX poudres)

69

1-2) Préparation de l'acide (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$

70

1-2-1) Mode opératoire

70

1-2-2) Caractérisations

71

1-2-2-1) Caractérisations par mise en solution de l'acide

71

a) Polarographie

71

b) Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel

72

c) Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de ^{31}P en solution

72

1-2-2-2) A l'état solide

74

a) Spectroscopie Infra Rouge

74

b) Caractérisation par diffraction de rayon X sur poudre (DRX poudres)	75
1-3) Conclusion – Importance du suivi polarographique	76
2) Réductions des hétéropolyanions	76
2-1) Problématique de la réduction des hétéropolycomposés	76
2-2) Réductions par voie chimique	79
2-2-1) Principe	79
2-2-2) Agents réducteurs utilisés	80
2-2-3) Réductions chimiques de α -(0)- $H_4SiMo_{12}O_{40}$	83
2-2-3-1) Synthèse de l'acide réduit à 4 électrons α -(IV)- $H_8SiMo_{12}O_{40}$ et de ses sels:	83
a) Utilisation de $MoCl_3$	84
b) Utilisation de l'hydrazine	84
c) Utilisation du borohydrure de sodium	84
d) Etude polarographique	85
2-2-3-2) Synthèse de l'acide réduit à 2 électrons α -(II)- $H_6SiMo_{12}O_{40}$ et de ses sels	87
a) Protocoles opératoires	87
b) Etude polarographique	88
2-2-3-3) Caractérisations des dérivés réduits de l'acide α -(0)- $H_4SiMo_{12}O_{40}$	90
a) Spectroscopie UV-Visible	90
b) Spectroscopie Infra rouge:	91
c) RMN – MAS ^{29}Si :	91
d) RPE	95
e) DRX	96
2-2-4) Réductions chimiques de l'acide α -(0)- $H_3PMo_{12}O_{40}$	96
2-2-4-1) Synthèse des dérivés acides réduits à 4 électrons (IV)- $H_7PMo_{12}O_{40}$ et à 2 électrons (II)- $H_5PMo_{12}O_{40}$ et de leurs sels	96
a) Protocoles opératoires	96
b) Etudes polarographiques	97
2-2-4-2) Caractérisations des dérivés réduits de l'acide α -(0)- $H_3PMo_{12}O_{40}$	99
a) Spectroscopie UV-Visible	99
b) Spectroscopie Infra rouge	100
c) RMN ^{31}P	100

d) RPE	102
2-2-5) Oxydation de l'acide (IV)- β -H ₇ PMo ₁₂ O ₄₀ ; une voie de synthèse de (0)- β -PMo ₁₂ O ₄₀	103
a) Protocoles opératoires	103
b) Caractérisations	103
3) Réductions par voie électrochimique	107
3-1) Principe et problématique des réductions électrochimiques	108
3-2) Dispositif expérimental	110
3-2-1) Préalable	110
3-2-2) Schéma du montage d'électrolyse	112
3-3) Détermination des potentiels d'électrolyse	113
3-4) Préparation des solutions	114
3-5) Electrolyse de l'acide (0)- α -H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ en solution aqueuse	114
3-5-1) Résultats expérimentaux	114
3-5-2) Observations expérimentales	115
3-5-3) Réactions aux électrodes	116
3-5-4) Interprétation de la courbe	117
a) Préalable: prévision de la quantité de charges consommée	117
b) Analyse et interprétation théorique de la courbe $\Delta E_{sol} = f(Q)$	118
3-5-5) Bilan- Intérêt de l'électrolyse pour la préparation de dérivés réduits	121
3-6) Electrolyse de l'acide (0)- α -H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ en solution aqueuse	122
3-6-1) Résultats expérimentaux	123
3-6-2) Interprétation des résultats	124
3-7) Conclusion, intérêts et limitations des réductions électrochimiques	126
4) Conclusion du chapitre	128

Chapitre 3 : Réduction des acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques par l'étain Sn(0), Sn(II) et le titane Ti(III) – étude en solution	133
1) Choix des systèmes étudiés	135
2) Problématique de la réduction – choix des conditions opératoires	136
3) Suivi des réactions de réduction en solution	138
4) Les réductions par l'étain et ses dérivés	138
4-1) Systèmes dérivés de α SiMo ₁₂ O ₄₀	138
4-1-1) Suivi polarographique de la formation des espèces réduites- influence du solvant	139
4-1-1-1) Suivi cinétique de la réduction de l'acide silicomolybdique par l'étain métallique	139
a) Milieu aqueux	139
b) Milieu hydro organique	141
4-1-1-2) Suivi cinétique de la réduction de l'acide silicomolybdique par le chlorure stanneux	146
a) Milieu aqueux	144
b) Milieu hydro organique et organique	150
4-1-1-3) Retour sur l'attribution de l'isométrie α et β	150
4-1-1-4) Bilan du suivi temporel des réactions de réduction	151
4-1-2) Etude des systèmes silico molybdique – étain en solution	152
4-1-2-1) Obtention des dérivés réduits par réduction directe de l'acide (0) α -H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	152
a) L'anion (IV) - α -H _x SiMo ₁₀ Sn ₂ O ₄₀ ^{(12-x)-} en solution	152
b) L'anion (IV) -H _x SiMo ₁₁ Sn O ₄₀ ^{(10-x)-} en solution	155
4-1-2-2) Obtention des dérivés molybdo stanniques réduits à partir des formes réduites à 2 et 4 électrons de l'acide α -H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	162
a) Prévisions réactionnelles	162
b) Réactions à partir de (II) α SiMo ₁₂	164
c) Réactions à partir de (IV) α SiMo ₁₂	165

4-1-2-3) Obtention des dérivés réduits par réduction d'un hétéropolycomposé stannomolybdo silicique non réduit : (0) $\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}^{6-}$	166
a) Synthèse du sel d'ammonium (0) – $\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{Sn}$:	167
b) Réduction de (0) $\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{Sn}$ par voie électrochimique :	170
c) Réduction de (0) $\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{Sn}$ par voie chimique :	175
4-1-3) Bilan : relations de filiation des espèces silico stannomolybdiques en solution	179
4-2) Systèmes dérivés de (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	181
4-2-1) Suivi polarographique de la formation des espèces réduites - influence du solvant	181
4-2-1-1) Suivi cinétique de la réduction de l'acide phosphomolybdique par l'étain métallique Sn(0)	181
4-2-1-2) Suivi cinétique de la réduction de l'acide phosphomolybdique par l'ion Sn(II)	184
4-2-2) Etude des systèmes phosphomolybdique – étain en solution :	187
4-2-2-1) Obtention des dérivés réduits par réduction directe de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	187
a) L'anion (IV) - $\alpha\text{-H}_x\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2\text{O}_{40}^{(11-x)-}$ en solution	187
b) L'anion (IV) – $\alpha_2\text{-H}_x\text{PMo}_{11}\text{SnO}_{40}^{(9-x)-}$ en solution	192
4-2-2-2) Obtention des dérivés molybdo stanniques réduits à partir des formes réduites de l'acide $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	197
a) Préalable	197
b) Réactions à partir de (II) αPMo_{12}	198
4-2-3) Bilan : relations de filiation des espèces phosphostannomolybdiques en solution	199
5) Réductions par le titane	200
5-1) Agents réducteurs utilisés	200
5-2) Systèmes dérivés de $\alpha\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	201
5-3) Systèmes dérivés de $\alpha\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	203
5-4) Conclusion	205
6) Conclusion du chapitre	205

Chapitre 4 : Réduction des composés silicomolybdiques et phosphomolybdiques par l'étain et le titane – étude à l'état solide	209
1) Objectifs de l'étude des solides	211
2) Obtention des solides bruts	211
2-1) Protocole opératoire	211
2-2) Choix des agents précipitants	212
2-3) Bilan des solides obtenus	213
3) Obtention de solides cristallins	214
3-1) Purification des solides – recristallisations	214
3-1-1) Problématique de la recristallisation	214
3-1-2) Choix des solvants	214
3-1-2-1) Dérivés molybdostanniques	214
3-1-2-2) Systèmes titanomolybdosiliciques (phosphoriques)	217
3-2) Bilan des solides cristallins obtenus	217
4) Etude cristallographique des solides	218
4-1) Systèmes silicomolybdiques réduits par l'étain	218
a) Monocristal issu de la recristallisation du sel de TBA de (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$	218
b) Monocristal issu de la recristallisation du sel de TBA de (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$	222
4-2) Système phosphomolybdique réduit par le titane	224
4-3) Conclusion sur les études structurales	226
5) Caractérisation des solides - Etude comparée des solides bruts et recristallisés	227
5-1) Stœchiométrie – analyse élémentaire	227
5-1-1) Systèmes silicomolybdiques	227
5-1-2) Systèmes Phosphomolybdiques	231
5-1-3) Conclusion sur la stœchiométrie	234

5-2)	Diffraction de rayons X sur poudres (DRX)	235
	a) Systèmes silicomolybdiques	235
	b) Systèmes phosphomolybdiques	236
5-3)	Spectroscopie IR	238
5-4)	Bilan des analyses effectuées	238
6)	Analyses des hétéropolycomposés silicomolybdostanniques par RMN en phase solide	239
6-1)	RMN MAS ^{29}Si	239
	a) Solides issus de (0) α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et (IV) α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$	239
	b) Solides issus de (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ et (IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$	242
	c) Bilan	244
6-2)	RMN MAS ^{119}Sn	245
	a) Spectres des dérivés réduits par Sn(0) et Sn(II) avant et après recristallisation	245
	b) Interprétation	247
6-3)	Conclusion de l'étude RMN MAS	249
7)	Remise en solution des solides	249
7-1)	Concordance solide – solution de synthèse	249
	7-1-1) Mise en solution des solides	249
	7-1-2) Spectroscopie d'absorption UV Visible	250
	7-1-3) Polarographie	252
	a) Systèmes silicomolybdiques	252
	b) Systèmes phosphomolybdiques	258
	c) Conclusion de l'étude par polarographie	260
	7-1-4) Spectroscopie RMN ^{31}P	261
	a) Systèmes molybdostanniphosphoriques	261
	b) Systèmes molybdotitanophosphoriques	265
7-2)	Conclusion	268
8)	Conclusion du chapitre	270

Chapitre 5: Ouverture à la catalyse	273
1) Influence de la pré-réduction pour la sulfuration du molybdène:	275
1-1) Cadre de l'étude	275
1-2) Sulfuration des composés silicomolybdiques	275
1-2-1) (II) α - $\text{H}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ et (IV) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	276
a) Hétéropolyanions réduits	276
b) Composés sulfurés	279
1-2-2) Systèmes silicomolybdiques réduits par l'étain	281
a) Composés hétéropolyanioniques réduits	281
b) Composés sulfurés	284
b-1) Etude par XPS	284
b-2) Microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR)	285
1-3) Bilan	287
2) Synthèse et étude d'un polymère de type molybdostannate	288
2-1) Mise en évidence d'un polymère Mo – Sn	289
2-2) Synthèse	289
2-3) Caractérisation à l'état solide	289
2-3-1) Stœchiométrie	289
2-3-2) RMN MAS ^{119}Sn	291
2-3-3) Spectroscopie infrarouge	292
2-3-4) Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)	293
2-3-5) Analyse de surface (BET) et volume poreux	293
2-4) Microscopie électronique à balayage (SEM)	295
2-5) Comportement thermique du polymère – analyse thermogravimétrique	298
3) Etude des polymères sulfurés	300
3-1) Microscopie électronique à transmission de haute résolution (METHR)	300
3-2) BET	303

3-3) Conclusion	304
4) Conclusion du chapitre	305
Conclusion générale	309
Annexes	315
Annexe 1 : Polarographie	317
Annexe 2 : RMN	320
Annexe 3 : Sulfuration	323
Annexe 4 : Caractérisations physico-chimiques	324
Annexe 5 : Voltampérométrie cyclique	332

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis la première synthèse du 12-molybdophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ décrite en 1826 par le chimiste suédois Berzélius ^[1], la chimie des hétéropolycomposés n'a cessé de se développer. Si, dans les années 1960 à 1980, de nombreuses études ont été conduites à des fins essentiellement analytiques, c'est à partir de la fin des années 1970 qu'ont commencé à se multiplier les travaux mettant en avant les applications potentielles de ce type de composés et en particulier dans les domaines de la catalyse homogène et hétérogène.

La grande diversité de propriétés des hétéropolycomposés, en particulier acidobasiques et oxydoréductrices, ainsi que la possibilité d'incorporer dans leurs structures des éléments choisis à des fins catalytiques, a conduit à préparer des catalyseurs particulièrement efficaces tant en catalyse acide qu'en catalyse d'oxydoréduction. Ces hétéropolycomposés ont également été utilisés avec succès comme précurseurs d'espèces sulfures pour la catalyse d'hydrotraitement.

La modification du degré de réduction des hétéropolycomposés permet de moduler leurs propriétés oxydoréductrices en modifiant la nature des échanges électroniques, mais également acidobasiques par modification de la charge totale de l'hétéropolyanion. Les hétéropolycomposés réduits utilisés en tant que catalyseurs ou précurseurs de phases actives, permettent notamment d'améliorer les performances du catalyseur. Par ailleurs, ces espèces présentent des domaines de stabilité en pH variables, ce qui induit un comportement différent vis-à-vis des supports dans le cas d'une utilisation supportée.

Il semble logique d'envisager avec intérêt l'utilisation d'un hétéropolycomposé réduit dans tout processus faisant intervenir une modification de l'état de réduction du catalyseur. C'est le cas notamment en hydrodésulfuration, où les phases actives sont obtenues après sulfuration en milieu réducteur $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Ainsi, l'obtention d'hétéropolyanions réduits stables, la connaissance de leurs structures et le contrôle de leur degré de réduction, apparaît comme une problématique fondamentale dans l'optique du développement de nouveaux composés à visée catalytique.

Dans ce contexte, de nombreuses synthèses ont été rapportées ces 15 dernières années. Dans la plupart des cas, il s'agit de composés obtenus par voie hydrothermale, dans des conditions thermodynamiques « dures », ne permettant pas le contrôle du produit obtenu. Un travail dans des conditions plus « douces », par voie chimique ou électrochimique en solution, permet en revanche un suivi précis et un contrôle des réactions de réduction.

L'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution à la compréhension des processus de réduction des hétéropolycomposés en solution et de développer des méthodes générales de synthèse de dérivés réduits par un contrôle de la réaction de réduction. De plus, dans ce travail, l'évolution des espèces en solution lors de leur précipitation et recristallisation a été largement étudiée. De nouveaux solides ont ainsi été isolés et caractérisés par diffraction de rayon X sur monocristal.

Les études se sont concentrées sur deux composés précurseurs, les acides 12 molybdosilicique $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et molybdophosphorique $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Ce mémoire est articulé en 5 chapitres :

- Le chapitre 1 propose quelques rappels sur les hétéropolycomposés, leurs structures et leurs propriétés, ainsi qu'une étude bibliographique sur les composés réduits et leurs applications en catalyse.
- Le chapitre 2 présente les méthodes de réduction utilisées et leur application à la préparation des dérivés réduits issus des acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques sans modification de la composition chimique.
- Une étude en solution de la réduction des systèmes silicomolybdique et phosphomolybdique par des agents réducteurs tels que l'étain ou le titane, fait l'objet du chapitre 3.
- Dans le chapitre 4, qui constitue le cœur du manuscrit, les solides réduits, obtenus par précipitation des solutions de synthèse, ou après recristallisation sont caractérisés. Cette étude permet de discuter de l'influence de la recristallisation et de la remise en solution des espèces réduites.
- Enfin, le chapitre 5 se veut une ouverture à la catalyse : dans le cadre de la catalyse d'hydrotraitement, des essais de sulfuration de composés réduits ont été entrepris pour mettre en évidence l'influence éventuelle d'un état de « pré-réduction » sur la

sulfuration du molybdène. En marge de ce travail, la synthèse d'un polymère molybdène-étain a été mise à profit pour essayer de développer un nouveau support de catalyseur.

Référence bibliographique :

1. J. BERZELIUS, Ann. Phys., (Leipzig), 6, 369 (1826)

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

Les recherches sur les hétéropolycomposés (HPC), hétéropolyanions ou hétéropolyacides (HPA), tant en phase solide qu'en solution, ont donné lieu à de très nombreux travaux au cours des quarante dernières années. Initialement cantonnées à un aspect analytique ou fondamental, les recherches se sont ensuite étendues aux domaines de la chimie appliquée en lien avec le développement des techniques physico-chimiques de caractérisation. L'intérêt porté à ce type de composés dépasse désormais le cadre de la chimie, s'étendant également aux domaines de la physique, de la biologie et de la médecine.

Les hétéropolycomposés présentent une grande variété de propriétés en particulier acido-basiques ou d'oxydoréduction. Cette grande diversité, en fait des matériaux recherchés pour leur activité catalytique, photocatalytique^[1-3, 194], électrocatalytique^[4-5] ou même thérapeutique^[6-9]. Ce sont en général des oxydants puissants et certains sont facilement réductibles^[11,70] par addition, réversible ou non, d'un nombre variable d'électrons. Les dérivés réduits peuvent être obtenus par différentes voies : chimique^[41,42,90-98], électrochimique^[59,85,86] ou plus récemment, hydrothermale^[99-116].

La possibilité d'intégrer au sein d'une même structure, différents éléments chimiques, à des degrés de réduction variables et la multiplication des synthèses de nouveaux composés ces 20 dernières années, notamment par voie hydrothermale, a permis, dans le même temps, un développement considérable des applications en catalyse homogène^[117-152] et hétérogène^[153-189]. La réduction modifie la charge des hétéropolyanions et donc leurs propriétés oxydoréductrices, acidobasiques et par conséquent catalytiques. A ce titre, des travaux rapportent que l'utilisation d'hétéropolycomposés réduits améliore la sélectivité^[135-139] ou la répartition des sites actifs des catalyseurs^[140-142]. Il existe aujourd'hui dans le domaine de la catalyse un réel intérêt à synthétiser de nouveaux hétéropolycomposés réduits présentant des valences mixtes $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$.

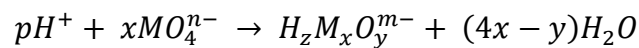
Dans ce chapitre seront rapidement décrites quelques familles d'hétéropolyanions, et nous nous attarderons plus particulièrement sur les propriétés oxydo-réductrices des hétéropolyanions de type Keggin. Différentes voies de synthèses des hétéropolyanions réduits seront ensuite présentées. Un récapitulatif de l'utilisation des hétéropolyanions en catalyse d'oxydation, catalyse acide ou plus particulièrement comme précurseurs de catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage est ensuite présenté en montrant l'intérêt d'utiliser des espèces réduites.

I) Présentation rapide des hétéropolycomposés :

1) Isopolyanions :

- Condensation des oxoanions :

La condensation en milieu acide (**oxolation**) des anions de type MO_4^{n-} , où M est un métal de transition, (tel que le molybdène Mo, le tungstène W ou le vanadium V), conduit à la formation d'oligomères anioniques de formule générale $M_xO_y^{m-}$ appelés **isopolyanions** ^[10,11] selon l'équation bilan :



$$\text{Où } p = 8x - 2y + z$$

L'arrangement structural des isopolyanions est basé sur un changement de coordination du métal $M^{[12,13]}$, avec formation de motifs MO_6 de symétrie **octaédrique** (Cf. figure I-1). Les octaèdres sont liés les uns aux autres par le sommet ou les arrêtes, par le biais de **liaisons** (ou pont) **oxo** formées par déshydratation selon un mécanisme associatif proche du type $SN_2^{[13]}$.

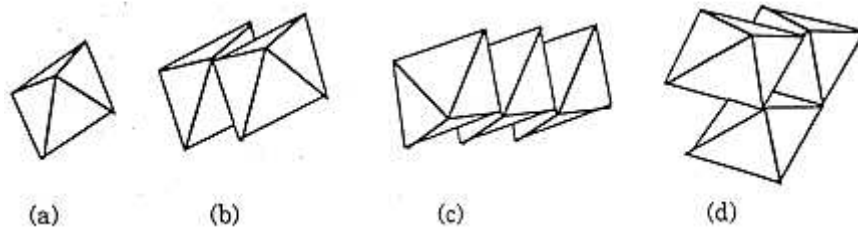


Figure I-1 : Exemples d'assemblages des octaèdres MO_6 par les arrêtes dans les structures polyanioniques

(a) Octaèdre MO_6

(b) Groupement dimétallique M_2O_{10}

(c) Groupement trimétallique linéaire M_3O_{14}

(d) Groupement trimétallique cyclique M_3O_{13}

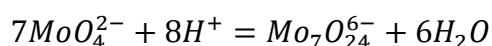
Les isopolyanions obtenus présentent des arrangements variés fonction de l'acidité du milieu dans lequel la condensation a lieu et de la nature du métal. Ainsi, le passage d'une

coordinnence 4 à une coordinnence 6 pour l'atome métallique s'observe pour un rapport $[H^+]/[V] = 3$ alors qu'il intervient dès que $1 < [H^+]/[Mo]$ (ou $[W] < 2$)^[13].

Le degré de condensation croît avec l'acidification du milieu jusqu'à l'obtention de l'oxyde hydraté insoluble (dans la plupart des cas) voire jusqu'à l'obtention de cations VO_2^+ ou MoO_2^+ , ou passe par un maximum lorsque les espèces intermédiaires formées s'avèrent peu stables (cas des acides borique, arsénieux, germanique et tellurique)^[10].

Cinétiquement, la formation des isopolyanions présente de grandes disparités. Ainsi, les équilibres impliquant les isopolyanions sont atteints beaucoup plus rapidement pour les dérivés molybdiques que pour les dérivés tungstiques. Pour ces derniers, les espèces les plus stables sont formées après passage par plusieurs intermédiaires successifs.

Ainsi, la formation de l'ion heptamolybdate ($Mo_7O_{24}^{6-}$) est rapide selon le bilan global :



Notre étude étant orientée sur les dérivés du molybdène, un examen plus approfondi des isopolyanions molybdiques paraît utile.

- **Isopolyanions molybdiques :**

L'étude des équilibres de formation des isopolymolybdates en solution a permis de mettre en évidence de nombreuses structures fonction du degré de condensation observé. En solution aqueuse, 3 espèces prédominantes ont été caractérisées selon le domaine de pH et la concentration en ion molybdate MoO_4^{2-} : heptamolybdate $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, octamolybdate β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ et $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{18}]^{6-}$.^[11]

Dans le domaine des concentrations usuelles en molybdate ($[MoO_4^{2-}] > 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), et pour une valeur de pH comprise entre 3 et 6,5, la forme majoritaire est l'isopolyanion heptamolybdate $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (ou para molybdate) sous ses diverses formes protonées.

La structure de l'isopolyanion heptamolybdate est constituée par un agencement de motifs octaédriques MO_6 liés les uns aux autres par les arrêtes (Cf. figure I-2).

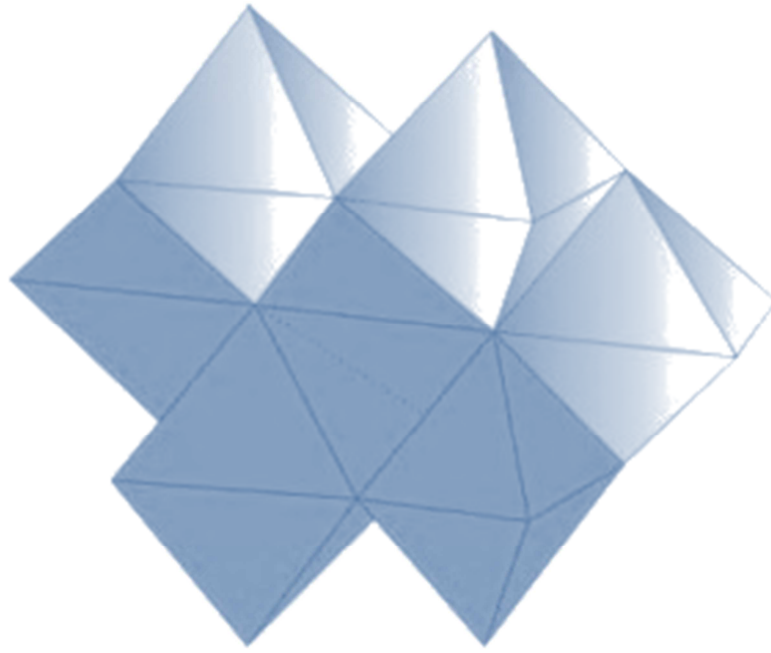


Figure I-2 : structure de l'isopolyanion heptamolybdate ^[11]

2) Hétéropolyanions:

- **Rappels :**

Lorsque la condensation est réalisée dans un milieu réactionnel contenant des ions oxo d'éléments en coordinence tétraédrique (tels les phosphates, silicates, germanates, arseniates, borates, antimonates) sous forme d'oxoanions XO_4^{p-} , on observe la formation d'entités mixtes appelées **hétéropolyanions**, de formule générale $X_xM_yO_z^q-$. Dans ce cas, la polycondensation a lieu autour de l'hétéroatome X qui devient l'élément central de la structure.

Quelques exemples :

Réaction de polycondensation	Nom de l'hétéropolyanion formé
$12MoO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23H^+ = PMo_{12}O_{40}^{3-} + 12H_2O$	Ion 12-molybdophosphate $^{3-}$
$12MoO_4^{2-} + SiO_4^{2-} + 24H^+ = SiMo_{12}O_{40}^{4-} + 12H_2O$	Ion 12-molybdosilicate $^{4-}$
$12WO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23H^+ = PW_{12}O_{40}^{3-} + 12H_2O$	Ion 12-tungstophosphate $^{3-}$
$12WO_4^{2-} + SiO_4^{2-} + 24H^+ = SiW_{12}O_{40}^{4-} + 12H_2O$	Ion 12-tungstosilicate $^{4-}$

Tableau I -1 : réactions de polycondensation

Isopolyanions et hétéropolyanions constituent un ensemble désigné, sans que la raison en soit justifiée, comme polyoxométallates (POM). Certains hétéropolyanions (HPA) formés en solution peuvent être isolés sous forme d'acides ou de sels par précipitation avec des contre-cations (alcalins, ammoniums quaternaires...) qui remplacent les protons de l'hétéropolyacide. Ces composés, acides et sels, sont aussi appelés de manière générale hétéropolycomposés (HPC).

- **Bref historique :**

C'est en 1826 que le premier sel d'hétéropolyanion, le 12-molybdophosphate d'ammonium $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$, fut isolé par le chimiste suédois Berzélius ^[15]. En 1848, Svanberg et Struve montrent la voie de l'utilisation des hétéropolyanions en chimie analytique ^[16], avant que Marignac, vers 1862, ne mette en évidence l'acide 12-tungstosilicique et de nombreux silicotungstates ^[17]. Dès lors, de nombreux travaux se succéderont en particulier ceux de Kherrmann (1882 -1904) puis de Copaux (1906 -1913) ^[18-20] sur les tungstosilicates, tungstophosphates et molybdophosphates. Un travail systématique considérable pour répertorier les hétéropolyanions connus à cette époque a été accompli par Rosenheim & al. ^[21].

Parmi les travaux visant à déterminer une structure, Pauling signala, dès 1929, que les rayons ioniques des ions Mo^{6+} et W^{6+} étaient tout à fait compatibles avec un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène ^[22]. Il proposa alors une structure pour les anions 12-tungsto (ou molybdo) phosphates ou silicates basée sur un arrangement de 12 octèdres de

type MoO_6 ou WO_6 entourant un tétraèdre central de type XO_4 . Cinq ans plus tard, Keggin résout par diffraction de rayon X ^[23] sur poudre et après 10 ans d'efforts, la structure de l'acide phosphotungstique, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui est désormais associée à son nom, confirmant en partie les prévisions de Pauling. Le développement des techniques physico chimiques d'investigation a par la suite permis l'identification d'autres formes d'hétéropolyanions comme celle d'Anderson^[24] en 1937, confirmée par Evans^[25] en 1948 pour l'anion $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, de Lindqvist^[26] en 1950 ou de Dawson^[27] en 1953 pour l'acide octadécaturtungstodiphosphorique.

Depuis, de très nombreuses autres structures ont été déterminées ^[28-29]. Les structures de Keggin, de Dawson et d'Anderson restent les plus couramment étudiées du fait de leur facilité de synthèse, nous nous limiterons à la présentation de ces 3 structures.

3) Aspects structuraux :

Du fait de leur utilisation importante en catalyse et plus particulièrement en catalyse hétérogène, point qui sera développé plus loin dans ce travail (voir Chapitre 1 – III), les hétéropolyanions ont fait l'objet de nombreuses études structurales. Il est ainsi possible de décrire l'arrangement moléculaire des hétéropolyanions ainsi que leur organisation cristalline ^[30-33]. Par analogie avec les protéines, certains auteurs distinguent abusivement trois niveaux de structure :

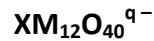
- La structure « primaire » décrivant l'organisation moléculaire de l'hétéropolyanion,
- La structure « secondaire » qui décrit les interactions entre les hétéropolyanions et les molécules polaires présentes à l'état cristallin (H_2O par exemple),
- La structure « tertiaire », prenant en compte le solide dans son ensemble, décrivant l'état de surface, la présence et la taille des pores ou encore la distribution des protons et contre-cations dans les particules.

Bien que la structure « tertiaire » joue un rôle fondamental dans l'activité catalytique à l'état solide ^[30,31], elle reste fortement dépendante de la nature du solide et en particulier du type de contre cations présents. Nous ne détaillerons dans cette partie que les structures « primaires » et « secondaires », plus facilement généralisables à une famille de composés.

3-1) Structure de type Keggin :

- Structure de l'hétéropolyanion:

Par leur facilité d'obtention, les hétéropolyanions de rapport $M/X = 12$ et de structure de type Keggin sont les plus couramment utilisés en catalyse. L'anion de Keggin possède une formule générale du type :



M le métal périphérique au degré d'oxydation élevé (Mo (VI), W (VI),...) et X l'hétéroatome (Si (IV), Ge(IV), P (V), As (V)...).

Comme cela a été rappelé précédemment, ces hétéropolyanions sont constitués d'arrangements d'octaèdres MO_6 autour d'un tétraèdre XO_4 . On peut aussi décrire la structure comme le résultat de l'organisation de quatre groupements de trois octaèdres liés par les arêtes (M_3O_{13}) autour de l'hétéroatome X. En conservant la même composition atomique, il existe plusieurs possibilités d'arrangement spatial ^[11]. Ceci se traduit par l'existence de plusieurs isomères dérivant les uns des autres par rotation des différents groupements M_3O_{13} autour des axes C_3 de l'ion le plus symétrique (isomère α) ou Keggin vrai (Cf. Figure I-3) au sein duquel chaque entité M_3O_{13} est liée aux autres uniquement par les sommets des octaèdres.

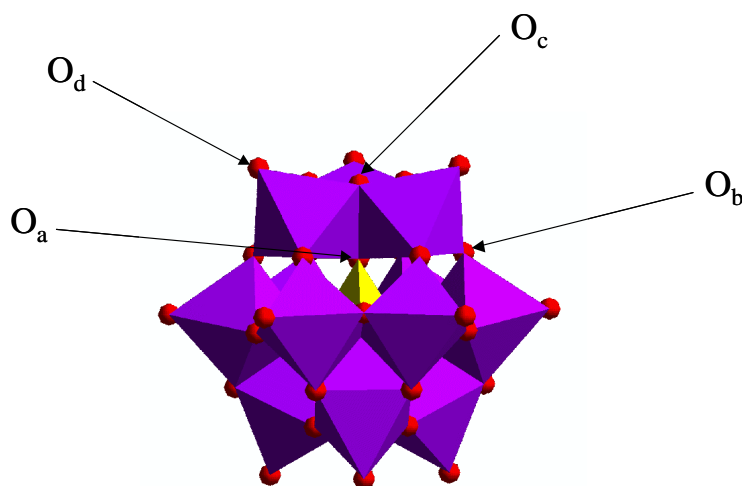


Figure I-3: Structure de Keggin : assemblage et formation de l'isomère α - $XM_{12}O_{40}^{q-}$
reproduite d'après ^[192]

Pour la structure de Keggin, on distingue 4 types d'atomes d'oxygène :

- 4 atomes nommés O_a : communs au tétraèdre central et aux 3 octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes nommés O_b : communs à 2 octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents mais liés par les sommets.
- 12 atomes nommés O_c : appartenant à 2 octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} et liés par les arêtes.
- 12 atomes nommés O_d : appartenant à un seul octaèdre ; ce sont des atomes terminaux.

Notons toutefois que cette « nomenclature » est une nomenclature « ad hoc » imposée par l'usage. Pour une nomination plus correcte voir Y. Jeanin et M. Fournier ^[11, 190]. Les isomères de la structure de Keggin sont obtenus par rotation de un ou plusieurs groupements M_3O_{13} autour de chaque axe C_3 de la structure initiale. Il en résulte l'apparition de nouvelles liaisons par arêtes et sommets entre les différents groupements M_3O_{13} . 4 isomères sont prévisibles ^[11,34] (Cf. figure I -4) :

- L'isomère β : obtenu par une rotation de $\pi/3$ d'un groupement M_3O_{13} de l'isomère α . La symétrie est abaissée au groupe ponctuel C_{3v} .
- L'isomère γ : obtenu par rotation de $\pi/3$ d'un groupement M_3O_{13} de l'isomère β . La symétrie est alors abaissée au groupe ponctuel C_{2v} .
- L'isomère δ : obtenu par rotation de $\pi/3$ d'un groupement M_3O_{13} de l'isomère γ .
- L'isomère ϵ : obtenu par rotation de $\pi/3$ d'un groupement M_3O_{13} de l'isomère δ , et de symétrie Td comme l'isomère α .

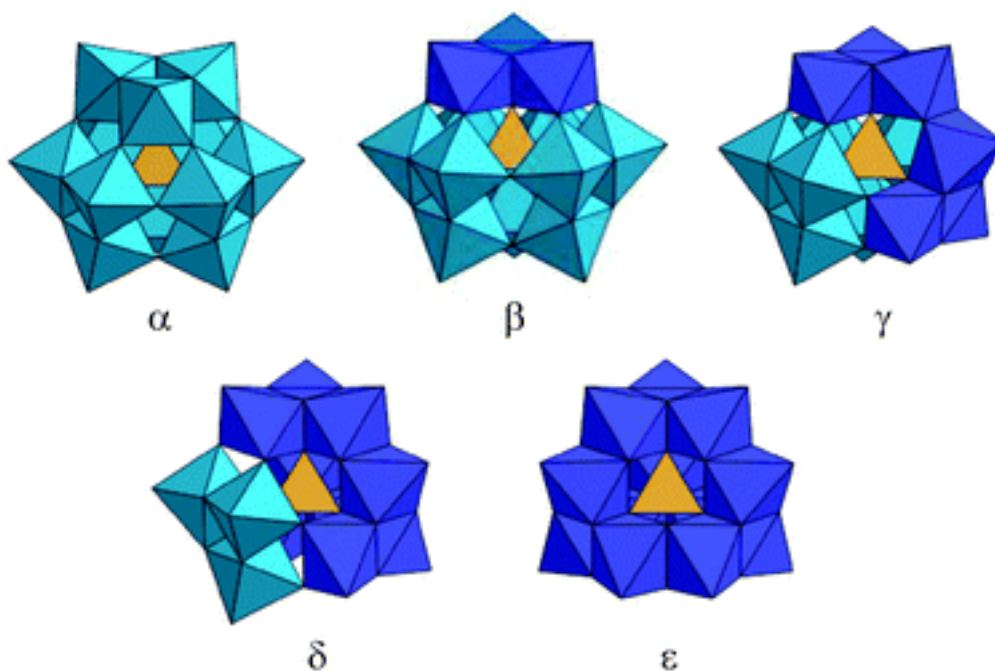


Figure I-4 : Isomères possibles des structures de type Keggin d'après ^[11,34]

Les isomères α et β , restent les plus connus alors que δ et ϵ n'ont pas été clairement identifiés pour la structure de type Keggin.

- **Structure « secondaire » : le réseau cristallin :**

A l'état solide, les hétéropolyanions s'organisent avec les contre cations pour former une structure cristalline dont la symétrie est fonction de la nature des cations et du degré d'hydratation. Ainsi, à basse température, les hétéropolyacides cristallisent sous forme d'hydrates cubiques à 29 molécules d'eau, qui s'effleurissent rapidement à température ambiante, pour donner des hydrates tricliniques plus stables, en général à 13 molécules d'eau.

La cohésion de la maille est, assurée par des liaisons entre les protons de l'acide et les molécules d'eau, formant des entités ioniques du type H_5O_2^+ connectées à 4 hétéropolyanions par liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène périphériques (Cf. figure I-5). Notons que la taille d'un cation H_5O_2^+ est voisine de celle du cation ammonium NH_4^+ .

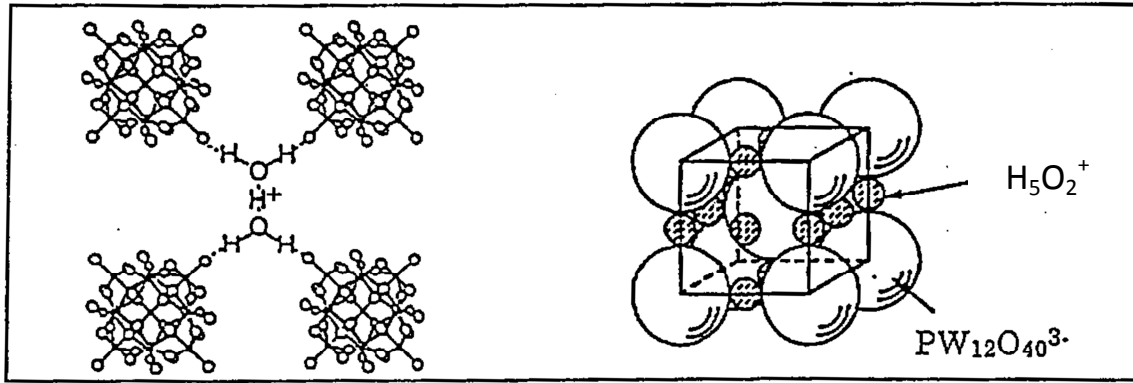


Figure I-5 : Réseau cristallin de $H_3PW_{12}O_{40}$, $6H_2O$ d'après ^[35]

D'après les auteurs, cette structure est très dépendante des interactions avec les molécules polaires ou les contre-ions métalliques ^[35,36].

3-2) Structures de type Keggin vacantes ou substituées :

Les structures de Keggin à vacance d'ions métalliques comme Mo ou W sont, comme leur nom l'indique, issues de la libération d'un ou plusieurs sites initialement occupés par le métal M. Ces composés sont obtenus soit directement à partir d'un mélange stoechiométrique de réactifs dans un domaine de pH adapté, soit par dégradation partielle des dérivés de Keggin « saturés » à pH contrôlé ^[10,37,38, 40,42]. Les structures dites « lacunaire » ou à « structure ouverte » (figure I.-6), dérivent de la structure de Keggin dans laquelle un ou plusieurs sites occupés préalablement par le molybdène ou le tungstène deviennent vacants. Les séries correspondent à un rapport M/X de 11 ^[10], 10 ou 9 ^[10, 38, 41], obtenus par enlèvement d'un, deux ou trois atomes métalliques d'un même groupement ou de groupements M_3O_{13} différents. Ces composés peuvent souvent être synthétisés directement à partir d'une composition stœchiométrique des réactifs dans un milieu d'acidité approprié, ou, à partir des hétéropolyanions complets par dégradation partielle en milieu alcalin (cas de la série M/X=11) ^[10]. Selon le pH du milieu, on obtient des hétéropolyanions mono ou plurivacants et des passages d'une forme à l'autre deviennent possibles.

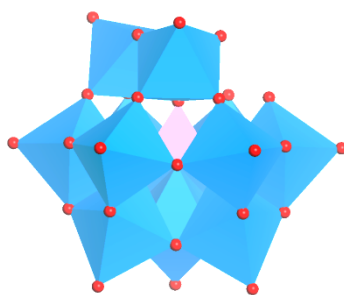


Figure I-6 : Hétéropolyanion de type Keggin lacunaire figure reproduite d'après ^[157]

Des hétéropolyanions des séries 9 ^[35,38] et 11 ^[10,36,39,40,41], correspondant à un rapport M/X = 9 ou M/X = 11 obtenus par élimination de 1 ou 3 atomes d'un même groupement ou de groupements M₃O₁₃ différents ont été rapportés.

Ainsi, les dérivés molybdiques lacunaires suivants ont été décrits ^[42] : Xⁿ⁺Mo₁₁O₃₉H⁽¹¹⁻ⁿ⁾⁻ et Xⁿ⁺Mo₉O₃₄H₄⁽¹⁰⁻ⁿ⁾⁻ avec X correspondant à Si^{IV}, P^V ou Ge^{IV}.

L'existence de vacances dans la structure de Keggin, permet d'envisager le remplacement des atomes de molybdène ou de tungstène (notés M) absents par un ion métallique différent ^[43-46,193]. Les composés obtenus sont appelés « substitués » par l'élément métallique différent, noté M', et présentent une stœchiométrie générale de type XM_{12-n}M'_nO₄₀. La substitution peut se faire par un élément dont le degré d'oxydation est très inférieur à celui de l'ion métallique manquant (Co(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III)...) ^[10,11], ou par un élément d'état d'oxydation proche de celui de l'ion remplacé, comme dans le cas de l'acide H₄PMo₁₁VO₄₀ ⁽⁴⁷⁾ présenté sur la figure I-7.

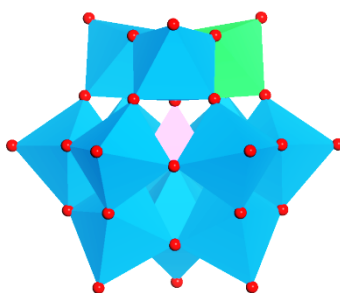


Figure I. 7 : Hétéropolyanion de structure Keggin substitué figure reproduite d'après ^[157]

3-3) Structures de type Dawson:

La structure des hétéropolyanions du type $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ a été décrite sur les dérivés phosphotungstiques par Dawson [27]. L'hétéropolyanion est constitué de 2 demi-anions $XM_9O_{34}^{n-}$ associés selon une symétrie D_{3h} (figure I – 8). Chaque demi anion peut se déduire de la structure de Keggin, en conservant intact un groupement M_3O_{13} et en « enlevant » un octaèdre MO_6 de chaque autre groupement M_3O_{13} pour former des entités M_2O_{10} .

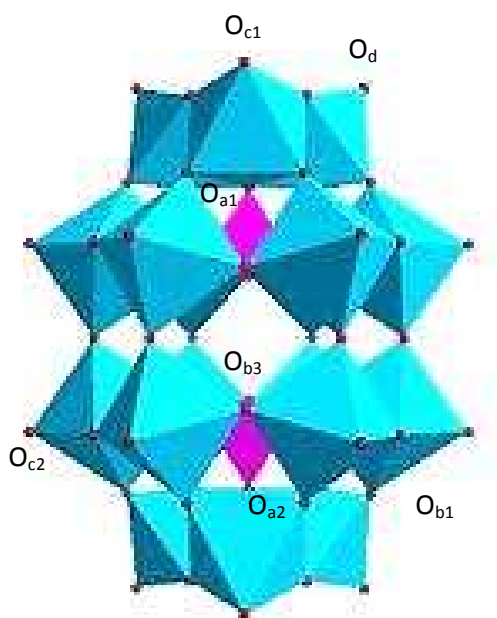


Figure I – 8: Structure de Dawson isomère α d'après [27]

Comme dans le cas des structures de Keggin, une isomérisation est possible par rotation d'un angle $\pi/3$ d'un groupement M_3O_{13} autour d'un axe C_3 (isomère β), ou des 2 groupements M_3O_{13} autour du même axe (isomère γ) [48,49] entre autres.

La structure de Dawson présente 8 types d'atomes d'oxygène différents (voir figure I – 8):

- 6 atomes d'oxygène notés O_{a1} : appartenant à un tétraèdre XO_4 et à 2 octaèdres d'un groupe M_2O_{10} .

- 2 atomes d'oxygène notés O_{a2} : appartenant à un tétraèdre XO_4 et à 3 octaèdres d'un groupe M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène notés O_{b1} : communs à un groupement M_3O_{13} et un groupement M_2O_{10} (sommet commun).
- 6 atomes d'oxygène notés O_{b2} : communs à 2 groupements M_2O_{10} (sommet commun).
- 6 atomes d'oxygène notés O_{b3} : communs à 2 octaèdres d'un groupement M_2O_{10} .
- 6 atomes d'oxygène notés O_{c1} : communs à 2 octaèdres d'un groupement M_3O_{13} .
- 6 atomes d'oxygène notés O_{c2} : communs à 2 octaèdres d'un groupement M_2O_{10} .
- 18 atomes d'oxygène notés O_d : uniquement liés à un atome M ; ce sont des atomes terminaux.

3-4) Structures de type Anderson:

La structure des hétéropolyanions du type $XM_6O_{24}^{n-}$ a été rapportée par Anderson^[24]. Cette structure présentée figure I-9, est constituée de 6 octaèdres MO_6 arrangés dans un même plan autour d'un atome central X souvent tri ou bivalent. On connaît en particulier le sel d'ammonium du composé de l'aluminium de formule $AlMo_6O_{24}H_6(NH_4)_3$.

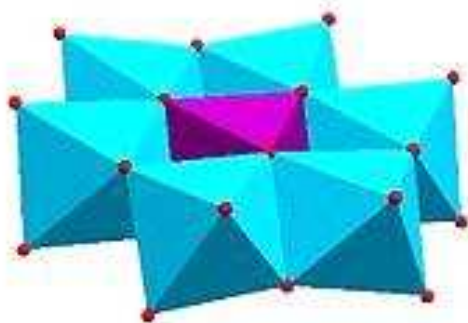


Figure I – 9 : Structure d'Anderson²⁴

Dans la suite de ce travail et en particulier de cette étude bibliographique, nous nous intéresserons uniquement aux hétéropolyanions de structure de type Keggin. Ces composés présentent des propriétés acido basiques et oxydo réductrices remarquables particulièrement recherchées en catalyse d'oxydation ou d'acidité.

4) Propriétés acido – basiques :

Beaucoup d'hétéropolyacides de type Keggin se comportent en solution aqueuse comme des acides de Brønsted forts ^[10,11,39,50-52] et se trouvent donc sous forme complètement dissociée en solution aqueuse. L'origine de cette forte acidité peut être expliquée par la faible charge superficielle des hétéropolyanions (comme $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$, ...) délocalisée sur de nombreux atomes d'oxygène de l'anion. Il en résulte une faible densité de charge sur les atomes d'oxygène de surface ^[10, 34].

En solution non aqueuse, le degré de dissociation, et par conséquent la force de l'acide, diffère selon la nature du solvant ^[28,52]. Quelques auteurs ^[36,52] ont suggéré des tendances où l'acidité diminue :

- selon la nature de l'hétéropolyanion, pour un même métal périphérique, dans le sens : $P^V > Si^{IV} > Ge^{IV}$
- selon la nature du métal pour un même hétéroatome, dans le sens : $W^{VI} > Mo^{VI} > V^V$.

Ce type de classement n'est pas extrapolable à d'autres solvants et peu utilisable à l'état solide, le rôle du solvant, en particulier ses propriétés acido basiques, restant toujours fondamental.

A l'état solide, l'acidité des hétéropolyanions semble être supérieure à celle de nombreux autres solides acides fréquemment utilisés en catalyse, comme $SiO_2 - Al_2O_3$, H_3PO_4/SiO_2 ou encore les zéolithes HX et HY ^[36,53]. Les hétéropolyacides de type Keggin et en particulier $H_3PW_{12}O_{40}$ ont été également suggérés comme super acides ^[54,55], d'acidité supérieure à celle de H_2SO_4 à 100%.

- **Stabilité en fonction du pH en solution aqueuse :**

Le pH des solutions aqueuses a une influence très importante sur la nature de l'espèce polyanionique. Ainsi, si l'acide $\alpha H_3PMo_{12}O_{40}$ est stable en milieu acide à $pH < 3$ et l'acide $\alpha H_4SiMo_{12}O_{40}$ à $pH < 4$, l'alcalinisation progressive du milieu conduit à une dégradation de l'anion. Ces dégradations dépendent de la concentration et de la nature de l'hétéropolyanion.

Comme il a été signalé précédemment (voir I-3 -2 Hétéropolyanions de Keggin lacunaires et substitués), l'augmentation progressive du pH peut conduire à la formation d'espèces lacunaires des séries 9 et 11, comme, par exemple $\text{HPMo}_{11}\text{O}_{39}^{6-}$ ou $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$.

Cependant, on observe également dans certains cas, une décomposition de l'hétéropolyanion en isopolyanions et oxoanions de l'hétéroatome. C'est le cas des dérivés silicomolybdiques de la série 12, qui se dégradent en silicate et isopolymolybdates à $\text{pH} > 4$ pour une concentration en hétéropolyanion inférieure à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ [11, 41].

Cependant, le facteur de stabilité thermodynamique n'est pas le seul à prendre en compte, les réactions de décomposition des hétéropolyanions en milieu aqueux présentant des cinétiques parfois lentes induisant des erreurs quand aux prévisions de stabilité. Il a cependant été rapporté dans la littérature que la stabilité des hétéropolyanions en solution évoluait selon l'ordre [11] :

- pour un même atome métallique : $\text{As} \ll \text{P} < \text{Ge} \approx \text{Si}$
- pour un même hétéroatome : $\text{V} < \text{Mo} < \text{W}$

Ces classements restent cependant douteux car probablement dus à un effet cinétique.

5) Stabilité thermique des hétéropolycomposés à l'état solide:

La stabilité thermique est un paramètre qui varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre. Elle dépend de la nature du contre-ion, de la structure, du nombre et de la nature des éléments qui le constitue. On évalue communément cette stabilité par une analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans le cas des hétéropolyacides, qui sont des composés fortement hydratés, une augmentation de température entraîne une déshydratation progressive du composé. Deux types de molécules d'eau sont éliminés.

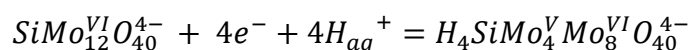
- L'eau de cristallisation qui est de l'eau d'hydratation, assez peu liée, conduisant à un solide anhydre.
- L'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène de l'hétéropolyanion avec les protons dans le composé anhydre.

L'eau de cristallisation est éliminée dans un domaine de température variant de 30 à 200°C selon les hydrates. Le composé obtenu est alors anhydre. Il se décompose ensuite en perdant son eau de constitution lors d'un traitement thermique à plus haute température (entre 200 et 320°C). Au-delà de 450°C, il y a alors formation d'oxydes cristallisés comme WO_3 , P_2O_5 , SiO_2 [56].

6) Propriétés oxydo – réductrices :

Les hétéropolyanions étant formés d'ions métalliques à un nombre d'oxydation élevé (W^{VI} , Mo^{VI} , $V^V...$) ils sont réductibles. Certains atomes métalliques peuvent être réduits à un nombre d'oxydation inférieur (W^V , $Mo^V...$) sans modification notable de la structure de l'hétéropolyanion. La réduction par un ou plusieurs électrons, conduit à des composés à valence mixte. Ces composés sont de couleur bleue intense, souvent dénommés dans la littérature sous le nom « d'hétéropolyblues ». Ils ont fait l'objet d'études dès la fin du XIXème siècle [57].

L'addition d'électrons augmente la charge négative de l'hétéropolyanion donc sa basicité. Les nouvelles acidités résultantes sont faibles et l'entité formée se protone aisément [58-61]. Par exemple, la demi – équation d'oxydoréduction d'un hétéropolyanion à structure de Keggin peut s'écrire en milieu acide :



A ce titre, les techniques électrochimiques d'analyse comme la polarographie ou la voltampérométrie cyclique s'avèrent particulièrement utiles. Les premières études polarographiques [58-61] ont été conduites sur électrode de mercure à goutte tombante (DME) pour les dérivés tungstiques ou sur électrode de platine tournante ou de carbone vitreux pour les dérivés molybdiques. Elles permettent d'observer sur les courbes intensité potentiel, les différentes vagues de réduction ou d'oxydation, réversibles ou non, correspondants aux échanges mono ou polyélectroniques.

Dans le cas des espèces réduites à un électron, en milieu non aqueux, il a été montré que l'électron introduit dans la structure est délocalisé sur l'ensemble du polyanion (hopping) [62-64] par le biais des ponts oxo M – O – M. Par analogie, et en raison du caractère diamagnétique des composés réduits par des paires électroniques, on suppose aussi que les

électrons se délocalisent par paires. Ainsi, pour différencier les différents stades de réduction d'un même composé, on parlera du nombre d'électrons global échangés au cours du processus. Un hétéropolyanion réduit par 2, 4, 6 ... électrons, sera noté II, IV ou VI, les dérivés non réduits étant noté 0 par défaut.

➤ **Hétéropolyolybdates du type XMo_{12} :**

Les hétéropolyolybdates de la série 12 (XMo_{12}) présentent un comportement polarographique d'allure similaire. Il existe cependant des différences entre les différents composés et les différents isomères, qui rendent chaque polarogramme spécifique. L'analyse polarographique permet, dans ces conditions, une identification précise et univoque du composé étudié.

Chaque hétéropolyanion possède son empreinte polarographique, la position des différentes vagues de réduction ou d'oxydation étant caractéristique de l'hétéropolyanion analysé et fonction des conditions de solvant et de pH. La connaissance du potentiel de demi vague $E_{1/2}$ dans les conditions d'analyse, est fondamentale pour l'identification du dérivé réduit.

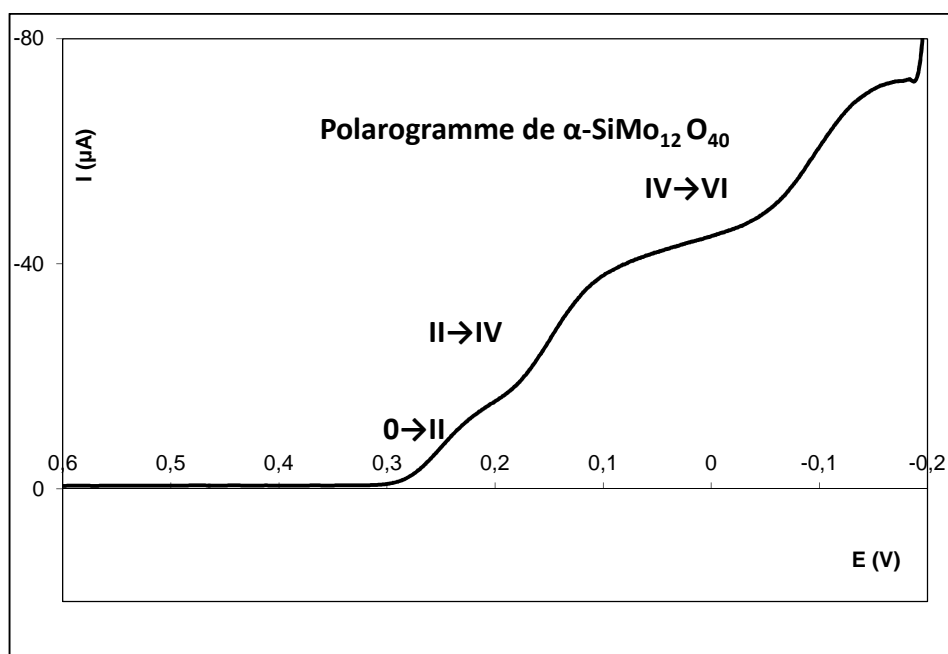


Figure I - 10:

Polarogramme de $\alpha SiMo_{12}$ en milieu iso volume HCl ($1 mol.L^{-1}$) et EtOH 95% sur électrode tournante de carbone vitreux. L'électrode de référence est Ag/AgCl (Solution KCl 3,5M) de potentiel $E_{(Ag/AgCl)} = +267 mV$ à $25^{\circ}C$

Dans ce milieu la vague la plus cathodique (IV→VI) peut se trouver dédoublée dans certains cas (IV→V puis V→VI).

L'évolution des potentiels de réduction des hétéropolyanions est fonction de la charge de l'anion et par conséquent de la nature du métal (Mo, W, V,...) de la nature de l'hétéroatome central (P, Si, As, Ge...) et de son état de protonation. Les potentiels de demi – vague observés pour les vagues de réduction, décroissent avec l'augmentation de la charge globale. On observe ainsi une diminution des potentiels de réduction et par conséquent une augmentation du caractère réductible de l'ion, selon :

- P > Si ≈ Ge
- V > Mo > W

Ainsi $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est plus réductible que $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

Il est important de souligner que les potentiels de demi-vague diffèrent significativement d'un isomère à l'autre (α et β par exemple). En règle générale, les potentiels de demi-vague des premières étapes de réduction, sont plus élevés pour les isomères β que pour les isomères α .

$E_{1/2}$ pour la réduction en mV	0 ↔ II	II ↔ IV	IV ↔ VI
α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	360	220	-10
α - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	250	130	-60
β - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	350	270	-130
β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	550	370	-70

Tableau I – 2 : Potentiels de 1/2 vague ^[11,41,58,59,61,66] de différents hétéropolyanions molybdiques de type Keggin /ECS sur électrode tournante de Pt en milieu hydroorganique HCl/éthanol (1/1)

En principe, les hétéropolyanions de structure Keggin peuvent être réduits à n électrons tant qu'ils renferment des atomes métalliques réductibles dans leurs structures. Ainsi des stades de réductions à 18 électrons ont été mis en évidence pour les dérivés silicomolybdiques de la

série 12 par exemple, voire de 36 électrons pour le métatungstate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ [80, 83, 84]. Bien que ces stades de réductions élevés (supérieurs à 4 électrons) engendrent une déstabilisation importante de la structure moléculaire, les méthodes électrochimiques d'analyse ont permis de mettre en évidence l'existence de ces composés réduits souvent instables [58-59]. Dans le cas des acides α et β silicomolybdiques, Massart rapporte une modification structurale sensible pour les composés réduits à 10 et 12 électrons se traduisant par une modification du polarogramme des espèces. Ces résultats sont analogues à ceux observés pour les autres hétéropolyanions molybdiques [66,87,88] de structure de type Keggin.

Ainsi, pour α - SiMo_{12} , les différents états de réduction observés peuvent être schématisés comme suit (figure I-11) :

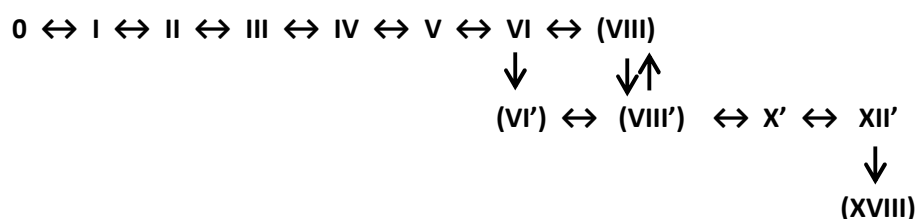


Figure I-11 : Stades de réduction de α - SiMo_{12} d'après R. Massart [59]

Dans cette représentation, les exposants traduisent des variétés isomères, de nature différente de celles des isomères de groupements. Les doubles flèches indiquent des processus électrochimiques réversibles et les simples flèches des processus irréversibles. Les processus d'échanges électroniques sont particulièrement dépendants du pH de la solution.

La conservation stricte de la structure de Keggin est cependant limitée aux premiers stades de réduction [59]. Au-delà d'un certain stade de réduction, dépendant de la nature de l'hétéropolyanion, notamment du métal, mais également de la méthode de réduction utilisée et des conditions de solvant, la stabilité de l'anion n'est plus assurée. Cependant, du fait d'une augmentation de la charge négative au cours du processus de réduction, et donc de la basicité de l'hétéropolyanion réduit, les domaines de stabilité sont déplacés vers les pH plus élevés que pour les composés non réduits [58-60].

Une isomérisation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'entité de Keggin est observée dans le cas des molybdosilicates et molybdophosphates [58-59,65]. Ainsi, si la forme α est la forme la plus stable pour les dérivés non réduits et les dérivés réduits au stade de 2 électrons, on constate une isomérisation

spontanée en milieu aqueux dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ pour les dérivés réduits au stade de 4 électrons ^[41,58,66]. La vitesse des réactions d'isomérisation des composés réduits décroît dans le sens :



Dans tous les cas, on constate que l'utilisation d'un solvant organique ou hydro-organique (eau – 1,4 dioxane par exemple) ralentit considérablement la « cinétique » des réactions d'isomérisation ^[58].

Il faut également noter, pour les stades de réduction élevés des séries tungstique, la formation de dérivés réduits pour lesquels les électrons sont localisés sur un seul groupement trimétallique M_3O_{13} ^[67]. Pour ces composés appelés « bruns » de tungstène, ou hétéropolybruns, il y a formation d'une liaison métal – métal au sein du dérivé réduit VI, pour former de manière irréversible un composé « brun » noté VI' lui-même électro réductible réversiblement. Ainsi, pour les états de haute réduction (>VI) la voltampérométrie cyclique à balayage rapide met en évidence de nombreuses isomérisations de valence, aboutissant à la formation probable d'entités contenant des espèces M(IV), M(V) et M(VI).

Il est à noter que la réaction de réoxydation de ces composés fournit irréversiblement le dérivé 0 de départ.

Les prévisions de réductibilité en solution restent difficilement extrapolables en phase solide. Une corrélation entre la nature, en particulier l'électronégativité des contre-cations et la réductibilité de l'hétéropolyanion à l'état solide a été proposée ^[68,69]. Ces corrélations restent toutefois peu fiables en dépit de leur utilisation malheureusement courante en particulier en catalyse.

II) Obtention des hétéropolycomposés réduits :

La réductibilité des hétéropolyanions a donné lieu à de nombreuses recherches.

Depuis les premiers travaux sur les réductions d'hétéropolyanions, les nombreuses études analytiques effectuées ont généré un très grand nombre de publications, souvent confuses, en raison notamment de l'absence de distinction entre espèces moléculaires et

polymères et l'existence d'une multitude de phases oxydes à valence mixte pour ces composés.

Les hétéropolycomposés sont en général de bons oxydants. Si tous ne sont pas réductibles, ceux possédant des atomes métalliques en coordinence octaédrique et une configuration électronique d^0 (ex : Mo(VI), doublement liés à un atome d'oxygène non partagés et possédant une orbitale non liante vacante (HPC de type I selon Pope ^[11]), le sont plus aisément ^[70].

Il est ainsi possible d'envisager la réduction des hétéropolycomposés par addition, réversible ou non, d'un nombre variable d'électrons fonction du type d'HPC considéré. Cette réduction est réalisée dans des domaines de pH contrôlés, pour garantir la stabilité des espèces obtenues. Outre la réversibilité des vagues observées, le caractère faiblement liant des orbitales accueillant les électrons supplémentaires implique une faible modification structurale de l'édifice. Les études RMN conduites sur différents composés réduits laissent supposer, quel que soit le degré de réduction s'il n'est pas trop important, que la structure du composé reste voisine de celle de la molécule oxydée « parente » ^[11,71,72].

Les électrons introduits, conduisant aux produits appelés « blues », ne sont pas attachés spécifiquement à un seul atome métallique, mais sont délocalisés sur plusieurs atomes de la structure de l'hétéropolycomposé ^[73,74]. De ce point de vue, les composés réduits peuvent être décrits comme des composés à valence mixte correspondant à des systèmes de classe II dans la classification de Robin et Day ^[11,75].

- Processus de délocalisation des électrons :

Dans les composés réduits, la délocalisation électronique a été décrite par deux types de mécanismes :

- a) Un processus dans lequel les électrons « sautent » (electron hopping) de l'atome métallique d'un octaèdre MO_6 à un autre atome du même type, voisin. Ce mécanisme, thermiquement ou photo activé, se déroule avec des cinétiques de l'ordre de 10^{10} à $10^{11} s^{-1}$ à température ambiante. Il implique un fort couplage vibronique.

b) Une délocalisation à l'état fondamental (Ground State Delocalisation GSD) mettant en jeu les liaisons π avec les atomes d'oxygène pontants, entre un atome de métal et ses proches voisins. Ce processus est responsable des bandes d'absorption de transfert de charge^[11,76] et de l'augmentation de la densité de charge négative sur les atomes d'oxygène^[71]. Ce processus implique une localisation partielle des électrons dans des orbitales impliquant les atomes d'oxygène, localisation favorisée par un meilleur recouvrement au sein des dérivés réduits.

Une étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) des composés réduits à un électron met en évidence ce « piégeage » partiel des électrons, mais la structure hyperfine ne peut être révélée, dans les cas les plus favorables, qu'à basse température (<10K pour une structure de Keggin) et à la condition que le couplage spin orbite ne soit pas trop fort. A plus haute température, les signaux sont considérablement modifiés par l'effet de « hopping » électronique et on observe dans ce cas un signal isotrope^[74, 77-79]. L'absence de signal RPE pour les composés réduits à nombre pair d'électrons peut être interprétée comme le résultat du couplage diamagnétique des spins des électrons introduits (paires électroniques). Ces différents phénomènes rendent les analyses par RPE des dérivés réduits particulièrement complexes.

Comme indiqué un peu plus tôt, la réduction en solution des hétéropolycomposés a fait l'objet de très nombreuses études, notamment au cours des années 60 à 80. Ces différents travaux ont permis une meilleure compréhension des phénomènes d'échanges électroniques, en particulier grâce à l'utilisation de techniques d'analyses électrochimiques comme la polarographie et la voltampérométrie cyclique à balayage. Plus récemment, les nouvelles synthèses d'hétéropolyanions et hétéropolyacides sont quasiment toutes le résultat de synthèses par voie hydrothermale. Les conditions thermodynamiques dures de ces synthèses ne permettent pas un contrôle thermodynamique prédictible des produits de réaction, mais elles ont permis d'isoler de nouveaux composés réduits dont les structures cristallographiques sont rapportées comme décrivant des entités cationiques venant « caper » les hétéropolyanions réduits.

Ainsi, la synthèse de dérivés hétéropolyanioniques réduits, processus rapide et souvent réversible, peut être effectuée par trois voies principales :

- réduction électrochimique en solution : on impose un potentiel à la solution pour réduire l'espèce hétéropolyanionique.
- réduction chimique : on utilise un agent réducteur de potentiel standard d'oxydo-réduction plus faible que celui de l'hétéropolycomposé.
- synthèse hydrothermale à partir des ions métalliques à différents états d'oxydation.

Pour décrire ces différentes méthodes, nous nous limiterons à l'étude des composés à structure de Keggin.

1) Réduction par voie électrochimique :

Les réductions des composés tungstiques et molybdiques ont été étudiées par Souchay et al. dès 1960. Les études polarographiques ^[59,60,80-84] mettent en évidence de très nombreux états de réduction, fonction du nombre d'électrons acceptés par l'hétéropolyanion, sans destruction. Dans le cas spécifique des hétéropolyanions molybdiques, les états de réduction élevés sont particulièrement instables et se décomposent rapidement même à basse température.

En milieu acide aqueux, l'étude polarographique des composés de structure de Keggin $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, permet de mettre en évidence 3 vagues de réduction biélectroniques correspondant aux échanges formels $0 \leftrightarrow \text{II}$, $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$, $\text{IV} \leftrightarrow \text{VI}$ (voir partie I-5). Les potentiels de demi vague sont sensibles au pH de la solution et les vagues peuvent se scinder en deux vagues monoélectroniques faisant apparaître l'existence des états réduits à 1, 3 ou 5 électrons selon les acidités du polyanion et le pH de la solution.

L'identification de ces processus de réduction a permis l'utilisation de techniques électrochimiques. Ainsi, en contrôlant le pH et en procédant à une électrolyse à potentiel contrôlé de la solution d'HPA, Souchay et Massart ont pu réaliser des réductions sélectives.

Entre 1961 et 1975, de nombreux essais d'électrolyses ont été conduits. En 1961, l'électrolyse d'une solution de $\alpha\text{-SiMo}_{12}$ permet de préparer les dérivés réduits à II et IV électrons en solution ^[85,86]. Des réductions conduites sur les dérivés PMo_{12} et AsMo_{12} ont mis en évidence des phénomènes d'isomérisation structurale $\alpha \leftrightarrow \beta$ de l'entité de Keggin. Ces phénomènes d'isomérisation sont ralentis en milieu hydro organique ($\text{HClO}_4/ 1,4$

dioxane 50/50 par exemple) ce qui permet d'envisager la formation préférentielle voir exclusive d'un isomère par rapport à l'autre ^[87-89].

Parallèlement, dans le cadre d'études menées à des fins analytiques, l'utilisation d'agents réducteurs chimiques a été rapportée.

2) Réduction en solution par des agents chimiques

Une première étude conduite par Strickland & al. ^[90] en 1952, a signalé le comportement différent des isomères α et β de l'acide silico molybdique vis-à-vis d'un même agent réducteur. Ainsi, la réduction de l'isomère α par le chlorure stanneux conduit dans un premier temps à un dérivé réduit à 4 électrons de couleur bleu-vert, puis lentement à un dérivé réduit à 5 électrons de couleur bleu roi. Dans les mêmes conditions, l'isomère β conduit directement à un dérivé bleu roi, réduit à 4 électrons. Par ailleurs, cette étude rapporte que la réoxydation de ces composés conduit rapidement et systématiquement au dérivé non réduit (0) α -SiMo₁₂.

Ces résultats, similaires à ceux de Schaeppi^[91], conduits dans les mêmes conditions sur α -PMo₁₂, confirment l'hypothèse d'un faible réarrangement de structure au cours de la réduction.

Par la suite, plusieurs travaux ^[92-96] ont identifié, pour les réactions de réduction par voie chimique, les caractéristiques suivantes :

- La spécificité du réducteur utilisé,
- Le comportement différents des isomères α et β .

Fournier, Massart et Souchay ^[41,42,97] rapportent que la réduction par des ions métalliques réducteurs de rayons atomiques voisins de celui de Mo(VI) comme Sn(II), Cr(II), Ti (III) conduit au remplacement d'un ou plusieurs atomes de Mo(VI), le métal réducteur s'insérant dans la structure de l'HPA réduit.

Les processus réactionnels en solution, ont été étudiés par polarographie et voltampérométrie cyclique mais peu de solides ont été isolés et caractérisés.

L'utilisation d'agents réducteurs chimiques peut aussi être envisagée pour la préparation de formes réduites des acides non substitués. Ainsi, Massart ^[59] propose des préparations d'espèces réduites des acides SiMo_{12} par réduction par Mo (III) ou par l'ion ascorbate.

Actuellement, peu de synthèses de dérivés réduits d'un hétéropolycomposé par réduction chimique sont proposées. La plupart des publications récentes rapportent de nouveaux hétéropolycomposés réduits obtenus par synthèse hydrothermale directe, et dont l'existence est loin d'être prouvée.

3) Réduction par voie hydrothermale

Depuis quelques années, une attention croissante s'est portée sur les composés hétéropolyanioniques capés par différentes entités. Ceci est le résultat de techniques de synthèse en conditions hydrothermales. Les synthèses sont conduites en plaçant tous les constituants du mélange réactionnel dans des bombes calorimétriques, portées à haute température et sous haute pression pendant plusieurs heures, ou plusieurs jours.

Ainsi, alors que la première synthèse d'un hétéropolyanion capé de type Keggin est rapportée en 1980 par Kato & al. ^[99], c'est surtout depuis le milieu des années 1990 que l'on trouve dans la littérature de nouveaux composés de ce type.

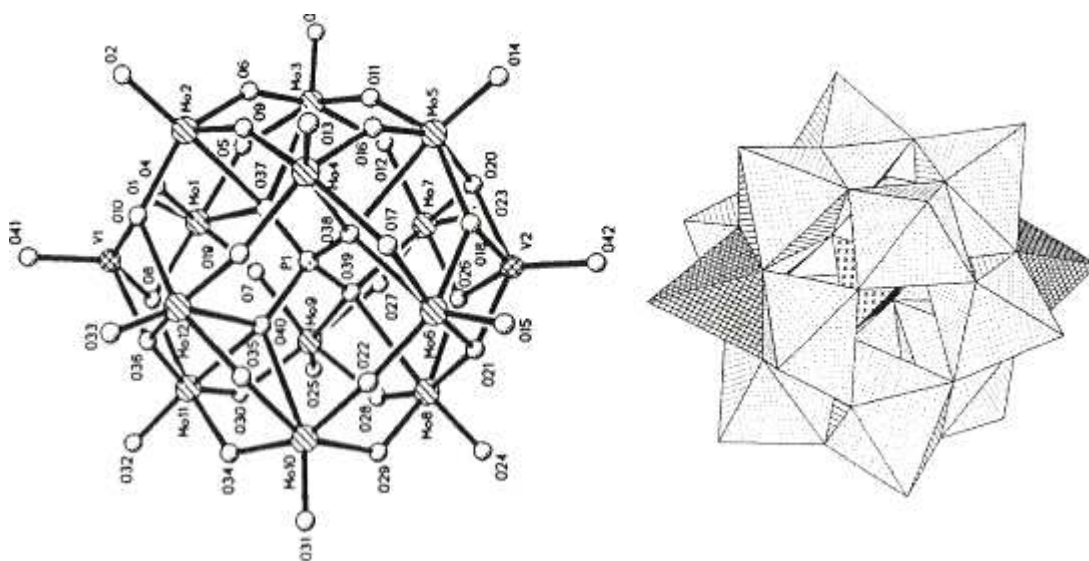


Figure I-12 : hétéropolyanion de Keggin « capé » $[\text{PMo(V)}_6\text{Mo(VI)}_6\text{O}_{40}(\text{V(IV)O})_2]^{5-}$ ^[101(c)]

Ces dernières années, de très nombreuses structures mono capées, bicapées, tétracapées ou hexacapées ont été rapportées ^[100-101(a-x)].

Thermodynamiquement, la formation d'hétéropolycomposés capés est facilitée par une augmentation de la densité de charge de surface activant les atomes O à la périphérie de l'anion ^[100,102], ce qui permet des interactions fortes avec les entités capantes. En général, on distingue 2 stratégies de synthèse :

- L'une est basée sur l'introduction d'un agent réducteur visant à réduire les atomes métalliques de la structure de Keggin d'un haut nombre d'oxydation à un état plus bas, comme par exemple Mo(VI) → Mo(V) ou W(VI) → W(V).
- La seconde est basée sur le remplacement d'un des atomes métalliques à haut nombre d'oxydation par un autre métal de nombre d'oxydation plus faible comme par exemple Mo(VI) par V(IV) lors de la formation de l'entité hétéropolyanionique.

Les hétéropolycomposés existant souvent à des stades de réduction élevés, ils se montrent particulièrement sensibles à la réoxydation dans les conditions usuelles. Obtenir un composé stable présente encore un réel défi. A ce titre, les entités capantes ont un rôle stabilisant.

Dans une grande majorité de cas, les entités capantes se limitent à des éléments métalliques de nombre d'oxydation élevé comme Mo(IV), V(IV) ou As(V). L'utilisation de techniques de synthèse hydrothermales peut être adaptée à la préparation de nouveaux HPA capés hybrides organiques-inorganiques incorporant d'autres éléments comme les éléments de transition.

La littérature rapporte ainsi diverses synthèses. Les structures d'HPA capés mixtes inorganique – organique supportés incorporant comme entités capantes des métaux de transition divalent de la première période du bloc d comme Ni(II), Co(II) ^[103,104] ou encore Cu(II) ^[105] restent douteuses. Il a été rapporté récemment des structures incorporant les éléments comme Sb ^[106-111], Zn ^[113] ou encore La ^[114].

La multiplication des descriptions de synthèses par voie hydrothermale de nouveaux HPA capés et leurs caractérisations structurales, suggère l'existence de structures dimères ou polymères ^[111,115,116] type cluster. Ce sont les entités capantes et les atomes d'oxygène terminaux qui justifieraient la stabilité de ces macrostructures permettant l'enchaînement des différents motifs de type Keggin. Ainsi, Dolbecq, Cadot & al. rapportent la structure dimère de l'entité capée $[\text{SiMo}_{14}\text{O}_{44}]^{4-}$ notée $[\text{Si}_2\text{Mo}_{28}\text{O}_{84}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$. L'anion monomère est formé d'une entité de Keggin réduite à 4 électrons, $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$, capée par 2 groupements MoO_2^{2+} . Les 2 atomes d'oxygène terminaux d'un des groupes MoO_2 , peuvent former des liaisons oxo avec un autre atome Mo(VI) capant une deuxième entité $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. Il y a dans ce cas, formation du dimère $[\text{Si}_2\text{Mo}_{28}\text{O}_{84}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ grâce aux oxygènes pontant les 2 Mo(VI) capant (voir figure I-13).

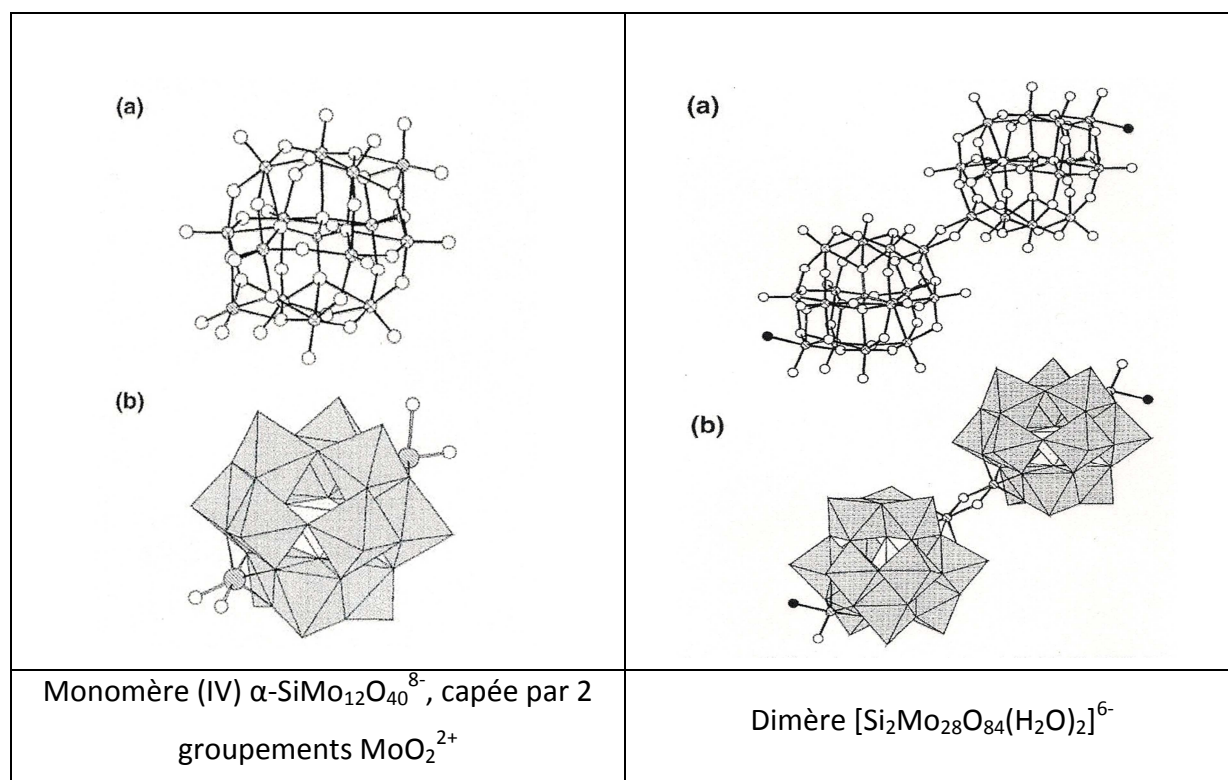


Figure I-13 : formation du dimère $[\text{Si}_2\text{Mo}_{28}\text{O}_{84}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ grâce aux oxygènes pontant les 2 Mo(VI) capant ¹⁰⁰

Ainsi, les entités capantes, qu'elles soient purement inorganiques ou organométalliques, permettent à la fois la stabilisation des hétéropolycomposés aux stades de réductions élevés, mais aussi d'envisager la modulation de leurs propriétés physico chimiques qu'elles

soient acido basiques, rédox, coordinantes ou structurales. Ces constatations trouvent une résonance particulière dans le domaine des applications catalytiques.

Cependant, il faut noter que ces techniques de synthèse, de par leurs conditions thermodynamiques sévères, ne permettent en aucun cas d'envisager le contrôle cinétique de la formation d'un produit au détriment d'un autre.

III) Activité catalytique des hétéropolycomposés :

La grande diversité de propriétés des hétéropolycomposés, en particulier les propriétés redox et acido basiques, en font des matériaux recherchés en catalyse. En catalyse homogène ou hétérogène, les applications sont nombreuses. Elles se développent avec la multiplication des synthèses de nouveaux composés. La connaissance de la structure des hétéropolycomposés et de leur environnement, notamment celui des contre – cations, et du degré de réduction permet d'orienter les synthèses et de moduler les propriétés acido basiques et oxydo réductrices.

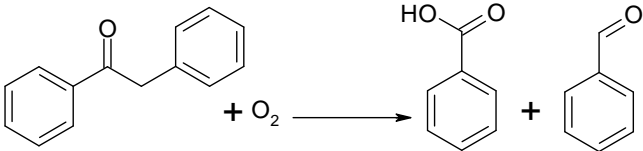
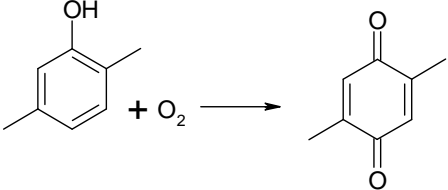
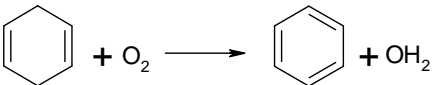
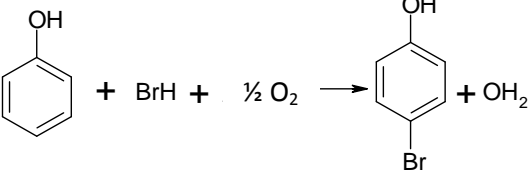
On peut distinguer les processus réactionnels utilisant les hétéropolycomposés en tant que tels comme catalyseurs massiques ou en phase homogène, les procédés utilisant des hétéropolycomposés supportés et les procédés utilisant les hétéropolycomposés comme précurseurs de catalyseur d'hydrodésulfuration (HDS) par exemple. Les réactions en catalyse homogène seront mentionnées brièvement ici, mais nous insisterons, dans le cadre de ce travail et des perspectives de recherche du laboratoire, sur les processus en phase hétérogène.

1) Utilisation des hétéropolycomposés en catalyse :

Historiquement, le premier procédé industriel utilisant les hétéropolycomposés comme catalyseur, a été l'hydratation du propène en phase liquide homogène, en 1972 au Japon^[146-148]. Depuis, de nombreux brevets ont été déposés. Parmi les applications directes en catalyse, on distingue d'une manière générale les processus par catalyse acide et ceux par catalyse d'oxydation, utilisant le dioxygène moléculaire.

1-1) Catalyse d'oxydation :

En catalyse d'oxydation, l'utilisation des dérivés phosphomolybdiques est majoritaire tant en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène. On distingue notamment plusieurs processus utilisant l'hétéropolyacide phosphomolybdique incluant l'élément vanadium et de composition globale $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$. En réalité il s'agit d'un système présentant un mélange d'espèces du type $PMo_{12-n}V_nO_{40}^{(3+n)-}$ avec $n = 2-6$, qui peut être utilisé seul ou associé à un autre système comme Pd(II) par exemple. Plusieurs exemples sont regroupés dans le tableau I-3 :

Réaction	Type de catalyse	Stœchiométrie globale du catalyseur – Température (K)	Réf.
$= + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow \text{CHO}$	Catalyse Homogène	$[H_5PMo_{10}V_2O_{40} / Pd(II)]$	117
		$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 333 K	118
		$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 333 K	119
		$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 343 K	120
		$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 293 K	121

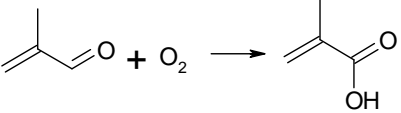
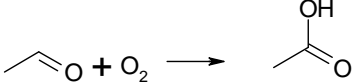
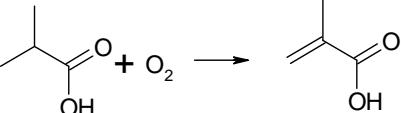
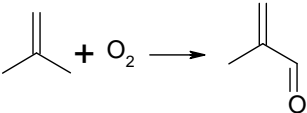
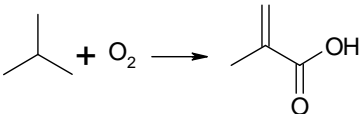
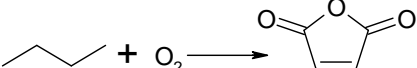
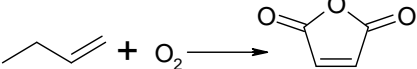
	Catalyse Hétérogène	CsH₃PMo₁₁VO₄₀	122
		553 K	
		Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀	123
		573 K	
		H₅PMo₁₀V₂O₄₀	124
		573 K	
		PbFeBiPMo₁₂O_x	125
		673 K	
	H₃PMo₁₂O₄₀	126	
	623 K		
	BiPMo₁₂O_x + VO²⁺	127	
	633 K		
	Cs_{2,5}H_{0,5}Mo₁₂O_x + VO²⁺	128	
	563 K		

Tableau I- 3: Exemples de réactions d'oxydations catalysées par des hétéropolycomposés ; en phases homogène et hétérogènes.

On rapporte également l'utilisation des hétéropolycomposés tels quels pour la réaction de déshydratation du 1,4 butanediol, la conversion du méthanol, et le clivage oxydant des diols vicinaux par exemple ^[129]. On peut signaler aussi, le nombre important de brevets déposés

dans le cadre de la préparation de catalyseurs pour les réactions industrielles d'oxydéshydrogénation (ODH) des alcanes, alcènes, alcools,...^[130,131]. C'est en particulier le cas pour la réaction d'oxydation de la méthacroléine (procédé Nippon – Shokubai) qui fait intervenir l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ et ses sels alcalins comme composé actif^[132].

A l'examen de ces résultats, il ressort que le critère fondamental de l'activité des hétéropolycomposés vis-à-vis des réactions d'oxydation, en particulier pour les dérivés phosphomolybdiques de structure de type Keggin, est la réductibilité du composé.

Ainsi, on admet souvent que la catalyse d'oxydation peut être modélisée par un mécanisme de type Mars et Van Krevelen^[133], qui consiste à oxyder le substrat par réduction du catalyseur, ce dernier étant ensuite réoxydé par l'oxygène moléculaire présent dans la phase gaz. Plusieurs travaux ont par ailleurs rapporté l'importance de l'utilisation d'un hétéropolyanion réduit pour obtenir une meilleure sélectivité en produits d'oxydation ménagée^[134]. Le contrôle de la réduction de l'hétéropolycomposés est alors un facteur majeur.

De nombreuses études ont porté sur l'influence du contre-cation sur les propriétés catalytiques. Il a ainsi été rapporté que l'utilisation de contre-cations organiques du type ammonium quaternaire, quinolinium ou pyridinium, permettait d'observer lors du traitement thermique un effet auto réducteur important avec pour conséquence une modification significative du degré de réduction et de la structure. Cet effet est à mettre en parallèle avec l'augmentation significative de l'activité catalytique dans les réactions d'oxydation du propane et de l'isobutane^[135-139] après ces traitements thermiques.

L'utilisation de contre-cations métalliques ou d'oxydes métalliques comme les cations ferrique (Fe^{3+}), vanadyl VO^{2+} , antimoine (Sb^{3+}), Cobalt (Co^{2+}), bismuth (Bi^{3+}), ou stanneux (Sn^{2+}) permettrait également, outre une modification significative des propriétés rédox de l'hétéropolyanion, d'obtenir une meilleure distribution des sites réduits Mo (V) et oxydés Mo(VI)^[140-142].

Il est donc particulièrement intéressant d'obtenir des hétéropolycomposés réduits, à valence mixte, incorporant dans leurs structures des éléments chimiques ayant une activité catalytique spécifique ou permettant d'améliorer la sélectivité en jouant sur la répartition des sites actifs ou sur les transferts électroniques intervenant dans les processus rédox.

1-2) Catalyse acide :

Un autre aspect de la chimie des hétéropolycomposés est leur acidité marquée. Cette propriété est souvent utilisée (associée ou non aux propriétés rédox) dans le cadre de processus catalytiques nécessitant des conditions acides spécifiques. Indépendamment de la réaction historique de déshydratation des alcools déjà mentionnée, on peut noter l'utilisation des dérivés phosphotungstiques et, à un degré moindre, phosphomolybdiques dans les réactions, en phase homogène, d'hydratation des oléfines comme le propène^[143,144], le n-butène^[145] et l'isobutène^[146], la synthèse glucosidique^[147], et la polymérisation du tétrahydrofurane (THF)^[148]. En phase hétérogène on retiendra les réactions de substitutions électrophiles aromatiques de type Friedel Craft comme l'alkylation^[149] ou la nitration^[150], ou encore l'estérification^[151], ainsi que les réactions d'isomérisation des alcanes^[152,191].

1-3) Mode d'action des hétéropolycomposés en catalyse hétérogène :

Le mode d'action des hétéropolycomposés en catalyse hétérogène reste l'objet de nombreuses discussions, selon qu'ils sont susceptibles d'agir à l'état massique par leur surface ou le cœur du catalyseur. De ce point de vue, Misono^[153-154] a proposé 3 modèles qui restent sujet à discussion (représentés sur la figure I-14 ci-après) :

- **Les réactions de surface**, où seules les couches externes du solide sont impliquées. Elles sont particulièrement tributaires cinétiquement de la surface spécifique du catalyseur. Ce modèle semble adapté aux réactions d'oxydation du monoxyde de carbone CO et des composés carbonylés.
- **Les réactions de cœur de type I**, où les réactifs diffusent au sein de la masse du catalyseur par adsorption conduisant à une phase qualifiée par l'auteur de « pseudo liquide ». Cinétiquement, la réaction est cette fois dépendante de la masse de catalyseur. Ce modèle semble convenir aux réactions de déshydratation des alcools à basse température.

- **Les réactions de cœur de type II**, pour lesquelles seuls les réactifs de petite taille migrent au cœur de la masse de catalyseur, entraînant un phénomène mixte où surface spécifique et masse du catalyseur interviennent cinétiquement. Le modèle paraît utilisable pour les réactions d'oxydeshydrogénation (ODH).

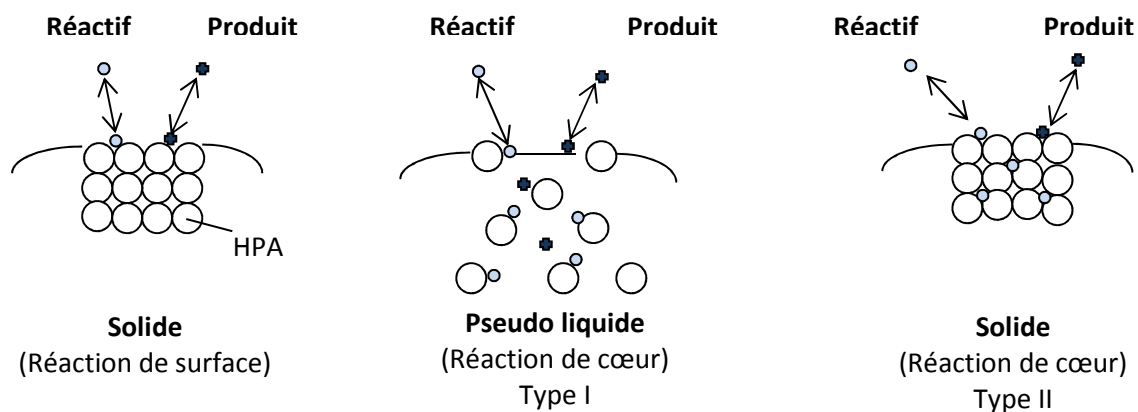


Figure I-14 : Représentation schématique des différents types de réactions catalytiques hétérogènes sur hétéropolycomposés selon ^[155-156].

2) Catalyse d'hydrocraquage et d'hydrotraitement :

Dans le cadre des études conduites au laboratoire, l'utilisation des dérivés hétéropolyanioniques s'est axée sur la préparation de catalyseurs d'hydrocraquage^[157-159] et d'hydrotraitement^[160-164] innovants. Dans ce cas, les hétéropolycomposés sont utilisés supportés en tant que précurseurs des éléments Mo, W, ou Ni, Co, qui interviennent dans les sites actifs des catalyseurs sulfurés.

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif de développer de nouvelles méthodes de préparation d'hétéropolycomposés réduits pouvant être utilisés pour la préparation de catalyseurs. Ainsi, des essais de sulfurations, pour mettre en évidence l'influence d'une préréduction de l'hétéropolyanion sur la sulfuration, seront présentés au chapitre 5.

2-1) Craquage et hydrocraquage :

Le craquage catalytique et l'hydrocraquage (en présence d'hydrogène) sont les deux processus majeurs permettant d'obtenir des coupes légères à partir de pétroles lourds.

Le craquage catalytique consiste à rompre les liaisons C – C des longues chaînes carbonées pour obtenir des coupes plus légères de température d'ébullition ($T_{éb}$) plus basse. Les produits obtenus sont l'essence d'indice d'octane élevé à hauteur de 40 à 50%, environ 20% de GPL et environ 20% d'une coupe gazole appelé LCO (Light Cycle Oil) de moindre valeur car elle contient beaucoup d'hydrocarbures aromatiques maintenant prohibés. Les 10-20 % restants sont les coupes lourdes appelées HCO (Heavy Cycle Oil) et le coke.

L'hydrocraquage nécessite l'utilisation d'hydrogène sous haute pression, pour éviter la formation rapide du coke. Le procédé fournit un gazole de très bonne qualité, avec un indice de cétane très élevé, et d'essence de qualité moindre (les hydrocarbures aromatiques donnant un indice d'octane élevé ont été hydrogénés). Quelques exemples de réactions d'hydrocraquage sont présentés dans le tableau I-4.

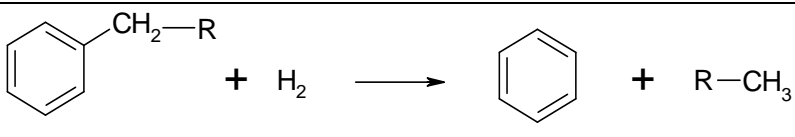
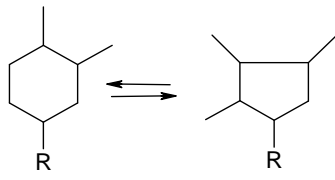
Réaction d'hydrocraquage simple	$R-CH_2-CH_2-R' + H_2 \longrightarrow R-CH_3 + R'-CH_3$
Réaction d'hydrodésalkylation	
Réaction d'hydroisomérisation	

Tableau I-4 : Exemples de réactions d'hydrocraquage

Les catalyseurs utilisés sont cependant sensibles aux empoisonnements notamment par les hétéroatomes soufre et azote, ce qui nécessite de traiter le pétrole en amont, avant craquage pour les éliminer. Ce sont les opérations d'hydrotraitements.

2-2) Les hydrotraitements :

Pour répondre à des normes environnementales de plus en plus sévères, et pour limiter l’empoisonnement des catalyseurs, il est nécessaire de procéder en parallèle à des traitements visant à limiter les quantités d’hétéroatomes comme le soufre (hydrodésulfuration HDS) ou l’azote (hydrodézotation HDN) par exemple ou les aromatiques (hydrodésaromatisation HDA). Les processus réactionnels sont regroupés dans le tableau I - 6.

Hydrodésulfuration du dibenzothiophène par voie: a) hydrogénolytante b) hydrogénante	
Hydrodézotation de l’indole	
Hydrogénation du naphthalène	

Tableau I-5 : Exemples de réactions d’hydrotraitements

Toutes les opérations d’hydrotraitement, de craquage ou d’hydrocraquage sont catalysées en phase hétérogène, chaque catalyseur ayant une spécificité et un rôle défini selon l’action à réaliser.

2-3) Catalyseurs utilisés :

Dans le réacteur d’hydrotraitement, un catalyseur de prétraitement destiné à réaliser les réactions d’HDS et d’HDN est utilisé. C’est en général un catalyseur supporté sur alumine et présentant une phase hydrogénante de type CoMo ou NiMo.

Dans le réacteur d'hydrocraquage, on utilise un catalyseur bifonctionnel qui présente généralement une fonction hydro – déshydrogénante obtenue à partir de métaux nobles Pt ou Pd (si absence de soufre car le soufre empoisonne les métaux nobles), ou de sulfures métalliques de métaux du groupe VI et VIII) et une acidité forte pour réaliser la conversion. Afin d'obtenir les deux effets on utilise généralement des phases actives de type NiW ou NiMo sulfurées et supportées sur des supports silice – alumine, amorphe ou cristallisée (zéolithes), pour apporter l'acidité.

2-3-1) Catalyseurs conventionnels :

Un catalyseur est généralement préparé sous forme oxyde sachant que c'est la forme sulfurée qui est active en hydrotraitement et en hydrocraquage.

Les différentes étapes de préparation d'un catalyseur sont schématisées sur la figure I-15.

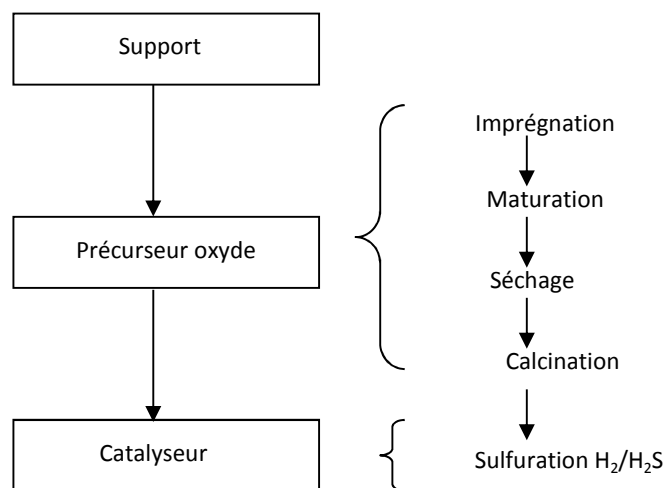


Figure I- 15: Les étapes de préparation d'un catalyseur d'après ¹⁸⁹

- A l'issue de ces différentes étapes (imprégnation du support, maturation, séchage et calcination), le précurseur oxyde est sulfuré pour obtenir la phase active.

➤ Phase active :

La phase active du catalyseur est obtenue après sulfuration du précurseur oxyde. La procédure classique de sulfuration utilisée au laboratoire consiste en un traitement du

précurseur oxyde sous un flux de gaz H_2S (10%) / H_2 (90%) pendant 2h à 400°C après une montée graduelle de température ($6^\circ\text{C}/\text{min}$). Dans l'industrie le catalyseur peut être sulfuré in situ par la charge elle-même ou par addition d'un agent sulfurant, le diméthyl disulfure. Plusieurs précurseurs oxydes ont été étudiés après sulfuration. C'est le cas en particulier des catalyseurs à base de molybdène qui nous intéressent principalement dans le cadre de ce travail.

Les catalyseurs molybdiques présentent après sulfuration des nanocristaux de disulfure de molybdène (MoS_2) dispersés sur le support^[165]. MoS_2 est un composé lamellaire, de structure hexagonale compacte. On distingue les plans de base chimiquement inertes car les atomes de soufre qui les composent sont fortement liés, des plans de bords sur lesquels sont localisés les sites actifs. L'observation de la taille et de la morphologie des cristallites est effectuée par microscopie électronique. La représentation schématique des feuillets de MoS_2 répartis en surface de support est présentée sur la figure I- 16:

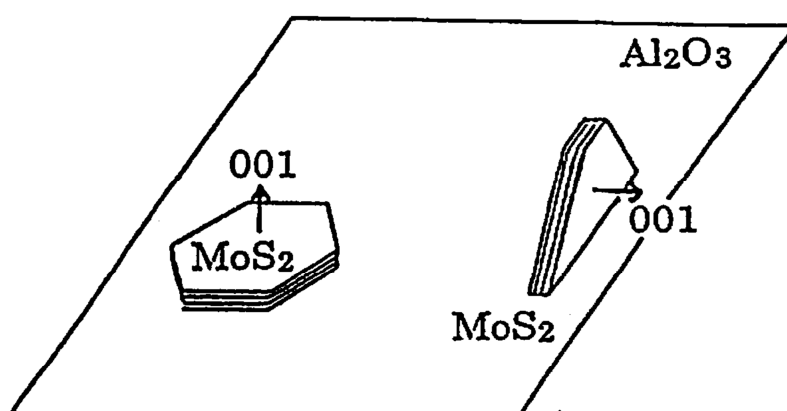


Figure I- 16: Représentation des feuillets de MoS_2 sur support alumine¹⁶³

A ce stade, un examen en microscopie électronique des composés sulfurés s'avère fondamental en prévision d'éventuelles applications catalytiques.

➤ **Phases actives promues :**

Les cristallites de MoS_2 seuls restent peu actifs en catalyse d'hydrotraitement. Ces catalyseurs sont en revanche beaucoup plus actifs en présence d'agents promoteurs comme

le cobalt ou le Nickel. Cet effet de promotion a été décrit par deux modèles distincts parmi lesquels le modèle de Tøpsøe ^[166-167] est communément adopté. Dans ce modèle, les structures Co-Mo(W)-S et Ni-Mo(W)-S seraient responsables de l'activité catalytique des catalyseurs promus. Parmi les structures Co-Mo(W)-S, deux types de phase seraient distingués:

- Type I (Co-Mo(W)-S I) considérée comme moins active et prédominante pour les plus faibles températures de sulfuration et caractérisée par un faible empilement. D'après plusieurs auteurs ^[168-171], la structure de type I serait liée au support par des liaisons Mo(W)-O-Al et elle recouvrirait de façon bidimensionnelle la surface.
- Type II (Co-Mo(W)-S II), prédominante pour les températures de sulfuration plus élevées, reconnue comme plus active, qui se présenterait sous forme de feuillets de MoS₂ (WS₂) très empilés et présentant de faibles interactions avec le support (liaisons de type Van der Walls) ce qui permettrait ainsi une meilleure accessibilité aux sites actifs.

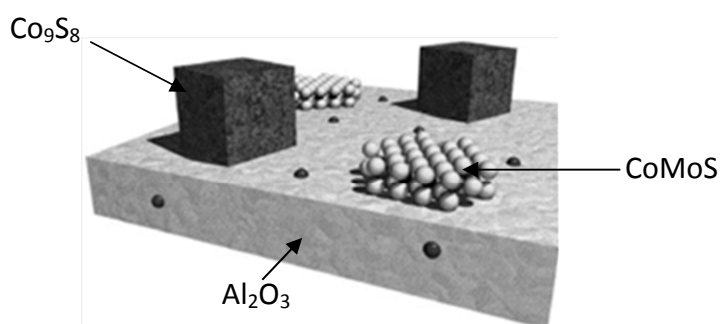


Figure I-17 : Modèle de la phase mixte CoMoS (NiWS) reproduit d'après¹⁶⁹.

Par ailleurs, un effet promoteur du phosphore pour les catalyseur à phases actives Co/Mo ou Ni/Mo sur alumine ^[172-174] a été rapporté.

2-3-2) Intérêts des hétéropolycomposés :

L'intérêt fondamental de l'utilisation d'hétéropolyanions est de pouvoir intégrer les différents éléments actifs en catalyse au sein de la même entité chimique, en évitant la présence potentielle de contres ions comme NO₃⁻ ou NH₄⁺ dont le rôle nocif est reconnu.

Hétéropolycomposés de type Keggin :

Griboval et al. ^[160-161] ont préparé des précurseurs oxydes à partir d'HPA à structure de type Keggin, présentant les éléments Mo, Co et P au sein d'une seule et même entité cristalline. Les polyanions utilisés sont $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et le sel réduit $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. L'absence de contre-ions supplémentaires permet d'accroître l'interaction entre le cobalt et la phase oxomolybdate. Les rapports Co/Mo et P/Mo sont fixés par la stœchiométrie du sel. En prenant en compte les critères de stabilité des espèces en solution et en particulier le pH, il est possible de conserver la structure de l'hétéropolycomposé lors de l'imprégnation sur support et donc jusqu'à l'étape de séchage. Si le sel non réduit $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ s'est avéré se décomposer lors de l'imprégnation sur l'alumine, du fait de « l'effet tampon » du support, le sel réduit $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ reste intact.

Par ailleurs, l'hétéropolyanion réduit ayant conservé sa structure jusqu'à l'étape de séchage du précurseur oxyde, a conduit à l'obtention de catalyseurs plus actifs en HDS du thiophène. Cette amélioration de l'activité a été attribuée à la nature différente de l'entité oxomolybdate déposée mais également à l'absence d'autres contre-ions. Ainsi, les auteurs considèrent que ces préparations permettent d'améliorer la décoration des pavés MoS_2 par le cobalt grâce à une meilleure interaction entre le cobalt et la phase oxomolybdate supportée, aux différents stades de préparation du précurseur oxyde.

D'autres résultats montrent l'intérêt d'utiliser un hétéropolyanion comme précurseur oxyde. Shafi et al. ^[175] ont étudié les performances d'un catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur silice (26 % en masse de WO_3) par comparaison au catalyseur conventionnel $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,3 % CoO et 9,8 % MoO_3 en masse d'oxyde) pour l'HDS du dibenzothiophène. Les résultats indiquent que le catalyseur préparé à partir de l'hétéropolyanion est aussi actif que le catalyseur CoMo de référence.

Palcheva et al. ^[176,177] montrent que l'utilisation de l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en présence de nickel déposé sur alumine pour l'HDS du thiophène, induit une activité catalytique plus performante lorsque la quantité de nickel au sein du catalyseur est plus importante. Ce même hétéropolyanion s'avère également avoir une activité catalytique intéressante pour les réactions d'isomérisation ^[178-180] l'alkylation ^[181,182] et la trans-t-butylation ^[183].

Hétéropolycomposés de type Anderson :

Les phases de type « structure d'Anderson » ont été utilisées en hydrodésulfuration plutôt qu'en hydrogénation et hydrodézotation.

Maitra et Cant ^[184] ont été les premiers à préparer et tester des catalyseurs à base d'HPA en hydrodésulfuration HDS, en hydrogénation HYD et en hydrodézotation HDN. Le composé de structure Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]6\text{H}_2\text{O}$ (NiW_6) a été préparé et comparé aux catalyseurs conventionnels NiW et NiMo/Al₂O₃. La teneur en Co, Ni et W varie pour chacun des catalyseurs synthétisés. Les performances obtenues avec des catalyseurs synthétisés via les HPA sont bien plus élevées, en dépit d'un rapport Ni/W et Ni/Mo plus grand pour les catalyseurs conventionnels. Là encore l'utilisation d'une entité hétéropolyanionique favorise l'interaction promoteur-métal en les plaçant dans la même entité cristalline.

Cabello et al. ^[185] ont employé un catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ déposé sur alumine et l'ont comparé au catalyseur CoMo sur alumine conventionnel. L'imprégnation de l'alumine a été réalisée avec un excès de solution du sel d'Anderson suivie d'une séparation des phases par centrifugation. Le catalyseur n'a pas été calciné mais simplement activé par sulfuration in situ, en dépit de la présence des contre-ions ammonium. L'activité en HDS du thiophène du catalyseur à base d'HPA est comparable à celle du catalyseur conventionnel ayant la même teneur en Mo mais des teneurs en Co beaucoup plus élevées.

Des études similaires ont été réalisées au laboratoire par Martin et al. ^[186-189]. Les hétéropolycomposés $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$, et $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ et leurs sels de cobalt ont été préparés et déposés sur alumine. Les résultats obtenus lors des tests d'HDS du thiophène pour différents catalyseurs à teneur variable en molybdène et dont le rapport Co/Mo vaut 0,5 montrent que :

- pour des teneurs en molybdène inférieures à 10 % en masse de MoO₃, un gain d'activité de 17 % entre les catalyseurs conventionnels et ceux à base d'HPC est observé, ainsi qu'une activité croissante avec la teneur en Mo quel que soit le précurseur utilisé, ce qui traduit un meilleur effet promoteur du cobalt.
- pour des teneurs en Mo comprises entre 10 et 13 % en masse de MoO₃, la conversion des catalyseurs conventionnels chute, alors que celle des catalyseurs à

base d'hétéropolycomposés continue à croître quasi linéairement avec la teneur en Mo ce qui est le reflet d'une meilleure dispersion du Mo.

- pour les fortes teneurs en MoO₃ (au delà de 13 % en masse), la conversion diminue pour les deux types de solides. Dans le cas des catalyseurs conventionnels, cette baisse d'activité s'explique par une mauvaise dispersion. En revanche, pour les catalyseurs à base d'HPC, à une teneur de l'ordre de 15 % en masse de MoO₃, on se trouve en limite de solubilité de l'HPC et une précipitation peut avoir lieu dans les pores de l'alumine.

Mazurelle et al.^[161-162] ont repris cette étude en déposant le sel Co₃[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄] sur différents supports : (Al₂O₃, TiO₂ et ZrO₂) et en comparant ces catalyseurs aux catalyseurs conventionnels (heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt) et au catalyseur préparé à partir d'une solution de sel de cobalt de l'anion P₂Mo₅O₂₃⁶⁻. Ils concluent que les meilleures performances catalytiques sont obtenues sur alumine et avec l'utilisation du sel Co₃[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]. Les conversions obtenues sur zircone sont plus faibles mais le catalyseur à base du sel Co₃[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄] reste le plus performant.

IV- Bilan de l'étude bibliographique :

A la suite de cette étude bibliographique, plusieurs points nous sont apparus comme fondamentaux. Il ressort en particulier, que l'utilisation d'hétéropolyacides ou d'hétéropolyanions réduits était amenée, de par ses très nombreux domaines d'application potentiels, à se développer dans les années à venir. On assiste actuellement, grâce au développement des techniques hydrothermales, à la publication de nouvelles synthèses et structures d'hétéropolyanions présentant des degrés de réduction variables et incorporant dans leurs structures, différents éléments chimiques choisis selon leurs propriétés acido basiques, rédox, ou catalytiques supposées. Cependant, ces méthodes de synthèse de par leurs conditions thermodynamiques sévères, ne permettent pas de contrôler la formation d'un produit par rapport à un autre. Or, le contrôle du degré de réduction des

hétéropolycomposés s'avère crucial dans l'optique de moduler les propriétés de ces systèmes ou de maîtriser leurs stabilités.

Le premier objectif de ce travail, a été de mettre en oeuvre des méthodes de réductions douces et de suivre l'évolution des composés au cours des transferts électroniques. Les études se sont limitées à 2 types de systèmes, dérivés des acides phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ et silicomolybdique $H_4SiMo_{12}O_{40}$ particulièrement utilisés en catalyse, et ayant fait l'objet d'études analytiques poussées au cours des années 1960, 1970.

Les méthodes de réduction qui ont été étudiées ici, sont :

- Les réductions par voie chimique en utilisant un agent réducteur ne modifiant pas la structure de l'HPA de départ,
- Les réductions par voie chimique utilisant des dérivés métalliques (Ti, Sn) susceptibles de modifier la structure de l'HPA de départ,
- Les réductions par voie électrochimique par électrolyse à potentiel imposé.

Dans le chapitre 2, nous examinerons donc différentes voies de réductions des systèmes $\alpha-H_3PMo_{12}O_{40}$ et $\alpha-H_4SiMo_{12}O_{40}$ sans modification de la composition chimique. Une meilleure compréhension des phénomènes de réduction en solution de permet d'envisager une meilleure maîtrise de la réaction de formation du composé que l'on souhaite obtenir.

L'étude bibliographique a mis en évidence la possibilité d'incorporer d'autres éléments par substitution ou en venant caper l'entité de Keggin au sein d'hétéropolyanions au cours de processus de réduction. Nos essais de réductions ont donc été étendus à l'utilisation de dérivés de l'étain et du titane, pouvant conduire à la formation de dérivés réduits incorporant des ions Sn(IV) et Ti(IV). Une étude en solution sera conduite constituant le troisième chapitre de ce travail.

Le chapitre 4 est axé sur l'examen des composés réduits mixtes à l'état solide. L'objectif est de comprendre quels sont les facteurs qui favorisent la formation d'un composé substitué au

sein duquel un élément chimique vient remplacer un ion Mo(VI) dans la structure initiale ou, d'en d'autre cas, notamment pour les synthèses hydrothermales, la formation d'entités capées au sein desquelles la structure de l'hétéropolyanion n'est pas affectée.

Enfin, l'étude bibliographique montre que l'utilisation des hétéropolycomposés réduits est de plus en plus développée en catalyse. Dans le domaine du raffinage pétrolier, les travaux du laboratoire ont montré l'intérêt d'utiliser des précurseurs HPA en catalyse d'hydrocraquage et d'hydrotraitement et nous nous sommes donc intéressés à la plus-value que pouvait amener l'utilisation d'HPA réduits dans une catalyse où les sites actifs de type CoMoS ou NiMoS sont obtenus par sulfuration et réduction des précurseurs oxydes type HPA. Nous étudierons donc dans une dernière partie, les effets de la pré réduction d'un hétéropolycomposé en tests catalytiques et en sulfuration afin d'ouvrir des pistes de recherche potentielles pour des applications ultérieures. Par ailleurs, au cours de ces travaux, la formation d'un composé polymère Mo – Sn a pu être mise en évidence. Ce composé, sera présenté et étudié dans cette dernière partie.

Références bibliographiques chapitre 1:

1. C.L. HILL, C.M. PROSSER – McCARTHA, Photosensitization and photocatalysis using Inorganic and Organometallic complexes, in Kalyanasundaram and M. Grätzel (eds.), Dordrecht, chap 13, 307, **(1993)**.
2. PAPAConstantinou E., Chem.soc. rev, 18, 1, **(1989)**
3. YAMAZE T., Chem. Rev. 98, 307 – 325, **(1998)**
4. SADAKANE M., STECKHAN, Chem. Rev. 98, 219, **(1998)**
5. (a) KEITA B., NADJO L., J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 227, Issues 1–2, Pages 265-270, **(1987)**
(b) KEITA B., NADJO L., J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 217, Issue 2, Pages 287-304, **(1987)**
(c) KEITA B., NADJO L., J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 208, Issue 2, Pages 343-356, **(1986)**
(d) KEITA B., NADJO L., J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 230, Issues 1–2, Pages 267-271, **(1987)**
(e) KEITA B., NADJO L., J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 243, Issue 1, 10, 105-116, **(1988)**
(f) KEITA B., NADJO L., J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 243, Issue 1, 87-103, **(1988)**
6. J.T. RHULE, C. L. HILL, and D. A. JUDD, Chem. Rev., 98, 327–357, 1998 et références associées.
7. D.C. GRANS Comments Inorg. Chem., 16, 35 **(1994)**
8. N. RAYBAUD LARNICOL Thèse de doctorat, Université Paris XI **(1981)**
9. I. KAZANSKAYA Thèse de doctorat, Paris VI **(1995)**
10. P. SOUCHAY Polyanions et Polycations, Gauthier Villars éditeur, Paris, **(1963)**
11. M.T. POPE Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **(1983)**
12. C.F. BAES ; R.E. MESNER The hydrolysis of cations, ed. J.Wiley and Sons N.Y. **(1976)**
13. J.P. JOLIVET De la solution à l'oxyde, Interéditions/CNRS Editions, chapitre 4, page 112, Paris **(1994)**
14. J.PETTERSSON, I. ANDERSSON, L-O. OHMAN, Inorg. Chem., 25, 4726-4733, **(1986)**
15. J. BERZELIUS, Ann. Phys., (Leipzig), 6, 369 **(1826)**
16. SVANBERG, L., STRUVE, H., J.Prakt.chem., 44, 257, 291, **(1848)**
17. M. C. MARIGNAC, Ann. Chim. Phys., [4], 3, 5 **(1864)**
18. H. COPAUX, Ann. Chim. Phys., [8], 7, 118 **(1906)**
19. H. COPAUX, Bull. Soc. Chim., [4], 3, 101 **(1908)**
20. H. COPAUX, Ann. Chim. (Paris), [8], 17, 217 **(1909)**
21. ROSENHEIM A., JAENICKE H., Z. anorg. Chem, 120, 115, **(1922)**
22. PAULING L.C., J. Am. Chem. Soc., 51, 2868, **(1929)**
23. KEGGIN J.F., Nature, 1933, 131, 908; Proc. Roy. Soc. A, 144, 75, **(1934)**.
24. ANDERSON J.S., Nature, 140, 850, **(1937)**.
25. EVANS H. T., Jr, J. Am. Chem. Soc., 70, 129, **(1948)**
26. LINDQVIST I., Acta. Cryst., 5, 667 **(1952)**
27. DAWSON B., Acta. Cryst., 6, 113 **(1953)**
28. WEAKLEY T.J.R. Structure and bonding, Sringer Verlag, N.Y., 18, 131 **(1974)**
29. EVANS H.T., Heteropoly and isopoly complexes of the transition metal of group 5 and 6 in "Perspective in structural chemistry", 4, 1, **(1971)**
30. OKUHARA T., MIZUNO N., MISONO M., Adv. Catal, 41, 113, **(1996)**
31. MIZUNO N.; MISONO M Chem. Rev., 98 (1), pp 199–218, **(1998)**
32. MISONO M., In Proc. Climax 4th Intern. Conf. Chem. Uses Molybdenum (Barry H.F.; Mitchell P.C.H. Eds) A982, p289
33. MISONO M., SAKATA K., YONEDA Y., LEE W.Y., In Proc. 7th Int. Congr. Catal., Tokyo, 1980, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, p1047, **(1981)**.
34. BAKER L. C. W., FIGGIS J. S., J.Am. Chem. Soc., 92, 3794, **(1970)**
35. BROWN G.M., NOE –SPIRLET M.R., BUSING W.R., LEVY H.A., Acta. Cryst., B33, 1038, **(1977)**
36. MIZUNO N., MISONO M., J. Mol. Catal., 86, 319-342 **(1994)**
37. TEZE A., HERVE G., J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 999 **(1977)**
38. TEZE A., HERVE G., Inorg. Synth., 27, 85 **(1990)**
39. SOUCHAY P., Ions minéraux condensés, Masson **(1969)**

40. TOURNE G.M., TOURNE G., C.R. Acad. Sc. Paris, 266, série C, 1363 (1968)
41. FOURNIER M., Thèse d'état, n°12404, Paris (1976)
42. FOURNIER M., MASSART R., C.R. Acad. Sc. Paris, 279, série C, 875 (1974)
43. TOURNE G.M., C.R. Acad. Sc., Paris, 266C, 702, (1968)
44. WEAKLEY T.J.R., MALIK S.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 82, 358, (1968)
45. PETIT M., MASSART R., C.R. Acad. Sc., Paris, 268C, 1860, (1969)
46. (a) BAKER L.C.W., BAKER V.S., ERIKS K., POPE M.T., SHIBATA M., ROLLINS O., FANG J.H., KOH L.L., J. Am. Chem. Soc., 88, 2329 (1966)
 (b) WEAKLEY T.J.R., MALIK S.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2935, (1967)
 (c) MALIK S.A., WEAKLEY T.J.R., J. Chem. Soc. A. 2647, (1968)
 (d) TOURNE C., TOURNE G., Bull. Soc. Chim. Fr. 1124, (1969)
 (e) TOURNE C., TOURNE G., MALIK S.A., WEAKLEY T.J.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3875, (1970)
 (f) RIPAN R., STANESCU D., Rev. Chim. Min., 4, 899, (1967)
 (g) RIPAN R., PUSCASIU M., Z. Anorg. Allgem. Chem., 350, 333, (1968)
 (h) TEZE A., SOUCHAY P., Rev. Chim. Min. 539 (1970)
47. COURTIN P., Rev. Chim. Min., 8, 75, (1971)
48. CONTANT R., THOUVENOT R., Inorg. Chem. Acta., 212, 41 (1993)
49. MASSART R., CONTANT R., FRUCHART J.M., CIABRINI J.P., FOURNIER M., Inorg. Chem., 16, 2916 (1977)
50. KOZHEVNIKOV I.V., Russ. Chem. Rev., 56, 811 (1987)
51. KOZHEVNIKOV I.V., MATVEEV K.I., App. Catal. , 5, 135 (1983)
52. ONO Y., Perspectives in Catalysis, Blakwell ed., Oxford, 431, (1992)
53. KAPUSTIN G.I., BRUEVA T.R., KLYACHKO A.L., TIMOFEEVA M.N., KULIKOV S., KIZHENIKOV I.V., Kinet. Katal, 31, 1017, (1990)
54. OKUHARA T., NISHIMURA T., WATANABE H. MISONO M, J. mol. Catal, 74, 247 (1992).
55. MISONO M., OKUHARA T., CHEMTECH, 23, 23 (1993)
56. FOURNIER M., FEUMI - JANTOU C., RABIA C., HERVE G., LAUNAY S. ; J. Mater. Chem., 2(9), 971, (1992)
57. OSMOND F., Bull. Soc. Chim., 47, 745, (1887)
58. MASSART R., Ann. Chim. T3, 507 (1968)
59. MASSART R., Ann. Chim. T4, 285 (1969)
 MASSART R., Ann. Chim. T4, 365 (1969)
 MASSART R., Ann. Chim. T4, 441 (1969)
60. MASSART R., HERVE G., Rev. Chim. Min., t5, 501 (1968)
61. SOUCHAY P., MASSART R., HERVE G., Review of Polarography, 14, 270 (1967)
62. SANCHEZ C., LIVAGE J., LAUNAY J.P., FOURNIER M., J. Am. Chem. Soc., 105, 6817 (1983)
63. FOURNIER M., ROCCHICCIOLI – DELTCHEFF C., KAZANSKY L.P., Chem. Phys. Lett., 223, 297 (1994)
64. SANCHEZ C., LIVAGE J., LAUNAY J.P., FOURNIER M. and JEANNIN Y., J. Am. Chem. Soc., 104, 3194 (1982)
65. CONTANT R., FRUCHART J.M., Rev. Chim. Min., 11, 123, (1974)
66. FRUCHART J.M., SOUCHAY P., C.R. Acad. Sci., 266, 1571, (1968).
67. LAUNAY J.P., MASSART R., SOUCHAY P., J. of the Less Common Metal, 36, 139, (1974)
68. Al. M., Appl. Catal., 4, 245 (1982)
69. BORSHCH A., DUCUSAUD H., MILLET M., Applied Catal. A general, 200, 103 – 108 (2000)
70. POPE M.T., Inorg. Chem, 11, 1973, (1972)
71. BUCKLEY R.I., CLARCK R.J.H., Coord. Chem. Rev., 65, 167, (1985)
72. CASAN – PASTOR N., GOMEZ – ROMERO P., JAMESON G.B., BAKER L.C.W., J. Am. Chem. Soc., 113, 5658 (1991)
73. KOZIK M., HAMMER C.F., BAKER L.C.W., J. Am. Chem. Soc., 108, 2748, (1986)
74. SANCHEZ C., LIVAGE J., LAUNAY J.P., FOURNIER M., J. Am. Chem. Soc., 105, 6817, (1983)
75. ROBIN M.B., DAY P., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 248, (1967)
76. VARGA G.M. Jr, PAPAConstantinou E., POPE M.T., Inorg. Chem. 9, 662, (1970)
77. KAZANSKII L.P., FEDOTOV M.A., POTAPOVA I.V., Dokl. Chem., A979, 244, 36, (1978)
78. KAZANSKII L.P., Bull. Acad. Sci. USSR, Div Chem. Sci. , 27, 235, (1978)
79. RABETTE P., ROPARS C., GRIVET J.P., C.R. Acad. Sci, Ser.C, 265, 153, (1976)
80. LAUNAY J.P. Thèse de doctorat, Université P et M Curie, Paris (1974).
81. LAUNAY J.P., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 807, (1976)
82. LAUNAY J.P., BOYER M., CHAUVEAU F., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 243, (1976)
83. TOURNE C. Thèse d'état, université P et M Curie Paris (1967)

84. TOURNE C., Bull. Soc. Chim. France, 3196,3199, 3214, **(1967)**
85. SOUCHAY P., MASSART R., CR Acad. Sci. Série C, 259, 1699, **(1961)**
86. SOUCHAY P., MASSART R. BIQUARD, Proc. Int. Conf. Coord. Chem. (St Moritz), 9, 394, **(1964)**
87. SOUCHAY P., FRUCHART J.M., CR acad. Sci. Série C , 266, 1571, **(1968)**
88. SOUCHAY P., CONTANT R., CR acad. Sci. Série C , 265, 723, **(1967)**
89. SOUCHAY P., CONTANT R., FRUCHART J.M., CR acad. Sci. Série D , 264, 976, **(1967)**
90. STRICKLAND J.D.H., J. Am. Chem. Soc. , 74, 862,**(1952)**
91. SCHAEPI Y., TREADWELL W.D., Helv. Chim. Acta, 31, 577, **(1948)**
92. HAUDEN D. Thèse de 3ème cycle Université de Nancy **(1961)**
93. SEN B.P., CHATTERJE S.N., Ann. Chem. 38, 4, 536 et 1587 **(1966)**
94. POLOBENOVA N.A., FURTUNE, Zh. Neorg. Khim. 4, 1, 3063 **(1969)**
95. POLOBENOVA N.A., DANILURA, NEIMARK, Sb. Nauch. Statei. Kishira Gos. Univ. Estestu. Mat. Nanki, 130, 6, **(1969)**
96. HARGIS L.G., Anal. Chem, 42, 13, 1497 **(1969)**
97. FOURNIER M., MASSART R., C.R. Acad. Sc. Paris, 276, série C, 1517 **(1973)**
98. SOUCHAY P., CR acad. Sci. Série C , 262, 42, **(1966)**
99. KATO, R.; KOBAYASHI, A.; SASAKI, Y. J. Am. Chem. Soc., 102, 6571–6572. **(1980)**
100. A. DOLBECQ, E. CADOT, D. EISNER, F. SECHERESSE, Inorg. Chem. 38 4217 **(1999)**
- 101.
- a) MEI YUAN, YANAGUANG Li, ENBO WANG, CHUNGUI TIAN, LI WANG, CHANGWEN HU, NINGHAI HU, and HENGOING JIA, Inorg. Chem., 42 (11), pp 3670–3676 **(2003)**
- b) D. HOU, K.S. HAGEN, C.L. HILL, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 426 **(1993)**
- c) Q. CHEN, C.L. HILL, Inorg. Chem. 35 2403 **(1996)**
- d) Y. ZHANG, R.C. HAUSHALTER, A. CLEARFIELD, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1149 **(1995)**
- e) Y. XU, H.G. ZHU, H. CAI, X.Z. YOU, Chem. Commun. 787 **(1999)**
- f) J. LIU, J.N. XU, Y.B. LIU, Y.K. LU, J.F. SONG, X. ZHANG, X.B. CUI, J.Q. XU, T.G. WANG, J. Solid State Chem. 180 3456 **(2007)**
- g) W.B. YANG, C.Z. LU, X.P. ZHAN, H.H. ZHUANG, Inorg. Chem. 41 4621 **(2002)**
- h) KHAN, M. I.; ZUBIETA, J. Inorg. Chim. Acta 193, 17, **(1992)**
- i) XU, Y.; XU, J. Q.; YANG, G. Y.; WANG, T. G.; XING, Y.; LIN, Y. H.; JIA, H. Q. Polyhedron, 17, 2441, **(1998)**
- j) LUAN, G. Y.; LI, Y. G.; WANG, E. B.; HAN, Z. B. Inorg. Chem. Commun., 4, 632, **(2001)**
- k) MÜLLER, A. Z. Anorg. Allg. Chem., 620, 599, **(1994)**
- l) XU, Y.; ZHU, D. R.; GUO, Z. J.; SHI, Y. J.; ZHANG, K. L.; YOU, X. Z. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 772, **(2001)**
- m) HUANG, G. Q.; ZHANG, S. W.; WEI, Y. G.; SHAO, M. C. Polyhedron, 12, 1483, **(1993)**
- n) KHAN, M. I.; CHEN, Q.; ZUBIETA, J. Inorg. Chim. Acta, 212, 199, **(1993)**
- o) KHAN, M. I.; CHEN, Q.; ZUBIETA, J. Inorg. Chem., 32, 2924, **(1993)**
- p) LUAN, G. Y.; LI, Y. G.; WANG, E. B.; HAN, Z. B.; HU, C. W.; HU, N. H.; JIA, H. Q. Inorg. Chem. Commun., 4, 632, **(2001)**
- q) MÜLLER, A.; BEUGHOLT, C.; KÖGERLER, P.; BÖGGE, H.; BUD'KO, S.; LUBAN, M. Inorg. Chem., 39, 5176, **(2000)**
- r) C.M. LIU, D.Q. ZHANG, D.B. ZHU, Cryst. Growth Des. 3 363–368 **(2003)**
- s) G.Y. LUAN, Y.G. LI, S.T. WANG, E.B. WANG, Z.B. HAN, C.W. HU, N.H. HU, H.Q. JIA, J. Chem. Dalton Trans. 12 233–235 **(2003)**
- t) Z.Y. SHI, X.J. GU, J. PENG, Y.H. CHEN, J. Solid State Chem. 1988–1995 **(2005)**
- u) A. MÜLLER, M. KOOP, P. SCHIFFELS, H. BÖGGE, Chem. Commun. 1715–1716 **(1997)**
- v) C.L. PAN, J.Q. XU, Y. SUN, D.Q. CHU, L. YE, Z.L. LÜ , T.G. WANG, Inorg. Chem. Commun. 6 233–237 **(2003)**
- w) Z.G. HAN, Y.L. ZHAO, J. PENG, H.Y. MA, Q. LIU, E.B. WANG, N.H. HU, J. Solid State Chem. 4325–4331 **(2004)**
- x) C.J. HU, C.Y. DUAN, Y.J. LIU, C.S. LU, X.M. REN, Q.J. MENG, Polyhedron 2117–2121 **(2001)**
102. GOUZERH, P.; PROUST, A. Chem. Rev., 98, 77. **(1998)**
103. LIU, C. M.; ZHANG, D. Q.; ZHU, D. B. Cryst. Growth Des., 5, 1639–1642, **(2005)**
104. LIU, C. M.; ZHANG, D. Q.; XIONG, M.; ZHU, D. B. Chem. Commun. 1416–1417, **(2002)**
105. Y.P. BAI, Y.G. YANG, E.B. WANG, X.L. WANG, Y. LU, L. XU, J. Mol. Struct. 752 54–59 **(2005)**
106. Q.B. ZHANG, Y.K. LU, Y.B. LIU, J. LU, M.H. BI, J.H. YU, T.G. WANG, J.Q. XU, J. LIU, Inorg. Chem. Commun. 9 544–547 **(2006)**.

- 107.S.Y. SHI, Y.H. SUN, Y. CHEN, J.N. XU, X.B. CUI, Y. WANG, G.W. WANG, G.D. YANG, J.Q. XU, Dalton Trans. 39 1389 (2010)
- 108.Y.-K. LU, J.-N. XU, X.-B. CUI, J. JIN, S. YUN, J.-Q. XU, Inorg. Chem. Commun. 13 46 (2010)
- 109.L.N. XIAO, Y. PENG, Y. WANG, J.N. XU, Z.M. GAO, Y.B. LIU, D.F. ZHENG, X.B. CUI, J.Q. XU, Eur. J. Inorg. Chem. 1997–2005 (2011)
- 110.Z.G. HAN, J.J. WU, Y.Z. GAO, X.L. ZHAI., Aust. J. Chem. 64 19 (2011)
- 111.X.B. CUI, Z.S. TIAN, G.Y. YANG, Z. Anorg. Allg. Chem. 631 642–644 (2005)
- 112.J. MARTIN-FRERE, Y.JEANNIN, F. ROBERT, J. VAISSERMANN, Inorg. Chem. 30 3635 (1991)
- 113.C. LEI, J.G. MAO, Y.Q. SUN, J.L. SONG, Inorg. Chem. 43 1964–1968 (2004)
- 114.P. MIALANE, A. DOLBECQ, L. LISNARD, A. MALLARD, J. MARROT, F. SéCHERESSE, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 41 2398–2401 (2002)
- 115.J.Y. NIU M.L. WEI, J.P. WANG, D.B. DANG, Eur. J. Inorg. Chem. 38 160 (2004)
- 116.L. CHEN, F.L. JIANG, Z.Z. LIN, Y.F. ZHOU, C.Y. YUE, M.C. HONG, J. Am. Chem. Soc. 127 8588 (2005)
- 117.MATVEEV K.I., Kinet. Katal., 18, 862 (1977)
- 118.El ALI B., J. Chem. Comm. 825, (1989)
119. LISSEL M., Tetrahedron Lett. , 33 1795 (1992)
- 120.NEUMANN, J. Org. Chem., 54, 4607 (1989)
- 121.NEUMANN R., J Chem. Soc. Chem. Comm. 1285 (1988)
- 122.UESHIMA M., TSUNEKI H., SHIMIZU N., Hyomen, 24, 582(1986)
- 123.MORI H. , MIZUNO N., MISONO M., J. Catal. 131, 133, (1991)
- 124.AKIMOTO M., J. Catal. 89, 196, (1984)
- 125.OHARA T. Shokubai (Catalyst) 19, 157, (1977)
- 126.Japan Pat. -106839, (1991)
- 127.Ai M., Proc. 8th Intern. Congr. Catal. , 1984, vol 5, 475, Verlag Chemie Weinheim, (1984)
- 128.Ai M., J. Catal. 85 324 (1984)
- 129.MIZUNO N., MISONO M., J. Mol. Catal., 86, 319, (1994)
- 130.Brevet MITSUBISHI RAYON EP0446644A1 (1991)
- 131.KOZHEVNIKOV IV. Catalysts for fine Chemicals Vol.2, Catalysis by Polyoxometalates. Wiley, Engl., (2002)
- 132.Brevet NIPPON SHOKUBAI EP0293859A1 (1988)
- 133.GERMAIN J.E., J. Phys Chem. , 70, 1048. , (1973)
- 134.LANGPAPE M., MILLET J.M.M., Appl. Catal. A ; Gen, 200, 89. (2000)
- 135.UEDA W, SUZUKI Y., Chem. Lett. 541. (1995)
- 136.UEDA W., SUZUKI Y., LEE W., IMAOKA S., Stud. Surf. Sci. Catal. 101, 1065, (1996)
- 137.CAVANI F., MEZZOGORI R., PIGAMO A., TRIFIRO F., C.R. Acad. Chim. 3 523 (2000)
- 138.SULTAN M. , PAUL S. FOURNIER M., VANHOVE D., Appl. Catal. A ; Gén, 259 (2004)
- 139.LI W., OSHIARA K., UEDA W., Appl. Catal A ; Gén 182) 357 (1999)
- 140.BAYER R., MARCHAL M., LIU F.X., TéZé A., HERVÉ G., J. Mol. Catal. 110, 65, (1996)
- 141.CAVANI F., MEZZOGORI R., PIGAMO A., TRIFIRO F., Chem. Eng. J. 82 33 (2001)
- 142.HUYNH Q., MILLET J.M.M., J. Phys. Chem. Sol. 66 887 (2005)
- 143.MIZUNO, Appli. Catalysis, 1990, Tokuyama Soda (1972)
- 144.ONOUE Y., MIZUTANI Y., AKIYAMA S., IZUMI Y., Chemtech., 8, 432, (1978)
- 145.YAMADA T., Petrotech., 13, 627, (1990)
- 146.AOSHIMA A, YAMATSU S., YAMAGUCHI T., Nippon Kagaku Kaishi 233(1990)
- 147.Eur. Pat. Appl., EP 263,027 to Nippon Fine Chemical Co
- 148.AOSHIMA A, TONOMURA S. YAMAMATSU S., Polymers Adv . tech., 2, 127 (1990)
- 149.OKUHARA T., NISHIMURA T., WATANABE H., MISONO M., J. mol. Catal. 18,) 299 (1983)
- 150.Japan Pat. 300250, (1991)
- 151.IZUMI Y., J.Mol. Catal. 84 402(1983)
- 152.GHERIB A., AOUISSI A., RIVES A., FOURNIER M., HUBAUT R. Chinese Journal of Catalysis, Volume 28, Issue 12, 1041-1046, (2007)
- 153.MISONO M., Stdu. Surf. Sci. Catal. 75, 69,(1993)
- 154.MISONO M., Appl. Catal. , 64,1, (1990)
- 155.ONO Y., Perspectives in Catalysis, Blackwell ed., Oxford, 431, (1992)
- 156.MISONO M. Catal. Rev. Sci. Eng., 29, 269, (1987)
- 157.BEN TAYEB, K., thèse UST Lille, Lille (2009).

158. BEN TAYEB K., LAMONIER C., LANCELOT C., FOURNIER M., PAYEN E., BONDUELLE A., *Catalysis Today*. 150(3-4): p. 207-212, **(2010)**.
159. BEN TAYEB, K., LAMONIER C., LANCELOT C., FOURNIER M., PAYEN E., BONDUELLE A., *Comptes Rendus Chimie*. 12(6-7): p. 692-698, **(2009)**.
160. GRIBOVAL A., BLANCHARD P., GENGEMBRE L., PAYEN E., FOURNIER M., DUBOIS, BERNARD, *Journal of Catalysis*. 188(1): p. 102-110. , **(1999)**
161. GRIBOVAL, A., BLANCHARD P., PAYEN E., FOURNIER M., DUBOIS, *Catalysis Today*. 45(1-4): p. 277-283, **(1998)**.
162. LAMONIER C., MARTIN C., MAZURELLE J., HARLE, GUILLAUME PAYEN, *Applied Catalysis B: Environmental*. 70(1-4): p. 548-556, **(2007)**.
163. MAZURELLE J. Thèse Université de Lille 1, **(2006)**
164. MAZURELLE, J, LAMONIER C., LANCELOT C., PAYEN E., PICHON, GUILLAUME, 130(1) 41-49, **(2008)**
165. HAYDEN T., DUMESIC J.A., *J. Catal.* 103, 103, **(1987)**
166. TOPSOE H., CLAUSEN 26 p. 395-420. , **(1984)**
167. TOPSOE H., 322(0): p. 3-8, **(2007)**.
168. CARRE S., TAPIN B., REVEL R., MAGNOUX P., 372(1): p. 26-33, **(2010)**.
169. TOPSOE H., et al., Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, S.A.M.A.-H. D.L. Trimm and A. Bishara, Editors., Elsevier. p. 77-102. 1989
170. BESENBACHE F., *Catalysis Today*. 130(1): p. 86-96. , **(2008)**
171. STANISLAUS A., MARAFI, RANA, *Catalysis Today*. 153(1-2): p. 1-68, **(2010)**
172. POULET O. Thèse Université de Lille, **(1991)**.
173. ATASANOVA P. HALACHEV T, UCHYTIJ J., KRAUS M. *Appl. Catal.*, 38, 235. , **(1988)**
174. KIM S.I. , WOO S.I., *J. Catal.*, 133, 124, **(1992)**
175. SHAFI R., SIDDIQUI M. R. H., HUTCHINGS G. J., DEROUANA E. G., KOZHENIKOV I. V. ; *Applied Catalysis A : General* 204, 251-256, **(2000)**
176. PALCHEVA R., SPOJAKINA A., TYULIEV G., JIRATOVA K., PETROV L. ; *Kinetics and Catalysis*, 48(6), 847-852, **(2007)**
177. PALCHEVA R., SPOJAKINA A., TYULIEV G., JIRATOVA K., PETROV L. ; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 89(2), 285-292, **(2006)**
178. KUANG W., RIVES A., FOURNIER M., HUBAUT R. ; *Applied Catalysis A : General* 250, 221-229, **(2003)**
179. NEWMAN A. D., BROWN D. R., SIRIL P., LEE A. F., WILSON K. ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 2893-2902, **(2006)**
180. NEWMAN A. D., LEE A. F., WILSON K., YOUNG N. A. ; *Catalysis Letters*, Vol. 102, Nos. 1-2, **(2005)**
181. CORMA A., BLASCO T., MARTINEZ A, MARTINEZ-ESCOLANO P. ; *Journal of Catalysis*, 177, 306-313, **(1998)**
182. DIAS J. A., RANGEL M. D. C., DIAS S. C. L. ; *Applied Catalysis A : General* 328, 189-194, **(2007)**
183. KOZHEVNIKOV I. V., KLOESTRA K. R., SINNEMA A., ZANDBERGEN H. W. BEKKUM H. V. ; *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 114, 287-298, **(1996)**
184. MAITRA A. M., CANT N. W. ; *Applied Catalysis*, 48, 187-197, **(1989)**
185. CABELLO C. I., BOTTO I. L., THOMAS H. J. ; *Applied Catalysis A : General* 197, 79-86, **(2000)**
186. MARTIN C., LAMONIER C., FOURNIER M., PAYEN E., GUILLAUME D. ; *Inorg. Chem.*, 43(15), 4636-4644, **(2004)**
187. MARTIN C., LAMONIER C., FOURNIER M., PAYEN E., GUILLAUME D. ; *Chem. Mater.*, 17, 4438-4448, **(2005)**
188. LAMONIER C., MARTIN C., MAZURELLE J., HARLE V., GUILLAUME D., PAYEN E. ; *Applied Catalysis B : Environmental* 70, 548-556, **(2007)**
189. MARTIN C., Thèse Université des sciences et Technologies de Lille, **(2003)**
190. JEANNIN Y., FOURNIER M., *Pure appl. Chem.*, 59, 1529, **(1987)**
191. WENXING Kuang, RIVES A., FOURNIER M., HUBAUT R., *Journal of colloid and interface Science*, 248, 1, 123, **(2002)**
192. CALIN N., Thèse Université de Lille 1 **(2001)**
193. MASSART R., FOURNIER M. , LEYRIE M., *C.R. Acad. Sci*, 273, 1579, **(1971)**
194. MOURAD A.B., Thèse Université Paris VI, **(1987)**

CHAPITRE 2 : Acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques réduits

II- Acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques réduits

Comme il a été rappelé dans le premier chapitre, les systèmes silicomolybdiques et phosphomolybdiques de structure de Keggin ont été particulièrement étudiés depuis le milieu du XX^{ème} siècle. Il a ainsi été décrit des voies de préparations des acides (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ^[1-6] et (0)- β - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ^[7,8,12] conduisant à l'obtention de composés purs. De même, l'acide (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ est connu depuis 1826 et sa synthèse a été optimisée^[2,9] au cours du temps. Les isomères β des acides non réduits s'isomérisent rapidement en isomères α en solution aqueuse^[8,17-19], la forme α représentant la forme la plus stable des acides avant réduction, ce qui n'est pas le cas pour les formes réduites^[10,11, 15, 17].

Ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses caractérisations et études structurales en solution et à l'état solide, selon les évolutions des techniques d'analyses, ce qui en fait aujourd'hui des espèces bien connues. La diversité de leurs propriétés notamment acido-basiques et oxydo-réductrices en font des composés aux champs d'applications diversifiés. Ils sont aussi des précurseurs recherchés pour la synthèse d'autres hétéropolycomposés. Ces entités présentent, en particulier, la propriété de pouvoir incorporer d'autres éléments au sein de leur structure, avec ou sans réduction électronique^[12-16].

Il est apparu rapidement que la chimie oxydo réductrice de ces systèmes s'avérait riche et complexe. L'étude de la réduction des isomères α et β en solution a ainsi fait l'objet de nombreux travaux en particulier dans les décennies 1960 et 1970, sous l'impulsion de Souchay, Massart, Fournier & al.^[10,11,15-18]. Ces études ont mis en évidence l'existence, d'un grand nombre de degrés de réduction^[13-15], de stabilités différentes selon les conditions opératoires. La nature des solvants utilisés, le pH, les concentrations des espèces hétéropolyanioniques et la présence ou non d'agents oxydants en solution sont des paramètres fondamentaux pour justifier de l'existence ou de la stabilité d'une espèce en solution. Par ailleurs, il est à noter que les phénomènes d'isomérisations spontanées s'avèrent délicats à contrôler bien que ralentis par l'utilisation de solvants organiques ou hydro organiques^[8,13].

Les résultats obtenus au cours des dernières décennies, ont permis une meilleure compréhension des phénomènes d'oxydo réductions des hétéropolycomposés de structure de Keggin en solution, et constituent un préalable à la réalisation de ce travail.

C'est pour ces deux raisons que le choix a été fait d'étudier les deux systèmes hétéropolyanioniques silicomolybdiques et phosphomolybdiques et en particulier leurs isomères α , les plus stables pour les formes oxydées afin de contrôler le degré de réduction et l'isolement de différents solides.

1) Synthèse des précurseurs

Les précurseurs choisis sont les isomères les plus stables (isomères α des acides 12-molybdosiliciques et 12-molybdophosphoriques de structure de Keggin et de formules respectives α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et α - $H_3PMo_{12}O_{40}$). Pour distinguer par la suite, ces composés non réduits, des produits de réduction on les notera en faisant précéder les formules du nombre d'électrons introduits entre parenthèses.

Ainsi, les acides non réduits seront notés :

- (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ou (0) α - $SiMo_{12}O_{40}$ ou (0) α - $SiMo_{12}$
- (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ ou (0) α - $PMo_{12}O_{40}$ ou (0) α - PMo_{12} ,

les acides réduits à 2 électrons :

- (II) α - $H_6SiMo_{12}O_{40}$ ou (II) α - $SiMo_{12}O_{40}$ ou (II) α - $SiMo_{12}$
- (II) α - $H_5PMo_{12}O_{40}$ ou (II) α - $PMo_{12}O_{40}$ ou (II) α - PMo_{12}

et les acides réduits à 4 électrons :

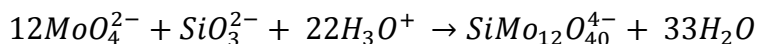
- (IV) α - $H_6SiMo_{12}O_{40}$ ou (IV) α - $SiMo_{12}O_{40}$ ou (IV) α - $SiMo_{12}$
- (IV) α - $H_5PMo_{12}O_{40}$ ou (IV) α - $PMo_{12}O_{40}$ ou (IV) α - PMo_{12}

Pour obtenir des produits purs, les synthèses nécessitent le contrôle du pH, les acides présentant des domaines de stabilité restreints. Ainsi, à pH trop bas (<1,8) la synthèse de l'acide silicomolybdique est perturbée par l'apparition de gels de silice alors qu'une augmentation de pH entraîne l'hydrolyse partielle des acides sous forme d'entités lacunaires, de la forme $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$ ou $SiMo_9O_{34}^{10-}$ [13].

Par ailleurs les cinétiques d'isomérisation sont dépendantes du pH ^[8,15-17]

1-1) Préparation de l'acide (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$:

La synthèse de l'acide α - silicomolybdique a été conduite selon une des méthodes décrites dans la littérature ^[1,2]. Le bilan global de la réaction est:



1-1-1) Mode opératoire :

A une solution aqueuse de concentration 1 mol.L^{-1} en ions MoO_4^{2-} , préparée par dissolution de 58,07g de molybdate de disodium dihydraté ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) dans 240mL d'eau distillée, on ajoute 74mL d'une solution d'acide nitrique concentré à 65% ($14,4 \text{ mol.L}^{-1}$).

On ajoute ensuite goutte à goutte 100mL d'une solution de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions SiO_3^{2-} , obtenue par dissolution de 4,24g de métasilicate de sodium Na_2SiO_3 dans l'eau distillée.

La solution jaune obtenue est portée à 80°C pendant 40 min, sous vive agitation, afin de réaliser l'isomérisation de la forme β en forme α .

Après refroidissement à température ambiante, l'obtention de l'acide silicomolybdique se fait par addition d'un volume de 100mL d'acide chlorhydrique concentré à 12 mol.L^{-1} .

L'extraction se fait en ampoule à décanter par additions successives de petits volumes d'éther éthylique, sous forme d'un éthérate de l'acide, qui est récupéré. Le volume total d'éther ajouté n'excède pas 200mL. Le principe de cette extraction selon la méthode de Dreschel ^[23] est décrit également par Souchay ^[24].

Après addition d'un volume $V/2$ d'eau distillée (V étant le volume d'éthérate récupéré), l'éther est évaporé et l'acide mis à cristalliser à 4°C au réfrigérateur.

Après quelques jours, on obtient environ 50g, de cristaux jaunes, remarquables par leur taille et leur éclat, correspondant à l'hydrate à 29 molécules d'eau.

Après filtration puis efflorescence, on récupère l'acide (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$. Le rendement est évalué à 80%.

1-1-2) Caractérisations :

L'ensemble des caractérisations et analyses effectuées avait pour but de répondre à 2 objectifs principaux :

- ⇒ Caractériser et confirmer l'obtention de l'acide (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ précurseur des synthèses ultérieures,
- ⇒ Obtenir des données de références pour la caractérisation des nouveaux composés synthétisés.

1-1-2-1) Caractérisation par remise en solution de l'acide cristallisé:

a) Polarographie :

Tous les enregistrements ont été réalisés sur un polarographe Voltalab POL 150 Radiometer et traités avec le logiciel VoltaMaster 5.0. Les polarogrammes ont été obtenus sur électrode tournante de carbone vitreux, en solutions hydro-alcooliques acidifiées (HCl 1mol.L^{-1}) dégazées par barbotage à l'Argon, avec comme électrode de référence $Ag/AgCl$ en solution KCl ($3,5M$) de potentiel standard théorique $E^\circ_{\text{réf}} = +222\text{mV}$ à 25°C . En tenant compte de l'activité des ions Cl^- , le potentiel de cette électrode de référence est égal à $+267\text{mV}$, soit un décalage de 24mV par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Le principe de la polarographie est rappelé en annexe 1.

Comme introduit au chapitre 1, le molybdène étant facilement électro réductible, les HPA molybdiques possèdent des propriétés d'oxydoréduction caractéristiques, ce qui les rend aisément identifiables par polarographie. Cette méthode présente l'intérêt de ne pas altérer l'état d'équilibre des solutions analysées. Par ailleurs, c'est une méthode quantitative car la hauteur des paliers de diffusion est proportionnelle à la concentration des espèces présentes (équation d'Heyrovsky et Ilkovic ^[25-26]). Pour une électrode plane de surface constante (ce qui est le cas d'une électrode tournante à condition que la surface ne soit pas altérée au cours de l'expérience) on peut utiliser l'équation de Levich:

$$i^{él} = \pm 0,62nFS\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D^{2/3}(C^{él} - C^{sol})$$

Avec :

- i : intensité du courant (A)
- n : nombre d'électrons échangés dans le processus
- S : surface de l'électrode
- D coefficient de diffusion de l'espèce considérée

- C : Concentration de l'espèce considérée (mol.L^{-1})
- ν : viscosité cinématique du milieu (cm.s^{-1})
- ω : vitesse de rotation de l'électrode (en rad.s^{-1})

Les polarogrammes des 12-hétéropolymolybdates présentent, en milieu hydro-alcoolique acidifié, 3 vagues cathodiques de réduction à 2 électrons réversibles dont la position est repérée par les potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$), fonction du pH du milieu et du solvant utilisé. Les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$, sont déterminés graphiquement par la méthode des tangentes.

L'acide $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ est ainsi caractérisé par son polarogramme, représenté sur la figure II-1.

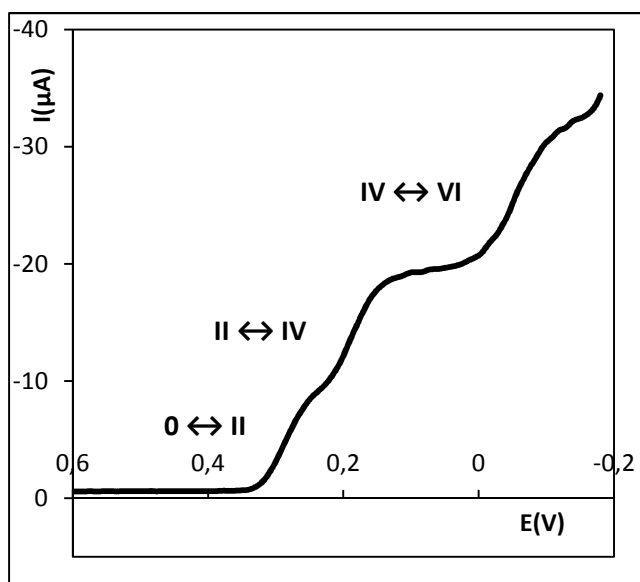
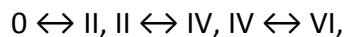


figure II-1 : polarogramme de $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en mélange volumique 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) et EtOH à 95% sur électrode tournante de carbone vitreux.

On observe trois vagues de réduction de hauteurs sensiblement égales, correspondant à des processus bi électroniques, décrivant le passage entre les différents états d'oxydation de l'acide dans ce milieu. Le nombre de vagues d'oxydation et la position des potentiels de $\frac{1}{2}$ vague sont spécifiques de l'hétéropolycomposé obtenu. Les différents états d'oxydation observés seront notés :

(0) $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, (II) $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (ou (II) $\alpha\text{-SiMo}_{12}$), (IV) $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (ou (IV) $\alpha\text{-SiMo}_{12}$), et (VI) $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (ou (VI) $\alpha\text{-SiMo}_{12}$).

et les processus d'oxydoréduction correspondant seront notés respectivement :



où la double flèche indique que l'échange est réversible.

Les positions des potentiels de demi-vague sont caractéristiques de l'espèce étudiée, ici l'acide $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Cependant, elles restent très sensibles aux effets de milieu, et à l'état de surface des électrodes, des espèces pouvant se décomposer lors de la réduction et former un film en surface perturbant durablement les mesures de potentiels. Il a aussi été constaté une dérive du potentiel de la micro-électrode de référence Ag/AgCl (solution KCl 3,5M), au cours de l'avancement de ce travail, qui perturbe la reproductibilité des mesures de potentiel. Ceci confirme que la valeur d'un potentiel de demi-vague considéré isolément n'a pas de signification intrinsèque, mais doit se référer en conditions opératoires similaires, aux valeurs des potentiels de demi-vagues caractéristiques des autres phénomènes de réduction.

Ainsi, la caractérisation polarographique sera essentiellement basée sur l'allure globale du polarogramme, l'ordre de grandeur des $E_{1/2}$ observés et de manière quantitative par les écarts entre ces potentiels (les $E_{1/2}$ étant affectés par des variations sensiblement similaires, l'écart entre les potentiels reste représentatif et caractéristique de l'espèce étudiée).

Les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ exprimé en mV par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (3,5M), sont rapportés dans le tableau II-1, et comparés avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague attendus ^[8,24] $E_{1/2}$ (mV) ramenés à la référence Ag/AgCl (3,5M)	Potentiels de demi-vague observés $E_{1/2}$ (mV)
IV \rightarrow VI	-40	- 50
II \rightarrow IV	150	180
0 \rightarrow II	270	290

Tableau II-1 : Potentiels $E_{1/2}$ en mV, en mélange 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) EtOH à 95%, sur électrode tournante de carbone vitreux. Comparaison avec $E_{1/2}$ (en milieu HCl(0,5M)/ECS) ramenés à la référence Ag/AgCl (KCl 3,5M)

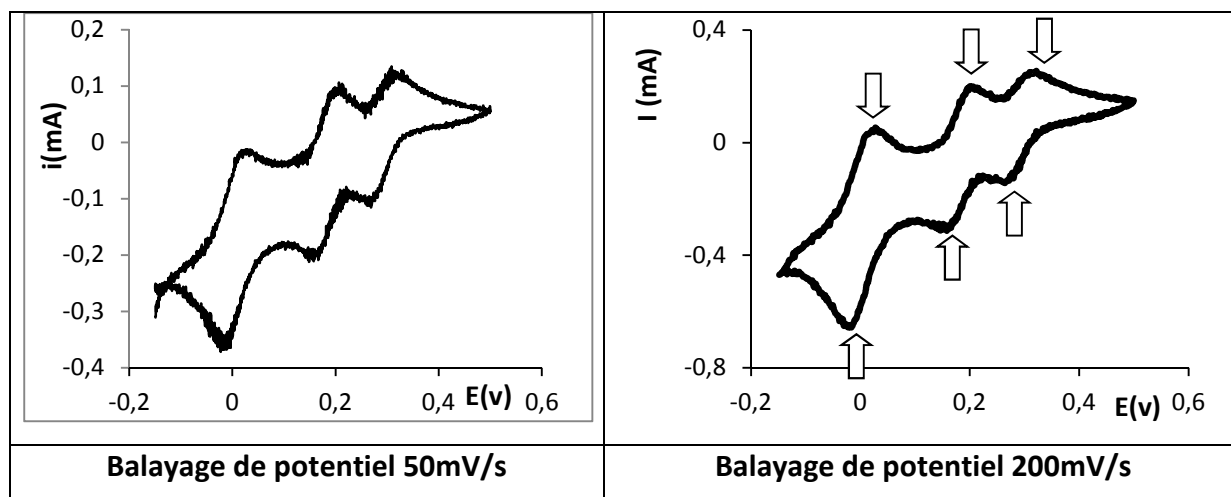
L'ensemble de ces résultats confirme l'obtention de l'acide 12 silicomolybdique, qui servira de précurseur et de référence pour les synthèses et caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail.

b) Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel :

La caractérisation polarographique peut être complétée par une étude en voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel. Il est ainsi possible d'accéder, en plus des données relatives aux potentiels de demi-vague, à des informations concernant la réversibilité des processus d'oxydoréduction à partir des écarts entre les potentiels de pics anodiques et cathodiques (Cf. annexe 5).

Les analyses de voltampérométrie cyclique sont réalisées à l'aide d'un dispositif Radiometer Analytical Voltalab PGZ 301 Dynamic ECS Voltammetry, les acquisitions se faisant avec le logiciel Voltmaster 4.0. Les 2 électrodes de mesure sont constituées par un fil de platine, l'électrode de référence étant une Electrode au Calomel Saturé (ECS) de potentiel constant $E_{ECS} = + 243 \text{ mV}$ à 25°C , par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Les résultats sont présentés sur l'ensemble des graphes de la figure II-2, les potentiels de pics anodiques et cathodiques et leurs écarts étant regroupés tableau II-2:



↑ ↓ : Processus réversible

Figure II-2 : courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesse de balayage en mélange volumique 50/50 HCl (1 mol.L^{-1}) et EtOH à 95%.

Processus rédox considéré	Potentiel de pic anodique E_a (en mV)	Potentiel de pic cathodique E_c (en mV)	$E_a - E_c$ (en mV)
$0 \leftrightarrow II$	20	-10	30
$II \leftrightarrow IV$	200	170	30
$IV \leftrightarrow IV$	310	280	30

Tableau II-2 : potentiels de pics anodiques et cathodiques et différence de potentiel de pic.

➤ **Interprétation :**

L'écart de 30mV entre les potentiels des pics anodiques et cathodiques confirme la réversibilité des processus biélectroniques. Ces résultats sont conformes à ceux rapportés dans la littérature [8,13,17-19]. Cette réversibilité permet d'envisager une réduction à 2 et 4 électrons (Cf. II- 2.)

1-1-2-2) Caractérisations à l'état solide :

a) Spectroscopie Infra Rouge :

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Nicolet Thermo Scientific S10 couplé au système ATR diamant Durascope Smiths Detection. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II- 3 et les résultats sont regroupés dans le tableau II- 3 et comparés aux valeurs de la littérature :

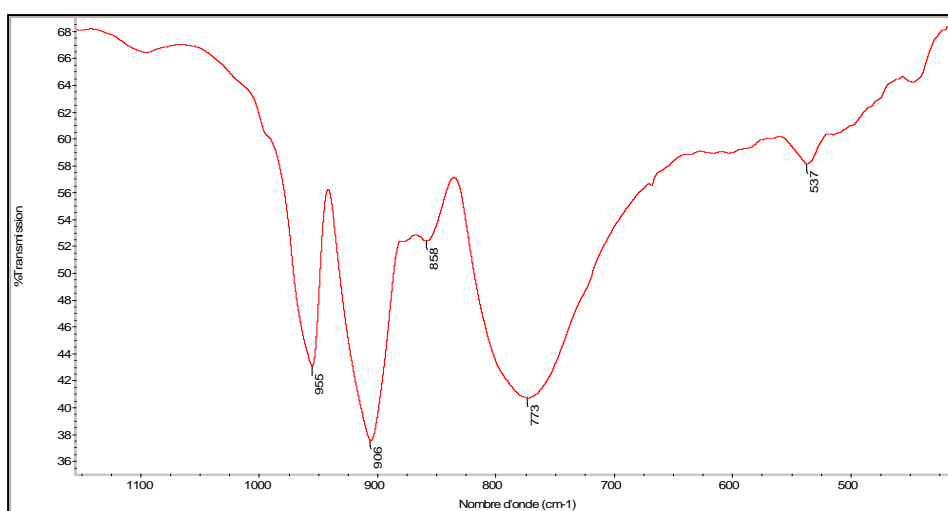


Figure II-3 : Spectre IR - ATR diamant de (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$.

Nature de la vibration	Nombres d'onde (en cm^{-1}) et intensités des principales vibrations observées	Nombres d'onde (en cm^{-1}) et intensités des principales vibrations attendues ^[2]
$\nu_s \text{ Mo-O}_d$	990 épaulement - tf	988
$\nu_{as} \text{ Mo-O}_d$	955 - TF	957
$\nu_{as} \text{ Si-O}$	905- TF	904
$\nu_{as} \text{ Mo-O}_b\text{-Mo}$	858 - f	855
$\nu_{as} \text{ Mo-O}_c\text{-Mo}$	773 - TF	770
$\delta \text{ O-Si-O}$	537 - f	535

Tableau II- 3 : Nombres d'onde ν (cm^{-1}) et attribution des principales vibrations

caractéristiques des liaisons de (0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

[Intensité : tf très faible, F fort, TF très fort]

➤ **Interprétation :**

Le spectre infrarouge obtenu présente les bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin ^[28-33]. Le système ATR ne permet toutefois pas d'observer les nombres d'onde inférieurs à 400 cm^{-1} et donc les bandes de vibrations associées à la déformation de cage de l'HPA. Le tétraèdre XO_4 peut être considéré comme vibrant indépendamment du reste de la structure de Keggin si X est un atome de phosphore. L'élongation Si – O_a du tétraèdre SiO_4 apparaît reliée aux autres vibrations Mo – O. C'est en particulier le cas de la vibration de « pont » Mo – O_b – Mo. Les différentes vibrations symétriques et antisymétriques des liaisons Si – O et Mo – O sont observées dans des régions spécifiques. Ainsi, les deux modes de vibration d'élongation caractéristiques de la liaison Mo – O_d (O_d étant un atome d'oxygène terminal Cf. figure I-3), antisymétrique et symétrique, sont observées respectivement à 955 cm^{-1} et 990 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques des modes de vibration anti symétriques des ponts oxo Mo – O_b – Mo (O_b étant un atome oxygène assurant la coordination de 2 octaèdres par un sommet) et Mo – O_c – Mo (O_c étant un atome oxygène assurant la coordination de 2 octaèdres par une arête) sont observées respectivement à 858 et 773 cm^{-1} . Enfin, les vibrations d'élongation antisymétriques et de déformation Si – O du tétraèdre SiO_4 sont observées à 905 et 537 cm^{-1} . L'intensité forte de la bande à 905 cm^{-1} caractérise également les vibrations Mo- O_b -Mo.

b) Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire MAS de ^{29}Si en phase solide :

La caractérisation de l'acide silicomolybdique par spectroscopie RMN - MAS ^{29}Si en phase solide a été réalisée sur un spectromètre Brücker 400 MHz. La référence est prise par

rapport au tétraméthylsilane Si (CH₃)₄ (TMS). Le principe de la spectroscopie RMN MAS sera brièvement décrit en annexe 2.

Certaines des analyses RMN conduites sur ce composé ont été antérieurement réalisées en solution par RMN ¹⁷O [34,35]. Plus récemment, on trouve dans la littérature des caractérisations utilisant le noyau ²⁹Si [36].

Il est à noter que la réalisation systématique d'une analyse par RMN, n'est pas indispensable en tant que telle pour garantir l'obtention de l'acide silicomolybdique (0) α- H₄SiMo₁₂O₄₀ pur, mais a été réalisée afin d'obtenir un spectre RMN - MAS ²⁹Si de référence pour les études et caractérisations des composés réduits (Cf. Chapitre II, Chapitre IV).

Le spectre est présenté sur la figure II-4 et les résultats sont regroupés dans le tableau II-3:

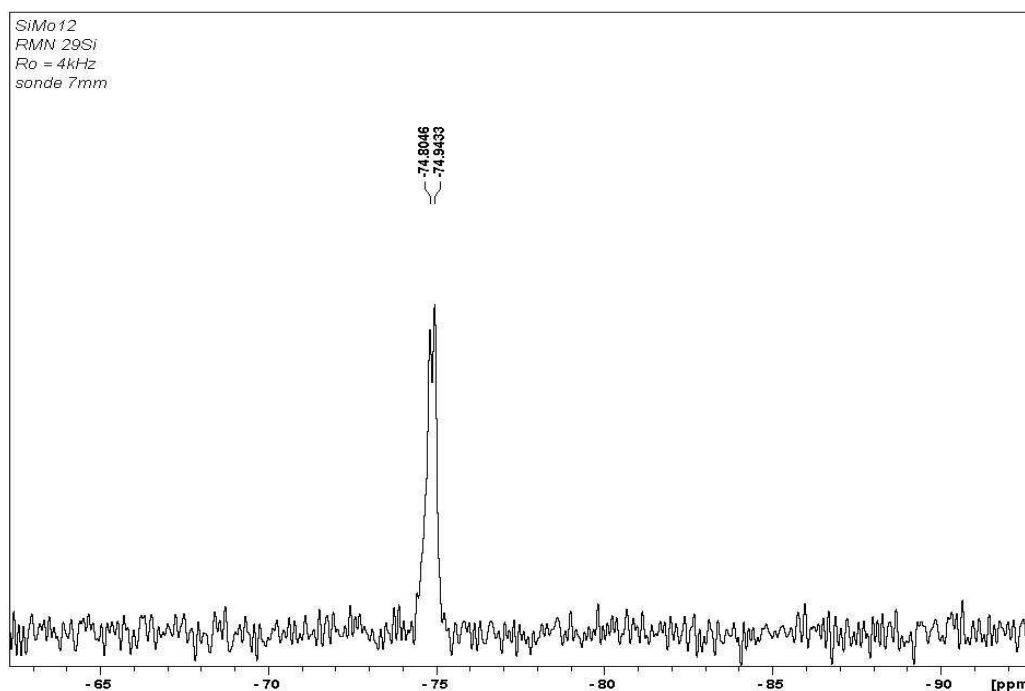


figure II-4 : Spectre RMN – MAS ²⁹Si de (0) α- H₄SiMo₁₂. (sonde 7mm, rotation 4 kHz)

Déplacement chimiques observés δ (en ppm)	Déplacements chimiques attendus δ (en ppm) ^[36]
74,80 74,94	74,5 ± 0,1

Tableau II-4 : Table des déplacements chimiques en RMN - MAS ²⁹Si

➤ **Interprétation :**

Le spectre est présenté ici à titre de caractérisation en comparaison avec les données de la littérature^[36]. On observe deux raies de déplacements chimiques -74,80 et -74,94 ppm alors que la littérature ne rapporte qu'un seul pic de déplacement chimique à -74.5 ppm. L'existence de deux pics peut être interprétée comme un mélange de deux hydrates à 29 et 13 molécules d'eau. En effet, le faible écart de déplacement chimique observé pour ces deux raies (0,1ppm) en regard de ceux observés par ailleurs pour différents hétéropolyanions silicomolybdiques (supérieurs à 1ppm au minimum, Cf. II-2-2-3-3), et la concordance des analyses effectuées par ailleurs (polarographie, IR, spectroscopie UV – visible) avec les données de la littérature, laissent supposer l'absence d'un composé autre que l'hétéropolyacide attendu. Le signal large observé dans la littérature est alors une moyenne de nos deux signaux, qui peuvent être attribués respectivement à 50% de l'hydrate à 29 H₂O et 50% de l'hydrate à 13 H₂O, soit un degré d'hydratation moyen de 21 H₂O qui est couramment observé par ATG sur ce solide.

Une discussion sur la position des signaux observés en RMN MAS du ²⁹Si est proposée en détail en II-2-2-3-3.

c) Caractérisation par diffraction de rayon X sur poudre (DRX poudres) :

Les résultats sont présentés sur la figure II-5.

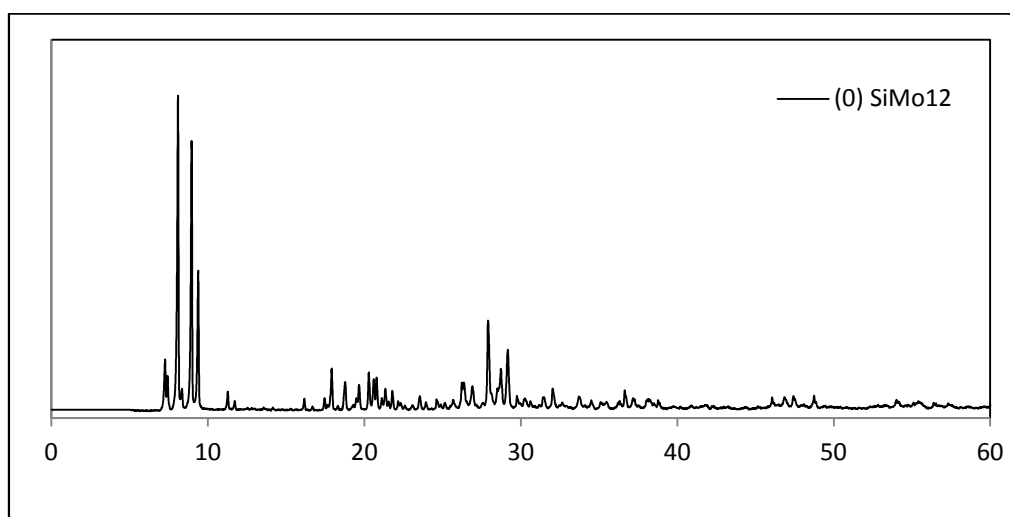
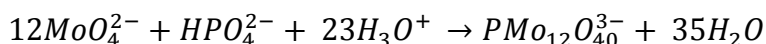


figure II-5 : DRX poudre de l'acide (0) $\alpha - H_4SiMo_{12}O_4, 13H_2O$.

Les clichés de poudres seront utilisés comme élément de comparaison avec les composés réduits obtenus par ailleurs. En comparaison avec l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$, l'acide hydraté à 13 molécules d'eau cristallise probablement dans une maille triclinique.

1-2) Préparation de l'acide (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$:

La synthèse de l'acide phosphomolybdique a été conduite selon la méthode décrite dans la littérature². Le bilan global de la réaction est le suivant :



1-2-1) Mode opératoire :

La synthèse est réalisée en 2 étapes successives :

- Synthèse de $\alpha Na_2HPMo_{12}O_{40}$
- Synthèse de $\alpha H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$.

1^{ère} étape : Synthèse de $\alpha Na_2HPMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$

A 105mL d'une solution aqueuse de concentration $2,85 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions MoO_4^{2-} (0,3mol, 1éq), préparée par dissolution de molybdate de disodium dihydraté (Na_2MoO_4 , $2H_2O$) dans 240mL d'eau distillée, on ajoute 1,7mL d'acide orthophosphorique concentré à 85% (0,09éq).

On introduit goutte à goutte 71mL d'une solution d'acide perchlorique $HClO_4$ à 70%.

Environ 60g d'un solide micro cristallin de couleur jaune précipite. Il est filtré et séché sur fritté. (Une recristallisation dans un mélange eau/ éthanol est possible).

2^{ème} étape : Synthèse de $\alpha H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$

La totalité du sel obtenu est dissout dans 50mL d'eau distillée, puis on ajoute lentement 12,5mL d'acide chlorhydrique concentré à 12 mol.L^{-1} .

L'extraction se fait en ampoule à décanter par additions successives de petits volumes d'éther (volume total maximum de 100mL), permettant la formation d'un étherate (environ 75mL) contenant l'acide, qui est récupéré.

Après addition de 40mL d'eau distillée, l'éther est évaporé et l'acide mis à cristalliser à $4^\circ C$ au réfrigérateur.

Après quelques jours, on obtient environ 45g de beaux cristaux jaunes remarquables par leur taille et leur éclat.

Après filtration et efflorescence, on récupère l'acide (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$. Le rendement de la synthèse est d'environ 50%

1-2-2) Caractérisations :

Comme pour l'acide (O) $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, l'acide (O) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, est caractérisé par mise en solution et à l'état solide.

1-2-2-1) Caractérisations par mise en solution de l'acide :

a) Polarographie :

Le polarogramme de l'acide $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, est représenté sur la figure II-6 :

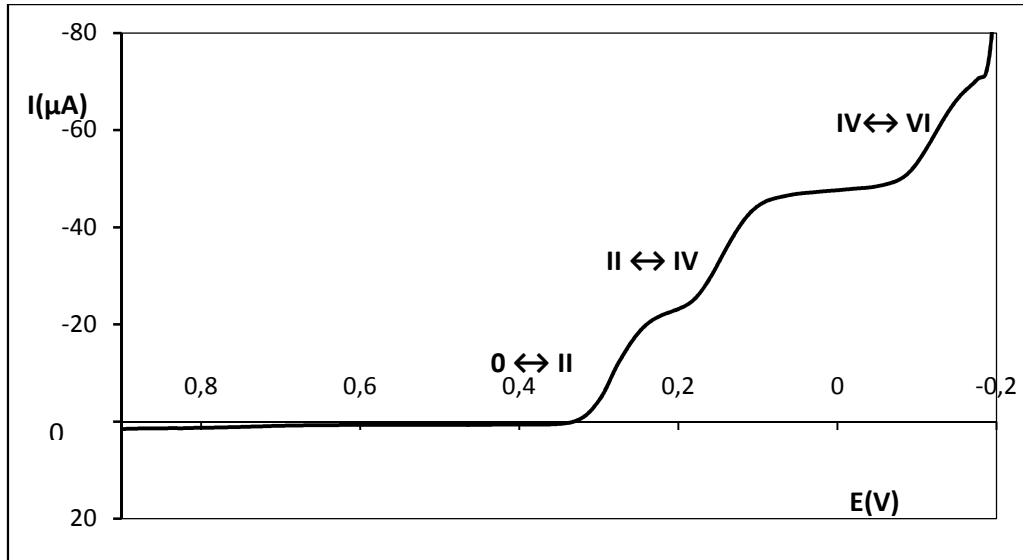


Figure II-6 : polarogramme de $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en mélange volumique 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) et EtOH à 95% sur électrode tournante de carbone vitreux.

Comme pour l'acide silicomolybdique, on observe trois vagues de réduction correspondant à des processus bi électroniques, décrivant différents états d'oxydation :

(O) $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (II) $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (IV) $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$, et (VI) $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ en mV par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (solution KCl (3,5M)), sont rapportés tableau II-5 et comparés aux valeurs observées dans la littérature [2,8,24].

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague attendus [2,8,24] $E_{1/2}$ (mV)	Potentiels de demi-vague observés $E_{1/2}$ (mV)
IV \rightarrow VI	-50	-50
II \rightarrow IV	220	220
O \rightarrow II	340	350

Tableau II- 5 : Potentiels $E_{1/2}$ en mV ramenés à la référence Ag/AgCl (KCl 3,5M), en mélange 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) et EtOH 95% sur électrode tournante de carbone vitreux, référence Ag/AgCl ($3,5\text{mol.L}^{-1}$).

Remarque : comme signalé précédemment, on constate que les acides silico et phosphomolybdiques présentent des polarogrammes similaires, les potentiels de demi-vagues des 3 vagues bi-électroniques d'oxydation étant relativement proches mais cependant différents.

Ces résultats confirment l'obtention du composé désiré, qui servira de précurseur et de référence pour les synthèses et caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail.

b) Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel :

Les résultats sont présentés sur l'ensemble des graphes de la figure II- 7 et dans le tableau II-6.

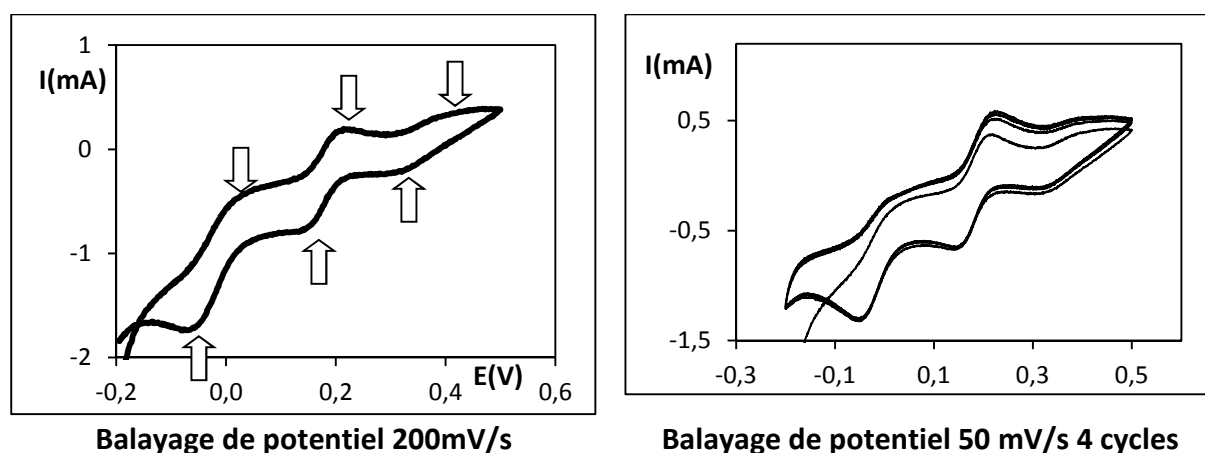


Figure II-7 : Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesse de balayage.

Processus rédox considéré	Potentiel de pic anodique E_a (en mV)	Potentiel de pic cathodique E_c (en mV)	$E_a - E_c$ (en mV)
$0 \leftrightarrow II$	-20	-50	30
$II \leftrightarrow IV$	200	160	40
$IV \leftrightarrow IV$	310	340	30

Tableau II-6 : potentiels de pics anodiques et cathodiques et différence de potentiel de pic.

➤ **Interprétation :**

Ces observations sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature ^[10,11]. Les vagues biélectroniques de réduction de l'acide phosphomolybdique correspondent à des processus réversibles. Cette observation laisse penser qu'une réduction sélective de l'acide à 2 et 4 électrons est possible (Cf. II 2).

c) Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de ^{31}P en solution :

La référence est l'acide ortho phosphorique H_3PO_4 à 85% ($14,6 mol.L^{-1}$) en solution aqueuse.

La spectroscopie RMN ^{31}P en solution est une technique particulièrement utilisée pour l'étude des dérivés hétéropolyanioniques phosphorés, en particulier lors de l'étude des phénomènes d'isomérisation [37-44]. Le spectre est présenté sur la figure II-8 et les résultats sont regroupés dans le tableau II-7 pour une solution de concentration 10^{-2}mol.L^{-1} .

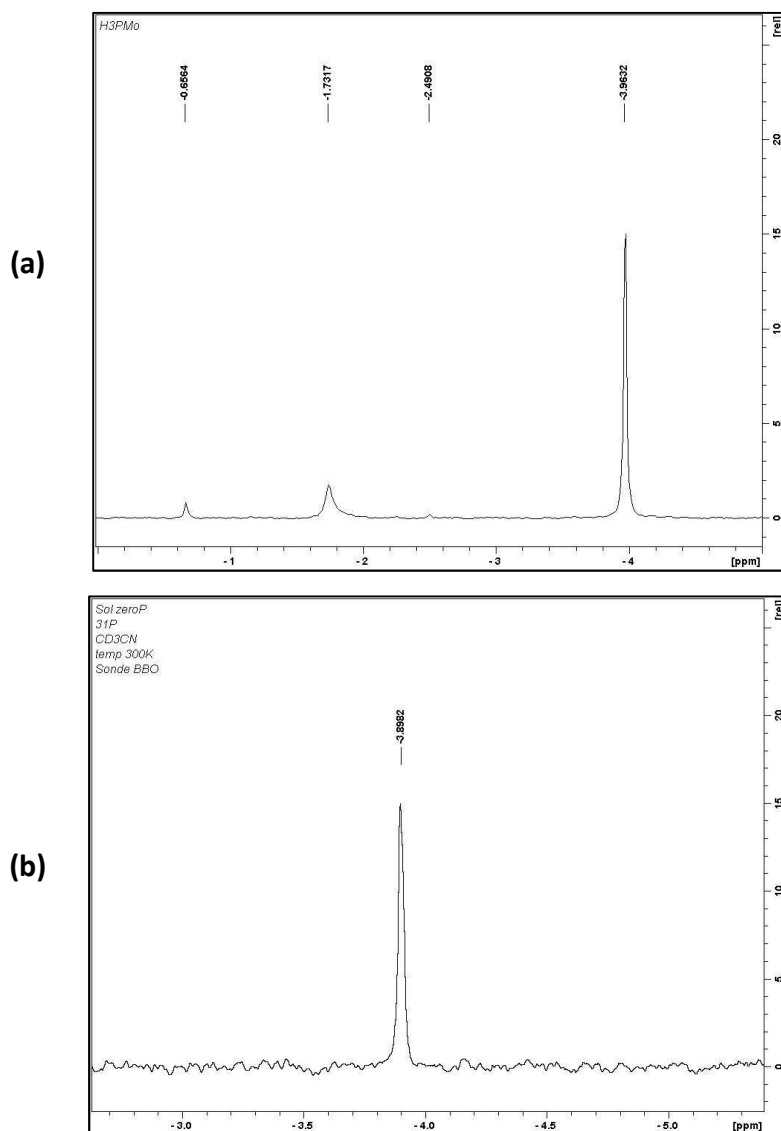


Figure II- 8 : Spectre RMN ^{31}P de (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}$. (Référence H_3PO_4 , nombre de scans)

Déplacements chimiques observés δ (en ppm)		Déplacements chimiques attendus δ (en ppm) ^[39] pour (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
(a) en milieu aqueux	3,9 (0,7-1,7)	-3,9
(b) en milieu CD_3CN	-3,9	

Tableau II-7 : Déplacements chimiques en RMN ^{31}P en solution de (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

➤ **Interprétation :**

On observe dans les deux cas, un pic de déplacement chimique de -3,9ppm correspondant aux valeurs proposées par la littérature, ce qui est en accord avec l'obtention de l'acide (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ pur. Le déplacement chimique ne semble pas affecté par un effet de solvant dans ce cas. Il peut être interprété comme une variation de la densité électronique autour de l'atome de phosphore dans son environnement tétraédrique PO_4 . Les atomes d'oxygène O_a (voir figure I-3) ont la plus grosse influence sur cette densité électronique. La nature partiellement ionique de la liaison Mo – O modifie la densité électronique autour de l'atome de phosphore, par rapport à la référence H_3PO_4 engendrant un effet diamagnétique sensible. Le signal est donc plus blindé pour l'hétéropolyacide ($\delta < 0$).

Si le signal de l'hétéropolycomposé n'est pas affecté de manière significative par la nature du solvant, on observe cependant une décomposition partielle du composé en solution aqueuse ce qui n'est pas le cas dans l'acétonitrile. Les signaux très minoritaires à -1,7ppm et -0,7ppm peuvent être attribués respectivement aux composés lacunaires PMo_{11} et PMo_9 [39-43].

1-2-2-2) A l'état solide :

a) Spectroscopie Infra Rouge :

Le spectre IR de l'acide (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ est représenté sur la figure II-9 et les résultats sont regroupés dans le tableau II-8 et comparés aux valeurs de la littérature [45] :

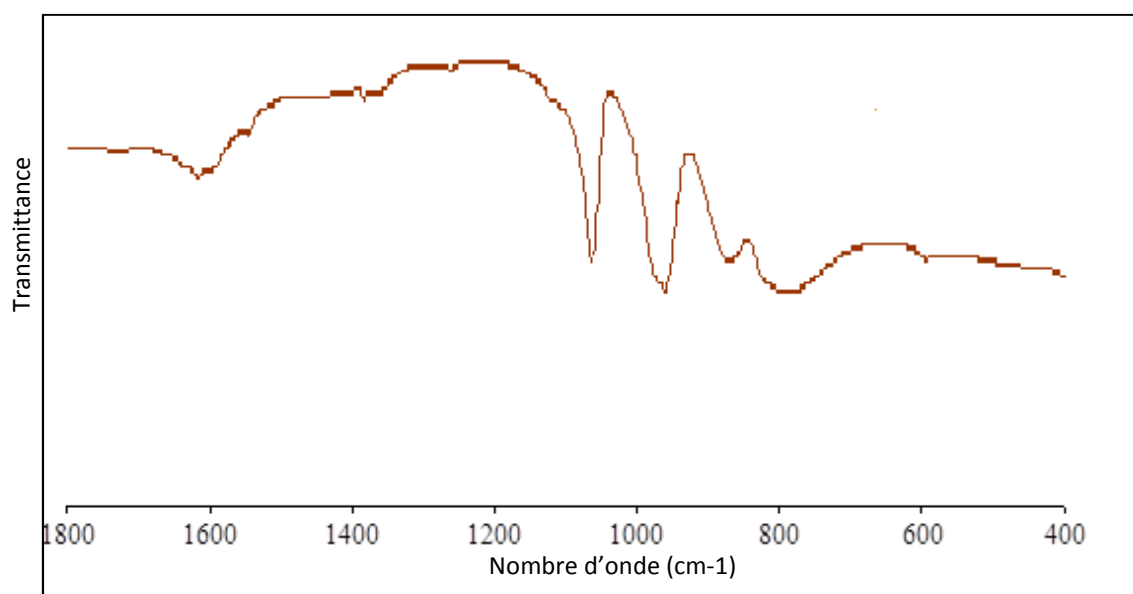


Figure II-9: Spectre Infrarouge de (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Nature de la liaison	Nombres d'onde (en cm^{-1}) et intensités des principales vibrations observées	Nombres d'onde (en cm^{-1}) et intensités des principales vibrations attendues ²
$\nu_{as} P-O_a$	1060 (TF)	1064
$\nu_{as} Mo-O_d$	960 (TF)	975 963
$\nu_{as} Mo-O_b-Mo$	860 (F)	870
$\nu_{as} Mo-O_c-Mo$	800 (F)	810(ep) 785

Tableau II-8 : nombre d'onde ν (cm^{-1}) des vibrations caractéristiques des liaisons de (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$. (TF) intensité très forte, (F) intensité forte

➤ **Interprétation :**

Comme pour l'acide silicomolybdique, le spectre infrarouge de l'acide (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ présente les bandes caractéristiques d'une structure de type Keggin [28-33,45]. On observe ainsi les bandes correspondant aux modes de vibrations anti symétriques Mo – O_d observées à 960 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques des modes de vibration anti symétriques des ponts oxo Mo – O_b – Mo et Mo – O_c – Mo sont observées à 860 et 800 cm^{-1} .

b) Caractérisation par diffraction de rayon X sur poudre (DRX poudres) :

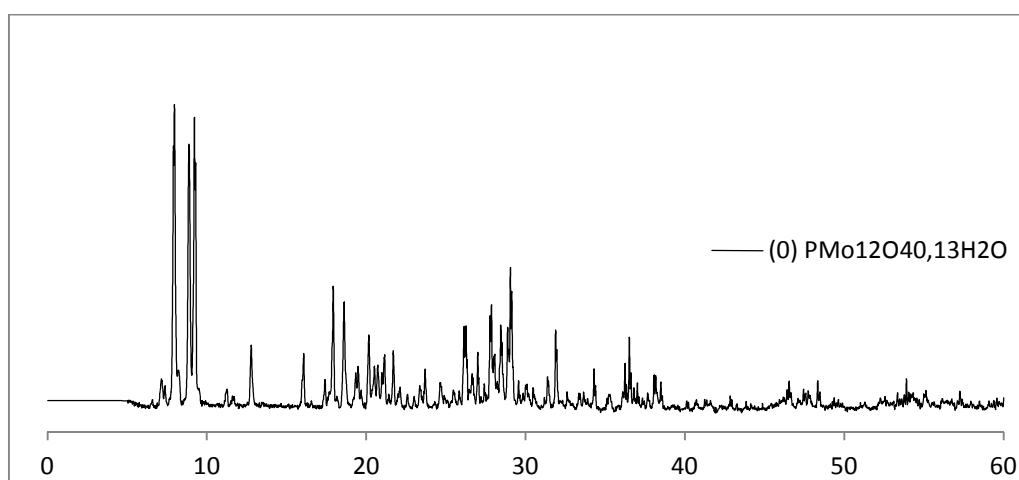


Figure II-10 : DRX poudre de l'acide (0) α – $H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$.

Comme pour l'acide (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ les clichés de poudres obtenus pour (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ seront utilisés en comparaison à ceux des hétéropolycomposés réduits. L'acide (0) α – $H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$ cristallise dans une maille triclinique [46] de paramètres $a=14,10(1)$, $b = 14,13(1)$, $c = 13,55(1)$, $\alpha = 112,1^\circ$, $\beta = 109,8^\circ$, et $\gamma = 60,7^\circ$. Les valeurs de 2θ observés correspondent aux valeurs relevées dans la littérature.

1-3) Conclusion – Importance du suivi polarographique :

L'ensemble des caractérisations obtenues pour les deux acides ((0) α – $H_4SiMo_{12}O_4$ et (0) α – $H_3PMo_{12}O_{40}$) valide la procédure de synthèse. Le composé acide servira de réactif pour les réactions de réduction étudiées par la suite (cf. II-2, chapitre 3, et chapitre 4).

Ces données serviront de références pour le choix des conditions opératoires et l'interprétation des analyses des nouveaux composés.

Par ailleurs, à l'examen des informations fournies par les différentes caractérisations, la polarographie s'impose comme une méthode de choix par sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité d'exécution, sa sensibilité et la possibilité d'identifier le degré de réduction (observation directe du caractère anodique ou cathodique des vagues). Par ailleurs, cette technique ne modifie pas les équilibres existant en solution. C'est ainsi que, pour l'ensemble des synthèses décrites après, l'enregistrement du polarogramme des solutions de synthèse a toujours été la première analyse réalisée, permettant une « photographie » en temps « réel » du mélange réactionnel.

2) Réductions des hétéropolyanions

2-1) Problématique de la réduction des hétéropolycomposés :

Historiquement, l'existence d'hétéropolyanions réduits est connue depuis le début du XIX^{ème} siècle. L'obtention de solutions d'hétéropolycomposés molybdiques réduits de couleurs bleue intense par addition d'un élément réducteur a souvent été rapportée ^[11-13,17-19], sous le nom « d'hétéropolyblues ». Les premiers travaux analytiques visant à comprendre les échanges électroniques en solution ont été entrepris par Souchay & al ^[11-18].

Les hétéropolycomposés molybdiques sont de bons oxydants, aisément réductibles par addition, réversible ou non, d'un nombre variable d'électrons. L'addition d'électrons peut se faire en imposant à une électrode un potentiel de réduction suffisant pour réaliser l'électrolyse de la solution d'hétéropolycomposé ou par l'utilisation, à stœchiométrie contrôlée, d'un réducteur approprié. Les réductions peuvent être conduites en solution, condition que nous qualifierons de « douce » thermodynamiquement.

La réaction de réduction par n électrons d'un hétéropolycomposé se traduit stoechiométriquement par le passage de n atomes Mo(VI) au nombre d'oxydation Mo(V) (pour les états d'oxydation très élevés le passage à Mo (IV) est envisageable).

L'un des objectifs de ce travail étant le contrôle du degré de réduction des espèces, les synthèses hydrothermales ne seront pas envisagées, au profit de la mise en œuvre de conditions de réductions contrôlées en solution.

➤ **Problèmes liés à la réduction d'hétéropolycomposés en solution :**

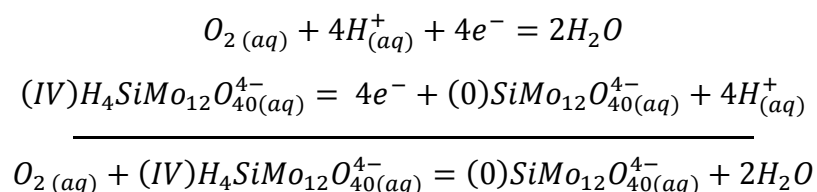
Au cours de cette étude, trois problèmes majeurs sont apparus lors de la mise en œuvre des réactions de réduction en solution aqueuse :

- **Problématique de la réoxydation en solution:**

Comme déjà signalé, comme pour tout processus de réduction, la réduction des hétéropolyanions traduit un transfert d'électrons d'une espèce réductrice ou d'une électrode vers une espèce oxydante, (ici l'hétéropolyanion). Ces processus peuvent s'avérer rapides, et la présence d'un agent oxydant en solution entraîne le retour aux espèces oxydées.

De ce fait, la présence de dioxygène dissous est à proscrire bien qu'il s'agisse d'un couple lent. Le potentiel standard du couple (O_2/H_2O), est suffisamment élevé ($E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$) pour entraîner la réoxydation systématique des hétéropolycomposés. Le problème est d'autant plus contraignant que les cinétiques de réoxydation en solution peuvent être rapides. Les solutions deviennent alors rapidement un mélange d'hétéropolycomposés de divers états de réduction, ce qui les rend difficilement utilisables.

Exemple : réoxydation totale de l'acide (IV) α - H_xSiMo_{12} par le dioxygène dissout en milieu aqueux acide :



Il est donc nécessaire de travailler dans des solutions parfaitement désaérées par barbotage préalable à l'argon, et de stocker les solutions sous atmosphère inerte dans des dispositifs parfaitement hermétiques.

- **Problématique de la stabilité des espèces :**

Les hétéropolyanions ne sont pas stables dans toutes les solutions. Le pH et la concentration des espèces sont des facteurs très importants. Par exemple, l'acide (0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est stable en milieu acide à $\text{pH} \leq 3$ et l'acide (0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ à $\text{pH} \leq 4$. Une augmentation de pH au-delà de ces limites conduit à une dégradation des espèces.

Les dérivés silicomolybdiques de la série 12, se dégradent en silice et isopolymolybdates à $\text{pH} > 5$ pour une concentration en hétéropolyanion inférieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [13]. Dans certains cas, une augmentation graduelle du pH permet l'obtention d'espèces lacunaires des séries 11 et 9, comme, par exemple l'ion $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ ou l'ion $\text{SiMo}_9\text{O}_{34}^{10-}$ [13].

Pour les espèces réduites, la tendance observée est une stabilité sur un plus grand domaine de pH. En effet, l'augmentation de la charge négative au cours du processus de réduction, augmente la basicité de Brønsted de l'hétéropolyanion, ce qui a pour effet d'étendre le domaine de stabilité vers les pH plus alcalins que pour les composés non réduits [17-19].

- **Problématique de l'isomérisation et de l'évolution cinétique en solution – choix du solvant :**

Lors des processus de réduction, les électrons introduits sont décrits par des orbitales moléculaires à caractère partiellement non liant. La conséquence principale pour les premiers stades de réduction, c'est-à-dire ceux n'entraînant le transfert que d'un nombre limité ($n < 6$) d'électrons, est que la structure moléculaire de l'édifice initial est peu modifiée. La structure du composé réduit reste voisine de celle de l'anion oxydé dont il provient [10].

Cependant, dans le cas des silico et phospho molybdates [17-19,49], on observe une isomérisation de l'entité de keggin réduite. Les deux formes isomères, α et β , ne sont pas favorisées de la même façon. Ainsi, si la forme α est la forme stable pour les dérivés non réduits et les dérivés réduits à 2 électrons, on observe une isomérisation spontanée dans le sens $\alpha \leftrightarrow \beta$ en milieu aqueux pour les dérivés réduits à 4 électrons [8,13]. La cinétique de ces réactions d'isomérisation est beaucoup plus rapide pour les dérivés phosphomolybdiques que pour les dérivés silicomolybdiques.

Il a été signalé que l'utilisation d'un solvant hydro-organique (eau – 1,4 dioxane par exemple) ralentissait considérablement la cinétique des réactions d'isomérisation [8, 13]. Le

choix du solvant sera donc un élément fondamental permettant de contrôler la nature des produits de réduction.

⇒ A ce stade de l'étude Il apparaît que l'obtention d'hétéropolycomposés réduits en solution nécessite un contrôle rigoureux des conditions opératoires, en particulier, du solvant, des concentrations, du pH, et de l'absence de composés potentiellement oxydant (comme O_2 dissous ou NO_3^- par exemple).

2-2) Réductions par voie chimique :

2-2-1) Principe :

L'utilisation d'agents réducteurs est la première voie utilisée pour la préparation de formes réduites d'hétéropolycomposés en solution. En principe, il suffit d'utiliser un composé donneur d'électrons, de potentiel rédox suffisamment bas pour permettre la réduction de l'hétéropolycomposé considéré.

L'étude électrochimique des hétéropolyacides (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et (0)- α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ par polarographie et voltampérométrie cyclique, permet de prévoir les conditions thermodynamiques ainsi que les aspects cinétiques des réactions de réduction.

La valeur des potentiels de demi-vague permet de déduire la gamme du potentiel d'oxydoréduction, dans les mêmes conditions de solvant, du réducteur à choisir. L'étude de la réversibilité des processus de réduction par voltampérométrie cyclique permet d'envisager la formation d'un dérivé réduit. Ainsi, les hétéropolyanions de structure Keggin peuvent être réduits à n électrons tant qu'ils renferment dans leur structure des atomes métalliques réductibles. Des stades de réductions très élevés (jusqu'à 18 électrons et même 36 pour $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$) ont pu être mis en évidence en voltampérométrie cyclique. Ils conduisent toutefois à des modifications structurales notables [8, 17-19].

Il est clair que le choix d'un agent réducteur ne peut pas se restreindre aux seules considérations thermodynamiques basées sur la valeur des potentiels standards d'oxydoréduction, mais doit tenir compte de la stabilité du composé à réduire comme évoqué en 2-1).

Par ailleurs, l'action de certains agents réducteurs ne se limite pas au transfert électronique, mais peut conduire à une interaction forte avec la structure de Keggin. Ainsi, Fournier, Massart et Souchay^[13,49-50], signalent que l'utilisation d'ions métalliques réducteurs comme Sn(II), Cr(II), Ti (III) de rayon atomique voisin de celui de Mo(VI) engendre la formation d'entités réduites substituées par l'élément réducteur. Les ions métalliques une fois oxydés remplacent un ou plusieurs atomes Mo(VI) dans l'hétéropolycomposé. Ce cas sera étudié plus en détail dans les chapitres 3 et 4.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude des réactions de réduction qui ne font pas intervenir de changement de stoechiométrie de l'hétéropolycomposé.

Dans ce cadre, Massart^[17-19] propose, dès la fin des années 60, des préparations d'espèces réduites de l'acide SiMo_{12} par réduction par Mo (III) ou l'ion ascorbate. Ces travaux^[17-19] serviront de base à notre étude.

L'objectif développé ici est de tester des méthodes de synthèses contrôlées d'hétéropolycomposés réduits sans modification de stœchiométrie, sur des systèmes bien connus tels les acides (0) α - SiMo_{12} et (0) α - PMo_{12} .

2-2-2) Agents réducteurs utilisés :

Comme signalé au paragraphe précédent, l'obtention de dérivés réduits à 6 électrons ou plus est difficilement envisageable. Notre objectif est alors les composés réduits à 2 et 4 électrons.

L'étude polarographique (voir II 1-1-2-1 et 1-2-2-1), montre que, pour obtenir quantitativement les acides réduits à 4 électrons, il est nécessaire d'utiliser un agent réducteur dont le potentiel est sensiblement inférieur à $100\text{mV}/E_{\text{réf}}$ soit de l'ordre de -30mV par rapport à l'ESH.

Le choix des réducteurs s'est porté sur les composés suivant :

- Le trichlorure de molybdène (III), MoCl_3 ,
- L'hydrazine $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$,
- Le borohydrure de sodium NaBH_4 .

➤ **Trichlorure de Molybdène:**

Le choix de Mo(III) a été guidé par des travaux antérieurs de Massart, qui avait décrit la réduction de l'acide silicomolybdique en solution acide par cette voie en utilisant comme réducteur une solution de Mo(V) électrolysée sur cathode de mercure. Ici, l'espèce Mo(III) sera introduite directement par dissolution de trichlorure de Molybdène solide (MoCl_3) commercial en milieu acide chlorhydrique 2mol.L^{-1} .

L'espèce Mo(III) réagit en milieu chlorhydrique selon la demi-équation d'oxydo réduction suivante : $[\text{MoCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-} = [\text{MoCl}_5\text{O}]^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^-$

associée au couple $[\text{MoCl}_5\text{O}]^{2-}/[\text{MoCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ de potentiel standard d'oxydo réduction $E^0([\text{MoCl}_5\text{O}]^{2-}/[\text{MoCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-}) = -0,38\text{ V}$.

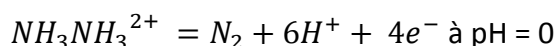
La demi-équation rédox faisant intervenir un échange biélectronique, il suffit d'adapter la stoechiométrie de la réaction au degré de réduction choisi :

- obtention d'un hétéropolycomposé réduit à 2 électrons en utilisant 1 équivalent de réducteur par équivalent d'hétéropolycomposé.
- obtention d'un hétéropolycomposé réduit à 4 électrons en utilisant 2 équivalents de réducteur par équivalent d'hétéropolycomposé.

➤ **Hydrazine $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$:**

L'utilisation de l'hydrazine comme agent réducteur a été rapportée sur le système phosphomolybdique par Griboval & al.^[52] lui permettant d'isoler un sel de cobalt II de l'hétéropolyanion réduit à 4 électrons.

L'hydrazine est utilisée pure ou en solution aqueuse commerciale et réagit en milieu acide, l'hydrazine étant alors sous sa forme diprotonnée, selon la demi-équation d'oxydo réduction suivante :



La demi-équation est associée au couple $\text{N}_2/\text{NH}_3\text{NH}_3^{2+}$ de potentiel standard d'oxydo réduction $E^0(\text{N}_2/\text{NH}_3\text{NH}_3^{2+}) = -0,23\text{ V}$. Le pouvoir réducteur de l'hydrazine, comme

précédemment celui du Mo(III), augmente avec le pH comme pour toute réaction consommant des protons.

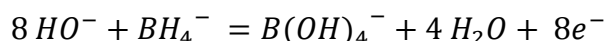
Ici le processus supposé fait intervenir 4 électrons par équivalent d'hydrazine. Dans ce cas, on obtiendra, en adaptant les conditions de pH :

- un hétéropolycomposé réduit à 2 électrons en utilisant 1/2 équivalent de réducteur par équivalent d'hétéropolycomposé.
- un hétéropolycomposé réduit à 4 électrons en utilisant 1 équivalent de réducteur par équivalent d'hétéropolycomposé.

➤ **Borohydrure de sodium NaBH₄ :**

L'utilisation d'un donneur d'hydrure comme agent réducteur à l'avantage, comme l'hydrazine, de proposer une alternative propre.

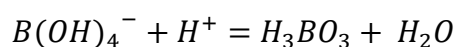
Le borohydrure de sodium solide utilisé pur en milieu basique réagit selon la demi-équation:



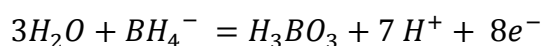
associée au couple $\text{B(OH)}_4^- / \text{BH}_4^-$ de potentiel d'oxydo réduction $E(\text{B(OH)}_4^- / \text{BH}_4^-) = -1,24\text{V}$ à $\text{pH} = 14$.

En milieu acide, l'écriture de la demi-équation redox doit tenir compte du couple acido basique $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$ de $\text{pKa} = 9,24$ à 25°C .

L'équilibre acidobasique en solution aqueuse, s'écrit :



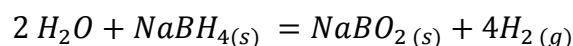
et la demi-équation redox devient :



Ici le processus fait intervenir $8 e^-$ par équivalent d'hydrure. Le potentiel standard du couple peut donc être déduit :

$$E^\circ_{(\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{BH}_4^-)} = E_{(\text{B(OH)}_4^- / \text{BH}_4^-)} + 0,06\text{pKe} - \frac{0,06}{8}\text{pKa} = -0,47 \text{ V}$$

Il n'est cependant pas possible de déduire le nombre d'électrons échangés par le processus rédox dans ce cas, le borohydrure de sodium étant un réducteur lent, réagissant également avec l'eau selon le bilan :



On constate expérimentalement l'obtention quantitative du dérivé réduit à 4 électrons pour 2 équivalents de borohydrure de sodium par équivalent d'hétéropolycomposé. Pour le dérivé réduit à 2 électrons, la stœchiométrie est divisée par 2.

2-2-3) Réductions chimiques de α -(0)- $H_4SiMo_{12}O_{40}$:

2-2-3-1) Synthèse de l'acide réduit à 4 électrons α -(IV)- $H_8SiMo_{12}O_{40}$ et de ses sels:

Les synthèses et les filtrations se font sous atmosphère inerte (argon) afin d'éviter les réactions de réoxydation par le dioxygène. Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure II- 11.

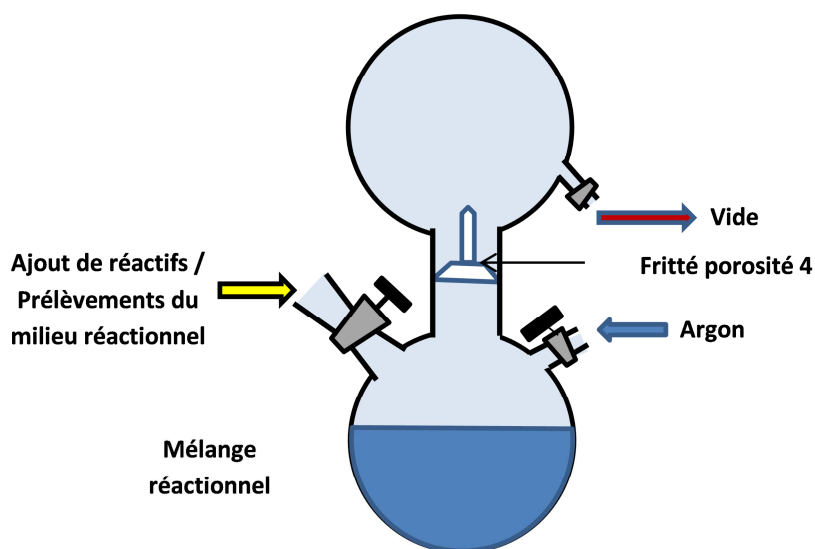


Figure II-11: Dispositif expérimental de synthèse.

Une fois la synthèse terminée, le dispositif est retourné et on filtre in situ, sous atmosphère d'argon. Le solide est ensuite séché sous léger courant d'argon.

La formation du dérivé réduit est suivie par polarographie, par prélèvements du milieu réactionnel.

a) Utilisation de MoCl₃ :

A une solution aqueuse, obtenue par dissolution de 10,28g ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) de α - (0)-H₄SiMo₁₂O₄₀, 13H₂O dans 10mL d'eau ([Si] = 0,5 mol.L⁻¹) préalablement soigneusement dégazée par barbotage d'argon, on ajoute, sous argon, 16 mL d'une solution acide de concentration [Mo(III)] = 0,5 mol.L⁻¹ obtenue par dissolution de MoCl₃ solide (1.61g , $8 \cdot 10^{-3}$ mol) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H₃O⁺_(aq) + Cl⁻_(aq)) de concentration 2mol.L⁻¹.

Après quelques minutes, on précipite à froid (0°C), l'acide α - (IV)-H₈SiMo₁₂ par ajout d'un excès d'acide chlorhydrique concentré (11,8 mol.L⁻¹). La solution est maintenue au réfrigérateur à 4°C plusieurs heures pour obtenir une précipitation complète. Le solide bleu-noir est filtré sous argon sur fritté de porosité 4, puis lavé avec une solution d'acide chlorhydrique concentré (11,8 mol.L⁻¹) très froide (-10°C) pour éviter la décomposition partielle du composé et pour éliminer l'ion MoOCl₅²⁻ formé par la réaction de réduction. On sèche l'acide sous courant d'argon pour éviter la réoxydation.

b) Utilisation de l'hydrazine :

A une solution aqueuse de α - (0)-H₄SiMo₁₂O₄₀, 13H₂O préparée par dissolution de 5,14g d'acide ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 5 mL d'eau (concentration 0,5 mol.L⁻¹) préalablement dégazée par barbotage d'argon, on ajoute sous argon, 2,5 mL d'une solution aqueuse commerciale d'hydrazine à 1 mol.L⁻¹.

Après contrôle par polarographie de l'obtention quantitative du dérivé souhaité, on précipite les sels de tétraméthyl ammonium (TMA) ou de tétrabutyl ammonium (TBA) par addition d'un excès de TMABr ou TBABr solide.

c) Utilisation du borohydrure de sodium :

A une solution aqueuse de α - (0)-H₄SiMo₁₂O₄₀, 13H₂O préparée par dissolution de 5,14g d'acide ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 5 mL d'eau (concentration 0,5 mol.L⁻¹) préalablement dégazée par barbotage d'argon, on ajoute par fractions 0.2 g de borohydrure de sodium, dans le milieu réactionnel.

Le contrôle polarographique permet de vérifier l'obtention quantitative du dérivé réduit à 4 électrons, et si nécessaire, de procéder à des additions d'un léger excès d'agent réducteur.

On précipite alors les sels de tétraméthyl ammonium (TMA) ou de tétrabutyl ammonium (TBA) par addition de TMABr ou TBABr solides en excès.

Le solide bleu est lavé avec de l'eau distillée dégazée, filtré et séché sous balayage d'argon pour éviter la réoxydation.

Récapitulatif des synthèses effectuées :

Agents réducteurs utilisés	Stoechiométrie (HPA/agent réducteur)	HPA obtenu en solution	Réactifs de précipitation	Solides obtenus
Mo (III)	1/2	(IV) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	HCl concentré (12mol.L^{-1}) à froid ⁻	(IV) $\text{H}_8\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	1/1		$\text{TMA}^+, \text{Br}^-$ ou $\text{TMA}^+, \text{Cl}^-$	(IV) $\text{TMA}_x\text{H}_{(8-x)}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$
NaBH_4	1/2		$\text{TBA}^+, \text{Br}^-$ ou $\text{TBA}^+, \text{Cl}^-$	(IV) $\text{TBA}_x\text{H}_{(8-x)}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

Tableau II-9 : Dérivés silicomolybdiques réduits à 4 électrons obtenus

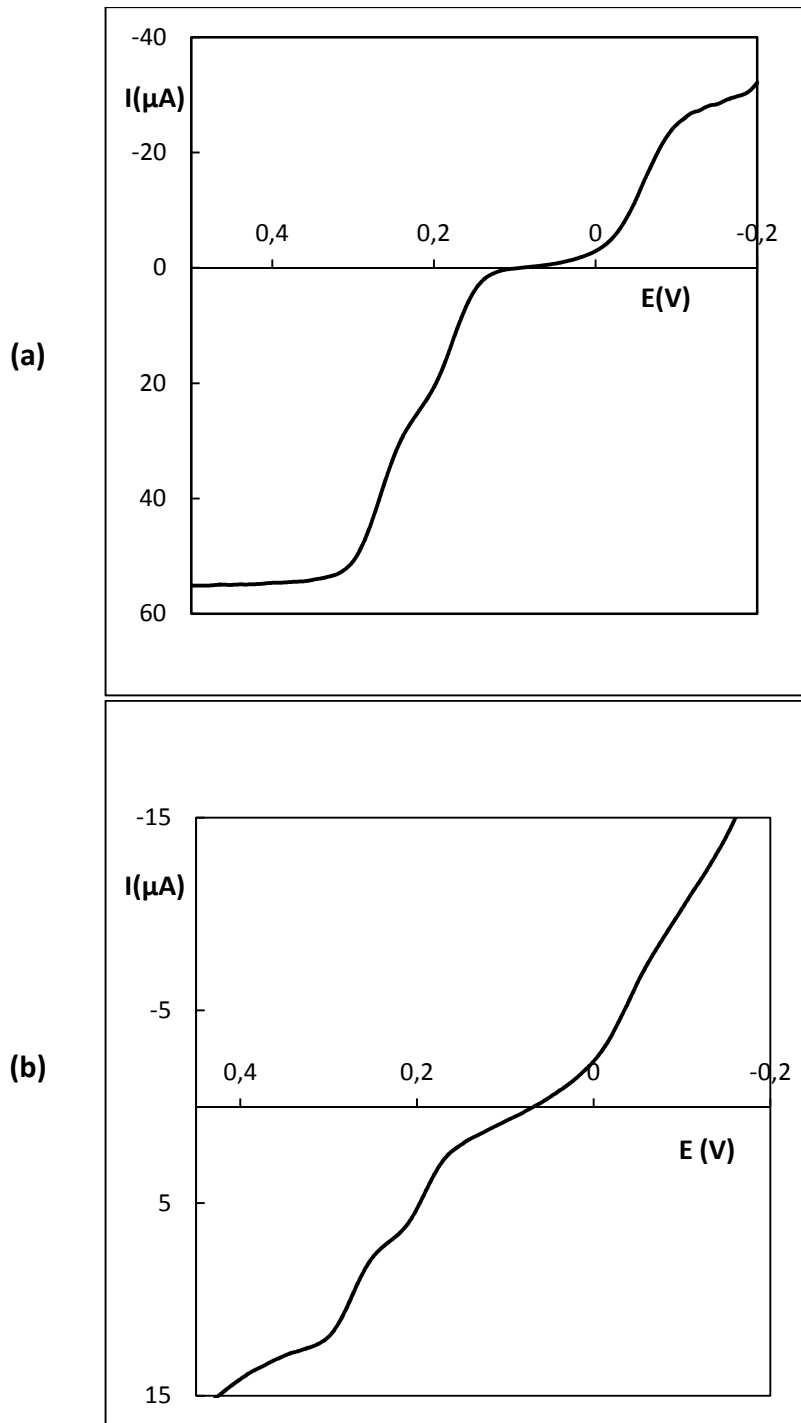
Remarque : La valeur de x sera précisée après analyse des solides (Cf. chap 4)

d) Etude polarographique :

Dans tous les cas, les polarogrammes montrent dès le début de la réaction deux vagues anodiques ($i > 0$) correspondant aux processus bi électroniques ($\text{II} \rightarrow \text{O}$ et $\text{IV} \rightarrow \text{II}$), et une vague bi électronique cathodique ($i < 0$) associée à la réduction ($\text{IV} \rightarrow \text{VI}$), traduisant l'apparition d'un dérivé réduit à 4 électrons. La réaction est donc rapide. La position des potentiels de $\frac{1}{2}$ vague se déduit par simple translation des vagues ($\text{O} \rightarrow \text{II}$ et $\text{II} \rightarrow \text{IV}$) du composé parent (0)- α - SiMo_{12} dans la région anodique, ce qui permet d'identifier le composé (IV)- α - SiMo_{12} par comparaison avec les données de la littérature (Cf. Tableau II-10).

On observe par ailleurs une bonne corrélation entre les polarogrammes du mélange réactionnel et ceux obtenus à partir de la redissolution de l'acide ou d'un sel en solution hydroalcoolique ce qui confirme que l'espèce solide est de même nature que celle présente en solution avant précipitation (Cf. figure II-12).

➤ Polarogrammes :



Figures II-12 : Polarogrammes réalisés en mélange volumique 50/50 HCl (1M)/EtOH à 95% sur électrode tournante de carbone vitreux.

(a) α -(IV)- $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ avant précipitation

(b) Acide α -(IV)- $\text{H}_8\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ redissous

➤ Potentiels de demi-vague observés :

	0 ↔ II	II ↔ IV	IV ↔ VI
E ½ vagues de référence ^[8] de (IV)-α- H ₈ SiMo ₁₂ O ₄₀	270	150	-40
E ½ vagues observés avant précipitation	280	170	-40
E ½ vagues observés après redissolution du solide	280	180	-40

Tableau II-10: Potentiels de demi-vague α-(IV)- SiMo₁₂O₄₀ en solution isovolume HCl (1M)/EtOH 1/1

L'étude polarographique confirme l'obtention d'un composé réduit à 4 électrons, issus de l'acide (0) α-H₄SiMo₁₂O₄₀, quel que soit le réducteur utilisé. Ce composé a pu être isolé à l'état solide sous forme d'acide (IV) α-H₈SiMo₁₂O₄₀ ou de sels de tétra méthyl ammonium (TMA) et tétra butyl ammonium (TBA).

2-2-3-2) Synthèse de l'acide réduit à 2 électrons α-(II)- H₆SiMo₁₂O₄₀ et de ses sels:

La formation du dérivé réduit est suivie par polarographie.

a) Protocoles opératoires :

Les réactions de réduction ont été conduites avec les mêmes agents réducteurs (Mo(III), NH₂NH₂, NaBH₄) et dans les mêmes conditions opératoires que pour l'obtention du dérivé réduit à 2 électrons. Seule la stœchiométrie du réducteur change puisqu'il est nécessaire de la diviser par 2.

Récapitulatif des synthèses effectuées :

Agents réducteurs utilisés	Stoechiométrie (HPA/agent réducteur)	HPA obtenu en solution	Réactifs de précipitation	Solides obtenus
Mo (III)	1/1	(II) H ₂ SiMo ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	HCl concentré (12mol.L ⁻¹) à froid	(II) H ₆ SiMo ₁₂ O ₄₀
H ₂ N – NH ₂	2/1		TMA ⁺ , Br ⁻ ou TMA ⁺ , Cl ⁻	(II) TMA _x H _(6-x) SiMo ₁₂ O ₄₀
NaBH ₄	1/1		TBA ⁺ , Br ⁻ ou TBA ⁺ , Cl ⁻	(II) TBA _x H _(6-x) SiMo ₁₂ O ₄₀

Tableau II-11 : Dérivés silicomolybdiques réduits à 2 électrons obtenus

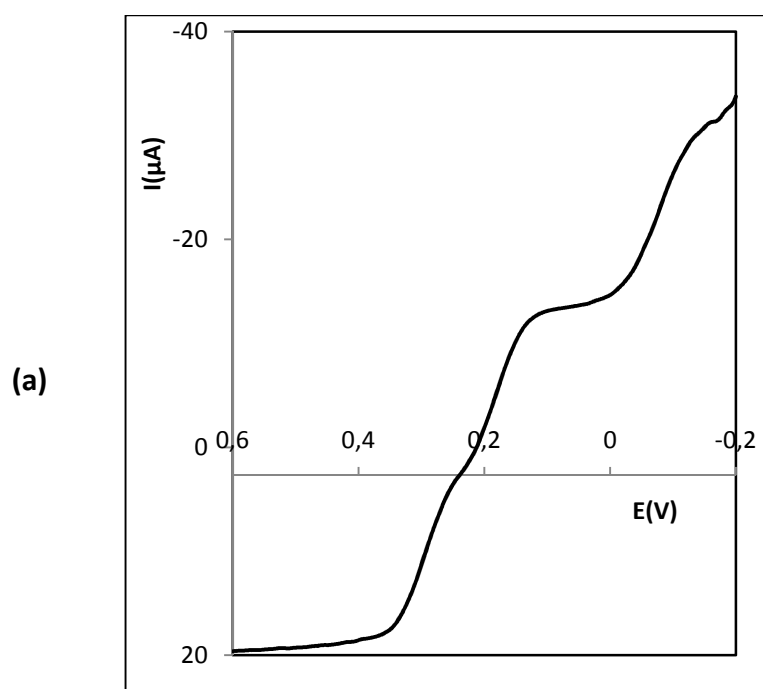
b) Etude polarographique :

Les polarogrammes montrent l'apparition, dès le début de la réaction, d'un dérivé réduit à 2 électrons caractérisé par une seule vague anodique correspondant au processus (II)→0). La position des potentiels de ½ vague permet d'identifier le composé (II)- α - SiMo_{12} par comparaison avec les données de la littérature et avec celles des composés (0)- α - SiMo_{12} et (IV)- α - SiMo_{12} (Cf. tableau II-12).

On obtient des résultats similaires en polarographiant un mélange équimolaire de (0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$ et de (IV)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$ en solution aqueuse acidifiée ($[\text{Si}] = 0,5\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5\text{mol.L}^{-1}$).

Des polarogrammes identiques sont obtenus par redissolution des acides ou des sels. Les polarogrammes sont présentés figure II-13.

➤ Polarogrammes :



(b)

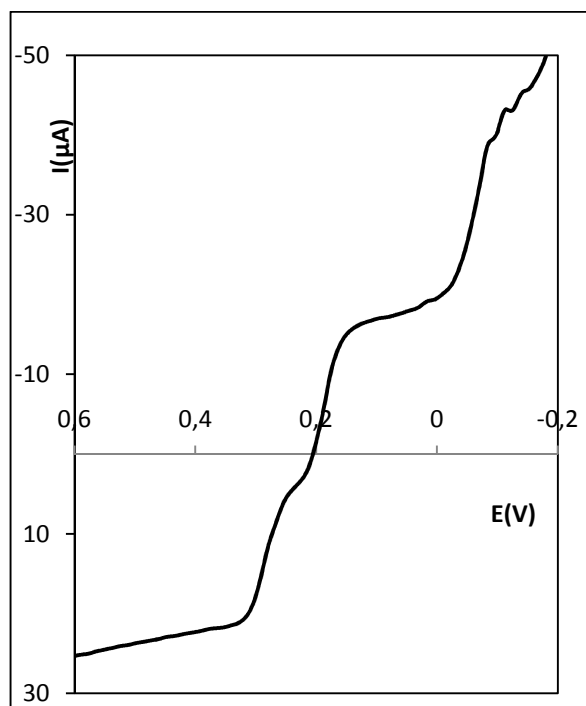


Figure II-13 : Polarogramme réalisés en mélange 50/50 de HCl (1M) et EtOH à 95%

(a) α -(II)- $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ avant précipitation

(b) Acide α -(II)- $\text{H}_6\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ redissout

➤ Potentiels de demi-vague observés :

	0 \leftrightarrow II	II \leftrightarrow IV	IV \leftrightarrow VI
E $\frac{1}{2}$ vagues de référence ^[8] de (II)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$	270	150	-40
E $\frac{1}{2}$ vagues observés avant précipitation	290	170	- 50
E $\frac{1}{2}$ vagues observés après redissolution du solide	280	180	-40

Tableau II-12 : Potentiels de demie vague α -(IV)- $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution isovolume HCl

(1M)/EtOH 1/1

Le polarogramme obtenu se déduit de celui de l'acide (0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par simple translation dans la région anodique, ce qui confirme l'obtention quel que soit le réducteur utilisé, d'un dérivé réduit à 2 électrons. Le composé peut être isolé à l'état solide sous forme d'acide (II) α - $\text{H}_6\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou de sels de TMA, TBA ou Cs.

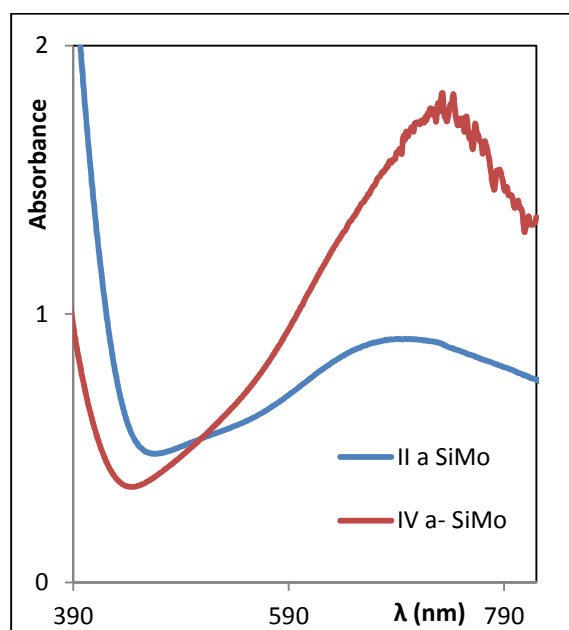
2-2-3-3) Caractérisations des dérivés réduits de l'acide α -(0)- $H_4SiMo_{12}O_{40}$:

En complément de l'analyse polarographique, les acides réduits à 2 et 4 électrons, et leurs sels ont été caractérisés par différentes techniques, directement à l'état solide ou par remise en solution dans un solvant approprié.

a) Spectroscopie UV-Visible :

Les composés réduits sont de couleur bleue extrêmement intense. La spectroscopie UV – visible a été réalisée après mise en solution des acides réduits à 2 et à 4 électrons. Du fait de la valeur très élevée du coefficient d'extinction molaire ϵ , les concentrations doivent rester proches de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour rester dans le domaine des absorbances mesurables sur cuves de 1cm.

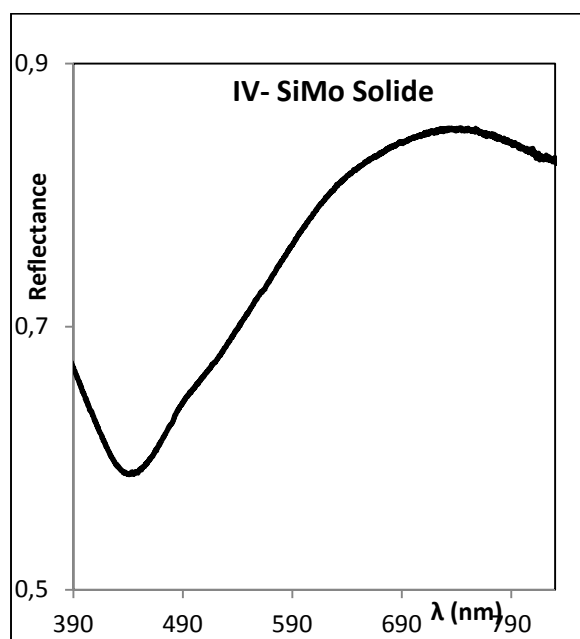
On observe dans les deux cas, des bandes très larges, aux maxima étendus. L'allure est similaire pour le composé réduit à 2 et pour le composé réduit à 4 électrons (Cf. figure II-14).



Spectre des dérivés réduits en solution
(concentration $\approx 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, cuve de 1cm):

a) II – α - $SiMo_{12}$

b) IV – α - $SiMo_{12}$



Spectre de IV – α - $SiMo_{12}$ à l'état solide

Figure II -14: Spectre UV – visible des acides réduits issus de (0)- α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$

La position des maxima est en accord avec les données de la littérature ^[15] (Cf. tableau II-13) :

Composé étudié	Positions des maxima d'absorbance observés (en nm)
II – α - SiMo ₁₂	700
IV – α -SiMo ₁₂	730
IV – α - SiMo ₁₂ solide	720

Tableau II-13 : Position des maxima d'absorption en nm

Les bandes de transfert de charge oxygène – molybdène très intenses sont présentes sur les spectres dans la région de 200 à 350nm, en plus des bandes moins intenses (entre 600 et 720nm) en accord avec les observations rapportées dans la littérature ^[15,53].

La concordance observée entre les spectres UV – Visible du solide IV α -SiMo₁₂ et celui après remise en solution aqueuse est en accord avec le maintien de la structure à l'état solide et en solution.

b) Spectroscopie Infra rouge:

Les spectres infra-rouges des composés réduits n'ont pu être obtenus. En effet, les spectres observés ont toujours présenté des bandes caractéristiques des vibrations Si – O et des ponts Mo – O – Mo respectivement situées à 870 et 798 cm⁻¹ à 870 et 781 cm⁻¹, traduisant la réoxydation partielle du solide en (0) α -SiMo₁₂ lors de l'échantillonnage. En effet dans les composés réduits, la délocalisation des électrons sur le polyanion modifie considérablement les spectres infrarouges. Ceci a été décrit dans la littérature et attribué à l'effet bipolaron induit ^[54]. On peut décrire cet effet d'une manière simpliste comme une perturbation des vibreurs « parallèles » au mouvement à la surface de l'unité de Keggin, comme c'est le cas pour les ponts oxo Mo – O – Mo, et non perturbateur pour les vibreurs « perpendiculaires » (orthogonalité des fonctions d'ondes), comme c'est le cas des liaisons Mo - O_d. Seules subsistent sur les spectres, les bandes caractéristiques des vibrations d'élongations anti symétriques des liaisons Mo – O_d ^[54]. Ces caractéristiques sont générales des espèces de structure Keggin réduites.

c) RMN – MAS ²⁹Si :

Les spectres des deux dérivés réduits présentés ici sont ceux des sels de tétrabutylammonium obtenus, après contrôle polarographique de l'état de réduction en

solution aqueuse, par précipitation du milieu réactionnel par addition de bromure de tétrabutyl ammonium. Les spectres RMN – MAS ^{29}Si ont été obtenus sur un spectromètre 400MHz avec une vitesse de rotation de 4000Hz dans une sonde de 7mm.

➤ **Spectres RMN – MAS ^{29}Si :**

Les spectres obtenus sont regroupés figure II-15.

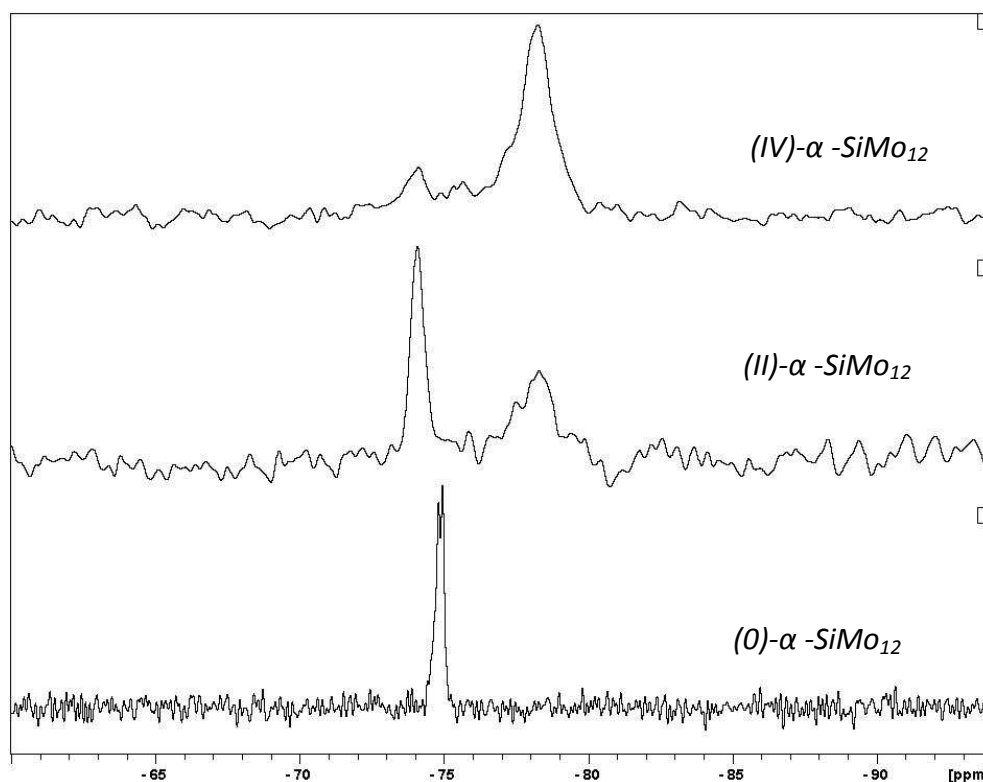


Figure II-15 : Spectres RMN – MAS ^{29}Si de (0)- α - SiMo_{12} , (II)- α - SiMo_{12} , (IV)- α - SiMo_{12}

➤ **Déplacements chimiques observés :**

Composé étudié	Déplacements chimiques observé en ppm	% relatifs évalués par rapport des aires des pics
(0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	-74,80 et -74,94	/
(II) α - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	-74,08	41
	-78,30 large	59
(IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	-74,13	15
	-78,26 large	85

Tableau II-14 : Table des déplacements chimiques en ppm

RMN – MAS ^{29}Si de (0)- α - SiMo_{12} , (II)- α - SiMo_{12} , (IV)- α - SiMo_{12}

Les spectres RMN montrent 2 signaux de déplacements chimiques voisins pour chacun des 2 sels étudiés. Aucun des spectres ne montre un signal à -74,8 ppm correspondant à l'hétéropolycomposé non réduit.

Le composé identifié en polarographie comme le composé réduit à 2 électrons, présente un pic intense à -74,08 ppm et un pic moins intense mais très large à -78,30 ppm. Le composé identifié comme le composé réduit à 4 électrons en polarographie présente les mêmes signaux à des positions voisines (à -74,13 ppm et -78,26 ppm), mais dans des proportions différentes.

La polarographie a indiqué précédemment que les composés réduits à 2 et 4 électrons étaient obtenus purs en solution. L'origine des deux signaux peut donc à priori être interprétée comme l'existence de deux états de protonation différents dans les solides lors de la précipitation sous forme de sels de TBA et ceci en supposant à priori que l'état de réduction de l'anion non protonné influe peu sur le déplacement chimique, en raison de la forte délocalisation des électrons.^[66]

Discussion sur la position des signaux :

⇒ Environnement de l'atome de Si :

Au sein de la structure de Keggin, l'atome Si est en environnement tétraédrique SiO_4^{4-} . Cet environnement n'est pas isolé et dépend des interactions avec l'ensemble de l'anion. Le déplacement chimique de l'atome Si est fonction de l'écran diamagnétique des liaisons Si – O_a . Toute interaction influençant ces liaisons Si – O_a affectera le déplacement chimique de l'atome Si.

Pour la RMN ^{29}Si , il est d'usage d'utiliser comme référence le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS). La densité électronique de la liaison Si – O_a est beaucoup plus élevée que celle de la liaison Si – C et le signal de l'atome de silicium dans un tétraèdre SiO_4^{4-} est attendu fortement blindé par rapport à la référence TMS. C'est le cas de tous les composés analysés ici qui présentent des déplacements chimiques fortement négatifs et de l'ordre de -70 à -80 ppm.

Au sein d'un hétéropolycomposé de type $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, chaque atome d'oxygène O_a de l'environnement tétraédrique de l'atome Si (cf. Chapitre 1), est partagé avec 3 atomes Mo,

la liaison Mo – O_a étant particulièrement longue. Plus la liaison Si – O_a est affaiblie plus le signal est déblindé. Il est alors tentant de corrélérer les résultats de la RMN avec ceux obtenus par spectroscopie IR. Ainsi, plus la constante de force de la liaison Si-O_a diminue (affaiblissement de la liaison traduit par une diminution du nombre d'onde observé en IR pour la vibration ν_{as} Si – O_a) et plus le signal est déblindé. Cette corrélation reste cependant limitée par le fait que le vibreur Si – O_a n'est pas isolé dans ce cas.

⇒ **Influence de l'environnement de l'hétéropolyanion :**

Les études conduites en spectroscopie de vibration IR^[55,56], montrent que tout effet d'interaction affectant les atomes d'oxygène terminaux O_d, se répercute par effet trans sur l'atome d'oxygène O_a et affecte par conséquent le déplacement chimique de l'atome Si. Il a ainsi été mis en évidence deux types principaux d'interactions aux effets opposés:

- Les répulsions anion – anion,
- Les liaisons hydrogènes ou les interactions anion – cation.

Rocchiccioli – Deltcheff & al. ^[58], ont montré qu'à l'état solide, les sels de TBA sont un bon modèle d'anion isolé pouvant être choisi comme référence des interactions. Ainsi, plus le cation est volumineux, plus les interactions anions anions sont faibles. En revanche, la formation de liaison hydrogènes entre les oxygènes terminaux et les molécules d'eau de cristallisation ou les cations H₅O₂⁺ (Cf. chapitre 1) se traduit par un affaiblissement de la liaison métal oxygène. Cependant dans ce dernier cas, l'augmentation de l'interaction anion cation entraîne le rapprochement des entités anioniques et par conséquent l'augmentation simultanée des interactions anion anion, d'où l'antagonisme des effets observés. Ainsi le degré d'hydratation d'un solide a une influence directe sur les liaisons M-O_d et par effet trans sur les liaisons M – O_a donc sur le déplacement chimique de l'atome de Si. Ceci permet de justifier l'observation de deux signaux très proches sur le spectre de l'acide (0) α-H₄SiMo₁₂O₄₀ à -74,8 et -74,9 ppm, reflet de deux états d'hydratation à 29 et 13 molécules d'eau.

Les espèces dont les spectres sont présentés sont, soit des sels de TBA pour lesquels les interactions anion-anion seront faibles mais qui seront en partie protonés, soit des acides

qui présenteront des liaisons hydrogènes pouvant, selon leur intensité, privilégier les répulsions anion-anion par rapprochement des entités hétéropolyanioniques.

⇒ **Influence de la réduction :**

L'observation des signaux des acides (0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, et des sels de TBA de (II) α - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, et (IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, met en évidence une modification du déplacement chimique lors de la réduction à 2 ou à 4 électrons. Les composés réduits à 2 ou 4 électrons apparaissent plus blindés (-78,30 et -78,26 ppm respectivement) que le composé oxydé (signal à -74,9 ppm). L'addition d'électrons supplémentaires conduit à un enrichissement de la structure en densité électronique. La charge de l'anion augmente, les oxygènes périphériques sont plus chargés, et ceci se traduit par un déplacement vers les champs forts. Cependant chaque sel réduit présente un autre signal attribué à un état de protonation différent. En effet, les analyses élémentaires réalisées sur les solides réduits étudiés par ailleurs (Cf. chapitre 4), montrent que à l'état de sels de TBA les anions de Keggin ne peuvent, pour des raisons d'encombrement stérique, s'entourer que de 4 cations TBA. Les hétéropolyanions réduits doivent ainsi compenser leur charge par une protonation supplémentaire, ce qui permet de supposer que les sels étudiés ici présentent les formules brutes : (II) α - $\text{H}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (IV) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Il est donc raisonnable de penser que lors de la précipitation, le sel de TBA se forme avec les espèces des formules précédentes mais puisse également précipiter avec un anion de taux de protonation différent. La précipitation des 2 types d'espèces entraîne alors l'apparition de deux déplacements chimiques différents.

d) RPE :

La formation d'ions Mo (V) dans la structure, conséquence de la réduction, ne conduit pas pour autant à des espèces paramagnétiques. Dans le cas des composés réduits à 2 ou 4 électrons, on observe un appariement des spins électroniques qui, du fait de la délocalisation électronique, ne semblent appartenir qu'à un seul type d'atome métallique, (phénomène de bipolaron). Aussi, l'analyse RPE de ces composés ne montre aucun signal, aussi bien à l'état solide qu'en solution. Ces résultats sont en accord avec les observations antérieures ^[10,59-62], rapportant une absence de signal RPE pour les dérivés réduits pairs, même à basse température (<77K).

e) DRX :

Les diagrammes de diffraction des sels de TBA des composés réduits sont présentés figure II-16 et comparés à celui de l'acide oxydé. Les composés sont tous cristallisés.

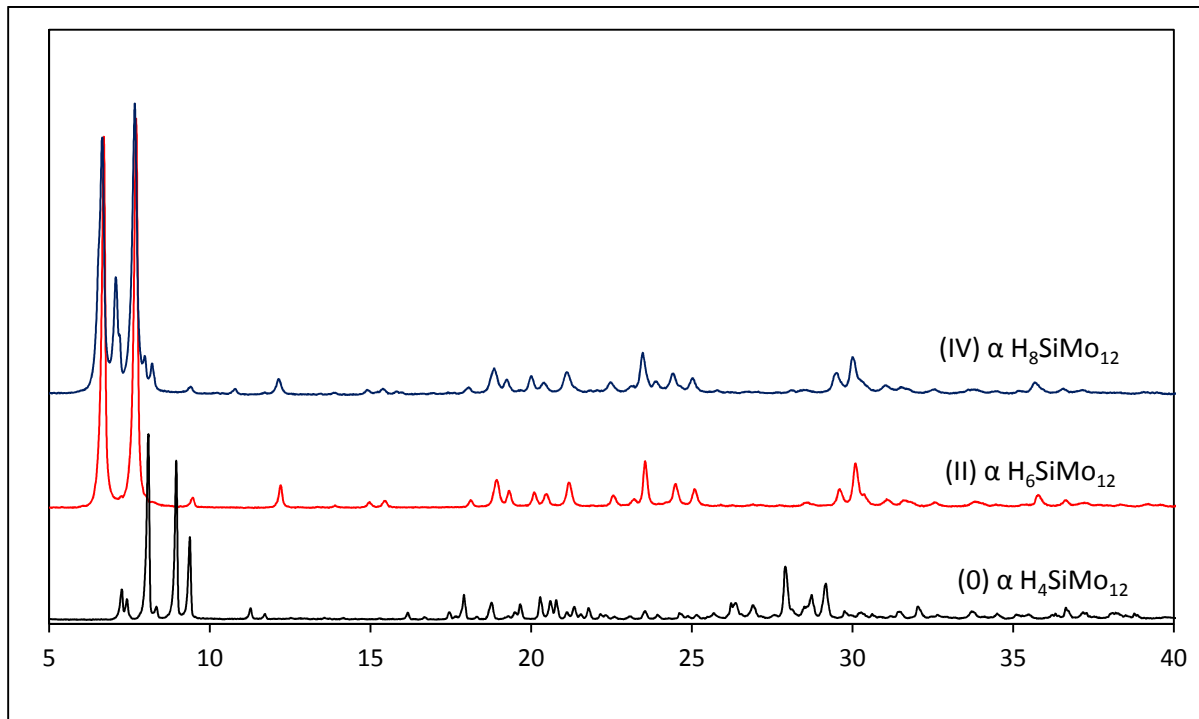


Figure II-16 : DRX poudre comparés de l'acide (0) $\alpha - H_4SiMo_{12}O_{40}$, et des sels de TBA de (II) $\alpha - H_6SiMo_{12}O_{40}$ et (IV) $\alpha - H_8SiMo_{12}O_{40}$.

Les sels de TBA et les acides ne cristallisent pas dans le même système ce qui était attendu. Par ailleurs, les spectres des dérivés réduits à 2 et 4 électrons sont très proches ce qui confirme que la maille est imposée par le contre cation TBA^+ .

2-2-4) Réductions chimiques de l'acide α -(0)- $H_3PMo_{12}O_{40}$:

2-2-4-1) Synthèse des dérivés acides réduit à 4 électrons (IV)- $H_7PMo_{12}O_{40}$ et à 2 électrons (II)- $H_5PMo_{12}O_{40}$ et de leurs sels:

a) Protocoles opératoires :

Les méthodes de synthèses des dérivés réduits de l'acide α -(0)- $H_3PMo_{12}O_{40}$ sont identiques à celles des dérivés réduits de l'acide α -(0)- $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (Cf. 2-2-3-1). L'obtention des acides

solides se fait également par précipitation en milieu chlorhydrique concentré à basse température, et l'obtention des sels par addition directe d'un sel du contre cation désiré. L'ensemble des synthèses est récapitulé dans le tableau II – 15.

Récapitulatif des synthèses effectuées :

Agents réducteurs utilisés	HPA obtenu en solution	Réactifs de précipitation	Produits obtenus
Mo (III)	(II) $H_nPMo_{12}O_{40}^{(5-n)-}$	HCl concentré (12mol.L ⁻¹) à froid ⁻	(II) $H_5PMo_{12}O_{40}$
H ₂ N – NH ₂		TMA ⁺ ,Br ⁻ ou TMA ⁺ ,Cl	(II) $TMA_xH_{(5-x)}PMo_{12}O_{40}$
NaBH ₄		TBA ⁺ ,Br ⁻ ou TBA ⁺ ,Cl ⁻	(II) $TBA_xH_{(5-x)}PMo_{12}O_{40}$
Mo (III)	(IV) $H_nPMo_{12}O_{40}^{(7-n)-}$	HCl concentré (12mol.L ⁻¹) à froid ⁻	(IV) $H_7PMo_{12}O_{40}$
H ₂ N – NH ₂		TMA ⁺ ,Br ⁻ ou TMA ⁺ ,Cl	(IV) $TMA_xH_{(7-x)}PMo_{12}O_{40}$
NaBH ₄		TBA ⁺ ,Br ⁻ ou TBA ⁺ ,Cl ⁻	(IV) $TBA_xH_{(7-x)}PMo_{12}O_{40}$

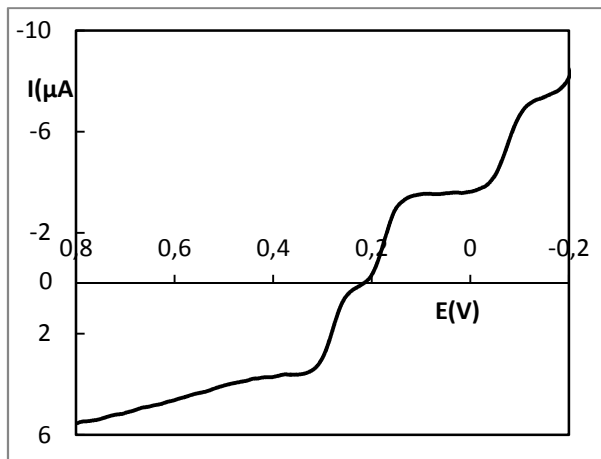
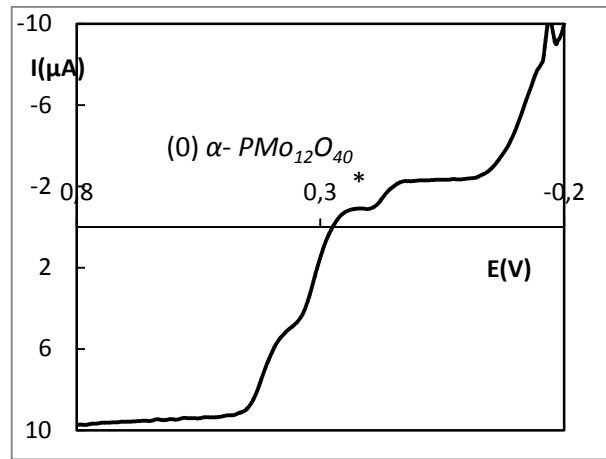
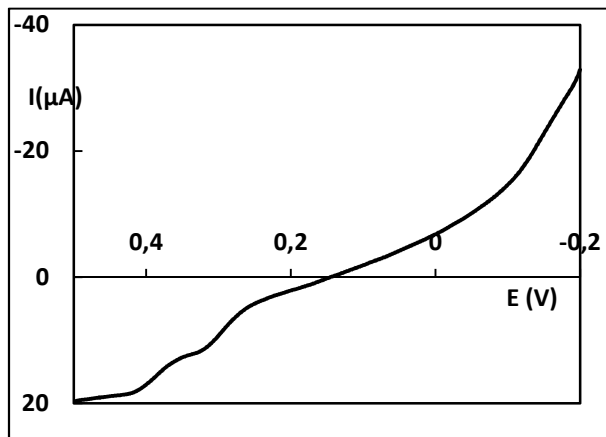
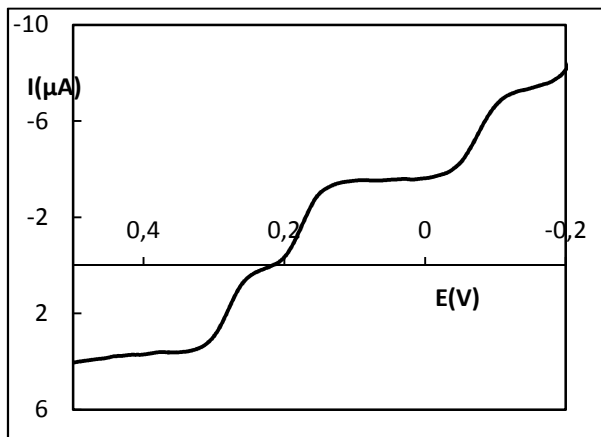
Tableau II-15 : Dérivés phosphomolybdiques réduits obtenus

Une attention particulière est accordée à la réoxydation possible des espèces, les vitesses de réaction des dérivés phosphomolybdiques étant considérablement accélérées comparées à celles des dérivés silicomolybdiques.

b) Etudes polarographiques :

Le contrôle de la formation des produits de réduction est effectué par polarographie. Les polarogrammes des mélanges réactionnels observés dès les premiers instants de la réaction et ceux obtenus par redissolution des solides sont présentés ci-dessous sur la figure II-17. Les potentiels de ½ vagues correspondants, sont consignés dans le tableau II -16.

➤ **Polarogrammes :**

(II) - α -H₅PMo₁₂O₄₀**(IV) β H₇PMo₁₂O₄₀****(a) Solutions de synthèses****(b) Remise en solution des solides**

Figures II -17 : Polarogrammes en mélange iso volume HCl (1mol.l⁻¹) et EtOH à 95% des dérivés réduits à 2 et 4 électrons issus de (0) α -PMo₁₂O₄₀

➤ Potentiels de demi-vague observés :

	IV ↔ VI	IV ↔ II	II ↔ 0
E ½ vagues de référence ^[2,8,13,17-19] de (0) α -PMo ₁₂	-50	220	340
E ½ vagues observés pour le réduit à II électrons avant précipitation	-80	180	300
E ½ vagues observés après redissolution du solide réduit à II électrons	-80	180	300
E ½ vagues de référence ^[13,17-19] de (IV) β -PMo ₁₂	-100	340	440
E ½ vagues observés pour le réduit à IV électrons avant précipitation	-110	300	400
E ½ vagues observés après redissolution du solide réduit à IV électrons	-110	300	400

Tableau II-16 : Potentiels de ½ vagues des dérivés réduits (II) et (IV)- PMo₁₂O₄₀

Le caractère anodique et/ou cathodique des vagues polarographiques correspondant aux processus (II→0) et (IV →II) confirme l'obtention en solution aqueuse des dérivés réduits à 2 et à 4 électrons quel que soit le réducteur utilisé. L'analyse polarographique des solides redissous confirme que le degré de réduction est maintenu à l'état solide et que le processus d'isolement est fiable. Par comparaison avec les vagues de réduction de l'acide de départ, le composé réduit à 2 électrons peut être identifié comme l'isomère (II)- α -H₅PMo₁₂O₄₀.

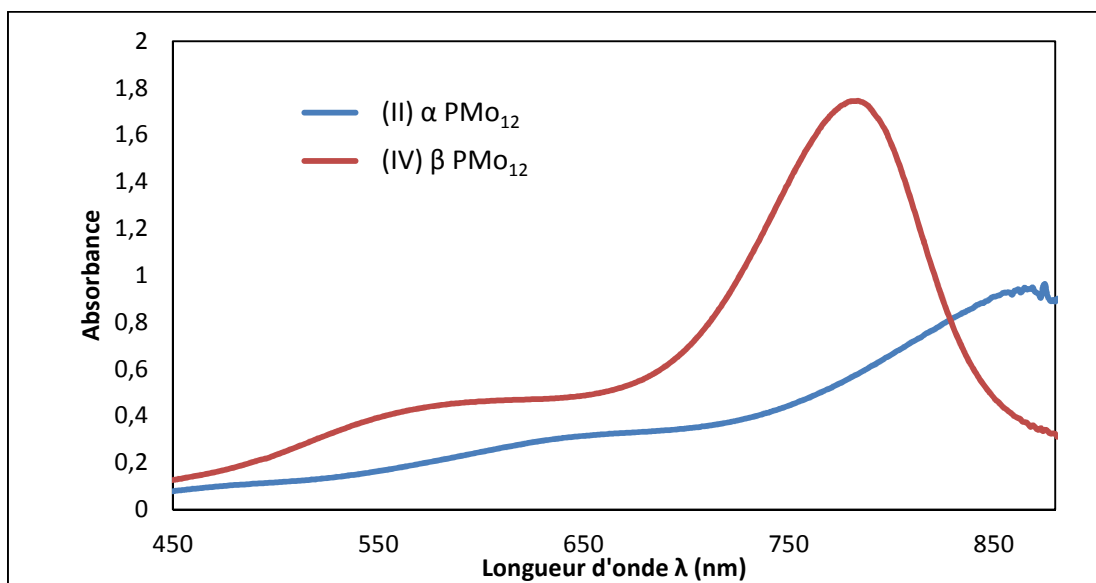
En revanche, on observe une modification importante de l'allure des polarogrammes entre l'espèce acide réduite à 2 électrons (II)- α -H₅PMo₁₂O₄₀ et celle de l'espèce réduite à 4 électrons. Si les polarogrammes confirment un stade de réduction conforme à celui attendu (4 électrons) la position des potentiels de demi-vagues est modifiée. Par comparaison avec les données de la littérature le composé obtenu ici est l'isomère β . Ceci est conforme aux prévisions de stabilité, les dérivés réduits à 4 électrons étant plus stables sous la forme β . Dans le cas présent, la réaction de réduction ayant lieu en milieu aqueux, l'isomérisation $\alpha \rightarrow \beta$ est rapide. On note toutefois que l'isomère β n'est pas obtenu pur puisque il reste de la forme isomère α en solution, comme le prouve la petite vague à 180mV repérée par un astérisque.

2-2-4-2) Caractérisations des dérivés réduits de l'acide α -(0)-H₃PMo₁₂O₄₀ :

Comme pour les dérivés silicomolybdiques, en plus de l'analyse polarographique, les hétéroacides phosphomolybdiques réduits à 2 et 4 électrons, et leurs sels ont été caractérisés à l'état solide ou par remise en solution.

a) Spectroscopie UV-Visible :

Les spectres UV – visible sont proches de ceux obtenus pour les composés réduits issus de (0)- α - H₄SiMo₁₂O₄₀. On observe des bandes d'absorption très larges, aux maxima peu distincts. Les spectres obtenus pour l'isomère α réduit à 2 électrons et l'isomère β réduit à 4 électrons sont nettement différents (Cf. figure II-18).



Figures II-18 : Spectre UV – visible des acides réduits issus de (0)- α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ cuves de 1cm, concentration $\approx 10^{-4} mol.L^{-1}$

La position des maxima est en accord avec les données de la littérature (Cf. tableau II-17)

Composé étudié	Positions des maxima d'absorption observés (en nm)	Positions des maxima d'absorption attendus ⁸ (en nm)
II – α - PMo_{12}	860, 660 (épaulement)	840, 650(épaulement)
IV – β - PMo_{12}	784, 610	780,610

Tableau II-17: Position des maxima d'absorption en nm

b) Spectroscopie Infrarouge :

Comme dans le cas des dérivés silicomolybdiques, les spectres infra-rouges des composés réduits n'ont pu être obtenus. Les spectres ont toujours présenté des bandes caractéristiques du solide (0) α - PMo_{12} , du fait de la réoxydation partielle lors de l'échantillonnage.

c) RMN ^{31}P :

Les composés phosphorés sont étudiés en RMN ^{31}P après redissolution des solides en solvants dégazés (CH_3CN/CD_3CN pour les sels d'ammoniums quaternaires). Les spectres des 2 dérivés réduits présentés ici sont ceux des sels de TBA obtenus par précipitation du milieu réactionnel par addition de bromure de tétrabutyl ammonium solide, après contrôle

polarographique de l'état de réduction en solution aqueuse. Les spectres des composés réduits sont comparés au spectre de l'acide (0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. On trouve également des valeurs rapportées par la littérature ^[37,39] et beaucoup plus récemment par Maksymoskaya et al. ^[44].

➤ Spectres RMN ³¹P :

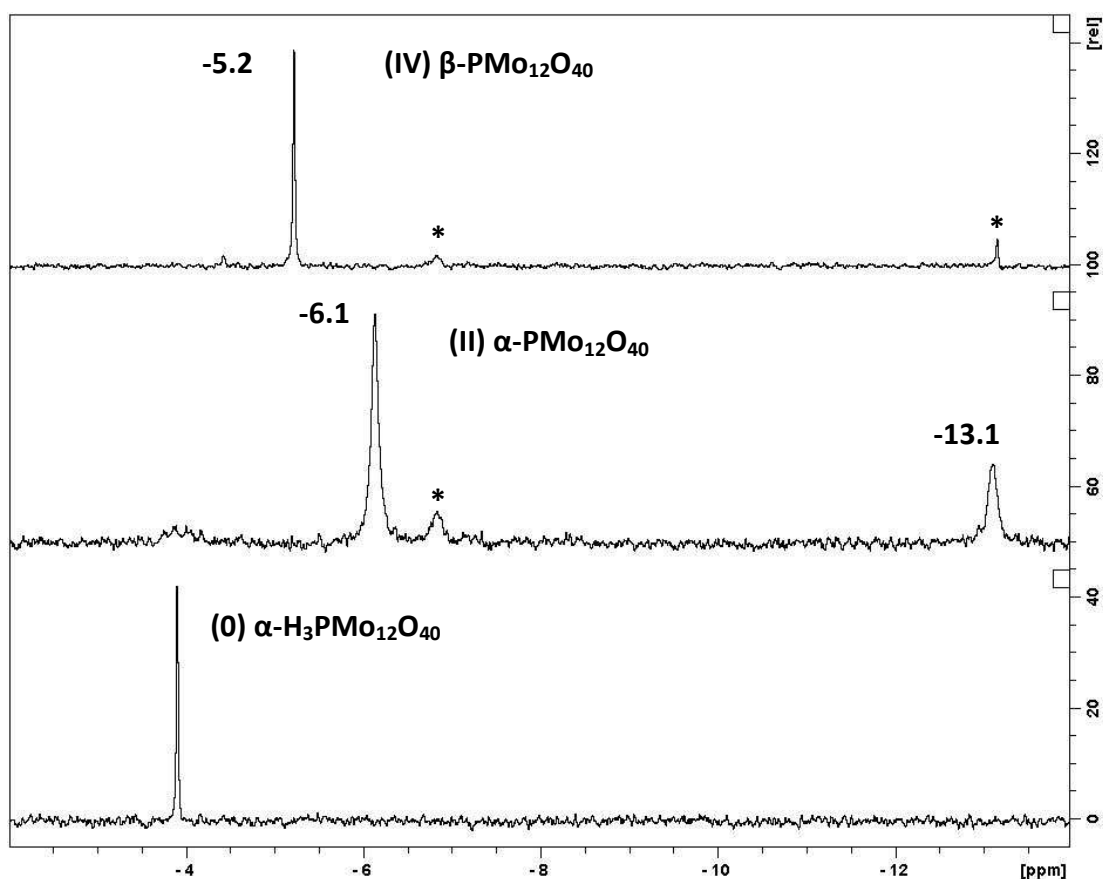


Figure II-19 : Spectres RMN ³¹P de (0)- α - PMo_{12} , (II)- α - PMo_{12} , (IV)- β - PMo_{12}

*Composés minoritaires

➤ Déplacements chimiques observés :

Composé étudié	Déplacements chimiques observé en ppm #	Déplacements chimiques attendus en ppm ^{39,44} *	
		Isomère α	Isomère β
(0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-3,9	-3,9	-
(II) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-6,1 / -13,1	-5,8	-6,6
(IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-5,2	-	-12,9

Tableau II-18 : Table des déplacements chimiques

RMN ³¹P de (0)- α - PMo_{12} , (II)- α - PMo_{12} , (IV)- β - PMo_{12} (*) dans CD_3CN et (#) dans l'eau

On ne tiendra pas compte des composés minoritaires notés par *.

Dans les spectres des solutions issues de la redissolution des sels de TBA de (II) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, on distingue respectivement 2 pics à -6,1 et -13,1 ppm et 1 pic à -5,2 ppm. L'absence de signal à -3,9 ppm attribué à (0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est une preuve de non-réoxydation des espèces réduites lors de leur remise en solution dans l'acétonitrile. Une attribution des pics est proposée dans la littérature ^[39, 44] et reportée dans le tableau II-18. Dans le spectre de la solution du sel de TBA de (II) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, le signal à -6.1 ppm, en accord avec la littérature (pic à -5,8), est attribué à (II) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ce spectre présente également un pic peu intense à -13.1 ppm. Cette valeur est proche de -12.9 ppm, déplacement attribué dans la littérature à l'isomère (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en milieu aqueux. On relève pour ces deux déplacements expérimentaux un même écart (-0,3 ppm) avec les valeurs de la littérature. La formation minoritaire de (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ peut être interprétée comme résultant d'un léger excès d'agent réducteur, l'effet étant amplifié par la précipitation du sel de TBA. Cependant, le spectre de la solution de (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présente un pic unique à -5.2 ppm. L'analyse par polarographie ayant confirmé sans ambiguïté la formation de l'espèce (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, ce pic à -5,2 ppm est donc attribué à la formation de cette espèce en milieu organique. Deux déplacements chimiques différents pour une même espèce s'expliquent, comme précédemment dans le cas des composés siliciques, par l'existence d'une forme protonée dans le solvant CH_3CN (-5,2 ppm), le pic à -13,1 correspondant alors à une forme déprotonée de l'espèce (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en milieu aqueux comme identifiée dans la littérature.

L'existence de plusieurs états d'oxydation pour les isomères α et β , indique la possibilité d'obtenir d'autres dérivés d'isomérisation β à partir de la réoxydation de l'acide (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Cette possibilité sera examinée en II-2-2-5 avec une voie de synthèse de (0) β - PMo_{12} .

d) RPE :

Comme dans le cas des composés réduits issus de l'acide silicomolybdique, les composés phosphomolybdiques réduits en solution ou à l'état solide, ne présentent aucun signal caractéristique lors de l'analyse RPE.

2-2-5) Oxydation de l'acide (IV)- β - $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: une voie de synthèse de (0)- β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:

L'isomère β de l'acide phosphomolybdique (0) $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ n'est pas stable en solution aqueuse et sa synthèse directe n'a jamais été décrite jusqu'à présent. Une voie de synthèse est proposée ici par réoxydation directe de la forme réduite à 4 électrons de l'acide (IV)- β - $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en milieu non aqueux.

a) Protocole opératoire :

On ajoute par petites fractions, sous agitation, 7g d'acide (IV) β $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $x\text{H}_2\text{O}$, à un mélange de 60mL d'acétonitrile et de 2mL d'acide nitrique à 67%. La solution bleue jaunit rapidement. Elle est ensuite filtrée sur fritté de porosité 4, afin d'éliminer le solide blanc bleu formé.

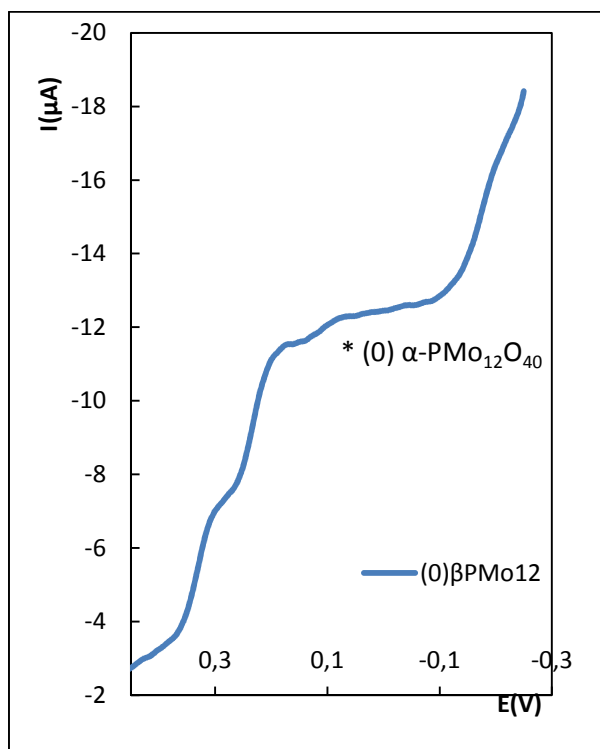
On additionne 10g de bromure de tétrabutyl ammonium (TBABr) au filtrat limpide. La solution prend une couleur orangée due à la formation partielle de Br_3^-

Le solide jaune d'or obtenu (sel de TBA de (0) β $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) est filtré sur fritté de porosité 4, puis lavé à l'eau froide pour éliminer l'excès de TBABr et séché sous courant d'air pendant 12h.

b) Caractérisations :

➤ Polarographie :

Une analyse polarographique est effectuée après redissolution du solide dans l'acétonitrile. Les polarogrammes, enregistrés dans un mélange isovolume acide chlorhydrique (1 mol.L^{-1}) et acétonitrile, sont présentés sur la figure II-20, les potentiels de demi-vague sont regroupés dans le tableau II-19.



Figures II -20 : Polarogrammes comparés en mélange iso volume HCl (1mol.l^{-1}) et CH_3CN , des espèces (0) $\alpha\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (0) $\beta\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (IV) $\beta\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

➤ Potentiels de demi - vague observés :

	IV ↔ VI	IV ↔ II	II ↔ 0
E ½ vagues de référence ^{13,17-19} de (IV) $\beta\text{-PMo}_{12}$	-180	220	320
E ½ vagues observés pour (0) $\beta\text{-PMo}_{12}$	-180	220	320
E ½ vagues observés pour (0) $\alpha\text{-PMo}_{12}$	-100	120	260

Tableau II-19 : Potentiels de ½ vagues de (0) - β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; comparaison avec

(0) - α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (IV) - β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'observation des polarogrammes montre que le solide obtenu est bien le sel de TBA de (0) - β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ légèrement souillé de (0) $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ repéré par un astérisque (environ 17% en effectuant le rapport des vagues). Le polarogramme de l'espèce réoxydée se déduit de celui de l'acide (IV) $\beta\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par simple translation dans la région cathodique. Les potentiels de demi-vague observés pour les isomères β , sont nettement différents de ceux observés pour l'acide (0) - α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans les mêmes conditions d'analyse.

➤ **RMN ^{31}P en phase liquide :**

Le spectre RMN ^{31}P en phase liquide du sel de TBA de (0)- β - PMo_{12} redissous dans CD_3CN est présenté sur la figure II-21. Les déplacements chimiques sont consignés dans le tableau II-20.

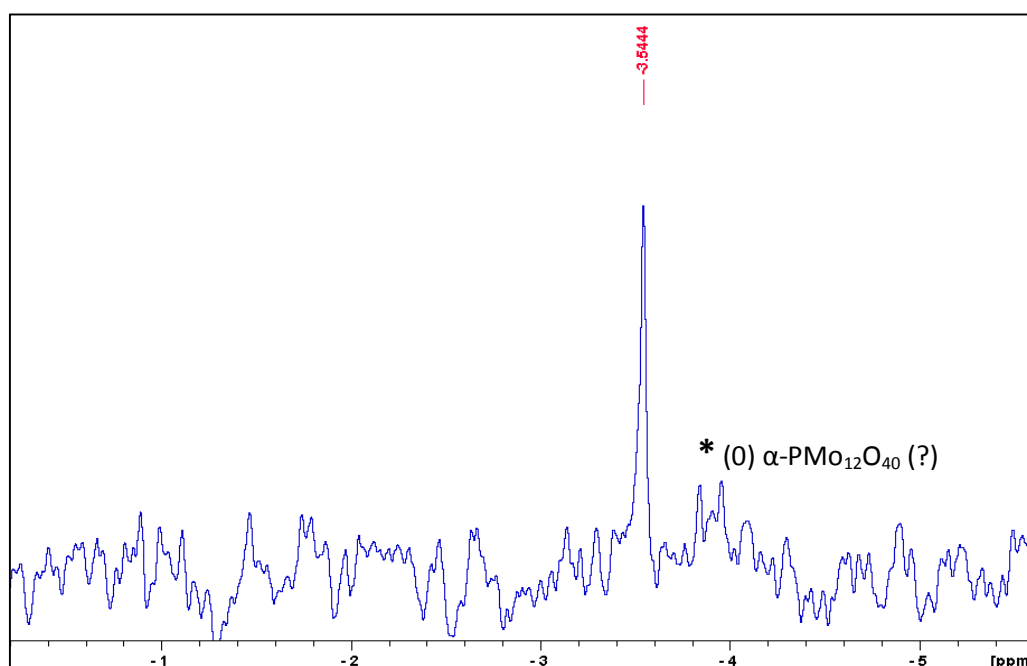


Figure II-21 : Spectres RMN ^{31}P de (0)- β - PMo_{12} dans CD_3CN

➤ **Déplacements chimiques observés :**

Composé étudié	Déplacements chimiques observé en ppm
(0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-3,9
(0) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-3,5

Tableau II-20 : Table des déplacements chimiques en ppm

RMN ^{31}P de (0)- α - PMo_{12} , (0)- β - PMo_{12}

L'analyse RMN ^{31}P en phase liquide confirme l'obtention d'un produit majoritaire. Le déplacement chimique observé pour le sel de TBA redissous dans CD_3CN pur est sensiblement différent (-3,5ppm) de celui obtenu pour l'isomère α (-3,9 ppm). Cette valeur

valide l'attribution précédente du déplacement chimique à -5,2 ppm à l'espèce (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

En effet, par réduction, le déplacement chimique de l'espèce (0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est blindé de 2,2 ppm (-3,9 à -6,1 ppm). Pour l'espèce (0) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ caractérisée par un déplacement chimique de -3,5 ppm, la réduction entraîne un effet de blindage du même ordre de grandeur qui explique l'observation d'un déplacement à -5,2 ppm pour (IV) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

➤ **Infrarouge :**

Le spectre infra rouge du sel de TBA de (0) β - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est présenté sur la figure II-22, les vibrations caractéristiques sont regroupées dans le tableau II-21.

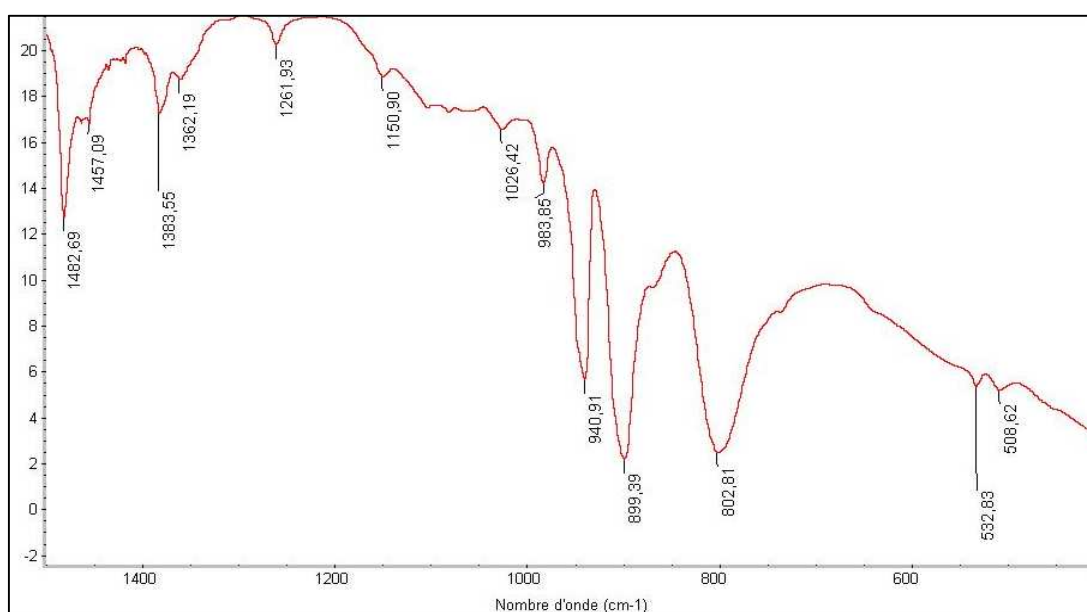


Figure II-22: Spectre IR du sel de TBA de (0) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Nature de la liaison	Nombres d'onde (en cm^{-1}) et intensités des principales vibrations observées (0) β - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Nombres d'onde (en cm^{-1}) et intensités des principales vibrations observées (0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\nu_{as} \text{P-O}_a$	1026	1060
$\nu_{as} \text{Mo-O}_d$	984 941	960
$\nu_{as} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$	899	860
$\nu_{as} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$	802	800

Tableau II-21: nombres d'onde ν (cm^{-1}) des vibrations caractéristiques des liaisons du sel de TBA de (0) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ comparés à (0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le spectre infra rouge du sel de TBA de (0) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ met en évidence un affaiblissement en intensité des vibrations d'élongations anti symétriques des liaisons P – O_a par rapport à l'isomère α . Une observation analogue a été rapportée dans la littérature² pour les dérivés silico et germanomolybdiques avec pour origine l'abaissement de symétrie de l'hétéropolyanion de Td à C_{3v}, due à la rotation de 60° d'un groupement Mo₃O₁₃ autour d'un axe C₃. Ces observations sont en accord avec l'obtention du dérivé β .

➤ **Clichés de poudre DRX :**

Les clichés de poudres DRX du sel de TBA de (0) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ont été comparés à ceux de (0) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Les résultats sont présentés sur la figure II- 23.

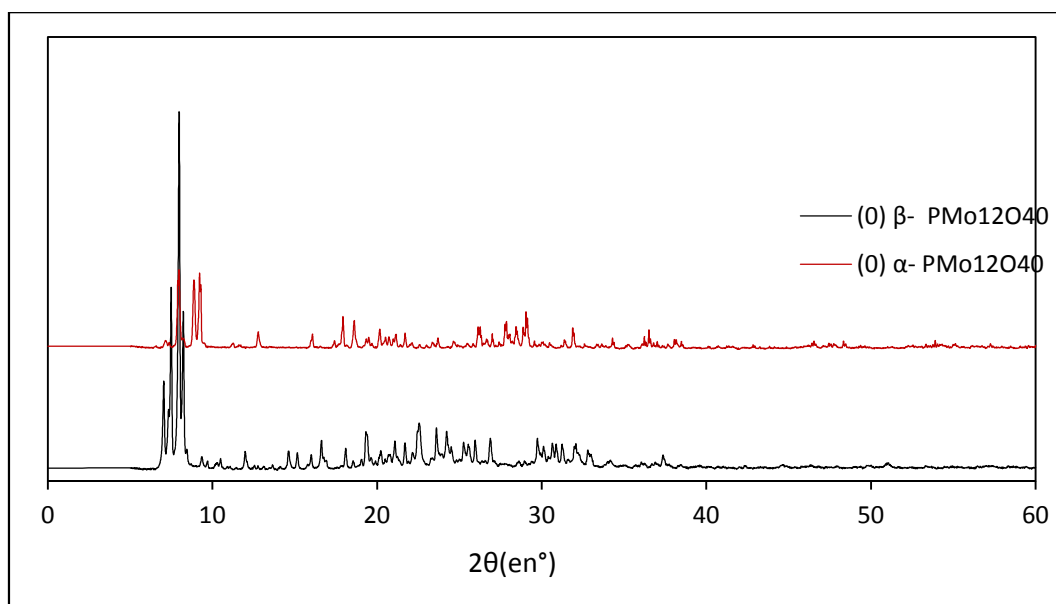


Figure II-23: Clichés de poudre DRX comparés du sel de TBA de (0) β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de (0) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Le sel de TBA de (0) - β - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, cristallise probablement dans une maille triclinique.

3) Réductions par voie électrochimique :

Une étude de réduction par voie électrochimique est présentée ici. C'est une voie de synthèse nécessaire pour comparer les états de réduction accessibles par voie chimique et électrochimique.

3-1) Principe et problématique des réductions électrochimiques :

L'analyse polarographique des hétéropolyacides silico et phosphomolybdiques, permet d'accéder aux valeurs des potentiels de réduction des différentes espèces. L'identification des paliers de diffusion permet l'utilisation de techniques de réduction électrochimiques.

Le principe de l'électrolyse à potentiel imposé est d'imposer à la solution un potentiel qui la place au niveau d'un palier de réduction du composé à réduire. Cette situation hors d'équilibre, entraîne une réaction du système pour retrouver un nouvel équilibre (quand le potentiel de la solution devient égal au potentiel imposé par l'électrode de travail). Il apparaît ainsi un courant de réduction i_c proportionnel à la concentration de l'espèce à réduire et fonction de la surface de l'électrode. Cette dépendance est donnée, dans le cas où la cinétique est gouvernée par le seul transfert de charge, (ce qui est le cas lorsque le transfert de matière est assuré par une agitation suffisante), par la relation de Butler Volmer:

$$i_c = - nFSk^o (C_{Ox}(\exp(-\beta nF\eta/RT))$$

avec :

n: nombre d'électrons échangés,

S : surface de l'électrode,

η : surtension appliquée (V),

k^o : constant cinétique intrinsèque fonction du système étudié,

β : facteur de symétrie de l'échange électronique,

F : constante de Faraday,

C : concentrations des espèces ox et red dans chaque compartiments.

Au cours de la réduction, l'intensité du courant décroît jusqu'à s'annuler lorsque la solution atteint l'équilibre thermodynamique.

La possibilité d'imposer un potentiel contrôlé à une solution aqueuse des acides silico ou phosphomolybdiques, permet de réaliser une électrolyse quantitative aboutissant à la formation de dérivés réduits. En choisissant judicieusement le potentiel, et en contrôlant le pH, Souchay, Massart, Contant, Hervé et Fruchart ont pu réaliser dès le début des années 60, des électrolyses à potentiel contrôlé de solutions d'HPA des systèmes silico et phosphomolybdiques. L'électrolyse quantitative apparaît donc comme une technique

alternative à l'utilisation de réducteurs chimiques, pour obtenir des hétéropolyanions réduits.

➤ **Problématique liée à l'électrolyse :**

Comme pour toute opération visant à obtenir des dérivés réduits en solution il est nécessaire de prendre en compte les facteurs déjà précités (voir II-2-1), à savoir :

- a) La réoxydation rapide des espèces en solution,
- b) Les domaines de stabilité des espèces en fonction du pH et de la concentration,
- c) Les phénomènes d'isomérisation des entités de Keggin (isomérisation $\alpha \leftrightarrow \beta$) en particulier pour les dérivés phosphomolybdiques.

En plus de ces contraintes inhérentes à toute réduction d'hétéropolycomposés, il faut ajouter les contraintes spécifiques à l'utilisation de l'électrolyse à potentiel imposé. Les principales difficultés à contrôler sont :

- a) garantir une bonne conductivité de la solution en travaillant à des concentrations en espèces ioniques suffisantes,
- b) obtenir un courant d'électrolyse suffisant pour maintenir une vitesse de réduction élevée au regard de la réoxydation potentielle et des réactions d'isomérisation,
- c) garantir une stabilité du potentiel imposé tout au long de l'électrolyse.
- d) mettre en place un moyen simple de déterminer la formation quantitative de l'une ou l'autre des espèces réduites, ce qui permet d'arrêter l'électrolyse au moment de l'obtention du composé désiré.

Le choix des conditions opératoires et la mise en place du dispositif d'électrolyse doivent donc se faire en tenant compte de toutes ces contraintes.

Pour s'affranchir des problèmes liés à la réoxydation, les électrolyses se feront en maintenant un bullage d'Argon dans les deux compartiments anodiques et cathodiques.

Les concentrations en hétéropolycomposé et le pH devront permettre une électrolyse quantitative la plus rapide possible, une bonne conductivité de la solution (assurée ici par l'électrolyte support HCl), tout en respectant les domaines de stabilité des différents composés formés au cours de la réduction.

Le choix du matériel impose entre autre, l'utilisation d'un potentiostat pour assurer la valeur et la stabilité du potentiel imposé à la solution, et d'une électrode de travail en platine de surface suffisante pour permettre le passage d'un courant de réduction élevé tout au long

du processus électrolytique et assurer une cinétique de réduction rapide. Cinétique de réduction et intensité du courant sont liées par la relation:

$$v = \frac{i}{nFS} = \frac{(i_a + i_c)}{nFS}$$

Avec :

i_a = courant anodique

i_c = courant cathodique

3-2) Dispositif expérimental :

3-2-1) Préalable :

La mise en place du dispositif de réduction par électrolyse à potentiel contrôlé nécessite de tenir compte de tous les paramètres évoqués précédemment (voir II- 3-1).

Deux parties distinctes sont présentes dans le montage :

- ⇒ La partie permettant de réaliser l'électrolyse,
- ⇒ La partie permettant de suivre le déroulement de la réduction.

➤ Partie électrolyse :

L'électrolyse étant basée sur le fait d'imposer un potentiel déterminé à la solution, le montage doit être muni de 2 électrodes constituant les deux extrémités du circuit d'électrolyse : l'électrode de travail de grande taille qui servira de cathode et l'électrode auxiliaire qui sera l'anode du montage. C'est le potentiel de l'électrode de travail qui est imposé comme constant et sa valeur doit être mesurée par rapport à une référence constituée par une troisième électrode, de potentiel fixe et connu (électrode de référence).

On réalise donc un montage à 3 électrodes :

- Une électrode de travail de grande taille constituée par un panier en platine,
- Une contre électrode ou électrode auxiliaire en graphite ou un fil de platine,
- Une électrode de référence au Calomel saturé (ECS) de potentiel fixe notée $E_{réf.}$

Les électrodes de travail (cathode) et auxiliaires (anode) sont respectivement les bornes négative de potentiel imposé E_c (connectée au pôle négatif du potentiostat) et positive de potentiel E_A (connectée au pôle positif du potentiostat), ce qui constitue le circuit principal.

Le courant d'électrolyse peut être suivi à titre indicatif (il est décroissant à mesure de l'avancement de la réaction et donne une indication sur la cinétique de la réaction de

réduction). Ceci est réalisé simplement en plaçant un ampèremètre de basse impédance en série dans le circuit principal.

La mesure du potentiel imposé à l'électrode de travail E_c (qui doit rester égal à la valeur choisie initialement, tout au long du processus) se fait par l'utilisation d'un millivoltmètre de haute impédance branché en dérivation entre les électrodes de travail et de référence.

Pour la solution, on distingue deux compartiments indépendants : le compartiment anodique dans lequel plonge l'électrode auxiliaire et le compartiment cathodique dans lequel plonge l'électrode de travail. Les 2 compartiments sont séparés par un dispositif permettant d'assurer la continuité du passage du courant, de résistance électrique la plus faible possible, comme un pont ionique ou un vase poreux (c'est cette deuxième alternative qui a été utilisée dans notre cas).

➤ **Partie « suivi » de la réduction :**

Le suivi de la réaction de réduction permet de déterminer l'instant où le composé désiré est obtenu de manière quantitative sans interrompre le processus de manière intempestive. Comme rapporté précédemment, le phénomène d'électrolyse résulte d'une mise en situation hors équilibre thermodynamique en imposant localement un potentiel déterminé à la solution. Au cours de la réduction (qui traduit le retour à un nouvel équilibre du système) le potentiel de la solution E_{sol} évolue (dans ce cas décroît puisqu'il s'agit d'une réduction). Un des paramètres choisis pour le suivi de la réaction sera le potentiel de la solution.

Pour mesurer ce potentiel en cours de réaction, une quatrième électrode est introduite dans le compartiment cathodique et son potentiel, égal au potentiel de la solution E_{sol} , est mesuré par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé à l'aide d'un second millivoltmètre de haute impédance branché en dérivation.

Le second paramètre choisi pour le suivi de l'électrolyse doit permettre de prendre en compte l'évolution temporelle quantitative de la réduction. La quantité d'électricité (la charge coulométrique) consommée au cours du temps est fonction de la quantité de matière réduite. Le choix est un suivi coulométrique, la charge $Q(t)$ étant liée au courant de réduction par la relation :

$$i(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$$

La suivi coulométrique est réalisé en utilisant un intégrateur, branché en série dans le circuit principal.

L'électrolyse sera donc suivie par potentiométrie et coulométrie. Le tracé des courbes liant la différence de potentiel ΔE_{sol} (entre le potentiel de la solution E_{sol} et le potentiel de référence $E_{\text{réf}}$), à la quantité de charge consommée, $\Delta E_{\text{sol}} = E_{\text{sol}} - E_{\text{réf}} = f(Q)$, permet de suivre l'avancement de la réaction.

3-2-2) Schéma du montage d'électrolyse :

Le dispositif utilisé pour réaliser l'électrolyse est schématisé figure II-24.

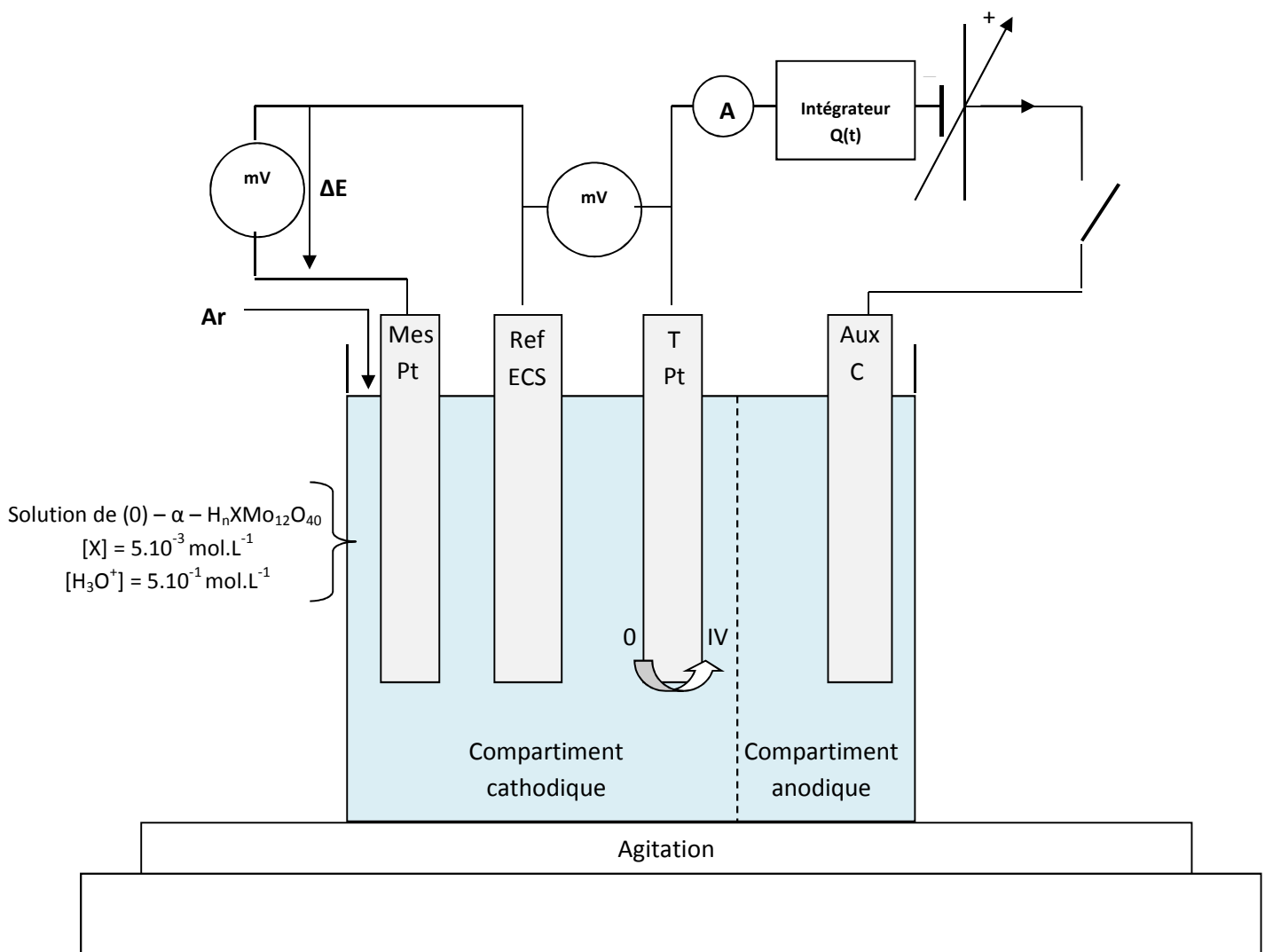


Figure II- 24: Montage d'électrolyse

3-3) Détermination des potentiels d'électrolyse :

La détermination du potentiel à imposer à l'électrode de travail (cathode à l'interface de laquelle a lieu la réduction de l'hétéropolycomposé) se fait par examen du polarogramme de l'espèce à réduire. Le polarogramme doit être enregistré dans les mêmes conditions que la solution à électrolyser.

En se plaçant à un potentiel situé sur le palier de la réduction $II \leftrightarrow IV$, la réaction qui aura lieu à la cathode permettra la formation de l'hétéropolycomposé réduit à 4 électrons. Un exemple de détermination du potentiel de réduction est donné figure II-25 pour l'acide (0)- $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

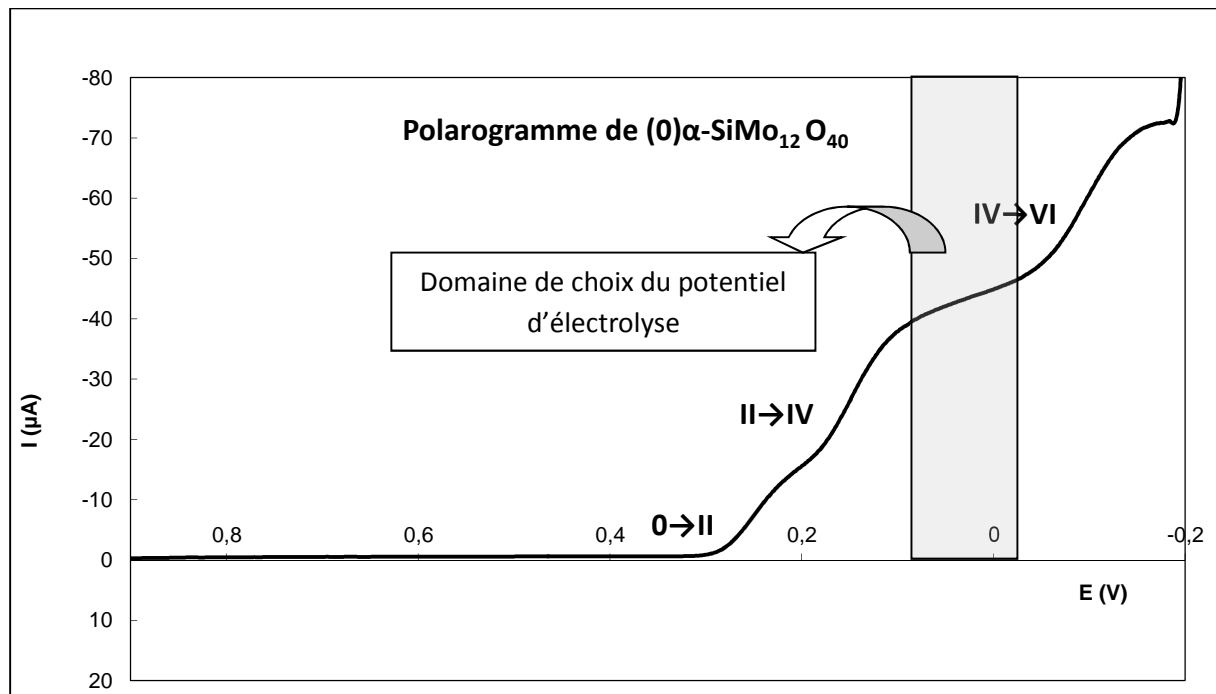


Figure II-25 : Détermination du potentiel de réduction de l'acide(0)- $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Le polarogramme montre que le choix d'un potentiel de -40mV à +60 mV par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (3,5M), permet de se placer sur le palier de la vague de réduction du composé réduit à 4 électrons (IV). Pour l'électrolyse, nous avons été amenés à utiliser une électrode de référence au calomel saturé (ECS) dont le potentiel est moins élevé que celui de l'électrode Ag/AgCl (3,5M). Le choix du potentiel imposé s'étend alors de - 90 mV à +10 mV .

3-4) Préparation des solutions :

Les 2 compartiments anodique et cathodique sont séparés par un vase poreux, permettant la conduction ionique. Les solutions d'acide silico ou phosphomolybdique sont placées dans le compartiment cathodique où a lieu la réduction. Des essais préalables montrent que la concentration optimale en hétéropolycomposé est de $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

➤ Compartiment cathodique, solution à réduire :

On réalise une solution aqueuse chlorhydrique ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) de l'acide (0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$ (ou (0)- α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$) de concentrations $[\text{Si}] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (ou $[\text{P}] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). La concentration d'acide chlorhydrique permet de se placer dans des conditions d'acidité garantissant la stabilité des espèces hétéropolyanioniques quels que soient leurs degrés de réduction et d'assurer une bonne conductivité.

➤ Compartiment anodique :

Le compartiment anodique est rempli par une solution aqueuse dégazée d'acide chlorhydrique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) isotonique de la solution cathodique afin de ne pas créer de gradient de concentration entre les 2 compartiments. Les niveaux des compartiments cathodiques et anodiques sont également ajustés.

Les solutions des deux compartiments sont soigneusement dégazées et maintenues sous bullage d'Argon au cours de l'électrolyse pour limiter toute réaction de réoxydation.

Il n'est pas nécessaire d'ajouter un sel de fond, l'acide chlorhydrique remplissant ce rôle.

3-5) Electrolyse de l'acide (0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution aqueuse:

3-5-1) Résultats expérimentaux :

Pour assurer le renouvellement des espèces à l'électrode, on doit agiter la solution cathodique.

L'électrolyse est réalisée en appliquant le potentiel désiré E_C à l'électrode de travail. Dans le cas de l'acide (0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ la différence de potentiel choisie est de :

$$\Delta E_C = E_C - E_{\text{réf}} = - 10\text{mV}$$

Le tracé de la courbe liant le potentiel de la solution ΔE_{sol} à la charge Q , permet de suivre quantitativement l'évolution des espèces en solutions. La courbe obtenue $\Delta E_{\text{sol}} = f(Q)$ est représentée sur la figure II-26:

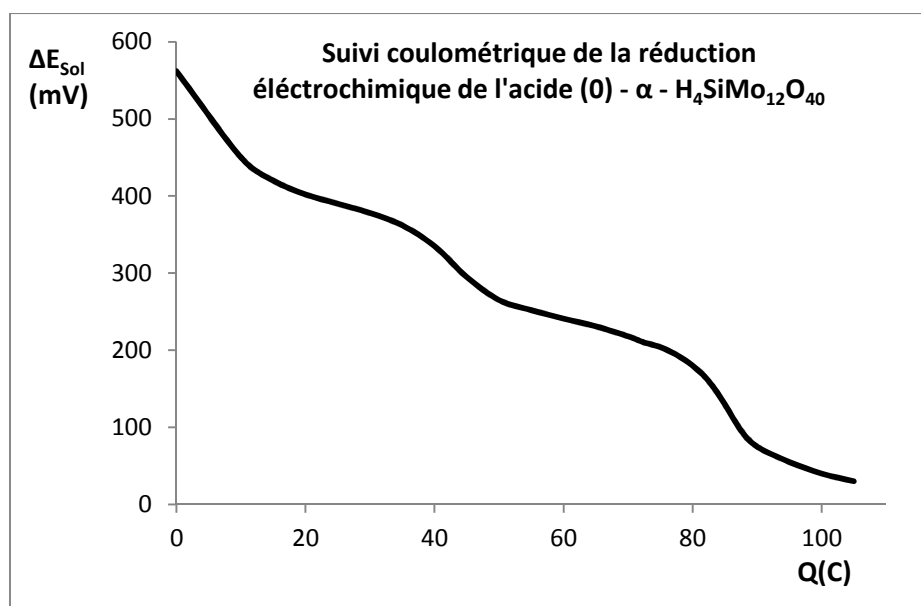


Figure II-26 : Courbe de suivi coulométrique de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide (0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Par sécurité, on effectue régulièrement des prélèvements du compartiment cathodique pour effectuer des polarogrammes de contrôle permettant de vérifier l'état d'avancement de la réduction et la stabilité des espèces. Ceci permet, par ailleurs de confirmer l'obtention quantitative de produits réduits à II et IV électrons. Ces prélèvements sont faibles ($\approx 0,5\text{mL}$ par prélèvement), et ne modifient que très peu la quantité de matière présente dans le milieu d'électrolyse et donc la valeur de la quantité de charge consommée Q .

3-5-2) Observations expérimentales:

Dans les conditions de l'expérience, la durée totale de l'électrolyse est d'environ 3 heures. Au cours de cette expérience, un certain nombre d'observations a pu être fait.

➤ Changement de couleur immédiat :

L'électrolyse s'accompagne visuellement d'un changement de coloration (du jaune à la couleur bleu intense des dérivés réduits à 2 et 4 électrons). Dès les premiers instants, la

solution cathodique se colore en bleu profond, d'abord au voisinage de l'électrode, puis au reste de la solution sous l'effet de l'agitation.

➤ **Evolution du courant de réduction :**

La valeur initiale du courant de réduction est de 130mA. Cette valeur décroît dans le temps, au cours de l'appauvrissement du milieu en espèce électroréductible. En conséquence, la vitesse d'électrolyse est beaucoup plus élevée dans les premiers instants de la réduction que sur la fin.

On obtient ainsi le dérivé réduit à 2 électrons beaucoup plus rapidement que le dérivé réduit à 4 électrons.

➤ **Evolution du potentiel de la solution, suivi coulométrique :**

Comme le montre la courbe de la figure II-27, le potentiel de la solution décroît au cours de l'électrolyse. Ceci est conforme aux prévisions puisque la solution subit une réduction.

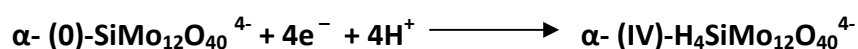
Par ailleurs, la courbe présente 2 sauts de potentiels distincts.

3-5-3) Réactions aux électrodes :

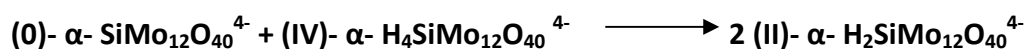
Comme tout processus d'oxydoréduction, l'électrolyse est caractérisée par une réaction de réduction à la cathode (la réduction de l'hétéropolycomposé) et par une réaction d'oxydation à l'anode.

Compartiment cathodique :

Au sein du compartiment cathodique se produit la réduction de la solution d'acide α - (0)- H_4SiMo_{12} sur panier de platine. Compte tenu du potentiel choisi, le dérivé formé à la cathode, est le dérivé réduit à 4 électrons α - (IV)- H_4SiMo_{12} . Si le mécanisme communément admis pour des réductions polyélectroniques fait intervenir plusieurs transferts monoélectroniques successifs, le processus global de réduction peut être résumé par le bilan suivant :

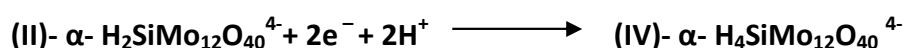


Le dérivé réduit (IV)- α - SiMo₁₂ formé à la cathode réagit immédiatement et stœchiométriquement en solution avec l'acide (0)- α -SiMo₁₂ non réduit pour former le dérivé réduit à 2 électrons (II)- α -SiMo₁₂, selon le schéma :



Ceci est confirmé en réalisant un mélange équimolaire de (0)- α - SiMo₁₂ et de (IV)- α - SiMo₁₂ aboutissant à la formation quantitative de (II)- α - SiMo₁₂. Au bilan, la réaction consomme 2 équivalents d'électrons pour former 1 équivalent de dérivé réduit à 2 électrons.

Une fois le composé (II)- α - SiMo₁₂ quantitativement formé, la réaction de réduction à la cathode devient:



Là encore le processus consomme 2 équivalents d'électrons pour former 1 équivalent de dérivé réduit à 4 électrons.

Compartiment anodique :

Au sein du compartiment anodique, la solution est une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,5mol.L⁻¹.

La différence de potentiel variable, observée entre l'électrode de travail (cathode : panier de Pt) et la contre électrode (anode : fil de Pt) correspond à la réaction d'oxydation de la solution d'acide chlorhydrique, selon :



Il est donc important d'éliminer le gaz formé.

3-5-4) Interprétation de la courbe :

a) Prévion de la quantité de charges consommée :

L'avancement de la réaction de réduction est suivi par coulométrie. Le calcul de la quantité de charge nécessaire à une réduction quantitative à n_e électrons est simple.

La quantité de charges consommées Q_n en Coulombs (C) est proportionnelle au nombre d'électrons n_{e^-} échangés dans le processus et à la quantité n_{HPA} d'hétéropolyanion à réduire:

$$Q_n = n_{e^-} \times n_{HPA} \times F$$

Avec :

- Q_n : charge consommée en Coulomb (C)
- n_{e^-} : nombre d'électrons échangés dans le processus
- n_{HPA} : nombre de mole d'HPA à réduire
- $F = \mathcal{N}_A \cdot e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, constante de Faraday

Par exemple, pour une réduction quantitative à 2 électrons de $n_{HPA} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (soit 42mL de solution à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

$$Q_{II}^{Th} = 2 \times 2,1 \cdot 10^{-4} \times 96485 = 40,5 \text{ C}$$

Le même calcul permet d'obtenir une quantité de charge théorique nécessaire à la réduction quantitative à 4 électrons :

$$Q_{IV}^{Th} = 81 \text{ C}$$

b) Analyse et interprétation théorique de la courbe $\Delta E_{sol} = f(Q)$:

La courbe (voir figure II-27) représentant l'évolution de ΔE_{sol} en fonction de la charge Q , présente une allure caractéristique décroissante, avec existence de 2 sauts de potentiels distincts.

➤ Interprétation de l'allure de la courbe :

L'interprétation de la courbe se fait à l'aide des polarogrammes obtenus à différents instants au cours de l'évolution de la réduction, représentés sur la figure II-27.

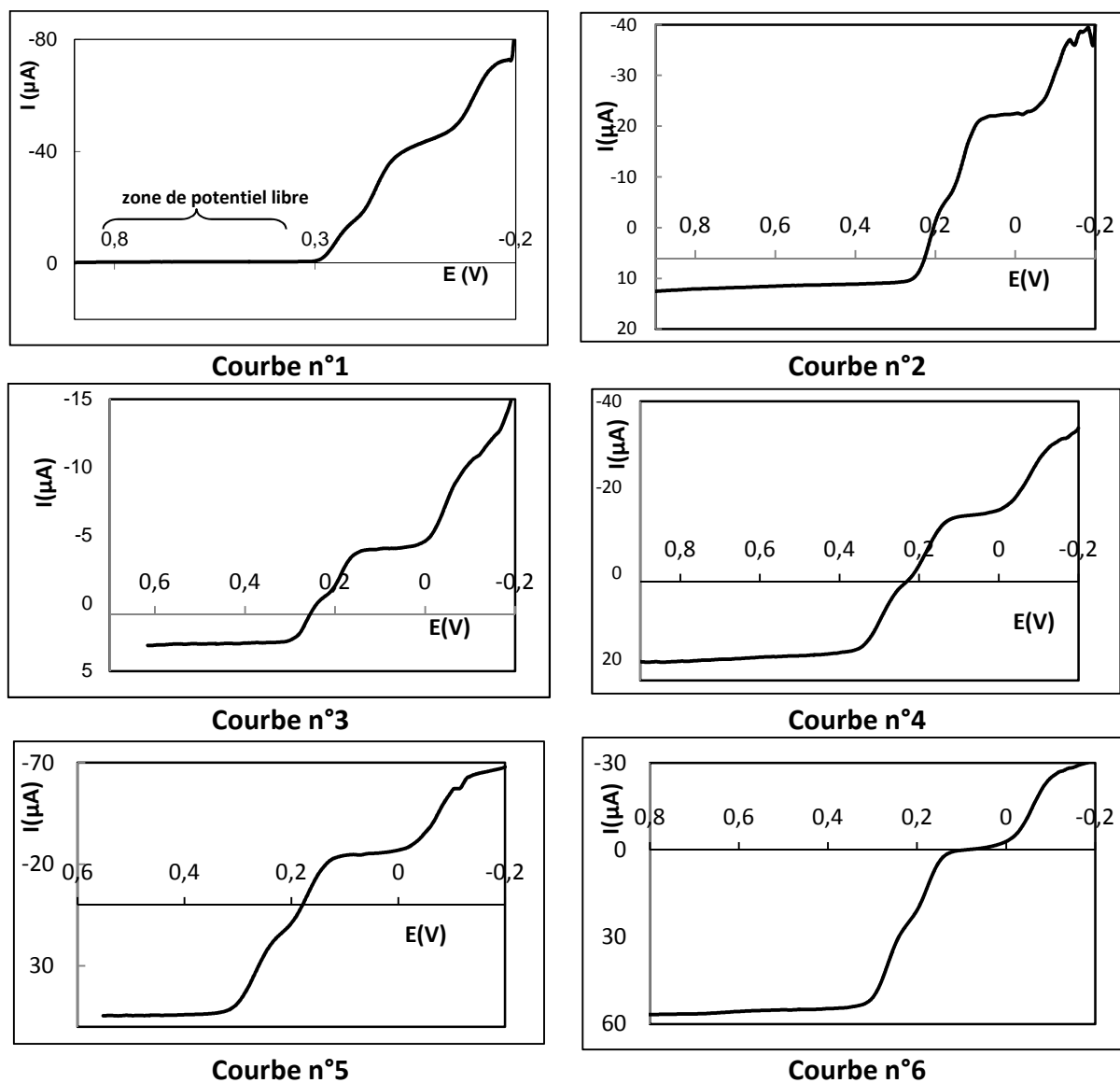


Figure II-27 : Suivi cinétique de l'électrolyse de (0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par polarographie

Le potentiel initial de la solution est un potentiel « libre » à courant nul relativement instable. Dès les premiers instant de la réaction le potentiel décroît très rapidement jusqu'à stabilisation ; le potentiel à courant nul de la solution correspond à l'intersection de la vague de réduction correspondant au passage $0 \rightarrow \text{II}$ avec l'axe des abscisses ($i = 0$) (courbe n°2). Cette réaction de formation du dérivé réduit à 2 électrons résulte, comme il l'a été mentionné plus haut, de la réaction de réduction chimique de l'acide (0)- α - SiMo_{12} par le dérivé réduit (IV)- α - SiMo_{12} formé à l'électrode.

Au cours de la formation du composé réduit à 2 électrons, le potentiel à courant nul de la solution diminue lentement et régulièrement, tant que la vague de réduction $0 \rightarrow II$ coupe l'axe horizontal $i = 0$. La formation du composé réduit II n'est pas quantitative (courbe n°3).

Lorsque le dérivé II est formé quantitativement, le potentiel de la solution diminue brusquement, tant que la vague de réduction correspondant à la transformation $II \rightarrow IV$ ne rencontre pas l'axe $i = 0$ (courbe n°4). C'est à ce moment qu'il est possible d'isoler quantitativement le dérivé réduit à 2 électrons sous forme d'acide ou de sel.

Une fois la formation du composé réduit à IV électrons commencée, la vague de réduction $II \rightarrow IV$ interceptant l'axe $i = 0$, le potentiel se stabilise à nouveau et décroît lentement durant le processus de réduction (courbe n°5).

Lorsque le dérivé réduit à IV électrons est formé de manière quantitative, le potentiel chute à nouveau (courbe n°6). Là encore, c'est à ce moment qu'il est possible d'isoler quantitativement le dérivé réduit à 4 électrons sous forme de sel, d'acide ou pour le faire réagir avec un autre élément métallique.

➤ **Détermination des quantités de charges Q_{II} et Q_{IV} consommées lors de la formation quantitative des espèces réduites à II et IV électrons :**

Comme décrit ci – dessus, la formation quantitative des espèces réduites correspond aux deux sauts de potentiel de la courbe coulométrique. Le premier saut correspondant à la formation du dérivé réduit à 2 électrons et le second saut à la formation du dérivé réduit à 4 électrons.

La détermination de la quantité de charges consommées en ces deux points (respectivement Q_{II} et Q_{IV}) peut se faire graphiquement. On peut aussi choisir de tracer la courbe représentant le rapport des variations de ΔE_{sol} par les variations de la charge ΔQ , qui, pour des intervalles de mesure petits, peut être assimilée en première approximation à la dérivée de ΔE_{sol} par rapport à Q ; soit la courbe, $f(Q) = \Delta(\Delta E_{sol}) / \Delta Q \approx d\Delta E_{sol} / dQ$ présentée sur la figure II- 28. Chaque maximum correspond au point équivalent du saut de potentiel.

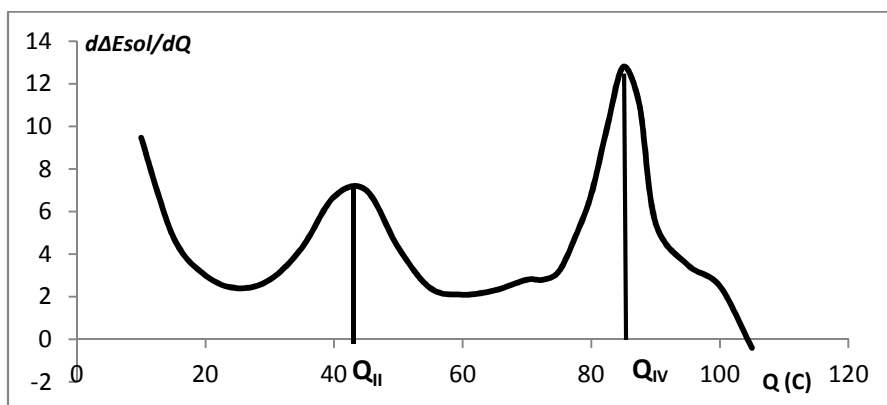


Figure II-28 : détermination de Q_{II} et Q_{IV} sur la courbe $d\Delta E_{sol}/dQ = f(Q)$

Graphiquement, on détermine les valeurs $Q_{II} = 42C$ et $Q_{IV} = 84C$ très proches des valeurs attendues (3-5-4-a).

Les différences observées peuvent provenir :

- D'une réoxydation limitée conduisant à une surconsommation d'électrons.
- Des prélèvements pour effectuer les polarogrammes de contrôle modifiant les quantités de matière et qui se traduisent par une diminution de la charge Q (ce qui se traduirait par une sous consommation de charges non observée dans ce cas).

3-5-5) Intérêt de l'électrolyse pour la préparation de dérivés réduits:

L'électrolyse de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution aqueuse permet de proposer une méthode alternative à la réduction par voie chimique pour obtenir de manière contrôlée des dérivés réduits au degré de réduction choisi.

Les dérivés obtenus en solution peuvent être isolés sous forme de sels très peu solubles (la concentration des espèces en solution restant faible), par addition d'un excès de sel du contre cation choisi.

Le suivi potentiométrique et coulométrique s'avère particulièrement adapté pour déterminer à quels moments sont formées quantitativement les espèces réduites.

3-6) Electrolyse de l'acide (0)- α -H₃PMo₁₂O₄₀ en solution aqueuse:

3-6-1) Résultats expérimentaux :

➤ Conditions opératoires :

Compte tenu de la grande similitude des polarogrammes des acides (0)- α -H₃PMo₁₂O₄₀ et (0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀, le choix du potentiel à imposer à la cathode sera le même. Par ailleurs, les domaines de stabilité des 2 espèces sont proches en termes de pH. Ainsi, l'électrolyse de l'acide sera réalisée dans les mêmes conditions (solvant, pH, concentration et potentiel) que celle de l'acide (0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀.

Les compartiments cathodiques et anodiques seront remplis avec respectivement 25mL de solution chlorhydrique à 0,5mol.L⁻¹ de concentration 5.10⁻³mol.L⁻¹ en (0)- α -H₃PMo₁₂O₄₀ et 25mL de solution chlorhydrique à 0,5mol.L⁻¹. Les deux solutions sont au préalable longuement dégazées, puis placées sous bullage léger d'Argon et vive agitation pendant la durée de l'électrolyse.

Le suivi est assuré par potentiométrie à courant nul et coulométrie. Par ailleurs des polarogrammes sont effectués régulièrement pour contrôler la composition du milieu réactionnel et confirmer la formation des dérivés réduits.

➤ Prévisions :

En se basant sur un comportement similaire des deux hétéropolyacides en solution, et compte tenu des quantités de matières introduites, on attend deux sauts de potentiels correspondants aux formations respectives des deux dérivés réduits (II)- α -PMo₁₂ et (IV)- α -PMo₁₂, pour des quantités de charges consommées :

$$Q_{II}^{Th} = 24 \text{ C et } Q_{IV}^{Th} = 48 \text{ C}$$

➤ Observations expérimentales :

Les observations effectuées sont globalement les mêmes que dans le cas de l'électrolyse de l'acide (0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀, à savoir :

- ⇒ Un changement rapide de couleur de la solution du jaune au bleu, d'abord à l'électrode puis rapidement étendu à l'ensemble de la solution, traduisant la formation des espèces réduites.
- ⇒ Une décroissance du courant de réduction au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de réduction.
- ⇒ Une décroissance du potentiel de la solution.

En revanche, comme le montre la courbe $\Delta E_{\text{sol}} = f(Q)$ présentée sur la figure II-29, on n'observe qu'un seul saut de potentiel au lieu des deux attendus par analogie avec la réduction de l'acide silicomolybdique.

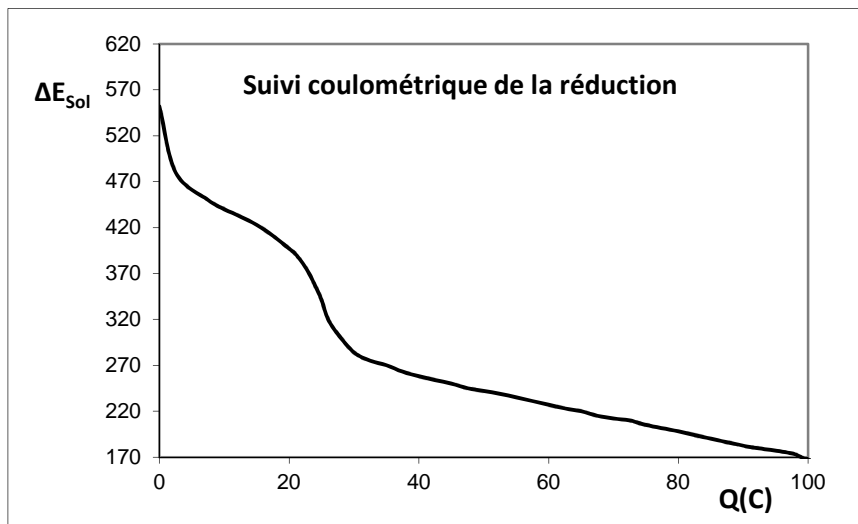


Figure II-29 : Courbe de suivi coulométrique de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide $(O)\text{-}\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

La détermination de la quantité de charge consommée au moment du saut de potentiel est effectuée graphiquement par tracé de la courbe dérivée $d\Delta E_{\text{sol}}/dQ = f(Q)$ sur la figure II-30 .

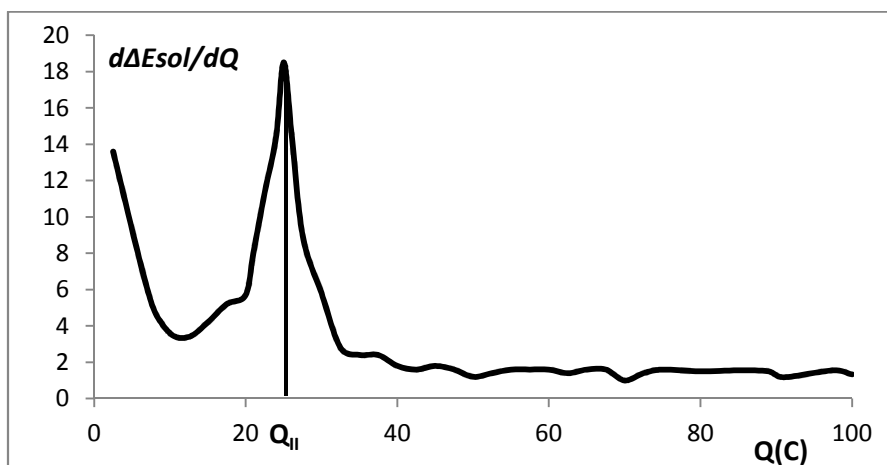


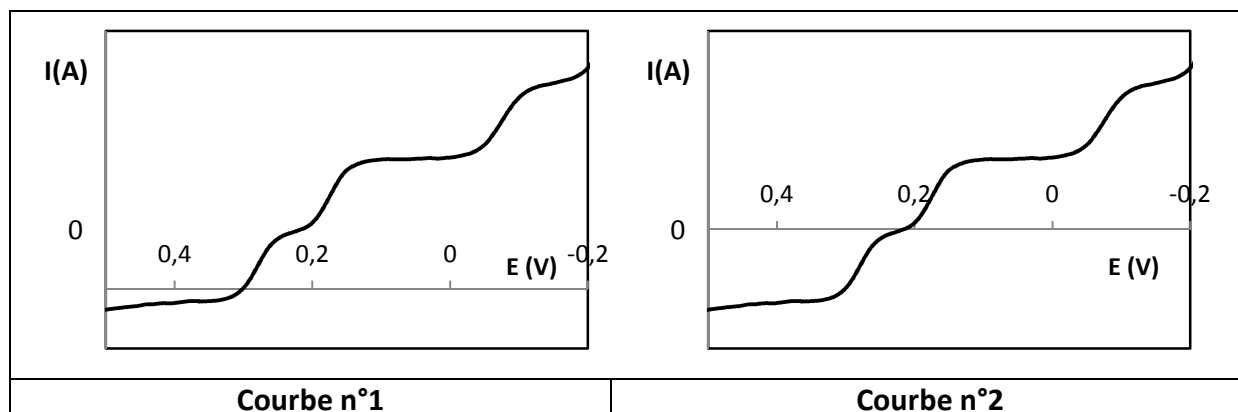
Figure II-30 : détermination de Q_{II} et Q_{IV} sur la courbe $d\Delta E_{sol}/dQ = f(Q)$

On détermine ainsi la valeur de $Q_{II} = 25C$ proche de la valeur théorique prévue pour la formation du dérivé réduit à 2 électrons. En aucun cas on n'observe la formation des composés réduits à 4 électrons au cours du processus.

3-6-2) Interprétation des résultats :

L'interprétation des résultats se base sur l'examen simultané de la courbe de potentiométrie et des polarogrammes.

D'après la potentiométrie, tout semble se dérouler comme attendu jusqu'à l'obtention du dérivé réduit à 2 électrons. L'examen des polarogrammes confirme la formation du composé (II)- α - PMo_{12} comme le montrent les courbes 1 et 2 de la figure II-32.



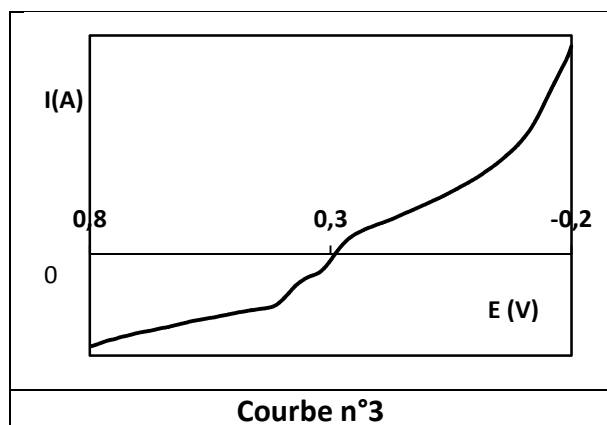


Figure II- 31: Suivi cinétique de l'électrolyse de (0)- α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ par polarographie dans un mélange 50/50 HCl(1M) et éthanol à 95%.

La réduction de l'acide (II)- α - PMo_{12} vers l'acide (IV)- α - PMo_{12} se traduit par une modification importante du polarogramme. On observe la disparition progressive des vagues de réduction caractéristiques des processus II $\alpha \rightarrow$ IV α et l'apparition d'un polarogramme confus comme le montre la courbe n°3. Cette disparition des vagues et, en particulier, des paliers de réduction, permet de comprendre l'absence d'un deuxième saut de potentiel sur le suivi potentiométrique et coulométrique de la réduction.

Il est possible d'interpréter ces observations en considérant que la réaction de réduction de l'acide (0)- α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ est « parasitée » par les réactions d'isomérisations de la forme α vers la forme β (plus stable au degré de réduction à 4 électrons). Cette isomérisation s'observe dans le cas de l'acide phosphomolybdique et non dans le cas de l'acide silicomolybdique car les cinétiques sont considérablement accélérées pour les dérivés phosphorés. De plus, le dérivé réduit II α est en partie instable en milieu acide aqueux ce qui entraîne sa décomposition. Par ailleurs, la décroissance rapide du courant de réduction à mesure de l'avancement de l'électrolyse, traduit un ralentissement du processus de réduction. L'acide (IV)- α - PMo_{12} ne se forme pas quantitativement en solution. Le résultat est un polarogramme inexploitable. L'existence d'un mélange de formes isomères α et β à différents stades de réduction a été confirmée par l'analyse effectuées par RMN ^{31}P sur les solides redissous (Cf. 2-2-4-2 c)).

Ainsi, l'électrolyse de l'acide phosphomolybdique ne permet pas l'obtention du dérivé réduit à IV électrons dans ces conditions de réaction, alors que le dérivé réduit à II électrons peut être obtenu.

3-7) Conclusion, intérêt et limitations des réductions électrochimiques :

La réalisation des électrolyses de solutions aqueuses des deux acides (0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀ et (0)- α -H₃PMo₁₂O₄₀ permet de rassembler un certain nombre d'informations utiles pour la suite de ce travail.

⇒ Mise en place technique :

Ces expériences ont permis la réalisation d'un dispositif expérimental de réduction et de suivi de réaction efficace, jusqu'alors absent des techniques du laboratoire.

⇒ Expérience « modèle » :

La réduction de l'acide (0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀ ayant permis l'obtention des dérivés réduits attendus constitue une expérience de référence.

Les résultats obtenus montrent les avantages de l'utilisation d'une réduction électrochimique, mais montrent l'existence de certaines limitations.

⇒ Avantages de la réduction par voie électrochimique :

- « Universalité » de la méthode :

Comme introduit en préambule, les systèmes hétéropolyanioniques sont des systèmes facilement électro réductibles fonction de l'élément métallique qui les constitue. De ce point de vue, imposer un potentiel suffisamment bas à une solution contenant des hétéropolycomposés suffit à entraîner la réduction du composé. La technique de réduction par voie électrochimique ne nécessitant pas d'ajout d'espèces réactives au milieu réactionnel, le problème de compatibilité des réactifs avec les conditions opératoires (pH, concentration, solubilité, formation de sous-produits parasites, par exemple) ne se pose pas. Elle peut donc être utilisée sur tout système hétéropolyanionique sans restriction autre que leur réductibilité et la stabilité des composés réduits.

- Contrôle « total » du degré de réduction des composés :

Au cours des essais de synthèse de dérivés réduits par électrochimie, il a pu être mis en évidence que l'un des atouts de la technique est le contrôle du degré de réduction du composé. Comme précisé au paragraphe II-2, sur l'utilisation d'un réducteur chimique, le degré de réduction du composé obtenu n'est pas fixé par la stœchiométrie du réactif. L'incertitude associée à l'éventuelle consommation d'une partie du réducteur par réduction d'un autre oxydant présent dans le milieu (impureté présente dans le produit de départ, O₂ encore partiellement dissous dans le solvant, réduction du solvant lui-même, contre anion oxydant comme ClO₄⁻) fait que le contrôle du degré de réduction peut présenter un caractère aléatoire comme dans le cas de l'utilisation de NaBH₄ par exemple. Ce problème ne se pose plus par réduction électrolytique. La formation des dérivés réduits est suivie par potentiométrie et coulométrie associée à un contrôle polarographique régulier de la composition du mélange réactionnel. Si les conditions de stabilité des espèces sont réunies (dégazage permanent entre autre), l'ouverture immédiate du circuit électrique entraîne l'arrêt instantané du processus de réduction à l'instant voulu et le système n'évolue plus jusqu'à nouvelle fermeture du circuit. Cet aspect « marche/arrêt » du processus permet d'obtenir un contrôle facile de la réaction et s'avère l'un des avantages les plus évidents d'une réduction par électrolyse.

En revanche, pour obtenir des quantités importantes, la réduction chimique est plus adaptée. Les agents réducteurs chimiques étant souvent des espèces réactives le problème du stockage du produit se pose, ainsi que les conditions de leur utilisation. Ces problèmes ne se posent pas dans le cadre de la réalisation d'une réduction par voie électrochimique mis à part la formation de composés oxydés comme Cl₂.

⇒ **Limitations de la méthode :**

- Problème de cinétique :

La mise en évidence des phénomènes d'isomérisation des dérivés réduits de l'acide (0)- α -H₃PMo₁₂O₄₀, met en évidence la limite liée à la cinétique du phénomène électrochimique. Comme indiqué précédemment, la cinétique de la réaction de réduction étant proportionnelle à la concentration d'espèce à réduire, elle ne cesse de ralentir (ce qui se traduit par une diminution continue du courant circulant dans le circuit) à mesure que les

dérivés réduits se forment. Si les dérivés formés présentent une tendance spontanée à l'isomérisation (processus d'isomérisation $\alpha \leftrightarrow \beta$ de l'entité de Keggin par exemple) ces réactions deviennent compétitives de la réaction de réduction. Dans le cas où la cinétique d'isomérisation devient du même ordre de grandeur que la cinétique de réduction le composé réduit ne peut être obtenu et on aboutit à un mélange de produits isomères de degrés de réductions divers. Cette limitation n'est d'ailleurs pas spécifique à la réduction par électrolyse, le même problème ayant été rencontré lors de la réduction chimique en milieu aqueux (paragraphe II-2-2-4).

Une solution pour contrôler ce problème, consiste à modifier les conditions opératoires et en particulier la nature du solvant afin de ralentir significativement la réaction d'isomérisation. Des études en ce sens montrent que les processus d'isomérisation des espèces hétéropolyanioniques en solution sont considérablement ralenties par l'utilisation de solvants hydro organiques. Ainsi, on peut envisager d'obtenir le dérivé réduit à IV électrons de l'acide α -PMo₁₂. Ces essais n'ont pas été réalisés dans le cadre de ce travail par choix mais pourront faire l'objet d'un travail ultérieur. Pour maintenir une bonne conductivité de la solution et garantir une cinétique de réduction raisonnable, il faudra utiliser un sel de fond (ex : sel de tétrafluoroborate par exemple) ou utiliser un mélange isovolume de CH₃CN et d'HCl en concentration 1mol.L⁻¹ par exemple.

- Domaines de concentrations restreints :

Un autre aspect des réductions électrochimiques, est le domaine de concentration limité utilisable. Les réductions des acides (0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀ et (0)- α -H₃PMo₁₂O₄₀ sont optimales pour des concentrations de l'ordre de 10⁻³ à 5.10⁻³ mol. L⁻¹ ce qui reste faible. L'obtention de solides dans ces conditions se limite à la précipitation de sels hautement insolubles, comme les sels d'ammoniums quaternaires type TMA, TEA, TBA. Il n'est par exemple pas envisageable d'obtenir les acides réduits par additions d'acide chlorhydrique concentré, ces espèces restant beaucoup trop solubles.

4) Conclusion du chapitre :

Les objectifs des travaux détaillés dans ce chapitre étaient multiples.

Le premier objectif était de réaliser des réactions de réduction de deux systèmes chimiques bien connus, à savoir les acides (0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (0)- α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et d'isoler différents composés réduits sous forme solide, acides ou sels peu solubles d'ammoniums quaternaires. Les études analytiques ainsi que les travaux de réductions réalisés auparavant sur ces deux systèmes ont servis de point de départ à notre étude, permettant de définir les meilleures conditions de synthèse.

Après avoir reproduit la réduction proposée par Massart à partir de $[\text{MoCl}_5(\text{OH}_2)]^{2-}$, de nouvelles voies de synthèse de dérivés réduits des acides silicomolybdique et phosphomolybdiques par réduction chimique ont été mises au point, via l'utilisation d'autres agents réducteurs comme l'hydrazine ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$) et le tétraborohydrure de sodium (NaBH_4). Il a de plus été possible de proposer une voie de synthèse efficace de l'isomère instable β de l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ oxydé sous forme d'un sel de tétra butyl ammonium par oxydation de l'acide (IV) α - $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Les composés obtenus ont été caractérisés par de nombreuses techniques analytiques. Les résultats constituent une base de données pour les travaux de réductions présentés dans la suite ce travail.

Sur la base des résultats obtenus lors des essais de réduction effectués par Souchay, Fruchard, Massart et Fournier ^[11,13-15, 17-18,63,64] sur ces systèmes, il a été possible d'optimiser un dispositif de réduction électrolytique suivi par potentiométrie et coulométrie.

Enfin, les résultats obtenus ont permis de mettre en relief un certain nombre d'avantages et de limitations des deux voies de synthèses contrôlées de dérivés réduits utilisées, que sont les réductions chimiques et les réductions électrochimiques.

Références bibliographiques chapitre 2 :

- 1- C. SANCHEZ, J. LIVAGE, J.P. LAUNAY, M. FOURNIER, Y. JEANNIN, J. Am. Chem. Soc., 104,3194,(1982)
- 2- C. ROCCHICCIOLI – DELTCHEFF, M. FOURNIER, R.FRANCK, R. THOUVENOT, Inorg. Chem., 22 (2), 207, (1983).
- 3- H. COPAUX, Ann. Chim. Phys., [8], 7, 118 (1906)
- 4- ASH, Z. Anorg. Chem., 28, 273, (1901)
- 5- MALAPRADE Ann. Chi.,11, 159, (1929)
- 6- CAVALLARO, FERRI, Ann. Univ. Ferrara, 6, 83, (1957).
- 7- MASSART, SOUCHAY CR Acad. Sc. Paris, 1297, (1963)
- 8- MASSART R., Ann. Chim, 3, 507, (1968)
- 9- D. ZUGAZAGOITIA – HERRANZ, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Paris VI, (1981)
- 10- M.T. POPEHeteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, (1983)
- 11- FRUCHART J.M.; SOUCHAY P., C.R. acad. Sci., Ser. C, 266, 1571, (1968)
- 12- STRICKLAND, J. D. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 862, 868,872, (1952)
- 13- FOURNIER M., Thèse d'état, n°12404 Paris, (1976)
- 14- FOURNIER M., MASSART R., SOUCHAY P., C.R. Acad. Sci., Ser. C, 272, 451, (1971)
- 15- MASSART R., FOURNIER M., SOUCHAY P., C.R. Acad. Sci., Ser. C, 267, 1805, (1968)
- 16- LEYRIE M., FOURNIER M., MASSART R., C.R. Acad. Sci. Ser. C, 273, 1569, (1971)
- 17- MASSART R., Ann. Chim. 74, 285 (1969)
- 18- MASSART R., Ann. Chim. 74, 365 (1969)
- 19- MASSART R., Ann. Chim. 74, 441 (1969)
- 20- LAUNAY J.P., MASSART R., SOUCHAY P., J.of the Less Common Metal, 36, 139, (1974)
- 21- TEZE A., HERVE G., J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 999 (1977)
- 22- TEZE A., HERVE G., Inorg. Synth., 27, 85 (1990)
- 23- DRESCHER E., Ber., 20, 1452, (1887).
- 24- P. SOUCHAY Polyanions et Polycations, Gauthier Villars éditeur, Paris, (1963)
- 25- HEYROVSKY J., "Polarographie," Springer Verlag, Vienna, (1941)
- 26- ILKOVIC, Ibid. 6, 98, (1934)
- 27- F. G. COTTRELL, Z. physik. Clzem., 42, 385 (1902)
- 28- R.THOUVENOT, C. ROCCHICCIOLI – DELTCHEFF, P. SOUCHAY, C.R. Acad. Sci., t278, série C, Paris, 455, (1974).
- 29- ROCCHICCIOLI – DELTCHEFF, C.; THOUVENOT, R.; FRANCK, R. Spectrochim. Acta, Part A, 32A, 143, 1976.
- 30- THOUVENOT, R. Thèse doctorat sciences physiques, Paris VI (1978).
- 31- R.THOUVENOT, M. FOURNIER, R. FRANCK, C. ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, Inorg. Chem., 23, 598, (1984)
- 32- A. SPOZHAKINA, N.G. KOSTOVA, T. Kh. SHOKHIREVA, T.M. YRIEVA, A.A. ALTYNNIKOV, V.F. ANUFRIENKO, Kinet. Catal., 34(6),976,(1993)
- 33- T.Kh. SHOKHIREVA, T.M. YRIEVA, A.A. ALTYNNIKOV, V.F. ANUFRIENKO, L.M. PLYASOVA, A. SPOZHAKINA, N.G. KOSTOVA, React. Kinet. Catal. Lett., 47(2), 177, (1992).
- 34- FILOWITZ M., HO R.K.C., KLEMPERER W.G., SCHUM W., Inorg. Chem., 18, 93, (1979)
- 35- KAZANSKII L.P., FEDOTOV M.A., SPITSYN V.I., Dokl. Phys. Chem., 233, 25 , (1977)
- 36- THOUVENOT R, FOURNIER M., ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF C., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87,2829,(1991).
- 37- MAKSIMOVSKAYA R.I., BONDER V.M., Russian Journal of Inorganic Chemistry, 39(8), 1238, (1995)
- 38- CHENGW.C., LUTRA N.P., J. Catal., 109,163, (1988)
- 39- MASSART R., CONTANT. R., FRUCHART J.M, CIABRINI J.P., FOURNIER M., Inorg. Chem.,16 (11), 2916, (1977)
- 40- VAN VEEN J.A.R., SUDMEIJER O., EMEIS C.A., de WIT H., J. Chem. Dalton Trans., 1825, (1986)
- 41- RABIA C., BETTAHAR M.M., LAUNAY S., HERVE G., FOURNIER M., J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. 92,1442, (1986).
- 42- PETTERSON L., ANDERSSON I., OEHRMAN L.O., Acta. Chem. Scand., A39, 53, (1985).
- 43- PETTERSON L., ANDERSSON I., OEHRMAN L.O., Inorg. Chem. 25, 4726, (1986).
- 44- MAKSYMOSKAYA, Polyhedron, 65, 54, (2013).
- 45- ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF C., THOUVENOT R., FRANCK, Spectrochimica acta, 32A, 587, (1976).

- 46- FOURNIER, FEUMI-JANTOU, RABIA, HERVE, LAUNAY, J. Mater. Chem., 2 (9), 971, **(1992)**
- 47- J. BERZELLIUS, Ann. Phys., (Leipzig), 6, 369 **(1826)**
- 48- CONTANT R., FRUCHART J.M., Rev. Chim. Min., 11, 123, **(1974)**
- 49- FOURNIER M. MASSART R., C.R. Acad. Sc. Paris, 279, série C, 875 **(1974)**
- 50- FOURNIER M., MASSART R., C.R. Acad. Sc. Paris, 276, série C, 1517 **(1973)**
- 51- SOUCHAY P., CR acad. Sci. Série C , 262, 42, **(1966)**
- 52- GRIBOVAL A., Thèse de doctorat Université Lille I, **(1998)**
- 53- MASSART, C.R. Acad. Sci., Paris, t261, p3137, **(1965)**
- 54- M. FOURNIER, C. ROCCHICCIOLI - DELTCHEFF, L.P. KAZANSKY, Chem. Phys. Lett., 223, 297 , **(1994)**
- 55- Di CAPUA A., Thèse de doctorat université de Lille 1 **(2007)**
- 56- CALIN N., Thèse, Université de Lille 1 **(2001)**
- 57- (a) MULLER, BARRAN, CARTER, Struct. Bonding Berlin, 26,81,**(1981)**
 (b) DEHNICKE, PAUSEWANG, RUDORFF, Z. anorg. Allg. Chem., 366,64, **(1969)**
- 58- C. ROCCHICCIOLI - DELTCHEFF, M. FOURNIER, R.FRANCK, R. THOUVENOT, Inorg. Chem., 22(2), 207, **(1983)**
- 59- DOROKHOVA E.N., KAZANSKY L.P. , Dokl. Chem., 229,489, **(1976)**
- 60- KAZANSKY L.P., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 27,235, **(1978)**
- 61- KAZANSKY L.P., FEDOTOV M.A., POTAPOVAI.V., SPITSYN V.I., Dokl. Chem., 244, 36, **(1979)**
- 62- RABETTE P., ROPARS C., GRIVET J.P., C.R. acad. Sci., Ser. C, 265,153, **(1976)**
- 63- FRUCHART, HERVE, LAUNAY, MASSART, J. of Inorg. Nucl. Chem. 38(9), 1627, **(1976)**
- 64- SOUCHAY P., CONTANT R., CR acad. Sci. Série C , 265, 723, **(1967)**
- 65- SOUCHAY P., CONTANT R., FRUCHART J.M., CR acad. Sci. Série D , 264, 976, **(1967)**
- 66- WEAKLEY, « Structure and Bonding », Springerverla, ed.4, p166, **(1974)**

CHAPITRE 3 : Réduction des acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques par l'étain Sn(0), Sn(II) et le titane Ti(III) – étude en solution

III- Réduction des acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques par l'étain Sn(0), Sn(II) et le titane Ti(III)– étude en solution :

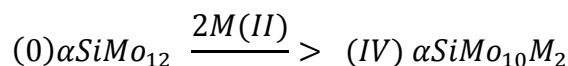
1) Choix des systèmes étudiés :

Le chapitre précédent a rapporté des synthèses par voie chimique ou par voie électrochimique d'hétéropolyanions réduits. Les réductions étudiées, ne font intervenir que des processus de transferts électroniques, la plupart réversibles, sans modification notable de la composition et de la structure moléculaire de l'entité réduite.

Cependant, dès 1952, Strickland ^[1] signale la possibilité d'obtenir des hétéropolyanions réduits en utilisant une espèce métallique réductrice. Les premiers essais ont été conduits sur les acides (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et (0) β - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ avec comme agent réducteur le chlorure stanneux $SnCl_2$ en solution aqueuse fortement acide. Il rapporte un comportement différent des isomères α et β vis-à-vis de la réaction de réduction. Ces résultats sont étayés par des études conduites par Schaeppi & al. ^[2] dans des conditions similaires, sur (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$. Par la suite, d'autres travaux ^[3-7] ont signalé l'effet spécifique du réducteur utilisé, et confirmé le comportement différent des isomères α et β . L'hypothèse d'un faible réarrangement structural au cours de la réaction de réduction est proposée. Cette hypothèse est en accord avec les travaux rapportant la synthèse d'hétéropolycomposés de structure de Keggin non réduits où un ou plusieurs atomes de molybdène (ou de tungstène) sont remplacés par des éléments métalliques différents ^[8-12], confirmant la possibilité de substitution au sein de l'entité Keggin.

Par la suite, les travaux de Fournier, Massart et Souchay ^[13-15] ont permis de préciser les phénomènes de réduction des hétéropolycomposés en solution en utilisant d'autres ions métalliques comme agents réducteurs, en particulier Cr(II) et Ti(III).

Il a ainsi été supposé que la réduction par des ions métalliques réducteurs comme Sn(II), Cr(II), Ti (III), V(IV) qui, à leur état d'oxydation maximum, présentent des rayons ioniques voisins de celui de Mo(VI) (Cf. tableau III-1) permet la substitution d'un ou plusieurs atomes Mo(VI), selon un schéma du type :



L'hétéropolycomposé réduit conserve une structure voisine de la structure initiale, mais présente une stœchiométrie différente suite à la substitution.

Ion métallique considéré M ⁿ⁺	Rayon ionique en pm
Mo ⁶⁺	60
Sn ⁴⁺	69
Ti ⁴⁺	60
Cr ³⁺	61
V ⁵⁺	54

Tableau III-1 : Rayons ioniques^[16] de quelques éléments métalliques réducteurs en coordinence octaédrique, comparés à celui de Mo(VI)

Ainsi, la réduction par un agent susceptible de remplacer après réduction un ou plusieurs ions Mo(VI) au sein de la structure de l'hétéropolycomposé, conduit à deux niveaux d'examen de la nature du composé formé :

- Le degré de réduction, c'est-à-dire le nombre d'électrons introduits dans la structure.
- Le degré de substitution, c'est-à-dire le nombre d'ions métalliques ayant remplacé les ions Mo(VI) après réduction.

Il est ainsi possible d'envisager la formation de composés mixtes XMo_(12-m)M_m de stade de réductions divers.

La connaissance des systèmes silicomolybdiques et phosphomolybdiques et les travaux préalables de synthèse, réduction et caractérisation des différentes espèces présentés au chapitre 2, nous a conduit au choix des acides (0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀ et (0)- α -H₃PMo₁₂O₄₀ comme précurseurs.

2) Problématique de la réduction – choix des conditions opératoires :

Le choix du pH et des concentrations est fondamental pour garantir la stabilité des espèces, réduites ou non. Les synthèses seront réalisées en tenant compte des domaines de stabilité des composés de départ, et optimisées au fur et à mesure des essais.

Les conditions de solvant seront spécifiquement choisies pour limiter les réactions d'isomérisation $\alpha \leftrightarrow \beta$ en solution, particulièrement problématiques du fait d'une cinétique très rapide dans le cas des systèmes phosphomolybdiques. Des travaux antérieurs ^[13-15] montrent un ralentissement considérable des cinétiques d'isomérisation en solvants organiques. Les expériences seront donc menées parallèlement dans différents types de milieux pour identifier les effets de solvant.

Le choix de l'agent réducteur a également une influence sur l'obtention du composé réduit. Le réactif choisi doit être suffisamment réducteur pour réduire l'hétéropolycomposé, ce qui suppose que son potentiel standard d'oxydoréduction soit suffisamment bas pour permettre une réaction de réduction totale.

La quantité de réducteur utilisée conditionne directement le degré de réduction de l'hétéropolycomposé mais aussi son taux de substitution. Les produits formés dépendent donc du réducteur utilisé, et présentent des stabilités variables. Certains composés peuvent évoluer, conduisant à des mélanges d'espèces en solution. Notre objectif est de préciser les conditions opératoires permettant d'obtenir un seul composé (ou le cas échéant très majoritaire).

Compte tenu des travaux antérieurs ^[1-15], le choix des agents réducteurs s'est porté sur les éléments étain Sn et titane Ti, dont les états oxydés Sn(IV) et Ti(IV) possèdent des rayons ioniques proches de celui de Mo(VI) (Cf. tableau III-1) ce qui autorise la formation de dérivés réduits substitués.

L'étain sera pris aux états d'oxydation 0, à l'état métallique en fine grenaille, et II, sous forme de chlorure stanneux ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$). Pour les réductions par le titane, une étude préalable effectuée au laboratoire ^[17] a permis d'identifier l'oxalate de titane (III) comme agent réducteur préférentiel. En effet, l'oxalate de titane (III) peut être préparé aisément avec un degré de pureté satisfaisant, et présente l'intérêt d'être assez stable et facilement stockable à l'état solide, contrairement au chlorure de titane (III). Par ailleurs, il a été montré l'impossibilité d'utiliser directement le titane métallique (0) comme agent réducteur, la passivation du métal le rendant inattaquable dans les conditions de l'expérience.

Les potentiels standards d'oxydoréduction des réducteurs choisis sont regroupés dans le tableau III-2.

Couple rédox M^{n+}/M	Potentiels standards à 25°C $E^{\circ}_{M^{n+}/M}$ en V (*)
Sn^{4+}/Sn^{2+}	0,15
Sn^{2+}/Sn	- 0,14
Ti^{4+}/Ti^{3+}	0,00

Tableau III-2 : Potentiels standards ^[16] d'oxydoréduction à 25°C.

(*) Les valeurs des potentiels sont données à titre indicatif pour les ions en milieu aqueux, le potentiel apparent dépendant de la coordination du métal.

3) Suivi des réactions de réduction en solution :

Le chapitre précédent, a montré que la polarographie, est une méthode particulièrement adaptée au suivi des réactions de réduction d'hétéropolycomposés en solution. Indépendamment de sa simplicité et de la rapidité de mise en œuvre, elle permet une identification directe de l'état de réduction des composés sur la base du caractère anodique ou cathodique des vagues observées. Elle permet aussi une première caractérisation des espèces formées, les polarogrammes étant spécifiques de chaque espèce. Il faut noter que la substitution d'un atome Mo (VI) par un élément moins électro réductible, comme l'étain Sn(IV) ou le titane Ti(IV), se traduit par une augmentation de la charge négative du polyanion, et par des modifications sensibles des polarogrammes avec un déplacement de la position des vagues ($E_{1/2}$ différents) par rapport aux acides (0) α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et (0) α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ (Cf. 4) et 5)).

4) Réductions par l'étain et ses dérivés :

4-1) Systèmes dérivés de α $SiMo_{12}O_{40}$:

Des travaux antérieurs ^[3] ont mis en évidence, en utilisant l'étain et ses dérivés comme agents réducteurs, la formation de différentes espèces réduites à 4 électrons, issues des acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques.

4-1-1) Suivi polarographique de la formation des espèces réduites - influence du solvant:

Afin de contrôler l'évolution des hétéropolyanions en solution (en particulier l'isomérisation), le premier objectif de ce travail a été de réaliser un suivi cinétique de la réduction de l'acide (0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans différents solvants, en présence de deux agents réducteurs, apportant chacun 4 électrons par hétéropolyanion:

- 1 équivalent d'étain métallique $\text{Sn}(0)$, associé à la réaction $\text{Sn}(0) \rightarrow \text{Sn}(\text{IV})$
- 2 équivalents de chlorure Stanneux $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, associé à la réaction $2\text{Sn}(\text{II}) \rightarrow 2\text{Sn}(\text{IV})$

Un changement du rapport de stœchiométrie a montré que l'on ne forme pas les dérivés réduits à 2 électrons. De même, un excès d'agent réducteur entraîne la dégradation des espèces en solution, et non la formation d'un composé à un degré de réduction supérieur.

Le suivi de la réaction est réalisé par polarographie du milieu réactionnel dans une solution dégazée de HCl (1mol.L^{-1}) / EtOH en proportions 1/1 en volume (prélèvements $\approx 0,5\text{mL}$) à différents intervalles de temps. En réalisant les prélèvements et la dilution dans les mêmes conditions, le suivi est quantitatif, la hauteur des vagues de polarographie étant proportionnelle à la concentration, si l'état de surface de l'électrode n'est pas modifié.

4-1-1-1) Suivi cinétique de la réduction de l'acide silicomolybdique par l'étain métallique:

a) Milieu aqueux :

➤ Protocole opératoire :

On dissout sous bonne agitation, 1 équivalent d'acide α -silicomolybdique ($5,14\text{g}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) solide ((0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$) dans 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,4\text{mol.L}^{-1}$, préalablement dégazée par bullage d'argon.

A la solution précédente et en maintenant l'ensemble sous atmosphère d'argon, on ajoute 1 équivalent ($0,297\text{g}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) d'étain en grenaille ($\text{Sn}(0)$). Le métal réagit rapidement et la solution prend immédiatement une coloration bleue prononcée.

➤ Résultats – polarogrammes :

Les résultats sont présentés sur la figure III-1:

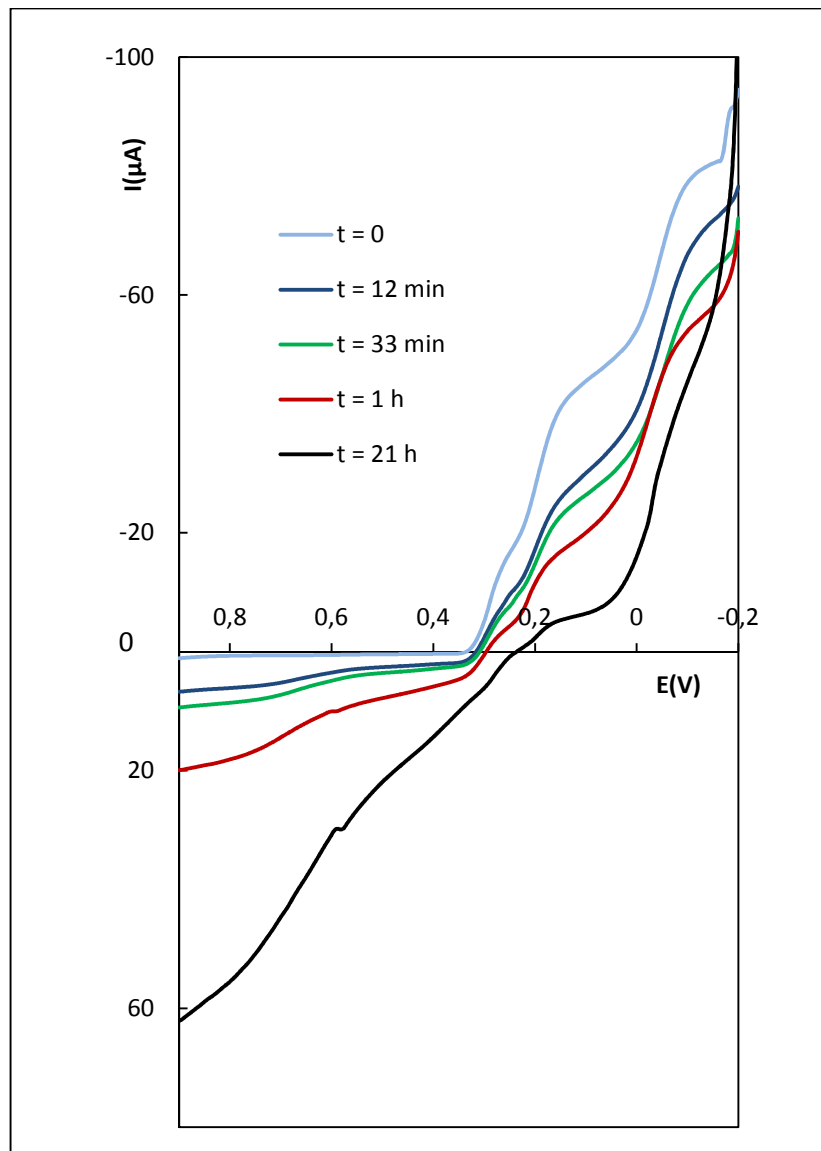


Figure III-1 : Suivi cinétique par polarographie dans un mélange 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) éthanol à 95%, de la réduction de l'acide (0)- $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par 1 équivalent de Sn(0) en milieu chlorhydrique aqueux.

➤ Observations et interprétations :

Le 1^{er} polarogramme, obtenu après quelques secondes, est représentatif de l'acide $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution, puisqu'il présente 3 vagues d'oxydo réduction à 2 électrons repérées

par des potentiels de demi-vague caractéristiques à -50mV , 180 mV , et 290 mV par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (solution KCl 3,5M).

Progressivement, on observe une évolution vers les courants anodiques ($i>0$), avec l'apparition de ce qui semble être deux vagues d'oxydation peu séparées et dont les potentiels de demi-vagues restent difficilement identifiables. Simultanément, on constate la disparition des vagues de réduction à 180 et 290mV .

Au bout de quelques heures, l'allure du polarogramme se détériore et le signal devient confus. Les vagues anodiques correspondant théoriquement aux processus $0 \leftrightarrow \text{II}$ et $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$ n'apparaissent cependant pas de manière évidente, à aucun moment de la réaction.

L'aspect global du polarogramme ne permet pas de conclure à la formation quantitative d'un seul hétéropolyanion. On peut penser que le mélange réactionnel a évolué vers un mélange de différentes espèces et qu'une partie de l'hétéropolyanion s'est décomposé au cours du temps, dans ces conditions de réaction.

Remarque : *d'autres essais ont été réalisés en faisant varier les concentrations des espèces en solution de $[S_i] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, les résultats obtenus restant comparables.*

Conclusion :

L'étude cinétique en milieu aqueux met en évidence une évolution du système difficilement interprétable. Cependant, les résultats rapportés par M. Fournier ^[13] montrent, entre autres, un ralentissement considérable des cinétiques des réactions d'isomérisation en milieu acide chlorhydrique / 1-4- dioxane en proportion 1/1. Afin d'améliorer la compréhension des réactions en solution, d'autres essais de suivi cinétique ont donc été conduits en milieu hydro organique.

b) Milieu hydro organique :

➤ Protocole opératoire :

La solution d'acide chlorhydrique dégazée, est remplacée par un mélange acide chlorhydrique / solvant organique en volumes égaux. On dissout les même quantités d'acide

(0)- α -H₄SiMo₁₂O₄₀, 13H₂O (5,14g, 2,5.10⁻³ mol) dans 100mL d'un mélange de 50mL d'acide chlorhydrique 0,8mol.L⁻¹ et 50mL de solvant organique (1,4 dioxane ou acétonitrile CH₃CN). Le protocole opératoire est le même, seul le solvant utilisé est différent, les concentrations des espèces en solution et en particulier la concentration en protons, n'étant pas modifiées.

Un premier essai est réalisé avec le 1,4 dioxane. Le dioxane se peroxydant facilement en présence d'air, il est nécessaire de le distiller avant chaque utilisation, pour éviter d'introduire des agents oxydants dans le milieu de réduction. Un second essai est réalisé en utilisant l'acétonitrile, solvant présentant des propriétés de polarité plus élevées, de miscibilité à l'eau comparable au 1,4 dioxane (Cf. tableau III-3) et ayant l'avantage d'être plus stable dans le temps.

Solvant	Masse molaire (g. mol ⁻¹)	T éb (°C) sous 1bar	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Miscibilité à l'eau	Permittivité relative du solvant ϵ	Polarité relative à l'eau*
eau	18	100	1,00	/	78,4	1
éthanol	46	79	0,79	Totale	24,5	0,92
1,4 dioxane	88,1	101	1,03	Totale	2,25	0,24
Acétonitrile	41,1	82	0,8	Totale	37,5	2,14

* La polarité relative à l'eau est estimée par le rapport des moments dipolaires $\mu_{\text{solvant}}/\mu_{\text{eau}}$

Tableau III-3 : Propriétés comparées des solvants eau, éthanol, 1,4 dioxane et acétonitrile d'après^[18]

➤ **Résultats – polarogrammes :**

Les résultats pour les deux milieux hydro organiques sont présentés figure III-2 :

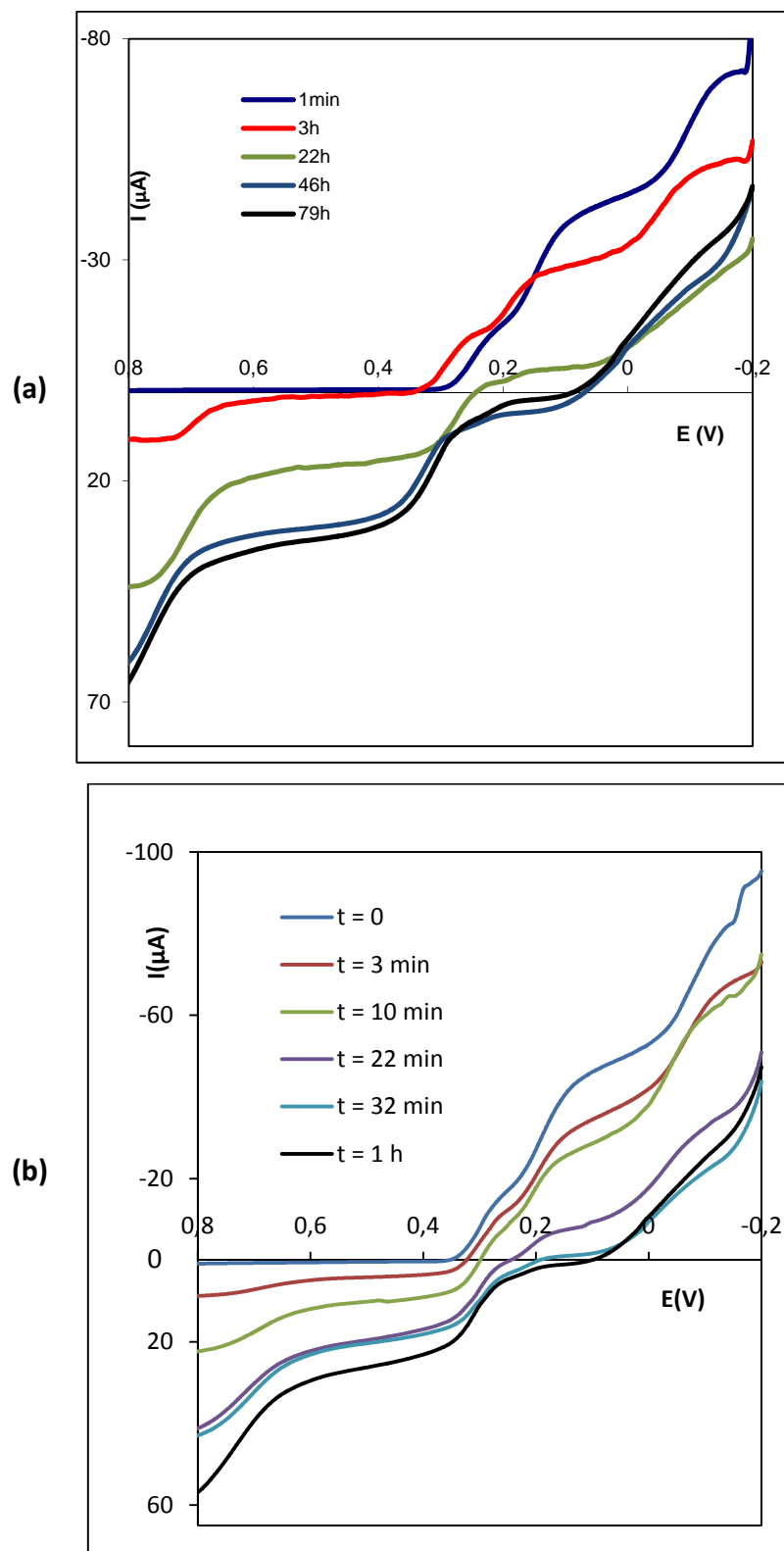


Figure III-2 : Suivi cinétique par polarographie dans un mélange 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) éthanol à 95%, de la réduction de l'acide $(0)\text{-}\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par 1 équivalent de $\text{Sn}(0)$:

(a)-HCl(0,5M)/ 1,4 dioxane en proportions 1/1

(b)-HCl(0,5M)/ acétonitrile en proportions 1/1

➤ **Observations et interprétations :**

Le 1^{er} polarogramme obtenu après quelques secondes est toujours représentatif de l'acide α -SiMo₁₂O₄₀ en solution (les potentiels de demi-vague sont regroupés dans le tableau III-4).

On voit apparaître progressivement sur les polarogrammes, 2 vagues anodiques à 750 et 310 mV, attribuées à des processus d'oxydation bi électroniques, et la disparition concomitante des vagues cathodiques à 200 et 320 mV. La vague la plus cathodique correspondant à la réduction (IV \leftrightarrow VI) n'est que légèrement affectée (léger déplacement à - 20 mV).

Au bout de quelques heures, les polarogrammes n'évoluent plus de manière significative.

Contrairement au milieu aqueux, il est possible de conclure à la formation quantitative d'un dérivé hétéropolyanionique réduit à 4 électrons. Ces résultats confirment les observations effectuées par M. Fournier^[13], signalant la formation d'un composé réduit à 4 électrons monosubstitué à l'étain, isomère α d'une entité de Keggin où l'ion Sn⁴⁺ remplace un ion Mo⁶⁺, et noté (IV) α_2 -SiMo₁₁Sn (la notation α_2 sera justifiée plus loin par l'existence d'un autre composé isomère noté α_1). La comparaison des potentiels de ½ vagues est présentée dans le tableau III-4.

Composé	Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague attendus ^[13] E _{1/2} (mV) (a)	Potentiels de demi-vague observés E _{1/2} (mV) (b)
(IV) α_2 -SiMo ₁₁ Sn	IV \rightarrow VI	0	-20
	IV \rightarrow II	320	300
	II \rightarrow 0	780	750
(0) α -SiMo ₁₂	IV \rightarrow VI	-40	- 50
	II \rightarrow IV	150	180
	0 \rightarrow II	270	290

Tableau III-4 : Potentiels de ½ vague de (IV) α_2 -SiMo₁₁Sn et (0) α -SiMo₁₂
 (a) Milieu : mélange 50/50 HCl 1M et 1-4 Dioxane sur électrode de Pt
 (b) Milieu : mélange 50/50 HCl (1M) et EtOH à 95% sur électrode de Carbone vitreux

Dans ces deux solvants, les polarogrammes n'évoluent plus après la formation quantitative du composé hétéropolyanionique. Cependant il faut noter que la cinétique de formation du dérivé (IV) α_2 -SiMo₁₁Sn, est considérablement accélérée en milieu acide chlorhydrique / acétonitrile (l'évolution étant terminée au bout d'une heure), comparé au milieu acide chlorhydrique / 1,4 dioxane (évolution terminée en 48h environ), tout en restant parfaitement contrôlable.

Le choix du solvant organique s'est donc porté sur l'acétonitrile.

➤ **Essai en milieu organique :**

Un essai de réduction de l'acide α -12 silicomolybdique a été conduit en milieu purement organique en remplaçant le mélange hydro organique par de l'acétonitrile pur. L'acidité du milieu est uniquement apportée par l'hétéropolyacide de départ. Le suivi cinétique a été conduit dans les mêmes conditions pendant 24h. Les polarogrammes ne montrent aucune formation de composé réduit (cf. Figure III-3)

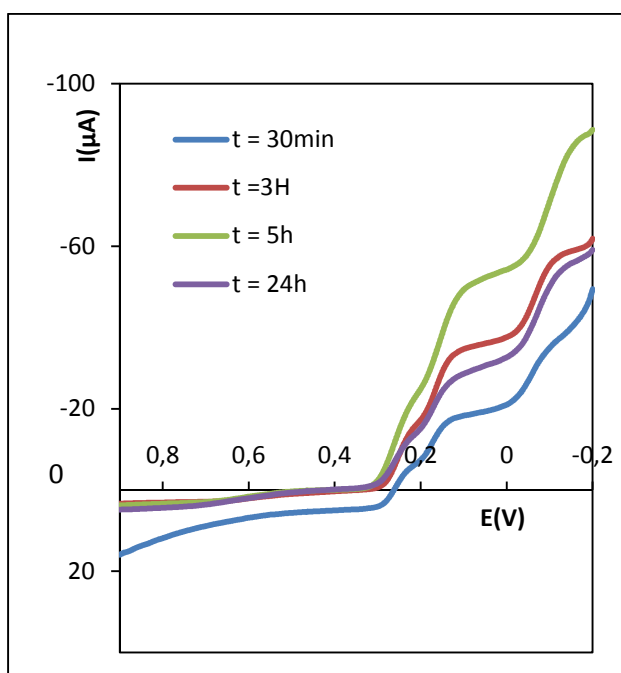


Figure III-3 : Cinétique par polarographie dans un mélange 50/50 HCl ($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) acétonitrile, de la réduction de l'acide $(0)\text{-}\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par 1 équivalent de Sn(0) dans l'acétonitrile pur

➤ **Conclusion :**

Il semble donc possible d'obtenir quantitativement le dérivé (IV) $\alpha_2\text{-SiMo}_{11}\text{Sn}$ par réduction de 1 équivalent de $(0)\text{-}\alpha\text{-SiMo}_{12}$ par 1 équivalent de Sn (0) dans un solvant hydro organique du type acide chlorhydrique / acétonitrile en quantité 1/1. La réduction n'a pas lieu dans l'acétonitrile pur, la présence d'une couche passivante en surface du métal rendant son attaque impossible en l'absence d'eau.

4-1-1-2) Suivi cinétique polarographique de la réduction de l'acide silicomolybdique par le chlorure stanneux :

L'agent réducteur est ici l'ion Sn^{2+} apporté par le chlorure stanneux dihydraté ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) dissous directement dans le milieu réactionnel. Les conditions de réaction (solvant et concentration) sont les mêmes que pour la réduction par l'étain métallique, pour permettre une comparaison des résultats obtenus par les 2 méthodes. L'oxydation de Sn(II) en Sn(IV) ne fournissant que deux électrons au système, on utilisera, dans ce cas, deux équivalents de chlorure stanneux.

a) Milieu aqueux :

➤ Protocole opératoire :

Deux équivalents ($1,127\text{g}, 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) de chlorure stanneux dihydraté ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) sont additionnés à 100mL d'une solution dégazée obtenue par dissolution en milieu chlorhydrique 0,4M, d'un équivalent ($5,14\text{g}, 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) d'acide α -silicomolybdique ((0)- α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$).

La solution prend encore immédiatement une coloration bleue prononcée.

Le suivi cinétique est réalisé par polarographie en introduisant 0,5mL du milieu réactionnel dans 15mL d'une solution dégazée de HCl ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) / EtOH en proportions 1/1.

➤ Résultats – polarogrammes :

Les résultats sont présentés sur la figure III-4:

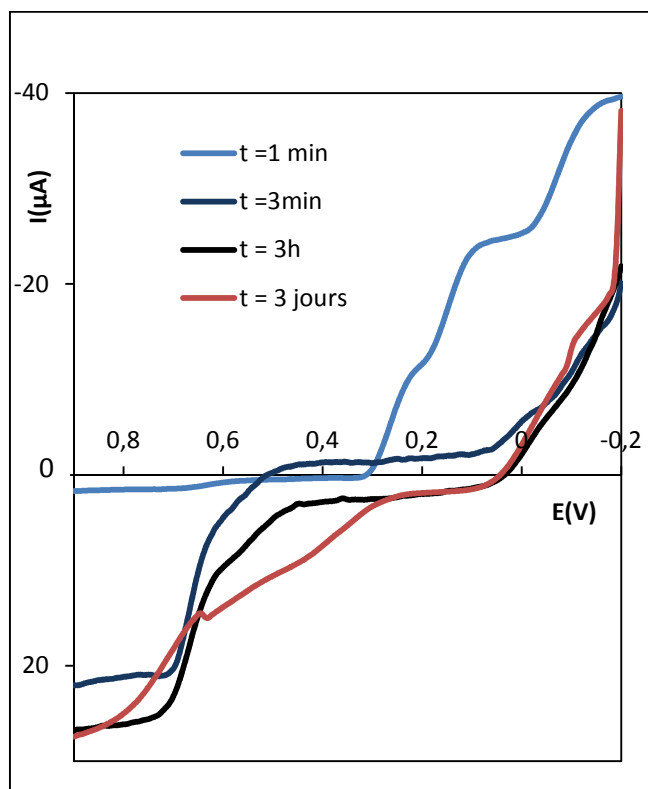


Figure III-4: Suivi cinétique par polarographie dans un mélange 50/50 HCl ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) éthanol à 95%, de la réduction de l'acide (0)- $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par 2 équivalents de Sn(II) en milieu chlorhydrique aqueux.

➤ **Observations et interprétations :**

Le 1^{er} polarogramme obtenu après quelques secondes est toujours représentatif de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution.

La cinétique de la réaction est cette fois extrêmement rapide, puisqu'on observe quasi immédiatement (au bout de 3min), l'apparition de 2 vagues d'oxydation à 2 électrons fortement anodiques à +560 et +690 mV et deux vagues cathodiques monoélectroniques à 0 mV et -120 mV, concomitantes à la disparition des vagues de l'acide $\alpha\text{-SiMo}_{12}$. Ce polarogramme n'évolue que très lentement dans le temps en milieu aqueux.

Il est donc possible de conclure à la formation quantitative d'une espèce stable réduite à 4 électrons.

Ce polarogramme est attribué à la formation d'un composé réduit à 4 électrons bisubstitué par l'étain, isomère α d'une entité de Keggin où les deux ions Sn^{4+} remplacent deux ions

Mo⁶⁺, cette espèce sera notée (IV) α -SiMo₁₁Sn₂ [13]. Pour la justification de la dénomination des isomères voir le paragraphe 4-1-1-3) ci – après.

La comparaison des potentiels de ½ vagues est présentée dans le tableau III-5.

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague attendus ⁽¹³⁾ E _{1/2} (mV) (a)	Potentiels de demi-vague observés E _{1/2} (mV) (b)
V → VI	0	(-80) / -40
IV → V	180	(30) / 70
II → IV	650	(570) / 610
0 → II	780	(690) / 730

Tableau III-5 : Potentiels de ½ vagues de (IV) α -SiMo₁₀Sn₂

(a) Milieu : mélange 50/50 HCl 1M et 1-4 Dioxane sur électrode de Pt ; référence ECS

(b) Milieu : mélange 50/50 HCl (1M) et EtOH à 95% sur électrode de Carbone vitreux (avant)/après correction du potentiel de l'électrode de référence

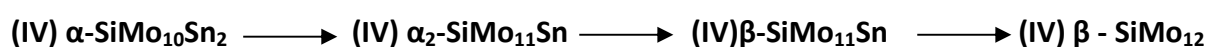
L'examen des potentiels de demi vague correspondant à l'acide (0) α -H₄SiMo₁₂O₄₀, met en évidence un décalage de -40mV pour chaque vague par rapport aux valeurs rapportées par ailleurs dans ce travail (Cf. tableau II-1). Cette différence de potentiel provient d'une dérive du potentiel de l'électrode de référence Ag/AgCl (solution KCl 3,5M) que nous avons pu constater par la suite.

Après correction, la valeur de ces potentiels diffère sensiblement dans les 2 cas, l'écart entre les vagues (en particulier pour les potentiels les plus faibles) étant sensible aux conditions de milieu (pH et nature du sel de fond), ainsi qu'à l'état de surface de l'électrode. Il est possible d'interpréter cette différence, en tenant compte des propriétés solvatantes du solvant utilisé. D'après les valeurs de permittivité et de polarité observées (Cf. III-3), le 1-4 dioxane est un solvant au pouvoir solvatant plus faible que l'éthanol, vis-à-vis des espèces anioniques. Les anions moins solvatés, ont une charge négative apparente plus grande et apparaissent moins réductibles, d'où un déplacement des vagues vers les potentiels négatifs. Ces effets de solvation semblent être plus importants lorsque la charge de l'hétéropolycomposé augmente. Ces effets sont moins marqués dans le cas du composé (IV) α_2 SiMo₁₁Sn ou un seul ion Sn(IV) substitue un ion Mo(VI).

L'allure globale du polarogramme reste similaire dans les deux cas, et présente en particulier un dédoublement caractéristique de la vague de réduction biélectronique correspondant au processus de réduction $IV \leftrightarrow VI$ en deux vagues monoélectroniques associées aux processus $IV \leftrightarrow V$ et $V \leftrightarrow VI$.

Le système montre néanmoins une évolution très lente en solution, perceptible au bout de quelques heures. Après plusieurs jours sous atmosphère inerte, le polarogramme observé devient confus mais reste caractéristique d'un état de réduction à 4 électrons. On observe en particulier la disparition des deux vagues mono électroniques cathodiques au profit d'une seule vague bi électronique à -70mV. Les vagues anodiques évoluent également mais restent difficilement discernables. A aucun moment, il n'a été possible de mettre en évidence un polarogramme caractéristique d'une seule espèce réduite majoritaire. Le polarogramme peut être interprété comme un mélange complexe de composés réduits non substitués ((IV)-SiMo₁₂ isomères α et β), ou mono substitués (IV- SiMo₁₁Sn isomères α et β) issus de l'évolution de l'entité bi substituée. Ceci est confirmé par l'apparition d'un léger précipité d'acide stannique (gel de Sn(OH)₄) et par les analyses élémentaires effectuées sur des sels issus de la précipitation du milieu réactionnel à différents instants, sels dont la stœchiométrie est en accord avec un dérivé mono substitué par Sn(IV) (cf. chapitre 4).

Il est ainsi possible, en accord avec les observations effectuées par M. Fournier^[13], de décrire l'évolution en milieu aqueux des dérivés réduits substitués par Sn(IV), par la séquence suivante :



Le composé (IV) β - SiMo₁₂ apparaît alors comme le terme ultime de l'évolution des dérivés réduits à IV électrons.

Conclusion :

L'étude cinétique en milieu aqueux met en évidence la formation quasiment instantanée de l'espèce bisubstituée (IV) α -SiMo₁₀Sn₂, dont l'évolution reste lente. L'hétéropolycomposé bi substitué évolue vers des composés de compositions différentes (substitués par Sn(IV) ou

non) et l'ensemble est compliqué par une isomérisation dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$, ce dernier isomère étant le plus stable pour les dérivés réduits à 4 électrons. Ceci rend l'interprétation des polarogrammes difficile.

D'autres essais de suivi cinétique ont donc été conduits en milieu hydro organique et organique afin d'identifier la formation et d'examiner la stabilité du composé bi substitué dans ces conditions.

b) Milieux hydro organique et organique:

➤ **Protocole opératoire :**

Le mode opératoire reste inchangé, seule la solution d'acide chlorhydrique est remplacée dans un premier temps par un mélange 50/50 avec l'acétonitrile, puis dans un second essai par de l'acétonitrile pur.

➤ **Résultats – polarogrammes :**

Dans les deux cas, on observe immédiatement un polarogramme caractéristique de la formation quantitative de l'espèce bi substituée (IV) α -SiMo₁₀Sn₂. Le polarogramme n'évolue pas, même au bout de plusieurs jours.

➤ **Conclusion :**

Il est ainsi possible d'obtenir quantitativement le dérivé (IV) α -SiMo₁₀Sn₂. Afin de se placer dans les meilleures conditions, la réduction pourra être conduite en milieu hydro organique ou organique dans l'acétonitrile pur, l'évolution cinétique vers l'isomérisation ou vers la décomposition étant bloquée dans ces conditions.

4-1-1-3) Retour sur l'attribution de l'isomérisation α et β :

La justification du préfixe α pour les espèces (IV) α_2 – SiMo₁₁Sn, (IV) α – SiMo₁₀Sn₂, de même que pour les espèces réduites issues de (0) α_1 – SiMo₁₁Sn présentées ci-après (4-1-2-3) est basée sur le fait que la réoxydation de ces composés conduit toujours à l'obtention de l'isomère α de l'acide silicomolybdique. Dans le cas des isomères α_1 et α_2 , le chiffre indique le sens de l'évolution spontanée en solution $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$.

Le composé (IV) β – $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ est le composé d'évolution des dérivés réduits silicostannimolybdiques. Comme il a été mentionné plusieurs fois dans ce travail, les composés réduits à 4 électrons sont plus stables sous leur forme β que sous la forme α . Il est donc probable que l'évolution lente de l'espèce (IV) α_2 – $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ soit une isomérisation $\alpha \rightarrow \beta$, se traduisant par la rotation de 60° d'un groupement Mo_3O_{13} autour d'un axe C_3 de la structure. Ce composé évolue par ailleurs spontanément vers l'espèce (IV) β – SiMo_{12} ce qui tend à confirmer cette hypothèse.

4-1-1-4) Bilan du suivi temporel des réactions de réduction.

Les études précédentes montrent que le contrôle de la réaction de réduction du système silicomolybdique nécessite la prise en compte de différents aspects, tels que :

- Le choix de l'agent réducteur et de sa stœchiométrie,
- Le choix du solvant,
- La possibilité de déterminer l'état d'avancement de la réaction.

Il semble établi^[3-7], que le choix du réducteur influe directement sur la nature du produit de réduction obtenu. Ainsi, les réductions à 4 électrons conduites par l'étain métallique $\text{Sn}(0)$ ou l'ion stanneux $\text{Sn}(\text{II})$, ne conduisent pas à la formation du même composé en solution. Les espèces formées sont respectivement mono substituées ((IV) α_2 – $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$), ou bi substituées ((IV) α – $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$).

Les dérivés réduits à 4 électrons conservent dans un premier temps une structure moléculaire inchangée (isomérisation α). Cependant comme signalé précédemment (Cf. chap. 2), une isomérisation spontanée des formes α réduites à 4 électrons vers les formes isomères β est observée. Le choix d'un solvant qui ralentit les réactions d'isomérisation est essentiel pour contrôler la formation du produit désiré. L'utilisation d'acétonitrile ou, le cas échéant, d'un mélange acétonitrile/acide chlorhydrique en proportions volumiques égales, est particulièrement adaptée dans ce cas.

4-1-2) Etude des systèmes silico molybdique – étain en solution :

4-1-2-1) Obtention des dérivés réduits par réduction directe de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$:

a) L'anion (IV) - $\alpha\text{-H}_x\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2\text{O}_{40}^{(12-x)-}$ en solution :

L'hétéropolyanion réduit (IV) - $\alpha\text{-SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ est obtenu comme décrit précédemment (4-1-1), par réduction directe de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par 2 équivalents de chlorure stanneux, dans l'acétonitrile ou en milieu acide chlorhydrique / acétonitrile en proportions volumiques égales. Dans les 2 cas la réaction est immédiate et le composé n'évolue plus significativement dans ce milieu.

Le contrôle de la formation du produit est réalisé par polarographie, puis spectrophotométrie d'absorption UV – visible en solution et par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel.

➤ Polarogramme :

Le polarogramme obtenu immédiatement après addition de l'agent réducteur, est présenté sur la figure III-5:

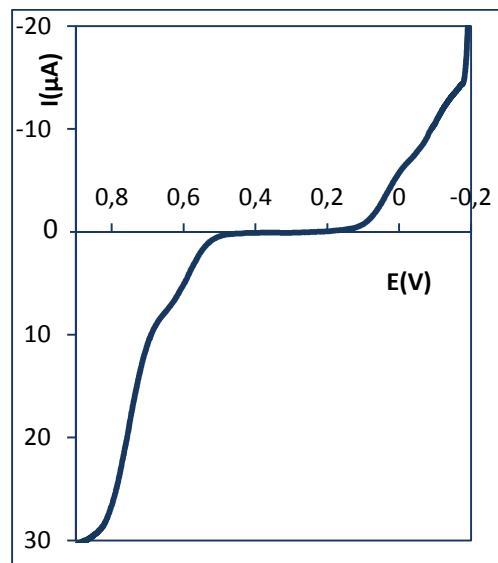


Figure III-5 : Polarogramme de (IV) $\alpha\text{-SiMo}_{10}\text{Sn}_2$, dans un mélange 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) éthanol à 95%.

➤ **Spectroscopie d'absorption UV – Visible en solution :**

Les spectres UV – visibles ont été obtenus sur des solutions dégazées de concentration en espèce hétéropolyanioniques variant de 10^{-5} à 10^{-4} mol.L⁻¹. Le spectre de (IV) α - SiMo₁₀Sn₂ est représenté sur la figure III-6, et les résultats sont consignés dans le tableau III-6 :

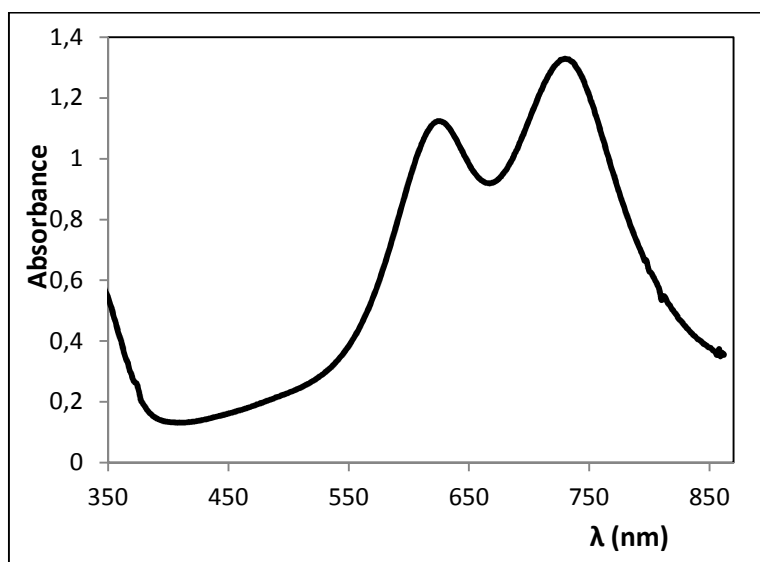


Figure III-6 : Spectre d'absorption UV - visible de la solution de synthèse de (IV) α - SiMo₁₀Sn₂ en mélange 50/50 HCl(1M) et CH₃CN ; concentration $\approx 5.10^{-5}$ mol.L⁻¹, cuve de 1cm.

Position des maxima observés en nm		Coefficients d'absorption molaire ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)	
Observés	Rapportés par ⁽¹³⁾	Observés	Rapportés par ⁽¹³⁾
730	740	24000	24000
625	650	21600	20500

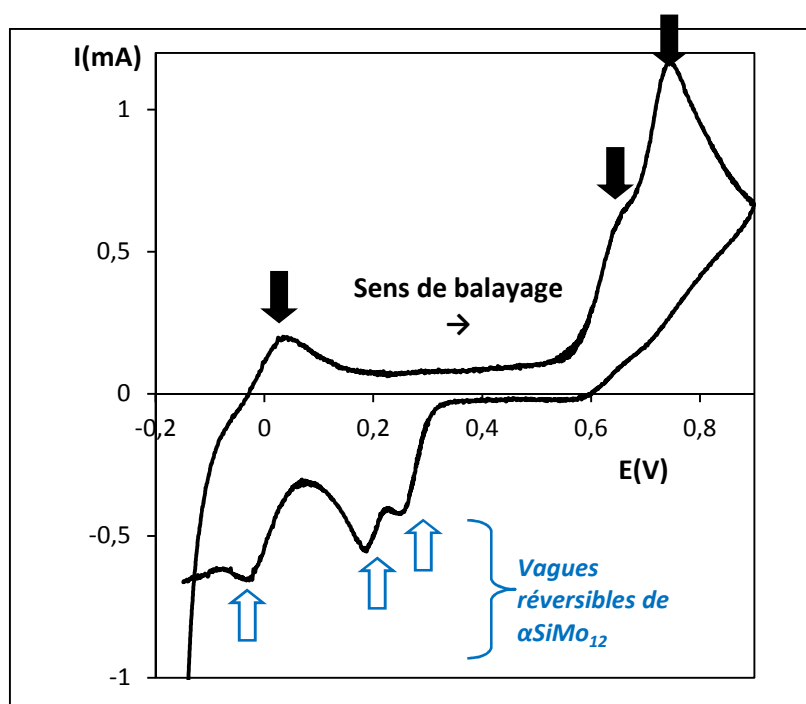
Tableau III-6 : Bandes d'absorption de la solution de synthèse de (IV) α - SiMo₁₀Sn₂

Le spectre obtenu en accord avec les observations antérieures ^[13], présente deux bandes d'absorption dont la plus intense est située à 730nm et la seconde à 625nm de coefficients d'extinction molaire comparables aux données de la littérature^[13]. La valeur élevée de ces coefficients indique que le processus en cause est une transition de transfert de charge qui n'est pas clairement identifiée.

➤ **Etude par voltampérométrie cyclique :**

L'étude par polarographie de l'espèce (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ est complétée par une étude de la réversibilité des processus rédox en voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel. Les expériences sont réalisées après vérification de la formation de l'hétéropolyanion souhaité par polarographie, sur la solution de synthèse (après dilution en milieu HCl 0,5M/ EtOH en proportions 1/1) à l'aide de deux électrodes de platine statiques. Des enregistrements pour différentes vitesses de balayage sont réalisés. Les potentiels considérés sont pris ici par rapport à l'ECS.

Les résultats sont présentés figure III-7:



⇨: Processus réversibles

➡: Processus irréversibles

Figure III-7 : Voltampérométrie cyclique de la solution de synthèse (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$

(balayage 20mV/s, potentiel de départ -140mV)

Position du potentiel de pics anodiques en mV/ ECS	Nature du processus	Attribution
10	Irréversible	IV ↔ VI de α- SiMo ₁₀ Sn ₂
645	Irréversible	II ↔ IV de α- SiMo ₁₀ Sn ₂
725	Irréversible	0 ↔ II de α- SiMo ₁₀ Sn ₂

Tableau III-7 : Réversibilité des vagues de α- SiMo₁₀Sn₂

La voltampérométrie cyclique montre l'absence de réversibilité des processus de réduction **0↔II** et **II↔IV**.

On observe au balayage retour l'apparition de 2 nouvelles vagues à 210 et 280 mV correspondant aux vagues associées aux processus **II↔IV** et **IV↔VI** de l'acide (0) α-SiMo₁₂. Ceci peut s'interpréter par une décomposition des produits d'oxydation de l'hétéropolyanion α- SiMo₁₀Sn₂ en acide silico molybdique.

L'absence de réversibilité des vagues **0↔II** et **II↔IV** confirme les observations effectuées antérieurement ^[13], mettant en évidence l'impossibilité de former des dérivés bi substitués totalement oxydés ou réduits à 2 électrons.

➤ **Conclusion :**

La réduction de l'acide (0) α - H₄SiMo₁₂O₄₀ par le chlorure stanneux, conduit à la formation d'un dérivé réduit à 4 électrons où 2 atomes Mo(VI) sont remplacés par 2 atomes Sn(IV) (la stœchiométrie sera confirmée par l'analyse élémentaire des solides obtenus par précipitation Cf. chapitre IV). La synthèse est optimisée pour 2 équivalents de chlorure stanneux. La réduction à IV électrons est le seul stade de réduction stable dans ce cas.

En solution aqueuse, le dérivé réduit bi substitué évolue en dérivé monosubstitué dont la forme α évolue vers la forme β à degré de réduction constant.

b) L'anion (IV) –H_xSiMo₁₁SnO₄₀^{(10-x)-} en solution :

L'hétéropolyanion réduit (IV) – α₂ - SiMo₁₁Sn est obtenu comme décrit précédemment (4-1-1), par réduction directe de l'acide (0) α-H₄SiMo₁₂O₄₀ par 1 équivalent d'étain en grenaille,

en milieu acide chlorhydrique (0,5M)/ acétonitrile en proportions égales. La réaction de réduction n'est pas immédiate mais l'évolution du composé obtenu vers la forme β plus stable thermodynamiquement est considérablement ralentie par l'utilisation de l'acétonitrile comme co-solvant.

La formation du produit en solution est caractérisée par polarographie, spectrophotométrie d'absorption UV – visible et voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel.

➤ **Polarogramme :**

Une fois la réduction terminée (absence d'évolution polarographique), le polarogramme du composé obtenu est représenté sur la figure III-8:

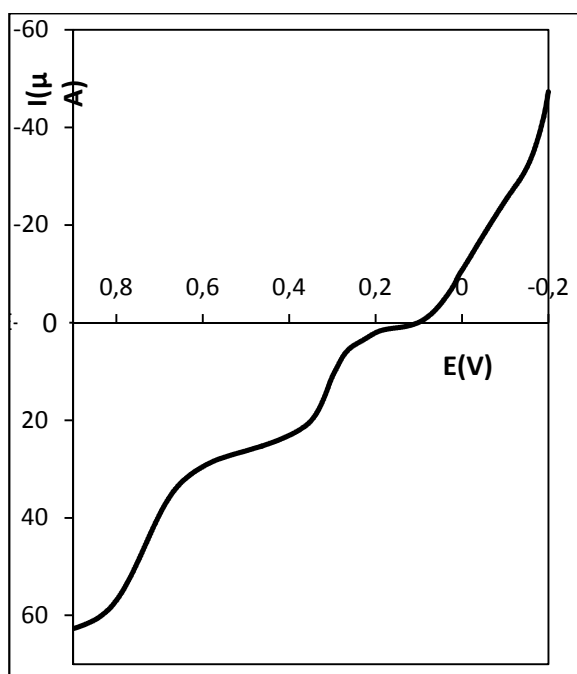


Figure III-8 : Polarogramme de (IV) α_2 -SiMo₁₁Sn dans un mélange 50/50 HCl (1mol.L⁻¹) éthanol à 95%. Electrode tournante de carbone vitreux, référence Ag/AgCl/KCl 3,5mol.L⁻¹

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague observés E _{1/2} (mV)
IV → VI	- 20
II → IV	300
0 → II	750

Tableau III-8 : Tableau des potentiels de ½ vague associés.

➤ **Spectroscopie d'absorption UV – Visible en solution :**

Les spectres UV – visibles ont été enregistrés sur des solutions dégazées de concentration en espèce hétéropolyanioniques égale à 10^{-4} mol.L⁻¹. Le spectre de (IV) α_2 - SiMo₁₁Sn est présenté figure III-9, et les résultats sont consignés dans le tableau III-9:

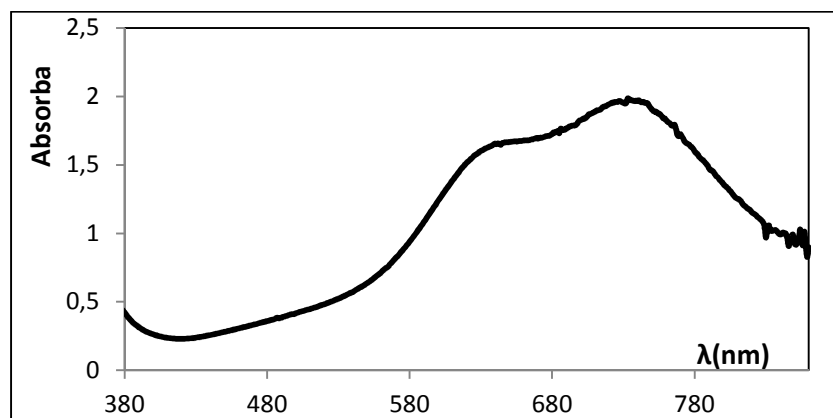


Figure III-9: Spectre d'absorption UV - visible de la solution de synthèse de (IV) α_2 - SiMo₁₁Sn en mélange 50/50 HCl(1M) et CH₃CN ; concentration $\approx 10^{-4}$ mol.L⁻¹, cuve de 1cm.

Position des maxima d'absorption observés en nm		Coefficients d'absorption molaire ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)	
Observés	Rapportés par ⁽¹³⁾	Observés	Rapportés par ⁽¹³⁾
730	730	19600	19500
640	630	16400	15500

Tableau III-9 : Bandes d'absorption de la solution de synthèse de (IV) α_2 - SiMo₁₁Sn

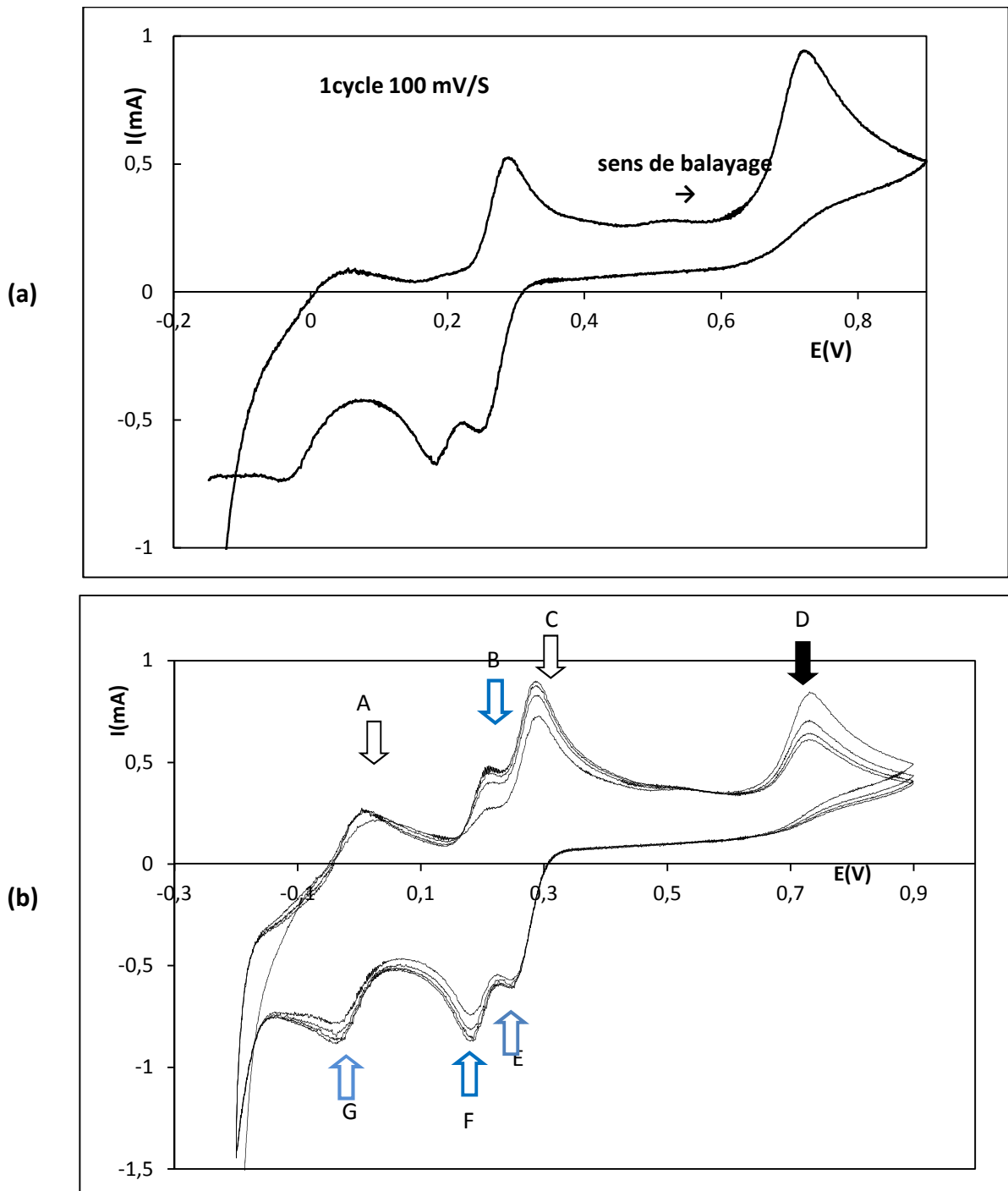
Comme dans le cas de l'espèce (IV) α - SiMo₁₁Sn₂, on observe deux bandes d'absorption, dont la plus intense est située à 730nm et la seconde (moins forte) à 640nm présentant des coefficients d'absorption molaire en accord avec les données de la littérature ^[13] et avec un processus de transfert de charge.

➤ **Etude par voltampérométrie cyclique :**

Les expériences sont réalisées sur la solution de synthèse (après dilution en milieu HCl 1mol.L⁻¹ et EtOH à 95% en proportions volumiques 1/1), après contrôle de la formation de l'hétéropolyanion par polarographie.

Les résultats sont présentés sur la figure III-10:

Solution de synthèse de (IV) – α_2 – $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$



⇨ : Processus réversibles

➡ : Processus irréversibles

Figure III-10 : Voltampérométrie cyclique de la solution de synthèse (IV) α - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$

(a) 1 cycle balayage 100mV/s)

(b) 4 cycles balayage 100mV/s)

Position des potentiels de pics anodiques en mV/ ECS	Nature du processus	Attribution
-50 (A)	Irréversible	IV ↔ VI de α - SiMo ₁₁ Sn
280 (C)	Irréversible	II ↔ IV de α - SiMo ₁₁ Sn
700 (D)	Irréversible	0 ↔ II de α - SiMo ₁₁ Sn

Tableau III-10 : réversibilité des vagues de α_2 - SiMo₁₁Sn

La diminution significative de la vague (D) à 700mV correspondant au processus **0↔II** pour α_2 -SiMo₁₁Sn, montre son irréversibilité.

L'apparition dès le balayage retour des vagues cathodiques (E), (F) et (G) à 260mV, 200mV et -20mV traduit la décomposition des espèces instables en acide (0) α -SiMo₁₂. L'augmentation de la concentration en espèce α -SiMo₁₂ par décomposition de l'espèce monosubstituée à l'étain se traduit par une augmentation significative de ces vagues à mesure des balayages successifs. Cette décomposition en α -SiMo₁₂ prouve l'irréversibilité des processus d'oxydation de α_2 -SiMo₁₁Sn.

Ceci confirme l'impossibilité d'obtenir pour α_2 -SiMo₁₁Sn, des stades de réduction autres que celui à 4 électrons.

➤ **Evolution en solution aqueuse, isomérisation $\alpha \leftrightarrow \beta$:**

Les études cinétiques mettent en évidence l'évolution spontanée du dérivé α_2 -SiMo₁₁Sn en solution aqueuse. Cette évolution conduit à une isomérisation en forme β , plus stable pour les dérivés réduits à 4 électrons (Cf. 4-1-1-3). Cependant, du fait d'une cinétique d'isomérisation assez lente et de la décomposition partielle du composé en solution, l'allure des polarogrammes (présentée figure III-4) reste confuse. La réaction est considérablement accélérée par chauffage de la solution quelques heures à 60°C.

Le terme ultime de l'évolution se traduit par l'apparition d'un polarogramme caractéristique de (IV) β SiMo₁₂. L'ensemble des polarogrammes est regroupé sur la figure III-11 et dans le tableau III-11.

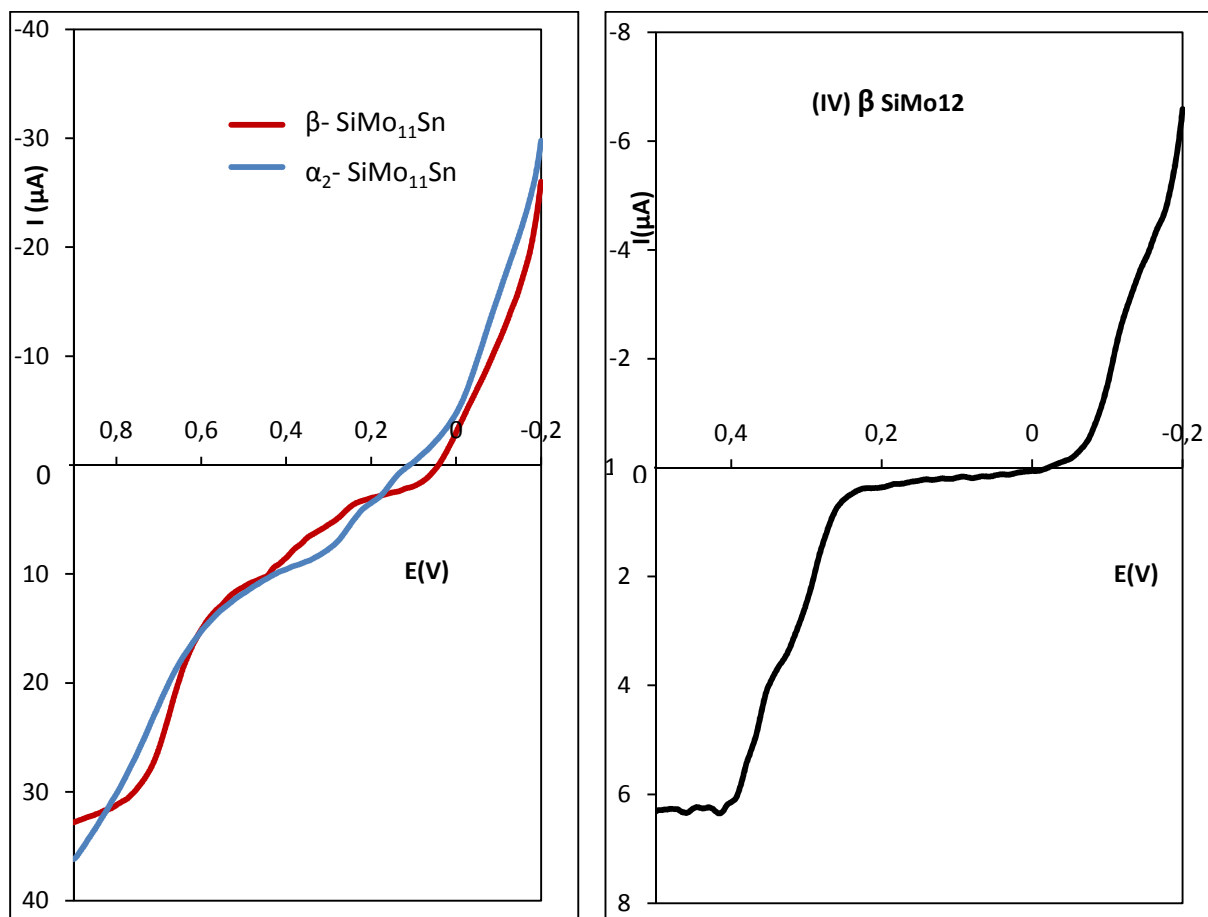


Figure III-11 : Polarogrammes comparé de (IV) α_2 SiMo₁₁Sn, (IV) β SiMo₁₁Sn, (IV) β SiMo₁₂

Composé	Vague d'oxydoréduction	Potentiers de demi-vague observés $E_{1/2}$ (mV)
(IV) β SiMo ₁₁ Sn	IV \rightarrow VI	-50
	II \rightarrow IV	410
	0 \rightarrow II	660
(IV) α_2 SiMo ₁₁ Sn	IV \rightarrow VI	-20
	II \rightarrow IV	300
	0 \rightarrow II	750
(IV) β SiMo ₁₂	IV \rightarrow VI	-110
	II \rightarrow IV	290
	0 \rightarrow II	380
(IV) α SiMo ₁₂	IV \rightarrow VI	-50
	II \rightarrow IV	180
	0 \rightarrow II	290

Tableau III-11 : Potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues observés pour (IV) α - SiMo₁₂, (IV) β - SiMo₁₂, (IV) α_2 - SiMo₁₁Sn et (IV) β SiMo₁₁Sn en mélange 50/50 HCl(1M) et EtOH à 95% (réf Ag/AgCl(3,5M))

Pour confirmer cette évolution, une analyse de la solution par spectrophotométrie UV-Visible à été effectuée. Les résultats sont présentés sur la figure III-12 et le tableau III-12.

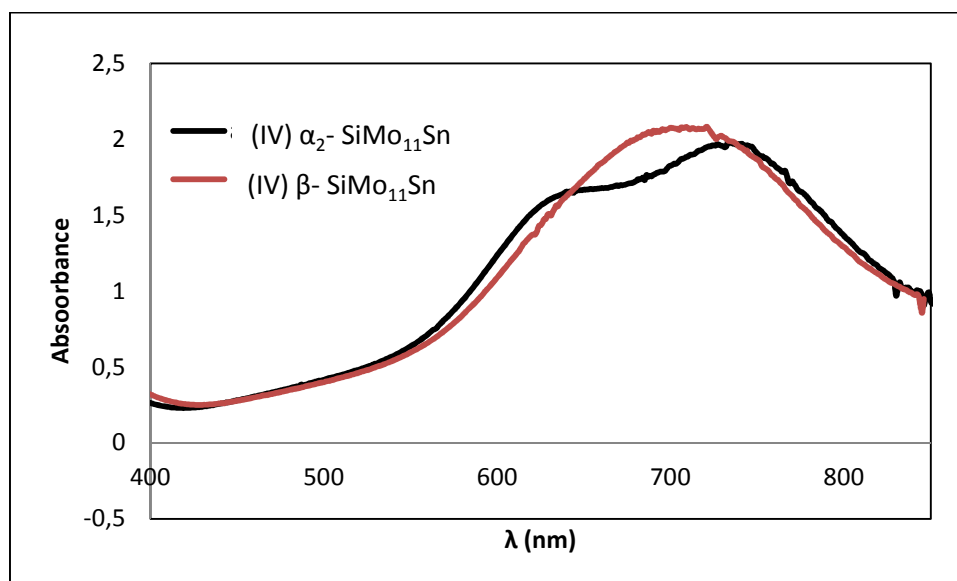


Figure III-12 : Spectre d'absorption UV Visible : évolution de (IV) α_2 - SiMo₁₁Sn en solution aqueuse vers (IV) β - SiMo₁₁Sn; concentration $\approx 10^{-4}$ mol.L⁻¹, cuve de 1cm.

Position des maxima d'absorption observés en nm		Coefficients d'absorption molaire ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)	
Observés	Rapportés par ⁽¹³⁾	Observés	Rapportés par ⁽¹³⁾
700	710	21000	26000

Tableau III-12 : Bandes d'absorption de la solution de synthèse de (IV) β - SiMo₁₁Sn

Le spectre de la solution évolue au cours du temps avec disparition des 2 bandes d'absorption à 640 et 730 nm, caractéristiques de (IV) α_2 - SiMo₁₁Sn, au profit d'une seule bande repérée par un maximum à 700 nm. Ce spectre est caractéristique de l'isomère β du composé (IV) SiMo₁₁Sn.

➤ **Conclusion :**

La réduction de l'acide (0) α - H₄SiMo₁₂O₄₀ par l'étain métallique, aboutit à la formation d'un dérivé réduit à IV électrons mono substitué par un seul ion Sn(IV), α_2 SiMo₁₁Sn, dont la stœchiométrie sera confirmée par l'analyse élémentaire des solides obtenus par

précipitation (Cf. chapitre 4). Ce composé évolue vers la forme isomère β plus stable en solution aqueuse, mais peut être obtenu en milieu hydro organique.

En solution aqueuse, l'isomère (IV) β $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ se forme mais évolue rapidement vers l'isomère (IV) β SiMo_{12} avec précipitation d'acide stannique. L'obtention de ce composé est cependant possible en contrôlant régulièrement par polarographie l'état d'évolution. Comme il s'agit de produits d'évolution, il est difficile de les obtenir purs et les solutions sont des mélanges d'espèces présentant un composé majoritaire.

4-1-2-2) Obtention des dérivés molybdo stanniques réduits à partir des formes réduites à 2 et 4 électrons de l'acide $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$:

a) Prévisions réactionnelles :

Il est possible d'envisager l'obtention des dérivés réduits mono et bi substitués par l'étain en partant des formes réduites de l'acide $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution. Selon que l'on choisit de partir du composé réduit à 2 électrons ou du composé réduit à 4 électrons, la formation des composés, peut être envisagée par réduction (par 1 équivalent de réducteur à II électrons) ou par substitution sur le dérivé réduit à 4 électrons.

Des études préliminaires ont montré que la formation des dérivés réduits substitués à l'étain, suit la séquence suivante :



On peut regrouper les prévisions de réactions dans le tableau III-13:

Réactif de départ	Type de réaction	Nombre d'électrons à apporter	Réactif ajouté		Produit attendu théoriquement
			Type	Stœchiométrie	
(II) α SiMo_{12}	Réduction et substitution	2	Sn(II)	(1éq)	(IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ puis (IV) β $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$
(IV) α SiMo_{12}	Substitution	0	Sn(IV)	(2éq)	(IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$

Tableau III-13 : Réactions envisageables à partir de (II) $\alpha\text{-SiMo}_{12}$ et (IV) $\alpha\text{-SiMo}_{12}$.

Le composé bi substitué se formant préférentiellement au composé mono substitué, il n'est a priori pas envisageable d'obtenir directement le dérivé (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ en n'utilisant qu'un seul équivalent Sn(IV) . On attend plutôt dans ce cas, un mélange d'espèces (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ et (IV) α SiMo_{12} . Des essais seront tentés pour confirmer cette prévision.

Les réactions ont été conduites par réaction directe avec des solutions de synthèse des dérivés réduits (II) α SiMo_{12} et (IV) α SiMo_{12} , ou par réaction avec les acides solides redissous. Cette dernière méthode sera privilégiée ici car elle évite la présence de sous produits de réaction.

Dans le cas où l'on souhaite réaliser une substitution sans réduction, comme c'est le cas en partant de (IV) α SiMo_{12} , le réactif utilisé est l'ion Sn(IV) apportés par le chlorure stannique ($\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$).

b) Réactions à partir de (II) α SiMo_{12} :

➤ Mode opératoire :

A une solution soigneusement dégazée, de concentration voisine de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en hétéropolyanion, obtenue par redissolution de 1 équivalent (2,05g, 10^{-3} mol) d'acide (II) α $\text{H}_6\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$ (le taux d'hydratation n'étant pas connu exactement est pris égal à 13 molécules d'eau comme pour l'acide oxydé) dans 20mL d'acide chlorhydrique $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est additionné 1 équivalent de chlorure stanneux solide. L'ensemble est maintenu sous bullage permanent d'Argon.

➤ Résultats :

Les polarogrammes réalisés par prélèvements successifs d'aliqots du milieu réactionnel, sont présentés sur la figure III- 13.

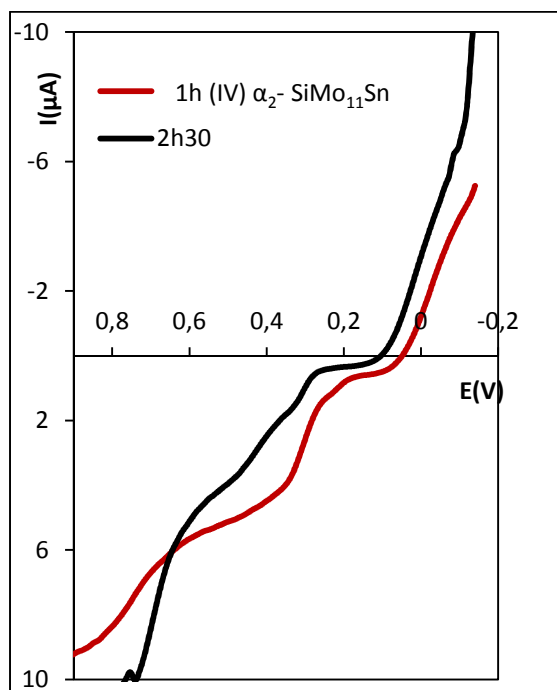


Figure III-13 : Evolution temporelle du mélange stœchiométrique de (II) α SiMo_{12} et Sn(II) .

Polarogramme dans un mélange 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) éthanol à 95%.

L'observation des polarogrammes montre, immédiatement après l'addition de l'agent réducteur, la formation d'un dérivé réduit à 4 électrons, avec apparition des vagues anodiques caractéristiques des composés substitués par l'étain. Les polarogrammes, au début confus, évoluent rapidement. Après 1h, en milieu hydro organique iso volume acide chlorhydrique 1mol.L^{-1} /acétonitrile, on observe le polarogramme caractéristique de l'hétéropolyanion (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$.

En milieu aqueux, l'évolution se poursuit et on observe l'apparition progressive des vagues caractéristiques de (IV) β $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$.

➤ **Conclusion:**

Les résultats obtenus sont conformes aux prévisions. En traitant l'acide réduit (II) α SiMo_{12} , par 1 équivalent de Sn(II) on forme les dérivés mono substitués (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et (IV) β $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$. L'isomérisation peut être bloquée en milieu HCl ($0,5\text{mol.L}^{-1}$)/acétonitrile et permet d'isoler (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$.

c) Réactions à partir de (IV) α SiMo₁₂ :

➤ Mode opératoire :

A une solution dégazée, de concentration voisine de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en hétéropolyanion, obtenue par redissolution de 1 équivalent (2,05g, 10^{-3} mol) d'acide (IV) α H₈SiMo₁₂O₄₀, xH₂O dans 20mL d'acide chlorhydrique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, est additionné 1 équivalent de chlorure stannique solide SnCl₄, 5H₂O. L'ensemble est maintenu sous bullage d'Argon.

➤ Résultats :

Les polarogrammes réalisés par prélèvements successifs du milieu réactionnel, sont présentés sur la figure III- 14.

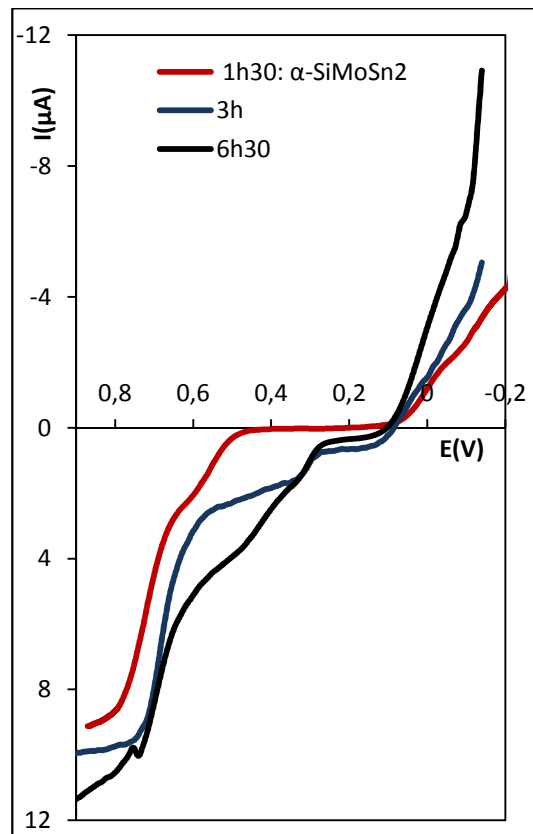


Figure III-14 : Evolution temporelle du mélange de 1 équivalent (IV) α SiMo₁₂ et 2 équivalents de Sn(IV) Polarographie en milieu HCl(0,5M)/EtOH

L'étude polarographique montre la formation de (IV) α SiMo₁₀Sn₂ après introduction de deux équivalents de Sn(IV) dans le milieu. En milieu aqueux, on vérifie une évolution

progressive vers la formation des dérivés mono substitués, avec l'apparition progressive des vagues bi électroniques anodiques à 300mV (II \leftrightarrow IV) et 700mV (0 \leftrightarrow II) correspondant à l'espèce (IV) α_2 SiMo₁₁Sn, puis à 420mV (II \leftrightarrow IV) et 670mV (0 \leftrightarrow II) caractéristiques de l'isomérisation vers la forme (IV) β SiMo₁₁Sn. On observe parallèlement la disparition des 2 vagues cathodiques mono électroniques (IV \leftrightarrow V et V \leftrightarrow VI) caractéristiques de l'espèce bi substituée, au profit d'une seule vague biélectronique (IV \leftrightarrow VI) caractéristique des espèces mono substituées.

En milieu hydro organique isovolume HCl (1mol.L⁻¹)/acétonitrile, l'évolution de (IV) α SiMo₁₀Sn₂ est bloquée.

Conclusion:

Les résultats obtenus confirment les prévisions. En traitant en solution l'acide réduit (IV) α SiMo₁₂, par 2 équivalents de Sn(IV) on observe la formation du dérivé bi substitué (IV) α SiMo₁₀Sn₂. En milieu aqueux, ce dernier évolue vers (IV) α_2 SiMo₁₁Sn puis (IV) β SiMo₁₁Sn, mais, conformément aux observations précédentes, cette évolution est bloquée en milieu hydro organique.

Il est envisageable d'obtenir les différentes espèces molybdostannasiliciques réduites, soit par réduction directe, soit par substitution sur les dérivés réduits. Pour compléter cette étude, il est utile d'étudier le comportement d'un dérivé molybdostannasilicique non réduit, et de réaliser diverses réductions de ce composé.

4-1-2-3) Obtention des dérivés réduits par réduction d'un hétéropolycomposé stanno molybdo silicique non réduit : (0) α_1 -SiMo₁₁O₄₀Sn⁶⁻:

L'existence de dérivés substitués non réduits, issus du remplacement d'un ion Mo(VI) par un ion de rayon voisin a déjà été mentionnée. L'étude qualitative d'un système α -SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ / Sn(IV) met en évidence l'existence d'un dérivé mixte à un pH proche de 5. M. Fournier^[13] a décrit la synthèse d'un sel d'ammonium très soluble de cette espèce mixte au sein de laquelle un ion Mo(VI) est substitué par un ion Sn(IV), et qui sera notée par la suite (0) α_1 -SiMo₁₁Sn (cf. 4-1-1-3 pour la justification de la notation α_1).

a) Synthèse du sel d'ammonium (0) – α_1 -SiMo₁₁Sn :

a-1) Protocole opératoire :

La préparation est délicate car compliquée par l'apparition d'espèces polymères mixtes Sn/Mo dans le domaine de pH utilisé et par l'instabilité de l'espèce en solution aqueuse. La réaction se fera donc sous contrôle cinétique.

La synthèse nécessite la préparation en parallèle de deux solutions de synthèse:

- Une solution A est obtenue par dissolution de 97,5g d'heptamolybdate d'ammonium dans 250mL d'eau bouillante.
- Une solution B est issue de l'addition lente de 50mL de chlorure stannique ($[\text{SnCl}_6^{2-}] = 1\text{mol.L}^{-1}$) en milieu acide chlorhydrique 2 mol.L^{-1} à 250mL à une solution de métasilicate de sodium de concentration $0,2\text{ mol.L}^{-1}$.

La solution B est additionnée très rapidement à la solution A bouillante (l'ébullition doit être franche). L'ensemble jaunit et doit rester limpide. Le système est alors brutalement refroidit à 0°C (trempe) en plongeant le réacteur dans un bain d'azote liquide (ce refroidissement brutal est fondamental pour garantir la stabilité de l'espèce formée) et l'ensemble est conservé à cette température pendant plusieurs heures.

Au refroidissement, il se forme un précipité, plus ou moins abondant, de molybdostannate d'ammonium.

Ce précipité très fin est filtré sur papier whatman n°1 et l'addition par petites fractions de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) solide au filtrat, conduit à la précipitation d'un solide jaune pâle très fin et très soluble. Ce solide est filtré sur fritté de porosité 5, séché sous air et analysé. Il montre la présence partielle du sel d'ammonium de (0) α SiMo₁₂.

Une nouvelle addition de nitrate d'ammonium sur le second filtrat permet d'isoler une quantité significative de solide exempt de (0) α $(\text{NH}_4)_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Une recristallisation peut être réalisée dans l'eau froide.

a-2) Caractérisations :

Seules les caractérisations en solution seront décrites ici. Les caractérisations réalisées sur le solide seront présentées dans le chapitre 4, lors de l'étude des solides.

➤ **Spectroscopie d'absorption UV visible :**

L'étude par spectroscopie UV Visible ne permet pas de distinguer les espèces $(0) - \alpha_1$ - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et $(0) - \alpha$ - SiMo_{12} , les spectres étant quasiment identiques. Le changement de symétrie de structure occasionné par la substitution est faible et l'absorption résultant du transfert de charge des atomes d'oxygènes vers les atomes de molybdène est similaire pour les deux espèces.

➤ **Polarographie :**

Le remplacement d'un ion Mo(VI) par un ion Sn(IV) augmente la charge négative globale de l'hétéropolyanion, ce qui se traduit par un déplacement des valeurs des potentiels de demi-vagues vers les potentiels négatifs. Cependant, le polarogramme de $(0) - \alpha_1$ - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ en milieu acide chlorhydrique 0,5M est peu différent de celui de $(0) - \alpha$ - SiMo_{12} car l'espèce est protonnée $\alpha_1\text{-H}_2\text{SiMo}_{11}\text{SnO}_{40}^{4-}$ et de charge égale à celle de $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Ceci rend leur distinction délicate. Les polarogrammes ont donc été enregistrés à pH plus élevé (tampon acide acétique/ acétate de sodium 1 mol.L^{-1} pH = 4,8) milieu dans lequel il est plus facile de les distinguer.

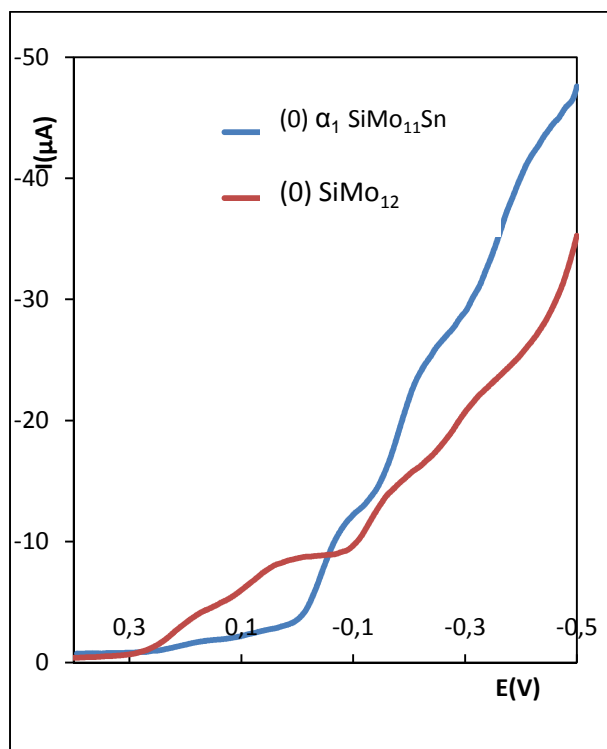


Figure III-15 : Polarogrammes de $(0) - \alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{Sn}$ et de $(0) - \alpha\text{-SiMo}_{12}$ réalisés en tampon acétique.

Composé	Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague observés $E_{1/2}$ (mV)
(0) α_1 SiMo ₁₁ Sn	IV \rightarrow VI	-370
	II \rightarrow IV	-180
	0 \rightarrow II	-40
(0) α SiMo ₁₂	IV \rightarrow VI	-290
	II \rightarrow IV	-130
	I \rightarrow II	70
	0 \rightarrow I	200

Tableau III-14: Potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues comparés des espèces (0) – α_1 -SiMo₁₁Sn et de (0) – α -SiMo₁₂ en tampon acétique.

Pour l'acide (0) – α -SiMo₁₂ à ce pH, la vague la plus anodique se dédouble en deux vagues mono électroniques, correspondant aux processus $0 \leftrightarrow I$ et $I \leftrightarrow II$. Au contraire de l'espèce (0) – α_1 -SiMo₁₁Sn, ces deux vagues possèdent des potentiels de demi-vague nettement positif. Ainsi, l'absence de vagues dans ce domaine sur le polarogramme confirme l'obtention de (0) – α_1 -SiMo₁₁Sn sans traces d'acide (0) – α -SiMo₁₂.

➤ **Voltamétrie cyclique :**

Afin d'envisager la réduction de l'espèce (0) – α_1 -SiMo₁₁Sn en solution, il est nécessaire de confirmer la réversibilité des processus rédox par voltampérométrie cyclique. Les résultats sont présentés sur la figure III-16 et dans le tableau III-15.

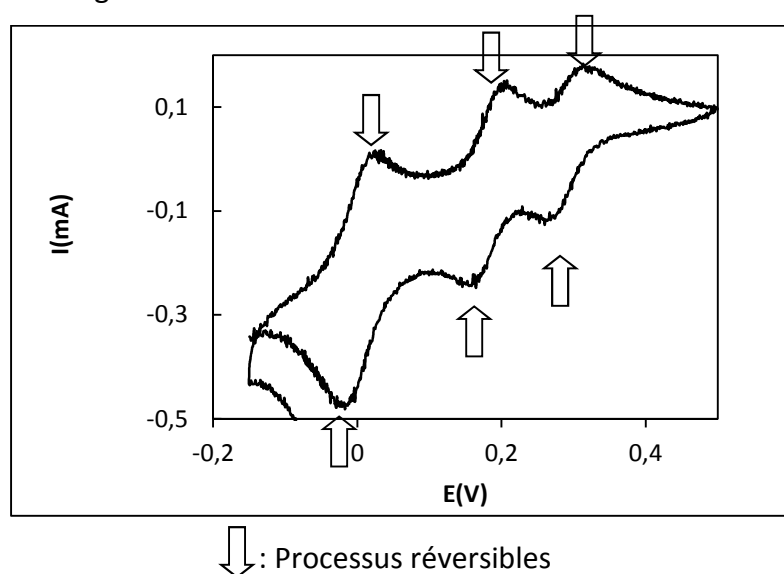


Figure III-16 : Voltamétrie cyclique de (0) – α_1 -SiMo₁₁Sn en milieu, isovolume HCl(1M)/EtOH à 95% (balayage 100mV/s)

Processus rédox considéré	Potentiel de pic anodique E_a (en mV)	Potentiel de pic cathodique E_c (en mV)	$E_a - E_c$ (en mV)
$0 \leftrightarrow II$	25	-5	30
$II \leftrightarrow IV$	190	160	30
$IV \leftrightarrow IV$	295	265	30

Tableau III-15 : potentiels de pics anodiques et cathodiques et différence de potentiel de pic

Les trois vagues de réduction bi électroniques sont réversibles comme le montre l'écart entre les potentiels de pics anodiques et cathodiques. Cette constatation permet d'envisager la réduction de l'espèce hétéropolyanionique en solution par voie chimique et électrochimique et en particulier la formation de dérivés réduits à 2 et 4 électrons.

b) Réduction de (0) α_1 -SiMo₁₁Sn par voie électrochimique :

b-1) Mise en place de l'électrolyse :

L'électrolyse de la solution est effectuée dans des conditions similaires à celles décrites pour les acides α H₄SiMo₁₂O₄₀ et α H₃PMo₁₂O₄₀ (Chapitre 2, 3-).

- Le compartiment cathodique, siège de la réduction, est rempli par 35mL d'une solution aqueuse chlorhydrique ($[H_3O^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) du sel d'ammonium de (0)- α -SiMo₁₁Sn de concentrations $[Si] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le compartiment anodique est rempli avec 50mL d'une solution aqueuse dégazée d'acide chlorhydrique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) isotonique de la solution cathodique.

Les solutions des deux compartiments sont soigneusement dégazées, et maintenues sous bullage d'Argon en cours d'électrolyse.

Le suivi de la réaction est assuré par coulométrie et potentiométrie.

b-2) Choix du potentiel de réduction :

L'électrolyse ayant lieu en milieu aqueux, de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide chlorhydrique, le choix du potentiel se fait en examinant le polarogramme de l'espèce hétéropolyanionique dans ces conditions.

Comme déjà précisé, dans ces conditions de milieu les polarogrammes des espèces (0) α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et (0) α - SiMo_{12} sont très proches et par conséquent le potentiel de travail choisit est proche :

$$\Delta E_C = E_C - E_{\text{réf}} = -10\text{mV}$$

b-3) Résultats :

La courbe représentant le potentiel de la solution ΔE_{sol} en fonction de la quantité d'électricité, permet de suivre quantitativement l'évolution de la solution. La courbe $\Delta E_{\text{sol}} = f(Q)$ est représentée sur la figure III-17:

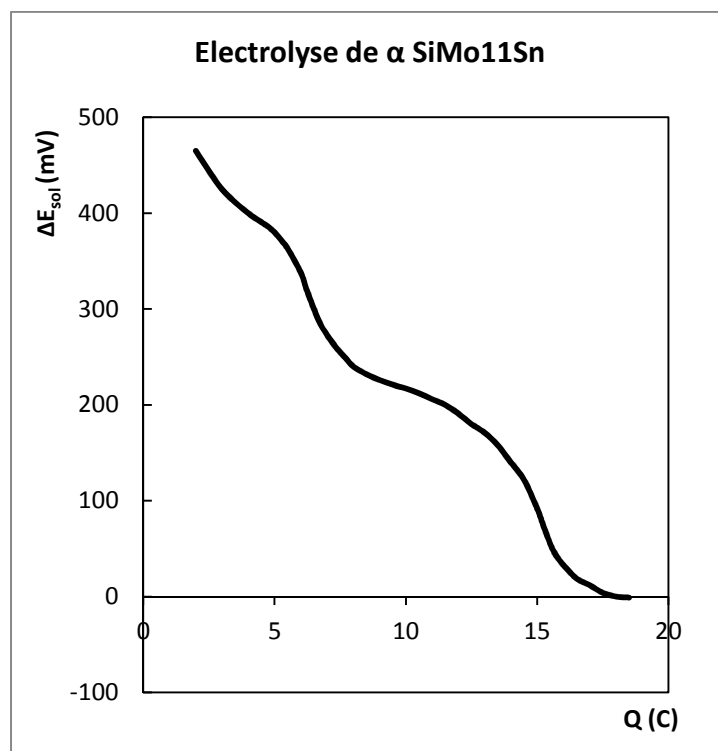


Figure III-17 : Suivi coulométrique de l'électrolyse d'une solution aqueuse du sel d'ammonium de (0)- α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}$.

La détermination de la quantité de charges consommées lors de la formation des espèces réduites à 2 et 4 électrons se fait par la méthode des tangentes.

On trouve ainsi :

$$Q_{II}^{\text{exp}} = 6,5\text{C} \text{ et } Q_{IV}^{\text{exp}} = 14,5\text{C}$$

La quantité de charges théorique Q_{II}^{th} (C) pour une réduction quantitative de $n_{HPA} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ mol (35mL de solution à 10^{-3} mol.L⁻¹) à 2 et 4 électrons est de :

$$Q_{II}^{Th} = 6,75 C \text{ et } Q_{IV}^{Th} = 13,5C$$

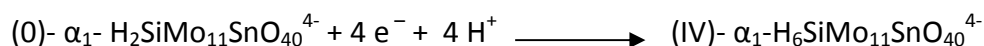
Les valeurs théoriques et expérimentales sont en bon accord ce qui confirme la fiabilité de l'électrolyse dans ces conditions.

b-4) Interprétation – suivi de la réduction :

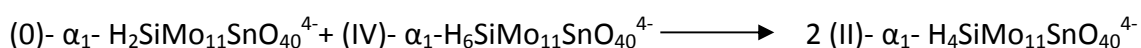
➤ Réactions en solution :

Les deux sauts de potentiels observés sont attribués à la formation quantitative des espèces réduites à 2 et 4 électrons. Comme pour l'acide α -H₄SiMo₁₂O₄₀, un processus en 2 étapes est envisageable:

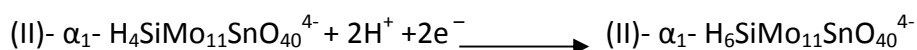
- La formation à l'électrode de l'espèce réduite à 4 électrons (par transferts mono électroniques successifs rapides), selon le schéma:



Le composé réduit à 4 électrons réagissant immédiatement en solution avec le dérivé non réduit :



- Puis formation du dérivé réduit à IV électrons par réduction direct du composé réduit à 2 électrons :



➤ Suivi temporel de l'électrolyse :

Pour contrôler la formation des dérivés réduits (II) α_1 -SiMo₁₁Sn et (IV) α_1 -SiMo₁₁Sn, les polarogrammes sont réalisés en tampon acide acétique/acétate de sodium. Les résultats sont rapportés figure III-18:

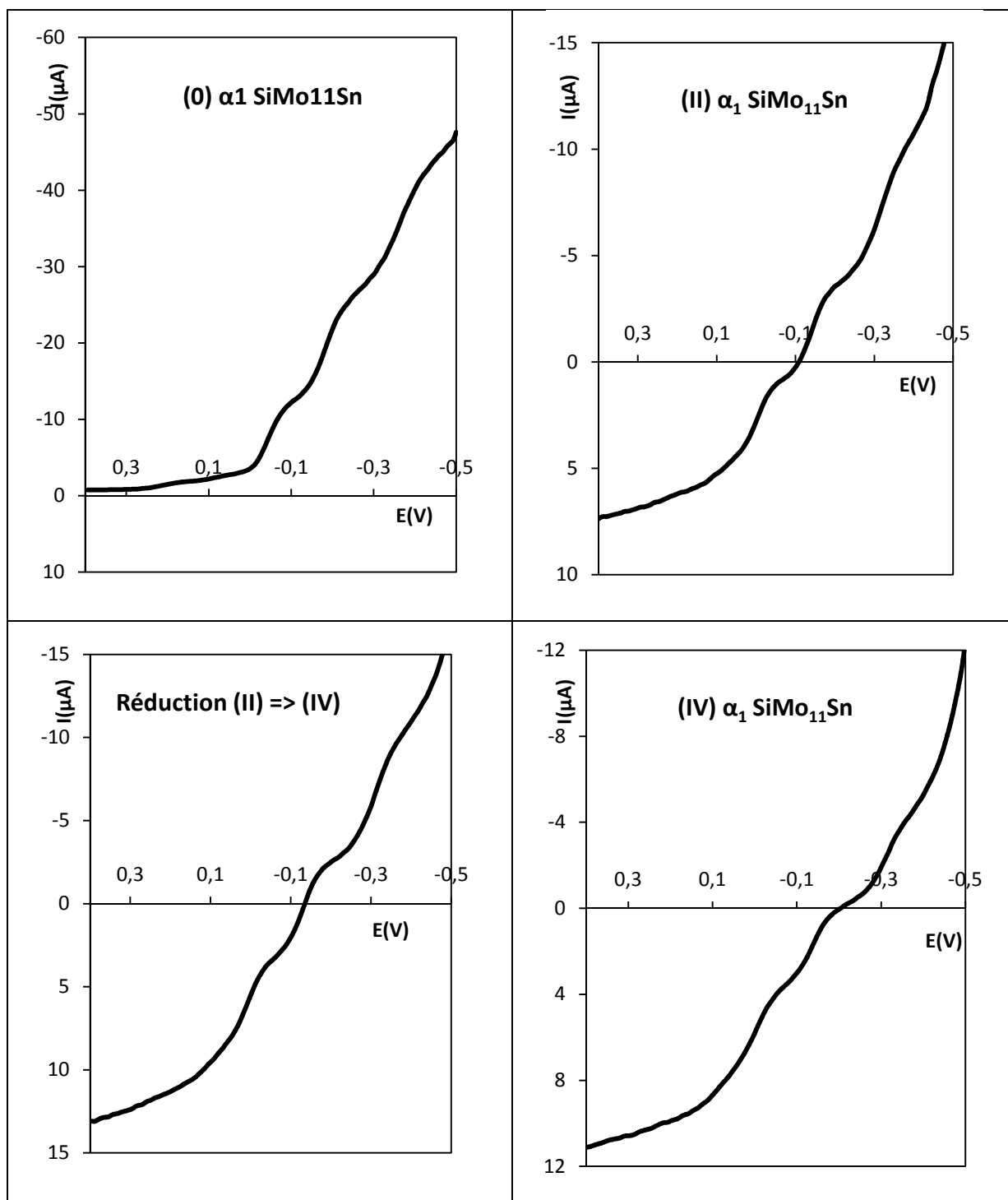


Figure III-18 : Suivi temporel de l'électrolyse d'une solution aqueuse du sel d'ammonium de $(0)\text{-}\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}$.

Le suivi temporel montre la formation progressive de l'espèce réduite à II électrons puis du composé réduit à 4 électrons. L'allure globale des polarogrammes, ainsi que le caractère inchangé des potentiels de demi-vagues, confirme l'absence d'évolution (décomposition, ou

isomérisation) significative au cours de la réduction (on observe une simple translation du polarogramme de (0)- α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}$ vers la région anodique. L'espèce mono substituée réduite à 4 électrons, isomère α , présente cependant un polarogramme distinct de l'espèce préalablement notée (IV)- α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$. C'est pour distinguer ces deux isomères que la notation α_1 et α_2 a été utilisée.

➤ **Conclusion :**

L'électrolyse à potentiel contrôlé permet de préparer 2 nouvelles espèces réduites monosubstituées à l'étain dont les polarogrammes diffèrent notablement, dans un mélange 50/50 de HCl (1mol.L^{-1}) et EtOH à 95%, de ceux des espèces (IV)- α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et (IV)- β - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ (Cf. Figure III-19). Il est ainsi possible d'obtenir un dérivé réduit à 2 électrons ce qui n'avait pas pu être réalisé pour les 2 autres dérivés mono substitués.

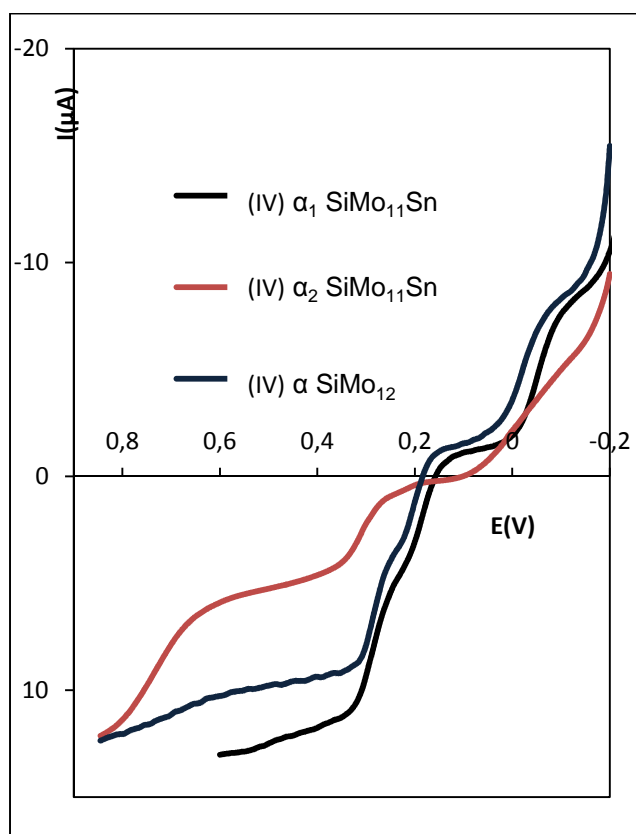


Figure III-19 : Polarogrammes comparés des dérivés réduits (IV)- α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$, (IV)- α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et (IV)- α - SiMo_{12} dans un mélange 50/50 de HCl(1mol.L^{-1}) et EtOH à 95%.

Cette expérience confirme par ailleurs le contrôle du produit de réduction. Le suivi de la courbe coulométrique permet de connaître en temps réel la composition de la solution, et, de s'arrêter pour isoler l'espèce de degré de réduction voulu.

c) Réduction de (0) α_1 -SiMo₁₁Sn par voie chimique :

c-1) Protocoles opératoires :

Les réactions de réduction chimique sont conduites dans des conditions similaires à celles des acides (0)- α -H₄SiMo₁₂ et (0)- α -H₃PMo₁₂ (Cf. chapitre II-2). Les solutions sont préparées par dissolution du sel d'ammonium dans l'eau ou en solvant hydro organique (eau/acétonitrile en proportions égales) et telles que [Si] = 0,5mol.L⁻¹. L'ensemble est soigneusement dégazé et maintenu sous bullage d'argon tout au long de la réaction.

L'agent réducteur est introduit dans la solution en une seule fois et le contrôle de l'avancement de la réduction est effectué par polarographie par prélèvements successifs de petites fractions de solution.

Ces polarogrammes sont enregistrés en tampon acétique, milieu dont le pH permet de discerner les espèces α_1 -SiMo₁₁Sn et α -SiMo₁₂.

Les agents réducteurs utilisés, sont :

- Solution aqueuse dégazée de MoCl₃, de concentration [Mo(III)] = 0,5mol.L⁻¹ obtenue par dissolution de trichlorure de molybdène MoCl₃ dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration [H₃O⁺] = 2mol.L⁻¹.
- Hydrazine NH₂NH₂.
- Borohydrure de sodium NaBH₄ solide.

Les quantités d'agent réducteur additionnées dépendent du degré de réduction souhaité (2 ou 4 électrons). Les stœchiométries des réactions sont regroupées dans le tableau III-16.

Agents réducteurs utilisés	Nature du milieu	Stœchiométries indicatives (HPA/agent réducteur)	HPA souhaité
Mo (III)	Aqueux	1/1	(II) SiMo ₁₁ O ₄₀ Sn
H ₂ N – NH ₂	Aqueux	2/1	
NaBH ₄	Hydro organique (H ₂ O/CH ₃ CN)	1/1	
Mo (III)	Aqueux	½	(IV) SiMo ₁₁ O ₄₀ Sn
H ₂ N – NH ₂	Aqueux	1/1	
NaBH ₄	Hydro organique (H ₂ O/CH ₃ CN)	1/2	

Tableau III-16 : Stœchiométrie des réactions de réduction de (0) α_1 - SiMo₁₁Sn par différents agents réducteurs.

c-2) Observations et caractérisations :

➤ Réduction par l'hydrazine en milieu aqueux :

La solution se colore immédiatement en bleu, caractéristique de la formation d'une espèce polyanionique réduite. Cependant, le contrôle polarographique en tampon acétique met en évidence la formation de dérivés réduits à 2 et 4 électrons de α SiMo₁₂. On remarque en particulier l'apparition d'une vague dédoublée à +70 mV et +200mV correspondant aux 2 réductions mono électroniques ($0 \leftrightarrow I$ et $I \leftrightarrow II$). Cette observation est confirmée en polarographiant la solution en milieu acide chlorhydrique (0,5 mol.L⁻¹)/EtOH. Les résultats sont présentés figure III-20:

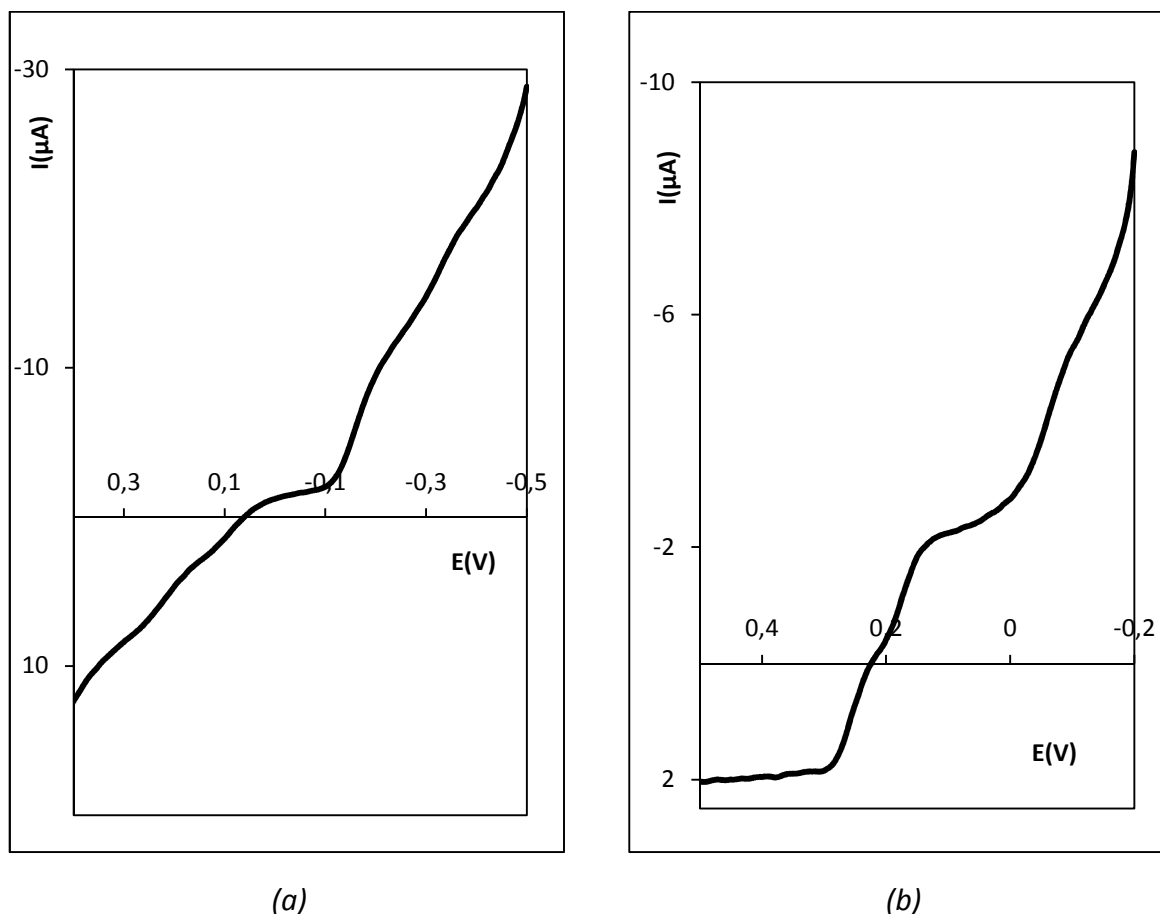


Figure III-20 : Réduction d'une solution aqueuse du sel d'ammonium de $(0)\text{-}\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}$ par l'hydrazine.

(a) Polarogramme en tampon acétique CH_3COOH (1mol.L^{-1})/ CH_3COONa (1mol.L^{-1})

(b) Polarogramme en mélange isovolume HCl (1mol.L^{-1})/éthanol à 95%

Ces résultats montrent, dans les conditions de la réduction, la décomposition de l'hétéropolyanion $\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}$. Ceci peut être dû à un pH trop élevé induit par l'emploi d'hydrazine pure.

Il n'est donc pas possible d'obtenir les dérivés réduits souhaités à partir de l'hydrazine dans ces conditions.

➤ Réduction par MoCl_3 :

Les polarogrammes des solutions des réactions de réductions par l'ion $\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ montrent la formation des espèces réduites à 2 et 4 électrons. Le suivi de l'avancement de la réaction identifie la formation du dérivé réduit au bout d'une heure de réaction, sans

évolution (décomposition ou isomérisation) particulière. A aucun moment n'apparait le polarogramme de l'espèce $\alpha\text{-SiMo}_{12}$. Les résultats présentant l'avancement de la réaction de réduction par 1 équivalent de Mo(III) sont regroupés sur la figure III- 21.

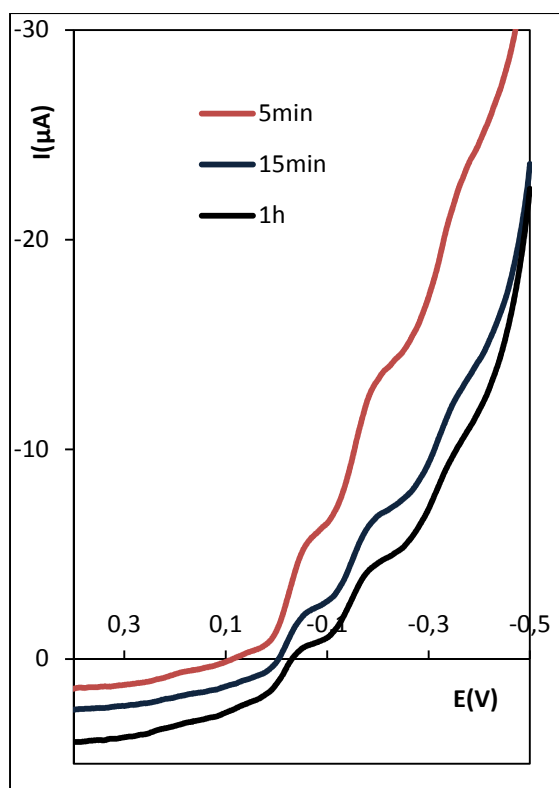


Figure III-21 : Evolution temporelle de la réduction d'une solution aqueuse du sel d'ammonium de $(0)\text{-}\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}$ par un équivalent de $\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ en tampon acétique CH_3COOH (1mol.L^{-1})/ CH_3COONa (1mol.L^{-1})

➤ **Réduction par NaBH_4 :**

La réduction par le borohydrure de sodium est conduite en milieu hydro organique comme indiqué par ailleurs. L'observation des polarogrammes montre la formation quantitative des dérivés réduits à 2 et 4 électrons. La figure III-22 illustre la formation du dérivé réduit à 4 électrons.

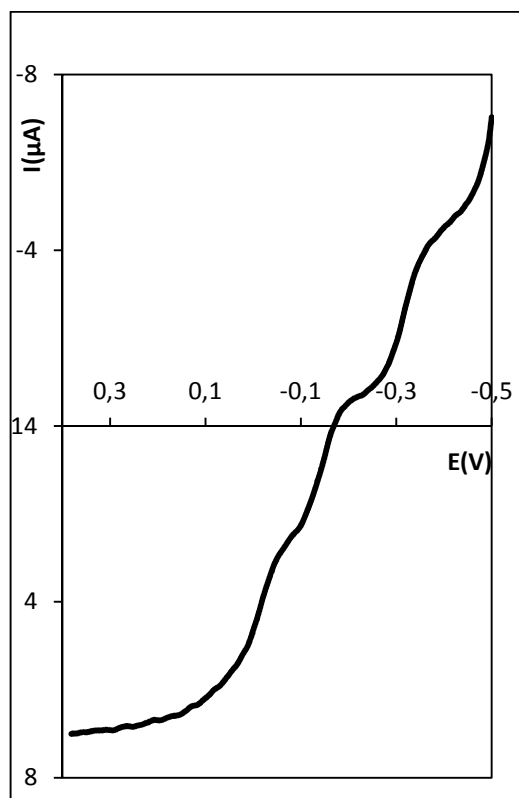


Figure III-22 : *(IV)- α_1 -SiMo₁₁O₄₀Sn obtenu par réduction d'une solution aqueuse du sel d'ammonium par NaBH₄.*

➤ **Conclusion :**

Les réductions par voie chimiques utilisant comme agent réducteurs Mo(III) ou le borohydrure de sodium (NaBH₄) permettent, en contrôlant l'avancement de la réaction par polarographie d'obtenir les hétéropolyanions monosubstitués réduits à 2 et 4 électrons.

On peut remarquer que les concentrations des solutions sont nettement plus élevées que dans le cas d'une électrolyse, ce qui permet l'obtention plus facile de sels (Cf. chapitre IV) en quantités significatives.

4-1-3) Bilan : relations de filiation des espèces silico stanno molybdiques en solution :

L'ensemble des relations de filiation et des voies de synthèses des différentes espèces hétéropolyanioniques est résumé dans le schéma de la figure III-23.

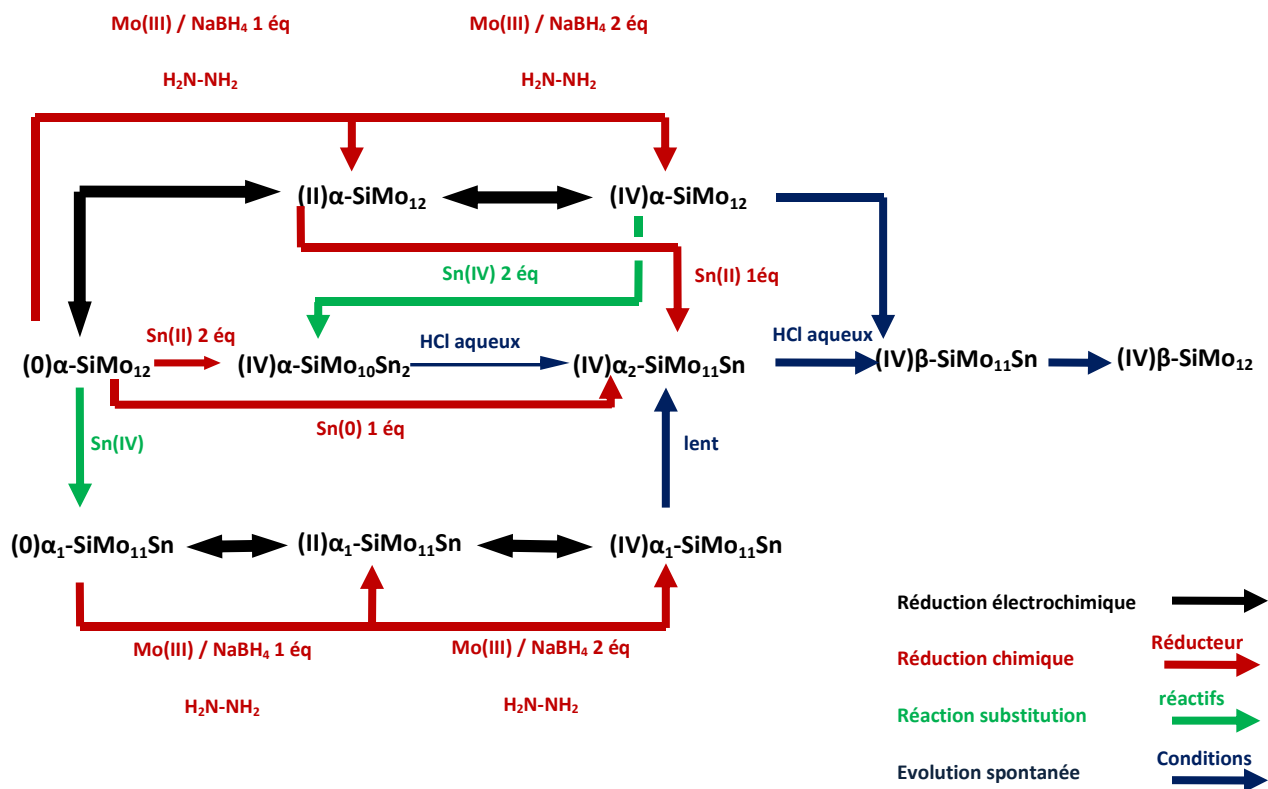


Figure III-23 : relations de filiation des esp\u00e8ces silico stanno molybdiques en solution

4-2) Syst\u00e8mes d\u00e9riv\u00e9s de (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:

Le comportement des d\u00e9riv\u00e9s de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en pr\u00e9sence d'\u00e9tain a \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9 par analogie avec le syst\u00e8me silicomolybdique. La diff\u00e9rence principale r\u00e9side dans la cin\u00e9tique d'isom\u00e9risation qui, dans le cas des d\u00e9riv\u00e9s phospho molybdiques, est consid\u00e9rablement acc\u00e9l\u00e9r\u00e9e. Ceci complique l'\u00e9tude des r\u00e9actions en solution et, \u00e0 ce titre, une \u00e9tude cin\u00e9tique pr\u00e9alable des r\u00e9actions de r\u00e9ductions de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en pr\u00e9sence d'un agent r\u00e9ducteur de type Sn(II) ou Sn(0) est indispensable.

4-2-1) Suivi polarographique de la formation des esp\u00e8ces r\u00e9duites - influence du solvant :

Par analogie avec les r\u00e9ductions rapport\u00e9es en 4-1-1, on \u00e9tudie le comportement de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ suite \u00e0 l'addition de:

- 1 équivalent d'étain métallique Sn(0)
- 2 équivalents de chlorure Stanneux SnCl₂, 2H₂O.

Les réactions sont réalisées en milieu chlorhydrique aqueux, en milieu hydro organique (HCl /Acétonitrile ou 1,4 dioxane), tel que [H₃O⁺] = 0,5mol.L⁻¹. Le suivi est toujours réalisé par polarographie, dans une solution dégazée de HCl (1mol.L⁻¹)/ EtOH en proportions volumiques 50/50, de prélèvements du milieu réactionnel à différents intervalles de temps.

4-2-1-1) Suivi cinétique de la réduction de l'acide phosphomolybdique par l'étain métallique Sn(0) par polarographie:

Les études en milieu aqueux ont montré une évolution très rapide conduisant à des polarogrammes confus, inexploitable. Pour mettre en évidence la formation d'espèces réduites en solution, les études ont été menées en milieu hydro organiques pour ralentir les phénomènes de décomposition et d'isomérisation.

➤ Protocole opératoire :

On dissous sous bonne agitation, 1 équivalent d'acide α-phosphomolybdique ((0)-α-H₃PMo₁₂O₄₀, 13H₂O) (5,14g, 2,5.10⁻³mol), dans 100mL d'une solution isovolume d'acide chlorhydrique (1mol.L⁻¹) et de solvant organique (Acétonitrile ou 1,4 dioxane), préalablement soigneusement dégazée par bullage d'argon.

A la solution précédente et en maintenant l'ensemble sous atmosphère d'Argon, on ajoute 1 équivalent d'étain en grenaille Sn(0) (0,297g, 2,5.10⁻³mol). Le métal réagit rapidement et la solution prend immédiatement une coloration bleue prononcée.

➤ Résultats – polarogrammes

Les résultats sont présentés sur la figure III-24:

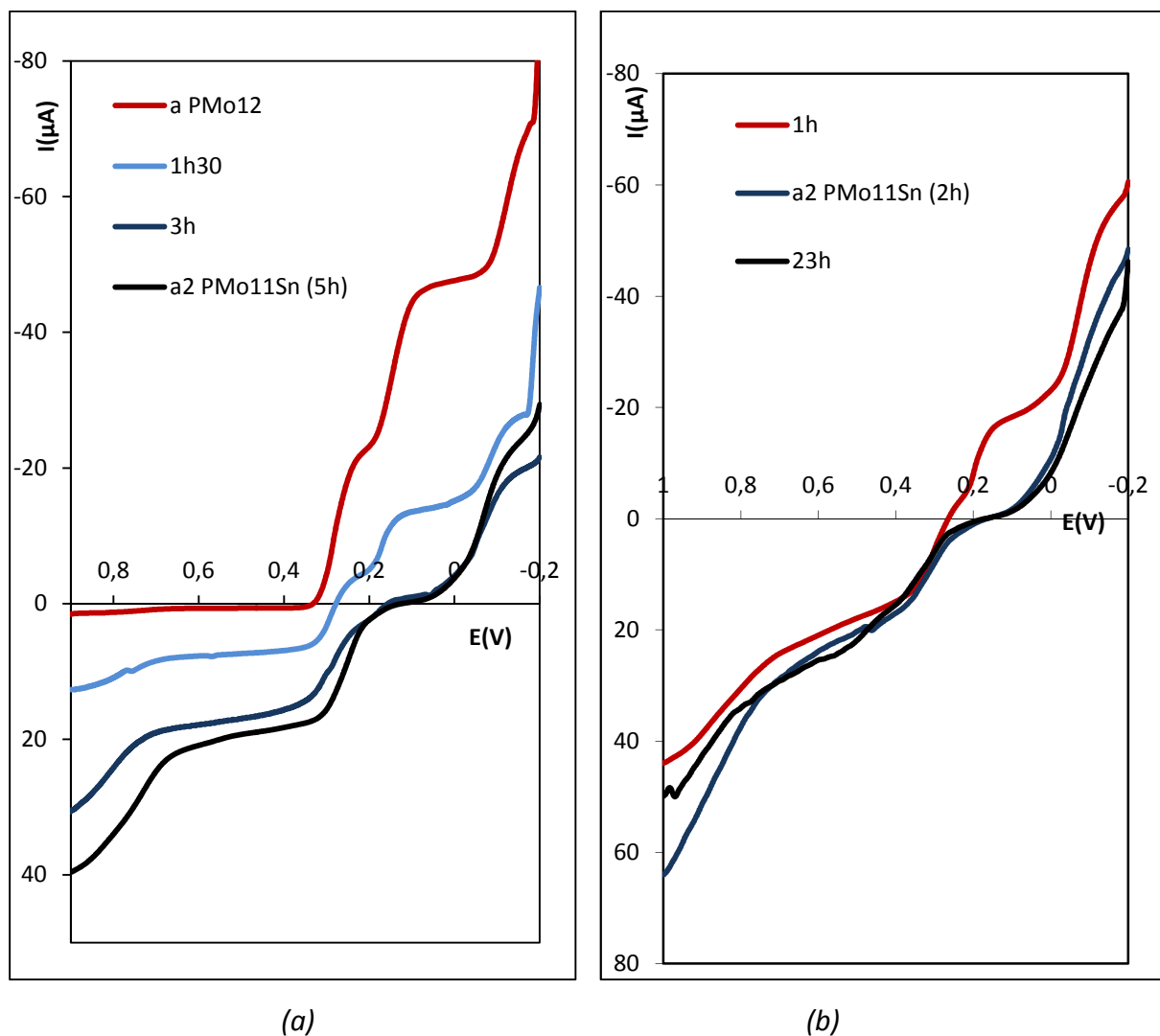


Figure III-24: Suivi cinétique par polarographie de la réduction de l'acide $(0)\text{-}\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par 1 équivalents de $\text{Sn}(0)$ en milieu iso volume:

(a) $\text{HCl}(1\text{M})/1,4$ dioxane

(b) $\text{HCl}(1\text{M})/\text{Acétonitrile}$.

➤ **Observations et interprétations :**

Dans les 2 cas, l'examen des polarogrammes montre la formation d'espèces réduites avec apparition d'une vague anodique à 810mV. Parallèlement, la vague correspondant au processus $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$ de l'acide $\alpha\text{-PMo}_{12}$ disparaît alors que la vague la plus cathodique ($\text{IV} \leftrightarrow \text{VI}$) n'est que peu affectée. Au bout de quelques heures, le polarogramme n'évolue plus pendant plusieurs jours en milieu acide chlorhydrique/ 1,4 dioxane. Par analogie avec les

observations effectuées sur les systèmes silico molybdiques, on nommera l'hétéropolyanion correspondant (IV) α_2 PMo_{11}Sn (la confirmation de la composition sera fournie par les analyses élémentaires des solides, cf. chapitre 4).

Les caractéristiques polarographiques de cet hétéropolyanion sont regroupées dans le tableau III-17, et comparées aux potentiels observés pour l'analogue (IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$:

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague observés pour (IV) α_2 - PMo_{11}Sn	Potentiels de demi-vague observés pour (IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$
IV \rightarrow VI	-60	-20
II \rightarrow IV	260	310
0 \rightarrow II	810	730

Tableau III-17 : Potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues comparés de (IV) α_2 - PMo_{11}Sn et (IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ en milieu HCl (0,5M)/ EtOH sur électrode de Carbone vitreux

En accord avec les données de la littérature ^[19,20], on constate que les potentiels relevés pour les espèces phosphorées sont plus élevés, pour le premier stade de réduction, que pour les espèces silicées, ce qui confirme leur caractère plus réductible.

Par ailleurs, on remarque que, si l'obtention de ce composé est observée dans les deux milieux avec des vitesses de formation assez proches, l'évolution n'est pas complètement bloquée en milieu acide chlorhydrique/acétonitrile, puisqu'après 23h on observe le déplacement sensible de la vague $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$ vers des potentiels plus élevés, caractéristique d'une isomérisation vers la forme β plus stable dans cet état de réduction.

Au cours des différentes expériences réalisées, il n'a pas été possible d'isoler le composé (IV) β PMo_{11}Sn , du fait de sa dégradation rapide en (IV) β PMo_{12} terme ultime de l'évolution.

➤ **Conclusion :**

La réduction de l'acide α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par un équivalent d'étain métallique, conduit, comme dans le cas de la réduction de α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et dans les mêmes conditions, à la formation de dérivés réduits à 4 électrons mono substitués par Sn(IV) . Le composé noté (IV) α_2 - PMo_{11}Sn , par analogie avec les systèmes silicomolybdiques, évolue même en milieu hydro organique vers l'isomère (IV) β - PMo_{11}Sn qui se dégrade lui-même en (IV) β - PMo_{12} . La

cinétique d'évolution peut cependant être ralentie en utilisant un solvant acide chlorhydrique / 1,4 dioxane en proportion égale, et permet l'obtention de l'isomère (IV) α_2 - PMo_{11}Sn .

4-2-1-2) Suivi cinétique de la réduction de l'acide phosphomolybdique par l'ion Sn(II) :

Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les systèmes silico molybdiques. L'agent réducteur est le chlorure stanneux, qui apporte deux équivalents d'électrons par équivalent de composé introduit.

Du fait de l'évolution très rapide en milieu aqueux, les études se sont concentrées sur l'utilisation de solvants hydro organiques pour ralentir les réactions de dégradation et d'isomérisation.

➤ Protocole opératoire :

Deux équivalents de chlorure stanneux dihydraté ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) (1,126g, 5.10^{-3}mol) sont additionnés à une solution dégazée obtenue par dissolution d'un équivalent d'acide α -phosphomolybdique ((0)- $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) (5,14g, $2,5.10^{-3}\text{mol}$) en milieu isovolume acide chlorhydrique (1mol.L^{-1}) et solvant organique (acétonitrile ou 1,4 dioxane).

L'avancement de la réduction est suivi par polarographie en introduisant 0,5mL du milieu réactionnel dans 15mL d'une solution dégazée isovolume de HCl (1mol.L^{-1}) et d'éthanol EtOH à 95%.

➤ Résultats – polarogrammes :

Les résultats sont présentés figure III-25:

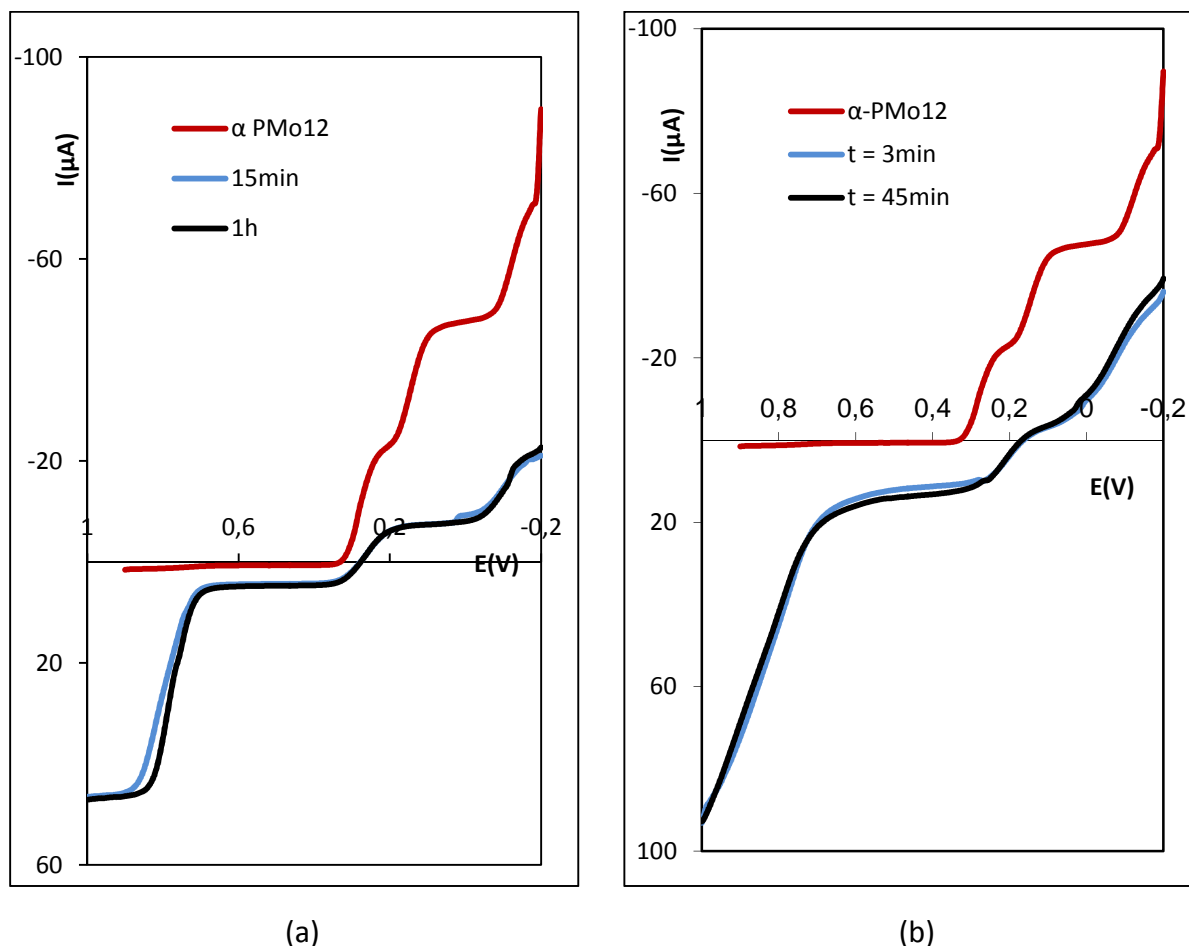


Figure III-25: Suivi cinétique par polarographie de la réduction de l'acide (0)- α - $H_3PMo_{12}O_{40}$ par 2 équivalents de Sn(II) en milieu iso volume:

(a) HCl(1M)/1,4 dioxane

(b) HCl(1M)/Acétonitrile.

➤ **Observations et interprétations :**

Comme dans le cas des systèmes silico molybdiques, la réaction de réduction par Sn(II) est instantanée. Après quelques minutes, on observe l'apparition de deux vagues anodiques à deux électrons, de potentiels de demi-vague très proches et difficilement discernables, à +770 et +830 mV et deux vagues de réduction monoélectroniques à +200 mV et -80 mV. Les vagues caractéristiques de l'acide α - PMo_{12} sont absentes. L'état de réduction est cependant différent de celui observé pour les espèces silicomolybdiques. L'examen des polarogrammes montre un état de réduction compris entre 4 et 5 électrons. Selon les conditions opératoires, il est vraisemblable que la réduction conduise dans ce cas à un mélange de deux états de

réduction à 4 et 5 électrons. Par analogie avec les systèmes silicomolybdiques, les hétéropolyanions bi substitués par des ions Sn(IV), seront nommés (IV)- α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ et (V) - α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$.

Une interprétation possible est, qu'à la concentration utilisée, une partie de l'acide phosphomolybdique (0)- α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se soit décomposée. Par suite, le réducteur se trouve alors en excès.

Les caractéristiques polarographiques de l'espèce α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ sont regroupées dans le tableau III-18, et comparées aux potentiels obtenus pour l'analogue (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$:

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague observés pour (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$	Potentiels de demi-vague observés pour (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$
V \rightarrow VI	-80	-120
IV \rightarrow V	210	0
II \rightarrow IV	770	570
0 \rightarrow II	830	690

Tableau III-18 : Potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues comparés de (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ et (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ en milieu HCl (0,5M)/EtOH sur électrode de Carbone vitreux

En accord avec les données de la littérature ^{19,20}, on constate que le composé phosphomolybdique est plus réductible que son analogue silico molybdique.

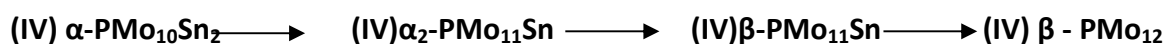
Si l'évolution en milieu aqueux est rapide, conduisant rapidement à des polarogrammes confus, l'utilisation d'un milieu hydro organique (HCl/1,4 dioxane ou HCl/acétonitrile) permet de stabiliser l'espèce formée suffisamment longtemps pour être isolée sous forme de solide (Cf. chapitre IV).

Il est ainsi possible de conclure à la formation quantitative d'une espèce hétéropolyanionique réduite à 4 électrons.

➤ Conclusion :

L'étude de l'avancement de la réaction de réduction de l'acide (0) α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ par 2 équivalents Sn(II), met en évidence la formation quasiment instantanée et quantitative d'une espèce réduite bi substituée α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$, dont l'état de réduction est intermédiaire entre 4 et 5 électrons. L'évolution du mélange reste lente en milieu hydro organique.

L'évolution des espèces phosphomolybdiques reste difficile à interpréter sur la base des polarogrammes, mais la précipitation d'acide stannique, associée à la formation quantitative de (IV) β - PMo_{12} après vieillissement des solutions, est en accord avec les observations effectuées sur les systèmes silicomolybdiques:



4-2-2) Etude des systèmes phospho molybdique – étain en solution :

4-2-2-1) Obtention des dérivés réduits par réduction directe de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:

a) L'anion (IV) – $\alpha\text{-H}_x\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2\text{O}_{40}^{(11-x)-}$ en solution :

L'hétéropolyanion réduit (IV) - $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$ est obtenu comme décrit précédemment (4-2-1), par réduction directe de l'acide (0) $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par 2 équivalents de chlorure stanneux dans un mélange acide chlorhydrique (1M) et acétonitrile en proportions volumiques égales. La réaction est immédiate et conduit à un état de réduction intermédiaire entre 4 et 5 électrons.

En solution, le contrôle de la formation du composé est effectué par polarographie, par spectrophotométrie d'absorption UV – visible, puis par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel. Une étude par RMN ^{31}P en solution est également réalisée.

➤ Polarogrammes :

Le polarogramme obtenu immédiatement après addition de l'agent réducteur, est présenté figure III-26 :

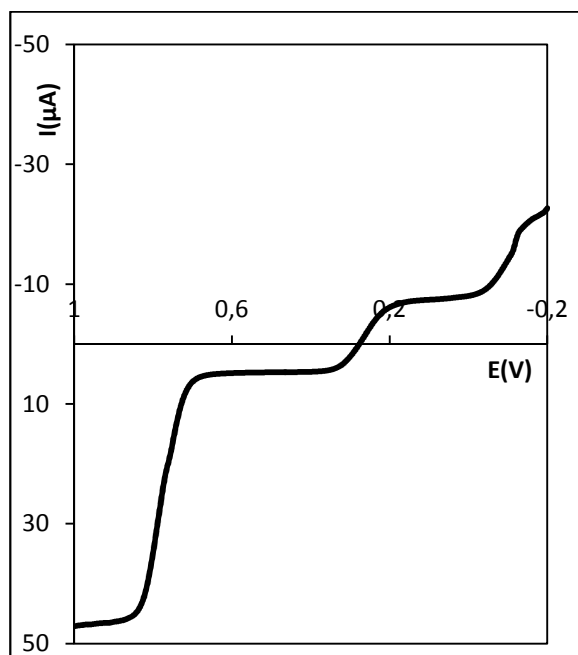


Figure III-26 : Polarogramme du mélange de dérivés réduits à 4 et 5 électrons de $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$ dans un mélange 50/50 HCl (1mol.L^{-1}) éthanol à 95%.

➤ **Spectroscopie d'absorption UV – Visible en solution :**

Le spectre de (IV) $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$ (solution de concentration $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, dégazée dans l'acétonitrile) est présenté figure III-27. Les résultats comparés au composé silicomolybdique (IV) $\alpha\text{-SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ sont consignés tableau III-19.

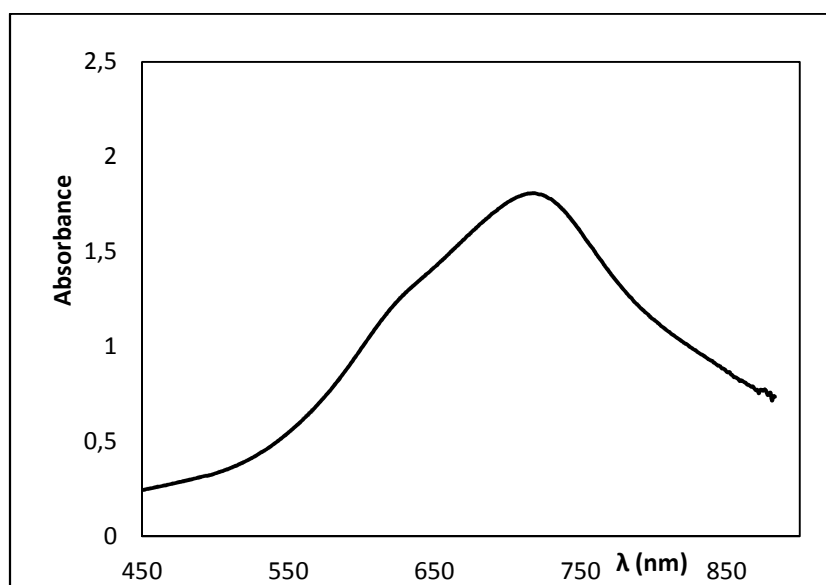


Figure III-27 : Spectre d'absorption UV - visible de la solution de synthèse de (IV) $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$, cuve de 1cm.

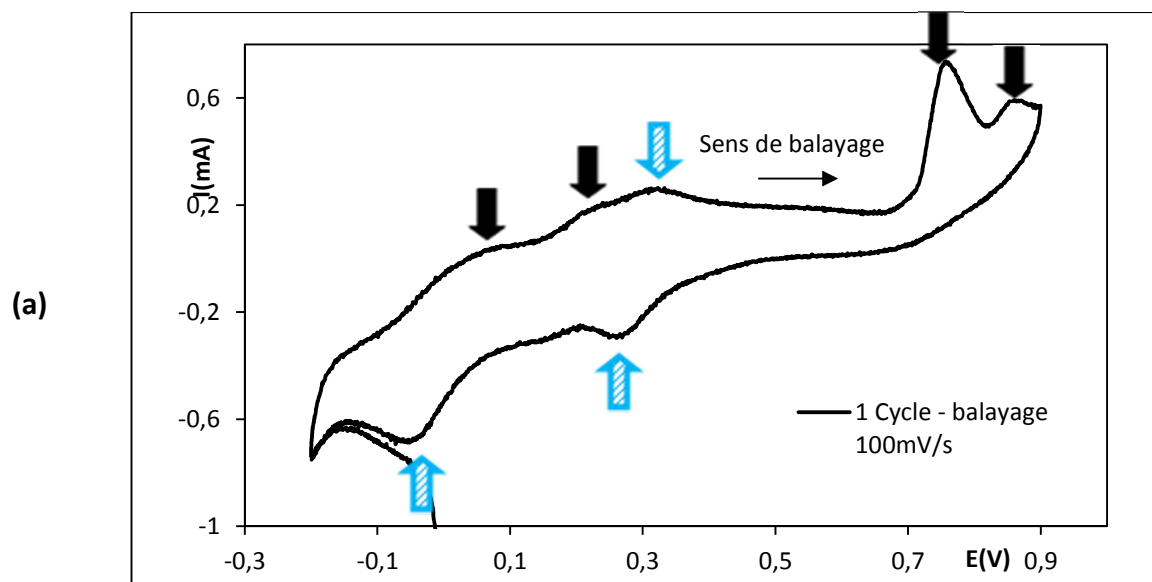
(IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$		(IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$	
Position des maxima λ (nm) observés	ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) observés	Position des maxima λ (nm) observés	ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹) observés
718	18000	730	19600
640 (épaulement)	13700	625	16400

Tableau III-19 : Bandes d'absorption de la solution de synthèse de (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ comparées à (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$

Les spectres des deux solutions sont similaires, de coefficients d'absorption molaire comparables. La bande la plus intense est située vers 720nm (pour α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$) et la seconde (épaulement dans le cas de α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$) à 640nm.

➤ **Etude par voltampérométrie cyclique :**

Les analyses par voltampérométrie cyclique sont réalisées sur la solution de synthèse (après dilution en milieu HCl 0,5M/ EtOH en proportions 1/1), après contrôle de la formation de l'hétéropolyanion par polarographie. Les résultats sont présentés sur la figure III-28, et consignés dans le tableau III-20.



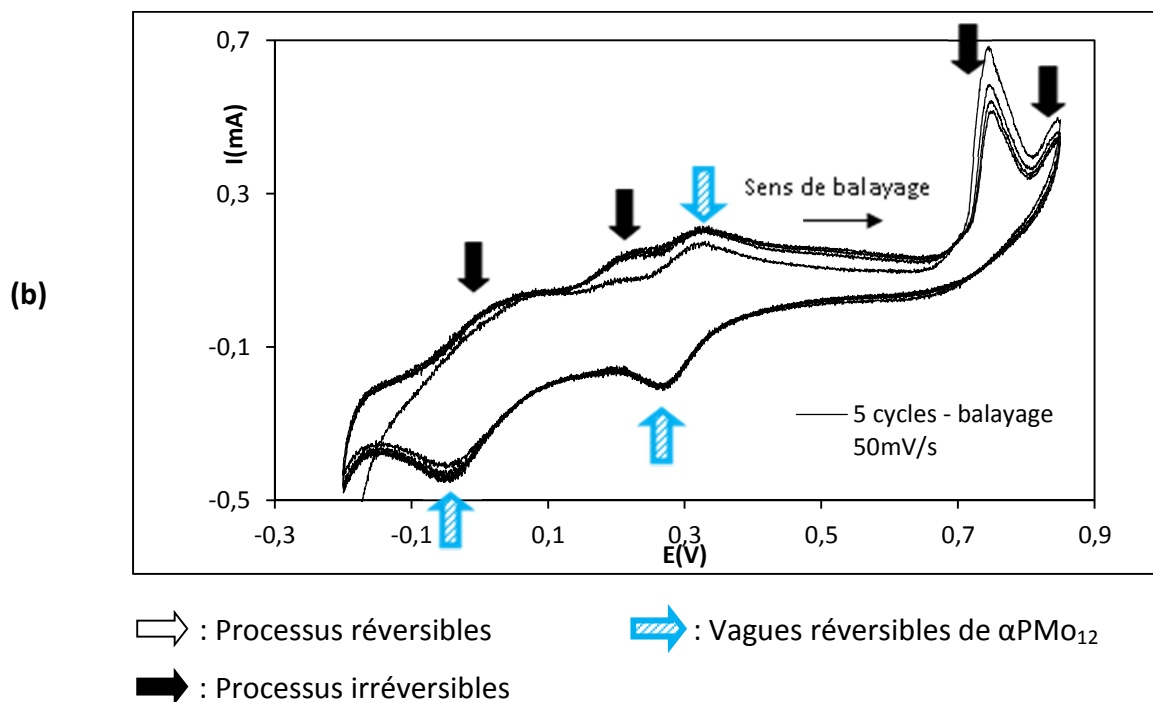


Figure III-28 : Voltampérométrie cyclique de la solution de synthèse (IV) $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$

Position des potentiels de pics anodiques en mV/ ECS	Nature du processus	Attribution
-30	Irréversible	$\text{V} \leftrightarrow \text{VI}$ de $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$
180	Irréversible	$\text{IV} \leftrightarrow \text{V}$ de $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$
740	Irréversible	$\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$ de $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$
830	Irréversible	$\text{0} \leftrightarrow \text{II}$ de $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$

Tableau III-20 : réversibilité des vagues de $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Sn}_2$

La voltampérométrie cyclique montre l'irréversibilité des processus d'oxydoréduction $\text{0} \leftrightarrow \text{II}$, $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$, $\text{IV} \leftrightarrow \text{V}$ et $\text{V} \leftrightarrow \text{VI}$. Du fait du sens de balayage imposé par le dispositif, on observe l'apparition, dès le balayage retour, des vagues de l'espèce αPMo_{12} comme en témoigne l'apparition des vagues ($\text{0} \leftrightarrow \text{II}$) à 310mV et ($\text{IV} \leftrightarrow \text{VI}$) à -30mV.

➤ **RMN ^{31}P en solution :**

Contrairement au noyau ^{29}Si , ^{31}P est l'isotope unique du phosphore. L'étude par spectrométrie RMN ^{31}P en solution est plus facile, les temps d'acquisition étant raccourcis. Il est ainsi possible d'obtenir une analyse représentative de l'instant où le prélèvement du milieu réactionnel est réalisé, si la cinétique d'évolution est suffisamment ralentie par l'utilisation d'un solvant adéquat (1,4 dioxane ou acétonitrile).

Le spectre de la solution de synthèse de (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ additionnée d'eau lourde D_2O (20% en volume), est présenté sur la figure III-29 et les résultats regroupés dans le tableau III-21. La référence est prise par rapport à l'acide H_3PO_4 en solution à 85%.

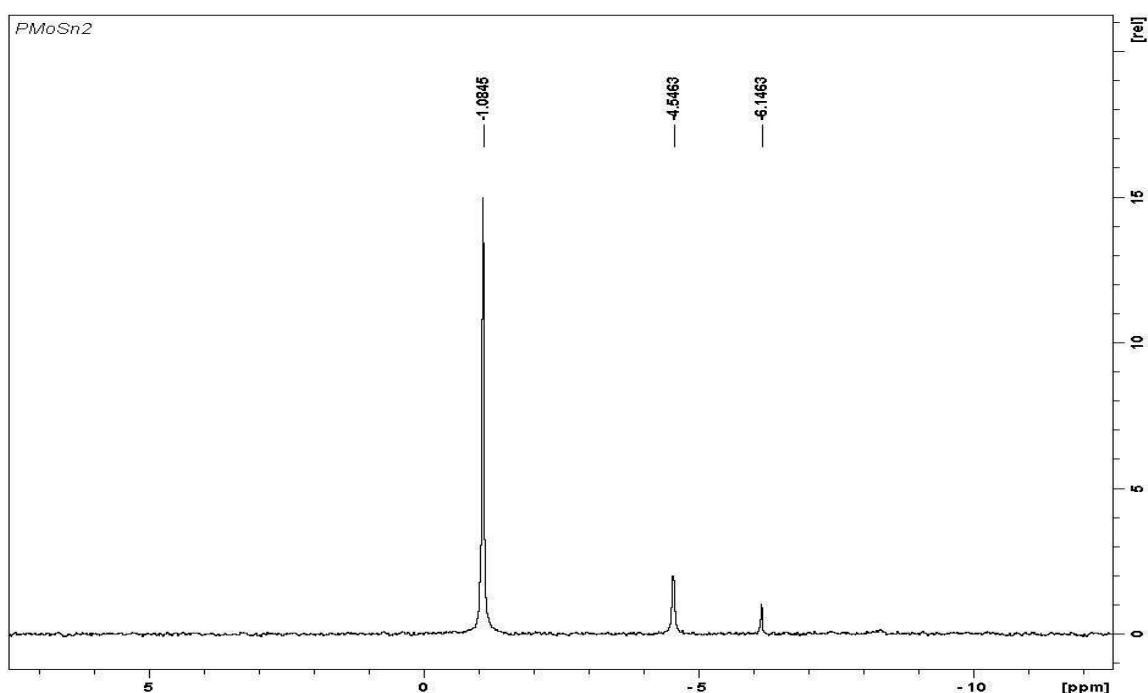


Figure III-29 : Spectre RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$

Déplacement chimique observé en ppm	Attribution du signal
-1,08	(IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$
-4,55 (minoritaire)	(IV) α_2 - PMo_{11}Sn
-6,15 (très minoritaire)	(II) α - PMo_{12}

Tableau III-21 : déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$

On observe un singulet très majoritaire à -1,08 ppm, pouvant être attribué à l'hétéropolyanion (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$. Les deux autres pics, d'intensités très faibles, correspondent à des espèces minoritaires. Le pic à -6,15 ppm pourrait être attribué à l'hétéropolyanion (II) α - PMo_{12} en comparaison aux spectres des espèces phosphomolybdiques réduites (Cf. chap 2 tableau II-17) et aux valeurs rapportées dans la littérature ^[21]. Le pic à -4,55 ppm est attribué à l'espèce mono substituée (IV) α_2 - PMo_{11}Sn issue de l'évolution de (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$, par comparaison avec le spectre obtenu pour la

solution de synthèse (IV) α_2 -PMo₁₁Sn (cf. b)). Une discussion sur la position des signaux sera proposée lors de l'étude de ce cas.

b) L'anion (IV) – α_2 -H_xPMo₁₁SnO₄₀^{(9-x)-} en solution :

L'hétéropolyanion réduit (IV) - α_2 -PMo₁₁Sn est obtenu comme précédemment (4-2-1), par réduction de l'acide (0) α -H₃PMo₁₂O₄₀ par 1 équivalent d'étain métallique en milieu acide chlorhydrique (0,5M)/solvant organique (1,4 dioxane ou acétonitrile) en proportions égales. La réaction n'est pas immédiate.

➤ **Polarogramme :**

Le polarogramme obtenu 3h après addition de l'agent réducteur, est représenté figure III-30:

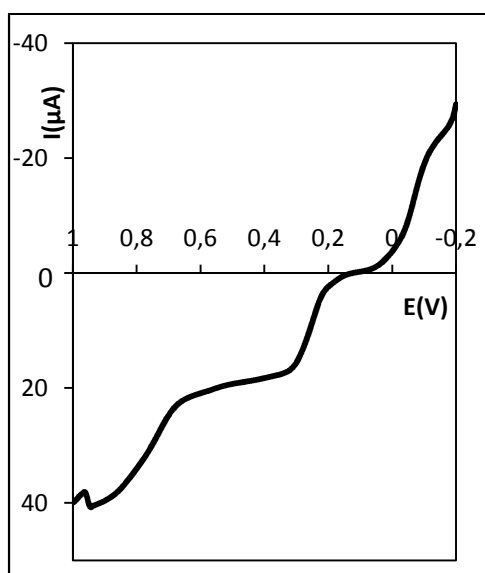


Figure III-30 : Polarogramme de (IV) α_2 -PMo₁₁Sn dans un mélange 50/50 HCl (1mol.L⁻¹) éthanol à 95%.

➤ **Spectroscopie d'absorption UV – Visible en solution :**

Le spectre de (IV) α_2 -PMo₁₁Sn (solution de concentration 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile, dégazée) est représenté figure III-31, et les résultats consignés tableau III-22 :

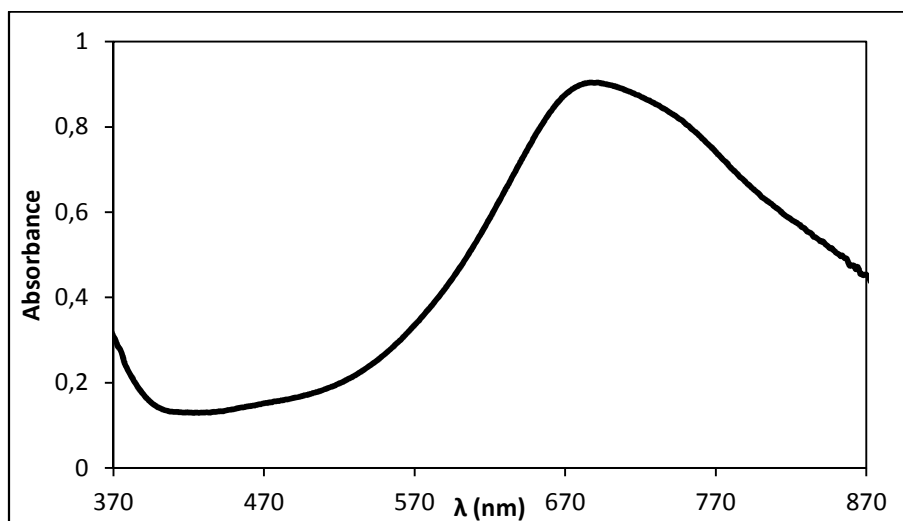


Figure III-31: Spectre d'absorption UV - visible de la solution de synthèse de (IV) α - PMo_{11}Sn en concentration $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en cuve de 1cm.

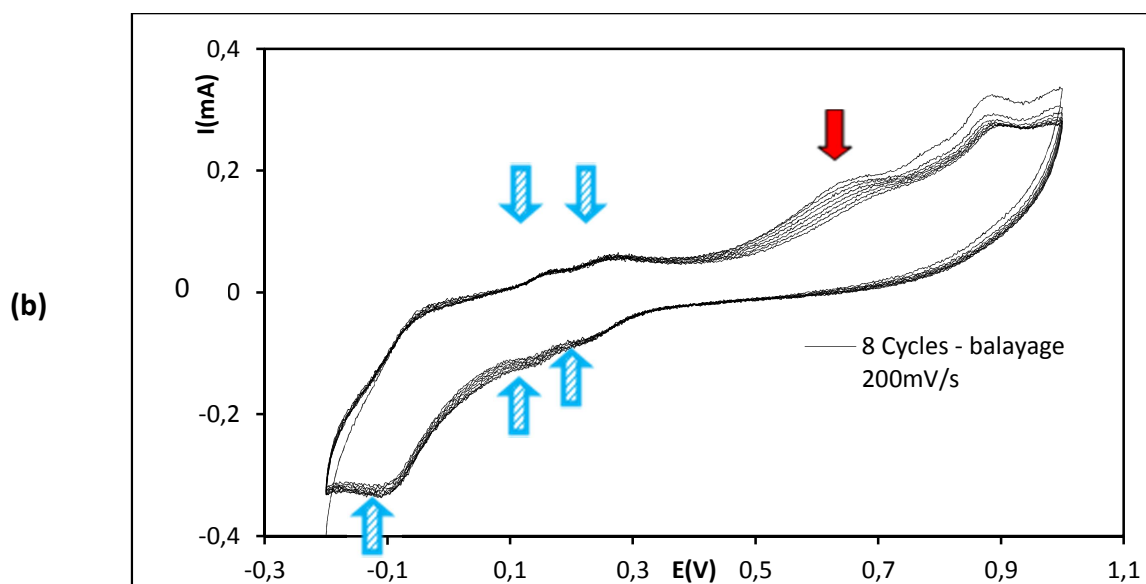
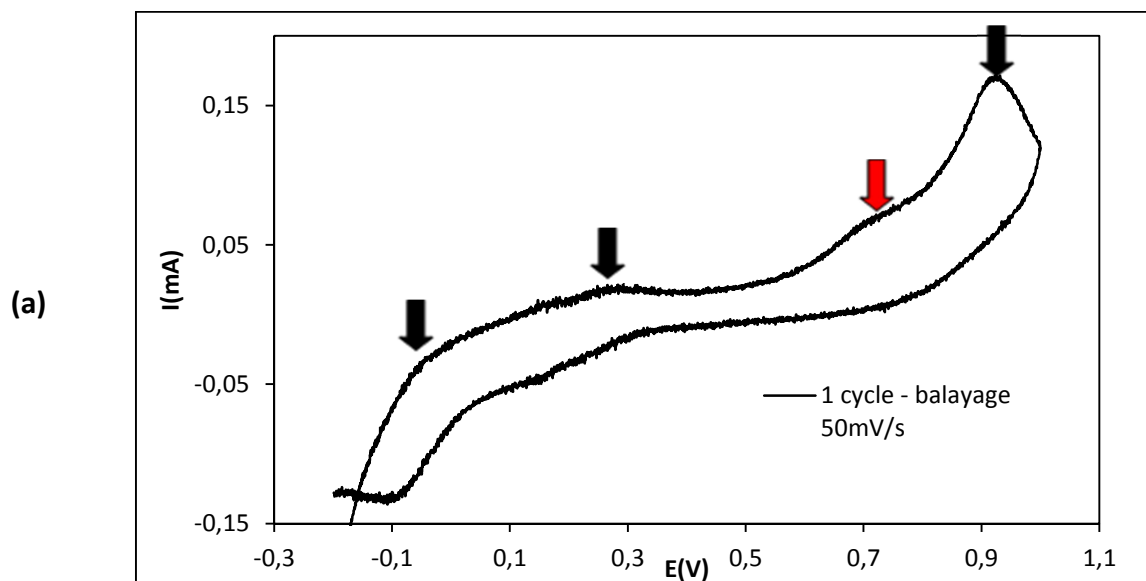
(IV) α - PMo_{11}Sn		(IV) α - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$		(IV) β - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$	
maxima d'absorption observés (nm)	ϵ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observés	maxima d'absorption observés (nm)	ϵ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observés	maxima d'absorption observés (nm)	ϵ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observés
750 (ép. léger)	16000	730	19600	700	21000
690	18000	640	16400	/	/

Tableau III-22 : Bandes d'absorption de la solution de synthèse de (IV) α - PMo_{11}Sn comparées à (IV) α - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et à (IV) β - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$

Le spectre obtenu pour (IV) α - PMo_{11}Sn , présente une bande large à 690 nm et un faible épaulement à 750nm. La comparaison avec les spectres des analogues silicomolybdiques laisse supposer un mélange d'espèces en solution (notamment d'isomères α et β). Cette hypothèse sera examinée par la suite en voltampérométrie cyclique et en spectroscopie RMN ^{31}P en solution.

➤ **Etude par voltampérométrie cyclique :**

La voltampérométrie cyclique est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment , les résultats présentés figure III-32, et consignés dans le tableau III-23.



: Processus réversibles : Vagues réversibles de α PMo_{12}
 : Processus irréversibles : Vague irréversible de $\beta\text{PMo}_{11}\text{Sn}$

Figure III-32 : Voltampérométrie cyclique de la solution de synthèse (IV) α - PMo_{11}Sn

Position des potentiels de pics anodiques en mV/ ECS	Nature du processus	Attribution
-35	Irréversible	IV \leftrightarrow VI de α - PMo_{11}Sn
270	Irréversible	II \leftrightarrow IV de α - PMo_{11}Sn
890	Irréversible	0 \leftrightarrow II de α - PMo_{11}Sn

Tableau III-23 : réversibilité des vagues de α - PMo_{11}Sn

La voltampérométrie cyclique permet de conclure à l'irréversibilité des vagues $0 \leftrightarrow \text{II}$, $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$, et $\text{IV} \leftrightarrow \text{VI}$. On constate également l'apparition, dès le premier balayage retour, des vagues caractéristiques de $\alpha\text{-PMo}_{12}$ qui se superposent aux vagues de $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$.

On observe par ailleurs, l'apparition d'une vague de réduction irréversible vers 650mV. Cette vague est caractéristique du composé mono substitué $\beta\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$. Ainsi (IV) $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$ s'isomérise partiellement en (IV) $\beta\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$ dans la solution aqueuse utilisée pour la voltampérométrie cyclique, le processus étant très rapide en milieu aqueux. Cette vague, diminue notablement au fur et à mesure des balayages successifs de même que la vague la plus anodique. Ceci peut être attribué à la dégradation progressive de l'espèce mono substituée. Cette dernière observation est confortée par l'augmentation progressive des vagues réversibles de $\alpha\text{-PMo}_{12}$.

➤ **RMN ^{31}P en solution :**

L'étude par RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (IV) $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$ est effectuée dans le but d'identifier les constituants présents en solution après le contrôle polarographique. Le spectre de la solution de synthèse de (IV) $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$ additionnée d'eau lourde D_2O à (20% en volume), est présenté figure III-33 et les résultats sont regroupés tableau III-24.

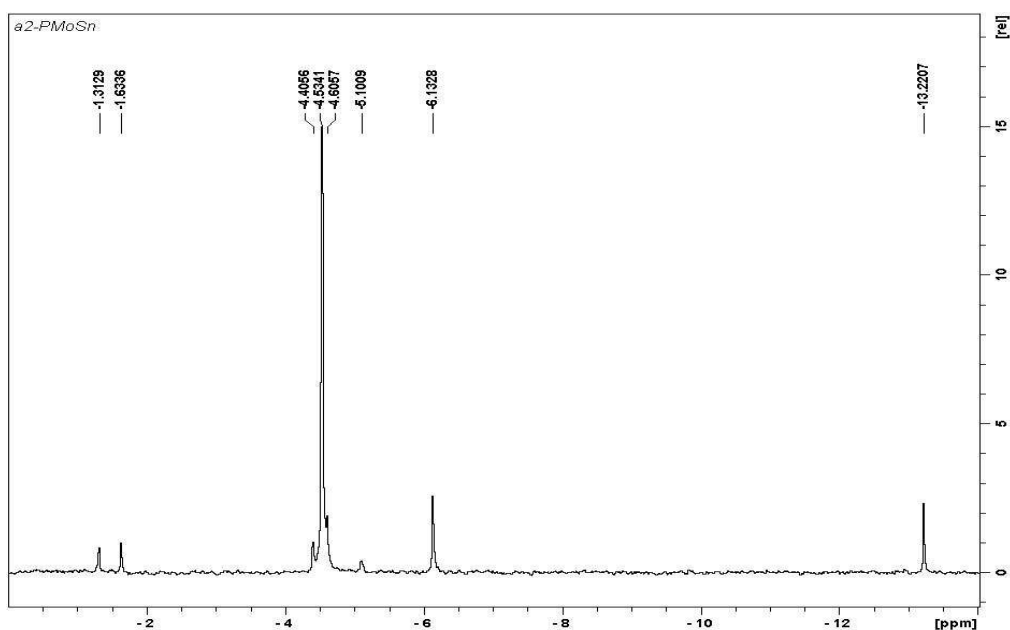


Figure III-33 : Spectre RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (IV) $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$

Déplacement chimique observé en ppm	Attribution du signal
-4,5	(IV) α - PMo_{11}Sn
-6,1	(II) α - $\text{PMo}_{12}^{[21]}$
-13,2	(IV) β - $\text{PMo}_{12}^{[21]}$

Tableau III-24 : déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (IV) α - PMo_{10}Sn

Le spectre RMN en solution confirme l'existence d'un mélange de plusieurs espèces comme observé par polarographie. Seules les espèces présentant des signaux d'intensité significative sont examinées ici.

On observe un signal d'intensité très majoritaire à -4,53 ppm, attribué à l'espèce réduite (IV) α - PMo_{11}Sn .

La substitution d'un ou deux Mo(VI) par un métal M(IV) se traduit par une augmentation de la charge formelle de l'hétéropolyanion. De ce fait, les effets attendus sur le signal de l'atome P du tétraèdre central PO_4 sont les mêmes que ceux attendus dans le cas de l'addition d'électrons à savoir un blindage du signal par rapport à l'anion (0) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Cependant ces effets sont fortement modulés par le degré de protonation des espèces en solution. Un taux de protonation plus élevé tend à déblinder le signal. Si dans le cas du dérivé mono substitué par Sn(IV) on observe un signal légèrement blindé (-4,5ppm) par rapport à (0) α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, le signal du dérivé bi substitué est nettement déblindé (-1,08ppm) par effet de protonation.

Les autres pics observés sur le spectre de la solution de synthèse, sont d'intensités beaucoup plus faibles et correspondent à des espèces minoritaires. On note la présence d'espèces réduites issues de la décomposition de l'hétéropolyanion ou de la non substitution de l'acide phosphomolybdique et dont l'attribution est faite selon les résultats présentés au chapitre 2. Ainsi, le pic à -6,15ppm serait attribué à (II) α - PMo_{12} et le pic observé à -13,22ppm à l'espèce (IV) β PMo_{12} , isomère le plus stable de l'hétéropolyanion phosphomolybdique et terme ultime de l'évolution des composés réduits en solution.

Pour confirmer ces hypothèses, on laisse la solution évoluer avant d'enregistrer un nouveau spectre RMN ^{31}P (figure III-34).

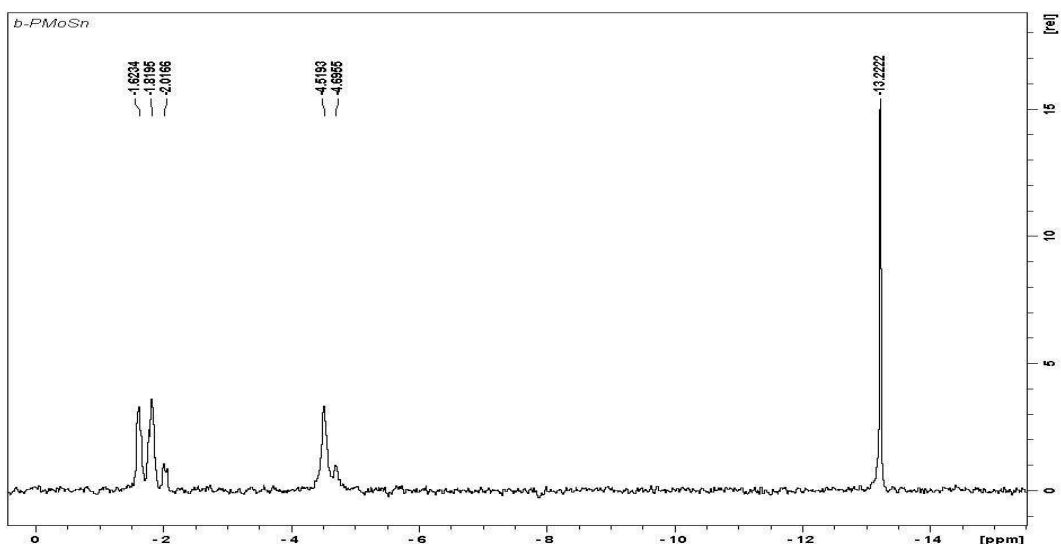


Figure III-34 : Spectre RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (IV) $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$ après évolution pendant 14 jours.

Déplacement chimique observé en ppm	Attribution du signal
-1,6, -1,8,-2,0	Produits de décomposition
-4,5	(IV) $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$
-13,2	(IV) $\beta\text{-PMo}_{12}$

Tableau III-25 : déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (IV) $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{Sn}$ après évolution pendant 14 jours.

Les spectres obtenus confirment l'évolution des espèces phosphomolybdiques. On observe ainsi une augmentation considérable du signal à -13,2ppm caractéristique de l'espèce (IV) βPMo_{12} en milieu aqueux et une diminution significative du signal attribué à l'hétéropolyanion mono substitué (IV) $\alpha_2\text{PMo}_{11}\text{Sn}$ à -4,5ppm. On note par ailleurs, l'augmentation du nombre de signaux minoritaires correspondant à des produits de décomposition. Il semble, qu'au cours du temps, l'hétéropolyanion se soit isomérisé et décomposé, même en solvant hydro organique.

4-2-2-2) Obtention des dérivés molybdo stanniques réduits à partir des formes réduites de l'acide $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:

a) Préalable :

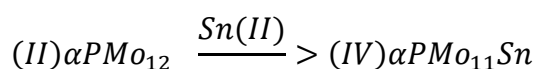
Comme dans le cas de l'acide $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, il est possible d'envisager l'obtention des dérivés réduits mono et bi substitués par l'étain à partir des formes réduites de l'acide $\alpha\text{-}$

H₃PMo₁₂O₄₀. Cependant, l'évolution rapide des espèces en solution dans le cas des systèmes phosphomolybdique rend la situation plus complexe.

Ainsi, si il est possible de préparer le dérivé réduit (II) α-PMo₁₂ par électrolyse ou par réduction chimique, il n'est en revanche pas possible d'obtenir le dérivé réduit à IV électrons (IV) α-PMo₁₂ du fait de son isomérisation rapide en (IV) β-PMo₁₂.

Nous nous limiterons dans le cadre de ce travail, à observer le comportement des espèces « pures » (dans ce cas seulement (II) α-PMo₁₂) en présence des dérivés de l'étain.

L'obtention d'un dérivé réduit à 4 électrons, substitué par l'ion Sn(IV), se fait par ajout d'un équivalent de Sn(II). Dans ce cas, la réaction attendue est schématiquement:



Pour limiter la vitesse des réactions, la réduction est réalisée en solvant hydro organique. Le contrôle de la formation des hétéropolycomposés est suivi par polarographie.

b) Réactions à partir de (II) α PMo₁₂ :

➤ Mode opératoire :

A une solution dégazée, de concentration voisine de 5.10⁻² mol.L⁻¹ en hétéropolyanion, obtenue par redissolution de 1 équivalent (2,05g, 10⁻³mol) d'acide (II) α H₅PMo₁₂O₄₀, xH₂O dans 20mL d'acide chlorhydrique 0,5mol.L⁻¹, est additionné 1 équivalent de chlorure stanneux solide. L'ensemble est maintenu sous bullage d'Argon.

➤ Résultats :

Le contrôle polarographique montre l'obtention d'un dérivé réduit à IV électrons et l'apparition rapide d'une vague anodique (+850mV). Cependant les polarogrammes ne montrent pas clairement la formation de l'isomère (IV) α₂ PMo₁₁Sn. Le polarogramme (figure III- 36) laisse supposer la formation de (IV) β PMo₁₁Sn et de composés d'évolution comme (IV) β PMo₁₂.

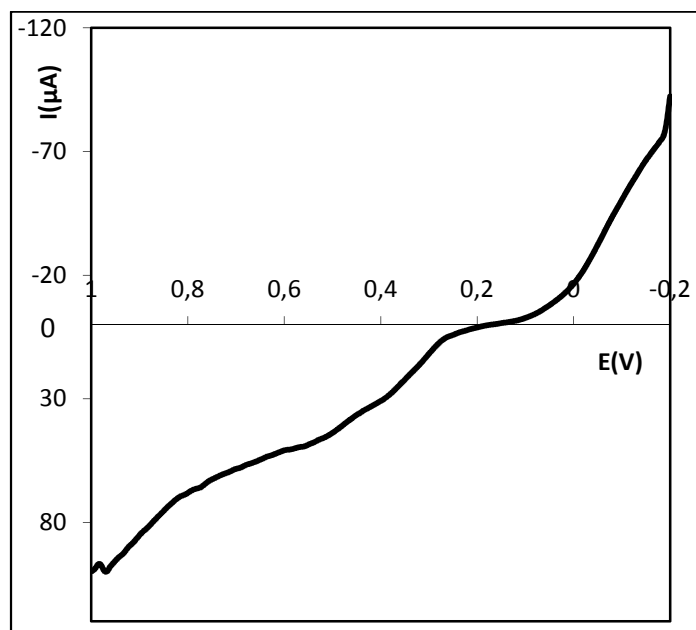


Figure III-35 : réaction de (II) α PMo_{12} et Sn(II) en proportions stœchiométriques 1/1

➤ **Conclusion:**

La réduction en solution de l'acide pré réduit (II) α PMo_{12} , par 1 équivalent Sn(II) semble indiquer l'obtention d'un dérivé réduit à 4 électrons, mono substitué par Sn(IV) . Cependant, du fait de l'isomérisation rapide des dérivés phosphomolybdiques réduits, il n'est pas possible de conclure à la formation d'un seul hétéropolyanion. Le résultat de la réduction est peut être un mélange des dérivés mono substitués (IV) α_2 PMo_{11}Sn et (IV) β PMo_{11}Sn , même en milieu hydro organique.

4-2-3) Bilan : relations de filiation des espèces phospho stanno molybdiques en solution :

Comme pour le système silico molybdique, il est possible d'identifier les relations de filiation des espèces étudiées dans cette partie ainsi que leurs voies de préparation. Ceci est représenté figure III-36.

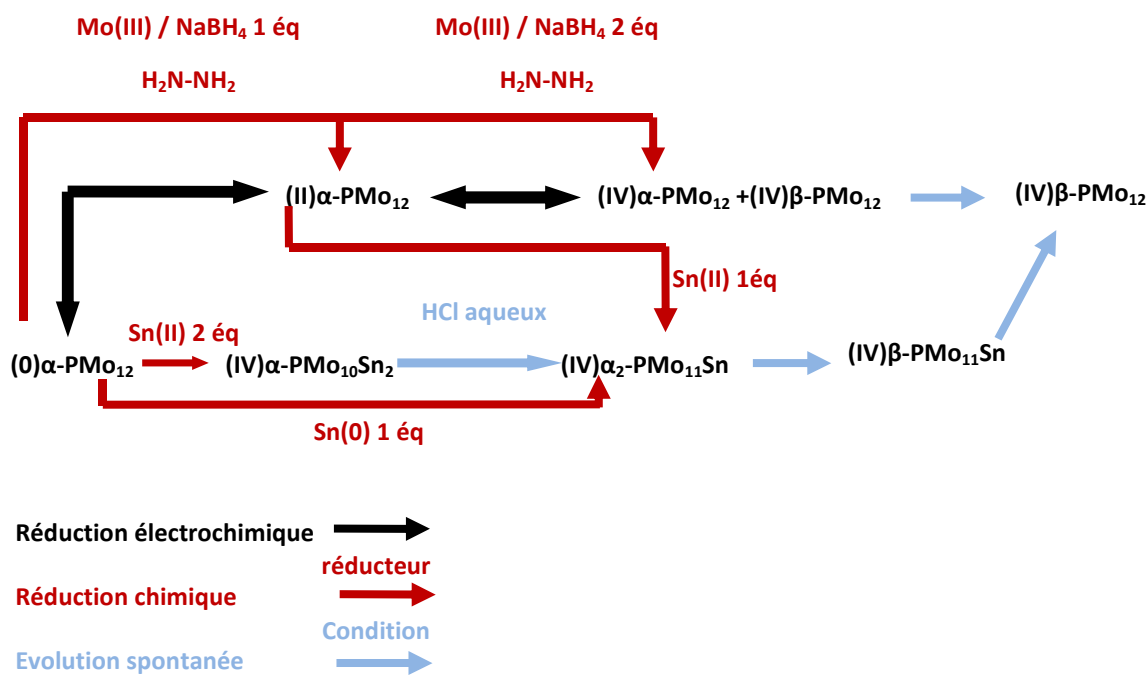


Figure III-36 : relations de filiation des espèces phospho stanno molybdiques en solution

5) Réductions par le titane :

Par analogie avec les réductions par l'étain, l'utilisation comme agents réducteurs de dérivés du titane, a été envisagée. Ainsi, Fournier¹³, et plus récemment Mazurelle^[17] ont testé le comportement des systèmes phospho et silico molybdiques en présence de réducteurs dérivés du titane.

5-1) Agents réducteurs utilisés :

Les travaux de J. Mazurelle¹⁷ ont mis en évidence les difficultés liées à l'usage du titane et de ses dérivés en tant qu'agent réducteur.

L'observation des potentiels standard d'oxydo réduction, permet d'envisager l'utilisation de l'ion Ti(III), ici TiCl₆³⁻, ou du titane métallique Ti(0) comme agent réducteur des systèmes Silico et phosphomolybdiques. Cependant, Mazurelle a montré que le titane métallique Ti(0) n'est pas utilisable, du fait de sa passivation. La couche passivante protège le métal et rend son oxydation difficile dans les conditions opératoires utilisées. L'utilisation de composés

oxydables du titane de degré d'oxydation supérieur, comme Ti (III) est une alternative intéressante.

L'utilisation d'un sel d'oxalate de Ti (III) stable, obtenu par réaction entre une solution chlorhydrique de TiCl_3 et l'acide oxalique, est particulièrement efficace. Par ailleurs les solutions commerciales de TiCl_3 ou $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, sont des solutions chlorhydriques ou sulfuriques concentrées qui rend leur utilisation difficile car conduisant à la dégradation des composés réduits.

➤ **Protocoles opératoires :**

a) Synthèse de l'oxalate de Ti(III) ; $[\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}]$:

L'oxalate de titane est préparé selon la méthode décrite dans la littérature^[22].

A 50mL d'une solution bouillante, contenant 5g d'acide oxalique, on ajoute lentement sous bullage d'argon, 16,6mL d'une solution chlorhydrique de TiCl_3 à 15% en masse. Après retour à température ambiante, un précipité brun apparaît. Il est filtré sur fritté de porosité 4, lavé avec 30mL d'éthanol et séché sous courant d'argon.

L'oxalate obtenu est une poudre brune assez stable mais qui sera utilisée rapidement après synthèse. Sa réoxydation est relativement lente à l'air, ce qui rend sa manipulation plus aisée, et se traduit par un changement de couleur du solide qui devient blanc sous sa forme oxydée oxalate de Ti(IV).

b) Réduction par Ti(III) :

Dans une solution aqueuse préalablement dégazée par un flux d'argon, préparée par dissolution de 5,14g ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) d'acide α -phosphomolybdique (0)- $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$ (ou α -silicomolybdique (0)- $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$), on dissout sous bonne agitation, 4 équivalents d'oxalate de titane (III) $[\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 10\text{H}_2\text{O}]$ (5,4g, 10^{-2} mol). La dissolution est lente et la solution change progressivement de couleur, passant du jaune au bleu profond.

La réaction est suivie par polarographie dans un mélange iso volume d'acide HCl 1M et d'éthanol EtOH à 95%.

5-2) Systèmes dérivés de $\alpha\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$:

Le polarogramme de la solution de synthèse est présenté sur la figure III-37.

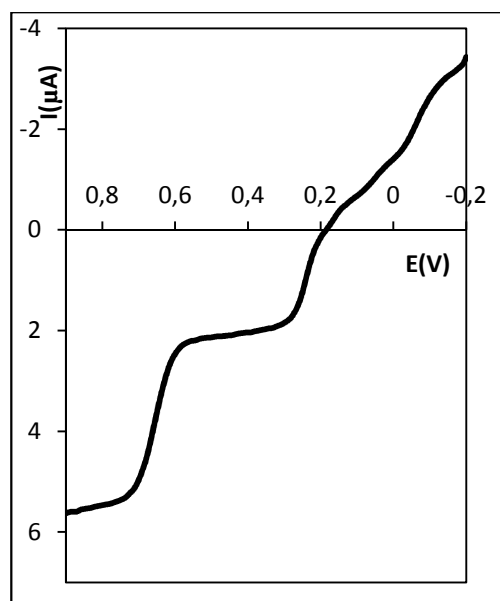


Figure III-37 : réduction (0) α $H_4SiMo_{12}O_{40}$ par $Ti(III)$

Dès les premiers instants, le polarogramme montre la formation d'un dérivé réduit, présentant une vague à 670mV correspondant au processus $0 \leftrightarrow IV$, et 2 vagues mono électroniques à 30mV et -40mV correspondant aux réductions $IV \leftrightarrow V$ et $V \leftrightarrow VI$. Ce polarogramme n'évolue plus au cours du temps.

Par analogie avec les systèmes réduits par l'étain, et avec l'observation de la position des vagues, on peut supposer qu'un hétéropolyanion a été formé majoritairement. On remarque également la présence minoritaire de vagues à 250mV et 170mV caractéristiques de l'acide α - $SiMo_{12}$.

Les potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues observés sont regroupés dans le tableau III-26:

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague attendus $^{13} E_{1/2}$ (mV)	Potentiels de demi-vague observés $E_{1/2}$ (mV)
V \rightarrow VI	10	-40*
IV \rightarrow V	30	30
II \rightarrow IV	650	670
0 \rightarrow II	750	

* Du fait de la superposition de la vague correspondant au processus $IV \leftrightarrow VI$ de α - $SiMo_{12}$ avec celle correspondant au transfert monoélectronique $V \leftrightarrow VI$ du composé formé, la détermination du potentiel de cette vague est entachée d'erreur.

Tableau III-26: Potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues associés à la réduction (0) α $H_4SiMo_{12}O_{40}$ par $Ti(III)$

La comparaison des potentiels de demi-vague obtenus avec les données de la littérature montre que le composé attendu est vraisemblablement présent au sein d'un mélange d'espèces réduites (en particulier issues de α - SiMo_{12}). Ceci sera confirmé par la suite lors de l'examen des solides (Cf. chap 4).

5-3) Systèmes dérivés de $\alpha \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:

➤ Polarogramme :

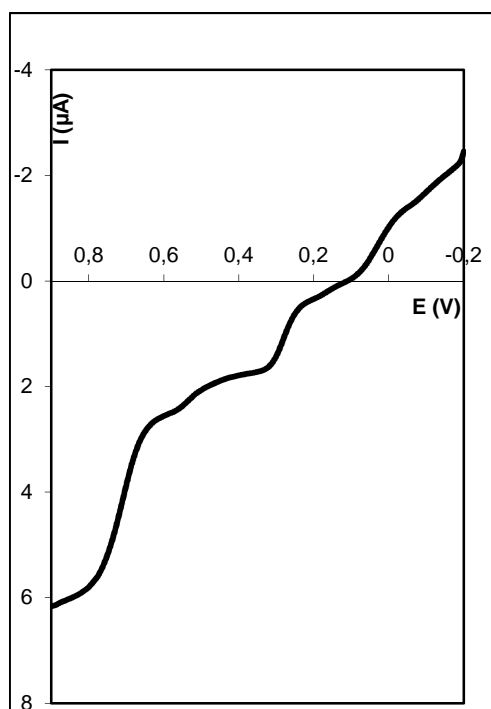


Figure III-38 : réduction (0) $\alpha \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par Ti(III)

Vague d'oxydoréduction	Potentiels de demi-vague attendus $^{13,17}E_{1/2}$ (mV)	Potentiels de demi-vague observés $E_{1/2}$ (mV)
V \rightarrow VI	77	20
IV \rightarrow V	283	260
0 \rightarrow IV	783	725

Tableau III-27 : Potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues associés à la réduction (0) $\alpha \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par Ti(III)

Dès les premiers instants de la réduction, le polarogramme montre l'existence d'un dérivé réduit à 5 électrons, présentant une vague de réduction vers 20mV et trois vagues d'oxydation dont l'une vers +510mV est vraisemblablement due à une autre espèce

substituée par Ti. La vague la plus anodique à 725mV correspond à un transfert de 4 électrons ($0 \rightarrow IV$), l'autre vague étant un processus mono électronique. Ce polarogramme n'évolue plus pendant plusieurs heures.

Pour affiner l'analyse de la composition de la solution, et pour comparer les résultats obtenus avec ceux de Mazurelle, une analyse par RMN ^{31}P en solution aqueuse a été réalisée.

➤ **RMN ^{31}P en solution :**

Le spectre de RMN ^{31}P est représenté sur la figure III-39 et les valeurs de déplacements chimiques sont regroupées dans le tableau III-28.

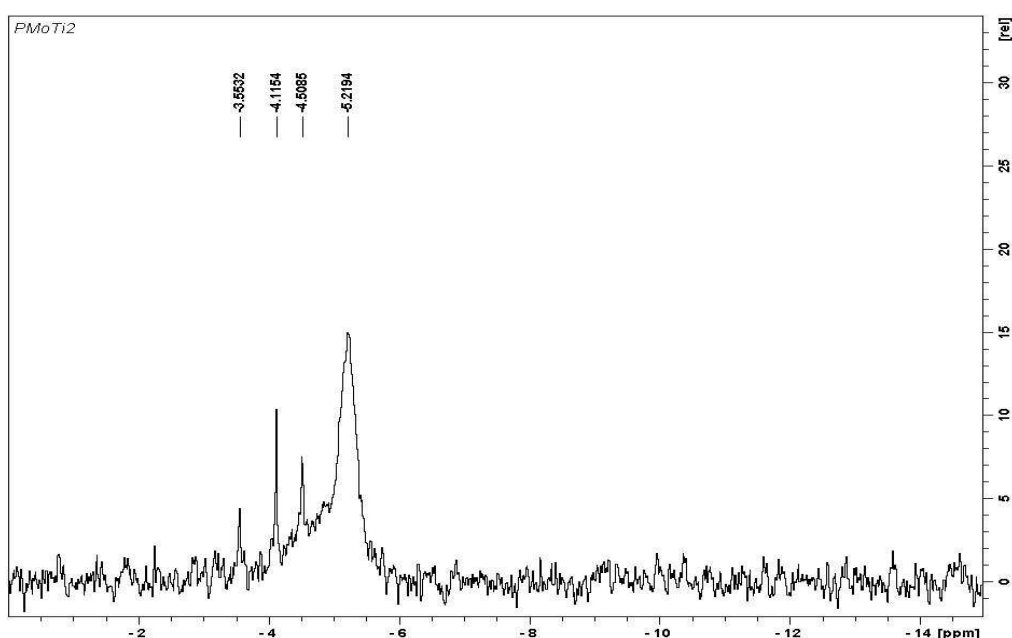


Figure III-39 : Spectre RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (V) $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Ti}_2$

Déplacement chimique observé en ppm	Attribution du signal ¹⁷
-4,12	/
-4,51	/
-5,21 (large)	(V) $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Ti}_2$

Tableau III-28 : déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (V) $\alpha\text{-PMo}_{10}\text{Ti}_2$

Les résultats comparés à ceux de Mazurelle ^[17], indiquent que la solution contient majoritairement l'hétéropolyanion attendu (déplacement chimique de -5,2 ppm). Cette valeur de déplacement chimique n'est pas comparable à celle obtenue pour le dérivé bi substitué par Sn(IV), en raison d'un effet paramagnétique comme le montre l'élargissement important de la raie (100hz). Ceci peut être relié au degré de réduction à 5 électrons, impliquant un électron non apparié dans la structure de l'hétéropolyanion.

Les autres signaux, minoritaires, sont également difficilement attribuables pour les mêmes raisons.

5-4) Conclusion

Les essais de réduction en utilisant l'oxalate de Ti(III) ont permis de confirmer les résultats obtenus par Mazurelle. On obtient majoritairement un hétéropolyanion réduit en solution doublement substitué par Ti(IV), noté (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ analogue aux espèces bisubstituées par Sn(IV) étudiées en 4).

Les essais visant à obtenir un dérivé du même type à partir de l'acide silicomolybdique comme proposé par le passé par M. Fournier, se sont avérés peu concluant, les polagrammes indiquant la formation d'un mélange de plusieurs espèces.

6) Conclusion du chapitre :

Les différentes synthèses et analyses présentées dans ce troisième chapitre, ont permis de préciser les différents processus de réduction des systèmes silico molybdiques et phospho molybdiques en solution en présence de différents agents réducteurs dérivés de l'étain et du titane. Les différentes voies de synthèses utilisées ont permis dans le cas des réductions par l'étain et ses dérivés, grâce au contrôle du degré de réduction, d'établir des relations de filiations entre les différentes espèces.

L'analyse des phénomènes régissant l'évolution des espèces en solution, est une étape indispensable pour l'isolement de composés solides. En particulier, il a pu être mis en évidence, que ces systèmes évoluaient à des vitesses plus ou moins grandes selon les conditions opératoires. A ce titre, le choix des solvants et des conditions de réaction (concentration, pH) est d'importance primordiale.

L'objectif suivant est d'isoler sélectivement différents solides, à partir des solutions de synthèses, et de les caractériser. Ceci implique une utilisation judicieuse des techniques d'analyse en solution et en particulier la polarographie afin de déterminer le moment opportun pour précipiter sélectivement l'espèce désirée.

Références bibliographiques chapitre 3

1. STRICKLAND, J. D. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 862, 868,872, **(1952)**
2. SCHAEPPY Y., TREADWELL W.D., Helv. Chim. Acta, 31,577, **(1948)**
3. HAUDEN D. Thèse de 3ème cycle Université de Nancy **(1961)**
4. SEN B.P., CHATTERJE S.N., Ann. Chem. 38, 4, 536 et 1587 **(1966)**
5. POLOTEBNOVA N.A., Furtune, Zh. Neorg. Khim. 4, 1, 3063 **(1969)**
6. POLOTEBNOVA N.A., DANILURA, Neimark, Sb. Nauch. Statei. Kishira Gos. Univ. Estestu. Mat. Nanki, 130, 6, **(1969)**
7. HARGIS L.G., Anal. Chem, 42, 13, 1497 **(1969)**
8. TOURNE G.M., C.R. Acad. Sc., Paris, 266C, 702, **(1968)**
9. WEAKLEY T.J.R., MALIK S.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 82, 358, **(1968)**
10. PETIT M., MASSART R., C.R. Acad. Sc., Paris, 268C, 1860 , **(1969)**
11. LEYRIE M., Fournier M., Massart R., C.R. Acad. Sci. Ser. C, 273, 1569, **(1971)**
12. (a) BAKER L.C.W., BAKER V.S., ERIKS K., POPE M.T., SHIBATA M., ROLLINS O., FANG J.H., KOH L.L., J. Am. Chem. Soc., 88,2329 **(1966)**
(b) WEAKLEY T.J.R., MALIK S.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2935, **(1967)**
(c) MALIK S.A., WEAKLEY T.J.R., J. Chem. Soc. A. 2647, **(1968)**
(d) TOURNE C., TOURNE G., Bull. Soc. Chim. Fr. 1124, **(1969)**
(e) TOURNE C., TOURNE G., MALIK S.A., WEAKLEY T.J.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3875, **(1970)**
(f) RIPAN R., STANESCU D., Rev. Chim. Min., 4, 899, **(1967)**
(g) RIPAN R., PUSCASIU M., Z. Anorg. Allgem. Chem., 350, 333, **(1968)**
(h) TEZE A., SOUCHAY P., Rev. Chim. Min. 539 **(1970)**
13. FOURNIER M., Thèse d'état, Paris, n°12404 **(1976)**
14. FOURNIER M., MASSART R., SOUCHAY P., C.R. Acad. Sci., Ser. C, 272, 451, **(1971)**
15. MASSART R., FOURNIER M., SOUCHAY P., C.R. Acad. Sci., Ser. C, 267, 1805, **(1968)**
16. ATKINS Physical chemistry Oxford chemistry Press **(1999)**
17. MAZURELLE J. Thèse de doctorat Université de Lille 1, **(2006)**
18. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 93ème édition CRC Press/Taylor and Francis.
19. M.T. POPE Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **(1983)**
20. SOUCHAY P., Ions minéraux condensés, Masson **(1969)**
21. MAKSYMOSKAYA, Polyhedron, 65,54, **(2013)**
22. EVE D.J., FOWLES G.W.A., Oxalate complexes of trivalent titanium, J. Chem. Soc., sect A, Inorganic, Physical, Theoretical (9), 1183, **(1966)**

CHAPITRE 4 :
Réduction des composés
silicomolybdiques et
phosphomolybdiques par l'étain ou le
titane – étude à l'état solide

IV- Réduction des composés silicomolybdiques et phosphomolybdiques par l'étain ou le titane – étude à l'état solide :

1) Objectifs de l'étude des solides :

Les résultats présentés aux chapitres précédents, ont montré la formation d'espèces hétéropolyanioniques réduites en solution. L'objectif des travaux présentés ici, est l'étude des solides issus de ces entités. Les composés sont isolés par précipitation, sous forme de sels peu solubles, à partir des solutions de synthèses.

Dans un premiers temps, les solides bruts issus de la précipitation seront caractérisés pour déterminer leur stœchiométrie, leur état de réduction et pour obtenir des informations structurales. Ces informations seront comparées à celles obtenues en solution afin de vérifier la concordance entre hétéropolycomposé à l'état solide et en solution.

L'obtention de monocristaux issus d'étapes de recristallisation, permettra de déterminer la structure cristallographique de certains des solides. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus sur les solides bruts, afin de préciser l'influence de l'étape de recristallisation sur l'évolution structurale des solides.

2) Obtention des solides bruts:

2-1) Protocole opératoire :

L'isolement des solides se fait selon le même protocole, quel que soit le composé. A chaque solution de synthèse, préalablement analysée par polarographie pour confirmer la formation de l'hétéropolycomposé désiré, est ajouté un excès d'un sel du contre cation choisi pour la précipitation, sous forme solide. Dans le cas des composés métastables, on précipite sélectivement l'espèce, dès sa formation observée sur le polarogramme.

Une fois le solide obtenu, il est filtré et lavé avec quelques millilitres d'un mélange eau/solvant de synthèse (dioxane ou acétonitrile) préalablement dégazé. Il est ensuite séché sous léger flux d'Argon pendant 4 à 6 heures.

L'ensemble de ces étapes est réalisé en utilisant le dispositif présenté au chapitre 2 (figure II-11), afin de garantir un travail sous atmosphère inerte et éviter la réoxydation de l'hétéropolycomposé.

2-2) Choix des agents précipitant :

Le choix des agents précipitants est guidé par la solubilité du sel. Pour une précipitation quantitative, le sel de l'hétéropolycomposé doit être très peu soluble dans le solvant de synthèse. Par ailleurs, l'espèce apportant le contre cation ne doit pas réagir chimiquement avec l'hétéropolyanion réduit ou entraîner sa dégradation. Ainsi, l'utilisation d'espèces potentiellement oxydantes, telles que les sels de nitrates par exemple, est à proscrire pour éviter la réoxydation du polyanion réduit.

Une attention particulière doit être également accordée au pH de la solution au cours de l'addition de l'agent de précipitation, les domaines de stabilité des hétéropolyanions réduits n'étant pas les mêmes que ceux des formes oxydées. Ainsi, le domaine de stabilité des formes réduites est déplacé vers les pH alcalins, les rendant plus stables face à une augmentation du pH du milieu réactionnel. Ils sont en revanche instables en milieu acide. Ce dernier point rend très difficile l'obtention des acides sous forme solide.

Les contre-cations choisis sont souvent introduits à partir de sels d'halogénures très solubles dans les solvants utilisés pour préparer les solutions de synthèse, comme les anions Cl^- , Br^- , ou I^- qui ne présentent pas de caractère acidobasiques de Bronstedt ni de pouvoir oxydant vis-à-vis des hétéropolycomposés réduits.

Au cours de ces travaux, de nombreux essais de précipitation ont été réalisés à partir de différents agents du type:

- Halogénures alcalins : NaCl , KCl , CsCl .
- Chlorures d'ammonium : NH_4Cl .
- Halogénures d'ammonium quaternaires : $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ et $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ (Chlorure ou bromure de Tétraméthylammonium noté TMA), $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NCl}$ et $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$ (Chlorure ou bromure de Tétrabutylammonium noté TBA).
- Chlorure de césium CsCl .

Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec les sels d'ammoniums quaternaires et de césium.

Une fois séchés, les solides sont récoltés et stockés au dessiccateur ou au réfrigérateur.

2-3) Bilan des solides obtenus :

L'ensemble des solides obtenus est regroupé dans le tableau IV-1.

Solution de synthèse	Référence	Agent de précipitation choisis	Solides bruts obtenus
(IV) α SiMo ₁₀ Sn ₂	III- 4-1-2-1) a)	CsCl TMACl ou TMABr TBACl ou TBABr	Sel de Cs
			Sel de TMA
			Sel de TBA
(IV) α_2 SiMo ₁₁ Sn	III- 4-1-2-1) b)	CsCl TMACl ou TMABr TBACl ou TBABr	Sel de Cs
			Sel de TMA
			Sel de TBA
(0) α_1 SiMo ₁₁ Sn	III- 4-1-2-3) a)	NH ₄ Cl	Sel d'ammonium
(II) α_1 SiMo ₁₁ Sn	III- 4-1-2-3) b) et c)	CsCl TMACl ou TMABr TBACl ou TBABr	/
(IV) α_1 SiMo ₁₁ Sn			Sel de TBA, sel de TMA
(IV) α SiMo ₁₀ Ti ₂			III- 5-2)
(IV) α PMo ₁₀ Sn ₂	III- 4-2-2-1) a)	CsCl TMACl ou TMABr TBACl ou TBABr	Sel de Cs, Sel de TBA, sel de TMA
(IV) α_2 PMo ₁₁ Sn	III- 4-2-2-1) b)		Sel de Cs, Sel de TBA, sel de TMA
(IV) α PMo ₁₀ Ti ₂	III- 5-3)		Sel de TBA, sel de TMA

Tableau IV-1 : Récapitulatifs des solides obtenus.

Tous les solides n'ont pas été caractérisés par l'ensemble des méthodes proposées par la suite. Les sels d'ammonium quaternaire de TMA et TBA ayant été obtenus pour chaque hétéropolycomposé, l'ensemble des caractérisations a porté sur ces sels. Par ailleurs, l'obtention de cristaux permettant une détermination de structure n'a pas été systématique et seuls certains solides ont pu être étudiés par diffraction de rayon X sur monocristal.

Le cas du sel d'ammonium du composé non réduit (0) α_1 SiMo₁₁Sn doit être considéré différemment de celui des composés réduits, le solide ayant été synthétisé par préparation directe (Cf. III-4-1-2-3). Dans ce cas, seules les caractérisations à l'état solide seront

présentées dans ce chapitre. Par ailleurs, les produits issus des précipitations sélectives au stade de réduction (II) α_1 SiMo₁₁Sn n'ont pas permis d'isoler le composé à l'état solide.

3) Obtention de solides cristallins :

L'étude cristallographique des solides, ne peut se faire que sur des monocristaux. Les solides bruts obtenus lors de la précipitation des solutions de synthèse sont des poudres mal cristallisées comme en témoignent les clichés de poudres (Cf. 5-2) et présentent un degré de pureté variable selon l'espèce étudiée.

Le préalable nécessaire à une étude cristallographique complète est d'obtenir des monocristaux à partir des solides bruts. Il est donc nécessaire de mettre au point une technique de recristallisation.

3-1) Purification des solides – recristallisations :

3-1-1) Problématique de la recristallisation :

➤ Complexité des systèmes hétéropolyanioniques réduits :

La recristallisation implique une remise en solution des sels bruts obtenus par précipitation. Cette étape rend la purification particulièrement délicate, car un bon solvant des espèces réduites n'est pas nécessairement un solvant dans lequel ces composés sont stables. Une fois redissous, les composés peuvent évoluer (réoxydation, décomposition, isomérisation), selon le solvant choisi. Trois paramètres sont ainsi à contrôler au cours de la recristallisation :

- ✓ La solubilité,
- ✓ La réoxydation possible des espèces,
- ✓ Les évolutions en solution.

Le choix du solvant et des conditions de recristallisation devra tenir compte de ces différents points.

3-1-2) Choix des solvants :

3-1-2-1) Dérivés molybdostanniques :

➤ Solubilité des sels bruts :

Selon la nature de l'hétéropolyanion et du contre cation utilisé pour la précipitation, la solubilité diffère sensiblement mais reste toujours extrêmement faible. En aucun cas, il n'a

été possible de redissoudre de manière significative les solides à température ambiante, quel que soit le sel ou le solvant utilisé.

Afin d'augmenter la solubilité il a été nécessaire de procéder à un chauffage à reflux du solvant.

➤ **Stabilité des espèces en solution :**

Les évolutions constatées en milieu aqueux (Cf. Chapitre 3) orientent le choix vers les solutions organiques ou hydro organiques. Cependant, la précipitation des sels ayant été réalisée dans ce type de milieu, les composés y sont très peu solubles.

Par ailleurs, les solvants ne doivent pas réagir avec les espèces en solution en particulier en tant qu'oxydant. De plus la solution doit présenter un domaine d'acidité compatible avec le domaine de stabilité des espèces en solution, domaine qui dépend du degré de réduction de l'hétéropolyanion.

Le dernier point délicat réside dans la réoxydation possible des espèces en solution en particulier par le dioxygène dissout. Comme mentionné précédemment, le dioxygène présente une bonne solubilité dans les solvants organiques comme l'acétonitrile. Il est donc nécessaire de dégazer soigneusement (au moins 30 minutes) les solvants avant le chauffage. Lors de l'étape finale de cristallisation, la solution est laissée au repos au réfrigérateur à 4°C, dans un bécher de faible diamètre recouvert d'un parafilm® percé de quelques trous, pour limiter la surface d'échange avec l'air ambiant et permettre la lente évaporation du solvant.

Au cours des différentes étapes de recristallisation, un contrôle polarographique est effectué pour vérifier l'absence d'évolution de l'hétéropolyanion en solution et la conservation de l'état de réduction.

➤ **Essais réalisés :**

De très nombreux essais de recristallisation ont été conduits en faisant varier la composition des solvants ou mélanges de solvants, les durées de chauffe, et les conditions de cristallisation.

Compte tenu du nombre des sels obtenus, qui présentent notamment des solubilités différentes, l'ensemble des essais ne sera pas rapporté dans ce travail. Dans un premier temps, du fait de leur plus grande stabilité en solution vis-à-vis des réactions de

décomposition et d'isomérisation, les essais de recristallisation se sont concentrés sur les systèmes molybdostannosiliciques.

Ces essais ont majoritairement conduit à l'obtention de poudres peu ou insuffisamment cristallisées ne permettant pas une détermination structurale. Afin d'améliorer la cristallisation, des essais en dessiccateur sous vide ont été tentés sans apporter d'amélioration significative.

Il a cependant été possible d'isoler, par recristallisation dans l'acétonitrile pur, des cristaux des sels de TMA et TBA des dérivés (IV)- α -SiMo₁₀Sn₂ et (IV)- α_2 -SiMo₁₁Sn, selon le protocole décrit ci-dessous.

➤ **Protocole opératoire :**

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant vertical à bulles, on introduit environ 1g de solide (sels de TMA ou TBA de (IV)- α -SiMo₁₀Sn₂ ou (IV)- α_2 -SiMo₁₁Sn). L'ensemble est dissout dans un minimum (environ 40mL) d'acétonitrile dégazé, chauffé à reflux. La dissolution n'étant pas totale, le léger insoluble restant est filtré à chaud sur papier.

Le filtrat bleu profond, limpide, est récupéré dans un bécher de faible diamètre, recouvert d'un parafilm[®] percé de quelques trous et placé au réfrigérateur à 4°C.

Au bout de quelques jours, de beaux cristaux de forme sensiblement hexagonale de 0,5 à 4mm de couleur bleu noire se forment et sont récupérés par filtration sur fritté de porosité 4 et séchés sous courant d'air.

Le rendement global varie selon les recristallisations mais n'excède pas 50% dans les meilleurs cas.

La méthode de recristallisation mise au point sur les dérivés molybdostannosiliciques a été appliquée par la suite aux dérivés du phosphore. Là aussi, on a pu constater la formation de cristaux hexagonaux bleus noirs à partir des sels de TBA et TMA des dérivés mono et bi substitués par Sn(IV).

➤ **Cas particulier du sel d'ammonium de (0) α_1 – SiMo₁₁Sn :**

Le sel d'ammonium de (0) α_1 – SiMo₁₁Sn a été isolé de manière différente par synthèse directe en bloquant cinétiquement la réaction d'évolution. Du fait de la métastabilité du composé, la recristallisation ne peut être effectuée à chaud sous peine de dégradation de

l'hétéropolyanion. Des essais de recristallisation ont donc été testés dans l'eau, mais n'ont pas conduit à l'obtention de monocristaux.

3-1-2-2) Systèmes titanomolybdosiliciques (phosphoriques) :

La recristallisation des composés obtenus par réduction par Ti(III) a été conduite par analogie avec celle des systèmes molybdostannosiliciques. Il est à noter que Mazurelle & al. ^[1] ont obtenus quelques monocristaux par recristallisation dans l'eau, du sel de de (V)- α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ ce qui a également été réalisé pour vérifier la reproductibilité de ces travaux. La recristallisation réalisée dans l'acétonitrile a fourni une quantité plus importante de cristaux et c'est cette méthode qui a été privilégiée ici. Dans le cas du système silicomolybdique, il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux.

3-2) Bilan des solides cristallins obtenus :

Les solides ayant fourni des cristaux après recristallisation sont présentés dans le tableau IV-2 ci-dessous.

Nature de l'hétéropolyanion			Solides recristallisés obtenus Nature du contre cation
Hétéroatome (X)	Métal (M)	$\text{XMo}_{(12-n)}\text{M}_n$	
Si	Sn	(IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$	Sel de TMA
			Sel de TBA
	Ti	(IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$	Sel de TMA
			Sel de TBA
		(IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Ti}_2$	/
P	Sn	(IV) α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$	Sel de TMA
			Sel de TBA
	Ti	(IV) α_2 PMo_{11}Sn	/
			/
		(IV) α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$	Sel de TMA
			Sel de TBA

Tableau IV-2 : Solides cristallins obtenus après recristallisation dans CH_3CN .

Dans ce tableau sont regroupés les solides présentant un aspect cristallin à l'observation à la loupe binoculaire : régularité des cristaux, réflexion de la lumière. Ils ne traduisent pas pour autant l'obtention systématique de monocristaux permettant une détermination structurale.

4) Etude cristallographique des solides :

Trois systèmes ont permis l'obtention de monocristaux permettant une détermination de structure. Il s'agit des solides issus de la recristallisation des sels de TMA et de TBA de:

- (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$
- (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$
- (IV) α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$

4-1) Systèmes silicomolybdiques réduits par l'étain :

L'étude par DRX sur monocristal a été réalisée sur plusieurs échantillons issus de la recristallisation des composés mono ou bisubstitués par Sn(IV). La cristallographie des échantillons s'est avérée très complexe, en raison d'un désordre dans les cristaux, générant la possibilité de résoudre les structures avec plusieurs pseudo-symétries qui conduisent à des résultats proches. Dans l'ensemble, la totalité des échantillons conduisent à une maille cubique ($a \sim 17.5 \text{ \AA}$) centrée (réseau I), qui peut traduire également une symétrie quadratique ($a=b \sim 17.5 \text{ \AA}$, $c \sim 17.5 \text{ \AA}$), voire rhomboédrique suivant une transformation de la maille ($a = b \sim 25.0$ $c \sim 15.5$ $\alpha = 90.000$, $\beta = 90.000$, $\gamma = 120.000$) dans une orientation hexagonale associée à un réseau R. Il s'avère que la distinction entre les différentes symétries n'est pas évidente. Elle a été faite sur la base du facteur R_{int} , qui dénote la qualité des réflexions équivalentes dans la symétrie considérée.

a) Monocristal issu de la recristallisation du sel de TBA de (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$:

La structure a été résolue avec succès dans la symétrie rhomboédrique suivant un groupe d'espace $R3$ (maille affinée $a=b=25,1079(14)$ $c= 15,3841(8)$ $\alpha = 90,000$ $\beta = 90,000$ $\gamma= 120,00$) et dans la symétrie quadratique, groupe d'espace $I-4m2$ (maille affinée $a = b = 17,785(8)$ $c = 17,7247(14)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,000$). La symétrie quadratique a été privilégiée car elle conduit à un nombre de paramètres affinés plus petit et un meilleur facteur de fiabilité ($R_{\text{int}} \approx 5.5\%$) pour une stœchiométrie identique.

Cette symétrie quadratique de la maille, bien qu'elle soit proche d'une symétrie cubique, conduit à des sites cristallographiques différents, ce qui engendre des environnements

légèrement différents pour les hétéropolyanions entourés de leurs contre-cations $H_5O_2^+$ et TBA^+ .

Dans cette symétrie quadratique, l'hétéropolyanion réduit apparaît déformé et présente alors deux sites différents potentiellement occupés par l'étain, un site Sn1 (4 équivalents) et un site Sn2 (2 équivalents) pour lesquels les distances étain – oxygène (tableau IV-3) sont légèrement différentes, l'ensemble de ces sites (représentés en jaune) est visualisé sur la figure IV-1. Ces sites Sn1 et Sn2 correspondent à des atomes d'étain venant « caper » la structure initiale $\alpha SiMo_{12}O_{40}$.

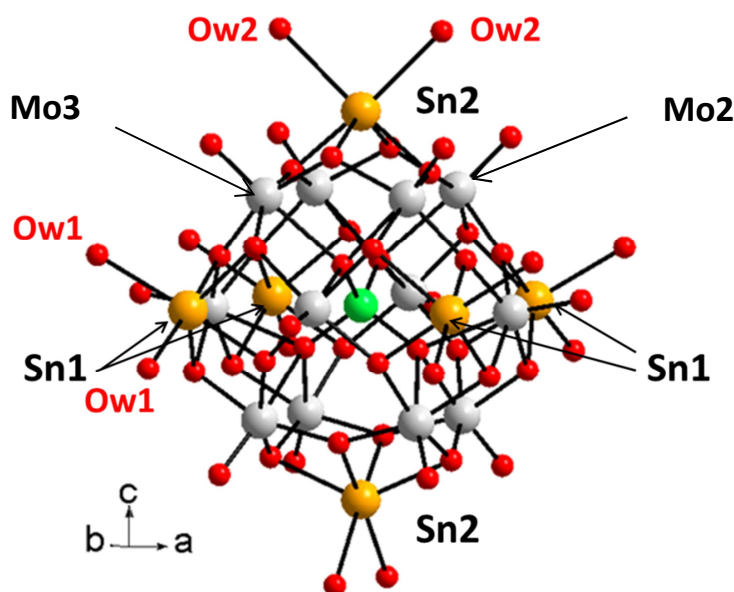


Figure IV- 1: Structure de l'hétéropolyanion issu de la recristallisation du sel de TBA de (IV) $\alpha SiMo_{10}Sn_2$

Les taux d'occupations par l'étain de ces deux sites sont affinés avec précision, car l'atome d'étain est suffisamment lourd, soit une occupation à 31.5% pour Sn1 et 15% pour Sn2. Dans son site l'atome d'étain est lié à deux atomes d'oxygène, OW1 et OW2 pour Sn1 et Sn2 respectivement, dont les occupations s'affinent à 100% et 60.5%. L'agitation thermique importante de ces atomes d'oxygène traduit vraisemblablement la présence de plusieurs positions satellites très proches et indique un désordre local suivant la présence ou non de l'atome d'étain sur le site voisin. Ces atomes d'oxygène correspondent probablement à des molécules d'eau. Cependant le désordre ne permet pas de rejeter l'hypothèse d'anions

chlorure liés aux atomes d'étain, comme l'indique le résultat des analyses élémentaires ce qui sera vu par la suite.

La structure affinée correspond à une stœchiométrie : $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} (\text{Sn}_{1.56}(\text{H}_2\text{O})_{10})$. Dans cette structure, on envisage donc la formation d'entités bicapées (environ 50%) et monocapées (environ 50%) représentées sur les figures IV-2 (a) et (b).

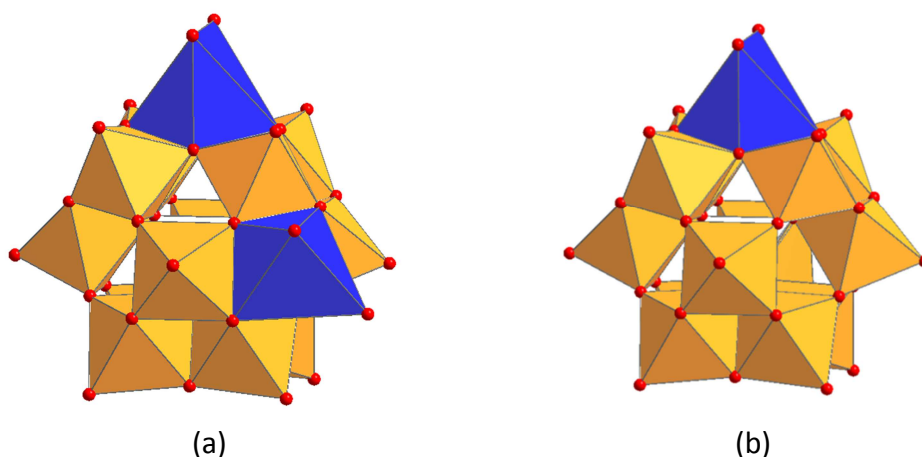


Figure IV- 2 : Représentation des hétéropolycomposés :

(a) Bicapé

(b) Monocapé

Dans chacun des sites, l'étain est en coordination octaédrique d'atomes d'oxygène et vient donc « coiffer » la structure de Keggin en formant 4 liaisons (Mo)-O-Sn, soient deux liaisons voisines par triades Mo_3O_{13} . Les distances interatomiques Sn1-O (Mo) et Sn2-O(Mo) associées sont de 2,08 et 2,27 Å et de 2,11 et 2,32 Å. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans un cristal de SnO_2 et indiquent sans ambiguïté la formation de liaisons entre l'étain et les atomes d'oxygène de l'unité de Keggin.

Atomes considérés	Distance interatomique (Å)	Nombre de liaisons
Si1 – O4	1,6528 (0,0005)	4
Mo2 – O1	1,6808(0,0065)	1
Mo2 – O3	1,9292(0,0048)	2
Mo2 – O6	1,9569 (0,0051)	2
Mo2 – O4	2,3658 (0,0050)	1
Mo2 – Sn1	3,1192 (0,0009)	2
Mo3 – O2	1,6861 (0,0048)	1
Mo3 – O5	1,9049 (0,0017)	1
Mo3 – O3	1,9254 (0,0048)	1
Mo3 – O7	1,9345 (0,0036)	1
Mo3 – O6	1,9681 (0,0055)	1
Mo3 – O4	2,3537 (0,0035)	1
Mo3 – Sn2	3,0962 (0,0029)	1
Mo3 – Sn1	3,1484 (0,0011)	1
Sn1 – O3	2,0878 (0,0046)	2
Sn1 – O6	2,2767 (0,0059)	2
Sn1 – OW1	2,3998 (0,0099)	2
Sn1 – Mo2	3,1192 (0,0009)	2
Sn1 – Mo3	3,1484 (0,0011)	2
Sn2 – O5	2,1131 (0,0069)	2
Sn2 – O7	2,3265 (0,0079)	2
Sn2-Ow2	2,6490(0,0020)	2

Tableau IV-3 : distances interatomiques associées à la structure du monocristal

Comme dans les structures de Keggin classiques telle $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, les distances interatomiques Mo – O, traduisent la distorsion des octaèdres MoO_6 issus de Mo2 et de Mo3 (Cf. figure IV-1), les distances Mo – O variant de 1,68 à 2,36 Å.

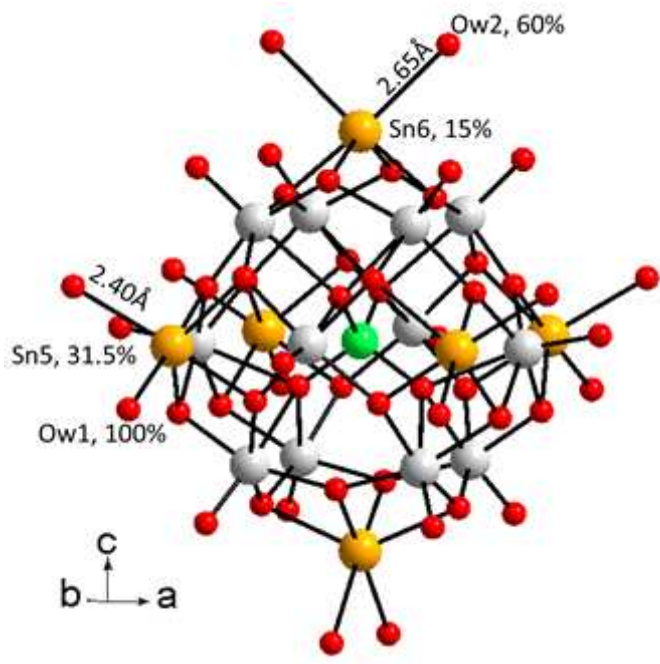
Les observations effectuées sur le mode de coordination de l'étain dans ces structures sont classiques des composés « capés ». La littérature rapporte des exemples d'hétéropolyanions molybdiques de structure de Keggin, « bicapés » par des entités métalliques ($\text{MoO}_2^{[2]}$, $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{[3]}$, $\text{As}^{\text{V}}\text{O}^{[6]}$). Dans tous les cas, le nouvel élément se lie à 4 atomes d'oxygènes de la structure de Keggin, eux même liés à 4 atomes de molybdènes voisins, appartenant à 2 triades Mo_3O_{13} différentes.

b) Monocristal issu de la recristallisation du sel de TBA de (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$:

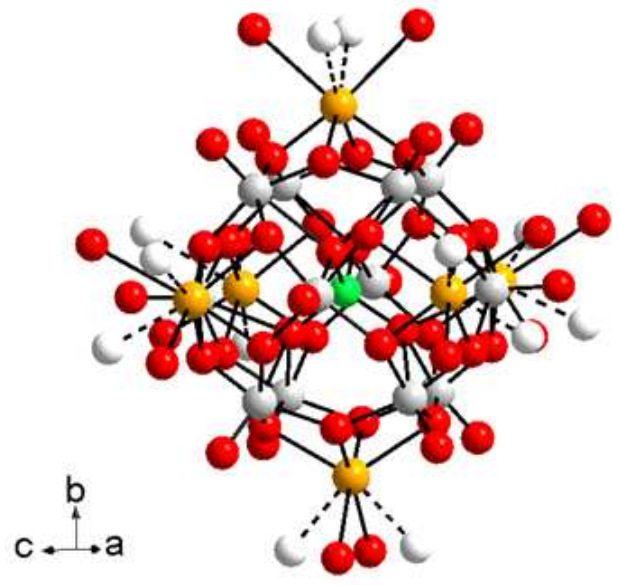
Dans le cas des monocristaux monosubstitués par Sn(IV), les affinements structuraux se sont également avérés difficiles. Comme nous l'avons dit, les paramètres proposés par les programmes d'indexation du diffractomètre conduisent sensiblement aux mêmes structures que pour le composé disubstitué. Cette observation laisse donc penser que le réseau cristallin est essentiellement basé sur l'empilement des cations TBA, indépendamment de la présence d'un ou de deux atomes d'étain sur l'hétéropolyanion. La même observation avait été faite à partir des diagrammes de poudre. Cependant dans le cas précis détaillé ci-dessous, aucune symétrie quadratique privilégiée ne se dégage, et la symétrie cubique semble la mieux adaptée avec un groupe d'espace $I23$, $a = 17.6895(8)$. Le facteur de reliabilité final vaut $R1 = 8.21\%$, mais on peut signaler la possibilité de converger à des niveaux inférieurs à 6% en ajoutant des atomes, comme des molécules d'eau, dans l'espace inter-HPA.

La symétrie cubique implique une géométrie plus symétrique et plus régulière avec cette fois un hétéropolyanion non déformé et un seul type de site possible pour l'étain, avec six équivalents, représentés en jaune sur la figure IV-3. L'occupation du site Sn s'affine à 19% ce qui conduit à une stœchiométrie de l'anion de type $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} (\text{Sn}(\text{OH}_2)_2)_{1.13}]$. Cette structure correspond à la formation très majoritaire d'entités « monocapées », la présence d'une très faible quantité d'espèce « bicapée » pouvant expliquer un rapport Sn/Si légèrement supérieur à 1.

Les distances interatomiques sont regroupées dans le tableau IV-4. Les figures IV-4 (a) et (b) représentant la structure monocapée avec un seul site occupé.



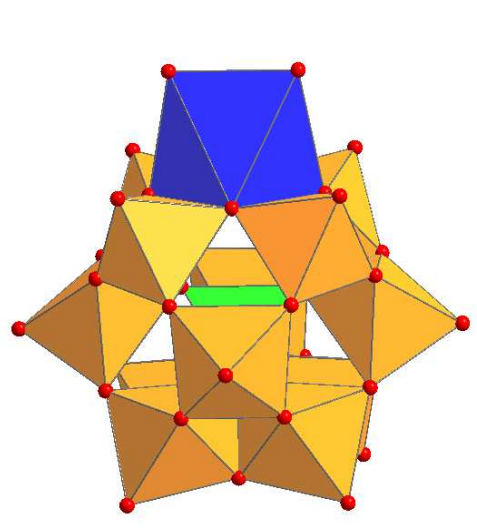
(a)



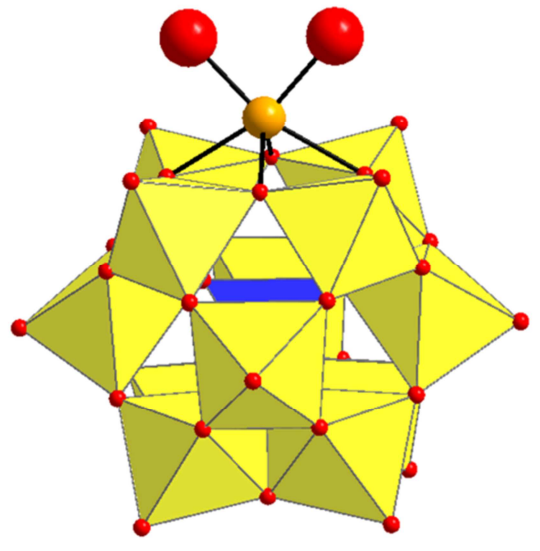
(b)

Figure IV- 3: Représentation de l'hétéropolyanion monocapé;

(a) sites d'occupation pour Sn(IV) ; (b) coordinations possibles des molécules d'eau



(a)



(b)

Figure IV-4 : Représentation de l'hétéropolyanion « mono capé ».

Comme le montrent les figures IV-3 et IV-4 illustrant la structure du composé monocapé et comme dans le cas précédent pour la structure quadratique, l'atome d'étain est en coordination octaédrique d'atomes d'oxygène. En plus de deux liaisons Sn-OH₂, présentant 2 occupations différentes possibles (figure IV-3 (b)), l'atome d'étain possède 4 liaisons (Mo)-O-Sn, soient deux liaisons par triades Mo₃O₁₃ voisines dans l'HPA. Les distances interatomiques Sn-O (Mo) associées sont 2,05 et 2,39 Å en accord avec la formation de liaison entre l'étain et les atomes d'oxygène de l'hétéropolyanion, formant ainsi l'espèce « monocapée ».

Atomes considérés	Distance interatomique (Å)	Nombre de liaisons
Si1 – O4	1,67 (2)	4
Mo1-O1	1,616(19)	1
Mo1-O2	1,85(4)	2
Mo1-O3	1,93(4)	2
Mo1-O4	2,36(2)	1
Sn1-O2	2.39(4)	2
Sn1-O3	2,05(4)	2
Sn1-Ow	2,27(15)	2
O2-O2	2,40(6)	2
O2-O3	2,63(6)	2
O2-O4	2,28(5)	1
O4-O4	2,72(3)	3

Tableau IV-4 : distances interatomiques associées à la structure du monocristal

L'examen des distances interatomiques Mo – O, met encore en évidence la distorsion habituelle des octaèdres MoO₆, les distances Mo – O variant entre 1,62 et 2,36 Å.

Si la littérature rapporte l'existence de nombreuses structures hétéro polyanioniques mono^[8-10] ou bi capées^[2-7], les deux structures présentées ici, n'avaient jamais été rapportées.

4-2) Système phosphomolybdique réduit par le titane :

Des monocristaux issus de la recristallisation des sels bruts de TMA et de TBA de (V) α-PMo₁₀Ti₂ dans l'acétone ou en mélange iso volume eau – acétone, ont également fait l'objet d'une étude par diffraction de rayon X. Les résultats obtenus sont analogues à ceux rapportés par J. Mazurelle^[1].

L'affinement de la structure pour le monocristal de TMA, conduit à la formule globale: (IV) [PMo₁₂O₄₀(Ti₂(C₂O₄)₂)]³⁻, (CH₃)₄N⁺)₃, H₂O. La structure est celle d'un anion pseudo Keggin « bi capé » par deux entités (TiC₂O₄)²⁺ dans deux sites situés de part et d'autre de la structure (Cf.

figure IV- 5 a). L'atome de phosphore est placé sur un centre d'inversion conduisant à un désordre sur les deux configurations du tétraèdre PO_4 (50 % - 50 %). Les deux ligands oxalates, coordonnés au titane en configuration trans, présentent également deux configurations équiprobables autour de la liaison C1-C2 (voir figure IV-5 b). La structure de Keggin α est conservée sous une forme distordue. Les distances Mo-O dans les octaèdres distordus varient entre 1,65 et 2,55 Å. Deux types d'octaèdres MoO_6 peuvent être distingués suivant leur plan équatorial : les octaèdres issus de Mo3 et de Mo4 présentant 4 liaisons Mo-O équatoriales de 1,82 Å et les octaèdres issus de Mo1, Mo2, Mo5 et Mo6 présentant des liaisons Mo-O équatoriales à 2,02 et à 1,82 Å.

La structure présentée ici est similaire des structures du type « pseudo Keggin capé » rapportées dans la littérature. Dans ce cas, la coordination de l'oxalate sur les atomes Ti, bloque le désordre, contrairement aux espèces « capées » par Sn caractérisées par un mélange d'espèces bi et mono capées.

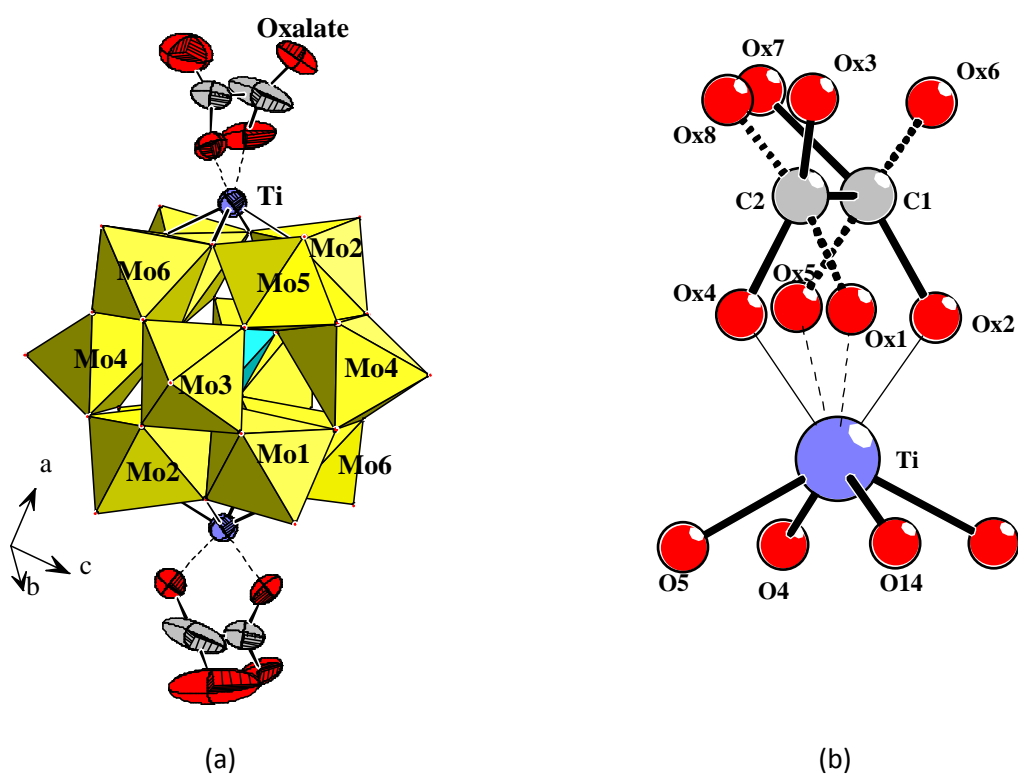


Figure IV-5 : (a) Structure de l'hétéropolyanion issu de la recrystallisation du sel de TMA de (IV) $\alpha \text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$
(c) Zoom sur la coordination de l'oxalate au titane.

4-3) Conclusion sur les études structurales :

Les 3 systèmes étudiés montrent l'existence de structure hétéropolyanioniques de type keggin α distordues (pseudo Keggin), « capées » par des cations métalliques Sn(IV) et Ti(IV). Les stœchiométries des anions du type $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ et $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ confirment, l'absence de substitution des atomes Mo(VI).

Les résultats des analyses en solution (cf. Chapitre 3) semblaient montrer une substitution des atomes Mo(VI) par Sn(IV) ou Ti(IV) au cours de la réduction. Il semble que la structure des entités hétéropolyanioniques ait évolué à l'état solide.

Trois hypothèses peuvent être envisagées :

- La substitution n'a pas lieu en solution et le dérivé capé y est formé directement,
- Le changement de structure a lieu lors du passage de la solution à l'état solide, par précipitation,
- Le changement de structure a lieu lors de l'étape de recristallisation.

Si la littérature rapporte de nombreux exemples d'ions métalliques substituant Mo(VI) (ou W(VI)) au sein d'une entité hétéropolyanionique ^[11-20], la première hypothèse peut être écartée sur la base de plusieurs observations. L'étude des réactions de réduction en solution effectuée dans ce travail (chap. 3) a montré que les dérivés réduits par l'étain et le titane se formaient rapidement pour (IV) XMo_{11}Sn et (V) $\text{XMo}_{10}\text{Ti}_2$ ou quasiment instantanément pour (IV) $\text{XMo}_{10}\text{Sn}_2$. Cette observation est à comparer aux durées usuellement rapportées ^[21], pour les synthèses hydrothermales de dérivés « capés » (de l'ordre de plusieurs jours). En solution, la substitution est gouvernée par un contrôle cinétique de la réaction ce que confirme l'influence du solvant sur les vitesses de réactions en solution (Cf. Chapitre 3). En revanche, les conditions hydrothermales plus dures favorisent un contrôle thermodynamique. Les composés substitués sont donc vraisemblablement favorisés par un contrôle cinétique, les composés « capés » étant les produits d'un contrôle thermodynamique.

Les conditions de recristallisation obligent à un chauffage à reflux de plusieurs minutes de l'espèce solubilisée, puis une cristallisation lente de plusieurs jours. Ces conditions sont celles qui se rapprochent le plus des conditions hydrothermales et pourraient favoriser un contrôle thermodynamique. Ainsi, s'il n'est pas possible d'écarter d'office un réarrangement

structural occasionné par la précipitation de l'espèce, l'hypothèse la plus probable reste une formation des dérivés « capés » au cours de la recristallisation.

Pour confirmer ces hypothèses, une étude comparée des solides bruts et recristallisés a été conduite.

5) Caractérisation des solides - Etude comparée des solides bruts et recristallisés :

Les différentes techniques de caractérisations à l'état solide utilisées pour ce travail ont été : l'analyse élémentaire, la spectroscopie Infra Rouge, la diffraction de rayon X (DRX) sur poudre, la spectroscopie de photo électrons X (XPS), et la RMN MAS de ^{29}Si et ^{119}Sn . Si tous les solides issus de la précipitation des solutions de synthèses ont été caractérisés, toutes les techniques n'ont pas été utilisées de manière systématique. Afin de préciser l'influence de l'étape de recristallisation, les études ont porté en priorité sur les solides dont la recristallisation a permis une détermination de structure. Les composés bruts sont notés NR et les composés recristallisés R.

5-1) Stœchiométrie – analyse élémentaire :

La stœchiométrie des sels est obtenue à partir des résultats fournis par le service central d'analyse du CNRS. Les résultats sont donnés en pourcentage massique relatif par élément chimique analysé. La détermination de la stœchiométrie relative du composé se fait en choisissant pour référence un élément donné. Dans le cas des hétéropolyanions, l'élément choisit pour référence est l'hétéroatome (Si ou P).

5-1-1) Systèmes silicomolybdiques :

A partir des résultats des analyses élémentaires des sels des hétéropolyanions silicomolybdiques, on détermine la stœchiométrie relative des différents éléments analysés. Les résultats sont présentés dans les tableaux IV-5 et IV -6 :

		Sel de TBA de IV- α SiMo ₁₀ Sn ₂		Sel de TBA de IV- α_2 SiMo ₁₁ Sn		Sel de NH ₄ ⁺ de 0- α_1 SiMo ₁₁ Sn	Sel de TBA de V- α -SiMo ₁₀ Ti ₂
		NR	R	NR	R	NR	NR
% massique des éléments	Si	0,90	0,82	0,95	0,86	0,60	2,75
	Mo	34,61	37,56	38,82	38,72	26,13	33,7
	Sn ou Ti	7,45	6,80	4,74	4,71	2,41	2,98
	N	1,58	1,68	1,53	1,66	1,62	2,81
	C	23,78	24,37	20,50	24,70	/	/
	Cl	3,33	3,94	2,87	2,35	0,27	2,64

Tableau IV-5: analyse élémentaire des solides issus des réductions de l'acide silicomolybdique.

La stœchiométrie attendue est basée sur l'hypothèse de la substitution pour le solide brut et sur celle d'une structure « capée » pour les solides recristallisés.

			Sel de TBA issus de IV- α SiMo ₁₀ Sn ₂		Sels de TBA issus de IV- α_2 SiMo ₁₁ Sn		Sel de NH ₄ ⁺ de 0- α_1 SiMo ₁₁ Sn	Sel de TBA de V- α -SiMo ₁₀ Ti ₂
			NR	R	NR	R	NR	NR
Stœchiométrie relative des éléments	Mo/Si	Expérimentale	11,2	13,4	12	13,2	12,7	3,6
		Calculée	10	12	11	12	11	10
	Mo/Sn ou Mo/Ti	Expérimentale	5,7	6,7	13	10,4	13,4	5,7
		Calculée	5	6	11	12	11	5
	Sn/Si ou Ti/Si	Expérimentale	2,0	2,0	1,1	1,3	1	0,6
		Calculée	2	2	1	1	1	2
	Cl/Sn ou Cl/Ti	Expérimentale	1,5	1,9	2	1,7	0,4	1,2
	N/Si	Expérimentale	3,5	4,11	3,2	3,87	5,6	2,1
	C/Si	Expérimentale	61,9	69,6	50,4	61,2	/	/

Tableau IV-6: stœchiométrie relative, des solides issus des réductions de l'acide silicomolybdique.

Les résultats des analyses obtenues sur le dérivé réduit molybdotitanosilicique sont très éloignés des valeurs attendues. Elles confirment les observations effectuées lors de l'analyse

en solution, traduisant l'existence d'un mélange d'espèces dans le solide. Les caractérisations n'ont pas été poursuivies sur ce solide.

➤ **Interprétation:**

⇒ **Teneur en Molybdène :**

Tous les résultats des analyses élémentaires présentés dans ce travail (Cf. Tableau IV -5 et IV-6 , IV-9 et 10) montrent une surévaluation systématique de la teneur en molybdène des échantillons par rapport aux valeurs attendues. Ceci est une observation régulière, effectuée depuis plus de 20 ans sur les composés molybdiques. L'établissement des formules brutes des solides étant basé sur la stœchiométrie relative des éléments les uns par rapport aux autres, cette surévaluation peut être corrigée en fixant la valeur du rapport Mo/Si et Mo/Sn. Pour un composé donné, le rapport des valeurs observées sur les valeurs attendues définit un facteur correctif k qui sera utilisé pour les autres composés, selon :

$$\left(\frac{Mo}{Si}\right)_{observé} = k \times \left(\frac{Mo}{Si}\right)_{attendu}$$

En imposant un rapport Mo/Si = 10 pour le sel de TBA de IV α SiMo₁₀Sn₂ NR, k = 1,12. Cette correction se justifie en considérant que les valeurs mesurées pour le molybdène sont quasiment affectées de manière identique pour tous les composés de composition atomique proche (nature et stœchiométrie des atomes). Les résultats de la stœchiométrie relative « corrigée » sont regroupés dans le tableau IV-11:

Nature du solide analysé		Stœchiométrie Mo/Si avant « correction »	Stœchiométrie Mo/Si « corrigée »
Sel de TBA de IV-α SiMo ₁₀ Sn ₂	NR	11,2	10
	R	13,4	12
Sel de TBA de IV-α ₂ SiMo ₁₁ Sn	NR	12	10,7
	R	13,2	11,8
Sel de NH ₄ ⁺ de 0-α ₁ SiMo ₁₁ Sn	NR	12,7	11,3

Tableau IV-7: Corrections des valeurs de stœchiométrie relative Mo/Si pour les solides bruts issus des réductions de l'acide silicomolybdique.

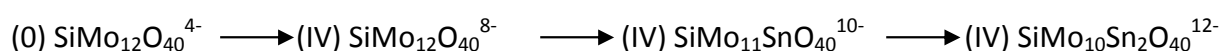
Après « correction », les valeurs s'accordent avec l'hypothèse de la substitution pour les solides bruts, et d'une structure « capée » pour les solides recristallisés.

⇒ **Charge des hétéropolyanions :**

La confirmation de l'état de réduction des composés à l'état solide sera justifiée plus loin (Cf Remise en solution des solide).

- Cas des dérivés substitués :

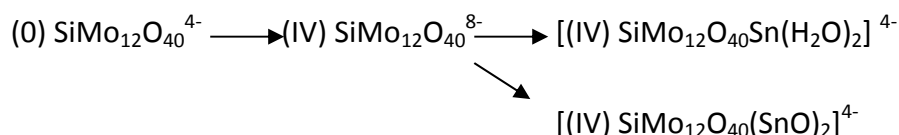
Chaque atome Mo(VI) substitué par un métal M(IV) entraîne l'augmentation de la charge théorique de l'hétéropolycomposé de 2 unités négatives, si le ligand externe reste un ion oxo. Compte tenu des électrons apportés par la réduction et de la substitution de un ou deux atomes de Mo(VI) par Sn(IV) il est alors possible de prévoir la charge formelle des hétéropolyanions. Celle-ci se déduit de la charge de l'acide silicomolybdique :



Dans le sel brut, cette charge est compensée par les contre-cations ammonium quaternaire, mono chargés. Les acidités supplémentaires apportées par la réduction sont faibles^[22] et les espèces peuvent rester protonées au moment de la précipitation selon l'acidité du milieu. La neutralité du sel peut être réalisée en ajoutant le nombre de protons nécessaires.

- Cas des dérivés capés :

La charge de l'anion de Keggin se déduit de l'état de réduction de l'acide silicomolybdique.



Pour assurer l'électro neutralité du sel, il faut tenir compte en plus des contres cations TBA⁺, de la charge des groupements « capants ». Ces charges dépendent des ligands du cation métallique Sn⁴⁺ ou Ti⁴⁺. Compte tenu des conditions opératoires, il est possible d'envisager comme ligands les ions oxo (porteurs chacun de 2 charges négatives), chlorures (une charge négative) ou des molécules d'eau ou d'acétonitrile (non chargés).

⇒ **Teneur en chlore :**

Les solides réduits présentent des teneurs en élément chlore importantes, contrairement au composé (0) α₁ SiMo₁₁Sn. Les synthèses étant conduites en milieu acide chlorhydrique, la présence de chlorure n'est pas surprenante. De plus le réactif utilisé est le chlorure stanneux. Il est alors possible d'envisager les ions chlorures comme ligand. Dans ce cas la

charge globale sera affectée. Par ailleurs, l'addition en excès de chlorure de TBA est une source supplémentaire d'ions chlorures. Ces résultats peuvent être liés à un lavage insuffisant du solide.

⇒ **Formules brutes :**

Les formules brutes proposées en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire sont regroupées dans le tableau IV-8 ci-après.

Nature du solide analysé	Formule brute proposée
Sel de TBA de IV- α SiMo ₁₀ Sn ₂ NR	((IV) α - [H ₄ SiMo ₁₀ Sn ₂ O ₃₈ (OH ₂) ₂] ⁴⁻ , (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺) ₄
Sel de TBA de IV- α SiMo ₁₂ Sn ₂ R	(IV) α - [SiMo ₁₂ O ₄₀ (SnO) ₂] ⁴⁻ , (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺) ₄
Sel de TBA de IV- α_2 SiMo ₁₁ Sn NR	(IV) α_2 - [H ₄ SiMo ₁₁ SnO ₃₉ (OH ₂) ₂] ⁴⁻ , (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺) ₄
Sel de TBA de IV- α_2 SiMo ₁₂ Sn R	(IV) α - [SiMo ₁₂ O ₄₀ Sn(OH ₂) ₂] ⁴⁻ , (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺) ₄
Sel de NH ₄ ⁺ de 0- α_1 SiMo ₁₁ Sn NR	(0) α_1 - [SiMo ₁₁ SnO ₄₀] ⁶⁻ , (NH ₄ ⁺) ₆

Tableau IV-8: Formules brutes des solides issus des réductions de l'acide silicomolybdique.

Du fait des dimensions importantes du polyanion, il apparaît difficile d'observer plus de 4 contre - cations TBA⁺ autour de l'entité de Keggin au contraire de l'ion ammonium, par exemple.

Ces formules traduisent une stœchiométrie globale du solide sans préjuger d'un mélange d'espèces. La présence de ligand aqua sur les solides bruts peut se justifier par une précipitation des espèces en milieu hydro organique. Dans le cas des solides recristallisés, la présence de ligand oxo se justifie par une cristallisation dans l'acétonitrile.

Pour les composés recristallisés, les analyses élémentaires sont en bon accord avec des structures « capées ». Par ailleurs, les stœchiométries proposées pour les solides bruts sont compatibles avec l'hypothèse d'une substitution des atomes Mo(VI) par Sn(IV) et confirment une évolution des espèces au cours de la recristallisation.

5-1-2) Systèmes Phosphomolybdiques :

Le composé bi substitué à l'étain n'ayant pas été caractérisé par cristallographie et le composé monosubstitué n'ayant pas pu être correctement recristallisé, seuls les solides bruts issus des systèmes phosphomolybdiques ont été analysés ici. Dans le cas du solide

réduit par le titane, la recristallisation n'a pas conduit à une quantité suffisante de produit pour permettre une analyse élémentaire.

Les résultats des analyses des sels d'ammonium quaternaires des hétéropolyanions phosphomolybdiques bruts sont présentés dans les tableaux IV-9 et IV -10.

		Sel de TBA de IV- α PMo ₁₀ Sn ₂ NR	Sel de TBA de IV- α_2 PMo ₁₁ Sn NR	Sel de TBA de V- α -PMo ₁₀ Ti ₂ NR
% massique des éléments	P	1,03	1,1	0,58
	Mo	39,1	42,4	22,4
	Sn ou Ti	7,78	3,45	3,2
	N	1,55	1,54	0,93
	Cl	4,07	0,37	<0,20

Tableau IV-9: analyse élémentaire des solides issus des réductions de l'acide phosphomolybdique.

			Sel de TBA de IV- α PMo ₁₀ Sn ₂ NR	Sels de TBA de IV- α_2 PMo ₁₁ Sn NR	Sel de TBA de V- α -PMo ₁₀ Ti ₂ NR
Stœchiométrie relative des éléments	Mo/P	Expérimentale	12,3	12,5	12,5
		Calculée	10	11	10
	Mo/Sn ou Mo/Ti	Expérimentale	5,7	13	5,7
		Calculée	5	11	5
	Sn/P ou Ti/P	Expérimentale	2	0,8	3,6
		Calculée	2	1	2
	Cl/Sn ou Cl/Ti	Expérimentale	1,8	0,4	<0,1
		N/P	Expérimentale	3,3	3,1

Tableau IV-10: stœchiométrie relative, des solides issus des réductions de l'acide phosphomolybdique.

➤ **Interprétation:**

Comme dans le cas des solides bruts issus des réductions de l'acide silicomolybdique, une correction de la teneur en molybdène peut être effectuée. Les stœchiométries relatives

« corrigées » basées sur le dérivé bi substitué par l'étain, sont regroupée dans le tableau IV-11.

Nature du solide analysé	Stœchiométrie Mo/Si avant « correction »	Stœchiométrie Mo/Si « corrigée »
Sel de TBA de IV- α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR	12,2	10
Sel de TBA de IV- α_2 PMo_{11}Sn NR	12,5	10,4
Sel de TBA de V- α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ NR	12,5	10,4

Tableau IV-11: Corrections des valeurs de stœchiométrie relative Mo/P pour les solides bruts issus des réductions de l'acide phosphomolybdique.

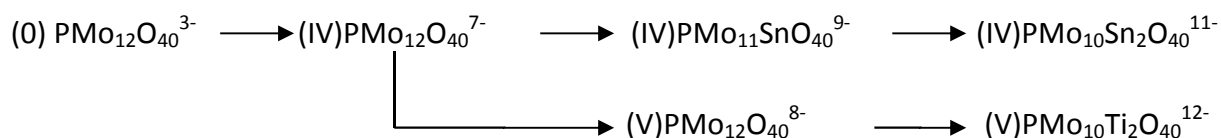
Après « correction », si les résultats correspondant au dérivé IV- α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR sont en accord avec les stœchiométries relatives attendues, on note quelques différences pour les composés IV- α_2 PMo_{11}Sn NR et V- α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ NR.

Pour le composé mono substitué par Sn(IV), les teneurs en molybdène et en étain par rapport au phosphore sont plus faibles qu'attendues. Ceci peut être interprété comme un mélange d'espèces substituées et non substituées au sein du solide brut.

Dans le cas du composé bi substitué par Ti(IV), on constate un excès de titane par rapport au phosphore et au molybdène. Cette observation déjà rapportée par Mazurelle^[1], peut être interprété par la précipitation de l'excès d'oxalate de titane introduit sous forme d'un sel peu soluble de TBA de formule $\text{TBA}_2(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{[1,23]}$.

⇒ **Charge des hétéropolyanions :**

La confirmation de l'état de réduction des composés à l'état solide sera justifiée plus loin (Cf remise en solution des solides). La prévision des charges est basée sur l'hypothèse de la substitution d'un ou plusieurs atomes de Mo(VI).



⇒ **Teneur en chlore et halogènes:**

La présence de quantités très variables de chlore au sein des solides confirme l'hypothèse d'un lavage insuffisant du solide.

⇒ **Formules brutes :**

Par analogie avec les systèmes silicomolybdiques, les formules brutes proposées sont regroupées dans le tableau IV-12.

Nature du solide analysé	Formule brute proposée
Sel de TBA de IV- α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR	(IV) α_2 - $[\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2\text{O}_{38}(\text{OH}_2)_2]^{4-}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$) ₄
Sel de TBA de IV- α_2 PMo_{11}Sn NR	(IV) α_2 - $[\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{OH}_2)]^{4-}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$) ₄
Sel de TBA de V- α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ NR	(V) α - $[\text{H}_6\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{38}(\text{OH}_2)_2]^{4-}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$) ₄

Tableau IV-12: Formules brutes des solides non recristallisés issus des réductions de l'acide phosphomolybdique.

Ces formules traduisent une stœchiométrie globale du solide brut qui peut être un mélange de plusieurs espèces, présentant, notamment, des degrés de protonation différents.

5-1-3) Conclusion sur la stœchiométrie :

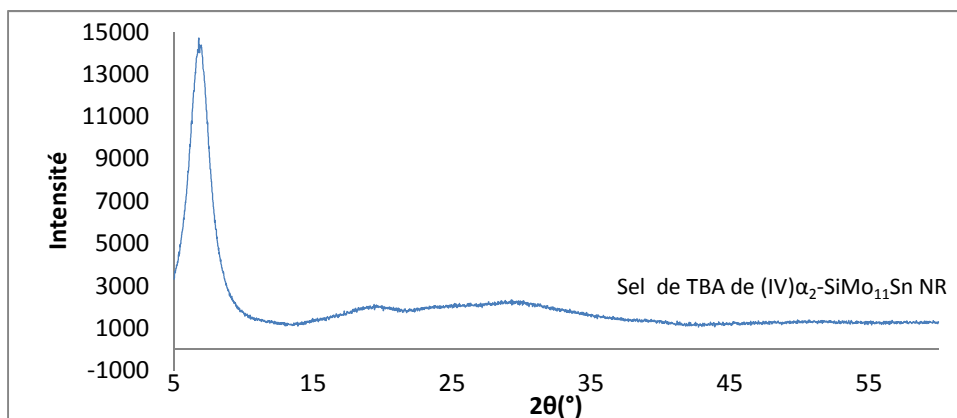
Les analyses élémentaires permettent de déterminer une stœchiométrie globale des solides bruts et des solides recristallisés. Les solides bruts présentent une stœchiométrie compatible avec une substitution de un ou deux atomes de molybdène Mo(VI) par l'étain Sn(IV) ou le titane Ti(IV), en accord avec les études en solution (Cf. chapitre 3). Les compositions des solides recristallisés sont en accord avec celles des structures capées.

Cette différence de composition entre les sels bruts et recristallisés, conforte l'hypothèse d'une évolution de structure induite par l'étape de recristallisation.

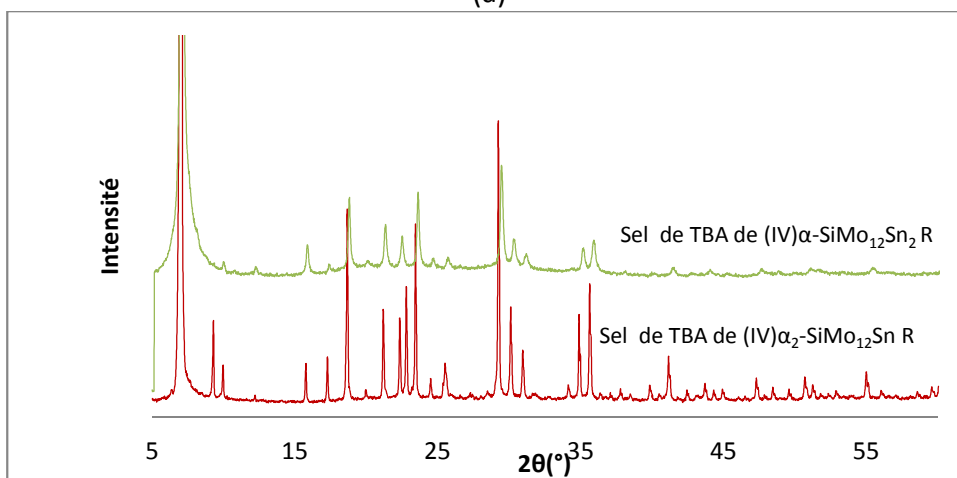
5-2) Diffraction de rayons X sur poudres (DRX) :

a) Systèmes silicomolybdiques :

Les diagrammes DRX de poudre ont été enregistrés pour tous les solides issus des systèmes silicomolybdiques. Sont présentés ici les résultats (figure IV-6), correspondant aux solides bruts ou recristallisés.



(a)



(b)

Figure IV-6: DRX poudre des sels silicomolybdiques :

(a) Sel de TBA de (IV) α_2 -SiMo₁₁Sn NR

(b) Sel de TBA de (IV) α -SiMo₁₂Sn₂ R, de (IV) α_2 -SiMo₁₂Sn R

Les sels bruts présentent des diagrammes de poudre caractéristiques de phases amorphes (seul le composé (IV) α_2 -SiMo₁₁Sn NR est représenté ici). Les autres composés présentent un diagramme avec des pics de diffractions fin traduisant une structure solide cristallisée.

Les positions des pics en fonction de 2 θ sont regroupées dans le tableau IV-17.

Les positions des maxima pour les composés recristallisés, ont été recalculées à partir de la maille cristallographique obtenue lors de l'étude sur monocristaux. On constate un bon accord entre les diagrammes de poudre et les positions calculées ce qui confirme l'homogénéité des échantillons recristallisés.

Composé	Position des pics de diffraction observés 2θ (°)		Position des pics de diffraction calculés 2θ (°)	
Sel de TBA de (IV) α-SiMo ₁₂ Sn R	7,1	10,1	7,0	10,0
	12,2	15,9	12,2	15,8
	17,4	18,8	17,3	18,7
	20,1	21,3	20,0	21,2
	22,5	23,6	22,4	23,5
	24,7	25,8	24,5	25,6
	29,5	30,4	29,3	30,2
Sel de TBA de (IV) α-SiMo ₁₂ Sn ₂ R	7,1	10,0	7,1	10,0
	12,2	15,8	12,2	15,8
	17,3	18,7	17,4	18,8
	20,0	21,2	20,1	21,3
	22,4	23,5	22,5	23,6
	24,5	25,7	24,6	25,7
	29,3	30,2	29,4	30,3

Tableau IV-13: Position des pics de diffraction

Les deux diagrammes de poudre correspondant aux deux formes recristallisées (IV) α-SiMo₁₂Sn₂ et (IV) α-SiMo₁₂Sn sont quasiment superposables. Ceci est en accord avec les observations structurales présentant des mailles similaires bien que non identiques.

b) Systèmes phosphomolybdiques :

Les clichés de poudre DRX obtenus pour les systèmes phosphomolybdiques sont présentés figure IV-7.

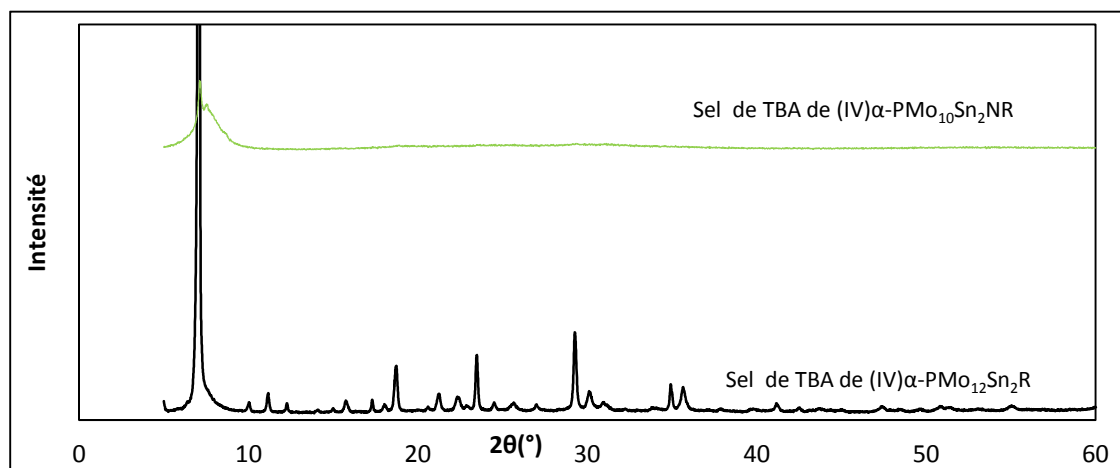


Figure IV-7 : DRX poudre des sels phosphomolybdiques réduits ; comparaison aux systèmes silicomolybdiques.

Les clichés de poudres montrent que les composés non recristallisés sont totalement amorphes quel que soit le sel considéré (seul (IV) $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR est représenté ici).

Les positions des pics de diffraction pour le sel de TBA de (IV) α - $\text{PMo}_{12}\text{Sn}_2$ R sont regroupées dans le tableau IV-14.

Composé	Position des pics de diffraction observés 2θ (°)	
	Sel de TBA de (IV) α - $\text{PMo}_{12}\text{Sn}_2$ R	7,1
11,0		12,2
15,6		17,3
18,6		20,1
20,5		21,3
22,8		23,5
24,4		25,8
26,6		27,2
29,2		30,5

Tableau IV-14: Position des pics de diffraction

Ce sel est vraisemblablement isotype de (IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$.

5-3) Spectroscopie IR :

Les solides étudiés sont les sels de TBA des espèces réduites. Ils sont dilués à hauteur de 1% en masse dans KBr anhydre et pastillés sous pression (12bars).

➤ Spectres :

L'effet bipolaron ^[24] dû au phénomène de hopping électronique interdit l'observation d'autres bandes que celles associées aux vibrations Mo – O_d. L'existence d'autres bandes sur les spectres des solides réduits bruts et recristallisés, traduit une réoxydation partielle du composé rendant l'interprétation du spectre impossible.

5-4) Bilan des analyses effectuées:

Seules les recristallisations des sels d'ammonium quaternaires (TMA et TBA) (IV) α -SiMo₁₀Sn₂ et (IV) α_2 -SiMo₁₁Sn et (V) α -PMo₁₀Ti₂ ont permis l'obtention de monocristaux utilisables pour une détermination structurale. L'objectif de l'étude en phase solide était de comparer les solides avant et après recristallisation afin de déterminer si la structure « capée » observée par cristallographie était formée au cours de l'étape de recristallisation.

Les analyses élémentaires confirment une modification de la composition des solides au cours de la recristallisation. Les stœchiométries déterminées pour les solides bruts sont en accord avec l'hypothèse d'une structure où les atomes Sn(IV) remplacent les atomes Mo (VI). Pour les solides recristallisés, les analyses élémentaires et les diagrammes de poudres confirment l'obtention de structures capées. Il est à noter que si aucune détermination structurale n'a pu être réalisée sur le composé (IV) α -PMo₁₀Sn₂ R, les analogies observées avec les dérivés silicomolybdiques permettent d'envisager un type de structure analogue.

Pour écarter la potentialité de l'existence de mélanges de produits au sein des entités cristallines, une étude par RMN MAS a été conduite sur les solides silicostannomolybdiques.

6) Analyses des hétéropolycomposés silicomolybdostanniques par RMN en phase solide :

Les principes généraux de la RMN en phase solide sont brièvement rappelés en annexe 2.

6-1) RMN MAS ^{29}Si :

Les analyses par RMN MAS ^{29}Si à 4kHz ont été conduites sur les solides bruts et recristallisés des systèmes molybdostannosiliciques à 400MHz. L'échantillon a été placé en sonde de 7mm.

L'acide (0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, et les sels de TBA (II) α - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, et (IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, ont également été analysés. Les spectres et les résultats ont été présentés au chapitre (2-). La discussion sur la position des signaux et l'influence de l'environnement chimique, s'applique aux composés analysés ici.

a) Solides issus de (0) α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ et (IV) α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$:

Les essais de recristallisation du dérivé (0) α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ synthétisé par voie directe et de sa forme réduite (IV) α_1 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ n'ont pas permis d'obtenir des cristaux caractérisables par diffraction de rayons X. Les solides ont cependant été analysés par RMN MAS ^{29}Si afin d'examiner l'influence du degré de réduction sur les spectres. Les résultats sont regroupés sur les figures IV-8 et IV-9.

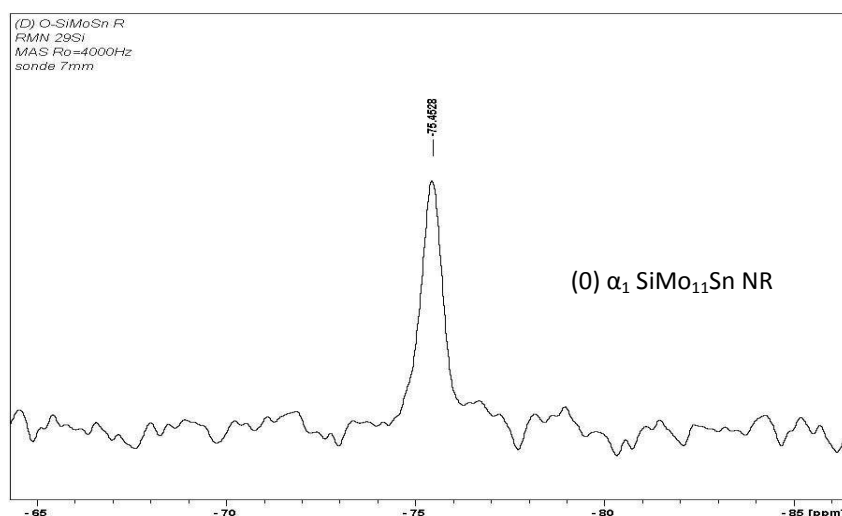


Figure IV-8 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du sel d'ammonium de (0) α_1 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$.

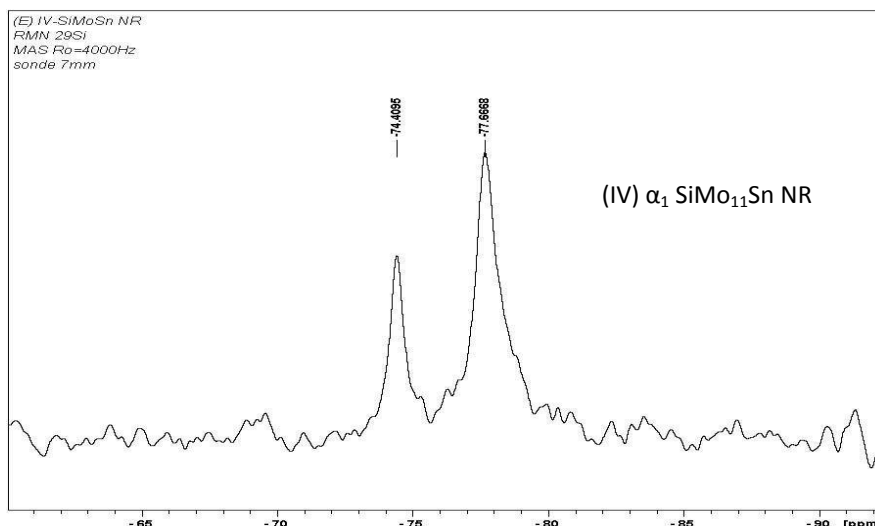


Figure IV- 9 : spectres RMN MAS ^{29}Si du sel brut de TBA (IV) $\alpha_1 \text{SiMo}_{11}\text{Sn}$.

L'atome Si se trouvant au cœur de la structure, sa première sphère de coordination n'est composée que d'atomes d'oxygène dans un environnement tétraédrique. Dans le cas d'un composé capé, les changements structuraux n'impliquent pas directement ces atomes d'oxygène. L'influence d'une modification structurale mettant en jeu des atomes appartenant à une sphère de coordination éloignée, se traduit par de faibles modifications du champ perçu par l'atome de silicium central. Il en résulte des variations de déplacement chimiques relativement faibles. Dans le cas des composés substitués, les atomes d'oxygènes environnant l'atome Si, sont en principe plus affectés.

Le spectre observé pour le dérivé non réduit est bien défini. Il présente un pic unique large à -75,5ppm. La présence d'un seul pic permet de confirmer la pureté du produit obtenu. Par ailleurs, cette valeur est à rapprocher de celle du signal obtenu pour l'acide (0) α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (cf- II) caractérisée par un pic autour de -74,9ppm dédoublé par des effets d'hydratation. Deux effets sont à considérer ici : le remplacement des protons par des cations NH_4^+ et l'influence de la substitution sur la structure. Le cation ammonium est de taille comparable à H_5O_2^+ ce qui ne doit pas modifier significativement les interactions anion anion alors que les interactions cation anion sont affaiblies. Dans ce cas, on doit constater un plus faible déblindage du système dans le cas d'un sel d'ammonium. Par ailleurs, on peut penser que l'influence de la substitution d'un atome Mo par Sn pourrait se traduire par un effet similaire à l'introduction d'électrons supplémentaires, à savoir par une augmentation de la charge de l'ion, et donc par un renforcement de la liaison Si – O_a. Le signal est alors blindé. Les deux effets sont antagonistes mais la substitution domine dans ce cas ce qui se

traduit par le faible blindage du signal (-75,5ppm). Ceci confirme que l'influence de la substitution sur l'environnement de l'atome central de Si reste faible et du même ordre de grandeur que l'influence des cations environnant (déplacement de 0,6ppm vers les champs fort).

Composé étudié	Déplacements chimiques observé en ppm	Attribution
Sel de NH ₄ de (0) α ₁ -SiMo ₁₁ Sn	-75,5	(0) α ₁ -SiMo ₁₁ Sn

Tableau IV-15: Table des déplacements chimiques en ppm et attribution

RMN – MAS ²⁹Si du sel d'ammonium de (0)-α₁ -SiMo₁₁Sn

Le spectre observé pour le dérivé réduit à 4 électrons, issu de (0) α₁ SiMo₁₁Sn présente deux pics distincts à -74,4ppm d'intensité faible et à -77,7ppm d'intensité forte. L'intensité des pics n'est pas simplement proportionnelle aux quantités relatives de chaque espèce mais dépend également du temps de relaxation de chaque site. En première approximation, on peut considérer ici que la différence des aires des pics observés, traduit une différence de proportions. Ce résultat est à comparer aux spectres de références obtenus sur les dérivés réduits à 2 et à 4 électrons, de (0) α- H₄SiMo₁₂O₄₀. Il avait été constaté (cf. II), la présence simultanée de deux signaux identiques sur les spectres à -74,1ppm et -78,3ppm, attribués respectivement à (II) α- SiMo₁₂O₄₀ et à (IV) α- SiMo₁₂O₄₀. En considérant que la réduction entraîne un blindage de l'atome Si par rapport à la forme oxydée, on attribue par analogie les signaux à (II) α₁ SiMo₁₁Sn (-74,4ppm) et (IV) α₁ SiMo₁₁Sn (-77,7ppm). Le solide réduit à 4 électrons serait alors un mélange de dérivé réduit à 4 (évalué à 65% en se basant sur l'aire des pics) et à 2 électrons (évalué à 35%). Ces résultats sont regroupés dans le tableau IV-16:

Composé étudié	Déplacements chimiques observé en ppm	% relatifs évalués par le rapport des aires des pics	Attribution
(IV) α ₁ -SiMo ₁₁ Sn	-74,4	35	(II) α ₁ -SiMo ₁₁ Sn
	-77,7	65	(IV) α ₁ -SiMo ₁₁ Sn

Tableau IV-16 : Table des déplacements chimiques en ppm et attribution

RMN – MAS ²⁹Si de (IV)-α₁ -SiMo₁₁Sn

b) Solides issus de (IV) α - SiMo₁₀Sn₂ et (IV) α - SiMo₁₁Sn:

Sur les figures suivantes (IV-10 et IV-11) sont regroupés les spectres comparés des espèces brutes et recristallisées issues des réductions par Sn(II) (IV) α - SiMo₁₀Sn₂, et par Sn(0) (IV) α - SiMo₁₁Sn.

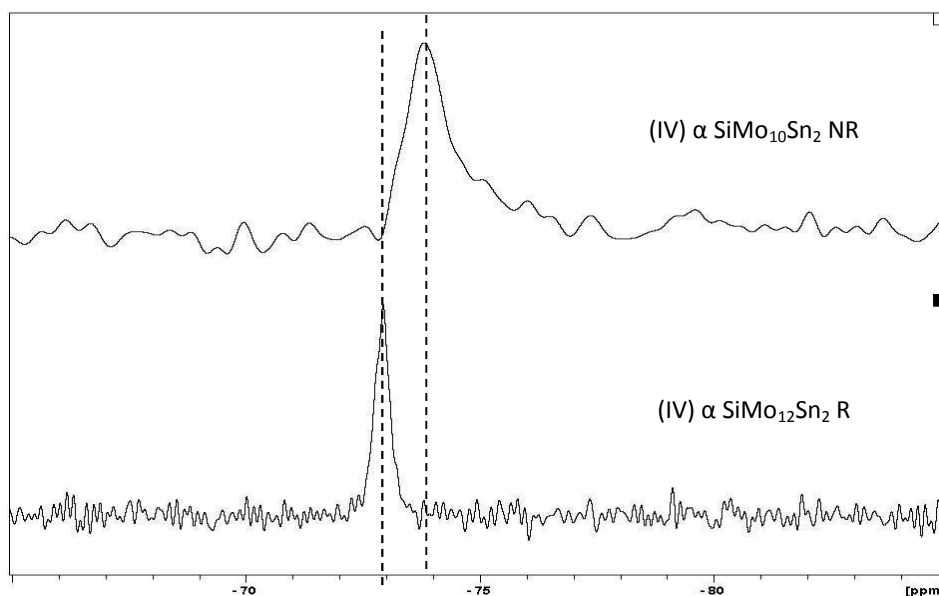


Figure IV- 10: Comparaison des spectres RMN MAS ²⁹Si des sels bruts et recristallisés issus de TBA (IV) α SiMo₁₀Sn₂.

L'observation des deux spectres de la figure IV-10 montre, dans chaque cas, l'existence d'un seul signal. Celui de l'espèce brute, situé à -73,8ppm, est large et semble dissymétrique. Ceci peut être dû à l'existence d'un mélange au sein du solide brut. Le signal obtenu pour l'espèce recristallisée est plus fin et légèrement déblindé (-72,9ppm). Les deux signaux sont proches, mais la position des pics est différente, ce qui tend à confirmer l'hypothèse d'une modification de structure au cours de la recristallisation.

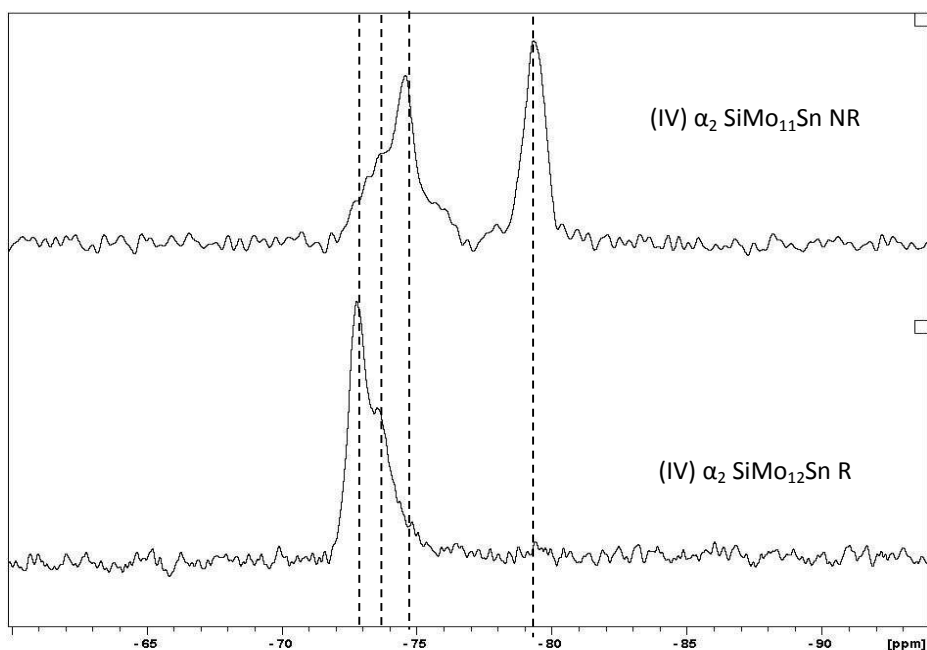


Figure IV- 11: Comparaison des spectres RMN MAS ^{29}Si des sels bruts et recristallisés issus de TBA (IV) $\alpha_2 \text{SiMo}_{11}\text{Sn}$.

Dans le cas des sels issus de l'espèce (IV) $\alpha_2 \text{SiMo}_{11}\text{Sn}$, l'observation du spectre de l'espèce brute, montre l'existence de deux pics larges situés à $-74,6\text{ppm}$ (évalué à 48%) et $-79,4\text{ppm}$ (évalué à 52%).

Le spectre obtenu pour l'espèce recristallisée montre un pic plus fin à $-72,8\text{ppm}$ présentant un épaulement à $-73,5\text{ppm}$. L'absence des deux pics majoritaires caractéristiques du produit brut sur le spectre du composé recristallisé semble confirmer une évolution du composé au cours de la recristallisation.

L'existence de ces deux signaux peut être interprétée d'une manière similaire à ceux des solides (IV) $\alpha_1 \text{SiMo}_{11}\text{Sn}$, (II) $\alpha \text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (IV) $\alpha \text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (voir a- et b-), à savoir un signal minoritaire à $-74,6\text{ppm}$ correspondant à un dérivé réduit à deux électrons noté (II) $\alpha_2 \text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ ou au sel de TBA de (0) αSiMo_{12} (résultat de la décomposition partielle du solide comme en témoigne l'apparition d'une coloration jaune verte en surface des solides lorsqu'ils vieillissent) et un signal majoritaire attribué à l'espèce (IV) $\alpha_2 \text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ à $-79,4\text{ppm}$.

La position attendue pour les signaux de dérivés réduits et substitués devrait correspondre à un blindage par rapport à l'acide silicomolybdique. Cependant si on observe effectivement ceci pour le dérivé (IV) $\alpha_2 \text{SiMo}_{11}\text{Sn}$, ce n'est pas le cas pour le dérivé (IV) $\alpha \text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$. En revanche, les signaux observés sur les dérivés (IV) $\alpha \text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$, avant et après

recristallisation et sur le dérivé (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ après recristallisation sont nettement déblindés par rapport à l'acide silicomolybdique oxydé. Par ailleurs, le signal majoritaire observé sur le spectre du composé (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ recristallisé présente un déplacement chimique similaire à celui observé dans le cas du composé (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$. Au regard des structures cristallines proposées, ce déblindage peut s'expliquer par la position des ions Sn(IV) coordonnés aux oxygènes terminaux de l'hétéropolyanion. La formation d'une liaison Sn – O en périphérie de l'hétéropolyanion de Keggin diminue la densité électronique et affaiblit les liaisons Mo – O_a, provoquant le déblindage du signal de Si.

Composé étudié	Déplacements chimiques observés en ppm	% relatifs évalués	Attribution
Sel de TBA de (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR	-73,8		(IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$
Sel de TBA de (IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ R	-72,9		(IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$
Sel de TBA de (IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ NR	-74,6	48%	(II) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ ou (0) α SiMo_{12}
	-79,4	52%	(IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$
Sel de TBA de (IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ R	-72,8		(IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$
	-73,55		(IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}$

Tableau IV-17 : Table des déplacements chimiques en ppm et attribution

RMN – MAS ^{29}Si des dérivés molybdostannosiliciques bruts et recristallisés

c) Bilan :

L'étude par RMN MAS ^{29}Si a permis de confirmer une évolution des solides au cours de la recristallisation. Au cours du chauffage à reflux, la recristallisation a donc fait évoluer l'espèce substituée par Sn (IV) vers une structure « capée » où les atomes Sn(IV) se situent hors de l'entité de Keggin. Cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude en phase solide.

Cependant, l'atome de silicium étant au cœur de la structure de Keggin, les modifications des signaux RMN restent faibles. Pour préciser les résultats proposés ici, une étude par RMN MAS ^{119}Sn a été conduite.

6-2) RMN MAS ^{119}Sn :

La modification de la structure de l'hétéropolyanion fait intervenir directement l'atome Sn. Dans ce cas, on s'attend à ce que les influences sur les signaux soient plus nettes que pour Si. Le noyau étudié est ^{119}Sn qui présente une abondance naturelle de 8,58% et un spin nucléaire de $\frac{1}{2}$. Les difficultés sont les mêmes qu'en phase liquide, à savoir une abondance naturelle faible et une sensibilité relative très basse. Ces problèmes sont d'autant plus exacerbés ici que l'étain n'est présent qu'à faible teneur dans les sels étudiés. Il en résulte des temps d'acquisitions très longs (plusieurs jours) et des spectres mal définis, présentant un très faible rapport signal sur bruit.

On retrouve également les difficultés propres à la RMN en phase solide, à savoir l'interaction dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique. L'utilisation de la rotation à l'angle magique (MAS) permet d'éliminer l'influence de l'interaction dipolaire et réduit significativement la largeur des raies. La rotation permet en outre de moyenniser la contribution anisotrope du déplacement chimique (voir annexe principe RMN phase solide). Les spectres ont été réalisés sur spectromètre 100MHz.

a) Spectres des dérivés réduits par Sn(0) et Sn(II) avant et après recristallisation :

Afin de visualiser un changement de structure de l'hétéropolyanion au cours de la recristallisation, les spectres des solides bruts et des solides recristallisés ont été enregistrés. Les spectres obtenus pour les solides bruts ne sont pas exploitables, contrairement à ceux obtenus pour les composés recristallisés et rapportés sur les figures IV-12 et IV-13. Les valeurs des déplacements chimiques sont consignées dans les tableaux IV-18 et IV-19.

➤ Sel issus de (IV) $\alpha \text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$:

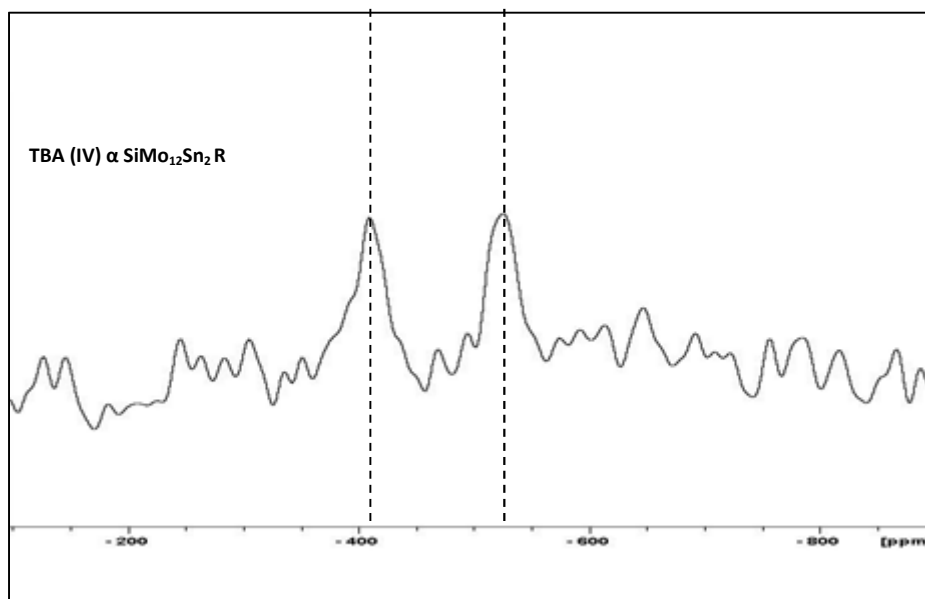


Figure IV-12 : Spectre RMN MAS ^{119}Sn du sel recristallisé issu de TBA (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$.
(Sonde de 4mm, rotation à 12,5kHz).

Nature du sel	Déplacements chimiques observés en ppm
TBA (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR	Spectre non exploitable
TBA (IV) α $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R	-408
	- 514

Tableau IV-18 : déplacements chimiques observés pour les sels bruts et recristallisés issus de TBA (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$.

➤ Sel issu de (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$:

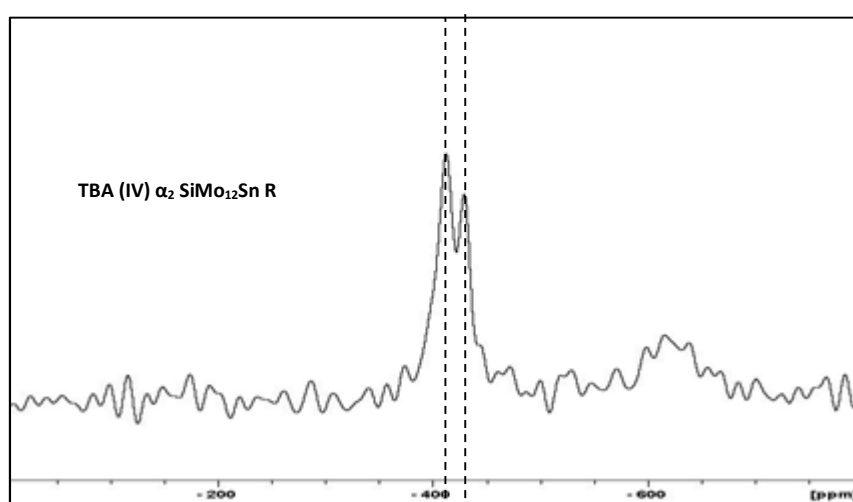


Figure IV-13 : Spectre RMN MAS ^{119}Sn du sel recristallisé issu de TBA (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$.
(Sonde de 4mm, rotation à 12,5kHz).

Nature du sel	Déplacements chimiques observés en ppm
TBA (IV) α_2 SiMo ₁₁ Sn NR	Spectre non exploitable
TBA (IV) α_2 SiMo ₁₂ Sn R	-412
	-429

Tableau IV-19 : déplacements chimiques observés pour les sels bruts et recristallisés issus de TBA (IV) α_2 SiMo₁₁Sn.

b) Interprétation :

En RMN solide ¹¹⁹Sn, les signaux sont difficiles à interpréter du fait d'un très mauvais rapport signal sur bruit en dépit des temps d'acquisition élevés (24 à 48h) et de l'amplitude de la gamme de déplacement chimique observée.

La littérature propose peu de données concernant l'étude par RMN MAS ¹¹⁹Sn des hétéropolycomposés. Différents auteurs [25-27] rapportent les synthèses d'hétéropolyanions boro, germano, phospho ou silicotungstique mono ou tri substitué par Sn(II) ou Sn(IV), de structure de keggin α et β . Les études par RMN ¹¹⁹Sn montrent que les déplacements chimiques observés sont très variables (de -11,1ppm pour BW₁₁O₄₀Sn⁷⁻ à -666 ppm pour SiW₁₁O₃₉Sn(OH)⁵⁻) selon la coordination de l'atome d'étain et la charge du polyanion.

➤ Position et largeur des bandes :

La référence externe utilisée est SnO₂. Les valeurs des déplacements chimiques observés sont ramenées à Sn(CH₃)₄. On observe un blindage très fort de l'étain (IV) au sein des composés recristallisés, en accord avec les données de la littérature [25-27].

Les spectres obtenus pour les solides bruts étant inexploitable, il n'est pas possible de comparer les signaux obtenus avant et après recristallisation. Il est quand même intéressant de souligner que, dans les mêmes conditions d'acquisition, les solides recristallisés fournissent des signaux d'intensités nettement plus significatives. Ceci peut être l'indice d'une modification structurale des espèces au cours de la recristallisation.

Le spectre obtenu pour le dérivé « bicapé » SiMo₁₂Sn₂ R montre 2 pics à -408 et - 514ppm d'intensités sensiblement égales. En revanche, le composé « monocapé » SiMo₁₂Sn R montre deux pics de déplacements chimiques très proches à -412 ppm et -429 ppm.

Il est possible d'éliminer l'hypothèse d'un couplage pour expliquer la présence de 2 pics. En effet, mis à part l'atome Si, le seul noyau de spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ susceptible d'interagir avec le noyau d'étain est un autre noyau d'étain. Le couplage Sn – Sn présente une valeur incompatible avec les différences de déplacement chimiques observés ici (les spectres ayant été enregistrés sur des spectromètres 100MHz, $\Delta\delta = 106\text{ppm}$ correspond à $\Delta\nu = 10000\text{Hz}$ et $\Delta\delta = 17\text{ppm}$ correspond à $\Delta\nu = 1700\text{ Hz}$). Compte tenu de la faible abondance isotopique de ^{119}Sn un couplage serait difficilement observable. Il en est de même pour un couplage Sn – Si.

Trois hypothèses permettent d'expliquer ces observations pour $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$

- ⇒ Les 2 signaux présents sur le spectre de $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R traduisent l'existence de 2 sites différents pour le noyau d'étain.
- ⇒ Les 2 signaux du spectre $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R correspondent à 2 sites cristallographiques dans la symétrie quadratique, entraînant deux environnements différents pour le noyau Sn, notamment en terme de distance Sn – H⁺.
- ⇒ Les 2 signaux observés sur le spectre $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R sont dus à un environnement différents, causé par la présence de contre cations différents et/ou la présence ou non de ligands chlorures, le chlore étant présent en quantité importante dans les analyses élémentaires.

La première hypothèse paraît peu probable au regard des distances Sn – O observées dans les deux composés. En effet, l'existence de 2 sites différents pour le noyau d'étain se traduisant par une telle différence de blindage (100ppm) est peu compatible avec les faibles différences de distances interatomiques observées en cristallographie.

La troisième hypothèse, si elle justifie l'existence des 2 signaux pour $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R et est compatible avec la présence de chlore dans les solides, ne permet pas d'expliquer, pourquoi

le dérivé monosubstitué, pour lequel la teneur en chlore est également élevée, ne se comporte pas de la même façon.

Il semble, que la deuxième hypothèse, prenant en compte deux sites cristallographiques différents en symétrie quadratique et un seul en symétrie cubique soit la plus vraisemblable. Dans ce cas, pour le composé $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}$ R qui ne présente qu'un seul site d'occupation pour le noyau Sn dans la symétrie cubique, l'observation de deux pics séparés de 17 ppm pourrait être dû à un taux de protonation différent de cet HPA précipité sous forme de sel de TBA.

6-3) Conclusion de l'étude RMN MAS:

L'analyse RMN MAS permet de confirmer un certain nombre d'observations effectuées sur les solides. Les solides bruts (IV) $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ NR et (IV) $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR initialement impurs, ont évolués au cours de la recristallisation, vers des composés de structure analogue, où les atomes Sn(IV) « capent » l'anion. Les conditions de la recristallisation, en particulier le chauffage à reflux, ont favorisé cette évolution par un contrôle thermodynamique.

Si l'examen des solides permet de confirmer l'existence d'une modification au cours de la recristallisation, on peut s'interroger sur une éventuelle évolution des espèces lorsque l'on passe de la solution à l'état solide, au moment de la précipitation. Une étude comparative des solutions de synthèse et des solides redissouts a donc été menée.

7) Remise en solution des solides :

7-1) Concordance solide – solution de synthèse :

Une bonne concordance des résultats des analyses entre les solutions de synthèse et les solides redissouts serait un indice de la préservation des entités hétéropolyanioniques au cours des phases de précipitation. En revanche, cela n'exclut pas totalement l'existence d'une évolution du solide vers l'espèce initiale par redissolution.

7-1-1) Mise en solution des solides :

L'étape préalable à l'examen de l'identité entre solide et espèce en solution, est l'étude de la remise en solution des sels obtenus.

Comme il a été précisé précédemment, les sels obtenus sont particulièrement insolubles dans la plupart des solvants. Par ailleurs, le solvant choisit pour la redissolution ne doit pas entraîner une dégradation de l'hétéropolycomposé ou sa réoxydation.

Tous les sels obtenus se sont avérés totalement insolubles en milieux aqueux, alcoolique ou dans le dioxane.

Cependant, certains sels, notamment de tétraméthyl et tétrabutyl ammonium ont pu, au moins partiellement, être remis en solution dans l'acétonitrile. Des estimations de solubilité montrent que la limite de solubilité n'excédait jamais $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

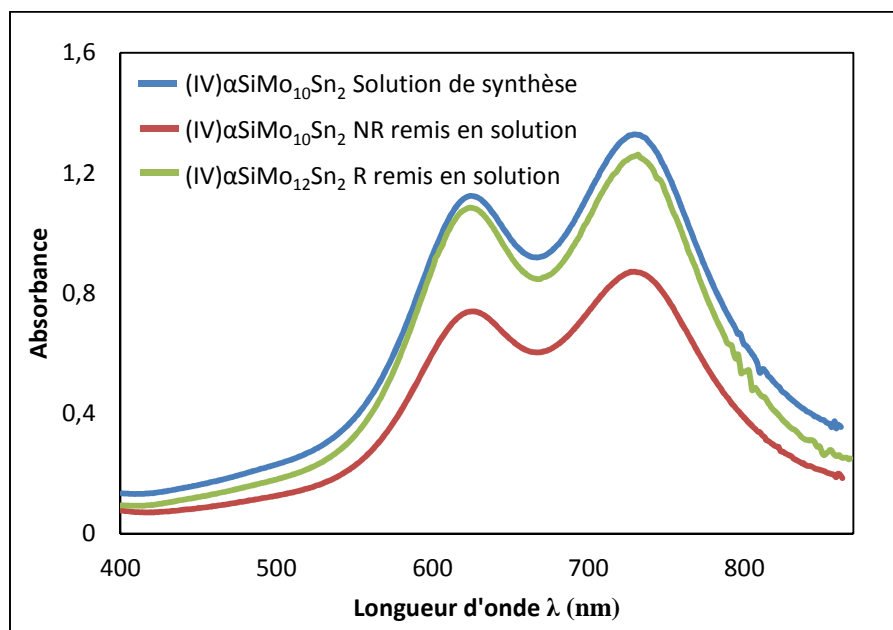
Dans le cas de(IV) $\alpha \text{ PMo}_{10}\text{Sn}_2$, seul le sel de TMA est apparu partiellement soluble, mais sa solubilité reste extrêmement faible ($<10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en hétéropolyanion).

Les analyses suivantes, ont été réalisées sur des sels de TMA remis en solution dans l'acétonitrile.

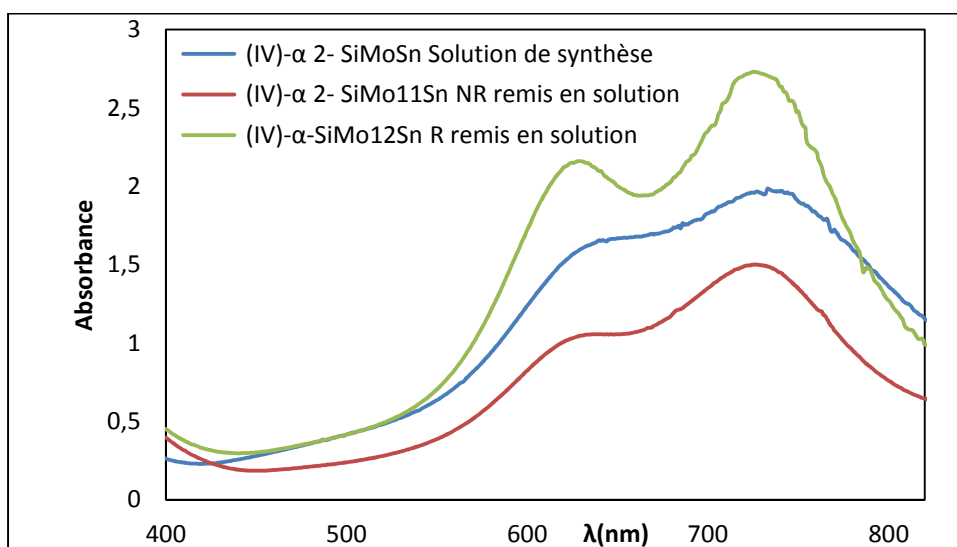
7-1-2) Spectroscopie d'absorption UV Visible :

La faiblesse des concentrations en espèces hétéropolyanioniques des solutions obtenues par redissolution des sels n'est pas problématique pour les analyses par spectroscopie d'absorption UV visible puisque les coefficients d'absorption molaire sont extrêmement élevés (de l'ordre de 10^4).

Les spectres UV visibles comparant la solution de synthèse et la solution après remise en solution du solide sont présentés sur les figures IV- 14 (systèmes silicomolybdiques).



(a)



(b)

Figure IV-14 : Comparaison des spectres UV visible des espèces solides remises en solution et des solutions de synthèse correspondantes.

(a) Solution de synthèse et sels de TBA de (IV) α SiMo₁₀Sn₂ NR et (IV) α SiMo₁₂Sn₂ R

(b) Solution de synthèse et sels de TBA de (IV) α SiMo₁₁Sn NR et (IV) α SiMo₁₂Sn R

➤ **Interprétation :**

L'observation comparée des spectres d'absorption UV Visible des espèces silicomolybdiques (figure IV-14), montre de fortes analogies. Cette technique d'analyse est cependant peu sélective car les bandes observées sont celles correspondant à un transfert de charge

caractéristiques d'une valence mixte Mo(V)/Mo(VI). Il est donc difficile de conclure quant à l'identité des espèces en solution.

On peut cependant penser que les dérivés « capés » n'existent pas en solution. Dans ce cas, les atomes Sn(IV) et Ti(IV) devraient bloquer les sites Mo(V) modifiant considérablement le comportement de valence mixte. Les spectres attendus dans ce cas seraient alors différents.

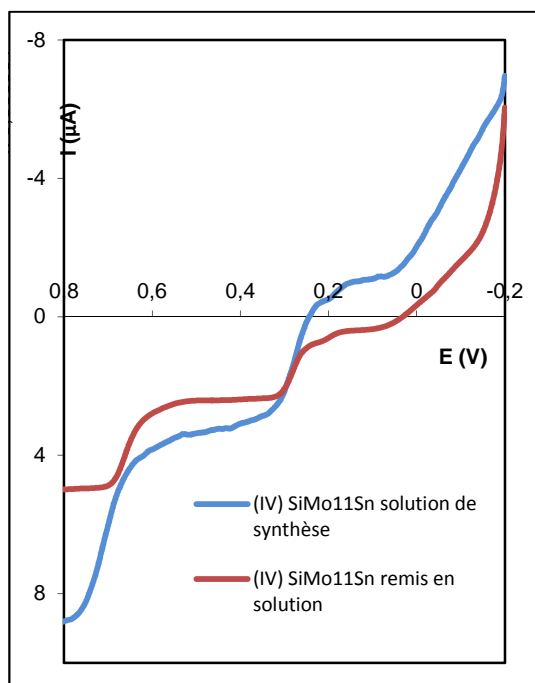
Le même type d'observation peut être effectué sur les composés phosphomolybdiques.

7-1-3) Polarographie :

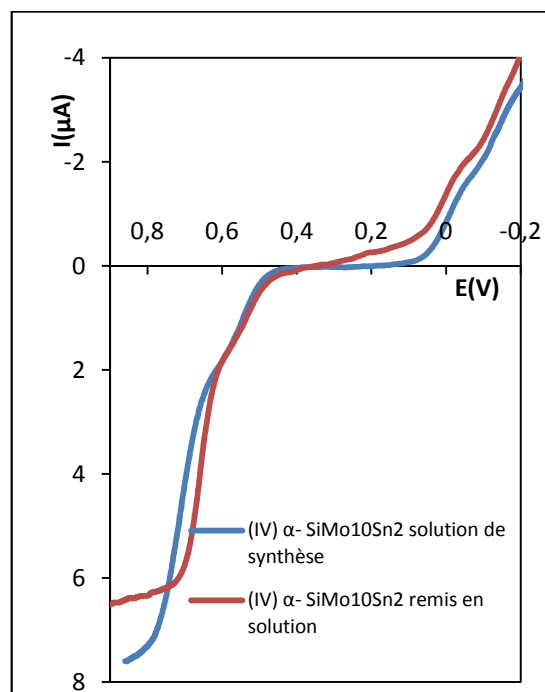
Dans le cas des analyses polarographiques, il est à noter que la solubilité de la plupart des solides est de l'ordre des concentrations polarographiques.

a) Systèmes silicomolybdiques :

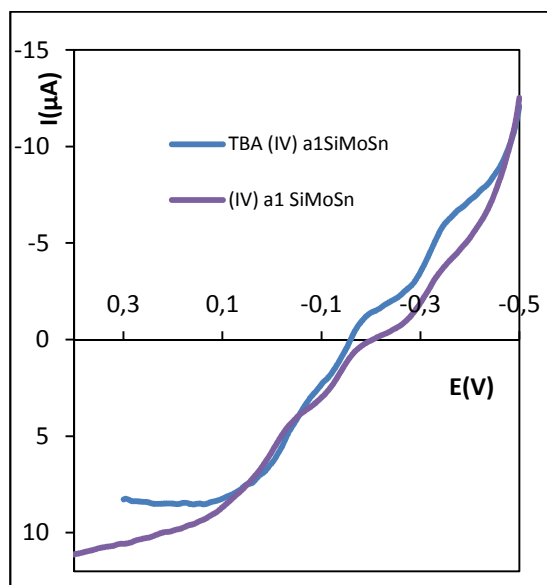
La figure IV-17 présente les polarogrammes comparés des solutions de synthèse et des solides bruts remis en solution dans l'acétonitrile, pour les systèmes silico molybdiques. Les polarogrammes ont été réalisés dans un mélange iso volume HCl (1mol.L⁻¹) et éthanol à 95% excepté pour le composé (IV) α_1 - SiMo₁₁Sn toujours contrôlé en tampon acétique aqueux (CH₃COOH (1mol.L⁻¹)/ CH₃COONa (1mol.L⁻¹) 1/1 en volume).



(a)



(b)



(c)

Figure IV-15 : Polarogrammes comparés solides bruts remis en solution et des solutions de synthèse correspondantes.

(a) Solution de synthèse de (IV) α_2 - SiMo₁₁Sn et sel de TBA redissout dans CH₃CN

(b) Solution de synthèse de (IV) α - SiMo₁₀Sn₂ et sel de TBA redissout dans CH₃CN

(c) Solution de synthèse de (IV) α_1 - SiMo₁₁Sn et sel de TBA redissout dans CH₃CN

➤ **Interprétation :**

L'observation des polarogrammes des espèces silico molybdiques, montre un bon accord avant et après précipitation. Ceci laisse supposer que les espèces hétéropolyanioniques présentes en solution avant précipitation et après redissolution du solide brut, sont les mêmes.

On peut signaler que les solides sont redissouts dans l'acétonitrile pur alors que les solvants des solutions de synthèses sont le plus souvent des mélanges eau/acétonitrile. La dissolution de quelques cm³ de ces solutions dans le tampon de polarographie ne semble pas affecter de manière significative la position des vagues observées.

On peut également étudier la concordance des polarogrammes des solides avant et après recristallisation lors de leur remise en solution dans l'acétonitrile. Les analyses polarographiques correspondantes sont regroupées sur la figure IV-16. Il est à noter que du fait de la très faible solubilité des composés recristallisés, les polarogrammes ont, dans ce

cas, été réalisées en mélange iso volume HCl (1mol.L^{-1}) et acétonitrile ce qui modifie la position des vagues polarographiques. On constate ainsi un déplacement des vagues anodiques vers des potentiels décroissants par rapport au milieu hydroalcoolique.

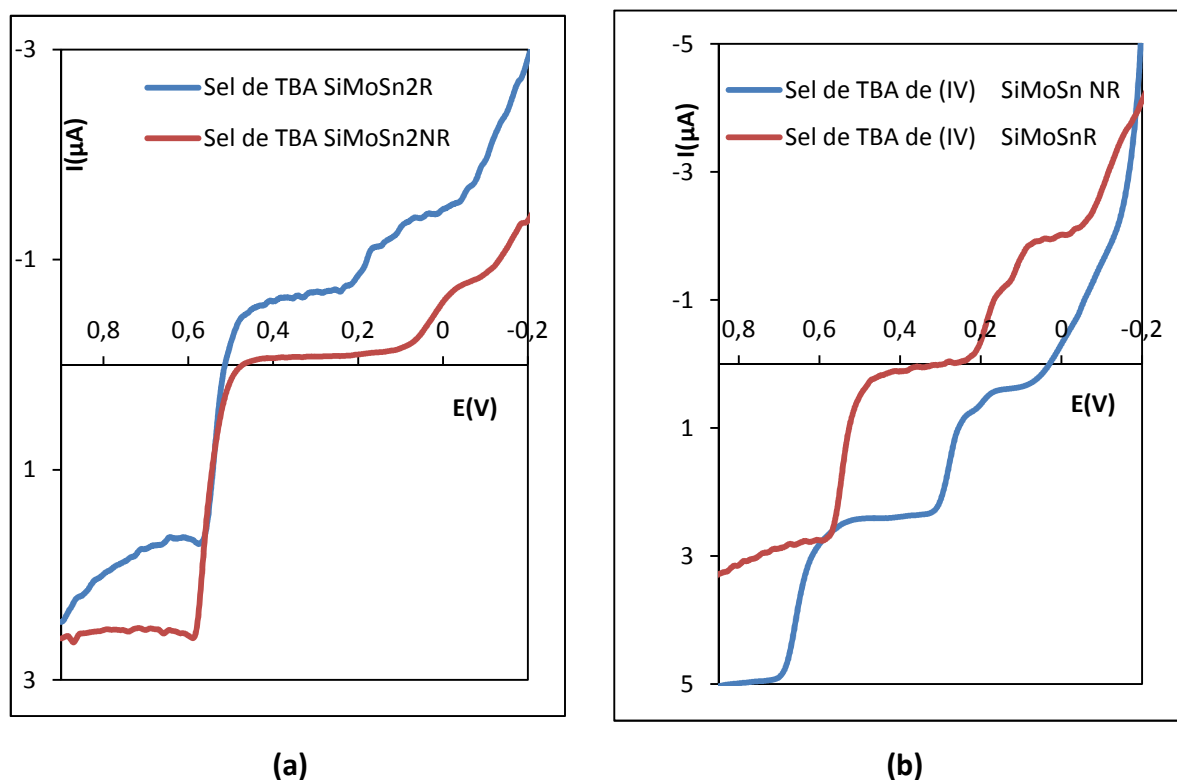


Figure IV- 16: Polarogrammes comparés des sels de TBA de $(\text{IV}) \alpha \text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2 \text{NR}$ et $(\text{IV}) \alpha \text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2 \text{R}$ (a) et de $(\text{IV}) \alpha_2 \text{SiMo}_{11}\text{Sn NR}$ et $(\text{IV}) \alpha \text{SiMo}_{12}\text{Sn R}$ (b) en mélange $\text{HCl}(1\text{M})/\text{CH}_3\text{CN}$ en proportions égales.

L'examen des polarogrammes des espèces réduites recristallisées montre des différences avec les solides bruts. Si les polarogrammes des solides $(\text{IV}) \alpha_2 \text{SiMo}_{11}\text{Sn NR}$ et $(\text{IV}) \alpha \text{SiMo}_{12}\text{Sn R}$ sont proches et montrent une réoxydation du composé recristallisé, ceux des solides $(\text{IV}) \alpha \text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2 \text{NR}$ et $(\text{IV}) \alpha \text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2 \text{R}$ présentent des différences notables pour les vagues cathodiques, tout en conservant une allure globalement similaire.

La comparaison des deux composés recristallisés est également effectuée figure IV- 17.

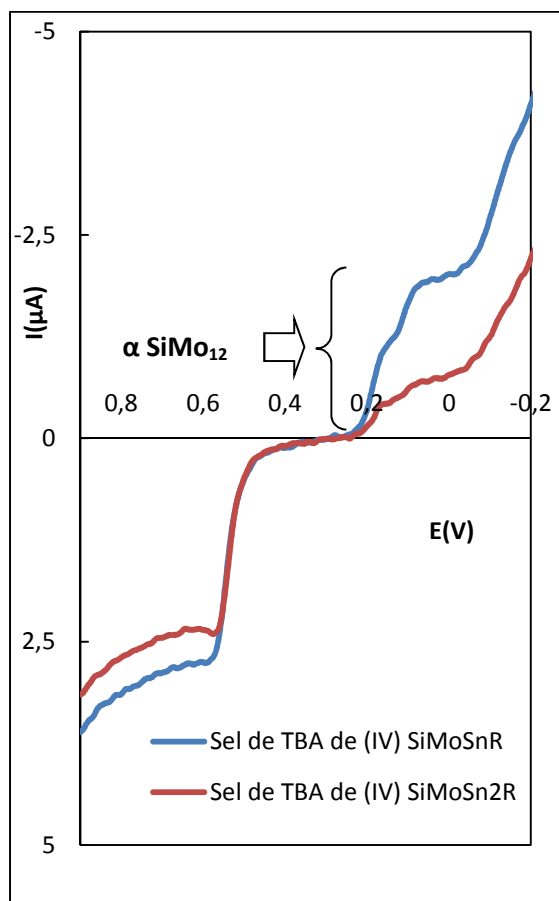


Figure IV- 17: Polarogrammes comparés des sels TBA de (IV) α $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R et TBA de (IV) α_2 $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}$ R en mélange $\text{HCl}(1\text{M})/\text{CH}_3\text{CN}$ en proportions égales.

Les deux polarogrammes issus de la remise en solution des espèces recristallisées sont très proches. Il semble donc que les espèces polarographiables présentes en solution après redissolution soient identiques ou non différenciable dans ces conditions. Ceci tend à valider l'hypothèse d'une évolution des solides lors de la remise en solution.

Les deux vagues centrales (+100 et +180 mV) ne présentent pas la même hauteur relative par rapport à la vague la plus positive (+570mV) sur les deux polarogrammes. On peut supposer un mélange d'espèces en solution.

Les signaux peuvent être décrits comme la superposition de deux polarogrammes différents. Dans les deux cas, on observe deux vagues à 570mV et -120mV, caractéristiques des deux composés recristallisés et, correspondant aux processus $(0 \leftrightarrow \text{IV})$ et $(\text{IV} \leftrightarrow \text{VI})$. Les deux vagues à +100mV et +180mV correspondraient alors à des espèces formées lors de la redissolution du solide et de sa réoxydation (comme en témoigne l'apparition rapide d'une

coloration verte puis jaune caractéristique de la forme oxydée, lors de son abandon quelques heures à l'air). Par ailleurs, les composés de décomposition attendus sont essentiellement issus de $(0) \alpha \text{SiMo}_{12}$ dont les vagues des processus $(0 \leftrightarrow \text{II})$ et $(\text{II} \leftrightarrow \text{IV})$ se trouvent dans la zone de potentiel de la vague centrale.

La variation de la hauteur relative des deux vagues centrales (à +100 et +180mV), pourrait être le reflet du taux de décomposition de l'hétéropolyanion lors de sa remise en solution. On note, que la décomposition est nettement plus importante dans le cas du dérivé mono capé que dans le cas du dérivé bi capé. Une approche semi quantitative réalisée en mesurant les hauteurs de vague de chaque contribution (Cf- figure IV-18) permet de confirmer cette hypothèse comme indiqué dans le tableau IV-20.

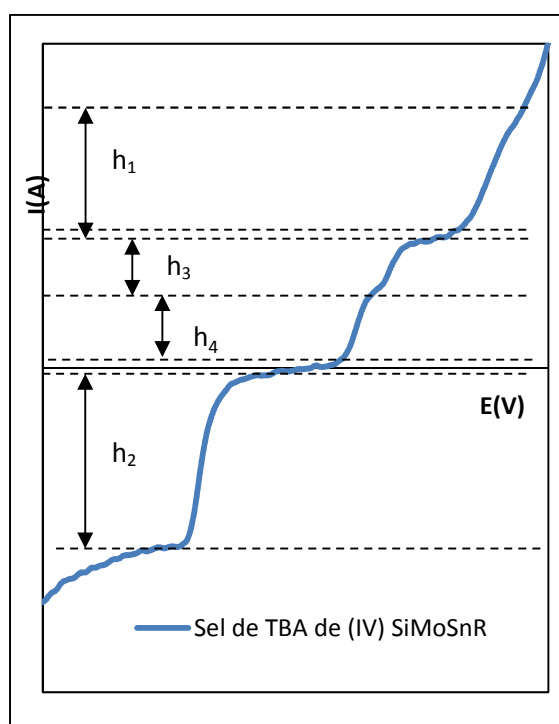


Figure IV- 18: Principe de détermination du nombre d'électrons échangés sur l'exemple du sel de TBA de $\text{SiMo}_{12}\text{Sn R}$.

Espèce considérée	E ½ (mV) Vague considérée	Processus électronique considéré	Hauteur de vague correspondante *	Rapport des hauteurs de vagues	Rapport des échanges électroniques attendus
SiMo ₁₂ Sn R	570	0↔IV	h ₂	2,07	2
	-120	IV↔VI	h ₁ - h ₃		
SiMo ₁₂ Sn ₂ R	570	0↔IV	h ₂	2,1	2
	-120	IV↔VI	h ₁ - h ₃		

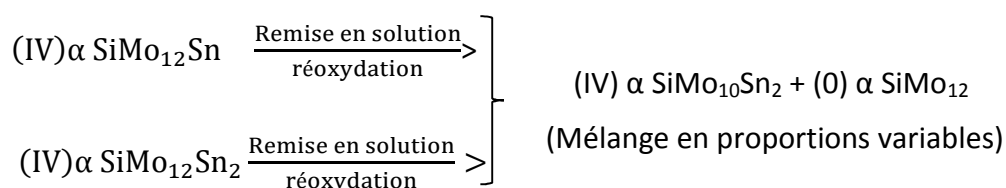
* Une correction est apportée à la vague (IV↔VI) qui consiste à retrancher la valeur de la composante attribuée à SiMo₁₂ à ce potentiel et prise égale à la hauteur de la vague (II↔IV) ou (0↔II) correspondante (il s'agit de deux processus bi électroniques), notée h₃ ou h₄ (h₃ = h₄) sur la figure IV-19.

Tableau IV-20 : Comparaison des rapports des hauteurs de vagues polarographiques et des rapports entre les électrons échangés

La remise en solution des deux solides recristallisés semble conduire à un mélange de plusieurs espèces dont le composé hétéropolyanionique majoritaire est un composé réduit à 4 électrons. Le polarogramme associé à cette espèce est très proche de celui de la solution de synthèse de (IV)α SiMo₁₀Sn₂. Il présente 2 vagues, une correspondant à un échange tétra électronique (0↔IV) à un potentiel fortement positif (+570mV dans le mélange acétonitrile / HCl(1M) 1/1) et l'autre correspondant à un processus bi électronique (IV↔VI) (à -120mV).

Ces observations permettent de penser que la redissolution des 2 composés « capés » conduit préférentiellement à la formation de l'espèce bisubstituée (IV) α SiMo₁₀Sn₂ et de l'acide silicomolybdique (0) α SiMo₁₂.

L'observation de la hauteur relative des vagues de SiMo₁₂ par rapport aux vagues supposées de (IV) α SiMo₁₀Sn₂, montre une plus grande décomposition du dérivé monocapé sous forme de SiMo₁₂ que du dérivé bicapé. Ceci est compatible avec la plus faible teneur en Sn(IV) de (IV) α SiMo₁₂Sn. Dans ce cas, on peut proposer un schéma de redissolution :



b) Systèmes phosphomolybdiques :

Une étude similaire est réalisée pour les sels de TBA des systèmes phosphomolybdiques. Les polarogrammes des solutions de synthèse et des solides bruts remis en solution, réalisés en milieu hydroalcoolique isovolume HCl(1mol.L⁻¹) et éthanol à 95%, sont regroupés sur la figure IV-19.

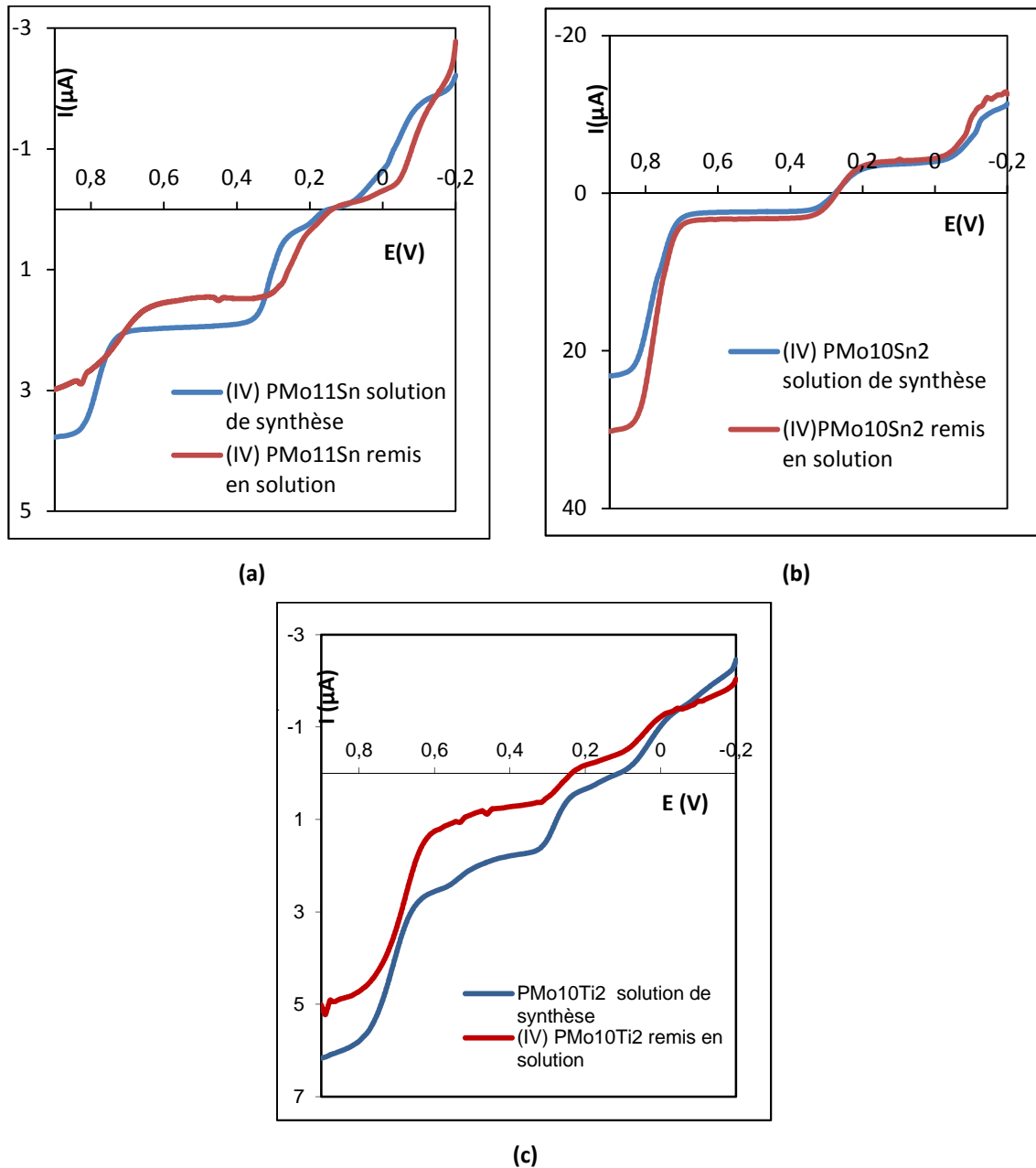


Figure IV-19 : Polarogrammes comparés solides bruts remis en solution et des solutions de synthèse correspondantes.

(a) Solution de synthèse de (IV) α_2 - PMo₁₁Sn et sel de TBA redissous dans CH₃CN

(b) Solution de synthèse de (IV) α - PMo₁₀Sn₂ et sel de TBA redissous dans CH₃CN

(c) Solution de synthèse de (V) α - PMo₁₀Ti₂ et sel de TBA redissous dans CH₃CN

➤ **Interprétation :**

Comme dans le cas des systèmes silicomolybdiques, une bonne concordance des différentes espèces mono et bi substituées par Sn(IV) est observée avant et après précipitation. Les espèces présentes en solution avant précipitation et après redissolution du solide brut, sont vraisemblablement les mêmes.

Les polarogrammes comparés des espèces brutes et recristallisées redissoutes, réalisés en milieu iso volume HCl (1mol.L⁻¹)/ acétonitrile, sont présentés figure IV-20.

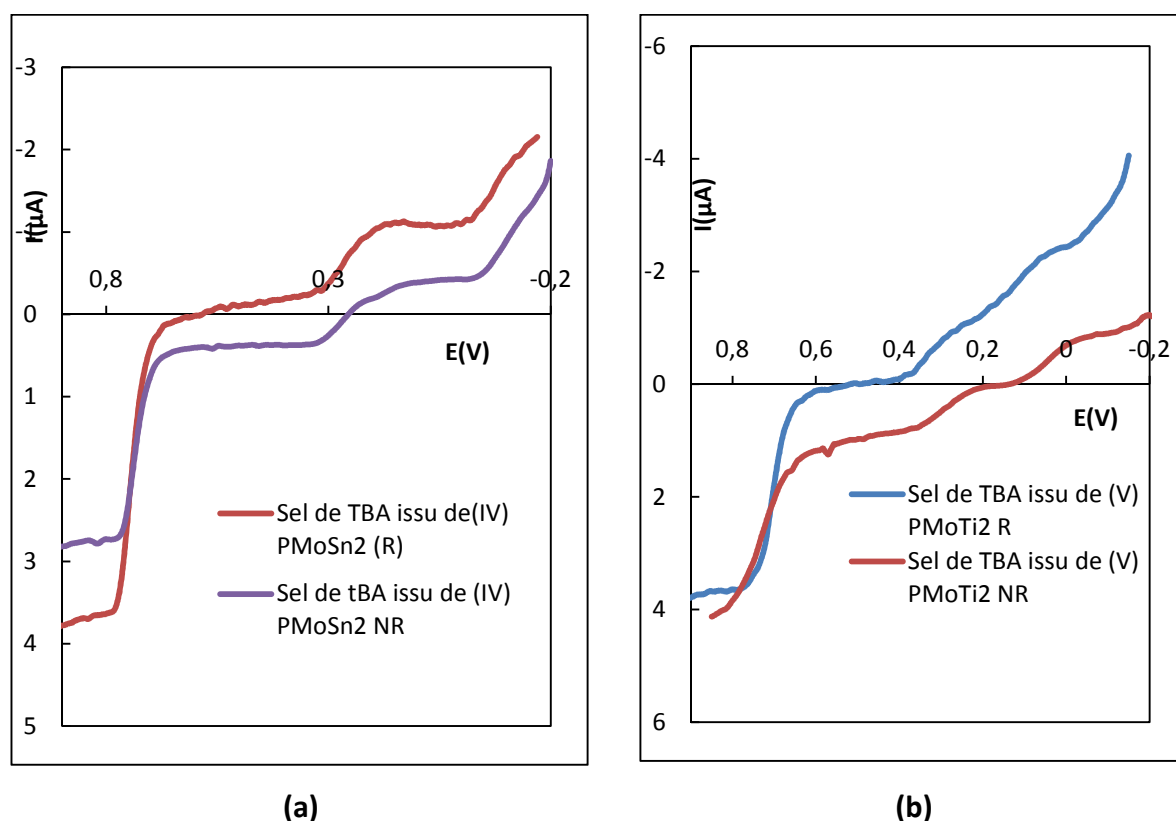


Figure IV- 20: Polarogrammes comparés des sels de TBA de (IV) α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR et (IV) α $\text{PMo}_{12}\text{Sn}_2$ R (a) et de (V) α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ NR et (IV) α $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$ R (b) en mélange HCl(1M)/CH₃CN en proportions égales..

On constate que les polarogramme comparés de (IV) $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ brut et recristallisé sont identiques bien que le sel recristallisé soit ici partiellement réoxydé. L'espèce hétéropolyanionique remise en solution semble être la même avant et après recristallisation. Cette observation permet de penser que le composé recristallisé capé est redissout sous la forme de l'hétéropolycomposé bisubstitué (IV) $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$, comme dans le

cas des systèmes silicomolybdiques. La réoxydation est cependant beaucoup plus limitée que dans le cas des espèces silicomolybdiques puisque le degré moyen de réduction reste ici proche de 4 électrons et ne conduit pas à (0) α PMo_{12} . Ceci peut s'expliquer par une cristallisation plus rapide des solutions de recristallisation des systèmes phosphomolybdique.

En revanche, il n'est pas possible de comparer ces résultats avec le sel monosubstitué, les tentatives de recristallisation de ce dernier n'ayant pas permis l'obtention de phases cristallisées.

Le système molybdotitanophosphorique a également pu être étudié. Les résultats des polarogrammes comparés des sels de TBA de (V) α $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ avant et après recristallisation mettent en évidence en solution la même espèce hétéropolyanionique bisubstituée mais présentant toutefois une modification du degré de réduction. La courbe obtenue peut être déduite de la première par translation dans la région cathodique, ce qui traduit une réoxydation partielle de l'espèce. Ainsi, la vague correspondant au processus de réduction mono électronique $\text{IV} \leftrightarrow \text{V}$ devient négative (en courant) ce qui confirme que le composé obtenu au final est le dérivé réduit à 4 électrons et non plus à 5 électrons.

Il est également remarquable de constater que les polarogrammes des espèces réduites par Ti et Sn présentent une allure très semblable, aux effets de réoxydation près.

c) Conclusion de l'étude par polarographie:

Les analyses polarographiques comparant les espèces brutes remises en solution et les solutions de synthèses militent en faveur de la conservation des espèces hétéropolyanioniques. En revanche, la comparaison des polarogrammes des solides avant et après recristallisation montre des différences entre les systèmes silico et phosphomolybdiques.

Dans le cas des dérivés silicomolybdiques, l'étude polarographique met en évidence une modification des polarogrammes des espèces redissoutes brutes et recristallisées. L'apparition d'un polarogramme quasiment identique pour les composés (IV) α $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R et (IV) α_2 $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}$ R, indique que la redissolution des espèces recristallisées conduit à un mélange de composition similaire. L'espèce majoritaire obtenue est réduite à 4 électrons et

présente un polarogramme très proche de celui de l'espèce bi substituée. Il est donc possible d'envisager que les composés capés, stables à l'état solide, se dissocient en solution pour former en partie l'hétéropolycomposé bisubstitué et l'acide silicomolybdique.

Dans le cas des dérivés phosphomolybdiques, on n'observe pas de modification significative de l'allure des polarogrammes avant et après recristallisation. Le composé réduit par Ti(III) voit cependant son degré de réduction évoluer de 5 à 4 électrons, degré de réduction initialement attendu. Cette observation milite également en faveur de la redissolution des espèces capées sous forme d'espèces bisubstituées en solution.

Contrairement aux systèmes silicomolybdiques, l'absence de formation de l'acide phosphomolybdique « parent » lors de la remise en solution des composés recristallisés, peut être reliée à la stabilité moindre de α PMo_{12} par rapport à celle de α SiMo_{12} .

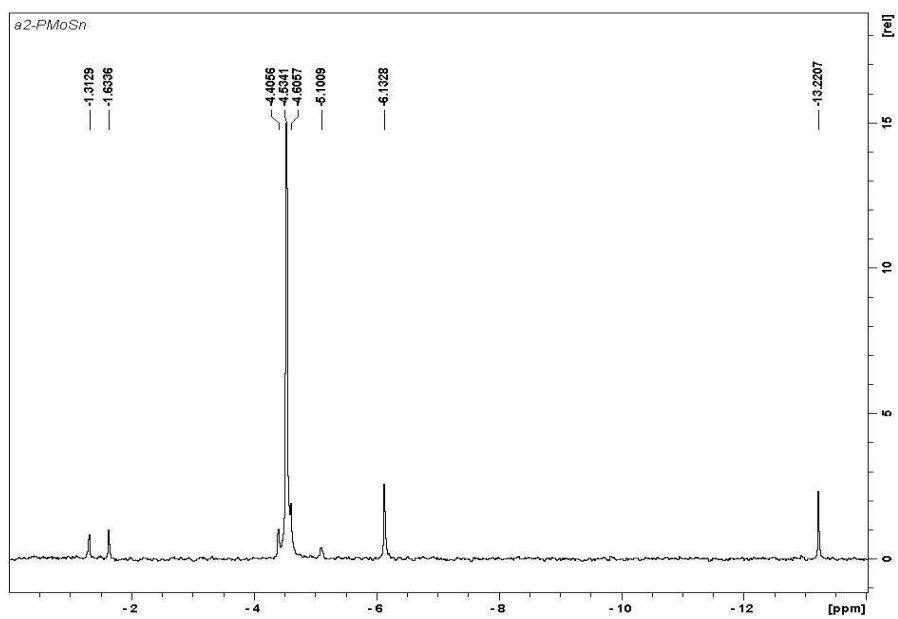
Pour compléter ces observations, des essais en RMN ^{119}Sn en solution ont été réalisés. Devant la très faible solubilité des composés et les limitations de la technique liées à la faible abondance naturelle de l'étain 119, il n'a jamais été possible d'obtenir un signal même après plus de 24h d'acquisition. Le même problème aurait sans doute été observé et pour les mêmes raisons en RMN ^{29}Si . Le phosphore ^{31}P présentant une abondance naturelle de 100%, les temps d'acquisition sont considérablement écourtés, et il est possible d'obtenir plus rapidement et avec des concentrations moindres des spectres interprétables.

7-1-4) Spectroscopie RMN ^{31}P :

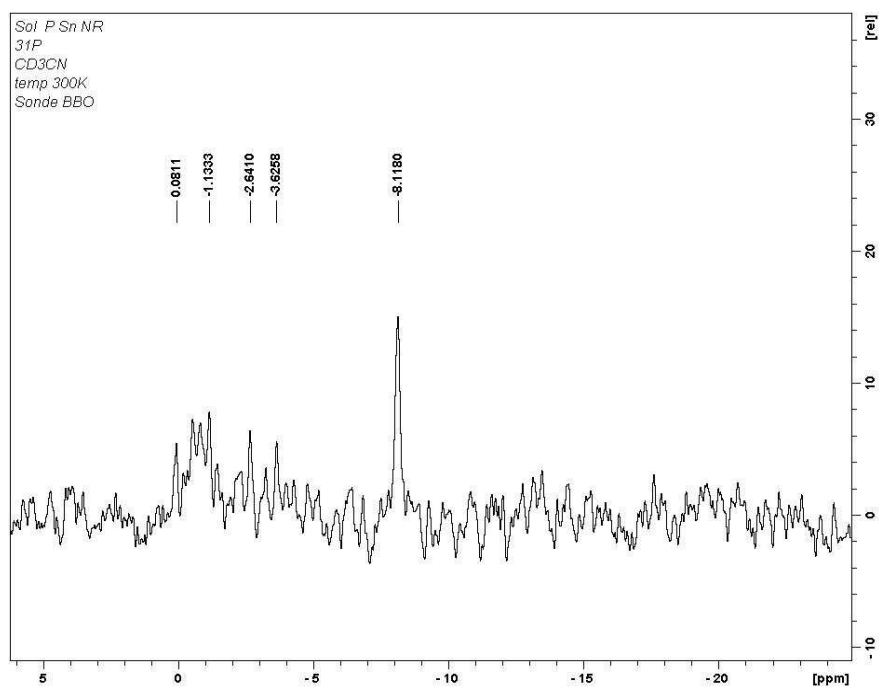
Les spectres des espèces phosphomolybdiques ont été enregistrés après remise en solution dans l'acétonitrile deutéré (CD_3CN) à 400MHz.

a) Systèmes molybdostanniphosphoriques :

Les résultats correspondant aux deux espèces PMo_{11}Sn et $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ sont présentés sur les figures IV-21 et IV-22 et les valeurs de déplacements chimiques regroupés dans les tableaux IV-21 et IV-22. Les attributions sont proposées par comparaison aux valeurs rapportées dans la littérature ^[28].



(a)

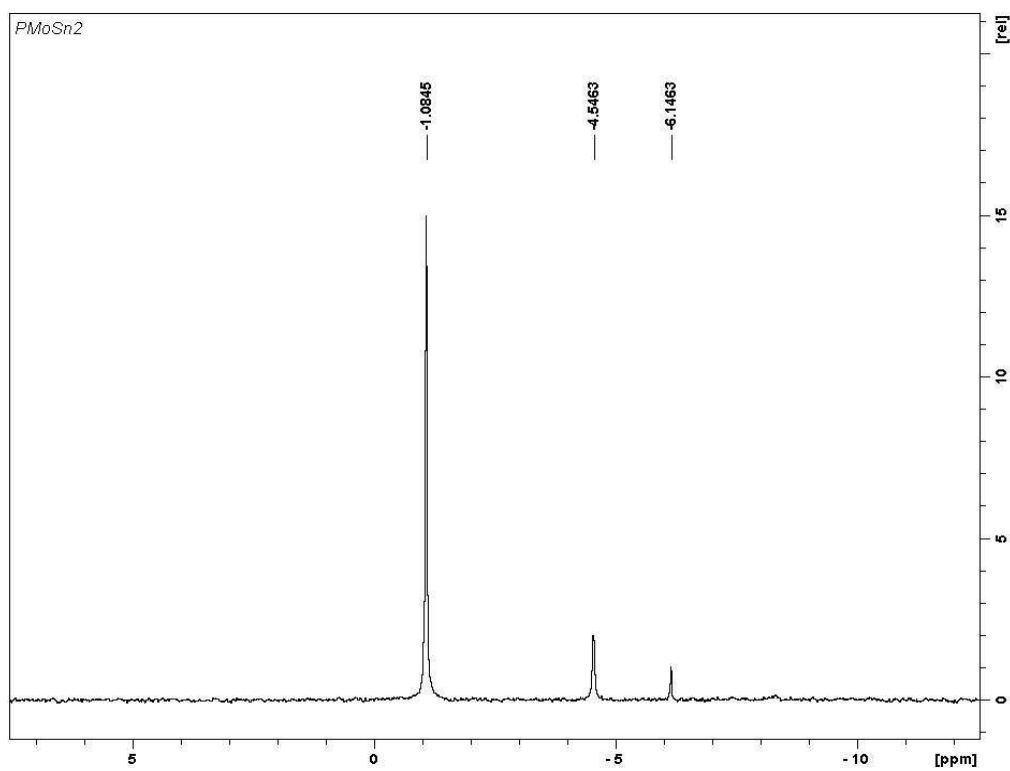


(b)

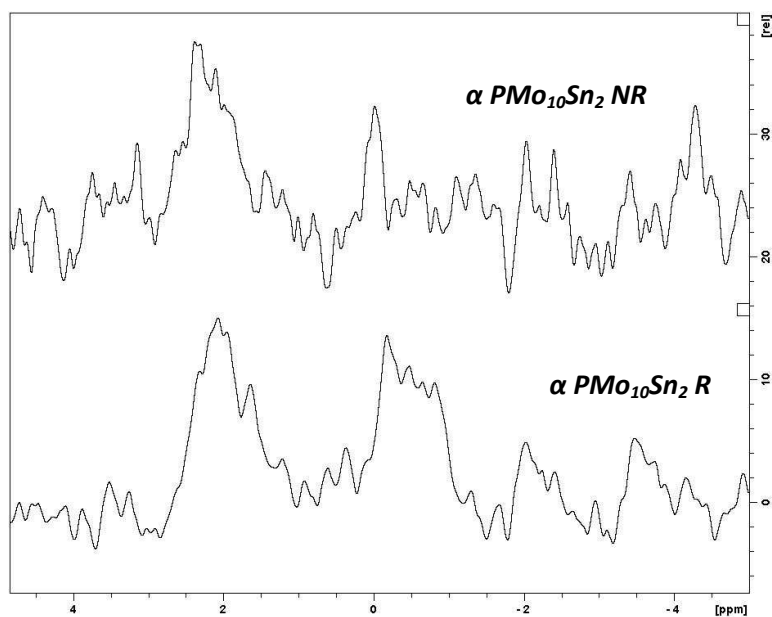
Figure IV-21 : Comparaison des spectres RMN ^{31}P :
 (a) de la solution de synthèse de (IV) $\alpha_2\text{PMo}_{11}\text{Sn}$
 (b) obtenu par remise en solution du sel de TMA dans CD_3CN .

	Déplacements chimiques observés(en ppm)	Attributions
Solution de synthèse de (IV) α_2 - PMo_{11}Sn (milieu protique)	-1,3 ; -1,6 (minoritaires)	α - $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$
	-4,5 (Majoritaire)	(IV) α - PMo_{11}Sn
	-5,1 (ultra minoritaire)	(II) P_2Mo_{18}
	-6,2	(II) α - PMo_{12}
	-13,2	(IV) β - PMo_{12}
Redissolution du sel de TBA de (IV) α_2 - PMo_{11}Sn (milieu aprotique)	-8,12	(IV) α - PMo_{11}Sn

Tableau IV-21 : Déplacement chimiques en ppm.



(a)



(b)

Figure IV-22: Comparaison des spectres RMN ^{31}P :

(a) de la solution de synthèse de (IV) α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$

(b) obtenu par remise en solution dans CD_3CN des sels de TMA de (IV) α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR et de (IV) α $\text{PMo}_{12}\text{Sn}_2$ R

	Déplacements chimiques observés(en ppm)	Attributions
Solution de synthèse de (IV) α_2 - PMo_{11}Sn	-1,1 (majoritaire)	(IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$
	-4,5 (minoritaire)	(IV) α - PMo_{11}Sn
	-6,2 (très minoritaire)	(II) α - PMo_{12}
Redissolution du sel de TBA de (IV) α_2 - PMo_{11}Sn NR	0	
	2,4	
Redissolution du sel de TBA de (IV) α_2 - PMo_{12}Sn R	-0,2	
	2,1	

Tableau IV-22 : Déplacement chimiques en ppm.

➤ **Interprétation :**

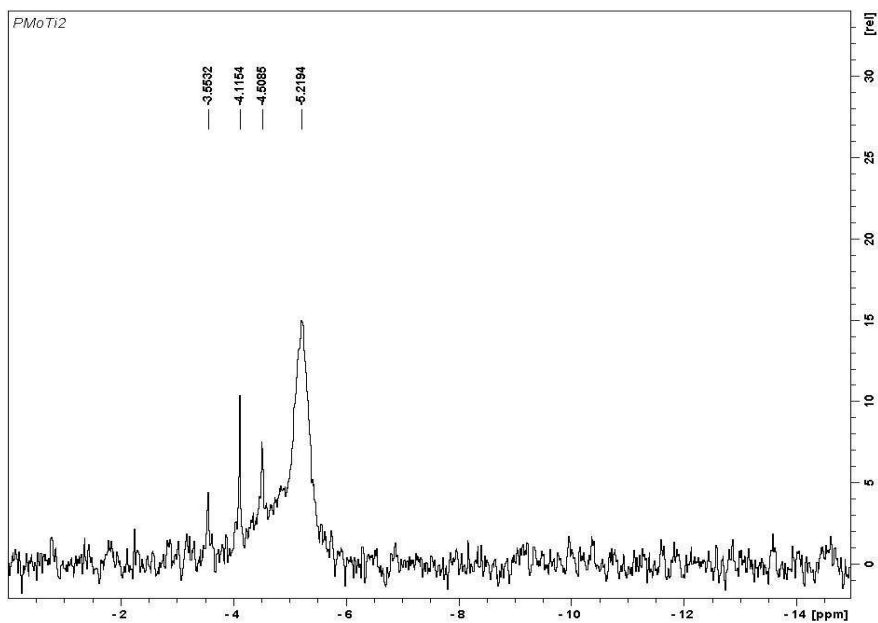
Dans le cas de la remise en solution du solide (IV) α_2 PMo_{11}Sn NR, on observe un seul signal à -8,1 ppm. La valeur du déplacement chimique est cependant nettement différente de celle attribuée à l'espèce au sein de la solution de synthèse (-4,5ppm). Des études préalables [28-29] sur les molybdophosphates réduits, ont montré que les déplacements chimiques étaient très variables en fonction du degré de protonation de l'anion. Ce phénomène a déjà été signalé dans ce travail (cf. chapitre II). La solution de synthèse est un milieu hydro organique acide ($[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,5\text{mol.L}^{-1}$) alors que la redissolution du sel de TBA obtenu se fait en milieu aprotique (CD_3CN). Les états de protonation des espèces hétéropolyanioniques sont donc différents et les déplacements chimiques associés, également.

Il est donc difficile de conclure quant à la conservation de l'hétéropolyanion uniquement sur la base de la comparaison des spectres RMN de la solution de synthèse et du solide remis en solution dans CD_3CN .

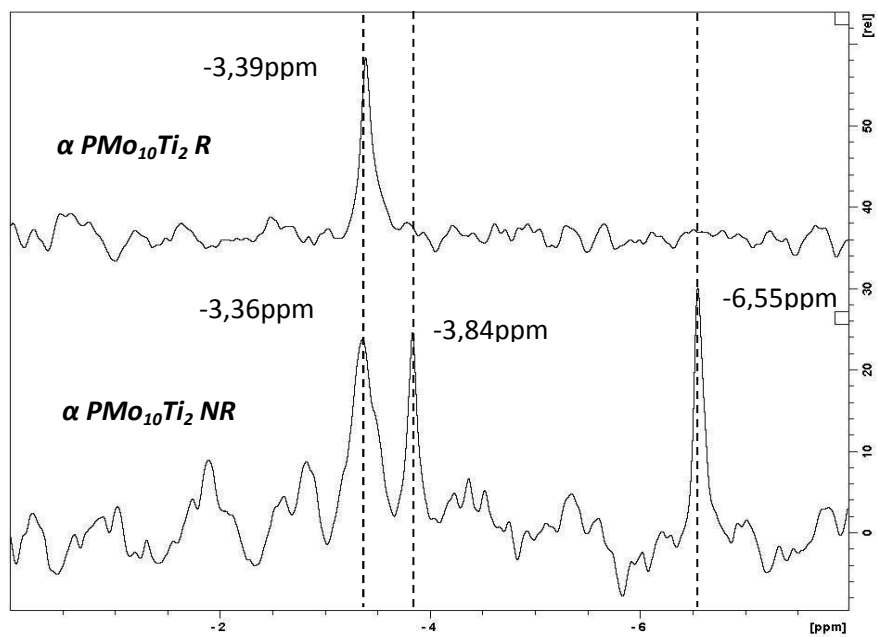
Du fait de la très faible solubilité des solides (IV) α $\text{PMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR et (IV) α $\text{PMo}_{12}\text{Sn}_2$ R, les spectres obtenus après remise en solution sont difficilement interprétables. Après 2h d'accumulation, les spectres ne montrent aucun signal d'intensité significative, du fait d'un rapport signal sur bruit beaucoup trop faible. Les signaux étant peu distincts, la détermination des déplacements chimiques reste aléatoire et la largeur des signaux délicate à évaluer. Dans ce cas, et compte tenu des différences de protonation des composés comme évoqué précédemment, il est impossible de procéder à une attribution et de comparer les résultats obtenus à ceux de la solution de synthèse. Il semble cependant y avoir accord entre les spectres avant et après recristallisation, ce qui pourrait indiquer que la remise en solution des solides se fait sous la forme d'un mélange de composition similaire dans les 2 cas.

b) Systèmes molybdotitanophosphoriques :

Les résultats correspondant à l'espèce $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ sont présentés sur la figure IV-23 et les valeurs de déplacements chimiques regroupés dans le tableau IV-23.



(a)



(b)

Figure IV-23 Comparaison des spectres RMN ^{31}P de la solution de synthèse de (V) α PMo₁₀Ti₂ (a) et obtenu par remise en solution dans CD₃CN des sels de TMA de (IV) α PMo₁₀Ti₂ NR et (IV) α PMo₁₀Ti₂ R (b).

	Déplacements chimiques observés(en ppm)	Attributions
Solution de synthèse de (V) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$	-3,5, -4,1, -4,5 (très minoritaires)	/
	-5,2	(IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$
Redissolution du sel de TBA de (V) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ NR	-3,4 (majoritaire)	(IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$
	-3,8	(0) α - PMo_{12}
	-6,6	(II) β - PMo_{12}
Redissolution du sel de TBA de (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ R	-3,4	(IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$

Tableau IV-23 : Déplacement chimiques en ppm.

➤ **Interprétation :**

Les solides réduits par le titane sont plus solubles que leurs analogues réduits par l'étain et permettent l'obtention de spectres mieux résolus. Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment (nature du solvant), il n'est pas possible de comparer les déplacements chimiques obtenus en solution de synthèse et ceux obtenus dans l'acétonitrile deutéré.

Par analogie avec les observations effectuées sur les systèmes silicomolybdiques, on peut penser que la redissolution du composé recristallisé capé (IV) α - $\text{PMo}_{12}\text{Ti}_2$, se fait sous la forme du dérivé bi substitué en solution (IV) α - $\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$ (signal à -3,4ppm). La comparaison avec le spectre de la remise en solution du solide brut permet d'identifier le même signal à -3,4ppm (les deux autres signaux à -3,8 et -6,6ppm peuvent être respectivement attribués à (II) β - PMo_{12} et à (0) α - PMo_{12} , par comparaison directe aux résultats obtenus sur les systèmes phosphomolybdiques réduits étudiés au chapitre 2).

Ces résultats confirment les observations effectuées en polarographie.

7-2) Conclusion :

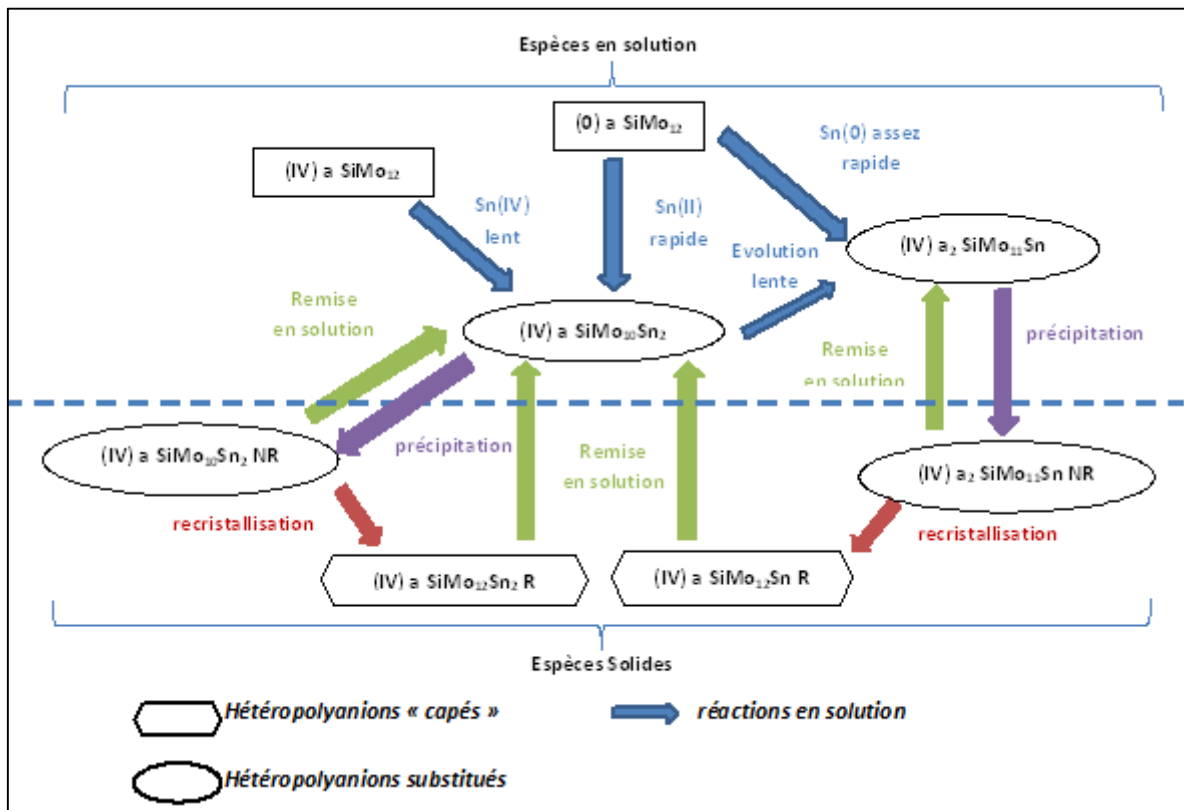
S'il n'est pas possible d'affirmer l'identité des espèces remises en solution et des espèces à l'état solide, la comparaison avec les solutions de synthèse permet de dégager quelques indices sur la composition des différents mélanges.

A l'examen des résultats obtenus en polarographie, il est vraisemblable que les hétéropolycomposés présents en solution après remise en solution des solides bruts sont les mêmes que ceux initialement présents en solution au moment de la précipitation.

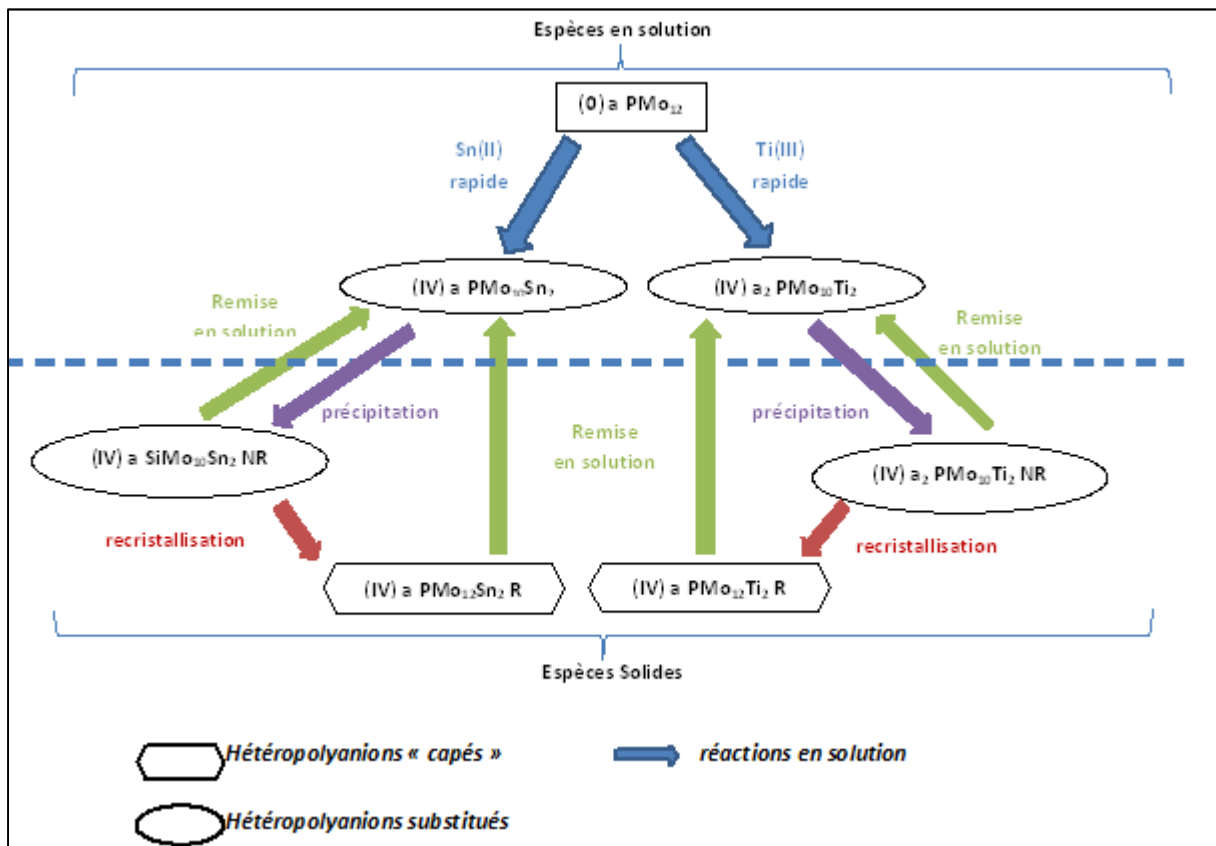
L'étude de la remise en solution des solides recristallisés semble montrer, dans tous les cas, que la redissolution des composés « capés », stables à l'état solide, se fait préférentiellement sous la forme de l'hétéropolycomposé bisubstitué. Dans le cas des systèmes silicomolybdiques, cette redissolution s'accompagne de la formation d'acide (0) α SiMo_{12} .

L'absence de résultats en RMN ^{119}Sn et ^{27}Si ne permet pas de confirmer les observations effectuées sur les systèmes silicomolybdiques. L'étude par RMN ^{31}P , reste également difficilement interprétable pour les composés molybdostanniphosphoriques du fait d'un très mauvais rapport signal sur bruit et des différences de déplacements chimiques en fonction du degré de protonation des espèces. En revanche dans le cas des solides molybdotitanophosphoriques, la RMN confirme la présence, après remise en solution, d'une espèce commune aux solides bruts et recristallisés, attribuée à l'hétéropolyanion bisubstitué ($\text{PMo}_{10}\text{Ti}_2$) ce qui est compatible avec les interprétations de l'étude polarographique.

Les 2 schémas ci – après (figure IV-24) résument les observations effectuées dans ce chapitre, pour les systèmes silico et phosphomolybdiques :



(a)



(b)

Figure IV -24: Relations entre solides et espèces en solution pour les systèmes silicomolybdiques (a) et phosphomolybdique (b).

8) Conclusion du chapitre :

L'étude des solides a permis de décrire la structure de nouveaux hétéropolycomposés de type pseudo Keggin, « capés » par un ou deux atomes Sn(IV) ou deux atomes de Ti(IV). Il semble que ces composés se forment au cours du chauffage de l'étape de recristallisation des solides bruts issus de la précipitation des solutions de synthèse.

En solution, la réduction est gouvernée par un contrôle cinétique, se traduisant par la formation d'entités de Keggin où les atomes Sn(IV) ou Ti(IV) viennent remplacer les atomes Mo(VI) dans la structure de l'hétéropolyanion.

La formation d'entités « capés » apparaît ici comme le produit issu du contrôle thermodynamique de la réaction. Cette observation est confirmée par les nombreuses structures « capées » rapportées par la littérature, issues de synthèses hydrothermales dont les conditions favorisent un contrôle thermodynamique exclusif.

Les composés « mono et bisubstitués » ne semblent pas être modifiés lors de leurs mises en solution. En revanche, la redissolution des solides « capés » se fait préférentiellement sous la forme de l'espèce bi substituée confirmant le contrôle cinétique en solution.

Références bibliographiques chapitre 4

1. MAZURELLE J. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2006)
2. A. DOLBECQ, E. CADOT, D. EISNER, F. SECHERESSE, *Inorg. Chem.* 38 4217 (1999)
3. Q. CHEN, C.L. HILL, *Inorg. Chem.* 35 2403 (1996)
4. Y.-K. LU, J.-N. XU, X.-B. CUI, J. JIN, S. YUN, J.-Q. XU, *Inorg. Chem. Commun.* 13 46 (2010)
5. Q.B. ZHANG Y.K. LU, Y.B. LIU, J. LU, M.H. Bi, J.H. YU, T.G. WANG, J.Q. XU, J. LIU, *Inorg. Chem. Commun.* 9 544–547(2006)
6. KHAN, M. I.; CHEN, Q.; ZUBIETA, J. *Inorg. Chem.*, 32, 2924, (1993)
7. Z.Y. SHI, X.J. GU, J. PENG, Y.H. CHEN, *J. Solid State Chem.* 1988–1995 (2005)
8. C.J. HU, C.Y. DUAN, Y.J. LIU, C.S. LU, X.M. REN, Q.J. MENG, *Polyhedron* 2117–2121 (2001)
9. HE, WANG Yu, HU, *J. Mol. Struct.*, 508,217,(1999)
10. KORTZ, TEZE, HERVE, *Inorg. Chem.*,38, 2038, (1999)
11. COURTIN P., *Rev. Chim. Min.*, 8, 75, (1971)
12. LEYRIE, FOURNIER, MASSART, C.R. *Acad. Sc. Paris*, 373c, 1569, (1971)
13. TOURNE, C.R. *Acad. Sc. Paris*, 266c, 702, (1968)
14. WEAKLEY MALIK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 82, 358, (1968)
15. PETIT MASSART, C.R. *Acad. Sc. Paris*, 268c, 1860, (1969)
16. BAKER, BAKER, ERIKS, POPE, SHIBATA, ROLLINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2329, (1966)
17. WEAKLEY, MALIK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2935, (1967)
18. MALIK, WEAKLEY, *J. Chem. Soc. A*, 2647, (1968)
19. TEZE, SOUCHAY, *Rev. Chem. Min.*, 539, (1970)
20. TOURNE, TOURNE, MALIK, WEAKLEY *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3875, (1970).
21. Voir Chap 1 réf 99 à 116
- 22.(a) MASSART R., *Ann. Chim. T4*, 285 (1969)
(b) MASSART R., *Ann. Chim. T4*, 365 (1969)
(c) MASSART R., *Ann. Chim. T4*, 441 (1969)
23. BRISSE, F. and M. HADDAD, *Inorganica Chimica Acta.* 24(2): p. 173-7, (1977).
24. M. FOURNIER, C. ROCCHICCIOLI - DELTCHEFF, L.P. KAZANSKY, *Chem. Phys. Lett.*, 223, 297, (1994)
25. CHORGADE G.S, POPE MT, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5134, (1987)
26. XIN F., POPE M.T., *Inorg. Chem.*, 35, 1207, (1996)
27. XIN F., POPE M.T, *Organometallics*, 13, 4881, (1994)
28. MAKSYMOSKAYA R.I. *Polyhedron*, 65, 54-59, (2013)
29. MASSART R., CONTANT. R., FRUCHART J.M, CIABRINI J.P., FOURNIER M., *Inorg. Chem.*, 16 (11), 2916, (1977)

CHAPITRE 5 : Ouverture à la catalyse

V- Ouverture à la catalyse

Ce chapitre se veut une ouverture à la catalyse. En effet les solides à valence mixte préparés précédemment, pourraient présenter des propriétés intéressantes dans toute réaction impliquant l'intervention d'un site catalytique redox. En catalyse d'hydrotraitement, pour laquelle les sites catalytiques sont à base de sulfures de molybdène, l'intérêt des solides à valence mixte est d'identifier l'effet de la pré-réduction sur la formation de la phase active $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$. Un solide innovant à base d'étain et de molybdène, issu de la synthèse du sel d'ammonium de (0) $\alpha_1\text{-SiMo}_{11}\text{Sn}$ non réduit (Cf. Chap 3 paragraphe 4-1-2-3) a été préparé. Il est caractérisé dans ce chapitre en vue d'une application comme support de catalyseur.

1) Influence de la pré-réduction pour la sulfuration du molybdène:

1-1) Cadre de l'étude :

Dans le cadre des études conduites ces dernières années au laboratoire, une des voies d'utilisation des hétéropolyanions est la préparation de catalyseurs d'hydrocraquage^[1-3] et d'hydrotraitement^[4-7] innovants. Dans ce cas, les hétéropolycomposés n'ont pas été utilisés directement mais supportés. Ils sont utilisés à la place des précurseurs conventionnels pour apporter les éléments Mo, W, voire Ni, et Co. Le catalyseur supporté, initialement sous forme oxyde, doit être sulfuré pour obtenir les phases active de type $(\text{Co})\text{MoS}_2/(\text{Ni})\text{WS}_2$ ^[17-19].

La sulfuration se traduit par la réduction du molybdène au degré d'oxydation 4, avec formation de nanocristaux de disulfure de molybdène (MoS_2) ou de tungstène (WS_2) promu par du cobalt ou du nickel. A ce titre, l'utilisation de composés partiellement réduits (ou dits pré-réduits), présentant des atomes de molybdène Mo(V) , peut à priori influencer sur l'efficacité de la réaction de sulfuration.

L'étude a porté ici sur les solides silicomolybdiques/phosphomolybdiques réduits non supportés, l'objectif de ces essais de sulfuration étant d'évaluer l'influence de la pré-réduction et/ou de la structure (capée ou substituée), sur l'obtention de la phase MoS_2 .

1-2) Sulfuration des composés silicomolybdiques :

La sulfuration ou activation du précurseur oxyde, est réalisée sur une masse de 100 à 200mg de solide, dans un micro réacteur. La sulfuration est effectuée par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ dans

les proportions 90/10 avec un débit total de 100 mL.min⁻¹. L'ensemble est chauffé jusqu'à 400°C à raison d'une montée en température graduelle de 6°C par minute. Le système est maintenu 2h à 400°C puis laissé à refroidir jusqu'à température ambiante et hermétiquement fermé.

Les solides sulfurés sont ensuite caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), qui permet d'obtenir les quantités relatives de molybdène présent sous forme de MoS₂ (Mo IV), (Mo V) et Mo (VI) en environnement oxo (voir annexe 4). Certains composés sulfurés ont aussi été étudiés par microscopie électronique en transmission (TEM).

Dans un premier temps, l'état de réduction initial de la surface des composés réduits est évalué par XPS afin de voir l'évolution entre le composé initial et sa forme sulfurée. Plusieurs essais ont été réalisés sur différents échantillons conservés dans des conditions différentes. Les résultats diffèrent sensiblement entre les composés conservés et manipulés sous atmosphère d'argon et ceux conservés à l'air, qui présentent une réoxydation partielle. Cette constatation avait déjà été effectuée lors de l'analyse par spectroscopie infra-rouge mettant en avant le problème de la conservation des espèces réduites sous forme solide. Les résultats présentés ici sont relatifs aux solides conservés sous argon. L'étude portera tout d'abord sur les sels de tétrabutylammonium (TBA) des composés silicomolybdiques réduits, puis seront examinés les sels de TBA des composés réduits par l'étain, sous leur forme recristallisée ou non.

1-2-1) (II) α - H₂SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ et (IV) α - H₄SiMo₁₂O₄₀⁴⁻

a) Hétéropolyanions réduits :

Les sels de TBA (II) α - SiMo₁₂ réduit à 2 électrons et (IV) α - SiMo₁₂ réduit à 4 électrons ont été analysés par spectroscopie XPS dans leur état initial. Les spectres des niveaux O1s, Mo3d, C1s et Cl2p ont été enregistrés. Le spectre du niveau Si 2p présente un très mauvais rapport signal sur bruit. La quantité de silicium détectée en surface est très faible bien que la profondeur d'analyse XPS (au moins 50 Å) soit largement supérieure à la taille du composé hétéropolyanionique (<20 Å).

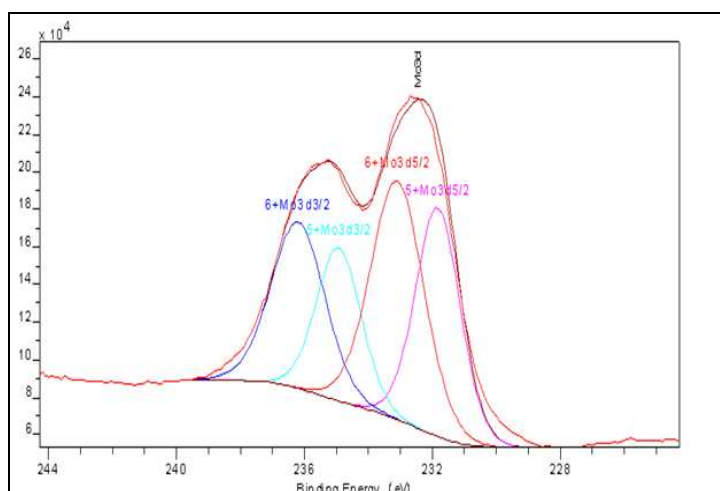
Les solides présentent du chlore en surface, qui n'a donc pas été éliminé lors du lavage du solide au cours de sa préparation. La présence de carbone est due à l'emploi du contre-ion tétrabutylammonium.

La figure V-1 présente les spectres du niveau Mo3d pour ces deux solides ainsi que leur décomposition (Cf. annexe 4). La décomposition du signal Mo3d, donne ainsi accès aux différents degrés d'oxydation du molybdène à la surface des échantillons ainsi qu'à l'analyse semi-quantitative des différents degrés d'oxydation. A chaque degré d'oxydation du molybdène correspond un doublet associé aux niveaux de structure fine 3d_{5/2} et 3d_{3/2}.

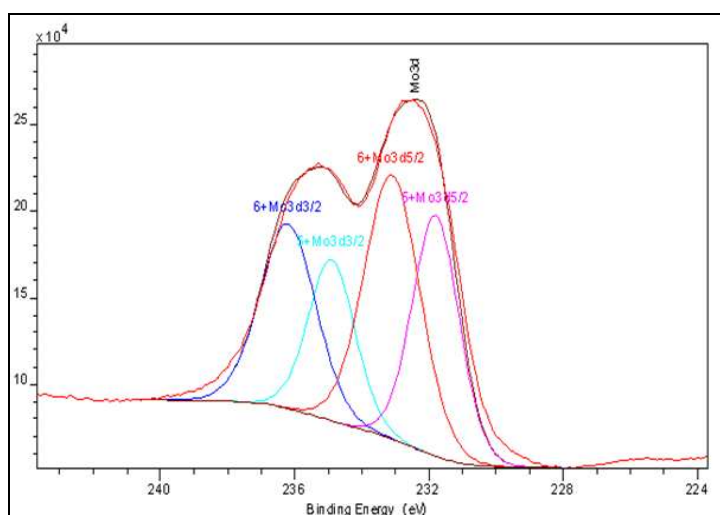
Les spectres Mo3d des acides réduits se décomposent en 2 doublets. Le niveau 3d_{5/2} fait apparaître deux composantes : la composante à 233,1 eV est caractéristique du molybdène au degré d'oxydation VI en environnement d'ions oxo et la composante à 230,5 eV est attribuée à la présence de Mo(V) également en environnement oxo. Cette décomposition permet d'obtenir les pourcentages relatifs pour chacun des deux degrés d'oxydation, qui sont reportés dans le tableau V-2.

Echantillon	EMo _{3d5/2} Mo(VI) (eV)	EMo _{3d5/2} Mo(V) (eV)	Mo _{3d} (%)	C _{1s} (%)	Cl _{2p} (%)
(II) α- SiMo ₁₂	233,1	231,8	15,8	43,3	5,2
(IV) α- SiMo ₁₂	233,1	231,8	14,3	34,6	8,6

Tableau V- 1 : Résultats XPS des solides : Composition atomique en pourcentage vue par XPS pour Mo, C et Cl



(a)



(b)

Figure V-1: Spectres du niveau Mo3d des sels de TBA de :



Le tableau V-2, rassemble les rapports atomiques $n_{\text{Mo}}/n_{\text{Cl}}$ et les rapports $n_{\text{C}}/n_{\text{Mo}}$ de surface. Les rapports $n_{\text{C}}/n_{\text{Mo}}$ théoriques (th) sont calculés sur la base des analyses élémentaires des solides qui indiquent une stœchiométrie de 4 cations TBA par entité hétéropolyanionique, soit un rapport de $64/12 = 5,3$. Ce tableau reprend aussi les rapports $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ de surface issus de la décomposition du niveau Mo3d à comparer avec leurs valeurs théoriques respective. Le solide réduit à 2 électrons, $\text{SiMo}_2^{\text{V}}\text{Mo}_{10}^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{6-}$ présente un rapport $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ théorique de $10/2=5$; pour le solide réduit à 4 électrons, $\text{SiMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{8-}$, ce rapport $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ théorique est de $8/4 = 2$.

solides	$n_C/n_{Mo}(*)$	$n_C/n_{Mo}(XPS)$	(Mo^{VI}/Mo^V) th	Mo^{VI}/Mo^V (XPS)
(II) α - $SiMo_{12}$	5,3	2,7	5	1,1
(IV) α - $SiMo_{12}$	5,3	2,4	2	1,0

Tableau V-2 : Rapports atomiques théoriques et vu par XPS

(*) données issues de l'analyse élémentaire (th) données issues du calcul

La quantité de carbone de surface est deux fois inférieure à celle attendue, ce qui signifie en surface 2 cations TBA autour de l'HPA au lieu des 4 attendus.

Bien que les deux solides réduits présentent un taux de réduction théorique différent, leurs rapports de surface $Mo(VI) / Mo(V)$ sont identiques et voisin de 1. Pour les deux solides et en particulier, pour le composé réduit à 2 électrons, une quantité de molybdène V très supérieure à celle attendue est observée. L'état de surface apparaît donc beaucoup plus réduit que le cœur et similaire pour ces deux solides réduits.

La composition de surface ne correspond pas à la composition massique des sels. Cette observation est assez usuelle dans l'analyse des assemblages chimiques ioniques de dimension finie comme le sont les sels d'HPA. D'une part, les facteurs de réponses des éléments permettant l'accès à l'analyse semi-quantitative sont déterminés pour des systèmes tridimensionnels comme les oxydes et peuvent s'avérer différents pour les systèmes hétéropolyanioniques. Par ailleurs ces systèmes finis peuvent présenter en surface des plans préférentiels expliquant les écarts de composition observés.

b) Composés sulfurés :

Le sel de TBA de (II) α - $H_2SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ a été sulfuré et étudié par XPS. L'acide silicomolybdique $H_4SiMo_{12}O_{40}$ noté (0) α - $SiMo_{12}$, pour lequel les atomes de molybdène sont initialement à un degré de d'oxydation égal à 6, a également été étudié après sulfuration pour comparaison.

Le spectre du molybdène est décomposé (suivant la méthodologie décrite en annexe 4) en Mo^{IV} en environnement sulfure (MoS_2), en Mo^V (environnement oxysulfure) et en Mo^{VI} en environnement oxo. On remarque que l'énergie de liaison de l'atome Mo^V en environnement oxysulfure (231,4 eV) diffère légèrement de l'énergie de liaison de l'atome

Mo^V en environnement oxo présent dans les composés réduits (231,8 eV). Cette valeur d'énergie de liaison est plus forte, en accord avec une interaction Mo^V-O plus importante.

A titre d'exemple, le spectre XPS du niveau Mo3d et sa décomposition pour le solide (II) α -SiMo₁₂ sulfuré sont présentés sur la figure V-2.

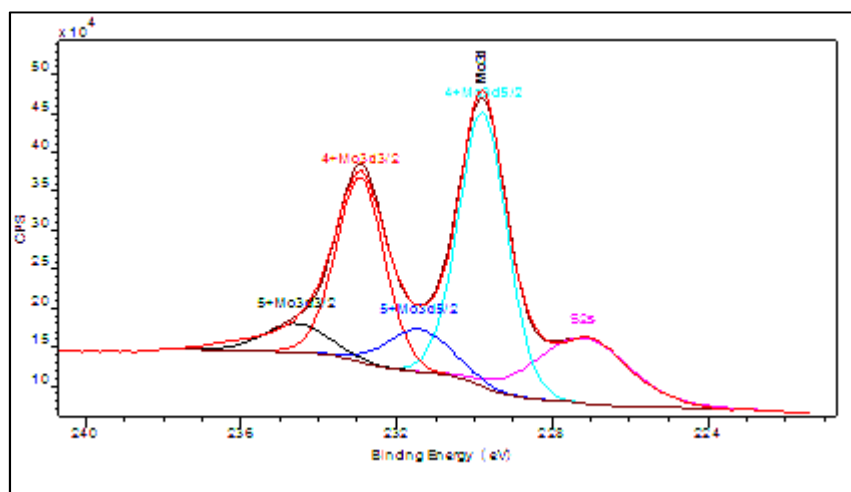


Figure V-2: Spectres du niveau Mo3d du sel de TBA de II- α SiMo₁₂O₄₀⁶⁻ sulfuré

Le tableau V-3 présente les résultats obtenus après décomposition du photopic Mo3d.

Echantillon Sulfuré	E Mo3d _{5/2} (Mo ^{IV})	E Mo3d _{5/2} (Mo ^V)	E Mo3d _{5/2} (Mo ^{VI})	Mo ^{IV} (%)	Mo ^V (%)	Mo ^{VI} (%)
(0) α - SiMo ₁₂	229.9	231.4	233.1	72	13	15
(II) α - SiMo ₁₂	229.8	231.4	-	83	17	0

Tableau V-3 : énergies de liaison des photopics Mo3d et pourcentages des composés à base de molybdène (Mo^{IV}, Mo^V, Mo^{VI}) pour les solides sulfurés

La comparaison des deux systèmes sulfurés montre sans ambiguïté que le système pré-réduit se sulfure beaucoup mieux que le système non réduit puisque le taux de sulfuration de ce composé massique atteint 83 % (contre 72 % pour le non-réduit) et ne présente pas de Mo^{VI}.

1-2-2) Systèmes silicomolybdiques réduits par l'étain :

a) Composés hétéropolyanioniques réduits :

Les analyses ont été effectuées sur les solides bruts (notés NR) et recristallisés (notés R) ces derniers étant les systèmes « capés » caractérisés dans le chapitre 4. Les résultats des analyses présentés ici portent sur des sels de TBA de (IV) α $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2\text{NR}$, (IV) α $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2\text{R}$, (IV) α_2 $\text{SiMo}_{11}\text{SnNR}$ et (IV) α $\text{SiMo}_{12}\text{SnR}$, n'ayant jamais été exposés à l'air.

Les spectres des niveaux O1s, Mo3d, C1s, Sn3d et Cl2p ont été enregistrés. Le Tableau V-4 rapporte la composition atomique de surface vue par XPS exprimée en pourcentage.

Echantillon	Mo _{3d} (%)	Si _{2p} (%)	Sn _{3d} (%)	C _{1s} (%)	Cl _{2p} (%)
(IV) α - $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$ NR	7,3	4,5	2,3	52,3	4,1
(IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R	6,8	0,9	2,6	62,1	3,1
(IV) α_2 - $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ NR	9,4	1,8	1,6	57,0	3,0
(IV) α - $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}$ R	11,5	1,2	1,3	53,1	3,0

Tableau V-4 : Résultats XPS des solides : Composition atomique en pourcentage vue par XPS pour Mo, Si, Sn, C et Cl

On note à nouveau un pourcentage important de chlore en surface des échantillons pouvant être dû à un lavage insuffisant.

Le tableau V- 5 rassemble les rapports atomiques de surface Mo/Sn, Mo/Si, Sn/Si comparés aux rapports calculés à partir des formules globales des différents sels, qui sont substitués ou « capés » par l'étain respectivement pour les composés non recristallisés et recristallisés. Les rapports $n_{\text{C}}/n_{\text{Mo}}$ théoriques sont calculés pour une stœchiométrie correspondant à 4 cations TBA par hétéropolyanion, soit $64/12 = 5,3$ pour les dérivés recristallisés et $64/10 = 6,4$ et $64/11 = 5,8$ respectivement pour les dérivés bi ou monosubstitués non recristallisés.

Echantillon	Mo/Sn (XPS)	Mo/Sn (*)	Mo/Si (XPS)	Mo/Si (*)	Sn/Si (XPS)	Sn/Si (*)	C/Mo (XPS)	C/Mo (*)
(IV) α - SiMo ₁₀ Sn ₂ NR	3,2	5	1,6	10	0,5	2,0	7,2	6,2
(IV) α - SiMo ₁₂ Sn ₂ R	2,6	6	7,5	12	2,9	2,0	9,1	5,8
(IV) α_2 - SiMo ₁₁ Sn NR	5,7	9,7	5,2	10,7	0,9	1,1	5,6	4,7
(IV) α - SiMo ₁₂ Sn R	8,8	9,1	9,2	11,8	1,0	1,3	5,0	5,2

Tableau V- 5 : *Rapports atomiques issus de l'analyse élémentaires après correction du taux de molybdène(*) et vu par XPS*

L'examen des pourcentages atomiques montre un taux d'étain et de silicium élevé par rapport aux valeurs attendues pour les dérivés bisubstitués, alors que dans le composé monosubstitué, recristallisé ou non, les rapports de surface Sn/Si sont conformes aux valeurs calculées. A nouveau et d'une manière générale, la composition de surface ne correspond pas à la composition massique des sels qui ont été par ailleurs parfaitement caractérisés. La caractérisation de la surface par XPS des solides de type hétéropolyanions s'avère donc indispensable pour une utilisation en catalyse.

La comparaison du rapport $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ de surface issu de la décomposition du niveau Mo3d et du rapport théorique est présentée dans le tableau V-6. Ainsi pour les solides non recristallisés, les rapports $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ théoriques sont de $6/4 = 1,5$ pour $\text{SiMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_6^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{Sn}_2$ et $7/4 = 1,75$ pour le solide réduit $\text{SiMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{Sn}$. Dans le cas des solides recristallisés, $\text{H}_4\text{SiMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}(\text{SnO})_2, \text{TBA}_4$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2, \text{TBA}_4$, les rapports attendus sont de $8/4 = 2$.

La figure V-2 présente les spectres du niveau Mo3d pour ces solides, ainsi que leur décomposition (Cf. annexe 4).

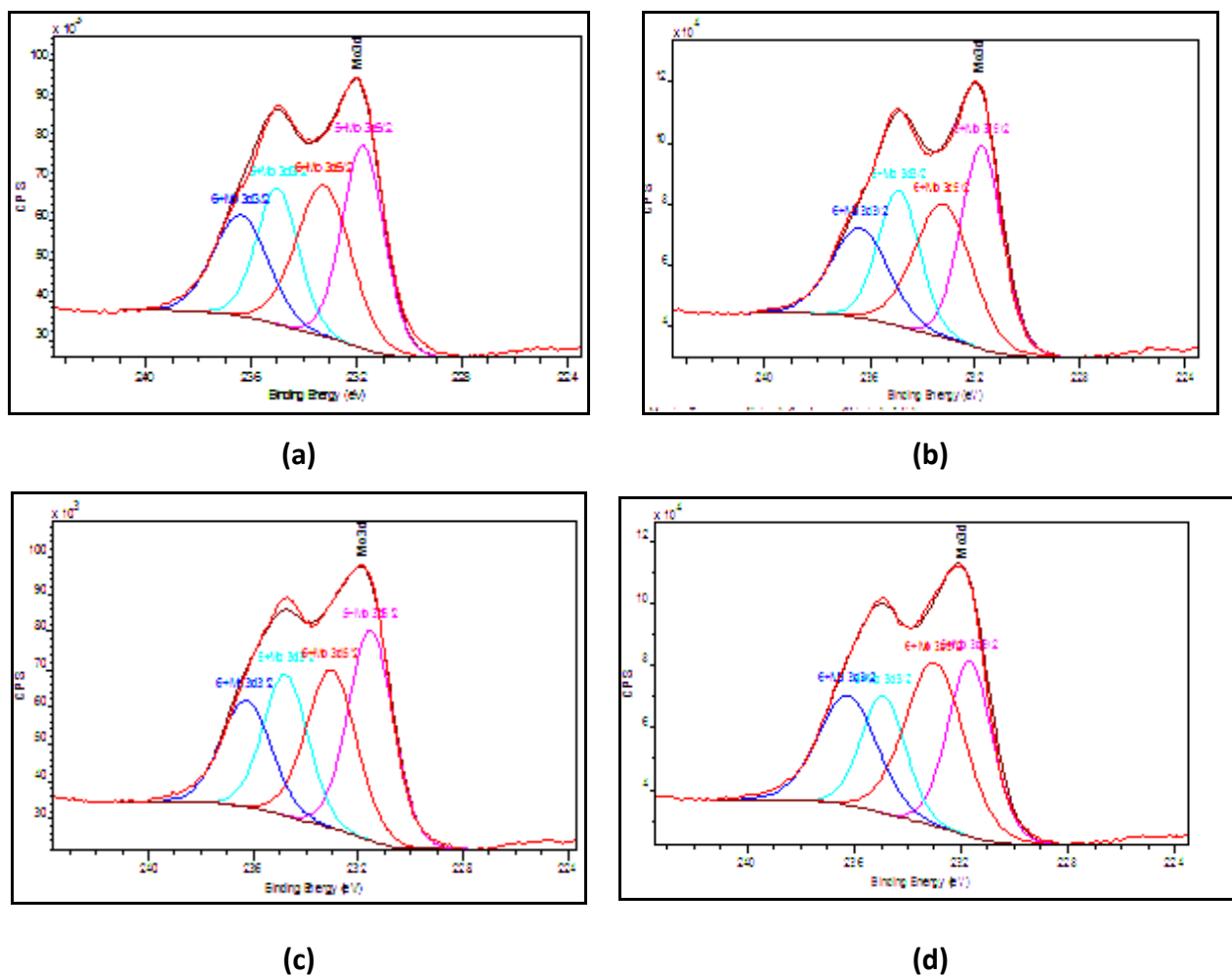


Figure V-3 : Spectres du niveau Mo3d de (IV) α SiMo₁₀Sn₂NR (a), (IV) α SiMo₁₂Sn₂R(b), (IV) α_2 SiMo₁₁SnNR (c) et (IV) α SiMo₁₂SnR (d)

solides	EMO _{3d5/2} Mo(VI) (eV)	EMO _{3d5/2} Mo(V) (eV)	(Mo ^{VI} /Mo ^V) th	(Mo ^{VI} /Mo ^V) XPS
(IV) α - SiMo ₁₀ Sn ₂ NR	233,2	231,8	1,5	1,0
(IV) α - SiMo ₁₂ Sn ₂ R	233,2	231,7	2	0,9
(IV) α_2 - SiMo ₁₁ Sn NR	233,0	231,6	1,75	0,8
(IV) α - SiMo ₁₂ Sn R	233,0	231.7	2	1,2

Tableau V-6 : Rapports Mo^{VI}/Mo^V théoriques et vu par XPS

Pour les quatre solides, les énergies de liaison des photopics Mo3d 5/2 à 233,1 eV ($\pm 0,1$ eV) et 231,7 eV ($\pm 0,1$ eV) correspondent à Mo VI et Mo V en environnement oxo en accord avec l'état de valence mixte des composés. On remarque, pour les quatre solides, recristallisés ou non, une quantité de molybdène V de surface bien supérieure à celle attendue dans la masse, comme il avait été observé pour les composés silicomolybdiques réduits (II) $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (IV) $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

b) Composés sulfurés :

b-1) Etude par XPS

Les quatre solides ont été sulfurés et étudiés par XPS.

Le spectre du molybdène est décomposé (suivant la méthodologie décrite en annexe 4) en Mo^{IV} en environnement sulfure (MoS_2), en Mo^{V} (environnement oxysulfure) et en Mo^{VI} en environnement oxo.

A titre d'exemple, le spectre XPS du niveau Mo3d du sel de TBA de IV- α $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\text{Sn R}$ et sa décomposition sont présentés sur la figure V-4.

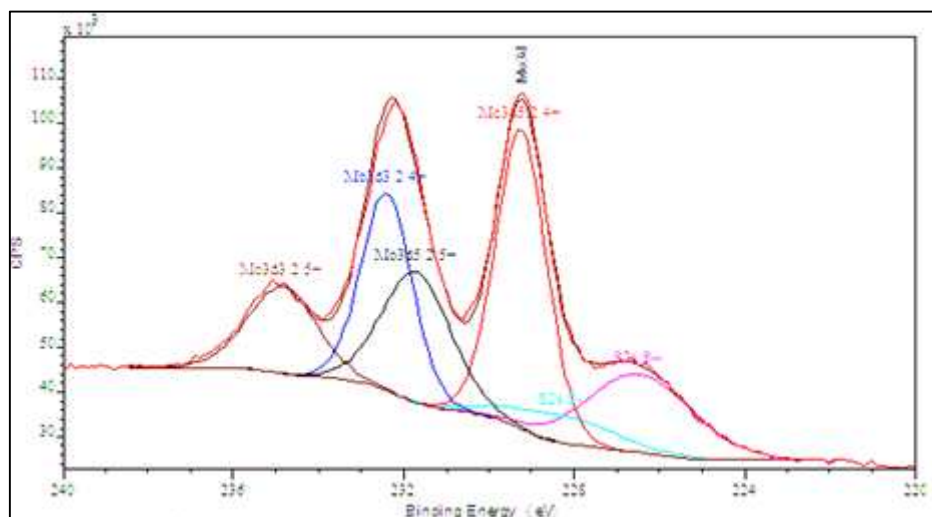


Figure V-4: Spectres du niveau Mo3d du sel de TBA de IV- α $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\text{Sn R}$ sulfuré

Le tableau V-7 présente les résultats obtenus par décomposition du photopic Mo3d.

Echantillon Sulfuré	E Mo3d _{5/2} (Mo ^{IV})	E Mo3d _{5/2} (Mo ^V)	Mo ^{IV} (%)	Mo ^V (%)
(IV) α- SiMo ₁₀ Sn ₂ NR	229.2	231	58	42
(IV) α- SiMo ₁₂ Sn ₂ R	229.2	231.2	80	20
(IV) α ₂ - SiMo ₁₁ Sn NR	229,2	231,7	63	37
(IV) α- SiMo ₁₂ Sn R	229,1	231	89	11

Tableau V-7: énergies de liaison des photopics Mo3d et pourcentages des composés à base de molybdène (Mo^{IV}, Mo^V, Mo^{VI})

Aucun des quatre systèmes pré-réduits ne présente d'espèces Mo^{VI} en surface en accord avec le comportement du solide pré-réduit (IV) SiMo₁₂. Ces systèmes se sulfurent donc bien. Les solides recristallisés et donc « capés » se sulfurent beaucoup plus que les systèmes substitués qui présentent pourtant initialement une quantité de Mo^V de surface bien supérieure à celles de leur homologue cristallisé. Un pourcentage relatif de MoS₂ de 89% est obtenu pour le solide (IV) α- SiMo₁₂Sn R. La structure capée conduit à une meilleure sulfuration que la structure substituée ce qui confirme l'intérêt d'utiliser des composés « capés » comme précurseurs de catalyseurs d'hydrotraitement.

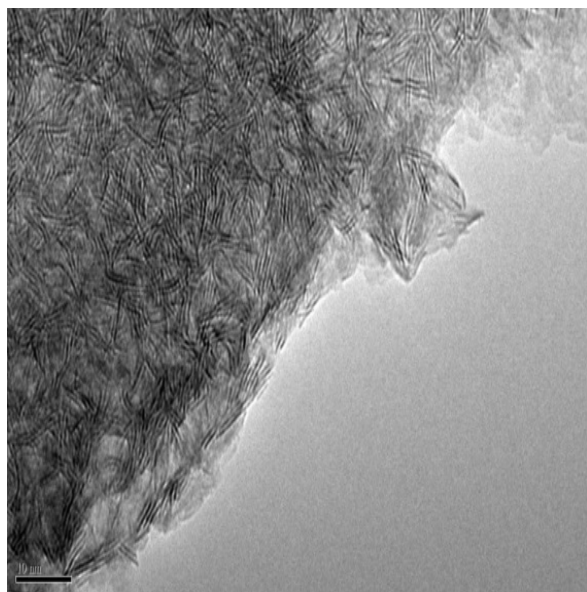
Dans les solides sulfurés l'énergie de liaison Sn 3d_{5/2} est relevée à 486,5 (±0.2 eV) alors que cette énergie était voisine de 487,6 eV (±) dans les composés initiaux. Cette évolution de 1 eV vers les énergies plus faibles lors de la sulfuration est en accord avec une sulfuration de l'étain sous forme SnS₂ [20].

b-2) Microscopie électronique par transmission à haute résolution (METHR) :

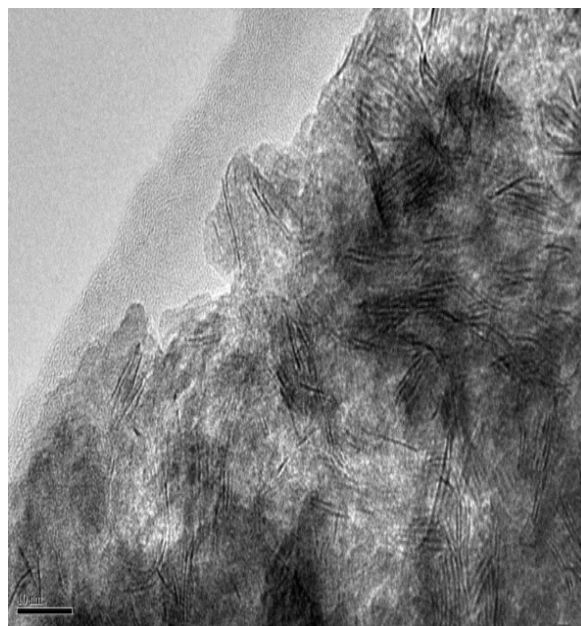
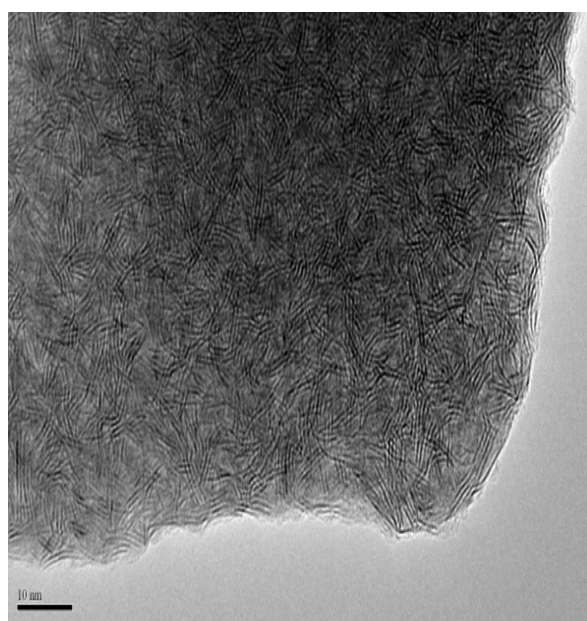
L'analyse XPS ayant révélé des différences de comportement en sulfuration entre les composés substitués à l'étain et leurs homologues « capés », ces solides ont été caractérisés par METHR. Quelques images représentatives sont présentées figure V-5 (composés substitués) et V-6 (composés « capés »).

Les catalyseurs molybdiques conventionnels présentent, après sulfuration, des nanocristaux de disulfure de molybdène (MoS₂) dispersés sur le support [8]. MoS₂ est un composé lamellaire, et les feuillets sont directement visualisés sur les images de microscopie.

La morphologie de la phase MoS_2 peut être déterminée à partir d'une étude statistique donnant la longueur et l'empilement moyens des feuillets.

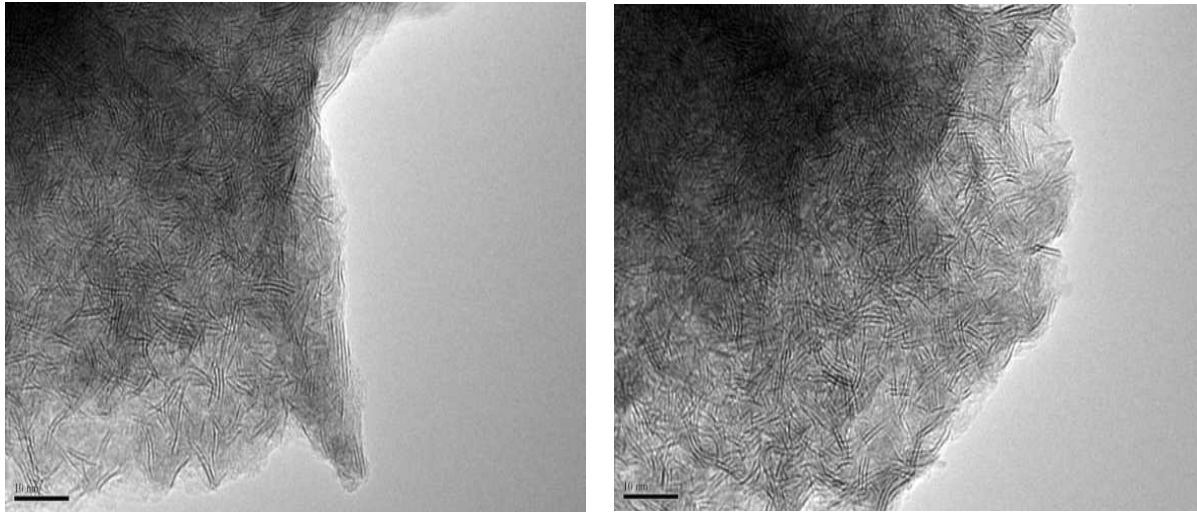


(a)

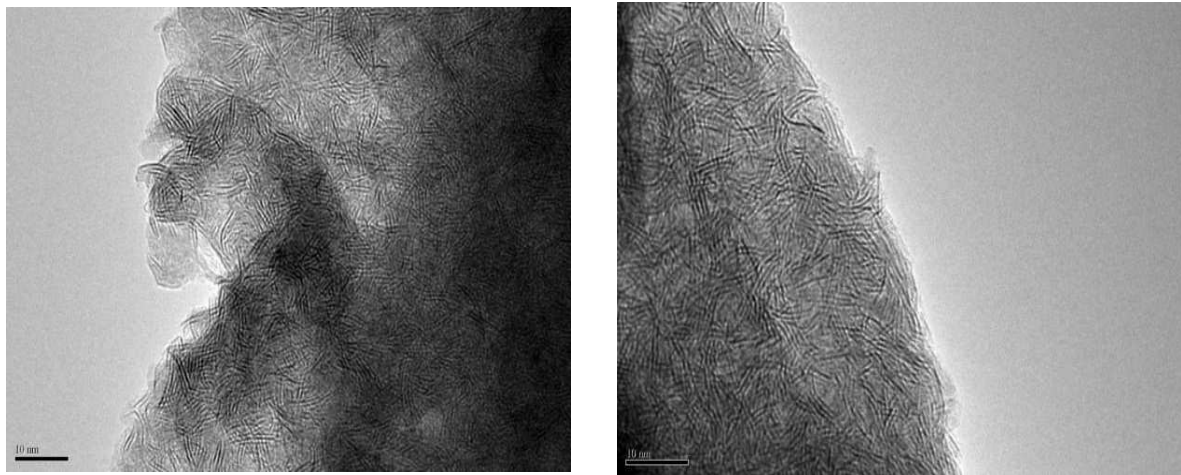


(b)

Figure V-5 : Images METHR des solides $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2\text{NR}$ (a) et $\text{SiMo}_{11}\text{Sn NR}$ (b) après sulfuration



(a)



(b)

Figure V-6 : Images METHR des solides $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}_2$ R(a) et $\text{SiMo}_{12}\text{Sn}$ R(b) après sulfuration

Pour les composés non recristallisés, on trouve des zones avec des feuillets très longs et très empilés, formant des aiguilles très sombres. Il existe aussi des zones avec une densité de feuillets MoS_2 très importante. Qualitativement, en accord avec le meilleur taux de sulfuration calculé par XPS, on observe pour les composés recristallisés plus de zones avec une forte densité de feuillets et donc globalement plus de feuillets plus petits.

1-3) Bilan :

L'étude par spectroscopie de photo électrons X met en évidence une composition différente en surface de celle du solide. Cette constatation assez commune dans l'analyse des

hétéropolycomposés, souligne le caractère fondamental de l'analyse par XPS dans le but d'une utilisation catalytique.

Influence de la pré réduction :

L'étude des différents systèmes silicomolybdiques, met en évidence une très bonne sulfuration de tous les composés réduits. La comparaison avec l'acide silicomolybdique de référence (0) α $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ montre qu'un état de pré réduction (à 2 ou 4 électrons) du composé avant sulfuration favorise nettement la sulfuration.

Influence de la recristallisation :

Les études comparées des solides substitués et « capés » montrent également un taux de sulfuration différent. Dans les 2 cas, les composés « capés » présentent des taux de sulfuration supérieurs à ceux des composés substitués.

Il semble donc que l'utilisation de dérivés pré réduits de structures « capées » permette d'augmenter significativement le taux de sulfuration, ce qui confirme l'intérêt potentiel d'utiliser ce type de composés comme précurseurs en catalyse d'HDS.

2) Synthèse et étude d'un polymère de type molybdostannate :

2-1) Mise en évidence d'un polymère Mo – Sn :

Qureshi & al.^[10] ont rapporté dans le passé la formation d'espèces molybdo (et tungsto) stanniques dans le cadre de travaux pour obtenir des échangeurs d'ions. Par ailleurs, l'étain est connu pour former des polystannates qui sont des polymères inorganiques développant des chaînes d'atomes liés entre eux par des liaisons oxo covalentes (Sn – O – Sn). Dans ce travail, au cours de la synthèse du sel d'ammonium de l'espèce oxydée monosubstituée par Sn(IV), notée (0) α_1 $\text{SiMo}_{11}\text{Sn}$ (Cf. chap 3), nous avons suspecté la formation d'un solide de type molybdostannate d'ammonium. Ce solide à l'aspect d'un xérogel est vraisemblablement polymère.

Dans le but d'utiliser ce composé comme support de catalyseurs d'HDS, une voie de synthèse directe a été établie et des caractérisations à l'état solide effectuées.

2-2) Synthèse :

Deux sels distincts, de sodium et d'ammonium, de molybdostannate ont été préparés selon le protocole décrit ci-après :

➤ Protocole opératoire :

On prépare une solution A de molybdate de sodium de concentration $0,5\text{mol.L}^{-1}$, par dissolution de 12,09g de molybdate de sodium di hydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) dans 100mL d'eau. Une solution B préparée par dissolution de 31,56g de chlorure stannique penta hydraté ($\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) dans 45mL d'acide chlorhydrique (concentration 2mol.L^{-1}), est additionnée goutte à goutte à la solution A. Le pH du mélange est ajusté en continu par addition de formiate de lithium (CHOO^-Li^+) solide afin de rester compris entre 3,5 et 4. On ajoute ensuite progressivement 100 mL d'une solution $1,5\text{mol.L}^{-1}$ de formiate de lithium. On constate la formation locale d'hydroxyde d'étain qui se redissout complètement après 1h de chauffage au bain marie à 80°C .

Après refroidissement jusqu'à température ambiante, on précipite le sel de sodium ou d'ammonium par addition de chlorure de sodium ou chlorure d'ammonium solides finement broyés.

Après décantation, le solide est filtré, sur deux épaisseurs de papier whatman n°1, puis lavé avec 30mL d'un mélange 50/50 eau-éthanol à 95%, puis par 60mL d'éthanol. L'éthanol adsorbé sur le gel est éliminé par addition de 50mL d'éther diéthylique. Le solide est alors séché 12h à l'étuve à 60°C .

Un sel de sodium noté polyNa et un sel d'ammonium noté polyAm ont pu être obtenus par cette méthode. Les deux sels sont insolubles quel que soit le solvant utilisé et n'ont pu faire l'objet d'aucune caractérisation en solution. En revanche, des caractérisations à l'état solide, par analyse élémentaire, IR, XPS, RMN MAS ^{119}Sn et détermination de surface spécifique par adsorption/désorption d'azote ont été réalisées.

2-3) Caractérisation à l'état solide :

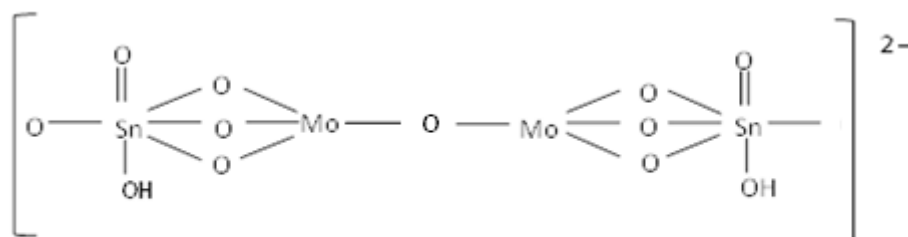
2-3-1) Stœchiométrie :

La stœchiométrie des sels a été obtenue par analyse élémentaire. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-8.

	Sel de sodium (PolyNa)	Sel d'ammonium (PolyAm)
Elément analysé	% massique	
Mo	15,8	26,2
Sn	19,1	29,2
N	<0,3	2,9
O	18,9	non déterminé
Stœchiométrie relative		
Mo/Sn	1,0	1,1
N/Sn	<0,15	0,8
O/Sn	7,3	non déterminé

Tableau V-8: analyse élémentaire des solides polyNa et polyAm.

La stœchiométrie relative permet de conclure à la formation d'un complexe molybdostannique dont la composition est voisine de 1 atome d'étain Sn(IV) pour 1 atome de molybdène Mo(VI). Le rapport O/Sn est élevé et ne peut correspondre à un enchainement de tétraèdres MoO₄ et SnO₄. Une formulation de ce composé compatible avec l'analyse élémentaire correspondrait à un enchainement d'octaèdres SnO₆ liés par face à des tétraèdres MoO₄ liés deux à deux par sommet de type :



soit une formulation [H₂Sn₂Mo₂O₁₂]²⁻ présentant des rapports théoriques Mo/Sn de 1, NH₄/Sn de 1 et O/Sn de 6, une valeur expérimentale plus élevée pour ce dernier pouvant s'expliquer par la présence d'eau d'hydratation.

2-3-2) RMN MAS ^{119}Sn :

Les deux solides ont été analysés par RMN MAS ^{119}Sn . Il est à noter que, du fait de la teneur importante en élément étain, les spectres sont obtenus avec des durées d'acquisition raisonnables (12h).

Les résultats sont présentés sur la figure V-7 et les valeurs des déplacements chimiques sont regroupées dans le tableau V-9.

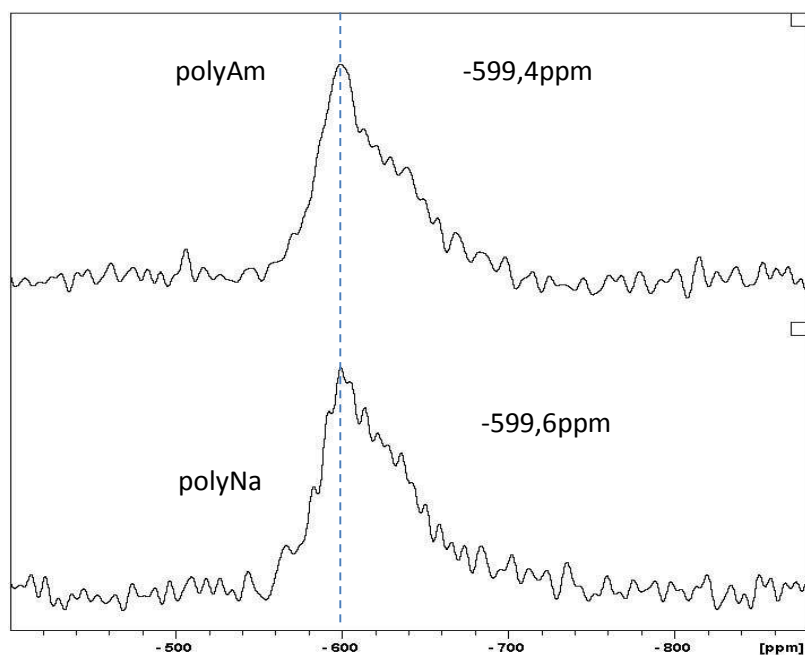


Figure V-7 : Spectres RMN MAS ^{119}Sn des composés PolyNa et PolyAm.

Composé étudié	Déplacements chimiques observés en ppm
PolyNa	-599,6
PolyAm	-599,4

Tableau V-9: Déplacements chimiques associés aux spectres RMN MAS ^{119}Sn des composés PolyNa et PolyAm.

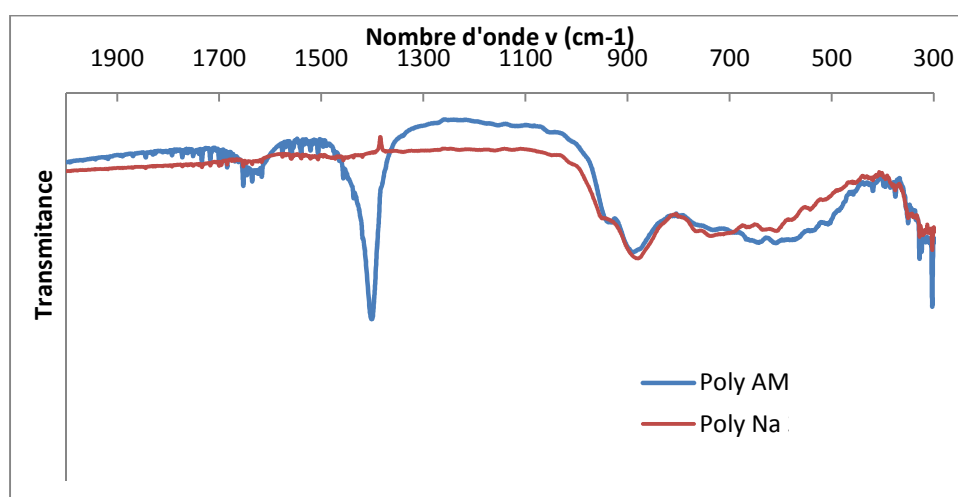
Dans les deux cas, on observe un signal très large dissymétrique. Les signaux sont fortement blindés, et le déplacement chimique est du même ordre de grandeur que ceux observés pour les dérivés hétéropolyanioniques ^[11-13] (Cf. chapitre 4). La différence observée (0,2 ppm) n'étant pas significative du fait de la largeur du signal, on peut conclure que l'environnement des atomes d'étain dans les deux composés est identique et,

vraisemblablement de type oxo. Ainsi la nature du contre cation, Na^+ ou NH_4^+ , n'a pas d'influence sur l'environnement électronique des atomes d'étain.

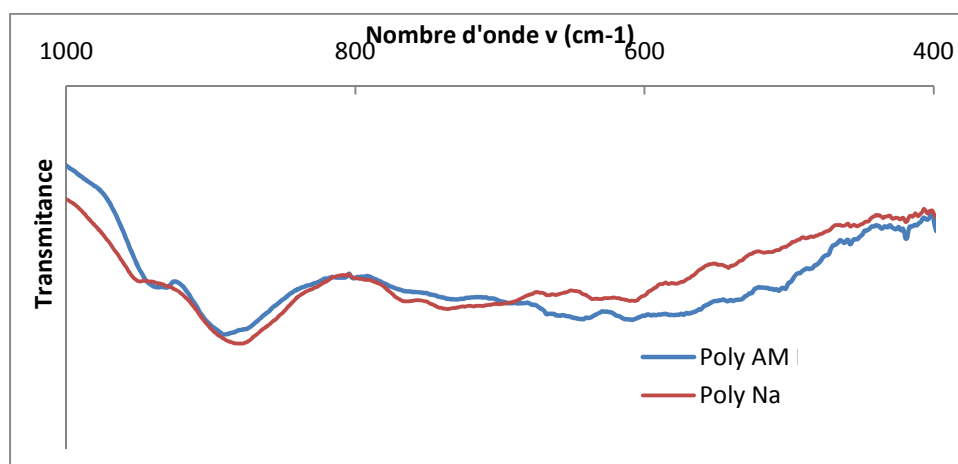
L'observation d'un signal large et dissymétrique indique que la rotation ne permet pas de moyenner le signal. Le spectre obtenu est alors équivalent à un spectre large bande présentant ici une anisotropie de symétrie axiale. Le signal observé dans les deux cas est en faveur de l'existence d'un polymère dont les chaînes sont à base d'atomes d'étain et qui présentent une orientation préférentielle non moyennée par la rotation.

2-3-3) Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouges des solides polyAm et polyNa sont représentés sur la figure V-8.



(a)



(b)

Figure V-8 : Spectres infrarouges des solides polyNa et polyAm

(a) Spectre global

(b) Zoom sur la région $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

Les spectres infra-rouges des composés polyAm et polyNa présentent une large bande vers 900 cm^{-1} caractéristique d'un mélange de vibreurs Mo-O et Sn-O et une partie diffuse, mal résolue entre 800 et 400 cm^{-1} , en accord avec la formation de polymère.

Le spectre du solide polyAm présente en plus une bande intense à 1400 cm^{-1} attribuée à la présence des ions ammonium. La large bande autour de 1650 cm^{-1} caractéristique des vibrations C=O pourrait être due à la présence de formiate de lithium, non éliminé par le lavage. Cependant, cette interprétation doit être confirmée en raison de la présence d'eau sur le solide.

2-3-4) Diffraction de rayons X sur poudre (DRX) :

Les clichés de poudre DRX sont représentés sur la figure V-9 :

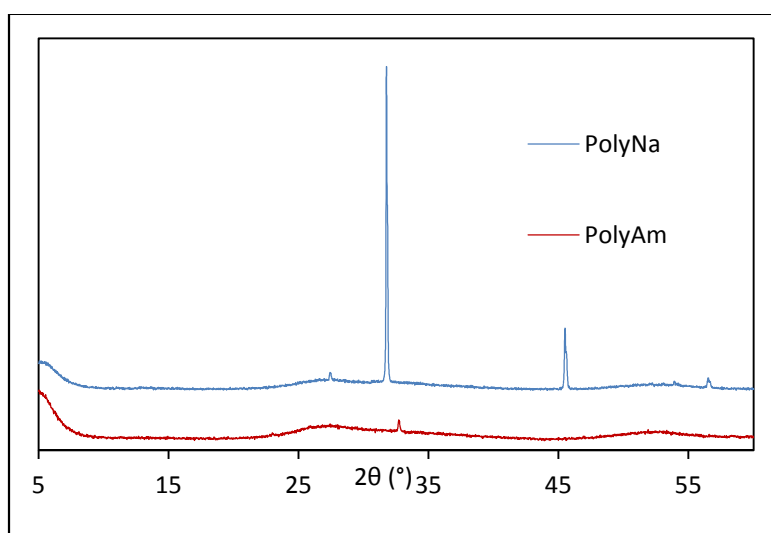
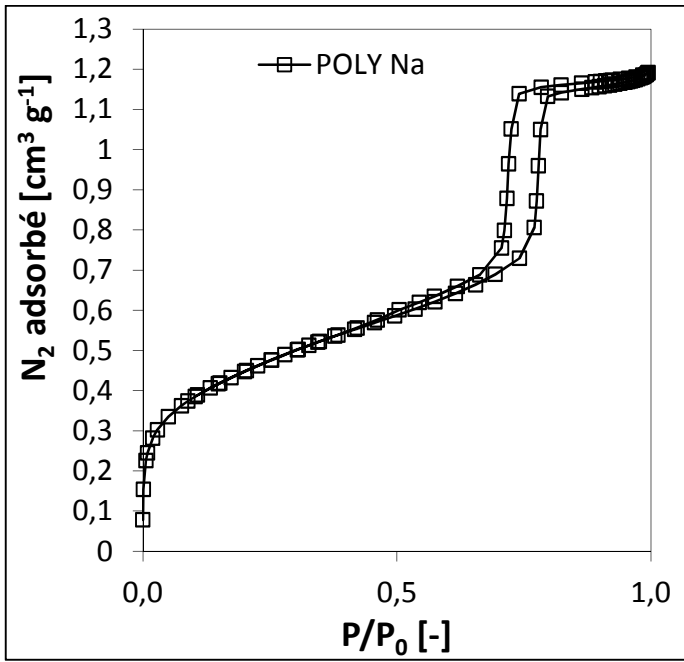


Figure V-9 : DRX poudre des solides polyNa et polyAm

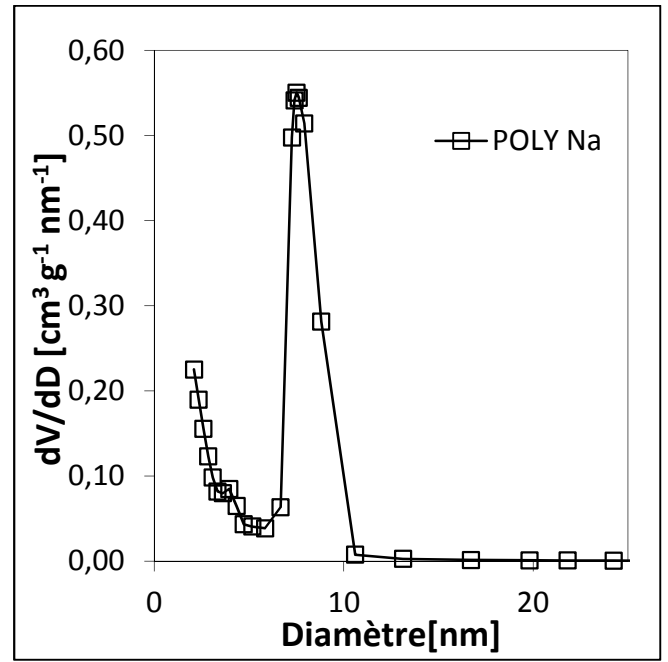
Les analyses par DRX sont caractéristiques de solides non cristallisés. La présence de raies très fines dans le cas de polyNa peut être attribuée à l'existence d'orientations préférentielles.

2-3-5) Analyse de surface (BET) et volume poreux:

Le principe de la détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmett, Teller (BET) est basée sur la physisorption d'une monocouche d'azote à la surface du solide. Le principe de la méthode est décrit en annexe 4. Les résultats sont présentés sur la figure V- 10 et dans le tableau V-10.

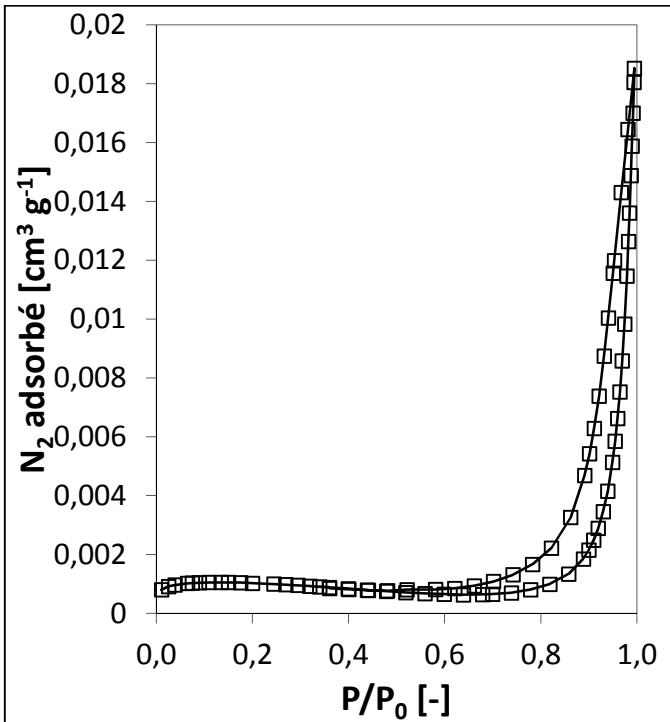


(a)

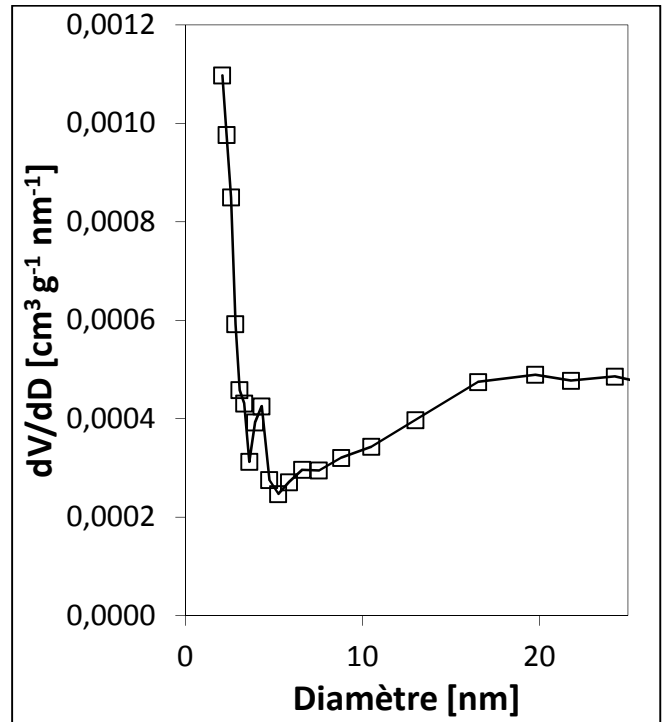


(b)

PolyNa



(a)



(b)

PolyAm

Figure V-10 : Isotherme d'adsorption / désorption d'azote(a) et distribution en taille de pores à la désorption.

Echantillon	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Poly Na	1029	1,14	9
Poly Am	5	0,02	-

Tableau V-10 : Propriétés texturales des solides PolyNa et PolyAm

L'analyse texturale des sels de sodium (polyNa) et d'ammonium (polyAm) montre un comportement très différent pour les deux solides. Le composé polyAm présente une très faible aire spécifique de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que le sel de sodium montre les caractéristiques d'un solide mésoporeux. La taille de pores dans ce dernier solide est centrée sur 9 nm et la distribution étroite. La surface spécifique développée est très importante ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi que le volume poreux ($1,14 \text{ cm}^3/\text{g}$). Ces valeurs sont très supérieures aux ordres de grandeur observés pour des alumines- γ conventionnelles généralement relevées respectivement autour de $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [14-15] ou des silices usuelles autour de 450 à $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [16] solides usuellement utilisés comme support des catalyseurs d'HDS.

2-4) Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les mesures de porosimétrie ont montré que le solide polyNa est un solide mésoporeux de très grande aire spécifique, alors que le sel d'ammonium ne développe pas de surface. Une étude par microscopie électronique à balayage a donc été effectuée sur les deux solides.

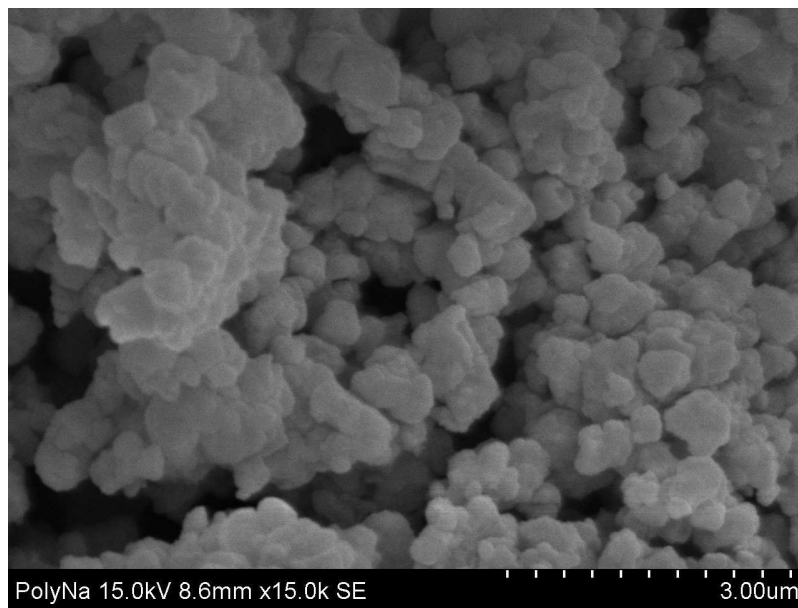
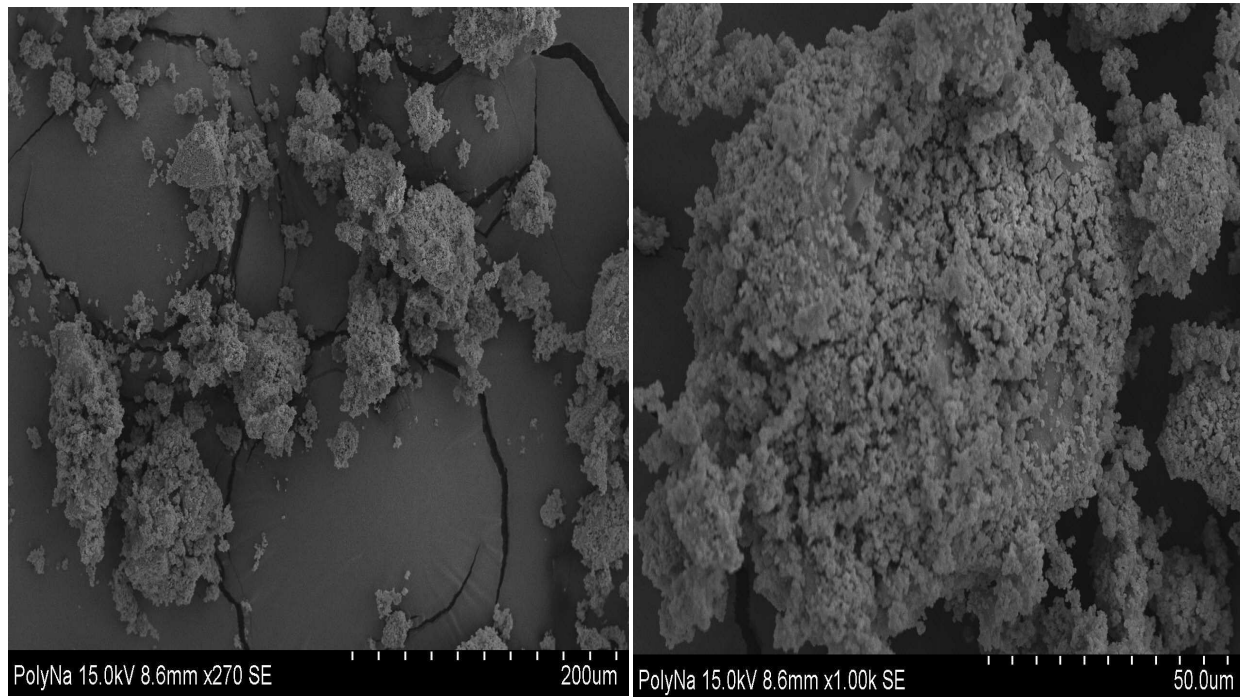


Figure V-11: Images de microscopie à balayage de PolyNa à différents grossissements

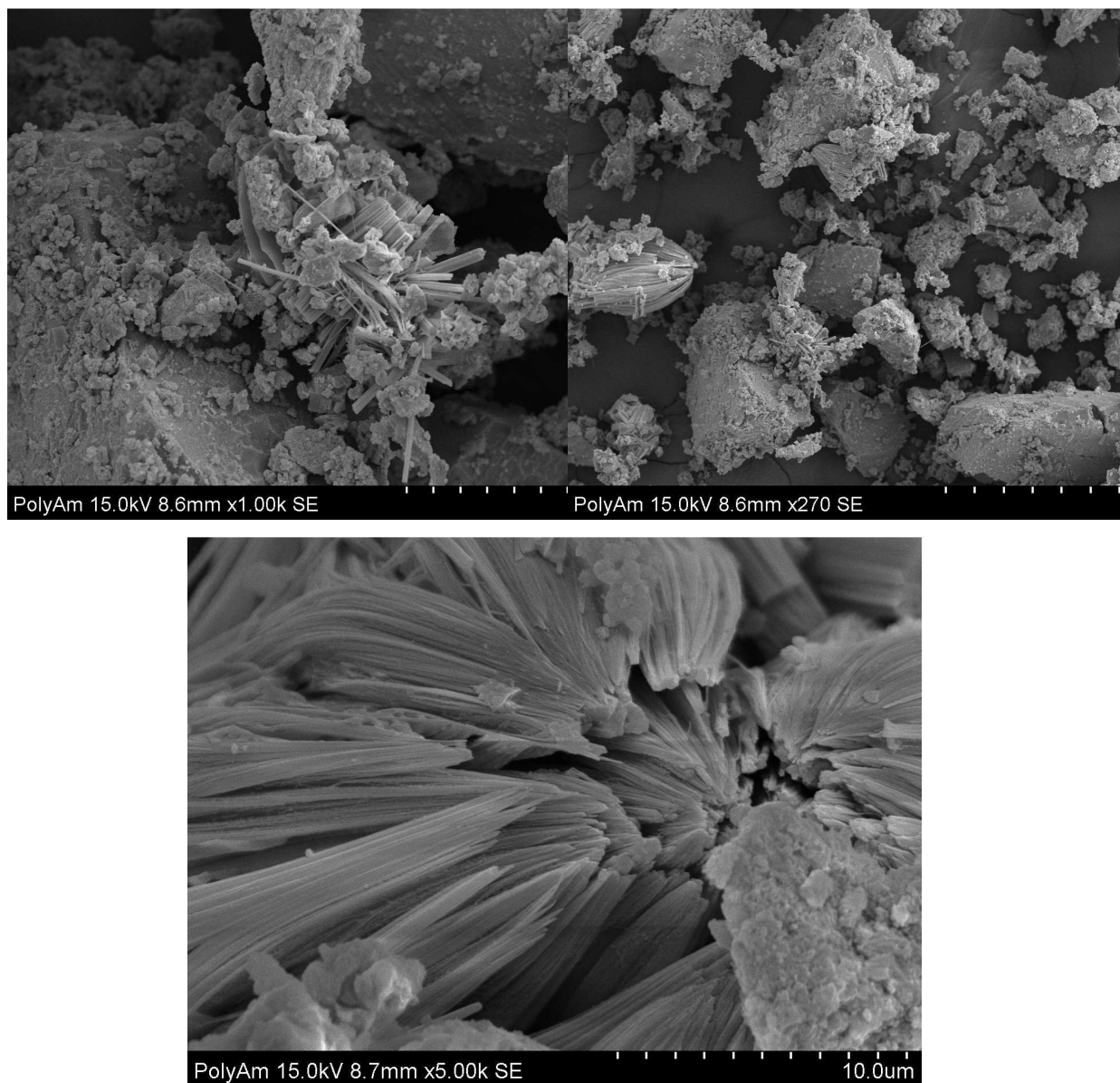


Figure V- 12 : Images de microscopie à balayage de PolyAm à différents grossissements

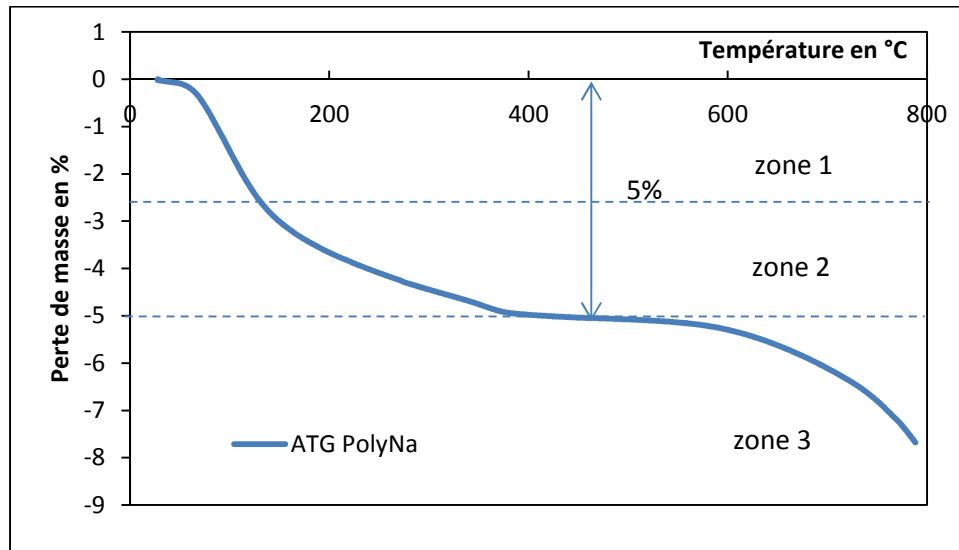
L'observation des solides PolyNa et PolyAm montre des différences significatives. Le composé polyNa montre une structure homogène, composée d'agrégats pseudo sphériques de tailles variables (de 50 à 500 μm), aux nombreuses aspérités bien visibles en surface, ce qui est compatible avec une surface spécifique importante.

Le composé polyAm présente une très grande hétérogénéité. On observe 2 types d'agrégats. Des blocs compacts, de taille importante (notés A) (jusqu'à 1600 μm), et de fines aiguilles (100 μm de long) d'aspect lisse et régulier (notées B). L'absence d'aspérités notables en surface est compatible avec une faible surface spécifique.

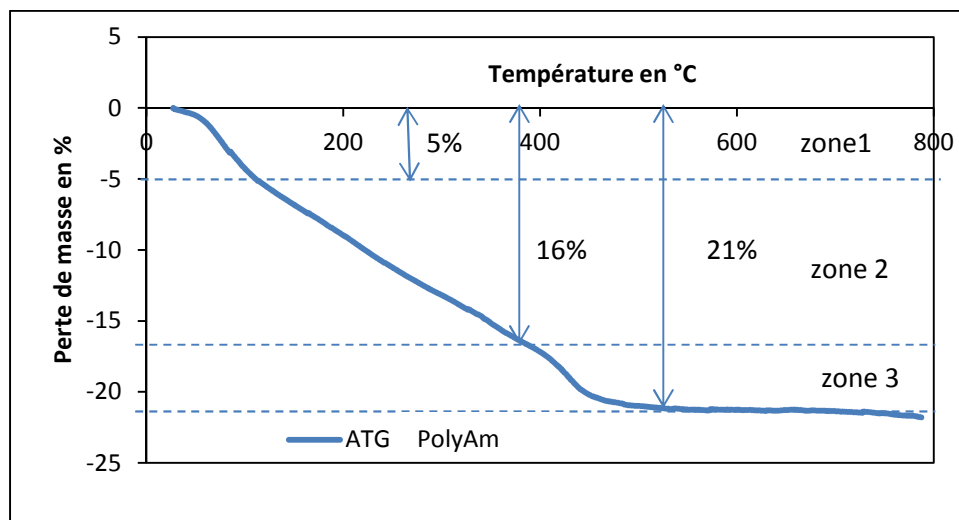
2-5) Comportement thermique du polymère – analyse thermogravimétrique :

Afin d'envisager l'utilisation du solide polyNa comme support pour l'imprégnation de solutions de précurseurs, il est utile de connaître son comportement thermique.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées jusqu'à 800°C, sur environ 30 mg de solide, avec une montée de température de 10°C /min.



(a)



(b)

Figure V-13 : Analyse thermo Gravimétrique des composés :

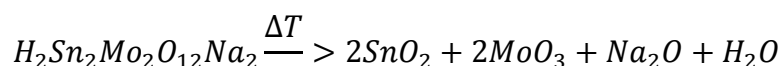
(a) PolyNa (29,7mg)

(b) PolyAm (23,3mg)

L'analyse thermogravimétrique montre une différence de comportement des 2 solides. Le sel de sodium polyNa, est caractérisé par une bonne tenue thermique. On observe une perte de masse autour de 100°C (zone 1) assimilée à l'eau physisorbée sur le solide (2,5%). Un second saut de perte de masse jusque 380°C (zone 2) correspondant à la perte d'eau d'hydratation du solide, puis la masse se stabilise jusqu'à 550°C. La perte totale à 550°C est de 5% en masse. Au-delà de cette température, le solide se décompose (zone 3) et l'oxyde de molybdène se sublime.

En partant de la formule brute établie par analyse élémentaire, il est possible d'évaluer la quantité d'eau éliminée au cours de l'analyse thermogravimétrique :

Pour le solide de masse molaire M $[H_2Sn_2Mo_2O_{12}Na_2] = 669,4 \text{ g.mol}^{-1}$, une perte de masse de 2,5% correspond à environ 17 g.mol^{-1} soit 1 mole d'eau. La 1^{ère} perte de masse correspondrait donc à 1 mole d'eau physisorbée et la seconde à 1 mole d'eau de constitution selon le bilan :



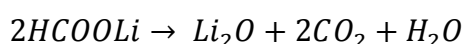
On peut remarquer que les 2 équivalents d'eau par entité oligomère (un équivalent coordiné et 1 équivalent physisorbé) conduisent à un rapport O/Sn = 7, valeur compatible avec les résultats de l'analyse élémentaire (O/Sn = 7,3) (cf. 2-3-1).

Dans le cas du sel d'ammonium, on observe trois zones peu distinctes de pertes de masses. La première jusqu'à 100°C, zone 1, traduit une perte d'eau faiblement liée (physisorbée), équivalente à 5% de la masse. La seconde, importante (11%), est continue de 200°C à 400°C, zone 2. Après 400°C, on relève une troisième perte de masse de l'ordre de 5%. La masse du solide ne subit plus de variation après cette température jusqu'à 800°C. Il n'y a donc pas de sublimation d'oxyde de molybdène et le résidu obtenu, polymère acide obtenu par perte de NH₃, apparaît stable.

Par analogie avec le sel de sodium, la 1^{ère} perte de masse (5% soit environ 34 g.mol^{-1} pour un solide de masse molaire M $[H_2Sn_2Mo_2O_{12}(NH_4)_2] = 659 \text{ g.mol}^{-1}$) correspondrait donc à 2 moles d'eau physisorbée. La 3^{ème} perte de masse (5% également à 400°C) pourrait traduire la perte de 2 moles d'NH₃ par équivalent d'oligomère.

Sur l'intervalle de température 200°C à 400°C (zone 2), la perte de masse est cependant trop importante et trop diffuse pour être due à l'élimination du cation NH_4^+ .

La présence de formiate de lithium issu de la synthèse, mise en évidence par spectroscopie infrarouge, permet d'envisager l'élimination de ce composé dans cet intervalle de température. Dans ce cas, on peut envisager que la perte de masse observée ici (11%), provient de la décomposition du formiate de lithium, en dioxyde de carbone et en eau, selon le bilan :



Cette perte de masse diffuse (environ $72\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pourrait alors être attribuée à l'élimination d'un équivalent de formiate par oligomère, la décomposition de 1 mole de formiate se traduisant par une perte de masse de 53g sous forme de 1 mole de CO_2 (44g) et $\frac{1}{2}$ mole de H_2O (9g).

3) Etude des polymères sulfurés

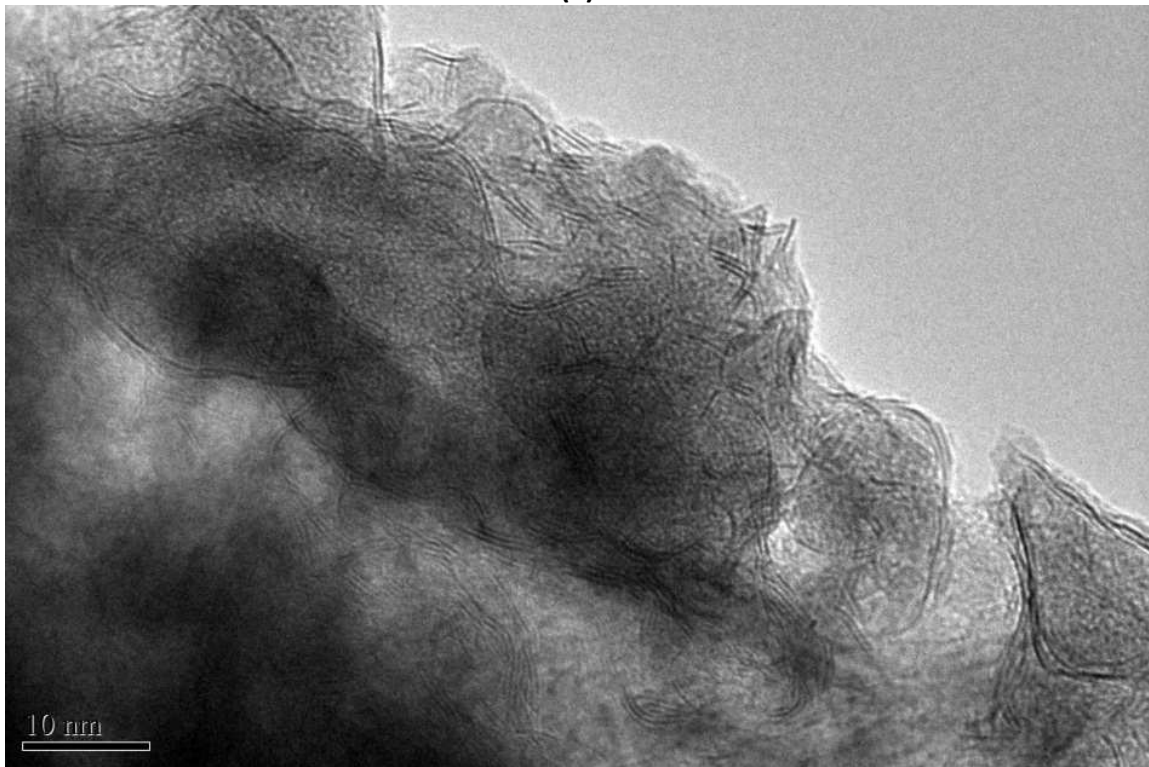
En vue d'une application en catalyse d'hydrotraitement, nous nous sommes intéressés à la sulfuration du polymère. La sulfuration des solides polyNa et polyAm a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (Cf. 1-2-1). Les composés sont analysés par XPS et par microscopie électronique. Des mesures de porosimétrie ont également été effectuées pour le solide polyNa après sulfuration.

3-1) Microscopie électronique à transmission de haute résolution (METHR):

Une étude comparée des solides polyNa et PolyNH4 après sulfuration, a été réalisée en microscopie électronique à transmission de haute résolution.



(a)

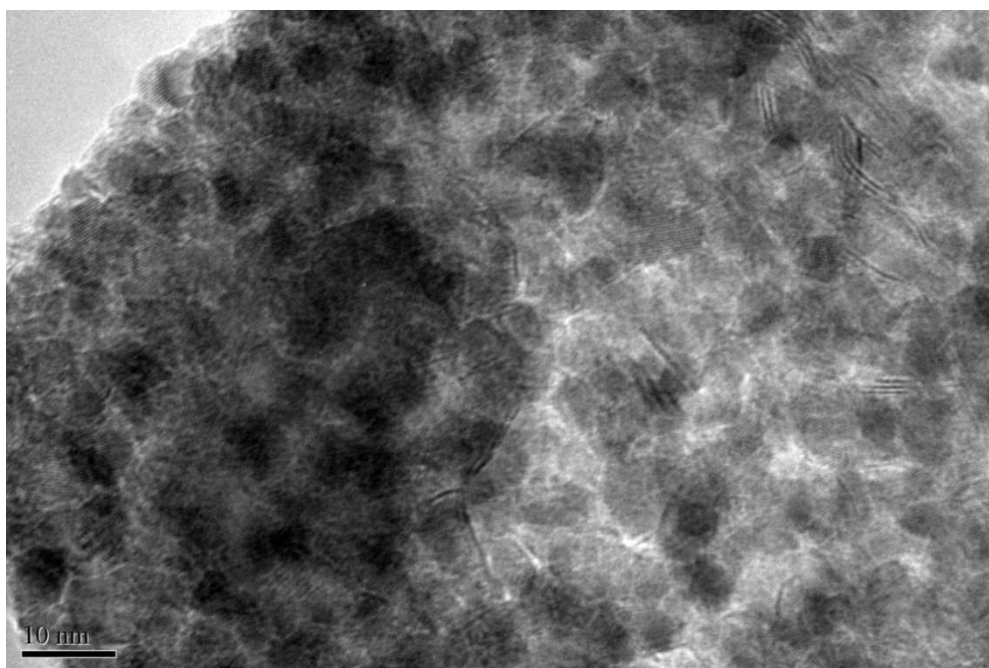


(b)

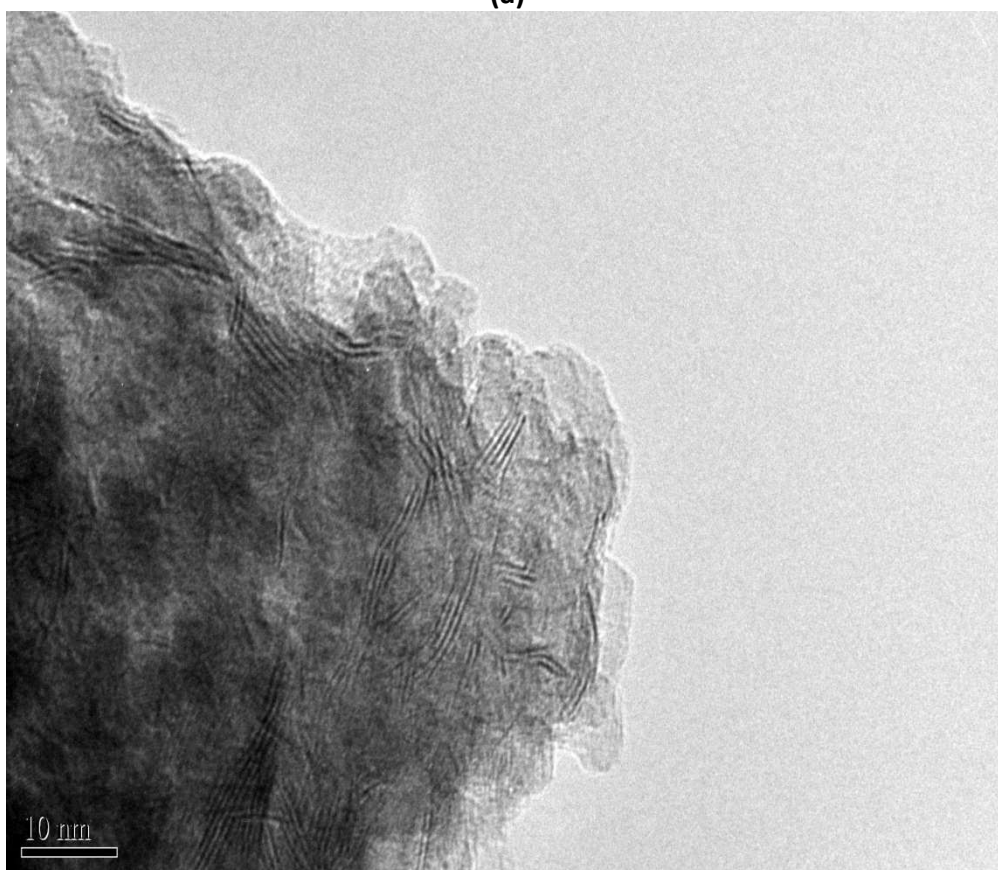
Figure V-14 : Images METHR du solide polyNa sulfuré

Sur les images MET du solide polyNa sulfuré (figure V-12) , on observe des zones où les

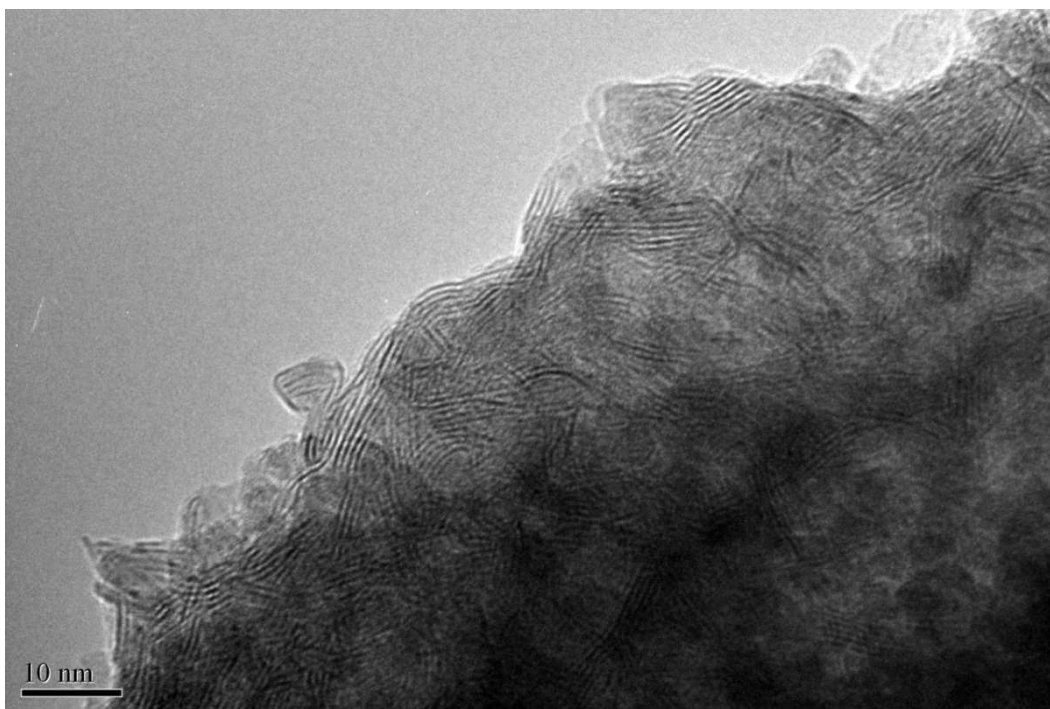
feuilletés de MoS_2 sont extrêmement denses (image a). Sur d'autres zones, il semble que ce soit le pourtour des particules qui se sulfure (image b). Ces observations confirment la bonne sulfuration du solide polyNa.



(a)



(b)



(c)

Figure V-15 : Images METHR des solides PolyAm après sulfuration

Pour le solide polyAm sulfuré, on constate que si la sulfuration sur le pourtour des particules est analogue au composé polyNa (images (b) et (c)), il n'existe pas de zone de forte densité de feuillets de MoS₂ au sein du solide. On observe quelques amas épars, le solide présentant une grande hétérogénéité (image (a)).

3-2) BET :

Du fait du caractère mésoporeux du solide polyNa et de sa bonne sulfuration, une analyse texturale a été effectuée sur le solide polyNa sulfuré.

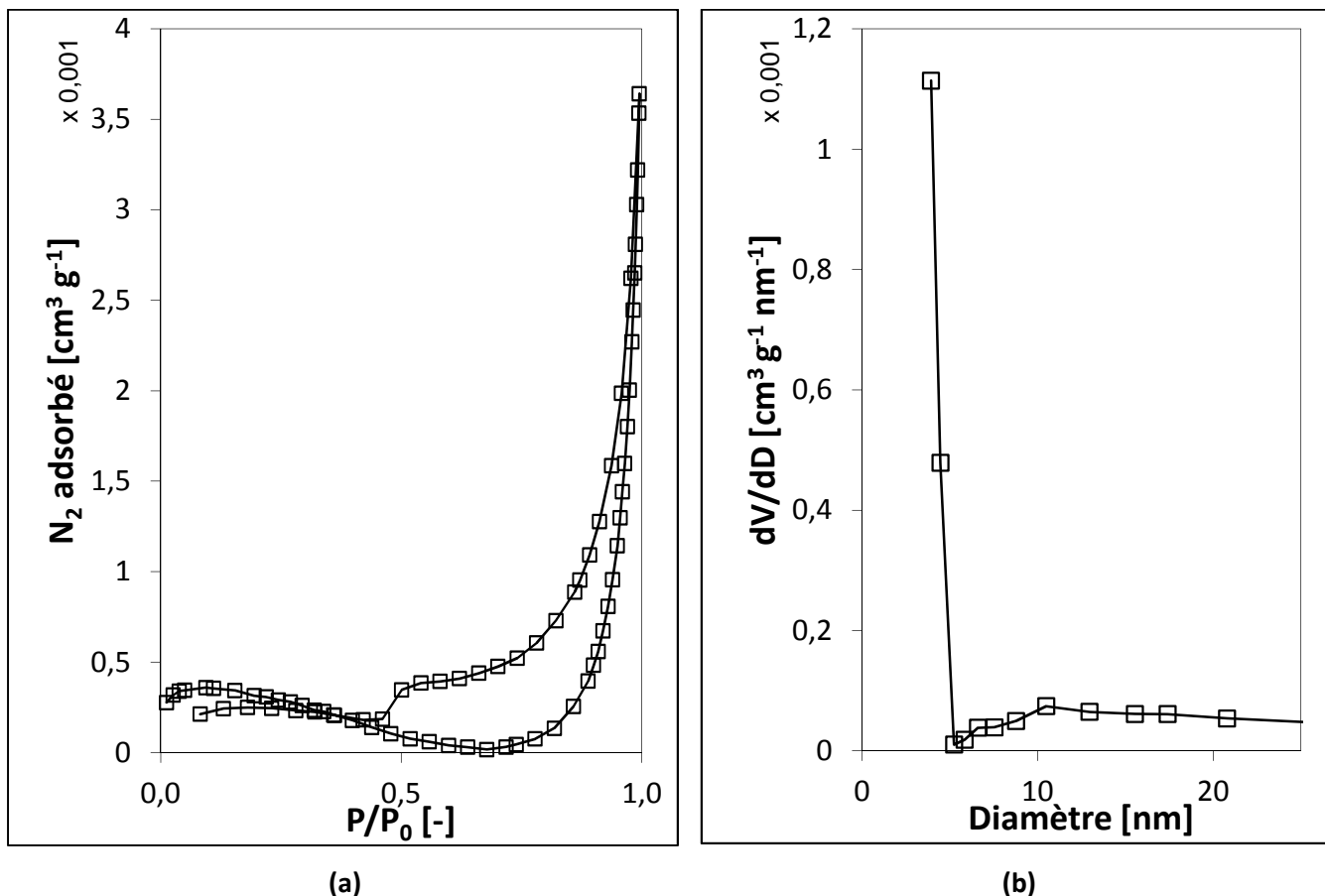


Figure V-16: Isotherme d'adsorption / désorption d'azote(a) et distribution en taille de pores à la désorption.

Echantillon	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
Poly Na sulfuré	0,55	0,004	-

Tableau V- 11 : Propriétés texturales du solide PolyNa sulfuré

Après sulfuration, le composé polyNa présente une surface spécifique extrêmement faible (0,55m²/g) et devient non poreux. L'étape de sulfuration entraîne donc une dégradation très importante des propriétés texturales.

3-3) Conclusion :

Les deux solides désordonnés étudiés, PolyNa de stœchiométrie H₂Sn₂Mo₂O₁₂Na₂ et polyAm de stœchiométrie H₂Sn₂Mo₂O₁₂(NH₄)₂, présentent des caractéristiques différentes. Le solide polyNa est mésoporeux, présente une très grande surface spécifique et se sulfure bien, au

contraire du solide polyAm. En revanche, ses propriétés texturales ne sont pas conservées après sulfuration.

4- Conclusion du chapitre :

L'étude par spectroscopie de photo électrons X a permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser des hétéropolyanions réduits en catalyse d'HDS, ces composés présentant tous un taux de sulfuration plus élevé que l'hétéropolycomposé non réduit de départ ((0) α $H_4SiMo_{12}O_{40}$).

De plus, cette étude a également montré que les composés réduits « capés » se sulfurent mieux que les composés substitués. Il paraît donc intéressant de développer à l'avenir des tests en catalyse d'HDS en utilisant des hétéropolyanions réduits « capés » comme précurseurs.

En marge de ce travail une étude a été menée sur un composé polymère molybdostannate mis en évidence au cours de la synthèse de (0) α_1 $SiMo_{12}O_{40}Sn$ (cf. chapitre 3). Deux solides ont été étudiés, un sel de sodium (noté polyNa) et un sel d'ammonium (noté polyAm). Ces composés présentent des caractéristiques différentes. Le solide polyNa s'avère potentiellement intéressant pour une utilisation en tant que support catalytique, car mésoporeux, présentant une très grande surface spécifique et se sulfurant bien. Cependant, la sulfuration entraîne une dégradation très importante de ses propriétés texturales.

Références bibliographiques chapitre 5

1. BEN TAYEB, K., thèse UST Lille, Lille **(2009)**.
2. BEN TAYEB K., LAMONIER C., LANCELOT C., FOURNIER M., PAYEN E., BONDUELLE A., *Catalysis Today*, 150(3-4): p. 207-212, **(2010)**.
3. BEN TAYEB, K., LAMONIER C., LANCELOT C., FOURNIER M., PAYEN E., BONDUELLE A., *Comptes Rendus Chimie*, 12(6-7): p. 692-698, **(2009)**.
4. GRIBOVAL A., BLANCHARD P., GENGEMBRE L., PAYEN E., FOURNIER M., DUBOIS , BERNARD, *Journal of Catalysis*, 188(1): p. 102-110. , **(1999)**
5. GRIBOVAL, A., BLANCHARD P., PAYEN E., FOURNIER M., DUBOIS , *Catalysis Today*, 45(1-4): p. 277-283, **(1998)**.
6. LAMONIER C., MARTIN C., MAZURELLE J., HARLE, GUILLAUME PAYEN, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1-4): p. 548-556, **(2007)**.
7. MAZURELLE, J, LAMONIER C., LANCELOT C., PAYEN E., PICHON, GUILLAUME, 130(1) 41-49, **(2008)**
8. HAYDEN T., DUMESIC J.A., *J. Catal.*, 103, 103, **(1987)**
9. ANDRIEU Isabelle Thèse, université de Lille **(1997)**
10. QURESHI , Husain, Gupta : *J. Chem. Soc. (A)*, 29. **(1971)**
11. CHORGADE G.S, Pope MT, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5134, **(1987)**
12. XIN F., POPE M.T., *Inorg. Chem.*, 35, 1207, **(1996)**
13. XIN F., POPE M.T, *Organometallics*, 13, 4881, **(1994)**
14. MISTRA, C., *Industrial alumina chemicals*. ACS monograph 184: Washignton D. C., **(1986)**.
15. ZHANG, Z.; HICKS, R. W.; PAULY, T. R.; PINNAVAIA, T. J., *Journal of the American Chemical Society*, 124, 1592-1593. **(2002)**
16. GALARNEAU, A. *New Journal of Chemistry*, 27, 73-79. **(2003)**
17. TOPSOE H. , CLAUSEN, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 26: p. 395-420, **(1984)**.
18. TOPSOE, H., *Applied Catalysis A: General*, 322(0): p. 3-8, **(2007)**.
19. TOPSOE, H., *Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight, in Studies in Surface Science and Catalysis, S.A.M.A.-H. D.L. Trimm and A. Bishara, Editors., Elsevier*. p. 77-102. **(1989)**
20. CRUZ, MORALES, ESPINOS, SANZ, J. *Of Sol. State. Chem*, 175, 359, **(2003)**
21. FOURNIER M., Thèse d'état, n°12404 Paris **(1976)**

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt de l'utilisation des hétéropolyanions dans le domaine de la catalyse est maintenant largement reconnu, qu'il s'agisse d'une utilisation directe en tant que catalyseurs ou comme précurseurs d'espèces actives supportées. De nombreux processus catalytiques font intervenir différents états de réduction des hétéropolycomposés. La charge de l'hétéropolyanion augmente avec son degré de réduction modifiant ses propriétés oxydo-réductrices, mais aussi acido-basiques par introduction d'acidités supplémentaires faibles. Ces modifications peuvent avoir une influence directe sur l'activité d'un catalyseur. L'étude bibliographique préalable a montré par exemple que l'emploi d'hétéropolycomposés phosphomolybdiques réduits en oxydation des alcanes permettait une augmentation significative de l'activité et de la sélectivité. Les composés réduits sont aussi plus stables que leurs analogues oxydés lorsque le pH augmente, ce qui permet de préserver l'intégrité de l'entité hétéropolyanionique dans un plus grand domaine d'utilisation. Ces dernières années, un nombre très important de publications a rapporté la synthèse de nouveaux hétéropolycomposés réduits. Dans la très grande majorité de cas, les synthèses sont conduites par voie hydrothermale, les composés obtenus pouvant être partiellement cristallisés et faire parfois l'objet de déterminations structurales sur monocristaux. Il ressort de ces études structurales, que les composés réduits obtenus sont très majoritairement des espèces où le ou les éléments introduits viennent « caper » la structure hétéropolyanionique et non remplacer un ou plusieurs atomes métalliques de la structure. Cependant, aucune de ces synthèses ne permet de contrôler le degré de réduction de l'hétéropolycomposé obtenu, les réactions s'effectuant en récipient hermétiquement clos, sous haute pression, haute température et pendant des durées excédant souvent plusieurs jours.

Le premier objectif de ce travail a donc été de mettre en place différentes techniques de réductions de composés hétéropolyanioniques, plus « douces » que les conditions hydrothermales, permettant un contrôle de la réaction en solution. Les travaux ont porté sur des systèmes de référence de type Keggin, les acides 12 silicomolybdiques $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ et 12 phosphomolybdiques $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Dans le chapitre 2, deux voies de réduction principales ont été examinées :

- La réduction par addition d'un agent chimique ne modifiant pas la composition atomique de l'hétéropolycomposé,

- La réduction par voie électrochimique, en imposant un potentiel choisi à une solution de l'hétéropolyanion à réduire.

Il a ainsi été possible de proposer des voies de synthèses maîtrisées d'hétéropolyanions à différents stades de réduction (2 et 4 électrons), ces synthèses étant effectuées par le biais d'agent réducteurs tels que le trichlorure de molybdène, l'hydrazine et le borohydrure de sodium ou encore par voie électrochimique, ce qui a nécessité la mise au point d'un dispositif expérimental de réduction par électrolyse.

Les méthodes présentées dans ce chapitre ont été développées sur deux systèmes distincts, mais peuvent être appliquées à d'autres hétéropolyanions en adaptant les conditions opératoires comme le choix du potentiel rédox du réducteur, ou du potentiel à imposer au sein de la cellule électrolytique. Cette partie du travail a été également l'occasion d'optimiser les conditions d'analyse en solution et en particulier pour la polarographie qui s'est imposée comme la méthode analytique de contrôle du degré de réduction de l'espèce la plus simple et la plus efficace.

Le chapitre 3, s'est axé sur la réduction des acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques par des agents réducteurs métalliques (étain et titane) s'incorporant au sein de l'hétéropolycomposé. Dans ce cadre, les méthodes analytiques de suivi des réactions et les principes des réductions chimiques et électrochimiques développées au chapitre 2 ont été utilisées efficacement. Il a ainsi pu être mis en évidence la formation de nouvelles espèces réduites à 4 ou 5 électrons au sein desquelles un ou deux atomes de molybdène Mo(VI) peuvent être remplacés par l'étain Sn(IV) ou le titane Ti(IV). Nous avons également montré que les différents composés réduits formés en solution à partir d'un même système et d'un même élément métallique réducteur sont liés les uns aux autres par des réactions d'évolution en solution qui ont pu être identifiées.

L'étude en solution a ainsi permis de préciser les relations de filiation entre les espèces pour les systèmes silicostannimolybdiques et phosphostannimolybdiques et d'affiner la connaissance du comportement de ces hétéropolyanions réduits et substitués en solution aqueuse.

Les structures de dérivés réduits rapportées par la littérature sont exclusivement « capées » et non substituées comme nous l'avons montré en solution. Cette contradiction a été

expliquée dans le chapitre 4, qui s'est attaché à la compréhension de la formation de l'espèce réduite substituée ou capée. Les solides obtenus par précipitation directe du milieu réactionnel présentent des stœchiométries $\text{SiMo}_{10}\text{O}_{40}\text{Sn}_2$ et $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{Sn}$ compatibles avec une structure où les atomes Sn(IV) viennent remplacer un ou deux atomes Mo(VI). Par recristallisation des solides bruts, faisant intervenir une étape de chauffage pour permettre la dissolution, la diffraction de rayon X sur monocristal, a identifié deux nouveaux hétéropolycomposés de stœchiométries $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\text{Sn}_2$ et $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\text{Sn}$, capés par un ou deux atome Sn(IV). L'étude comparée des solides bruts et recristallisés fait donc apparaître une modification de la stœchiométrie des composés, consécutive à la recristallisation. Cinétiquement, la formation d'un composé de « substitution » est favorisée, alors qu'un contrôle thermodynamique de la réaction (chauffage, conditions hydrothermales) induit la formation d'espèces capées. Dans tous les cas, la remise en solution des solides conduit à la formation des espèces disubstituées en solution.

Le dernier chapitre a permis de réaliser des essais sur les différents types de composés obtenus afin d'évaluer l'influence de la réduction et de la structure capée ou substituée sur la sulfuration dans l'optique d'une utilisation en catalyse d'HDS. Nous avons pu mettre en évidence que les composés préalablement réduits se sulfurent mieux que les formes non réduites. De même les espèces capées montrent des taux de sulfuration plus élevés que les espèces « substituées ». Dans ce chapitre, un composé polymère mésoporeux molybdène étain sous sa forme sel de sodium a été préparé et caractérisé.

Ce travail d'obtention sélective d'espèces capées ou substituées pré-réduites à partir d'espèces hétéropolyanioniques silico et phosphomolybdique peut s'ouvrir d'autres systèmes hétéropolyanioniques offrant la possibilité de préparer une grande variété de solides à valences mixtes, recherchés en catalyse.

Pour la catalyse d'hydrotraitement, nous avons mis en évidence l'intérêt de partir d'espèces pré-réduites car celles-ci conduisent à une meilleure sulfuration. L'utilisation de solutions d'imprégnation à base d'espèces réduites pourrait donc permettre la synthèse de catalyseurs plus performants. De plus, ce travail a montré que parmi les espèces réduites, les espèces « capées » apparaissent plus sulfurables que leurs homologues non capées, justifiant l'intérêt de développer des précurseurs de ce type pour la catalyse par les sulfures.

Annexes

Annexe 1 : Polarographie

1) Principe de la polarographie :

La polarographie permet l'analyse quantitative et qualitative d'espèces chimiques électroactives en solution. Lorsque la solution est un mélange, la polarographie permet de déterminer simultanément leur présence à la condition que l'un, au moins, des processus électroniques qui les caractérisent, soit différent et que ces espèces soient électroactives.

Dans le cas où les espèces électroactives ne sont pas stables, si la cinétique de la réaction électrochimique est nettement plus rapide que la cinétique de décomposition (ce qui est souvent le cas), l'observation d'états d'oxydation ou de réduction peu stables devient possible.

Le principe de la méthode est basé sur l'enregistrement et l'interprétation des courbes intensité-potentiel $I=f(E)$. On applique une tension variable entre deux électrodes et on mesure l'intensité du courant qui traverse la solution. La tension doit rester constante au cours de la mesure de l'intensité. Dans le cas où un échange électronique est possible, la variation d'intensité du courant, fonction de E , est appelée polarogramme ou vague polarographique.

2) Courant de diffusion:

Si la réaction d'échange électronique est rapide, la cinétique du système est limitée par le transfert de matière. Il se crée un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et le reste de la solution, dans un domaine appelé couche de diffusion (Cf. figure A1-1), ce qui entraîne une migration des espèces, de la solution vers l'électrode.

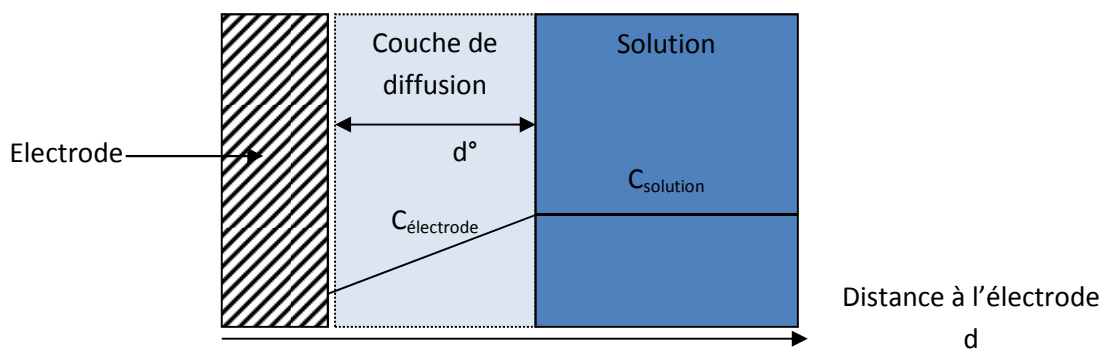


Figure A1-1 : Couche de diffusion

Le modèle de Nernst consiste à considérer que l'épaisseur de la couche de diffusion reste constante au cours du temps au voisinage de l'électrode. Cette épaisseur dépend de la vitesse de rotation de l'électrode dans le cas de l'utilisation d'une électrode tournante.

Généralement, on considère que le courant de diffusion varie linéairement avec l'épaisseur de la couche de diffusion (gradient de concentration) :

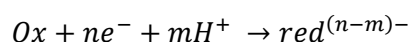
$$i_D = \pm k_D(C_{\text{solution}} - C_{\text{électrode}})$$

où C_{solution} et $C_{\text{électrode}}$ sont respectivement les concentrations en oxydant (ou réducteur) en solution et au voisinage de l'électrode, et k_D un coefficient de proportionnalité. Par convention, le courant de diffusion de réduction (cathodique) est pris négatif.

C'est cette valeur du courant de diffusion qui est mesurée, au cours de l'analyse polarographique, pour chaque incrément de potentiel appliqué.

3) Potentiel de demi-vague :

Soit la réaction de réduction à l'électrode suivante :



La valeur du potentiel de demi-vague, pour l'échange impliquant n électrons supposé réversible, suit la relation de Nernst ^[1]:

$$E = E'^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

$$E'^{\circ} = E^{\circ} - \frac{RT}{mF} pH + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}$$

Où E'° est un potentiel standard apparent dépendant du milieu. Dans le cas d'un échange réversible, la variation du potentiel de demi-vague (ici E'°) traduit les interactions des espèces en solution.

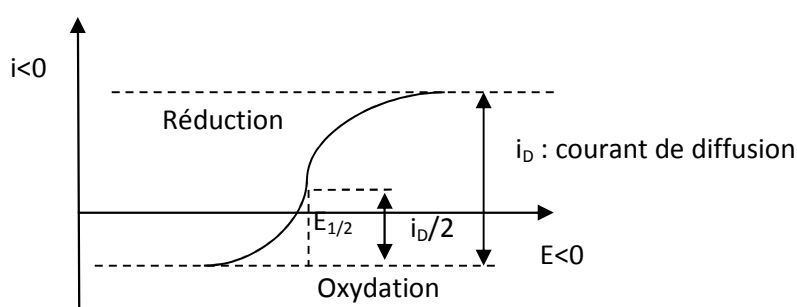


Figure A1-2 : Potentiel de demi-vague

4) Aspect expérimental :

L'analyseur polarographique utilisé est un appareil TACUSSEL (POL 150) équipé du logiciel Tracemaster 5.

Trois électrodes sont utilisées :

- Une électrode de référence du type Ag/AgCl
- Une électrode auxiliaire de platine
- Une électrode de travail tournante en platine ou carbone vitreux.

La concentration des solutions étudiées par polarographie est comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} mol.L⁻¹. Un signal de potentiel continu par échelons est appliqué à l'électrode de travail. La durée de chaque échelon choisie par l'expérimentateur, est égale à 0,1 seconde et l'amplitude de l'échelon à 1 mV. Avant chaque enregistrement, la solution est désoxygénée pendant 300 secondes sous flux d'argon.

Référence bibliographique :

1. NERNST, W., *Z. phys.Chem.*, **4**, 129, (1883)
2. BARD A.J., FAULKNER L.R., *Electrochimie "Principes, méthodes et applications"*, Masson, Paris (1983).

Annexe 2: RMN

1) Principes généraux de la résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) repose sur l'existence de moments magnétiques nucléaires. Le moment magnétique de spin nucléaire, noté μ_I est associé au moment de spin nucléaire I , par la relation :

$$\mu_I = \gamma_I I$$

avec γ_I rapport gyromagnétique du noyau.

L'application d'un champ magnétique externe et uniforme B° à un ensemble de spins induit l'orientation de ces spins et une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système, chacun des $2I + 1$ états correspondant à un état d'énergie différent. La résonance magnétique nucléaire consiste à induire une transition entre ces différents niveaux. La fréquence associée à la transition est appelée fréquence de Larmor notée ν° , telle que :

$$\Delta E = h\nu^\circ = \gamma_I \frac{h}{2\pi} B^\circ$$

B° : champ extérieur appliqué

γ : rapport gyromagnétique du noyau observé

L'environnement électronique des atomes perturbe localement le champ magnétique perçu par les noyaux. Les électrons possèdent un moment magnétique orbital et de spin entrant en précession sous l'effet du champ magnétique imposé. Il en résulte l'apparition d'un champ magnétique induit, proportionnel à B° mais de sens opposé, qui affaiblit le champ magnétique réellement perçu par le noyau : c'est l'effet d'écran diamagnétique.

Cet écran diamagnétique est d'autant plus important que la densité électronique environnante est importante. Dans ce cas, la fréquence de résonance du noyau et donc le champ à appliquer seront d'autant plus élevés.

Par ailleurs, la déformation du nuage électronique engendré par B° crée un effet d'écran supplémentaire appelé écran paramagnétique produisant un effet inverse à l'effet diamagnétique. L'effet d'écran perçu par le noyau est donc la somme des deux effets diamagnétiques et paramagnétiques noté σ , tel que :

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para}$$

Le champ réellement perçu par le noyau devient :

$$B_{réel} = B^{\circ}(1 - \sigma)$$

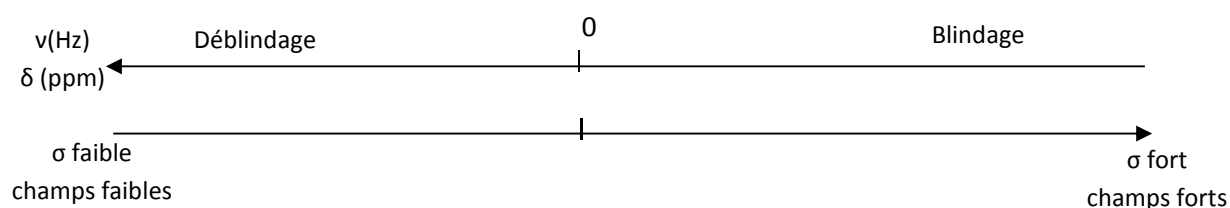
et la fréquence de résonance du noyau, devient :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B^{\circ}(1 - \sigma) = \nu^{\circ}(1 - \sigma)$$

Les spectres sont présentés en fonction du déplacement chimique δ (en ppm) par rapport à un composé de référence résonant à un champ $B_{Réf}$ de fréquence $\nu_{Réf}$ tel que :

$$\delta = \left(\frac{B_{Réf} - B_{obs}}{B_{Réf}} \right) \times 10^6 = \left(\frac{\nu_{obs} - \nu_{Réf}}{\nu_{Réf}} \right) \times 10^6$$

Ainsi, un signal fortement blindé (σ élevé non négatif) correspond à un champ à appliquer fort pour obtenir la résonance à B° fixé et le déplacement chimique correspondant est δ faible. Inversement, un signal déblindé (σ faible) correspond à un champ faible et un δ élevé.



2) Principe de la RMN MAS :

Si en solution beaucoup d'interactions magnétiques sont moyennées et ne permettent que d'observer la partie isotrope du signal, à l'état solide, les interactions font apparaître une anisotropie d'orientation qui se traduit par un élargissement important des raies et l'apparition de résonances différentes selon la direction d'observation.

L'interaction dipolaire a pour origine le champ magnétique créé au niveau de chaque atome par les moments magnétiques des atomes voisins. Il en résulte une modification des niveaux d'énergie. La rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe en faisant un angle de $54,7^{\circ}$ par rapport au champ magnétique appliqué permet d'annuler le terme en $(3\cos^2\alpha - 1)$ intervenant dans l'expression du moment dipolaire.

3) Aspect expérimental :

Les spectres RMN liquide ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre 300MHz Bruker AC300 et spectromètre 400MHz Bruker AVII 400MHz (9,4T) avec une sonde BBO.

Les spectres RMN solide ^{29}Si ont été enregistrés sur un spectromètre 400MHz Bruker AVANCE 400 (9,4T) avec une sonde CP-MAS 7mm, et les spectres RMN solide ^{119}Sn sur un spectromètre Bruker 400MHz AVANCE 400 (9,4T) et un spectromètre 100MHz AVANCE 100 (2,34T) avec une sonde CP – MAS de 4mm.

Annexe 3 : Sulfuration

Sulfuration en phase gaz

Les échantillons sulfurés en phase gaz sont activés dans un microréacteur en verre en suivant le même protocole de sulfuration que celui utilisé lors des tests thiophène. Ainsi les échantillons ont été analysés pour une température de sulfuration de 400 °C pendant 2 heures le test est réalisé à pression atmosphérique sur une masse d'environ 100 mg de catalyseur.

La sulfuration ou activation du précurseur oxyde est réalisée in-situ par une mélange H_2/H_2S dans les proportions 90/10 avec un débit total de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La rampe en température s'effectue à raison de $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 400 °C pendant un palier de deux heures. Après le palier atteint, le microréacteur est fermé, de façon à éviter le contact à l'air, et sorti du four. Ainsi le microréacteur est refroidi rapidement à température ambiante.

Annexe 4 : Caractérisations physico-chimiques

I) Adsorption – désorption d’azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d’azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse (méthode BJH ou NLDFT) et le volume poreux. Par ailleurs, l’analyse de la forme de l’isotherme et de l’hystérésis entre l’adsorption et la désorption permet d’accéder à des informations précieuses sur la morphologie du composé étudié.

1) Principe

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d’azote à la surface du solide. La température d’adsorption est la température d’azote liquide, soit 77K. La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ($P/P_0 < 0,2$). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET (Brunauer, Emmett, Teller) :

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

avec : W , masse adsorbée

W_m , masse adsorbée d’une monocouche

P , pression de l’adsorbat

P_0 , pression d’équilibre liquide-vapeur de l’adsorbat à la température de l’isotherme

C , constante B.E.T., liée à l’énergie d’adsorption de la première couche

Les valeurs de W_m et C , déterminées à partir de l’équation précédente, ainsi que la valeur de la surface utile d’une molécule d’azote (en général $16,2 \text{ \AA}^2$) permettent de calculer la surface de l’échantillon.

La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche de désorption de l’isotherme. A partir de l’équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression P à un rayon de pore :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{f \cdot V_m \cdot \gamma}{(r_p - t) \cdot R \cdot T}$$

avec :

f , facteur propre à la forme de pores ($f = 2$ pour un pore cylindrique)

V_m , volume molaire de l'azote liquide ($V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

γ , tension superficielle de l'azote liquide ($\gamma = 8,88 \text{E-}03 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)

r_p , rayon du ménisque

t , épaisseur de la monocouche adsorbée

R , constante des gaz parfaits

T , température absolue en °K

2) Conditions d'analyse

Une masse connue d'échantillon (environ 0,100 g) est dégazée à 250 °C pendant 8 h. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est effectuée à 77K sur un appareil TRISTAR de MICROMERITICS.

3) Interprétation des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption physique est un bon indicateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'analyse de ces isothermes peut être faite par comparaison avec la classification de l'IUPAC¹. L'isotherme d'adsorption de type I (Figure A4-1) est obtenue avec des adsorbants purement microporeux qui se remplissent à des pressions relatives d'autant plus basses que la taille de pores est faible.

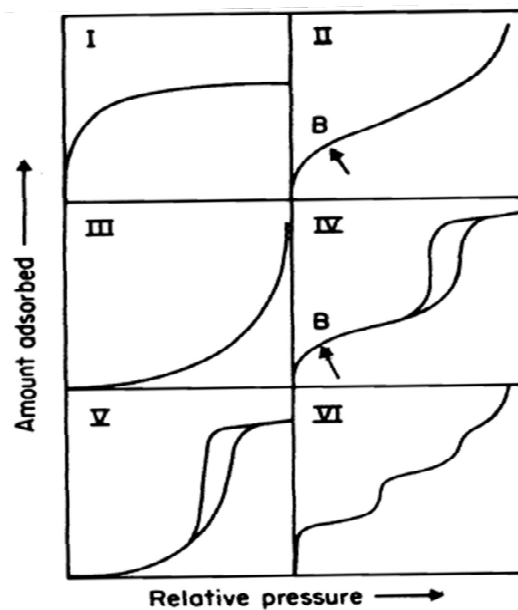


Figure A4-1. Classification des isothermes d'adsorption physiques selon l'IUPAC^[1].

L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multicouche. L'isotherme d'adsorption de type IV présente une allure similaire à celle de type II pour les basses pressions relatives. Néanmoins, pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire dans les mésopores aux hautes valeurs de P/P_0 . La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée à la désorption. Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. L'inversion de courbure au départ de l'isotherme d'adsorption caractérise une interaction adsorbant/adsorbat faible. Ce type d'isotherme est par exemple observé dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption à marches de type VI est observée uniquement dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches se forment les unes après les autres (c'est le cas pour certains carbones).

II) Diffractions des rayons X (DRX)

1) Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques selon la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

avec :

d_{hkl} , distance réticulaire

θ , angle de Bragg (rad)

λ , longueur d'onde du faisceau incident, dans notre cas, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

n , ordre des raies

2) Conditions d'analyses

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant une source CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10° et 80° (larges angles) par pas de $0,05^\circ$ (un pas toutes les 1 s).

III) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

1) Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX ou XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface particulièrement bien adaptée à la caractérisation des catalyseurs. Elle permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent également être extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

Le spectromètre utilisé est de type ESCALAB 220XL (VG Scientific). Un monochromateur permet d'obtenir une largeur de spot de 1 mm, la puissance fournie est de 100 Watts. Le vide dans la chambre d'analyse de l'appareil est de l'ordre de 10^{-10} torr. La source utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium, son énergie est de 1486,6 eV. La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Le signal enregistré est donc représentatif de la composition des premières couches atomiques (au maximum 10 nm).

Le traitement des spectres XPS a été réalisé systématiquement suivant la méthodologie suivante :

- soustraction de la contribution des raies satellites $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$,
- utilisation d'une ligne de base de type Shirley,
- décomposition des spectres à l'aide d'une fonction mixte gaussienne-lorentzienne (G/L=30%).

La spectroscopie XPS permet de quantifier, à partir de l'intensité des signaux obtenus pour chaque élément analysé d'un échantillon donné, le pourcentage atomique de l'élément considéré en se basant sur le modèle du solide infiniment épais. L'aire normalisée α_i est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\alpha_i = \frac{I_i}{SF_i \cdot T_i \cdot (1486,6 - EI_i)^{0,75}} ,$$

où I_i , SF_i , T_i et EI_i représentent respectivement l'aire du pic XPS, la section efficace, le facteur de transmission et l'énergie de liaison de l'élément i . Le calcul de l'aire normalisée pour un élément i conduit alors au pourcentage atomique X_i de l'élément considéré dans l'échantillon :

$$X_i = \frac{\alpha_i}{\sum_i \alpha_i}$$

2) Conditions d'analyse

Les solides réduits, tout comme les solides sulfurés sont introduits dans la chambre du spectromètre à l'aide d'une boîte à gants sous gaz inerte (N₂) relié à l'appareil. Ainsi, lors de toutes les étapes de sulfuration, de lavage, de stockage et de transfert en chambre d'analyse, les solides ne sont jamais mis en contact avec l'air. L'absence de réoxydation importante des catalyseurs lors de leur transfert a été vérifiée pour tous les solides analysés par l'absence de sulfates très facilement mis en évidence par cette technique (pic du S_{2p} à 169 eV).

Une méthodologie de décomposition des spectres XPS du Mo_{3d} et du S_{2p} dans le cas des catalyseurs sulfurés, a été mise au point en se basant sur des études précédemment réalisées sur ce type d'échantillons ^[2,3]. Les décompositions ont été réalisées avec le logiciel CASA XPS.

3) Décomposition des spectres XPS du S2p et Mo3d

Les spectres XPS du Mo3d des échantillons présentent une enveloppe complexe composée des contributions des différentes espèces à base de Mo. Dans le cas des échantillons sulfurés, il faut en plus tenir compte du niveau 2s du soufre. A un état chimique du molybdène correspond un doublet associé aux niveaux 3d_{5/2} et 3d_{3/2}. Au cours de la sulfuration, les différentes espèces à base de Mo qui sont mises en évidence sont :

- Mo^{IV} : MoS₂,
- Mo^V : Mo^V initialement présent et/ou oxysulfures de Mo^V,
- Mo^{VI} : Mo oxyde non sulfuré.

Le spectre du Mo3d est donc décomposé en 6 composantes si les trois degrés d'oxydation sont présents. Pour chaque espèce de Mo, des relations (ou contraintes) peuvent être établies entre les pics Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2}. Ces contraintes sont issues de la littérature et d'analyse de solides de référence.

Lorsque les échantillons sont sulfurés, la décomposition s'effectue en plusieurs étapes : dans un premier temps, le spectre du S2p doit être décomposé car cela permet d'obtenir les positions et intensités du photopic S2s présent dans le niveau du Mo3d. En effet, pour une espèce donnée, les positions et intensités des spectres du S2p et S2s sont liées entre elles par des relations mathématiques puisqu'il s'agit de deux niveaux de cœur. Ainsi, la connaissance des caractéristiques des spectres du S2p permet grâce à ces relations de déduire les positions et intensités des pics du S2s

et ce, pour les deux types de soufre rencontrés dans ces solides : S^{2-} et S_2^{2-} (S^-). Ensuite, le spectre du Mo3d est décomposé en 8 composantes, 6 pour le Mo3d et 2 pour le S2s.

Dans un premier temps, le spectre du S2p est décomposé en 4 contributions ($S_{2p3/2}^{2-}$, $S_{2p1/2}^{2-}$, $S_{2p3/2}^-$, $S_{2p1/2}^-$). Les contraintes reliant ces composantes sont résumées dans le Tableau A4-1, les relations suivantes devant en effet être respectées :

- $I(S_{2p3/2})/I(S_{2p1/2}) = 2$, I étant l'aire du pic ;
- $EI(S_{2p1/2}) - EI(S_{2p3/2}) = 1,2$ eV, EI étant l'énergie de liaison.

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
$S_{2p3/2}^{2-}$ (A)	A	/	161,9 ; 161,3
$S_{2p1/2}^{2-}$ (A')	A*1,1		A*0,5
$S_{2p3/2}^-$ (B)	A*1	/	163,3 ; 162,7
$S_{2p1/2}^-$ (B')	A*1,1		B*0,5

Remarque 1 : « x ; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur des pics est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al2p, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

Tableau A4-1 : Paramètres XPS utilisés pour décrire les contributions du S2p.

En ce qui concerne la décomposition du spectre XPS du Mo_{3d}, les contraintes suivantes doivent être respectées :

- $I(S_{2p})/I(S_{2s})$ est compris entre 1,3 et 1,5 ;
- $EI(S_{2s}) - EI(S_{2s3/2})$ est compris entre 64 et 65 eV ;
- $I(Mo_{3d3/2})/I(Mo_{3d5/2}) \approx 0,67$;
- $EI(Mo_{3d3/2}) - EI(Mo_{3d5/2}) = 3,15$ eV.

L'ensemble des contraintes appliquées est résumé dans le Tableau A4-2 et un exemple de décomposition est présenté sur la Figure A4-2.

Contribution	Contrainte largeur à mi-hauteur (FWHM)	Contrainte intensité	Contrainte position (eV)
S_{2s}^{2-} (C)	C	(A+A')/1,5; (A+A')/1,3	226,3 ; 225,9
S_{2s}^{-}	C*1	(B+B')/1,5; (B+B')/1,3	227,7 ; 227,3
$Mo_{3d5/2}^{4+}$ (D)	D		229,2 ; 228,7
$Mo_{3d3/2}^{4+}$	D*1	D*0,62	D + 3,15
$Mo_{3d5/2}^{5+}$ (E)	E		231,5 ; 230,5
$Mo_{3d3/2}^{5+}$	E*1	E *0,66	E + 3,15
$Mo_{3d5/2}^{6+}$ (F)	F		233,5 ; 232,5
$Mo_{3d3/2}^{6+}$	F*1	F *0,66	F + 3,15

Remarque 1 : « x ; y » signifie : valeur comprise entre x et y.

Remarque 2 : la largeur à mi-hauteur des pics du Mo est, dans tous les cas, déduite de celle de l'Al2p, ce niveau étant la référence commune à tous les catalyseurs.

Tableau A4-2. Paramètres XPS utilisés pour décrire les contributions du Mo3d.

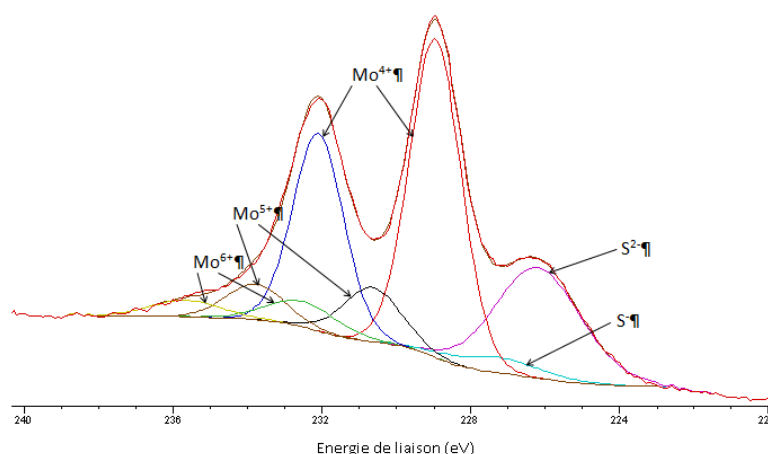


Figure A4-2. Exemple de décomposition du spectre XPS du Mo_{3d}

IV) Microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR)

Les échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à transmission sur un microscope TECNAI (200 kV) équipé d'un filament en LaB₆. Les solides sulfurés sont dispersés dans de l'éthanol. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une grille en cuivre à trous de 200 mesh, recouverte d'un film de carbone à trous.

V) Spectroscopie UV-visible

Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 900 nm, sur un spectromètre UV-Visible-Proche IR, modèle Lambda 19, de chez Perkin Elmer. L'optique est constituée d'un double monochromateur à réseaux holographiques, de source tungstène/halogène et deutérium préalignés. La précision photométrique est de $\pm 0,003$ A en UV-Visible, et la répétabilité en longueurs d'ondes (déviations standard) ± 0.01 nm en UV-Visible. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de balayage en longueur d'onde de 240 nm/mn.

Ce spectromètre est équipé d'une sphère d'intégration, que nous avons utilisée pour les mesures de réflectance diffuse, sur les solides.

VI) Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicollet 510 dont la résolution est de 4 cm^{-1} . Les pastilles d'environ 200 mg sont réalisées avec une teneur en masse de 1 % dans KBr. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

VII) Analyses thermiques (ATG-ATD)

Les analyses ATG ont été effectuées sur une thermobalance 2960 SDT (Simultaneous ATG and DSC), de TA Instruments. Ces analyses ont été réalisées sur une masse d'échantillon voisine de 50 mg, sous flux d'air ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), avec une rampe de montée en température de 5°C par minute jusqu'à 500°C .

VIII) Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les mesures RPE ont été réalisées au Centre Commun de Mesure de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre Bruker E580 ELEXYS. Le tableau ci-dessous récapitule les paramètres d'enregistrement des spectres pour des températures de 110 ou 4 K.

Références bibliographiques:

1. SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUJ, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T., *REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619. **(1985)**
2. FRIZI, N.; BLANCHARD, P.; PAYEN, E.; BARANEK, P.; REBEILLEAU, M.; DUPUY, C.; DOTH, J. P., *Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase. Catalysis Today*, 130, 272-282. **(2008)**
3. GANDUBERT, A. D.; KREBS, E.; LEGENS, C.; COSTA, D.; GUILLAUME, D.; RAYBAUD, P., *Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study. Catalysis Today*, 130, 149-159. **(2008)**

Annexe 5 : Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie est une méthode électrochimique d'analyse basée sur l'enregistrement du courant faradique en fonction d'un potentiel variable imposé. Elle permet entre autre d'examiner la réversibilité des processus d'oxydoréduction.

1) Principe de la méthode :

En appliquant à l'électrode de travail un balayage de potentiel variable au cours du temps, on enregistre directement les courbes intensité/potentiel ($i - E$). En voltampérométrie, le balayage de potentiel, en général linéaire avec le temps, se fait avec une vitesse usuellement comprise entre 40mV/s et 10V/s. Le sens de balayage peut être inversé, pour un potentiel d'inversion E_{inv} , l'ensemble de l'expérience étant alors appelé voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme obtenu est alors constitué de 2 courbes correspondants respectivement au balayage « aller » et au balayage « retour » (figure A5-1).

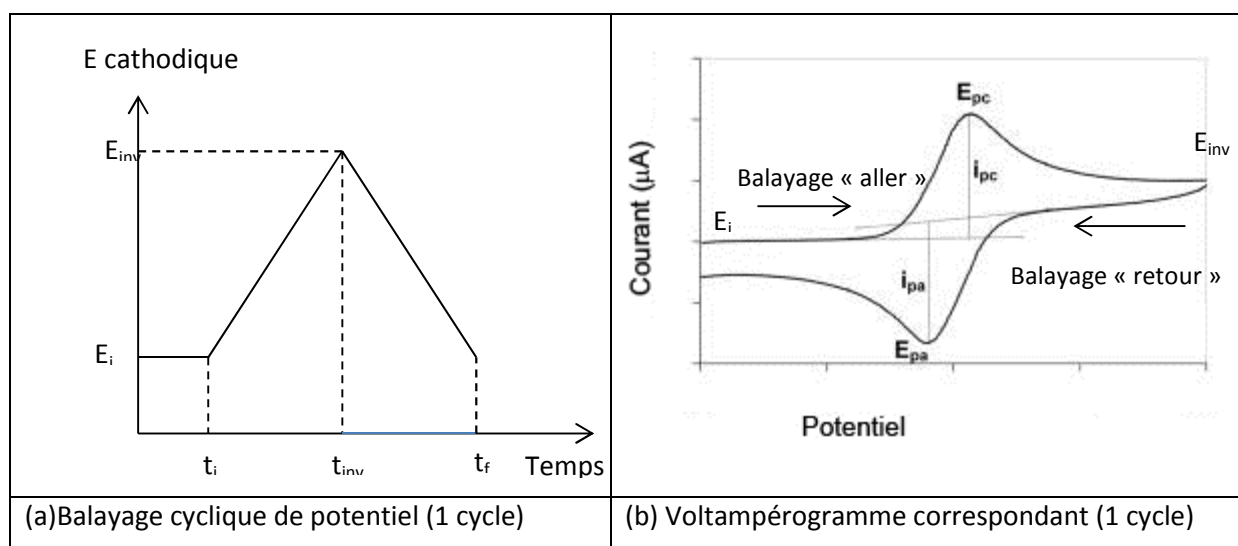
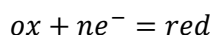


Figure A5-1 : Courbes de balayage de potentiel (a) et voltampérogramme correspondant (b)

2) Interprétation de l'allure des courbes :

Considérons la réaction :



Les conditions initiales sont prises telles que $[Red]=0$. Le potentiel initial E_i est choisi tel qu'aucune réaction ne se produise à l'électrode. En choisissant une variation linéaire du potentiel avec le temps (avec une vitesse v en V/s), le potentiel E_t à chaque instant est donné par :

$$\text{Pour } t < t_{inv}, \quad E_t = E_i - vt$$

$$\text{Pour } t > t_{inv}, \quad E_t = E_i - 2vt_{inv} + vt$$

Interprétation de la courbe :

Lorsque le potentiel diminue, la vitesse de la réaction de réduction augmente, d'où l'accroissement du courant cathodique. Quand la vitesse de disparition de l'espèce « ox » devient trop grande, sa concentration à l'électrode s'annule ; à partir de ce moment, seul intervient le courant de diffusion qui varie en $1/\sqrt{\pi Dt}$ en supposant la diffusion linéaire (D est le coefficient de diffusion). Il s'en suit une décroissance du courant cathodique avec le temps, donc avec E . Au début du balayage retour, la concentration en espèce « red » est importante au voisinage de l'électrode, l'augmentation du potentiel induit l'apparition d'un courant anodique d'oxydation et la courbe intensité potentielle obtenue à la même allure que la courbe obtenue à l'aller.

3) Critère de réversibilité des systèmes rédox :

L'observation des courbes montre que les intensités des courants de réduction et d'oxydation passent par des maxima, appelés pics d'intensité. Les valeurs des potentiels correspondants à ces intensités sont appelées potentiels de pic cathodique E_{pc} ou de pic anodique E_{pa} .

L'écart entre les potentiels de pics anodique et cathodique $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ est un critère très utile pour reconnaître un système réversible. Ainsi, bien que ΔE_p dépende quelque peu de la valeur du potentiel d'inversion E_{inv} , sa valeur reste très proche de $2,3RT/nF$ (T en K, F constante de Faraday et R constante du gaz parfait) soit $59\text{mV}/n$ à 25°C , où n est le nombre d'électrons échangés ^[1] (figure A5-2). Lors de balayages successifs, les intensités de pics cathodique et anodiques décroissent jusqu'à ce qu'il s'établisse un régime d'équilibre. A ce moment, $\Delta E_p = 58\text{mV}/n$ à 25°C ^[2].

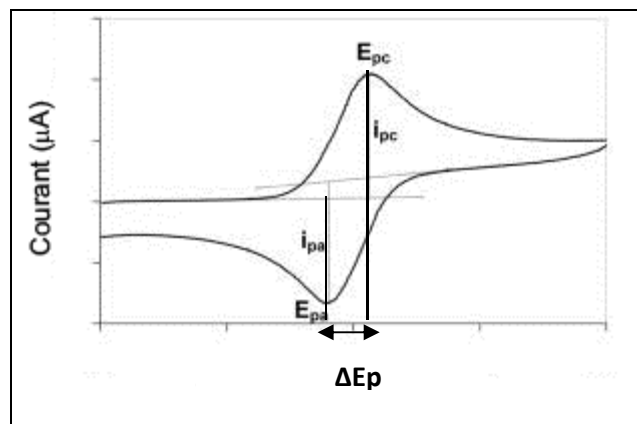


Figure A5-2 : Réversibilité et différence de potentiel de pics

4) Aspect expérimental :

Les analyses de voltampérométrie cyclique sont réalisées à l'aide d'un dispositif Radiometer Analytical Voltalab PGZ 301 Dynamic ECS Voltammetry, les acquisitions se faisant avec le logiciel Voltmaster 4.0.

L'expérience nécessite l'utilisation d'un montage à 3 électrodes statiques :

- 1 électrode de travail constituée par un fil de platine
- 1 contre électrode constituée par un fil de platine
- Une électrode de référence au Calomel Saturé (ECS) de potentiel constant $E_{ECS} = + 243 \text{ mV}$ à 25°C , par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Remarque :

Au cours des expériences de voltampérométrie cyclique présentées dans ce travail, le balayage de potentiel a toujours été réalisé en sens inverse de celui proposé ici, le courant anodique d'oxydation ayant toujours été enregistré au balayage « aller » et le courant de réduction au balayage « retour ».

Références bibliographiques:

1. BARD A.J., FAULKNER L.R., *Electrochimie "Principes, méthodes et applications"*, Masson, Paris (1983).
2. MATSUDA H., AYABE Y., *Z. Electrochem.*, 59, 494, (1955).

Résumé :

Les hétéropolyanions (HPA) possèdent des propriétés acidobasiques et rédox remarquables qui en font des composés particulièrement attractifs en catalyse. Ces HPA peuvent subir une modification de leur degré de réduction au cours de la réaction catalytique, ils peuvent également être utilisés directement à l'état réduit pour augmenter leurs performances. Dans ce contexte, ce travail présente diverses voies de synthèse permettant le contrôle de l'état de réduction d'hétéropolyanions issus des acides $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ de structure de Keggin.

Les HPA réduits à 2 et 4 électrons ont pu être obtenus en solution et sous forme de sels, par utilisation d'agents réducteurs comme $MoCl_3$, N_2H_4 et $NaBH_4$ ou par électrolyse à potentiel imposé. L'emploi d'agents réducteurs métalliques comme l'étain et le titane a également permis d'isoler de nouveaux composés réduits incorporant Sn et Ti au sein de leurs structures. Une étude de ces espèces en solution et à l'état solide montre qu'un contrôle cinétique de la réduction favorise l'obtention d'espèces « substituées » où le métal réducteur remplace 1 ou 2 atomes de molybdène dans la structure. En revanche, des conditions thermodynamiquement plus « dures » induisent la formation d'entités où les atomes Sn et Ti viennent « caper » l'hétéropolyanion. Deux nouvelles structures « monocapée » $((IV)\alpha[SiMo_{12}O_{40}Sn(OH_2)_2]^{4-}, (TBA^+)_4)$ et « bicapée » $((IV)\alpha[SiMo_{12}O_{40}(SnO)_2]^{4-}, (TBA^+)_4)$ ont ainsi pu être caractérisées par diffraction de rayon X sur monocristal. Une ouverture en catalyse d'HDS est également proposée, mettant en évidence une meilleure sulfuration des espèces réduites en particulier pour les composés « capés ».

Mots clefs : Hétéropolyanions, Réduction, Electrolyse, Substitution, structure de Keggin capées, Catalyse.

Abstract :

Heteropolyanions (HPA) have remarkable acidobasic and redox properties, which made of them attractive catalytic compounds. HPA can modify their reduced states during catalytic processes, they also can be used to improve catalytic performances. In this context, this work presents various ways of reduced heteropolyanions synthesis descended from $H_4SiMo_{12}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$ Keggin acids, allowing a reduction state control.

2 and 4 electrons reduced HPA's have been obtained in solution or as various salts, by using reducing agents as $MoCl_3$, H_2N-NH_2 and $NaBH_4$ or electrolysis. New reduced compounds incorporating Sn or Ti in their structures have been isolated using metallic reducing agent like tin or titanium. Solution and solid state studies show that kinetic control of the reaction facilitates substituted species formation, in which one tin or titanium atoms can replace molybdenum atoms. In contrast, harder thermodynamic reactions conditions induce the formation of tin or titanium capped compounds. 2 news mono capped $((IV)\alpha[SiMo_{12}O_{40}Sn(OH_2)_2]^{4-}, (TBA^+)_4)$ and bi capped $((IV)\alpha[SiMo_{12}O_{40}(SnO)_2]^{4-}, (TBA^+)_4)$ structures have been described by mono cristal DRX. A catalytic opening HDS study is also proposed, showing a best sulfuration of the pre reduced species, particularly capped species.

Key words: *Heteropolyanions, reduction, electrolysis, substitution, Keggin capped structures, catalysis.*