

N° d'ordre :3005

# THÈSE

Présentée à

**L'Université des Sciences et Technologies de Lille**

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Spécialité Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Par

**Nathalie CALIN**

**Etude thermique de quelques sels d'hétéropolymolybdates.  
Mise en évidence d'interactions anion-anion et  
anion-cation à l'état solide.**

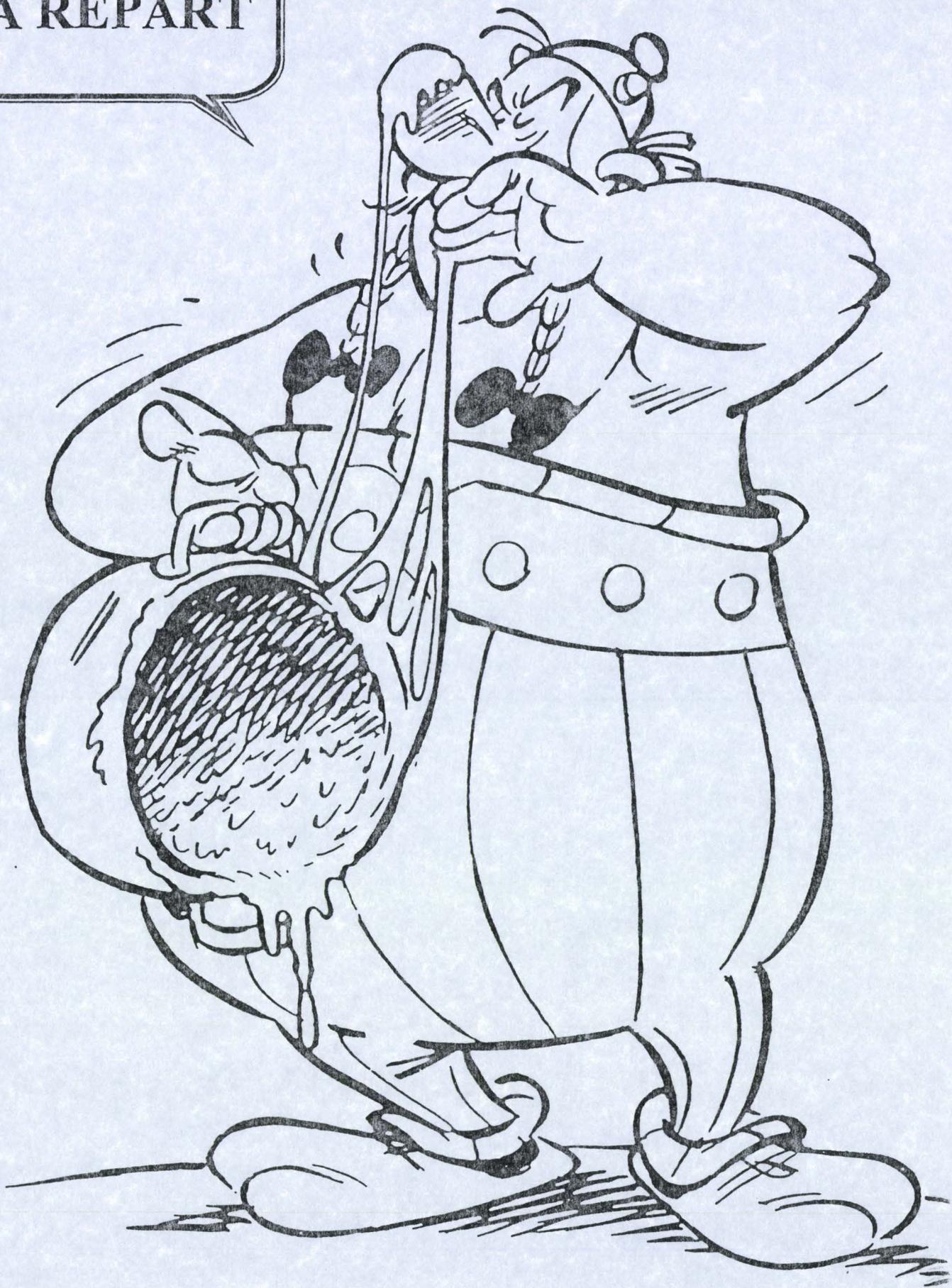
Soutenue le 29 octobre 2001 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

Président :	M. G. HERVE
Rapporteurs :	M. F. DI RENZO M. J-L. DUBOIS
Examineurs :	M. J-C. BOIVIN M. J-C. MERLIN M. E. PAYEN M. M. FOURNIER



UN HPA ET  
CA REPART



*Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse de Lille, UPRESA CNRS 8010, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Gérard HECQUET pour m'avoir accueillie dans le laboratoire ainsi qu'à ses successeurs Messieurs Marc-Jacques LEDOUX et Edmond PAYEN, son actuel directeur.*

*Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur Francesco DI RENZO, Directeur de recherche de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et de Monsieur Jean-Luc DUBOIS, Ingénieur de recherche de la société ATO-FINA, et je leur suis reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à Messieurs Gilbert HERVE, Professeur à l'Université de Versailles St Quentin en Yvelines, Jean-Claude BOIVIN, Professeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Jean-Claude MERLIN, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille qui me font l'honneur de participer à ce jury.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur Michel FOURNIER, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille qui a accepté de diriger ce travail et qui m'a fait profiter de ses compétences scientifiques.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Hervé VEZIN, pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse en RPE.*

*Je remercie aussi Madame Claudette GUELTON, pour sa gentillesse et pour m'avoir initiée aux techniques d'analyse thermique, qu'elle profite de sa retraite bien méritée.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Catherine MELIET et à Monsieur Bertrand REVEL, Techniciens, pour leur disponibilité et leur aide en RMN.*

*Je remercie du fond du cœur Monsieur Daniel COUTURIER, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, ainsi que son équipe de chercheurs (David, Philippe, Isabelle) pour leur gentillesse, leur disponibilité et surtout l'aide qu'ils m'ont apportée pour l'impression de ce mémoire.*

*Je n'oublierai pas de remercier « Maman Mimi », Nono, Annie et Ludo pour leur gentillesse et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée au cours de mes nombreuses tâches administratives...*

*Bien évidemment je remercie la joyeuse bande de jeunes chercheurs du laboratoire de Catalyse pour leur bonne humeur et plus particulièrement Sophie-Charlotte et Leila pour leur soutien dans les moments difficiles.*

*Une pensée toute particulière à Didy et Franckounet (ils se reconnaîtront !!).*

*Enfin je remercie mes parents qui m'ont « supportée » et soutenue jusqu'à ce jour.*

## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>p1</b>
<b>Chapitre 1 : Bibliographie</b>	<b>p4</b>
1.1. Définition des hétéropolyanions	p4
1.2. Structures des hétéropolyanions	p5
1.2.1. La structure de type Keggin	p5
1.2.1.1. L'hétéropolyanion	p5
1.2.1.2. Le réseau cristallin	p8
1.2.1.3. Structures de Keggin lacunaire et dérivés substitués	p9
1.2.2. La structure de type Dawson	p10
1.2.3. Autres structures particulières parmi d'autres	p14
1.3. Propriétés des hétéropolyanions	p15
1.3.1. L'acidité de Brönsted en solution	p15
1.3.2. Propriétés redox	p16
1.3.3. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution	p18
1.3.4. Stabilité thermique des hétéropolyanions massiques	p19
1.4. Les différents domaines d'application	p20
Références bibliographiques du Chapitre 1	p22
<b>Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation par voltampérométrie des composés hétéropolyanioniques</b>	<b>p27</b>
2.1. Synthèses	p27
2.1.1. Composés à structure de type Keggin	p27
2.1.2. Composés à structure de type Dawson	p38

2.2. Caractérisation par voltampérométrie	p40
Conclusion	p53
Références bibliographiques du chapitre 2	p54

### **Chapitre 3 : Etude par voltampérométrie des composés hétéropolyanioniques en solution**

3.1. Composés à structure de type Keggin	p60
3.1.1. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	p60
3.1.2. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$	p66
3.1.3. Composés de la famille de l'ion $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	p70
3.2. Composés à structure de type Dawson	p71
Conclusion	p73
Références bibliographiques du Chapitre 3	p74

### **Chapitre 4 : Etude de composés hétéropolyanioniques par spectroscopies infra-rouge et Raman**

4.1. Etude par spectroscopie infra-rouge	p77
4.1.1. Composés de structure de type Keggin	p77
4.1.1.1. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	p77
4.1.1.2. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$	p83
4.1.1.3. Composés de la famille de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}$	p90
4.1.1.4. Composés de la famille de l'ion $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	p93
4.1.1.5. Comparaisons de composés de type Keggin	p96
4.1.2. Composés de structure de type Dawson	p97
4.2. Etude par spectroscopie Raman	p100
4.2.1. Composés de structure de type Keggin	p100
4.2.1.1. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	p100
4.2.1.2. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$	p106

4.2.1.3.	Composés de la famille de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}$	p114
4.2.1.4.	Composés de la famille de l'ion $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	p118
4.2.2.	Composés de structure de type Dawson	p121
Conclusion		p124
Références bibliographiques du Chapitre 4		p127

## **Chapitre 5 : Etude des composés hétéropolyanioniques par résonance magnétique nucléaire du phosphore**

5.1.	Rappels sur la RMN à l'état solide	p131
5.1.1.	Généralités sur la technique RMN	p131
5.1.2.	La RMN à l'état solide	p132
5.2.	Résultats expérimentaux	p133
5.2.1.	Appareillage et conditions d'acquisition des spectres de RMN MAS $^{31}\text{P}$	p133
5.2.2.	Résultats expérimentaux	p133
5.2.2.1.	Sels de la famille de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	p133
5.2.2.2.	Sels de la famille de l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$	p142
5.2.2.3.	Comparaison des composés à structure de type Keggin avec et sans vanadium	p150
5.2.2.4.	Composés à structure de type Dawson	p151
Conclusion		p156
Références bibliographiques du Chapitre 5		p158

## **Chapitre 6 : Etude des composés hétéropolyanioniques par analyse thermogravimétrique**

6.1.	Acides de structure de type Keggin	p162
6.2.	Sels de sodium et d'ammonium des composés à structure de type Keggin	p166

6.3. Sels de pyridinium des composés à structure de type Keggin	p171
6.4. Sels de tétrabutylammonium (TBA) et tributylammonium des composés à structure de type Keggin	p176
6.5. Sels d'ammonium de composés à structure de type Keggin dont le degré d'oxydation de l'atome de vanadium est IV	p180
6.6. Composés de la famille $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}\text{H}$	p182
6.7. Composés à structure de type Dawson	p186
Conclusion	p190
Références bibliographiques du Chapitre 6	p192

**Chapitre 7 : Etude des composés hétéropolyanioniques traités thermiquement par spectroscopies infra-rouge et Raman et par résonance paramagnétique électronique** p194

7.1. Etude par spectroscopies infra-rouge et Raman des hétéropolycomposés traités thermiquement	p194
7.1.1. Etude des sels de pyridinium $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	p194
7.1.1.1. Cas du sel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	p196
7.1.1.1.1. Etude par spectroscopie infra-rouge	p196
7.1.1.1.2. Etude par spectroscopie Raman	p201
7.1.1.2. Cas du sel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	p205
7.1.1.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge	p205
7.1.1.2.2. Etude par spectroscopie Raman	p209
7.1.2. Etude du sel de tétrabutylammonium $(\text{TBA})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	p214
7.1.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge	p215
7.1.2.2. Etude par spectroscopie Raman	p218
Conclusion	p222
7.2. Etude par RPE des hétéropolycomposés traités thermiquement	p223

7.2.1. Présentation de la technique RPE	p224
7.2.2. Appareillage et conditions d'acquisition des spectres RPE	p227
7.2.3. Résultats expérimentaux	p227
7.2.3.1. Cas du sel de TBA $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$	p228
7.2.3.2. Cas du sel de pyridinium $(C_5H_5NH)_4PMo_{11}VO_{40}$	p234
Conclusion	p238
Références bibliographiques du Chapitre 7	p240
<b>Conclusion générale</b>	<b>p243</b>
<b>Annexes</b>	<b>p247</b>

# Introduction générale

## Introduction générale

La recherche pour l'optimisation de catalyseurs d'activation d'alcanes légers (méthane, propane, isobutane) est un enjeu industriel important.

Les polyoxométallates, et plus particulièrement les hétéropolymolybdates (tungstates) sous forme d'acide ou de sels, sont reconnus depuis quelques années parmi les meilleurs candidats de substitution aux matériaux actuels pour de nombreuses réactions (oxydation ménagée, désulfuration, isomérisation et alkylation...).

La structure très particulière des hétéropolymolybdates (tungstates) en fait des systèmes moléculaires actuellement très recherchés tant en réactivité acide qu'en réactivité oxydante. La possibilité de modifier finement la composition, à architecture constante, par remplacement sélectif d'un ou plusieurs atomes de molybdène (tungstène) permet de moduler simultanément les propriétés acido-basiques et oxydoréductrices.

Par ailleurs, la possibilité de variation de la nature du cation associé à l'hétéropolyanion dans le matériau solide laisse entrevoir des possibilités de synergies entre les différents métaux de transitions. Différentes stratégies peuvent être utilisées fonction de la nature de l'activation recherchée :

- o Synthèse de nouvelles espèces moléculaires de propriétés espérées.
- o Modification de formulation par échange de cations à partir d'une espèce moléculaire connue dans le but de générer ou de renforcer une propriété nécessaire.
- o Modification texturale de formulations connues pour augmenter le nombre de sites actifs, leur accessibilité ou renforcer la stabilité thermique du matériau.

Cependant, si le nombre d'espèces moléculaires de structures variées, et parfois inattendues, n'a cessé de croître ces dernières années, la maîtrise des synthèses des sels dérivants d'une structure choisie et souvent bien identifiée (ions de type Keggin, Dawson, Lindqvist ou Anderson par exemple) s'avère souvent délicate. Un bon exemple est l'obtention de sels de sodium du phosphovanadomolybdate  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  qui se limite à un sel mixte de composition variable du type  $\text{Na}_x\text{H}_{4-x}$  ( $x \leq 2$ ). Lorsqu'il s'agit d'obtenir des sels d'ions de transition ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ...) ou plus encore des sels mixtes, l'entreprise s'avère encore plus risquée et de nombreux travaux rapportent encore des formulations prétendues être des espèces de type Keggin par exemple sans que des caractérisations indiscutables aient pu être apportées. La difficulté est encore accrue lorsqu'il s'agit de préparer des sels peu solubles (comme  $\text{R}_4\text{N}^+$ ) car le système évolue souvent vers un polyoxométallate encore plus insoluble en cours de précipitation. Dans la plupart des cas, des mélanges complexes sont obtenus dont la composition varie d'une préparation à l'autre.

La mise au point de méthodologie de synthèse de sels de phosphomolybdates de structure connue et de texture définie est de la plus grande importance, mais il apparaît aussi important de comprendre le rôle des polyoxoanions dans les différentes réactions chimiques dans lesquelles ils interviennent. Les polyanions sont souvent utilisés sur un support qui peut modifier les propriétés catalytiques de l'espèce déposée conséquence des interactions spécifiques plus ou moins fortes avec ce support d'une part, mais aussi entre espèces déposées.

Dans l'espoir d'identifier la nature des interactions susceptibles de se manifester dans le solide catalytique mais aussi d'estimer les interactions spécifiques avec le support, il nous a paru judicieux d'étudier les polyoxométallates en solution et à l'état solide afin de définir le rôle respectif des partenaires : anion, cation et support.

Ce travail s'articulera donc en quatre parties :

- o Dans un premier temps, sera présentée, dans le deuxième chapitre, la préparation des solides hétéropolyanioniques, de structures de type Keggin et Dawson, synthétisés au laboratoire.
- o Ensuite, l'étude des interactions anion-anion et anion-cation en solution afin de tenter d'estimer l'importance des interactions espèce active-support susceptibles de se produire lors du dépôt de l'hétéropolyanion sur le support, fera l'objet du 3<sup>ème</sup> chapitre.
- o Dans les chapitres 4 et 5, nous tenterons d'identifier les structures moléculaires, les modes d'arrangement des atomes, les différentes interactions présentes dans les différents solides catalytiques grâce à l'utilisation des méthodes spectroscopiques : infra-rouge et Raman mais aussi de la résonance magnétique nucléaire du phosphore.
- o Enfin, nous étudierons dans les chapitres 6 et 7, la stabilité thermique des hétéropolysels grâce à l'utilisation de méthode de caractérisation post-traitement tels que l'infra-rouge, le Raman et la résonance paramagnétique électronique.

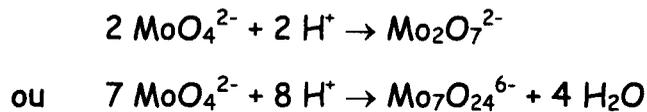
Mais avant d'aborder ces études, une mise au point bibliographique sur les propriétés physicochimiques des hétéropolyanions et sur leurs applications sera présentée dans le premier chapitre.

**CHAPITRE 1 :**  
**BIBLIOGRAPHIE**

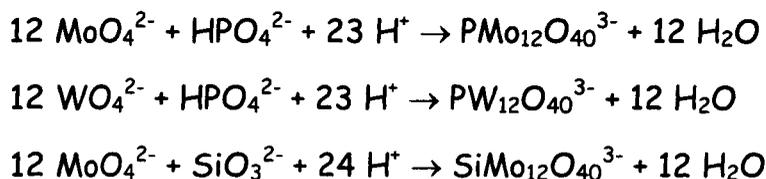
## Chapitre 1 : Bibliographie

### 1.1. Définition des hétéropolyanions (HPA) [1-13]

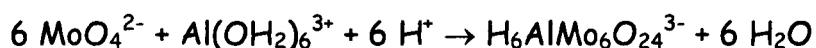
Les isopolyanions, notés  $M_kO_y^{\dagger-}$ , sont obtenus par condensation d'oxo-anions  $MO_4^{n-}$ , où M est un atome moins électronégatif que l'oxygène, souvent un atome métallique. L'espèce  $M_kO_y^{\dagger-}$  est en général une base forte et la condensation apparaît après acidification du milieu. Il y a alors création de ponts oxo entre les atomes métalliques après extension de coordinence et élimination de molécules d'eau [1]. L'ion molybdate peut ainsi se condenser en solution selon plusieurs voies dépendant, notamment de la constante diélectrique du milieu, de la force ionique et surtout de l'acidité du milieu et de la concentration.



En présence d'un oxo-anion  $XO_4^{p-}$ , où X est un atome différent de M, les atomes métalliques peuvent éventuellement s'associer autour de cet oxo-anion et la polycondensation conduit alors à une espèce mixte appelée **hétéropolyanion** souvent notée  $X_xM_kO_y^{z-}$ . On peut ainsi obtenir, par exemple, les ions 12-molybdophosphate, 12-tungstophosphate ou encore 12-silicomolybdate :



mais aussi, entre autres, des ions hexacondensés :



Les réactions sont régies par des facteurs thermodynamiques tels l'acidité du milieu, la concentration des différentes espèces, la nature du solvant...

Les hétéropolyanions sont habituellement caractérisés par le rapport du nombre d'atomes métalliques à l'atome central : M/X. De nombreux composés sont obtenus par variation de l'atome central X ( $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$  ...) ou de l'atome M ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  ...) mais aussi du rapport M/X (12, 11, 9, 6 ...).

Les isopolyanions et les hétéropolyanions font partie d'un groupe d'espèces appelées plus généralement polyoxométallates (POM). La structure de ces espèces peut être décrite comme un assemblage de polyèdres d'ions oxo  $\text{O}^{2-}$  dont le centre est occupé par l'atome M ou X par mise en commun d'un ou plusieurs ligands oxo.

## 1.2. Structures des hétéropolyanions

### 1.2.1. La structure de type Keggin

#### 1.2.1.1. L'hétéropolyanion

Les hétéropolyanions les plus couramment utilisés en catalyse présentent un rapport M/X égal à 12 et une structure dérivée de la structure dite de « Keggin » [14].

Ces hétéropolyanions sont constitués par des arrangements d'octaèdres  $\text{MO}_6$  autour du tétraèdre  $\text{XO}_4$  et, pour un même rapport M/X, plusieurs arrangements sont possibles. Plusieurs isomères peuvent ainsi être isolés selon les conditions opératoires et se distinguent par leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier spectroscopiques, différentes. Les isomères les plus

souvent rencontrés sont les isomères  $\alpha$  (structure de Keggin) représentés figure 1.1.

Il existe aussi les isomères  $\beta$  (structure dérivée de la structure Keggin), représentés figure 2.1, où un des groupes  $M_3O_{13}$  a subi une rotation de  $\pi/3$  autour d'un des axes  $C_3$ . La symétrie initialement du type  $T_d$  devient donc  $C_{3v}$  [2-4].

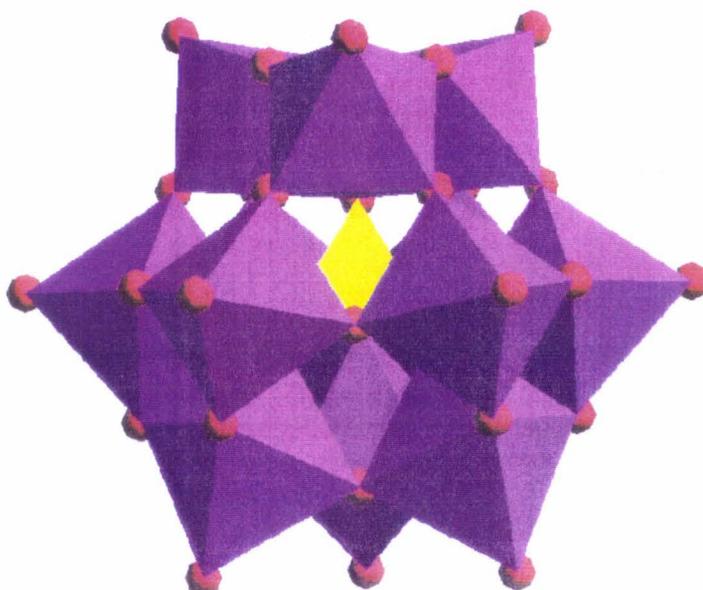


Figure 1.1: Représentation polyédrique de la structure de Keggin (isomère  $\alpha$ )

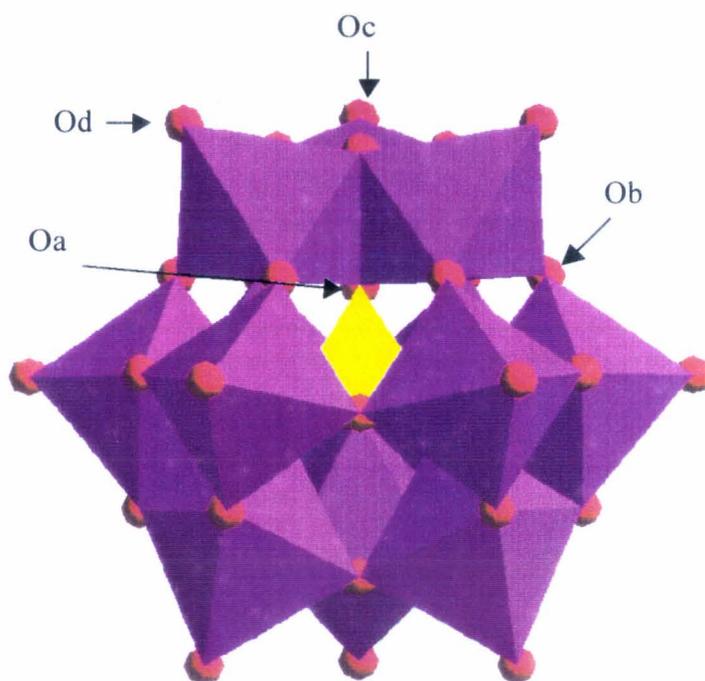


Figure 2.1: Représentation en polyèdre de coordination de la structure de Keggin  $\hat{a}$

L'hétéropolyanion de type Keggin  $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  est constitué d'un tétraèdre régulier  $\text{XO}_4$ , entouré de 12 octaèdres  $\text{MO}_6$ . Ces octaèdres s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  (symétrie  $\text{C}_{3v}$ ). Ces groupements sont reliés entre-eux par leurs sommets. Dans cette structure les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types d'oxygène différents :

- o 4 atomes d'oxygène, notés  $\text{O}_a$ , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ .
- o 12 atomes d'oxygène, notés  $\text{O}_b$ , communs aux octaèdres de 2 groupements  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  différents
- o 12 atomes d'oxygène, notés  $\text{O}_c$ , communs aux octaèdres d'un même groupement  $\text{M}_3\text{O}_{13}$

- o 12 atomes d'oxygène, notés  $O_d$ , reliés à un seul atome métallique  $M$  (oxygènes terminaux)

#### 1.2.1.2. Le réseau cristallin

La structure moléculaire d'un hétéropolyanion  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  telle que décrite précédemment est souvent appelée abusivement structure primaire. A l'état solide, ces ions forment un réseau cristallin, dont la symétrie est fonction de l'hydratation du solide et de la nature du contre-cation. Ce réseau est souvent appelé improprement structure secondaire [5].

Les hétéropolyacides cristallisent généralement à 4°C avec un grand nombre de molécules d'eau sous formes d'hydrates contenant 29 ou 31 molécules d'eau. Ces composés s'effleurissent rapidement à température ambiante pour former des hydrates à 13 molécules d'eau, plus stables. Les protons de l'hétéropolyacide  $H_nXM_{12}O_{40}$  se lient à certaines des molécules d'eau d'hydratation formant ainsi les ions dioxonium  $(H_2O)_2H^+$ . Un exemple d'arrangement structural de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}, 6H_2O [PW_{12}O_{40}^{3-}, 3H_5O_2^+]$  déterminée par G.M. Brown et coll. [6] est représentée figure 3.1.

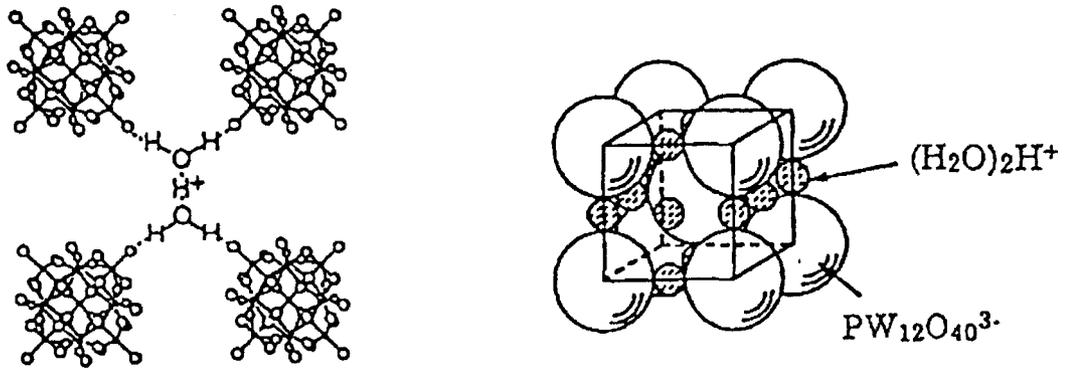


Figure 3.1: Représentation du réseau cristallin de l'hexahydrate de l'acide  $PW_{12}O_{40}H_3$  (d'après [5])

Lorsque l'on substitue partiellement les protons de l'hétéropolyacide par un cation de petite taille de polarité voisine, la structure du sel obtenu est proche de celle de l'acide [7-9] car l'arrangement des molécules d'eau gouverne le réseau cristallin. Ceci n'est plus le cas lorsque le cation est plus volumineux (le potassium par exemple) ; le réseau peut alors être compact et le solide anhydre, comme dans le cas du sel  $K_3PW_{12}O_{40}$  où les ions potassium occupent les sites des ions dioxonium  $(H_2O)_2H^+$  de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}, 6H_2O$  [10,11].

### 1.2.1.3. Structure de Keggin lacunaire et dérivés substitués

Une structure dérivée de la structure de Keggin est la structure de Keggin dite « lacunaire » ou « à structure ouverte ». Elle correspond à la structure de Keggin dans laquelle un ou plusieurs sites préalablement occupés par le molybdène ou le tungstène sont devenus vacants. Les séries obtenues correspondent à un rapport  $M/X$  de 11 [12,13,15,18] et de 9 [12,17,19], obtenues par extraction d'un ou de trois atomes métalliques d'un même groupement ou de

groupements  $M_3O_{13}$  différents. Il a été ainsi rapportés des composés de formule  $X^{n+}M_{011}O_{39}H^{(11-n)-}$  et  $X^{n+}M_{09}O_{34}H^{(13-n)-}$ , où X correspond à  $Si^{IV}$ ,  $P^V$  ou  $Ge^{IV}$  [17-20] et les équivalents avec les composés du tungstène [16].

On distingue également les dérivés substitués dans lesquels un ou plusieurs atomes métalliques de la structure dodécacondensée sont remplacés par des atomes différents. Dans le cas de l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ , l'élément remplaçant, le vanadium  $V^V$ , a des propriétés voisines de l'atome substitué, le molybdène [21]. Ce n'est pas toujours le cas, et la substitution peut également avoir lieu par un élément dont le nombre d'oxydation est très inférieur à celui de l'atome métallique remplacé (cobalt, nickel, fer...)[12,13,16,22,24]. Les anions qui renferment plusieurs atomes métalliques différents sont alors habituellement appelés ions mixtes.

### 1.2.2. La structure de type Dawson

La structure des hétéropolyanions  $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$  a été décrite par Dawson pour les composés tungstiques [25]. L'hétéropolyanion est constitué de deux groupements  $XM_9O_{34}H_6$  dérivés de la structure de Keggin [figure 4.1]. Le groupement  $XM_9$  se déduit de l'entité  $XM_{12}$  en maintenant un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$  intact et en enlevant un octaèdre  $MO_6$  à chaque groupement  $M_3O_{13}$  restant.

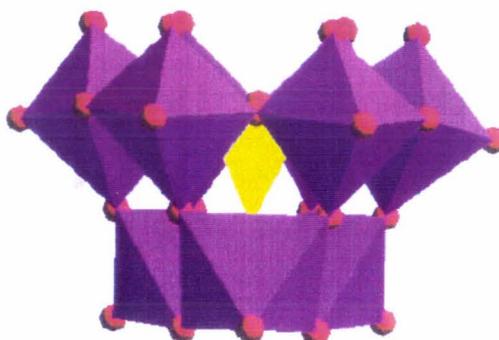


Figure 4.1: Représentation de la structure des 1/2 anions á-PM<sub>9</sub>

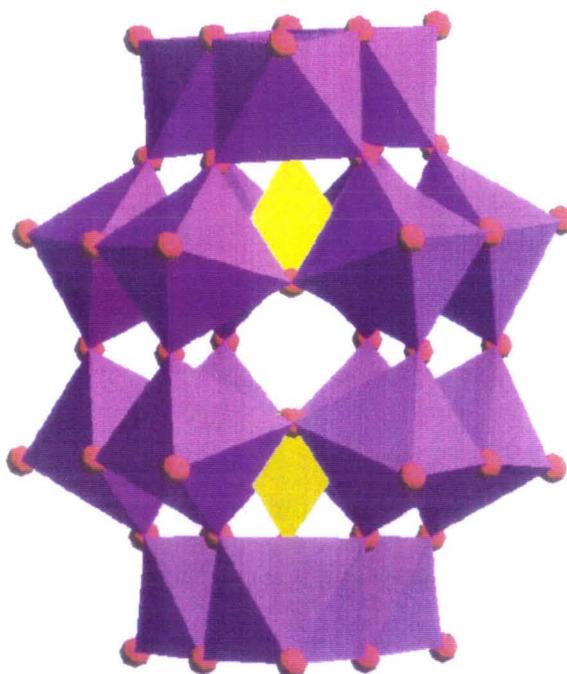


Figure 5.1: Représentation de la structure Dawson (isomère á)

Dans le cas de l'ion  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ , on note l'existence de deux formes isomères  $\alpha$  et  $\beta$ ; la structure  $\beta$  se déduit de la structure  $\alpha$  par rotation d'un des 2 groupements  $Mo_3O_{13}$  d'un angle  $\pi/3$  autour de l'axe  $C_3$ , qui relie les deux atomes de phosphore (figure 6.1)[26]. Massart et al. ont montré par RMN de  $^{31}P$  que les deux atomes de phosphore ne sont pas équivalents et que la structure

octadécacondensée correspond à l'union de deux demi-anions différents : l'un dérivant de l'entité  $\alpha$ - $\text{PMo}_{12}$  et l'autre de  $\beta$ - $\text{PMo}_{12}$  [27].

(L'isomère  $\alpha$  a une symétrie  $D_{3h}$  avec un plan équatorial perpendiculaire à l'axe qui relie les deux atomes de phosphore (axe  $C_3$ )).

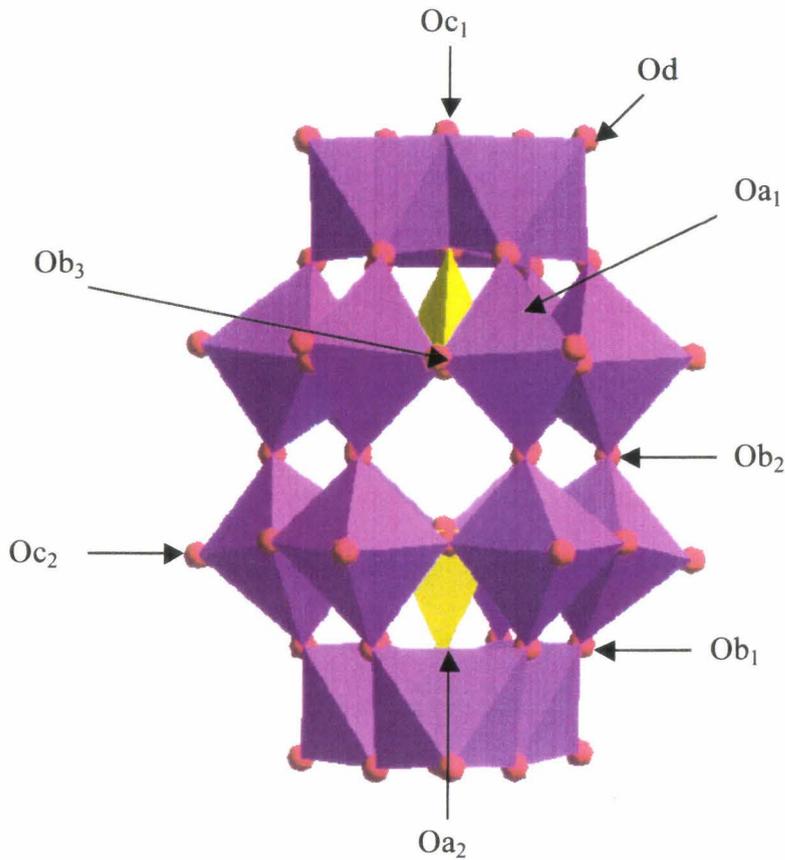


Figure 6.1: Représentation de la structure de Dawson (isomère  $\hat{\alpha}$ )

Dans le cas des composés du tungstène, plusieurs autres isomères ont pu être isolés [28-30].

Dans cette structure on distingue 8 types d'oxygène différents :

- o 6 atomes d'oxygène, notés  $Oa_1$ , communs à chaque tétraèdre et aux 2 octaèdres d'un même groupement  $M_2O_{10}$
- o 2 atomes d'oxygène, notés  $Oa_2$ , communs à chaque tétraèdre et aux 3 octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$
- o 12 atomes d'oxygène, notés  $Ob_1$ , assurant la jonction par les sommets entre les groupements  $M_2O_{10}$  et  $M_3O_{13}$
- o 6 atomes d'oxygène, notés  $Ob_2$ , assurent la jonction par les sommets entre les groupements  $M_2O_{10}$
- o 6 atomes d'oxygène, notés  $Ob_3$ , assurent la jonction entre les octaèdres des groupements  $M_2O_{10}$
- o 6 atomes d'oxygène, notés  $Oc_1$ , communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$
- o 6 atomes d'oxygène, notés  $Oc_2$ , communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_2O_{10}$
- o 18 atomes d'oxygène, notés  $Od$ , reliés à un seul atome métallique  $M$  (oxygènes terminaux)

Comme dans le cas des composés de type « Keggin », le remplacement d'un ou plusieurs atomes  $M$  est possible et assez récemment, un composé de type Dawson de formule  $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$ , où 3 atomes de tungstène sont substitués par 3 atomes de niobium, a été décrit [31-33].

### 1.2.3. Autres structures particulières parmi d'autres

Une structure particulière dans le cas où  $M/X$  est égal à 6,  $XM_6O_{24}^{n-}$ , a été proposée par Anderson [34]. Elle comprend sept octaèdres situés dans un même plan et reliés par les arêtes : 6 octaèdres entourent l'octaèdre central contenant l'hétéroatome (figure 7.1). On connaît notamment le sel d'Anderson d'aluminium  $AlMo_6O_{24}H_6(NH_4)_3$  ou de cobalt(III) [13,35-37].

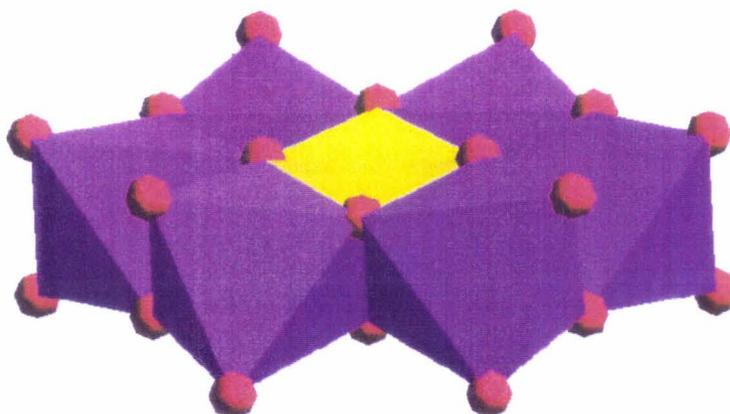


Figure 7.1: Représentation de la structure d'Anderson

Une autre structure particulière dans le cas où  $M/X$  est égal à 5/2 et où  $M$  est le molybdène,  $Na_6P_2Mo_5O_{23}$ , a également été déterminée [38]. Cet anion est composé de cinq octaèdres formant une couronne et liés entre eux par les arêtes. Deux octaèdres se lient cependant par un seul atome d'oxygène pontant. La structure globale est extrêmement distordue et donc relativement instable. Cette structure est complétée par deux tétraèdres  $PO_4$  qui se fixent à cinq octaèdres de chaque côté de la couronne (figure 8.1).

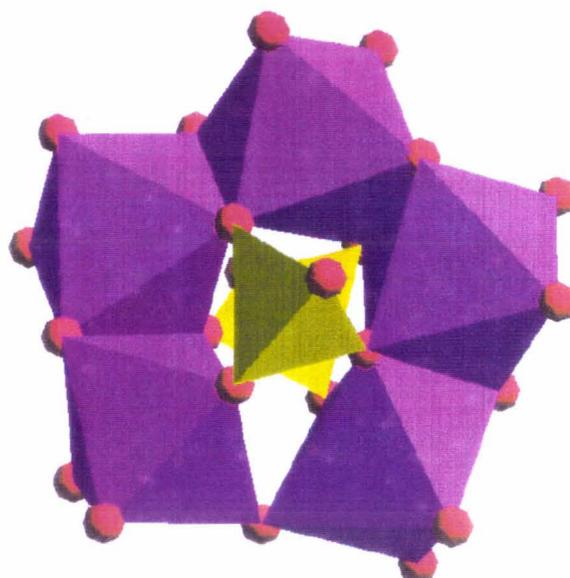


Figure 8.1: Représentation de la structure de type  $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$

### 1.3. Propriétés des hétéropolyanions

#### 1.3.1. L'acidité de Brönsted en solution

La plupart des hétéropolyacides se comportent comme des acides forts en solution aqueuse. Le degré de dissociation peut être modifié en milieu non aqueux (acétone, éthanol...). Les propriétés acides sont fonction des éléments constituant le polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion. La force de l'acide diminuerait selon l'ordre suivant :  $W^{VI} > Mo^{VI} > V^V$  et  $P^V > Si^{IV}$ .

Y. Ono et coll. [39] rapportent que la force acide dans l'acétone diminue selon l'échelle suivante :



Toutefois ces comparaisons restent discutées dans la mesure où la solvataion des ions n'est jamais prise en compte et où des inversions inattendues par rapport à l'eau, dans le cas des acides forts usuels, jettent le doute sur ces déterminations. De plus ces échelles, réalisées en solution et fortement dépendantes du solvant, rendent difficilement compte des classements à l'état solide.

### 1.3.2. Propriétés redox

En solution, de nombreux hétéropolyanions peuvent échanger des électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques. Les hétéropolyanions à structure de Keggin, sont facilement réductibles et les composés réduits peuvent être obtenus par électrolyse à potentiel contrôlé [12]. La réduction des hétéropolyanions de type Keggin en solution a ainsi été largement étudiée par les méthodes électrochimiques et notamment par la polarographie [40-44]. Réalisée sur électrode à goutte de mercure dans le cas des hétéropolytungstates ou sur électrode tournante de platine (ou carbone vitreux) dans le cas des hétéropoly-molybdates, elle permet l'observation des vagues de réduction ou d'oxydation (courbes intensité-potentiel), qui correspondent aux différents échanges électroniques.

Les propriétés redox des hétéropolycomposés dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (P, Si...). Ainsi le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vagues  $E_{1/2}$  sont faibles et moins l'ion est réductible. Ainsi l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  est plus réductible que l'ion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ . D'autre part, il est bien

connu que le potentiel d'oxydoréduction décroît selon l'ordre suivant :  $V > Mo > W$  [13].

Compte tenu du grand nombre d'atomes métalliques et des échanges mono ou biélectroniques possibles, les composés réduits à structure de Keggin sont des entités à valence mixte qui renferment des atomes métalliques à des degrés d'oxydation différents. Ils conservent la même structure que les composés parents non réduits pour un degré de réduction assez faible (jusqu'à 6 électrons). En effet pour un état de réduction supérieur, des modifications structurales apparaissent entraînant une irréversibilité des échanges électroniques. Ainsi la stabilité du polyanion n'est plus assurée. Dans certains cas, les polyanions à structure de Keggin à base de molybdène peuvent être réduits à 4 électrons avec conservation de la structure initiale [41], c'est à dire conservation de l'unité de Keggin. Cependant une isomérisation de la forme  $\alpha$  vers la forme  $\beta$  peut se produire, plus ou moins rapidement selon l'atome central [45].

Dans la structure de Keggin, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du polyanion [46-48]. La mobilité des électrons, éventuellement associés en paires, est assurée par les ponts M-O-M. On désigne usuellement par 0, II, IV, VI ... les degrés de réductions des hétéropolyanions; ils sont alors respectivement réduits à 0, 2, 4, 6 ... électrons par mole d'hétéropolyanion.

Dans la structure de Dawson, les électrons seraient partiellement délocalisés sur les 12 octaèdres constituant les ceintures hexagonales [49].

Il est à noter que les hétéropolyanions à structure d'Anderson ainsi que le composé  $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$  ne sont pas réductibles réversiblement en polarographie, probablement en raison de la présence de groupes cis-dioxo sur les atomes de métal.

La réduction de l'hétéropolycomposé sous forme solide a été plus rarement étudiée. Un mécanisme de la réduction de l'acide phosphomolybdique  $H_3PMo_{12}O_{40}$  par le dihydrogène a été proposé par Misono [50-51]. Il est cependant sans rapport avec les processus réversibles observés en solution.

### 1.3.3. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution

La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH et de la concentration des différents constituants. Les hétéropolyanions à structure de Dawson semblent favorisés en solution à des concentrations élevées en molybdène et s'ils sont en présence d'un excès de phosphore [52].

Les hétéropolyanions à structure de Keggin sont stables à pH acide. Les ions de la série  $M/X$  égal à 12 se dégradent par hydrolyse avec ou sans intermédiaire [17]. La stabilité de ces composés dépend de la nature de l'atome central donc de la charge négative superficielle et croît selon l'ordre suivant [52] :  $As \ll P < Ge \cong Si$ . Cette stabilité varie également avec la nature des atomes métalliques :  $V < Mo < W$ , qui prend en compte les facteurs cinétiques.

Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions, en solution aqueuse, est la forme  $\alpha$ . L'isomérisation de la forme  $\beta$  en  $\alpha$  est souvent très rapide en particulier pour les composés molybdiques. En revanche, en milieu hydro-organique, il est souvent possible de stabiliser la forme isomère  $\beta$ , la vitesse d'isomérisation dans un tel milieu étant lente [40].

### 1.3.4. Stabilité thermique des hétéropolyanions massiques

La température de décomposition des hétéropolyanions est une des caractéristiques les plus importantes en réactivité. En effet ces composés sont souvent utilisés dans des réactions d'intérêt industriel, comme en catalyse d'oxydation, réactions qui ont lieu à une température généralement élevée ( $T > 300^{\circ}\text{C}$ ). Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés dont les protons sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène pour former les ions dioxonium  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ . Deux types d'eau peuvent ainsi être éliminés par élévation de température :

- o L'eau de cristallisation qui est de l'eau d'hydratation, peu liée
- o L'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre.

Les composés perdent leur eau de cristallisation dans un domaine étendu de température (de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $150^{\circ}\text{C}$  selon les hydrates)[53-54]. Le composé obtenu est alors anhydre. Ils perdent ensuite leur eau de constitution lors d'un traitement thermique à plus haute température (entre  $200$  et  $400-450^{\circ}\text{C}$ ). Au-dessus de  $450^{\circ}\text{C}$ , il y a alors décomposition de la structure et formation d'un mélange d'oxydes. Ainsi l'acide phosphomolybdique se décompose en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$ .

Les facteurs cinétiques apparaissent importants puisque les mesures thermiques sont généralement faites par analyse thermogravimétrique (ATG) donc en montée de température. Il faudra alors distinguer la stabilité thermodynamique de la stabilité cinétique des composés. Ainsi les composés de tungstène se décomposent-ils plus lentement que les composés molybdiques. La stabilité thermique augmente par ailleurs avec le degré de réduction de l'hétéropolyanion [55].

Les composés à structure de Dawson ont été, jusqu'à présent, moins étudiés que les composés à structure de Keggin. Une étude par spectrométrie infra-rouge et par diffraction des rayons X a montré que l'acide  $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$  devient anhydre à une température de  $350^\circ C$  et se décompose totalement à  $640^\circ C$  [56]. En revanche, Tsigdinos note une décomposition en oxyde dès  $400^\circ C$  [52]. Une étude par analyse thermogravimétrique et RMN du phosphore montrerait une évolution de structure à partir de  $210^\circ C$  et perte d'eau de constitution à partir de  $300^\circ C$  [57].

La grande diversité des résultats obtenus au cours de la décomposition de l'hétéropolyacide montre l'influence de la méthode utilisée pour estimer la stabilité du composé.

Il est à noter que les sels d'hétéropolyanions présentent souvent un comportement différent de celui des acides correspondants. Rappelons que ces sels sont obtenus par substitution partielle ou totale des protons de l'acide par des cations. Les sels constitués de petits cations, comme  $Na^+$ , sont solubles tandis que les sels obtenus par substitution avec des cations plus volumineux tels  $K^+$  ou  $NH_4^+$  donnent des sels peu ou pas solubles. Leur réseau cristallin étant alors compact et anhydre ils sont plus stables thermiquement que les acides correspondants [58].

#### 1.4. Les différents domaines d'application

Les hétéropolyanions sont utilisés le plus souvent en catalyse dans des secteurs divers, comme la médecine [59-60], ou en photochimie [61]. Les HPA à structure de Keggin sont les catalyseurs les plus utilisés pour des réactions en

catalyse homogène comme hétérogène [62-70] qui mettent en jeu leurs propriétés acido-basiques ou oxydo-réductrices. Ces propriétés peuvent d'ailleurs être contrôlées par les éléments constituant l'hétéropolyanion et par la nature des contre-cations.

Les hétéropolyacides sont en général des acides forts, et l'une des réactions classiques qui fait intervenir cette acido-basicité est la déshydratation des alcools [71] ou les réactions d'estérification. De nombreuses réactions d'oxydation sont également catalysées par les hétéropolyanions [62-72], notamment les réactions de déshydrogénation des alcools et des acides carboxyliques. Il est habituellement admis que la catalyse d'oxydation suit un mécanisme de type Mars et Van Krevelen [73] qui consiste à oxyder le réactif par réduction du catalyseur et utilisation des ions oxo le constituant. Les lacunes oxo ainsi créées sont ensuite réoxydées par l'oxygène présent dans la phase gaz.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] J.P. Jolivet, « De la solution à l'oxyde », Interéditions / CNRS éditions (1994)
- [2] K. Yamamura, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973), 648.
- [3] Y. Sasaki, A. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48(3) (1975), 885.
- [4] K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39 (1975) 3146.
- [5] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Advances in catalysis*, 41 (1994), 119.
- [6] G.M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta. Cryst.*, B33 (1977), 1038.
- [7] H. Niiyama, Y. saito, E. Echigoya, *Int. Proc. 7<sup>th</sup>. Int. Congr. Catal.*, (1980), Kodanska, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, (1981), 1416.
- [8] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumédiène Alger (1992).
- [9] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 92 (1995), 1442.
- [10] J.A. Santos, *Proc. Roy. Soc.*, A150 (1935), 309.
- [11] J.C.A. Boeyens, G.J. Mc Dougal, J. Van R. Smit, *J. Solid. State Chem.*, 18 (1976), 191.
- [12] P. Souchay, *ions minéraux condensés*, Masson, (1969).
- [13] M.T. Pope, in " *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*", Springer Verlag, Berlin, (1983) (et références incluses).
- [14] J.F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, 144 (1934), 75
- [15] G.M. Tourné, G. Tourné, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t266, série C (1968), 1363.
- [16] T.J.R. Weakley, *Structures and Bonding*, Berlin, 18 (1974), 131.
- [17] M. Fournier, Thèse, Paris, (1976), (C.N.R.S. n°12404).
- [18] R. Contant, J.M. Fruchart, J. Hervé, A. Tézé, *C.R.*, 278C (1974), 199.

- [19] R. Standberg, *Acta. Chem. Scand.*, 28(2) (1974), 217.
- [20] M. Fournier, R. Massart, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t279, série C (1974), 875.
- [21] P. Courtin, *Rev. Chim. Min.*, 8 (1971), 75.
- [22] M. Fournier, R. Massart, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t276, série C (1973), 1517.
- [23] A.M. Qureshi, S.A. Zubairi and S.A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976), 879.
- [24] M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart, *C.R. Acad. Sc.*, t276, (1971), 1517.
- [25] B. Dawson, *Acta. Cryst.*, 6 (1953), 113.
- [26] K. Matsumoto, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16 (1975), 691.
- [27] R. Massart, R. Constant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.*, 16 (1977), 2916.
- [28] R. Contant, R. Thouvenot, *Inorg. Chem. Acta*, 212 (1993), 41
- [29] R. Acerete, Thèse de Doctorat, Université de georgetown, USA (1981)
- [30] R. Acerete, C.F. Hammer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 5384
- [31] K. Nomiya, M. Kaneko, N.C. Kasuga, R.G. Finke, M. Pohl, *Inorg. Chem.*, 33 (7) (1994), 1469.
- [32] H. Weiner, J.D. Aiken, R.G. Finke, *Inorg. Chem.*, 35 (1996), 7905.
- [33] D.J. Edlund, R.J. Saxton, D.K. Lyon, R.G. Finke, *Organometalics*, 7 (1988), 1692.
- [34] J.S. Anderson, *Nature*, 140 (1937), 850.
- [35] L.C.W. Baker, G. Foster, W. Tan, F. Scholnick, T.P. McCutcheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955), 2136
- [36] C.R. Wolfe, M.L. Block, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955), 2200
- [37] O.W. Rollins, J.E. Earley, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959), 5577
- [38] R. Strandberg, *Acta. Chem. Scand.*, 27 (1973), 1004.
- [39] Y. Ono, J.M. Thomas, *perspectives in Catalysis*, Zamaraev Ki (eds), (1992), 431 (et références incluses).

- [40] R. Massart, *Ann. Chim.*, t3 (1968), 507.
- [41] a) R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 285.  
b) R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 365.  
c) R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 441.
- [42] R. Massart, G. Hervé, *Rev. Chim. Min.*, t5 (1968), 501.
- [43] P. Souchay, R. Massart, G. Hervé, *Review of Polarography*, 14 (1967), 270.
- [44] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay, *J. of the Less Common Metals*, 36 (1974), 139.
- [45] R. Contant, J.M. Fruchart, *Rev. Chim. Min.*, 11 (1974), 123.
- [46] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, 223 (1994), 297.
- [47] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier and Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 3194.
- [48] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983), 6817.
- [49] M. Kozik, C.F. Hammer and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986), 2748.
- [50] M. Misono, N. Mizuno, T. Koyama, *Proc. 8<sup>th</sup> Intern. Cong. Catal.*, Verlag Chem., Weinheim. 5 (1984), 487.
- [51] N. Mizuno, K. Katayama, Y. Yodeda, M. Misono, *J. Catal.*, 83 (1983), 384.
- [52] G.A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.*, Springer Verlag Berlin, 76 (1978), 1.
- [53] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.*, 2(9) (1992), 971.
- [54] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22 (1983), 207.

- [55] P. Rabette, D. Olivier, 1<sup>st</sup> Int. Conf. On the Chemistry and Uses of Molybdenum, P.C.H. Mitchell Ed., Climax Molybdenum Compagny, Reading, (1973), 159.
- [56] Kh.I. Iunk, M.B. Varfolomeev, V. Khilmer, Zh. Neorg. Khim., 28(4) (1983), 936.
- [57] R.I. Maksimovskaya, G.M. Makimov, Russ. J. Inorg. Chem., 40(8) (1995), 1313.
- [58] M. Ai, J. Catal., 71(1) (1981), 88.
- [59] C.L. Hill, G.S. Kim, C.M. Prosser-McCartha and D. Judd, Mol. Eng., 3 (1993), 263.
- [60] M.T. Pope, A. Müller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30 (1991), 34.
- [61] C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic complexes, in K. Kalyanasundaram and M. Grätzel (eds.), Dordrecht, chap. 13 (1993), 307.
- [62] M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng., 29 (1987), 269 (et références incluses).
- [63] M. Misono, N. Nojiri, Appl. Catal., 64 (1990), 1 (et références incluses).
- [64] M. Misono, Stud. Surf. Sci. Catal., 75 (1993), 1 (et références incluses).
- [65] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Advances in catalysis, 41 (1995), 113 (et références incluses).
- [66] N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev., 98 (1998) ( et références incluses).
- [67] I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev, Russ. Chem. Rev., 51 (11) (1982), 1082 (et références incluses).
- [68] I.V. Kozhevnikov, Russ. Chem. Rev., 56 (1987), 813 (et références incluses).
- [69] I.V. Kozhevnikov, Catal. Rev. Sci. Eng., 37 (2) (1995), 311 (et références incluses).
- [70] I.V. Kozhevnikov, Chem. Rev., 98 (1998), 171 (et références incluses).
- [71] N. Mizuno, M. Misono, J. Mol. Catal., 86 (1994), 319.

- [72] Y. Ono, J.M. Thomas, *Perspectives in Catalysis*, Zamaraev Ki (eds.), (1992), 431 ( et références incluses).
- [73] J.E. Germain, *J. Phys. Chem.*, 70 (1973), 1048.

## CHAPITRE 2 :

# SYNTHÈSES ET CARACTERISATION PAR VOLTAMPEROMETRIE DES COMPOSES HETEROPOLYANIONIQUES

## Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation par voltampérométrie des composés hétéropolyanioniques.

### 2.1. Synthèses

Dans le but d'étudier leur comportement thermique, différents acides et sels d'hétéropolyanions à base de molybdène, phosphore ou silicium, avec ou sans vanadium, des familles de Keggin ou de Dawson ont été synthétisés.

#### 2.1.1. Composés à structure de type Keggin

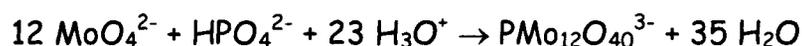
- $\alpha\text{-Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 13  $\text{H}_2\text{O}$  (sel de sodium de l'acide phosphomolybdique)

On ajoute à une solution contenant du molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.36 mole) de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% ( $3 \cdot 10^{-2}$  mole) puis goutte à goutte une solution d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  à 60% (0.94 mole). Il se forme un sel de sodium de l'hétéropolyacide  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (précipité jaune). Ce sel est récupéré par filtration, séché sous air puis conservé à  $0^\circ\text{C}$ . Il peut être recristallisé pour être purifié.

- $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 13  $\text{H}_2\text{O}$  (acide phosphomolybdique)

La synthèse de l'acide phosphomolybdique est celle décrite dans la littérature [1,2].

La réaction globale de formation de l'ion 12-molybdophosphate s'écrit :



Le sel de sodium  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  est dissout à saturation dans un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  à 32% (5/2 en volume). L'éthérate de l'hétéropolyacide est isolé par extraction à l'éther. Après addition d'eau et évaporation de l'ether, la solution aqueuse saturée d'hétéropolyacide est mise à cristalliser à froid ( $4^\circ\text{C}$ ). Des cristaux jaunes cubiques de l'hydrate à 29  $\text{H}_2\text{O}$  apparaissent après quelques jours. Après filtration et efflorescence, les cristaux de l'hydrate à 13  $\text{H}_2\text{O}$  sont récupérés.

○  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (sel de pyridinium de l'acide phosphomolybdique)

Ce sel est synthétisé à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphomolybdique  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  par ajout, goutte à goutte et en excès, d'une solution de chlorure de pyridinium ( $5.48 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Un précipité jaune se forme rapidement. Il est récupéré par filtration et est lavé à l'eau froide jusqu'à ce que le filtrat initialement de pH 1 atteigne le pH 5.

Ce sel de pyridinium est ensuite placé à l'étuve une nuit à  $80^\circ\text{C}$  pour être séché.

○  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (sel d'ammonium de l'acide phosphomolybdique)

A une solution d'acide phosphomolybdique  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  est ajouté, sous forme solide, du nitrate d'ammonium en quantité stœchiométrique pour obtenir le sel d'ammonium. Celui-ci se forme instantanément. On laisse le précipité sous agitation 30 minutes afin de s'assurer de sa formation totale avant de le récupérer par filtration sur fritté (porosité 4). Il est ensuite lavé jusqu'à ce que le filtrat, incolore, ait un pH d'environ 5, et est placé sous évaporateur rotatif afin d'être séché.

- $(TBA)_2HPMo_{12}O_{40}$  (sel de tétrabutylammonium de l'acide phosphomolybdique)

On procède de la même manière que pour la synthèse du sel d'ammonium. On ajoute cette fois-ci du bromure de tétrabutylammonium. Notons que le sel de tétrabutylammonium précipite plus lentement que le sel d'ammonium.

- $PM'Mo_{11}O_{40}H(NH_4)_6 \cdot xH_2O$  avec  $M' = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$

La méthode de préparation est décrite dans la littérature [3].

Que ce soit pour les sels des composés de cobalt, nickel, cuivre ou zinc, la méthode est la même. Il suffira alors d'utiliser le sulfate correspondant au cation métallique substituant désiré.

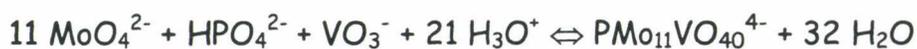
Une solution d'heptamolybdate d'ammonium ( $2 \cdot 10^{-2}$  mole) est refroidie dans un bain de glace. Quand la solution atteint  $0^\circ C$ , on ajoute goutte à goutte un mélange fraîchement préparé de solutions d'acide phosphorique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  mole), d'acide sulfurique  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  mole) et de sulfate du métal choisi  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  mole). Le pH de la solution est alors compris entre 4 et 5. Celle-ci est maintenue à  $0^\circ C$ . On lui ajoute alors du nitrate d'ammonium solide afin de précipiter le sel choisi. Après filtration, le solide recueilli est séché sous air et conservé à  $0^\circ C$ .

Le sel du composé de cobalt donne un précipité de couleur marron tandis que les 3 autres sels (composés de nickel, cuivre et zinc) donnent des précipités de couleur jaune.

- $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}$ , 14  $\text{H}_2\text{O}$  (acide 1-vanado11-molybdophosphorique)

La synthèse s'inspire de la méthode décrite par P. Courtin [4] et est modifiée [5] par cristallisation à froid (4°C).

La réaction globale de formation de l'ion s'écrit comme suit :



On acidifie un mélange de métavanadate de sodium (0.1 mole) et de monohydrogénophosphate de sodium bihydraté (0.1 mole) en solution aqueuse par une fraction d'acide chlorhydrique concentré à 32% jusqu'au virage pourpre du mélange. On ajoute alors goutte à goutte une solution de molybdate de sodium (2.2 moles) puis à nouveau de l'acide chlorhydrique ( $\cong 2$  moles). En fin d'addition un mélange rouge-orangé de pH 0.5 est obtenu. On isole l'éthérate de l'hétéropolyacide par une extraction à l'éther. Après ajout d'eau et évaporation de l'éther à température ambiante, une solution saturée de l'acide est obtenue. Celle-ci cristallise à froid (4°C) pour donner des cristaux cubiques oranges de l'hydrate à 29  $\text{H}_2\text{O}$  qui s'effleurissent à l'air ambiant. Des cristaux oranges opaques caractéristiques de l'hydrate à 14  $\text{H}_2\text{O}$  sont ainsi obtenus.

- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}$ , 13  $\text{H}_2\text{O}$  (sel de sodium de l'acide 1-vanado11-molybdophosphorique)

On ajoute goutte à goutte à une solution de molybdate de sodium bihydraté (0.11 mole), une solution molaire de métavanadate de sodium (0.01 mole) puis goutte à goutte de l'acide orthophosphorique concentré à 85% (0.01 mole).

La solution limpide jaune vif est lentement acidifiée par de l'acide perchlorique concentré à 60% (0.2 mole), et vire au rouge orangé. La solution est filtrée sur

papier puis placée à froid pour cristalliser. Les cristaux prélevés de la solution mère s'effleurissent à l'air ambiant, ils sont de couleur orangée.

Il est nécessaire de souligner que pour le sel de sodium de formule  $\text{Na}_x\text{H}_{4-x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , la proportion  $x$  en cation sodium n'est pas gouvernée par la proportion relative d'ions hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et sodium  $\text{Na}^+$  présents en solution. Si tel était le cas, le sel neutre  $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  pourrait être obtenu en augmentant la quantité d'ion  $\text{Na}^+$ . Or il a été impossible d'obtenir le sel neutre de cette manière.

- $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (sel d'ammonium de l'acide 1-vanado11-molybdophosphorique avec un vanadium au degré d'oxydation IV)

Le mode opératoire utilisé pour synthétiser les sels  $\text{PM}'\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  est repris et adapté pour la synthèse du sel d'ammonium de l'acide vanadophosphorique avec le vanadium au degré IV [3,21]. Le sulfate du métal envisagé lors de la synthèse d'origine de ces sels est remplacé par du sulfate de vanadyle  $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (1 mol.L<sup>-1</sup>). On obtient alors un précipité bleu noir qui sera filtré et séché à l'air ambiant.

Analyse élémentaire :

Echantillon	N/P	Mo/P	V/P
$(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$	5.44	9.29	0.92

Malgré un écart à la stoechiométrie souvent observé pour le rapport Mo/P dans le cas des hétéropolycomposés, l'analyse élémentaire peut laisser penser que nous avons peut être obtenu le sel mixte ammonium, vanadyle de l'ion  $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ . Toutefois un écart systématique à la stoechiométrie, observé sur les autres sels, suggère que la méthode d'analyse est en cause.

- $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}$  (sel d'ammonium de l'acide 1-vanado11-molybdophosphorique)

Ce sel a été synthétisé afin de le comparer au sel d'ammonium avec un atome de vanadium au degré d'oxydation IV.

Deux méthodes similaires de synthèse ont été utilisées.

A une solution décimolaire d'acide 1-vanado11-molybdophosphorique est ajoutée, en excès, du nitrate d'ammonium ou du chlorure d'ammonium sous forme solide. Dans les deux cas un précipité orangé se forme instantanément. Celui-ci est alors filtré, rincé et séché à l'étuve une nuit à 50°C. Il est à noter que le filtrat est coloré, ce qui laisse penser que la réaction de précipitation n'est pas totale et qu'il reste dans la solution de l'acide vanadomolybdophosphorique.

Analyse élémentaire :

Echantillon	N/P	Mo/P	V/P
Méthode $\text{NH}_4\text{Cl}$	3.18	9.49	0.84
Méthode $\text{NH}_4\text{NO}_3$	3.25	9.49	0.84

Malgré le défaut de stoechiométrie apparent du molybdène, l'analyse élémentaire nous amène à penser que nous obtenons bien le sel d'ammonium désiré.

Ceci sera confirmé par la suite.

- $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_4\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (sel de pyridinium de l'acide 1-vanado11-molybdophosphorique)

Le sel de pyridinium comme ceux de tétrabutylammonium, tributylammonium ou bipyridinium décrits plus loin, est précipité à partir d'une solution aqueuse

d'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  décimolaire. Le sel est très peu soluble dans l'eau et le solide se forme quasiment instantanément.

3 méthodes différentes ont été utilisées pour synthétiser ce sel.

1<sup>er</sup> méthode : Le sel est synthétisé à l'aide d'une solution de chlorure de pyridinium ( $5.48 \text{ mol.L}^{-1}$ ) fraîchement préparée (par mélange d'acide chlorhydrique à 32% (1.018 moles) et d'une solution de pyridine pure ( $12.43 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en léger excès) et versée en excès dans une solution d'acide vanadophosphorique décimolaire.

2<sup>ème</sup> méthode : On ajoute le chlorure de pyridinium en excès, sous forme solide, telle que la concentration finale soit équivalente à 5 molaires, à la solution d'acide vanadomolybdophosphorique, et on laisse sous agitation toute une nuit.

3<sup>ème</sup> méthode : On ajoute cette fois du bromure de pyridinium solide à la place du chlorure de pyridinium et on procède de la même manière que précédemment.

Dans les 3 cas, on obtient un précipité jaune-orangé qui est lavé à l'eau de sorte que le filtrat, initialement incolore et de pH 1, ait en fin de lavage un pH de 5. Ensuite ces sels sont placés toute une nuit à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  afin d'être séchés.

Analyse élémentaire :

Echantillon	C/P	N/P	Mo/P	V/P	C/N
1 <sup>ère</sup> méthode	18.74	3.66	10.42	0.91	5.12
2 <sup>ème</sup> méthode	19.00	3.71	10.42	0.87	5.12
3 <sup>ème</sup> méthode	20.14	3.99	10.50	0.88	5.05

En dépit de la non stoechiométrie en molybdène, l'analyse élémentaire nous amène à constater que la méthode de synthèse par ajout de bromure de pyridinium sous forme solide à une solution d'acide vanadophosphomolybdique conduirait à la formation du sel de pyridinium de meilleure stoechiométrie en cation.

- $[(C_4H_9)_4N]_xH_{4-x}PMo_{11}V^VO_{40}$  (sel de tétrabutylammonium de l'acide 1-vanado11-molybdophosphorique)

Le sel est obtenu par précipitation en ajoutant goutte à goutte une solution molaire de tétrabutylammonium (TBABr) en excès à la solution aqueuse décimolaire de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ . Le précipité jaune est lavé comme précédemment et placé à l'étuve à 80°C pour séchage.

Analyse élémentaire :

Echantillon	C/P	N/P	Mo/P	V/P	C/N
$[(C_4H_9)_4N]_xH_{4-x}PMo_{11}V^VO_{40}$	38.69	2.37	10.60	0.57	16.32

L'analyse élémentaire peut nous laisser penser d'une part que le sel formé serait le sel acide  $[(C_4H_9)_4N]_3HPMo_{11}V^VO_{40}$  sans exclure que notre composé soit un mélange du sel de tétrabutylammonium de l'acide phosphomolybdique  $[(C_4H_9)_4N]_2HPMo_{12}O_{40}$  et du sel de tétrabutylammonium de l'acide vanadomolybdophosphorique  $[(C_4H_9)_4N]_3HPMo_{11}V^VO_{40}$  que nous avons souhaité synthétiser. En effet, la non stoechiométrie en vanadium, rarement observée dans le cas des hétéropolycomposés, incite ici à penser à un mélange contenant environ 60% du sel souhaité.

- $[(C_4H_9)_3NH]_xH_{4-x}PMo_{11}V^VO_{40}$  (sel de tributylammonium de l'acide vanadomolybdophosphorique)

Une solution de chlorure de tributylammonium est préparée à partir d'une solution diluée d'acide chlorhydrique à 32% ( $4.19 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de tributylamine pure. Cette solution de concentration voisine de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  est ajoutée en excès, goutte à goutte, à une solution aqueuse d'acide vanadomolybdophosphorique décimolaire. Il se forme un précipité jaunâtre qui sera lavé comme pour le sel de pyridinium afin d'éliminer l'excès de chlorure de tributylammonium.

Analyse élémentaire :

Echantillon	C/P	N/P	Mo/P	V/P	C/N
$[(C_4H_9)_3NH]_xH_{4-x}PMo_{11}V^VO_{40}$	41.46	3.46	10.81	0.60	11.98

Comme précédemment l'analyse élémentaire nous suggère que le composé synthétisé serait de formule  $[(C_4H_9)_3NH]_3HPMo_{11}V^VO_{40}$  mais aussi qu'il pourrait s'agir d'un mélange de sel de tributylammonium de l'acide phosphomolybdique  $[(C_4H_9)_3NH]_3PMo_{12}O_{40}$  (40%) et de sel de tributylammonium de l'acide vanadomolybdophosphorique  $[(C_4H_9)_3NH]_3HPMo_{11}V^VO_{40}$  (60%), lui même peut être mélange de sel acide et de sel neutre.

- $(C_{10}H_8N_2H)_xH_{4-x}PMo_{11}V^VO_{40}$  (sel de bipyridinium de l'acide vanadomolybdophosphorique)

Le précipité jaune est obtenu par ajout en léger excès d'une solution de chlorure de bipyridinium molaire fraîchement préparée (par mélange d'une solution de bipyridine (0.1 mole) à une solution d'acide chlorhydrique ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ )) à

la solution aqueuse de l'acide vanadomolybdophosphorique. Il est ensuite lavé comme précédemment afin d'éliminer l'excès de chlorure de bipyridinium et séché toute une nuit à l'étuve à 80°C.

Analyse élémentaire :

Echantillon	C/P	N/P	Mo/P	V/P	C/N
$(C_{10}H_8N_2H)_xH_{4-x}$ $PMo_{11}V^VO_{40}$	18.41	3.46	10.81	0.60	5.32

Comme pour les sels de tétrabutylammonium et de tributylammonium, le rapport V/P indique un défaut en atome de vanadium qui peut suggérer que le composé est encore un mélange de sel de bipyridinium d'acide phosphomolybdique  $(C_{10}H_8N_2H)_2HPMo_{12}O_{40}$ , d'acide vanadomolybdophosphorique  $(C_{10}H_8N_2H)_2H_2PMo_{11}V^VO_{40}$  et  $(C_{10}H_8N_2H)_3HPMo_{11}VO_{40}$ .

- $\alpha-H_4SiMo_{12}O_{40}$ , 13 H<sub>2</sub>O (acide silicomolybdique)

La synthèse est décrite dans la littérature [2,6].

La réaction globale de formation de l'ion 12-molybdosilicate est la suivante :



On acidifie par de l'acide nitrique concentré à 65 % (0.53 mole) une solution de molybdate de sodium  $Na_2MoO_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> (0.12 mole). Puis on ajoute goutte à goutte une solution de métasilicate de sodium  $Na_2SiO_3$  0.2 mol.L<sup>-1</sup>(0.01 mole). La solution, devenue jaune, est chauffée à 80°C pendant 40 minutes afin de favoriser l'isomérisation de la forme  $\beta$ , formée primitivement, en la forme  $\alpha$ . La solution, refroidie à température ambiante, est acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique concentrée à 32% (0.4 mole) puis additionnée d'éther pour

extraire l'acide 12-molybdosilicique. Comme dans le cas de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , après dissolution de l'éthérate dans l'eau et évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'hétéropolyacide est mise à cristalliser à froid ( $4^{\circ}C$ ). Après filtration des cristaux jaunes formés et efflorescence de ceux-ci, on récupère l'hydrate à 13 molécules d'eau.

- $(C_5H_5NH)_4SiMo_{12}O_{40} \cdot x H_2O$  (sel de pyridinium de l'acide silicomolybdique)

On procède comme pour les sels de pyridinium des acides  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  et  $H_3PMo_{12}O_{40}$ .

Le sel est obtenu par précipitation d'une solution d'acide silicomolybdique décimolaire par une solution de chlorure de pyridinium en excès. Le précipité jaune est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau froide jusqu'à ce que le filtrat initialement incolore passe de pH 1 à pH 5. Puis il est placé à l'étuve à  $80^{\circ}C$  toute une nuit afin d'être séché.

- $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}V^{IV}O_{40} \cdot x H_2O$

Cette synthèse est l'adaptation de la synthèse des sels  $SiMo_{11}M^{II}O_{39}^{6-}$  décrite par Leyrie et al.[3].

On acidifie par de l'acide acétique pur une solution de paramolybdate d'ammonium (0.02 mole) afin d'obtenir un pH compris entre 4.5 et 5. La solution est chauffée et est maintenue entre  $60$  et  $70^{\circ}C$ . A cette solution est ajouté un mélange fraîchement préparé dans l'ordre suivant, de silicate de sodium ( $1.25 \cdot 10^{-2}$  mole), d'acide sulfurique ( $1.25 \cdot 10^{-2}$  mole) et de sulfate de vanadyle  $VOSO_4 \cdot x H_2O$  ( $1.25 \cdot 10^{-2}$  mole).

La solution vire au bleu noir et est maintenue pendant 40 minutes à 70°C avant d'être brusquement refroidie à 2°C. On précipite alors la solution par ajout de nitrate d'ammonium puis le solide obtenu est filtré et séché à l'air avant d'être conservé à 0°C.

Analyse élémentaire :

Echantillon	N/Si	Mo/Si	V/Si	Mo/V
$(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$	4.42	7.43	0.69	10.77

L'analyse élémentaire nous indique un défaut important d'atomes de molybdène et de vanadium qui nous suggère que le solide formé pourrait être un sel de vanadyle de l'ion silico-9-molybdique. On pourrait, comme pour le composé de phosphore, avoir synthétisé le sel  $(\text{H}_4\text{SiMo}_9\text{O}_{34})\text{VO}(\text{NH}_4)_4$ . Toutefois, les caractérisations spectroscopiques ultérieures montreront que l'hétéropolyanion formé est bien un composé dérivant de la structure de Keggin.

### 2.1.2 Composés à structure de type Dawson

- o  $\alpha\text{-Na}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  [7] amélioré selon [8]

Du monohydrogénophosphate de sodium (0.11 mole) est dissout dans de l'acide perchlorique à 60% (0.89 mole). On ajoute un peu d'eau afin d'améliorer la dissolution puis, à température ambiante, et goutte à goutte, une solution de molybdate de sodium fraîchement préparée (0.45 mole). La solution initialement incolore vire au jaune vif avec formation locale d'un précipité blanc dont on attend la redissolution entre chaque ajout de molybdate. A la fin de l'addition un précipité jaune est formé ( $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Le mélange est alors chauffé à 60°C

et, le solide se redissout, la solution redevient limpide et vire à l'orange. Un nouveau précipité se forme alors après concentration et est filtré à chaud puis séché à l'air. Ce précipité est dissout dans un minimum d'eau et laissé à froid. Des cristaux jaunes se forment alors, ils sont filtrés et s'effleurissent à l'air ambiant.



Kehrmann et al. [9] décrivent une préparation qui conduit à la formation d'un mélange de composés. Nous avons voulu isoler l'acide seul c'est pourquoi nous l'avons synthétisé à partir du sel de sodium.

Les cristaux de  $\text{Na}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  (0.01 mole) sont dissous à saturation à température ambiante. L'éthérate de l'hétéropolyacide est isolé par une extraction à l'éther après acidification de la solution à l'acide chlorhydrique à 32% (0.4 mole). Après ajout d'eau et évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée, mise à cristalliser à froid, laisse déposer des cristaux jaunes orangés.



Ce sel est aussi obtenu à partir du sel de sodium (0.014 mole) qui est dissout à saturation dans l'eau puis précipité par du nitrate d'ammonium solide en excès (0.042 mole). Le précipité formé est isolé par filtration puis séché. Le sel est ensuite recristallisé à température ambiante après dissolution dans un minimum d'eau. La solubilité du sel est un critère de préservation de la structure de l'anion car l'anion  $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  éventuellement formé lors des manipulations conduirait à un sel d'ammonium insoluble. Il se forme alors un mélange de cristaux jaunes et oranges qui laisse supposer la formation de 2 hydrates différents.

- o  $[(C_4H_9)_4N]_5HP_2Mo_{18}O_{62}$  (sel de tétrabutylammonium de l'acide diphosphomolybdique)

Le sel est obtenu à partir d'une solution l'acide  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$  (0.0015 mole) précipitée par ajout de bromure de tétrabutylammonium solide en excès (0.01 mole). Le sel une fois isolé par filtration, est lavé à l'eau afin d'être débarrassé du TBABr en excès, au méthanol pour éliminer l'eau puis à l'éther et séché à l'air ambiant.

## 2.2. Caractérisation par voltampérométrie

L'analyseur voltampérométrique utilisé est un appareil TACUSSEL (POL 150) équipé d'un logiciel TraceMaster 5.

Compte tenu de leurs potentiels standards apparents, l'électrode à goutte de mercure ne permet pas d'étudier les hétéropolyanions à base de molybdène [10]. Du fait de leur pouvoir oxydant élevé, les acides silicomolybdiques et phosphomolybdiques oxydent le mercure en ions mercurieux, ce qui rend difficile l'étude de leur comportement [11]. L'électrode de travail choisie pour cette étude est donc une électrode tournante de carbone vitreux.

Le système à 3 électrodes utilisé dans notre étude est le suivant :

- o Electrode de référence Ag/AgCl
- o Electrode auxiliaire de platine
- o Electrode de travail : électrode tournante en carbone vitreux.

Les potentiels standards d'oxydoréduction  $E^\circ$  par rapport à la référence  $H^+/H_2$  à pH=0 (état standard du proton) sont les suivants :

- o Ag/AgCl : +0.22V
- o Electrode au calomel HgCl<sub>2</sub>/Hg : +0.27V
- o O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : +1.23V

On applique aux électrodes un signal de potentiel continu par échelon. La mesure du courant est effectuée par simple échantillonnage à la fin de chaque échelon. La durée des échelons est prise égale à 0.2 s et l'amplitude d'échelon à 1 mV.

Dans notre étude, la borne inférieure est prise égale à -300 mV par rapport à Ag/AgCl, ce qui nous permet d'observer les trois 1<sup>ères</sup> vagues de réductions des atomes de molybdène. La borne supérieure est prise égale à 600 mV afin d'observer la vague de réduction de l'atome de vanadium.

L'intensité du courant de diffusion étant fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante, on a choisi une vitesse de rotation constante de 1350 tr.min<sup>-1</sup>.

On impose un temps de désoxygénation du milieu. En effet, l'oxygène O<sub>2</sub> est un composé électroactif et peut en se réduisant conduire à des réactions chimiques secondaires parasites (formation d'ion peroxy par exemple). De plus, la présence d'oxygène risque de réoxyder les espèces réduites que l'on veut étudier, et par conséquent fausser l'étude quantitative des mélanges analysés. La désoxygénation du milieu se fait par passage d'un courant d'azote à travers la solution. Avant de passer dans la solution, l'azote passe dans un barboteur de manière à saturer le gaz en humidité pour éviter la variation de volume de la solution dégazée. Ainsi la concentration de la solution est connue et reste fixée. Le temps de désoxygénation est pris égal à 300 s. La concentration des solutions étudiées par voltampérométrie est de 5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> en milieu hydro-organique dioxane / HCl 1M (50/50 en volume).

Lorsque l'on dissout le solide massif directement dans la solution électrolytique, les courbes obtenues par voltampérométrie immédiate de ces solutions sont représentatives de l'état initial dans cette solution d'analyse. Les courbes peuvent être considérées comme représentatives des espèces contenues dans le solide.

La représentation du voltampérogramme des hétéropolyanions d'après la littérature [2,10,12-14] est présentée figure 2.1.

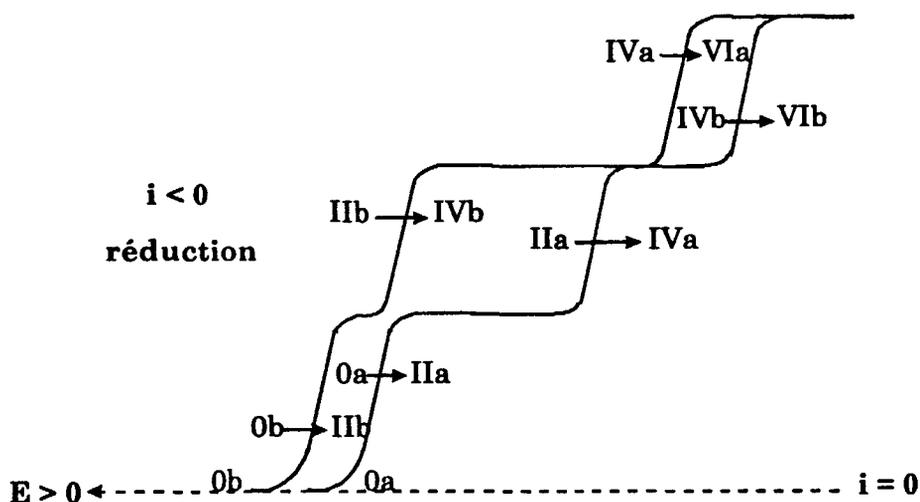


Figure 2.1: Représentation schématique des voltampérogrammes des formes isomères  $\alpha$  et  $\beta$  des hétéropolyanions de type Keggin (d'après la littérature [2,10,12-14])

Les voltampérogrammes des composés phosphomolybdiques de structure de type Keggin sont représentés figures 2.2 à 4.2.

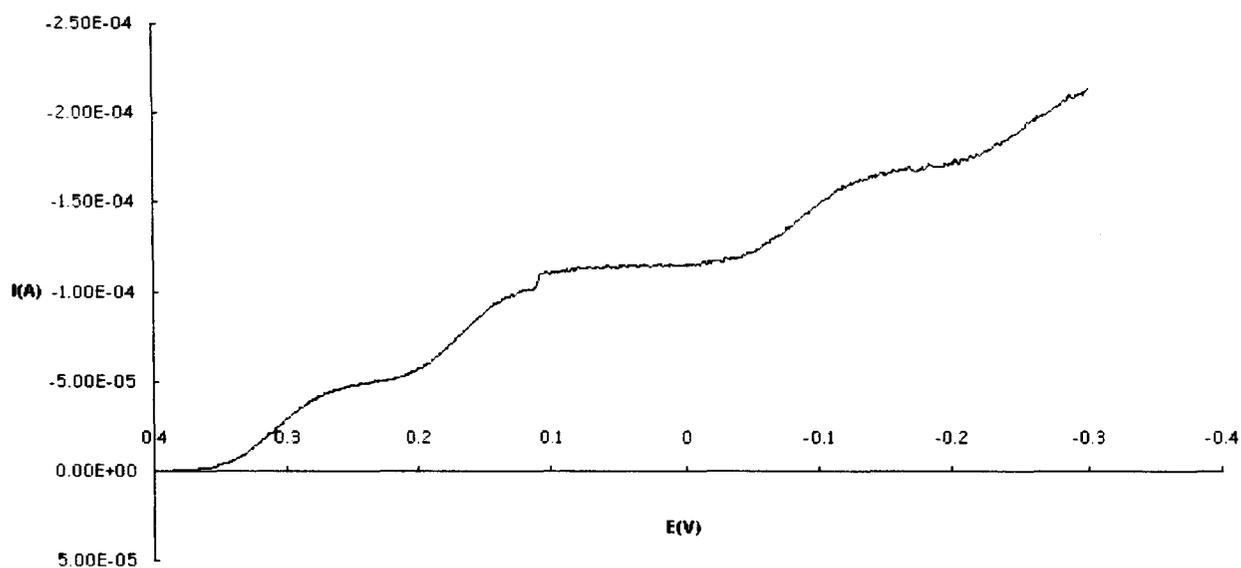


Figure 2-2: Voltampérométrie de  $H_3PMo_{12}O_{40}$

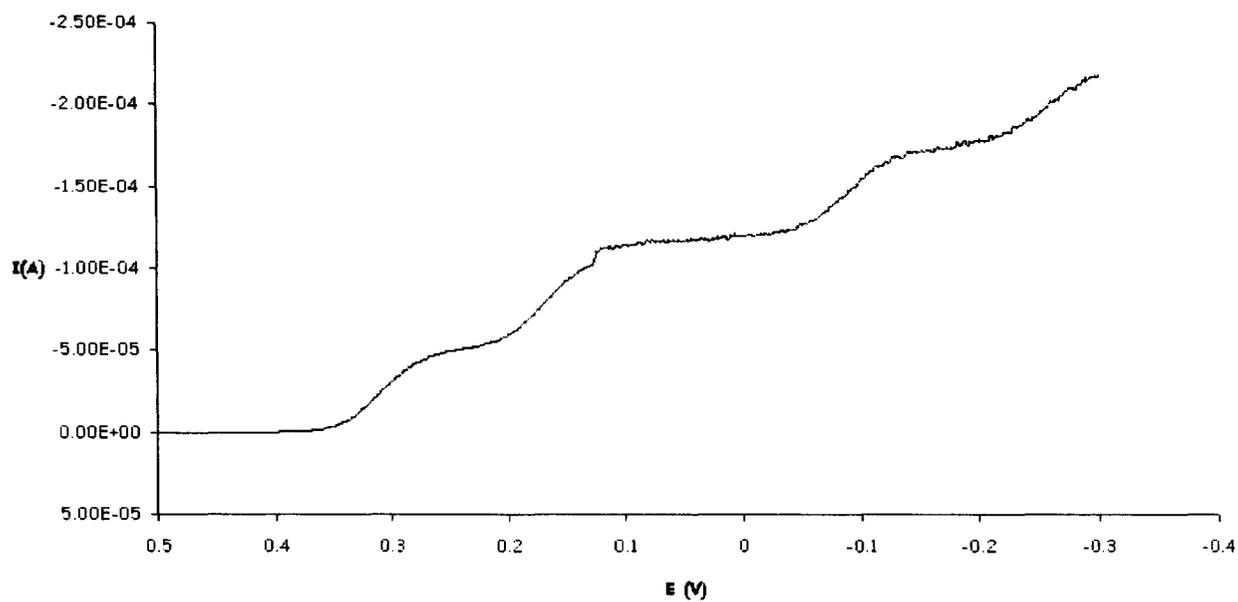


Figure 3-2: Voltampérométrie de  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$

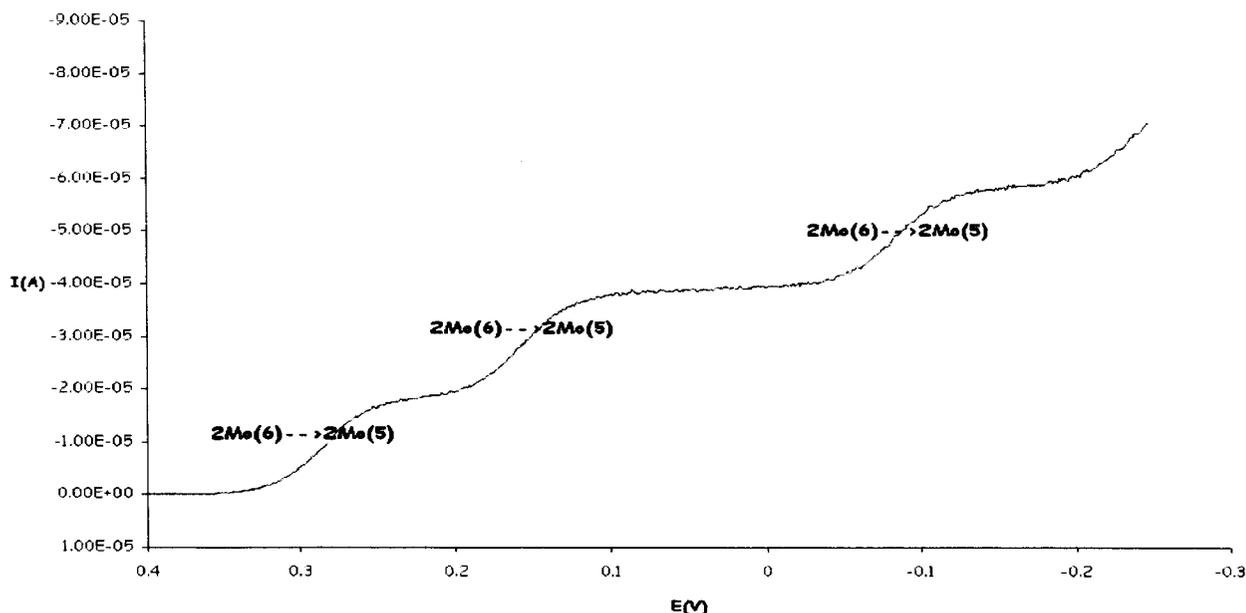


Figure 4-2: Voltampérogramme de  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les voltampérogrammes obtenus sont en accord avec les données de la littérature [2,10,12-14]. On observe en effet 3 vagues voltampérométriques d'égales hauteurs correspondant aux échanges biélectroniques de réductions ( $0 \rightarrow \text{II}$ ,  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  et  $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$ ). Les composés phosphomolybdiques sont sous leur forme non réduit[15-17].

Les voltampérogrammes des composés vanadomolybdophosphoriques de structure de type Keggin sont représentés figures 5.2 à 9.2.

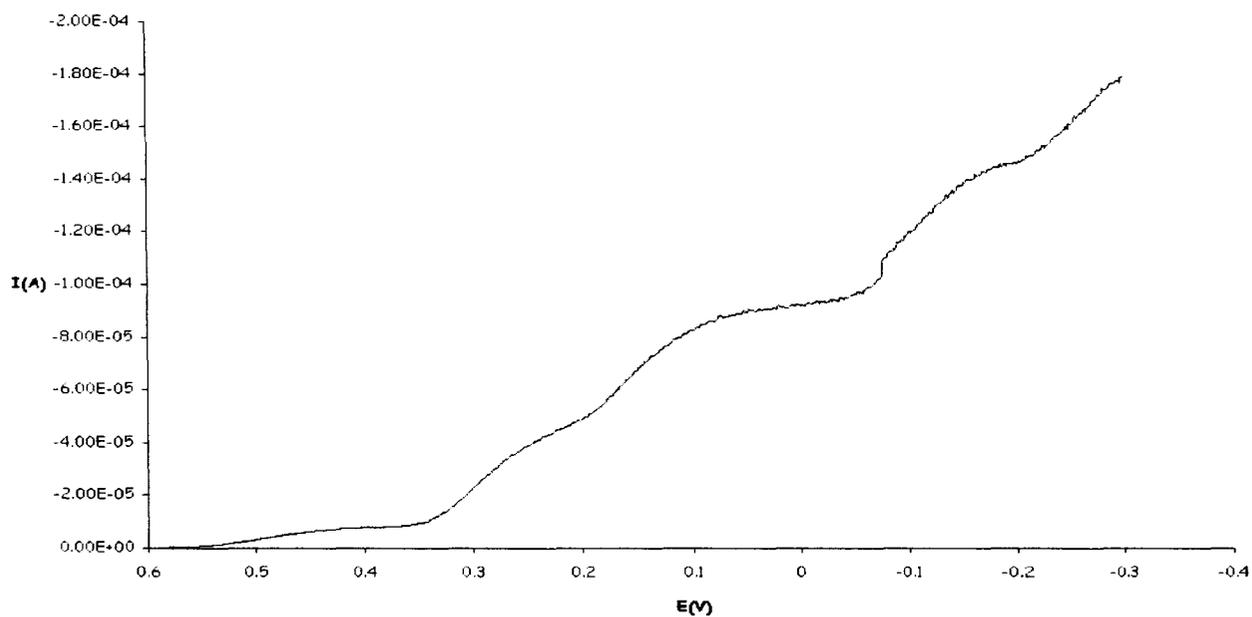


Figure 5-2: Voltampérogramme de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$

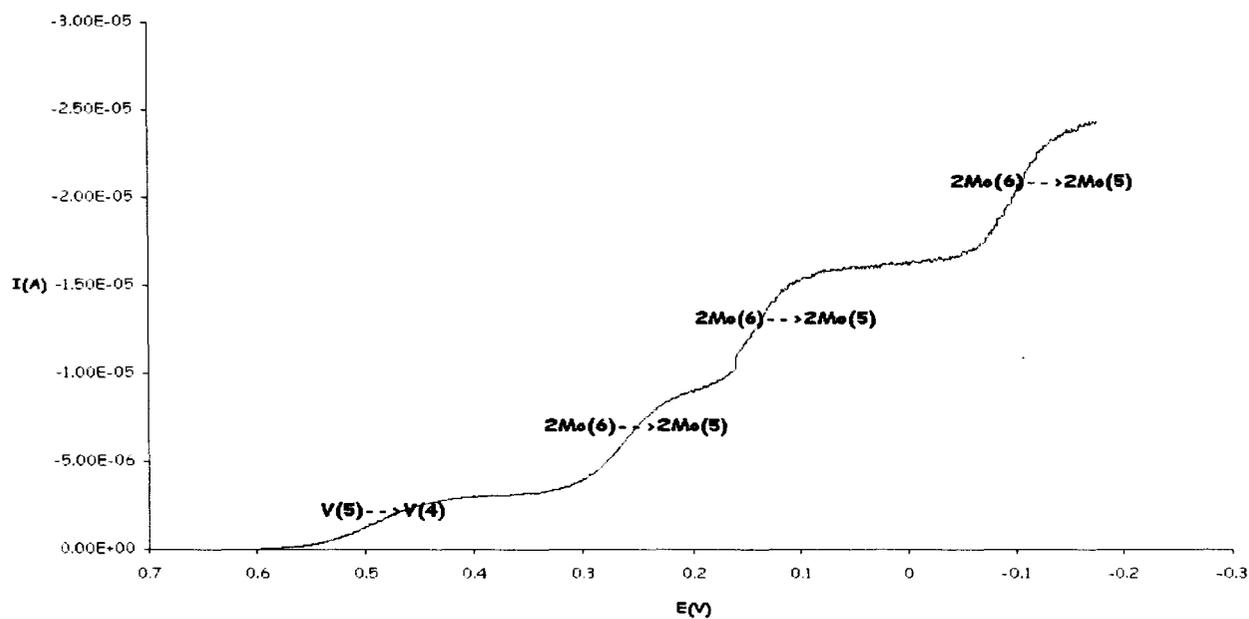


Figure 6-2: Voltampérogramme de  $Na_2H_2PMo_{11}VO_{40}$

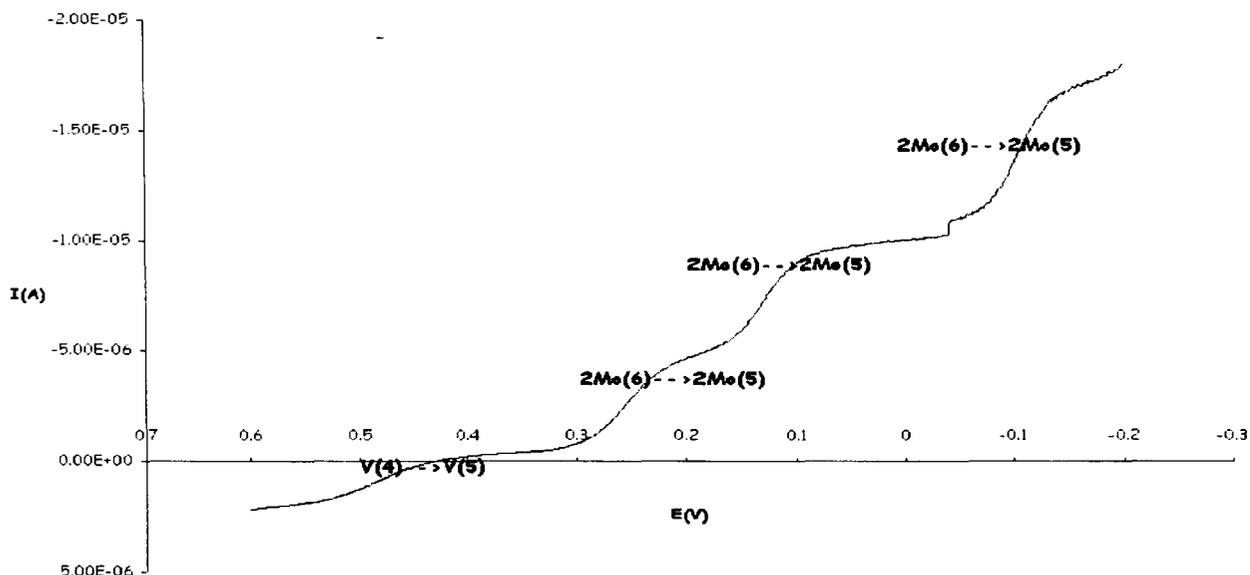


Figure 7-2: Voltampérogramme de  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$

Le composé  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$  présente une vague d'oxydation  $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$  (intensité positive) attendue pour un composé dont le vanadium est réduit. De plus les potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague (qui seront étudiés dans le chapitre 3) sont quasi identiques à ceux du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  (figure 8.2) dont l'atome de vanadium est de degré d'oxydation V, ce qui est en faveur de l'identification du sel à structure de type Keggin, sous sa forme réduite, contrairement à l'hypothèse faite à partir des analyses élémentaires.

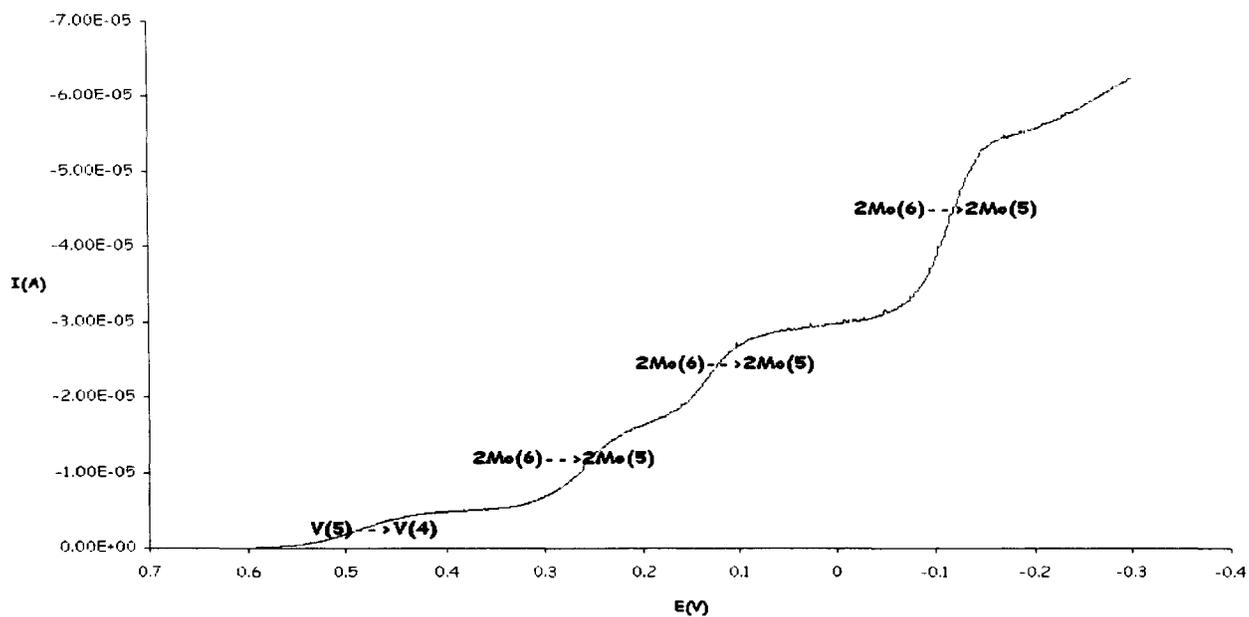


Figure 8-2: Voltampérogramme de  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VVO}_{40}$

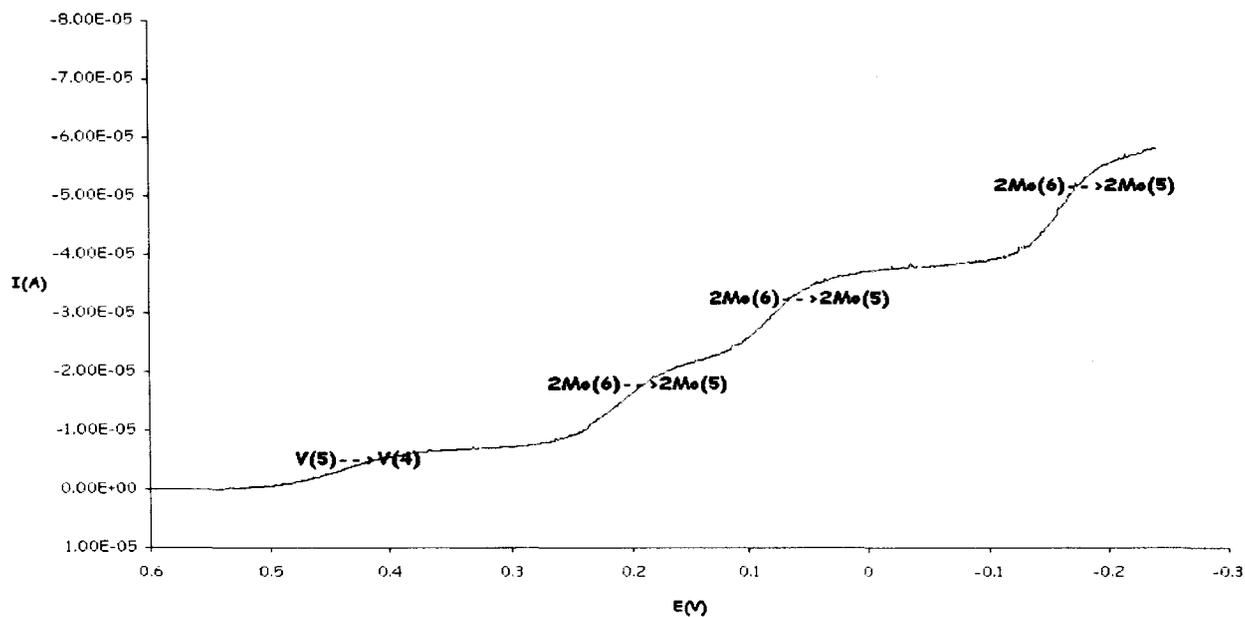


Figure 9-2: Voltampérogramme de  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Les composés vanadomolybdophosphoriques sont caractérisés par une vague de réduction monoélectronique (échange  $V^V \rightarrow V^{IV}$ ) excepté pour le composé dont le vanadium est au degré d'oxydation IV caractérisé par une vague d'oxydation monoélectronique (échange  $V^{IV} \rightarrow V^V$ ) suivie de 3 vagues biélectroniques attribuables aux échanges  $2 Mo^{VI} \rightarrow 2 Mo^V$ . Les courbes observées sont en bon accord avec les données de la littérature [11,18].

Les voltampérogrammes des composés phosphomolybdiques de structure de type Dawson sont représentés figures 10.2 à 13.2.

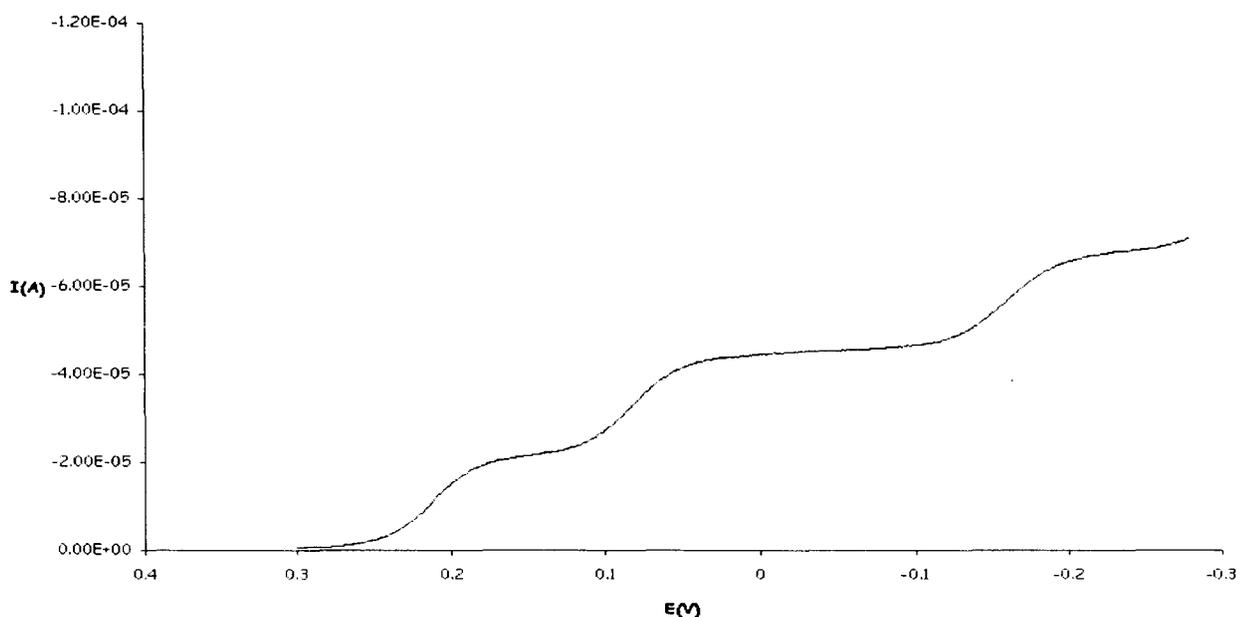


Figure 10-2: Voltampérogramme de  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$

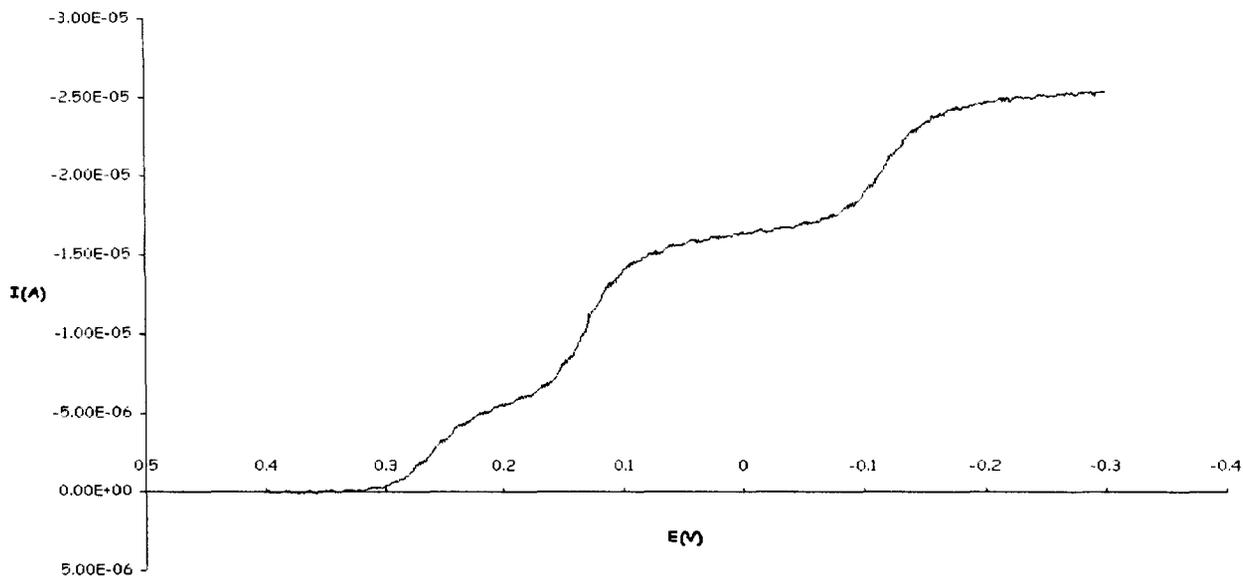


Figure 11-2: Voltampérométrie de  $\text{Na}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

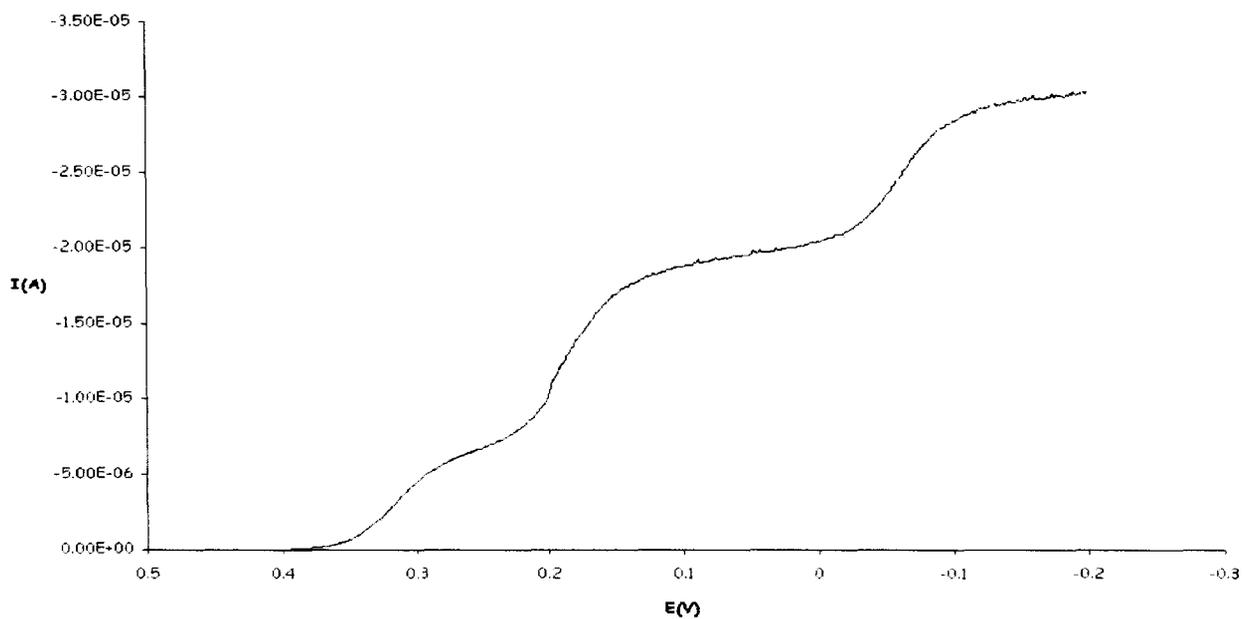


Figure 12-2: Voltampérométrie de  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

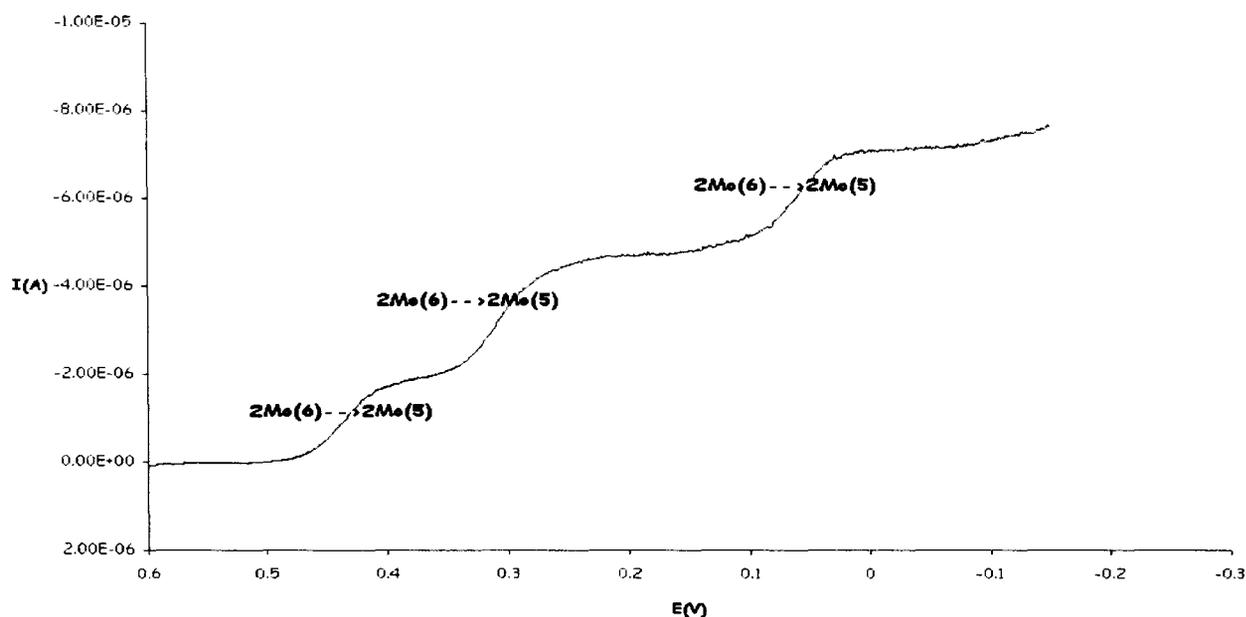


Figure 13-2: Voltampérométrie de  $(TBA)_5HP_2Mo_{16}O_{62}$

Les voltampérométries des composés de structure de type Dawson obtenus sont en accord avec les données de la littérature [10,19-20]. On observe, comme pour les composés phosphomolybdiques de structure de type Keggin, 3 vagues voltampérométriques d'égales hauteurs correspondant aux échanges biélectroniques de réductions ( $0 \rightarrow II$ ,  $II \rightarrow IV$  et  $IV \rightarrow VI$ ).

Les voltampérométries des composés silicomolybdiques de structure de type Keggin sont représentés figures 14.2 et 15.2.

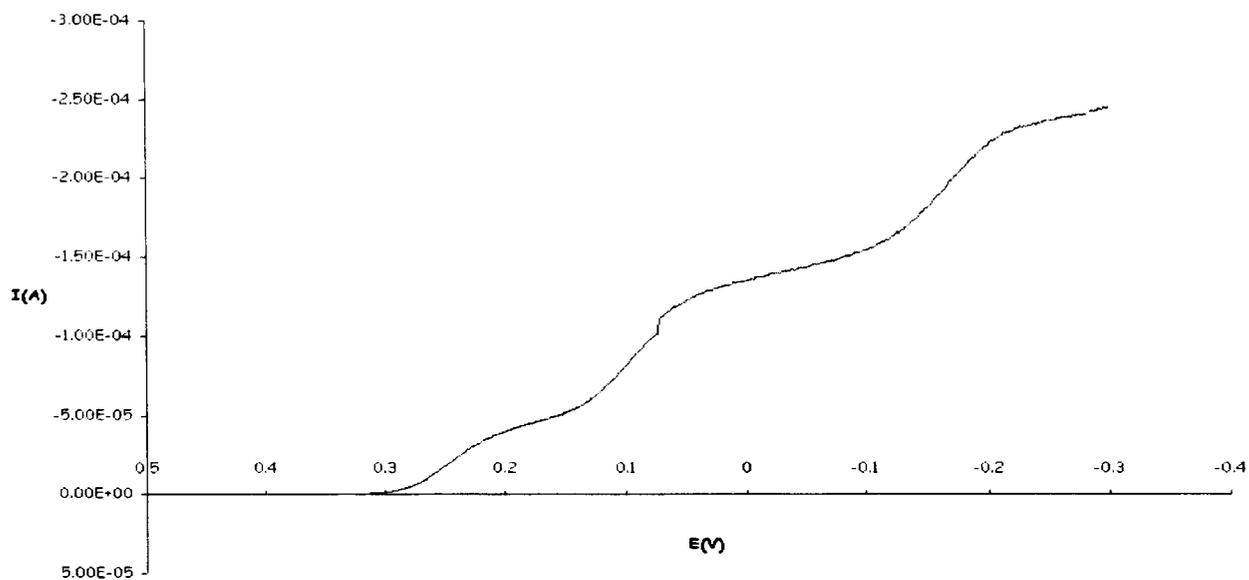


Figure 14-2: Voltampérogramme de  $H_4SiMo_{12}O_{40}$

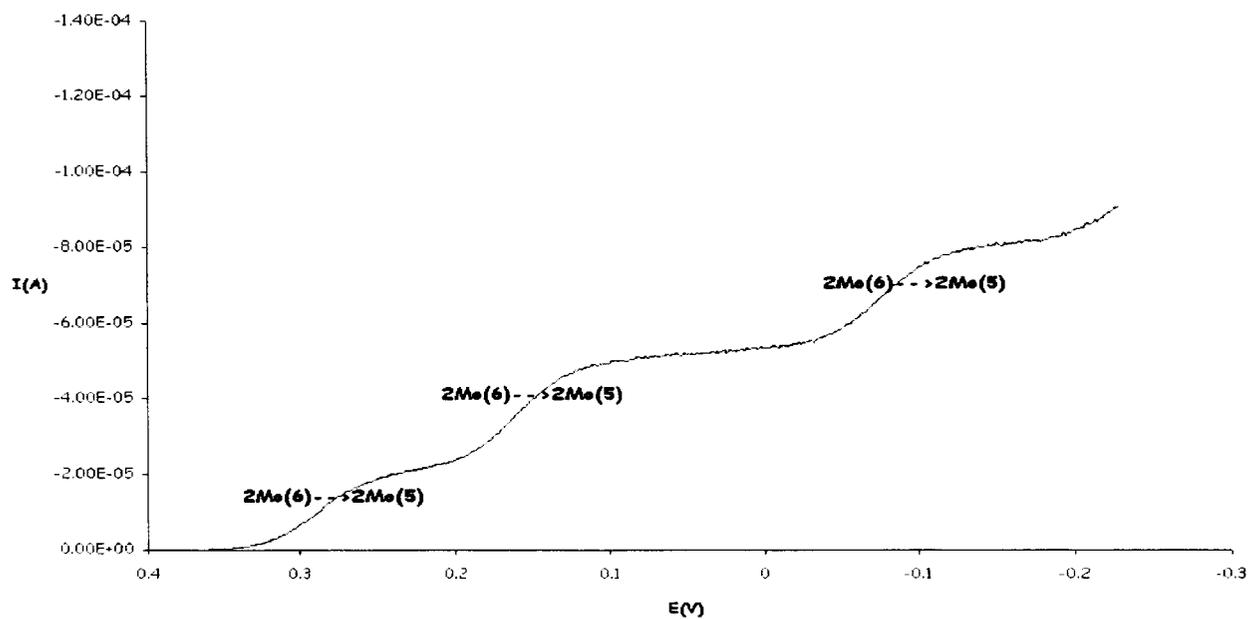


Figure 15-2: Voltampérogramme de  $(PyrH)_4SiMo_{12}O_{40}$

Les voltampérogrammes des composés silicomolybdiques obtenus sont en accord avec les données de la littérature [2,10,12-14]. On observe bien les 3 vagues voltampérogaphiques d'égales hauteurs correspondant aux échanges biélectroniques de réductions ( $0 \rightarrow \text{II}$ ,  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  et  $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$ ).

Le voltampérogramme du composé vanadosilicomolybdique dont le vanadium est au degré d'oxydation IV de structure de type Keggin est représenté figures 16.2.

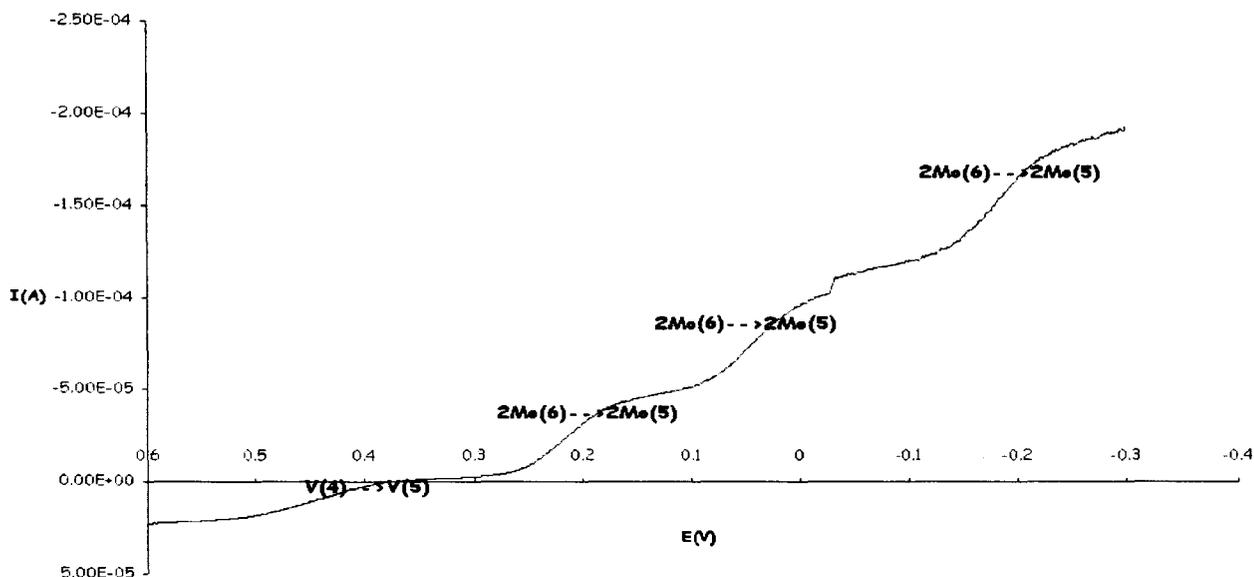


Figure 16-2: Voltampérogramme de  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$

Le composé vanadosilicomolybdique  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$  dont l'atome de vanadium est au degré d'oxydation IV présente comme son homologue vanadomolybdophosphorique  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$  une vague d'oxydation monoélectronique  $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$  (intensité positive) suivie de 3 vagues biélectroniques

$2 \text{ Mo}^{\text{VI}} \rightarrow 2 \text{ Mo}^{\text{V}}$  et contredit donc l'hypothèse faite d'après les analyses élémentaires confirmant bien l'obtention du sel désiré.

Conclusion :

Ainsi les voltampérogrammes des différents composés étudiés dans ce travail sont tous caractéristiques de la présence en solution de chacun des hétéropolyanions souhaités. Il importe donc, pour une identification sûre, de disposer systématiquement de l'empreinte voltampérographique de l'anion suspecté, dans le même milieu d'étude que le composé à identifier.

Une étude plus approfondie des interactions en solution, par analyse voltampérographique, de nos composés dans différents milieux hydro-organiques sera présentée dans le chapitre 3.

**Références bibliographiques du chapitre 2 :**

- [1] D. Zugazagoitia-Herranz, Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, université de Paris VI, (1981)
- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22(2) (1983), 207
- [3] M. Leyrie, M. Fournier, M. Massart, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t.273 (1971), 1569
- [4] P. Courtin, Thèse de doctorat es Sciences Physiques, Paris (1969)
- [5] A. Tsigdinos, C.J. Hallada, *Inorg. Chem.*, vol 7, n°3 (1968)
- [6] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 3194
- [7] R. Strandberg, *Acta. Chem. Scand.*, A 29 (1975), 350
- [8] M. Fournier, Thèse de doctorat, Paris 6 (1976)
- [9] F. Kehrmann, E. Boehm, *Z. Anorg. Chem.*, 7 (1894), 406
- [10] P. Souchay, R. Massart, G. Hervé, *Rev. of polarography (japan)*, 14 (1967), 271
- [11] R. Massart, *Ann. Chim.*, (1968), t3, 507
- [12] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.*, 23 (1984), 598
- [13] R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 285  
R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 365  
R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 441
- [14] R. Massart, G. Hervé, *Rev. Chim. Min.*, t5 (1968), 501
- [15] R. Contant, J.M. Fruchart, G. Hervé, A. Teze, *C.R., série C*, 278 (1974), 199
- [16] M.S. Kasprzak, S.R. Crouch, G.E. Leroi, *Appl. Spectr.*, 32(6) (1978), 537
- [17] K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. (japan)*, 48 (1975), 3146

- [18] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay, *J. of the Less Common Metals*, 36 (1974), 139
- [19] R. Contant, J.M. Fruchart, *Rev. Chim. Min.*, t11 (1974), 123
- [20] E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, vol 6, n° 6 (1967), 1152
- [21] C. Marchal-Roch, N. Laronze, N. Guillou, A. Tézé, G. Hervé, *Appl. Catal. A : General*, 199 (2000), 33

## CHAPITRE 3 :

# ETUDE PAR VOLTAMPEROMETRIE DES COMPOSES HETEROPOLYANIONIQUES EN SOLUTION

## Chapitre 3 : Etude par voltampérométrie des composés hétéropolyanioniques en solution.

Depuis une vingtaine d'années, les polyoxoanions ont suscité un grand intérêt en catalyse. Leurs propriétés acido-basique et redox sont largement utilisées en catalyse hétérogène [1-5]. Il est alors apparu important de comprendre leur rôle dans les différentes réactions chimiques dans lesquelles ils interviennent.

Les polyanions sont souvent utilisés déposés sur un support. Le support ne joue pas seulement un rôle mécanique, il peut aussi modifier les propriétés catalytiques de l'espèce déposée conséquence des interactions spécifiques plus ou moins fortes avec le support d'une part, mais aussi entre espèces déposées. La nature du support comme la méthode d'imprégnation influencent fortement les propriétés du catalyseur supporté. L'imprégnation du support par l'espèce active peut se faire en solution dans un solvant approprié. L'évaporation du solvant et l'agitation du mélange hétérogène support-solution sont effectuées simultanément. Toutefois, l'étude des interactions espèce active-support après dépôt et séchage du solide est spectroscopiquement difficile du fait des faibles teneurs en espèce déposée.

Dans l'espoir d'identifier la nature de ces interactions, il nous a paru judicieux d'étudier les polyoxométallates en solution dans différents milieux en présence d'un matériau modèle, polarisable, comme l'est une électrode métallique redox dans une cellule électrochimique. Ainsi nous tenterons de définir le rôle respectif des partenaires : anions, cations et solvant.

La plupart des polyanions étudiés dans ce travail présentent un comportement d'échanges électroniques spécifiques. Certains de nos acides et sels ont ainsi été caractérisés par voltampérométrie. Cette technique d'analyse à la fois qualitative et quantitative s'effectuant en solution diluée ( $10^{-3}\text{M}$ - $10^{-5}\text{M}$ ) et les polyanions étant sensibles à la dilution, il a été souvent nécessaire de travailler en milieu hydro-organique-acide [6-7] afin d'éviter la décomposition des polyoxometallates (la décomposition étant favorisée dans une solution ayant une constante diélectrique  $\epsilon$  élevée, ce qui est le cas de l'eau et, défavorisée, dans une solution ayant une constante diélectrique  $\epsilon$  faible, ce qui est le cas des solvants hydro-organiques comme le dioxane, l'acétonitrile, le DMSO (Diméthylsulfoxyde)...).

Cette étude voltampérométrique a préalablement nécessité de trouver une solution électrolytique adaptée à notre problème. Cette solution doit être suffisamment conductrice et bien entendu stabiliser les espèces à analyser sans provoquer la précipitation des sels. Deux solutions hydro-organiques ont été utilisées :

- o Le tampon  $\text{HClO}_4$  (0.5M) / acétonitrile (50/50 en volume)
- o Le tampon  $\text{HCl}$  (1M) / dioxane (50/50 en volume)

Dans un premier temps, les composés mis en solution seront comparés entre eux dans un même solvant, puis un même composé sera comparé dans les 2 milieux hydro-organiques afin de vérifier l'influence du tampon utilisé sur les potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague.

Les potentiels redox des hétéropolyanions (HPA) étant assez fortement positifs, il a été nécessaire d'utiliser une électrode solide peu oxydable pour notre étude. L'électrode de mesure utilisée est donc une électrode tournante de

carbone vitreux et les potentiels ont été mesuré par rapport à l'électrode Ag/AgCl.

Pour de nombreux HPA en milieu acide, les échanges sont des échanges biélectroniques notés (0→II, II→IV et IV→VI). Par ailleurs les échanges sont quasi réversibles (systèmes rapides). Le zéro de courant est atteint lorsque le potentiel imposé est égal au potentiel d'équilibre de la solution. Ainsi pour une solution renfermant l'hétéropolyanion non réduit 0 ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), la courbe est observée pour  $i < 0$  (réduction correspondant aux échanges biélectroniques 0→II, II→IV et IV→VI).

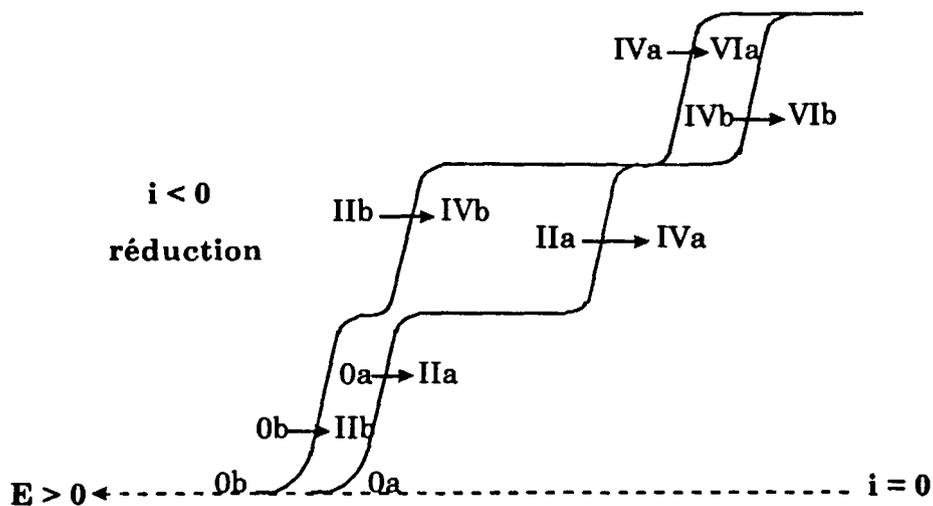


Figure 1.3: Représentation schématique des voltampérogrammes des formes isomères  $\alpha$  et  $\beta$  des hétéropolyanions de type Keggin d'après la littérature[8-12].

La valeur du potentiel de  $\frac{1}{2}$  vague, pour un échange déterminé et réversible, suit la relation de Nernst :

$$E = E'^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[ox]}{[red]} \right) \quad \text{où } F \text{ est le faraday}$$

où  $E'^{\circ}$  est un potentiel standard apparent incluant les effets d'interactions ions-solution, par l'intermédiaire des coefficients d'activités, et bien sûr l'activité du proton lorsque l'échange électronique fait également intervenir un échange de protons.

Par exemple pour un échange de type  $Ox + ne^{-} + mH^{+} \rightarrow Red^{(n-m)-}$

$$E'^{\circ} = E^{\circ} - \frac{RT}{mF}pH + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \right]$$

où  $pH = -\log a_{H^{+}}$  et  $\gamma_{ox}$  et  $\gamma_{red}$  sont les coefficients d'activité de l'oxydant et du réducteur dans le milieu considéré.

La relation entre activité et concentration, pour une espèce dissoute,  $a_i = \gamma_i.C_i$  représente macroscopiquement la résultante des interactions possibles dans la couche du solvant, voisine de l'interface où se produit l'échange électronique. La variation du potentiel de  $\frac{1}{2}$  vague (ici potentiel standard apparent) traduit donc le bilan de ces interactions et peut nous apporter des informations utiles sur d'éventuelles interactions espèce active-espèce active ou espèce active-solide.

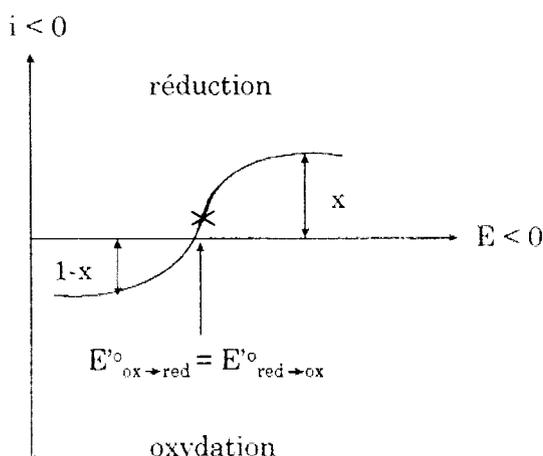


Figure 2.3: Représentation du potentiel de demi-vague

Il est à noter que les sels mixtes  $PMo_{11}O_{40}H(NH_4)_6, xH_2O$  ne peuvent pas être étudiés par voltampérométrie en raison de leur décomposition immédiate en solution.

Remarque : La voltampérométrie est une technique très sensible à la concentration des solutions, le décalage des courbes en intensité dans un même milieu est dû à cet écart de concentration mais aussi au coefficient de diffusion lié à la taille des espèces. Cependant, dans ce chapitre, nous souhaitons identifier la nature des espèces présentes et l'importance des interactions moléculaires à travers la mesure du potentiel de demi-vague. C'est la raison pour laquelle les écarts, en intensité, des courbes intensité-potential, d'une mesure à l'autre peuvent être ignorés.

### 3.1. Composés à structure de type Keggin

#### 3.1.1. Composés de la famille de l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$

Vagues de réduction	$H_3PMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$Na_2HPMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$(NH_4)_3PMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$(PyrH)_3PMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)
<b>0→II</b>	176	173	250	188
<b>II→IV</b>	15	7	121	38
<b>IV→VI</b>	-257	-269	-118	-238

Tableau 3.3: Potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de la famille de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  dans le milieu acétonitrile /  $HClO_4$  (0.5M)

Le tableau 3.3 présente les potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague (exprimés en mV) des composés de la famille de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  dans le tampon acétonitrile/  $HClO_4$  (0.5M).

Il faut noter, qu'avec la méthode de détection utilisée (électrode solide non repolée entre chaque mesure), une légère cause d'irréversibilité liée aux effets de surfaces, se traduisant par un faible effet sur les potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague  $E_{\frac{1}{2}}$ , peut être observée. L'identification non ambiguë de l'anion nécessite alors la comparaison des écarts énergétiques entre les différents processus d'échange redox successifs plutôt que la valeur absolue de leur potentiel.

Ainsi on observe pour l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et son sel de sodium  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$  un écart entre les 2 premières vagues de réduction voisin de 161 mV et de 272 mV pour l'écart entre la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> vague de réduction.

Notons également que le pointé automatique, mesure du point d'inflexion, des potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague sur les courbes qui peuvent être déformées lors de l'acquisition du signal ne permet pas une estimation meilleure que 5 mV. On peut donc conclure avec une bonne certitude qu'acide et sel de sodium se comportent d'une façon analogue en terme d'interaction soluté-solvant au voisinage de l'électrode. L'utilisation de l'acide ou de son sel de sodium lors d'une imprégnation sur un solide dont la surface fait apparaître des charges antagonistes de celle de l'anion à déposer, doit ainsi, en principe, conduire à des effets similaires.

En revanche, pour les sels de pyridinium  $(PyrH)_3PMo_{12}O_{40}$  et ammonium  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ , les écarts observés sont différents. On observe pour les deux 1<sup>ères</sup> vagues de réduction les écarts suivants : 150 mV pour le sel de pyridinium et 129 mV pour le sel d'ammonium (sels dont nous verrons dans le chapitre 4 que la structure de Keggin des anions est conservée). Si l'on considère que, compte tenu de sa taille et de sa faible charge négative, l'anion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  est peu solvaté en solution, l'influence du milieu électrolytique sur les écarts en potentiels doit être recherché soit dans une solvation différente des dérivés réduits à 2 ou 4 électrons, soit dans la formation de paires d'ions favorisées dans les milieux de faible constante diélectrique  $\epsilon$ .

Ces effets sont attendus faibles pour l'acide et le sel de sodium car l'anion réduit subit essentiellement l'effet du milieu acétonitrile / HClO<sub>4</sub> et un effet d'acidité est attendu sur des processus d'échanges qui mettent en jeu un échange de protons.

Par exemple :



Le potentiel standard apparent de l'échange global :

$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + 2e^- + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  dépend fortement des constantes d'acidités de l'anion  $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  elles-mêmes très sensibles aux interactions ioniques. C'est ce phénomène qui influence vraisemblablement le comportement du sel d'ammonium car il est connu que les sels d'alkylammonium  $\text{R}_4\text{N}^+$  s'associent aisément en paires d'ions avec les ions à structure de type Keggin [13].

Dans ces conditions, la formation d'une faible quantité de paire d'ions avec les espèces  $\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  et  $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  diminuant les pK de ces acidités tend à augmenter le potentiel redox apparent ; c'est ce qui est observé pour le sel d'ammonium (1<sup>er</sup> échange décalé de près de 80 mV). L'effet est attendu d'autant plus fort que la charge négative portée par l'anion croît (cas du dérivé IV et a fortiori du dérivé VI). Dans ce cas, les valeurs des potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague  $E_{\frac{1}{2}}$  doivent systématiquement se déplacer vers des valeurs plus positives mais, de plus, les écarts entre les processus d'échanges successifs doivent diminuer (c'est ce qu'on observe car  $\Delta E_{\frac{1}{2}} = 129$  et  $239$  mV respectivement pour l'écart entre les 3 vagues au lieu de 161 et 272 mV dans le cas de l'acide).

De ce point de vu, le sel de pyridinium se distingue du sel d'ammonium par une évolution moindre. Etant donné que les sels d'ammonium et de pyridinium ont des acidités voisines, l'effet est bien lié aux effets d'association ionique, moins importants pour le cation pyridinium, lui-même fortement solvaté dans ce milieu,

ce qui rend son comportement proche de celui des solutions acides. Ainsi, indépendamment de la différence de nature des solides imprégnés due à la différence de nature des contre-ions présents dans la solution d'imprégnation, la réductibilité plus facile des anions de Keggin, lorsque le sel est un sel d'alkylammonium, traduit une moins forte interaction ion-support, conséquence d'une plus grande interaction anion-cation en solution. Ces effets sont vraisemblablement favorables à la dispersion des espèces sur le support, au contraire de ce qui se passe avec l'acide où la formation d'agrégats paraît favorisée.

Pour le milieu dioxane / HCl (1M) et en prenant comme référence les valeurs de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  en milieu acétonitrile /  $HClO_4$  (0.5M), on remarque que les potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des 3 vagues de réductions (présentés tableau 4.3) sont déplacés vers des valeurs plus positives. Ceci indiquerait une réductibilité plus grande du molybdène dans ce milieu. Par ailleurs, excepté le sel de tétrabutylammonium  $(TBA)_3PMo_{12}O_{40}$ , les composés présentent un comportement très voisin en milieu dioxane / HCl.

Vagues de réduction	$H_3PMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$Na_2HPMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$(NH_4)_3PMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$(PyrH)_3PMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$TBA_3PMo_{12}$ $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)
O→II	307	307	290	284	246
II→IV	189	161	160	157	123
IV→VI	-88	-84	-88	-84	-115

Tableau 4.3: Potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de la famille de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  dans le milieu dioxane / HCl (1M)

Si l'on remarque que le dioxane 1-4 est un diéther en partie protonable en milieu acide fort, de la même façon que l'est l'éther éthylique et que les hétéropolyanions donnent alors des associations fortes avec ces ions oxoniums (éthérate par exemple) la présence en quantité comparable, imposée par le ratio  $H_3O^+$ /dioxane de l'électrolyte, de ces ions oxoniums, amoindrit fortement les effets secondaires d'interaction avec les cations ( $NH_4^+$ ,  $PyrH^+$  ...) présents en faible quantité comparativement aux ions oxoniums et l'on retrouve un comportement voisin de celui du sel d'ammonium en milieu acétonitrile/ $HClO_4$ . Les interactions paraissent cependant un peu plus fortes, le cation dioxonium s'associant plus fortement aux anions. Ce phénomène n'est pas réellement surprenant si l'on se souvient que la forte protonation de polyoxomolybdates (équivalente à une forte interaction anion-cation) abaisse considérablement l'écart HOMO-LUMO, visible par le déplacement de la bande de transfert de charge  $O \rightarrow Mo$  vers les grandes longueurs d'onde, dans le spectre électronique [14-15]. Les solutions d'acide dans le dioxane présentent un effet analogue. Comme l'abaissement de la valeur énergétique du gap est aussi l'indice d'une proximité plus grande de l'état LUMO (états essentiellement formés d'orbitale atomique 4d du métal) qui accepte les électrons, le déplacement de la bande de transfert de charge est également lié à la variation du potentiel standard de l'échange électronique : plus la bande de transfert de charge est déplacée vers le « rouge », plus l'anion apparaît réductible. Un schéma simpliste de ces 2 états HOMO-LUMO de caractère nettement non liant ou très faiblement antiliant (LUMO) est présenté figure 5.3.

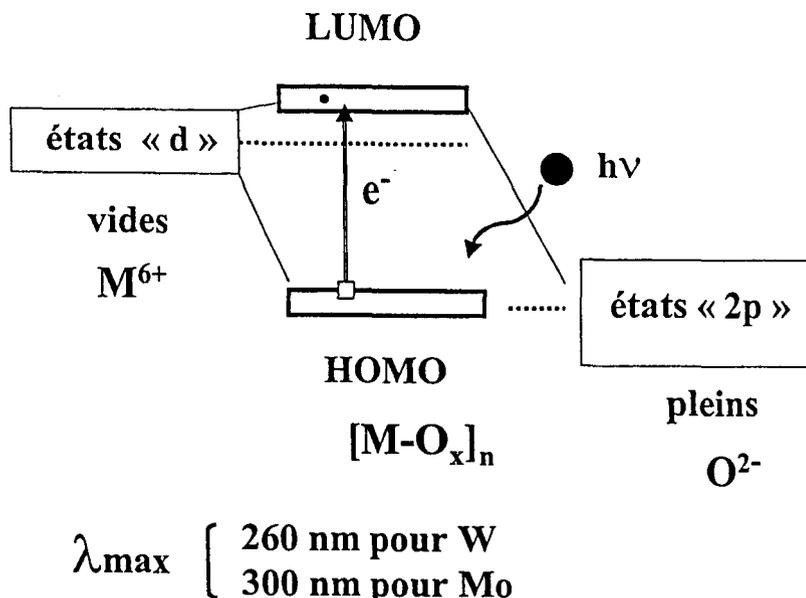


Figure 5.3 : Schéma simpliste des 2 états HOMO-LUMO

Dans ce schéma, l'anion est considéré comme l'association d'espèces  $\text{Mo}^{6+}$  et d'ions oxo  $\text{O}^{2-}$ . On conçoit alors que les états atomiques de l'ion oxo  $\text{O}^{2-}$  soient assez fortement affectés par une interaction avec un cation (proton, ion oxonium, ion alkylammonium) dont l'effet est une remontée énergétique des orbitales atomiques 2p de l'ion  $\text{O}^{2-}$  (état HOMO) les rapprochant de l'état LUMO.

Le cas du sel de TBA est particulier puisque c'est un des cations qui s'associe le plus à l'anion phosphomolybdique ce qui explique que dans ce cas, l'interaction prédominante ne se fait plus avec les ions oxoniums (comme pour l'acide et les autres sels) et que l'on retrouve un comportement quasi identique à celui du sel d'ammonium en milieu acétonitrile/ $\text{HClO}_4$ .

En conclusion de cet examen du comportement d'échange électronique d'un anion bien caractérisé comme l'est l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , il apparaît que si l'empreinte électrochimique d'un hétéropolyanion constitue bien sa signature moléculaire, cette empreinte est fortement dépendante des interactions moléculaires au voisinage de l'électrode. Ceci n'est à priori pas surprenant mais n'avait, à notre connaissance, quasiment pas été rapporté jusqu'à présent.

Le passage de la forme solide d'un sel au même sel en solution se fait par compensation plus ou moins grande des interactions réticulaires par apparition de nouvelles forces entre les ions et les molécules de solvant (solvatation).

Dans un milieu donné, les effets de solvatation de l'anion de Keggin qui est un gros anion ( $\varnothing = 1$  nm) de faible charge superficielle, sont faibles et similaires pour tous les sels lorsqu'ils sont dissociés. En revanche, la solvatation des cations, diminuant les interactions anion-cation, varie selon la nature du cation. Un cation polarisant comme  $H^+$  est plus solvaté qu'un cation peu polarisant comme  $NH_4^+$ . La force des interactions anion-cation en solution reste ainsi assez fortement liée au pouvoir solvatant du milieu et à la polarisabilité des ions. Pour un cation donné, l'interaction anion-cation est d'autant plus faible que le cation est plus solvaté. On peut donc également prévoir, de l'examen des polarités des solvants, le sens de l'évolution des potentiels des processus d'échange, en fonction du solvant pour un cation donné. On attend ainsi des interactions anion-cation plus fortes dans le cas des cations peu polarisants en milieu peu solvatant ; c'est ce qui est effectivement observé. Dans le cas de l'imprégnation sur un support chargé, la dispersion et l'interaction avec le support seront ainsi facilitées. Il est potentiellement plus logique d'utiliser un mélange eau-dioxane (peu solvatant) qu'un mélange acétonitrile-eau.

### 3.1.2. Composés de la famille de l'ion $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$

Les voltampérogrammes des composés vanadophosphomolybdiques aussi bien en milieu acétonitrile /  $HClO_4$  qu'en milieu dioxane /  $HCl$  sont caractérisés par une vague de réduction monoélectronique attribuée aux échanges  $V^V \rightarrow V^{IV}$  suivie de 3 vagues biélectroniques attribuables aux échanges  $2 Mo^{VI} \rightarrow 2 Mo^V$  (figure 6.3).

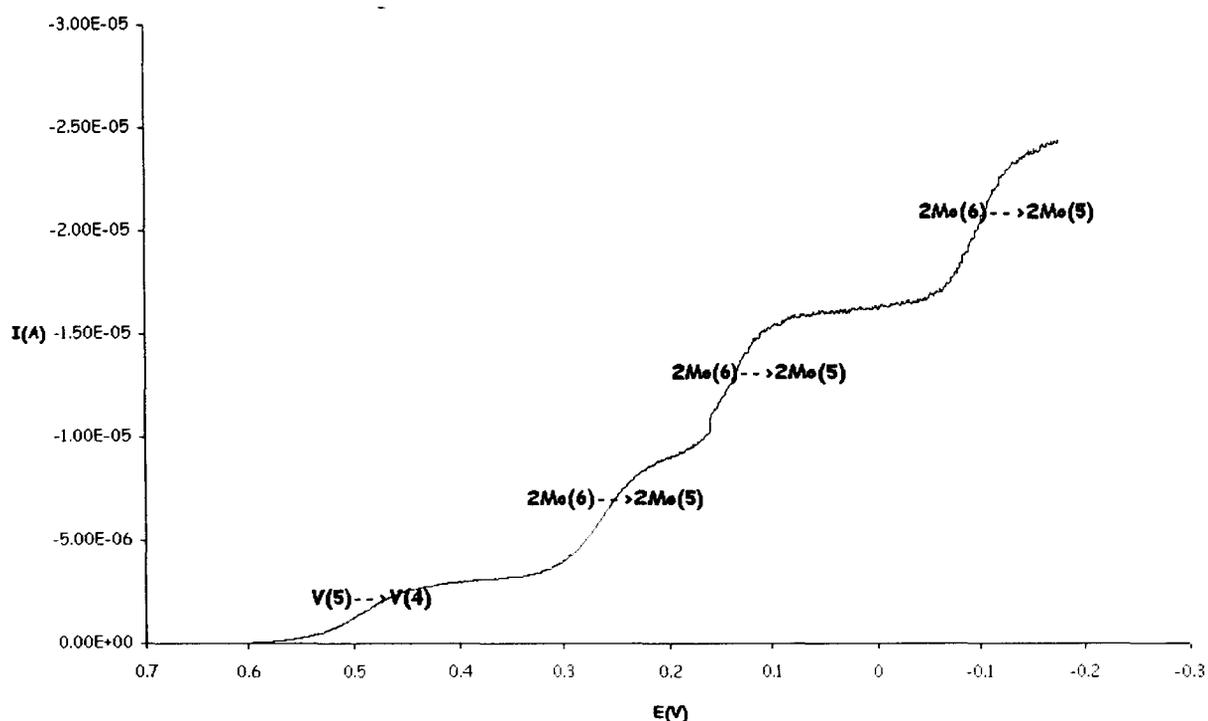


Figure 6.3: voltampérométrie du sel de sodium  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  en milieu dioxane / HCl (1M)

Les potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  sont reportés dans les tableaux 7.3 à 9.3 présentés ci-dessous.

Vagues de réduction	$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{V}$	$(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{V}$	$(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{11}\text{V}$
	$E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$E_{\frac{1}{2}}$ (mV)
O→I	400	384	396	384
I→III	188	165	169	107
III→V	50	73	94	-15
V→VII	-223	-169	-135	-307

Tableau 7.3: Potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  dans le milieu acétonitrile /  $\text{HClO}_4$  (0.5M)

En milieu acétonitrile /  $\text{HClO}_4$ , on observe pour les composés de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  un comportement similaire de ceux de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . La réductibilité des atomes de molybdène semble peu affectée par la présence de l'atome de vanadium. On observe cependant globalement un caractère légèrement plus oxydant de l'anion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ , hors le processus d'échange mettant en cause l'atome de vanadium. Ceci est particulièrement vrai pour le sel de sodium où l'échange de 4 électrons sur les atomes de molybdène se produit sur une étendue de 100 mV. Ceci est étonnant si l'on considère qu'à la concentration voltampérométrique,  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  conduisent à l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  essentiellement entouré de protons solvatés. Il faut sans doute voir ici une solvation moins grande des ions  $\text{Na}^+$  en solution acétonitrile qui favorise, pour les états de réduction plus élevés, une interaction anion-cation plus forte. Cette interaction se manifeste apparemment dans la double couche puisque l'état ionique global de la solution est imposé par l'électrolyte support. Cet effet est encore plus marqué sur le sel d'ammonium, attendu donner des interactions anion-cation plus fortes.

Le cas du sel de pyridinium est exemplaire, dans la mesure où, au contraire, l'anion devient moins réductible sans qu'une explication simple puisse être apportée à cette observation. Le résultat est un échange électronique vraisemblablement limité à 2 électrons, pour le molybdène, là où les autres sels échangent 4 électrons. Moins oxydant, le sel pourrait se révéler plus sélectif en oxydation ménagée. Ceci pourrait alors justifier l'utilisation du sel de pyridinium comme catalyseur comme revendiqué dans les brevets japonais [16].

Vagues de réduction	H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> V E <sub>½</sub> (mV)	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PMo <sub>11</sub> V E <sub>½</sub> (mV)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> HPMo <sub>11</sub> V E <sub>½</sub> (mV)	(PyrH) <sub>3</sub> PMo <sub>11</sub> V E <sub>½</sub> (mV)
O→I	500	490	490	407
I→III	292	260	260	173
III→V	150	138	132	30
V→VII	-96	-101	-113	-223

Tableau 8.3: Potentiels de ½ vague des composés de la famille de l'ion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> dans le milieu dioxane / HCl (1M)

Vagues de réduction	BipyrPMo <sub>11</sub> V E <sub>½</sub> (mV)	TributPMo <sub>11</sub> V E <sub>½</sub> (mV)	TBAPMo <sub>11</sub> V E <sub>½</sub> (mV)
O→I	464	450	445
I→III	268	246	230
III→V	136	115	105
V→VII	-117	-131	-

Tableau 9.3: Potentiels de ½ vague des composés de la famille de l'ion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> dans le milieu dioxane / HCl (1M)

Notons que le sel de TBA de l'ion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> n'est pas décomposé car les potentiels de ½ vague sont très différents de ceux observés pour le sel de TBA de l'ion PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>.

L'effet du pouvoir solvatant du solvant est illustré sur le processus de réduction V<sup>5+</sup> → V<sup>4+</sup> comme l'atteste l'examen du potentiel de ½ vague dans le milieu dioxane/HCl 1M, et l'on observe une réductibilité plus grande indice d'une moins grande solvatation de l'anion non réduit (déplacement de 100 mV vers les

potentiels positifs). Cet effet se manifeste également sur les 2 processus de réduction des atomes de molybdène.

Toutefois, dans ce solvant également, on note une beaucoup plus faible réductibilité du sel de pyridinium dont la réductibilité est peu accrue comparée à celle observée dans le milieu acétonitrile/ $\text{HClO}_4$  0.5M.

Les cations bipyridinium et tributylammonium, conduisent à un comportement de l'anion voisin de celui des cations ammonium ou TBA.

### 3.1.3. Composés de la famille de l'ion $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

Le tableau 10.3 présente les valeurs des potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de l'ion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ .

Vagues de réduction	$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}$	$\text{PyrHSiMo}_{12}$	$\text{PyrHSiMo}_{12}$
	milieu dioxane	milieu acétonitrile	milieu dioxane
	$E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$E_{\frac{1}{2}}$ (mV)
<b>0→II</b>	246	138	284
<b>II→IV</b>	88	30	153
<b>IV→VI</b>	-161	-203	-77

Tableau 10.3: Potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de la famille de l'ion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  dans les milieux acétonitrile /  $\text{HClO}_4$  (0.5M) et dioxane /  $\text{HCl}$  (1M)

Souchay et al. [12] ont montré que pour une même série et pour un même degré de condensation dans un milieu donné, le caractère oxydant augmentait pour les composés à structure de type Keggin avec l'atome central selon l'ordre Si, Ge, P, As ; c'est bien ce que nous observons pour les acides.

En revanche, le sel de pyridinium présente un comportement très voisin de celui de l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  traduisant encore la spécificité des interactions anion-cation dans le cas de ce sel.

### 3.2. Composés à structure de type Dawson

Les voltampéromogrammes des composés à structure de type Dawson (figure 11.3) présentent 3 vagues de réduction caractéristiques des échanges biélectroniques attribuables aux échanges  $2\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow 2\text{Mo}^{\text{V}}$ .

Le tableau 12.3 présente les valeurs des potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de l'ion  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ .

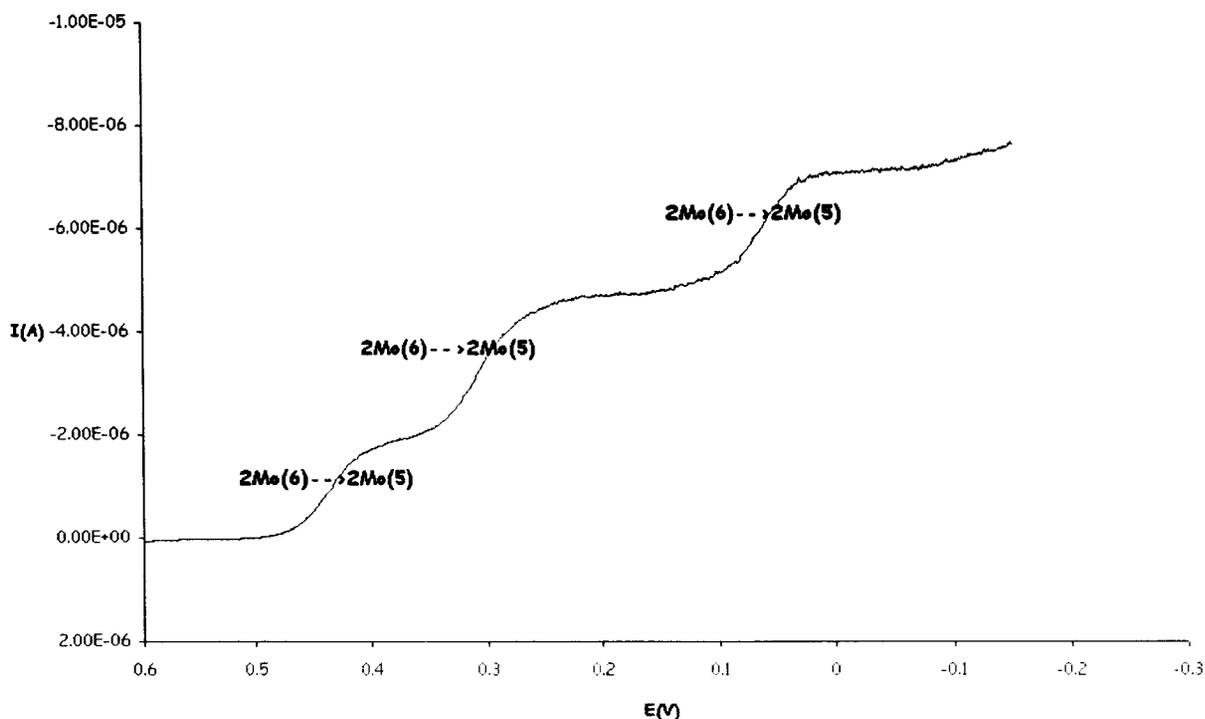


Figure 11.3: Allure des voltampéromogrammes des composés de l'ion  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$

Vague de réduction	$H_6P_2Mo_{18}$ en milieu Acétonitrile $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$H_6P_2Mo_{18}$ en milieu Dioxane $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$(NH_4)_6P_2Mo_{18}$ en milieu Dioxane $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$Na_6P_2Mo_{18}$ en milieu Dioxane $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)	$TBAP_2Mo_{18}$ en milieu Dioxane $E_{\frac{1}{2}}$ (mV)
<b>0→II</b>	223	215	313	264	438
<b>II→IV</b>	92	80	185	128	307
<b>IV→VI</b>	-146	-157	-56	-117	65

Tableau 12.3: Potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague des composés de la famille de l'ion  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  dans les milieux acétonitrile /  $HClO_4$  (0.5M) et dioxane /  $HCl$  (1M)

Les composés de l'ion  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  sont attendus plus réductibles que leur homologue dérivé de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  [17-18]; c'est bien ce que l'on observe pour l'acide  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$  en milieu acétonitrile /  $HClO_4$  (0.5M) ainsi que pour les sels d'ammonium et de TBA en milieu dioxane /  $HCl$  (1M). En revanche, il est plus surprenant de voir les potentiels de  $\frac{1}{2}$  vague de l'acide et du sel de sodium en milieu dioxane /  $HCl$  (1M) déplacés vers des valeurs moins positives.

L'effet de solvation du proton semble ainsi plus important dans le cas de l'anion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  que dans le cas de l'anion de Dawson, traduisant une plus faible interaction anion-proton solvaté pour l'ion  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  que pour l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ . Cette observation est en accord avec une basicité moins forte de l'anion de Dawson comparée à celle de l'anion de Keggin. Cette constatation est importante dans la mesure où de nombreux auteurs ont préconisé l'utilisation de structures de Dawson en remplacement de la structure de Keggin en oxydation sélective. Comme il semble établi [19] que la présence de sites basiques favorisent l'oxydation sélective, on comprend mieux le succès des composés dérivés de la structure de Keggin.

Par ailleurs, les effets d'interaction anion-cation semblent antagonistes de ceux observés dans le cas de l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  : plus grande réductibilité des sels d'ammonium et surtout tétrabutylammonium sans doute résultat de la présence d'agrégats ioniques en plus forte interaction du fait de la charge négative plus importante de l'anion.

#### Conclusion :

Cette étude met ainsi en évidence l'importance des interactions ioniques fortement dépendantes de la polarité du milieu et du pouvoir polarisant du contre-ion. Cette observation est de première importance si l'on se rappelle qu'en catalyse hétérogène, le processus primaire est l'adsorption du substrat organique à activer à la surface du solide. Les alcanes (isobutane, propane) sont en général des molécules peu polaires au contraire des acides organiques (acide isobutyrique par exemple) et un même solide peut présenter, en présence de ces adsorbats différents, des propriétés antagonistes.

De même, pour un même substrat, la nature du sel de l'espèce active ( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  par exemple) peut modifier considérablement le comportement du solide.

C'est ainsi qu'un sel de pyridinium se montre fortement oxydant en milieu peu polaire, au contraire du sel d'ammonium moins sensible à l'effet de polarité.

**Références bibliographiques du chapitre 3 :**

- [1] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29 (1987), 269
- [2] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (1988), 339
- [3] M. Misono, « *New Frontiers in Catalysis* », L. Gusci et al. eds. Elsevier, Amsterdam (1993), 69
- [4] V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.*, 56 (1987), 811
- [5] Y. Ono, « *perspectives in Catalysis* », J.M. Thomas, K.I. Zamarev eds., Blackwell, London (1992), 431
- [6] J. M. Fruchart, P. Souchay, *C. R. Acad. Sci.*, c266 (1968), 1571
- [7] P. Souchay, R. Contant, *C. R. Acad. Sci.*, c265 (1967), 723
- [8] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22(2), (1983), 207
- [9] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.*, 23 (1984), 598
- [10] R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 285  
R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 365  
R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 441
- [11] R. Massart, G. Hervé, *Rev. Chim. Min.*, t5 (1968), 501
- [12] P. Souchay, R. Massart, G. Hervé, *Rev. of Polarography (Japan)*, vol.14 (1967), 270
- [13] M. Fournier, R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(2), (1991), 349
- [14] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, 119 (1989), 400
- [15] D. Masure, P. Chaquin, C. Louis, M. Che, M. Fournier, *J. Catal.*, 119 (1989), 415
- [16] Nippon Shokubai, EP 43100

- [17] R. Contant, J.M. Fruchart, J. M. Rev. Chem. Mineral, 11 (1974), 123
- [18] P. Souchay, R. Contant, J.M. Fruchart, C. R. Acad. Sci., c264 (1967), 976
- [19] I. Taiebi, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2001) et ref. incluses

## CHAPITRE 4 :

ETUDE DES COMPOSES  
HETEROPOLYANIONIQUES PAR  
SPECTROSCOPIES INFRA-ROUGE  
ET RAMAN

## Chapitre 4 : Etude des composés hétéropolyanioniques par spectroscopies infra-rouge et Raman

Dans le but de mieux comprendre les interactions susceptibles de se manifester dans les solides catalytiques, les composés synthétisés ont été étudiés par spectroscopies infra-rouge et Raman. La figure 1.4 rappelle la structure de Keggin et la notation des différents atomes d'oxygène.

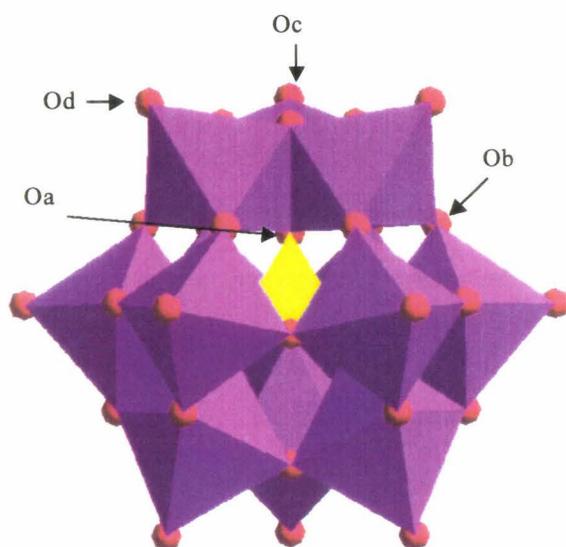


Figure 1.4: Représentation polyédrique de la structure de Keggin (isomère  $\beta$ )

L'analyse des spectres infra-rouge (IR) et Raman des hétéropolyanions est complexe. Pour un anion de formulation  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  de symétrie  $T_d$  (isomère  $\alpha$  de la structure de Keggin), 22 modes de vibration sont théoriquement attendus[1]. En pratique seules une dizaine de bandes sont généralement observées. Certaines peu intenses seront inobservables dans les conditions d'enregistrement usuelles. D'autres, de fréquences trop proches seront à l'origine de dégénérescences accidentelles dues à la largeur des raies.

Pour apprécier les effets d'interaction en principe observables dans les spectres IR et Raman, nous avons choisi de les comparer pic à pic. Cette méthode d'identification, par similitude des bandes, est, dans ce cas, la plus facile à mettre en oeuvre. Elle nous permettra par la même occasion de vérifier la pureté de nos composés. Les fréquences seront ensuite attribuées aux vibrations correspondantes grâce aux données de la littérature.

#### 4.1. Etude par spectrométrie infra-rouge

Les bandes caractéristiques des polymolybdates, en particulier des hétéropolyanions de structure de type Keggin apparaissent dans la région 1100-300  $\text{cm}^{-1}$ . C'est pourquoi nous nous intéresserons essentiellement à cette zone. Le domaine 4000-1200  $\text{cm}^{-1}$  peut servir éventuellement à discuter des interactions anion-cation.

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet 460 ESP fonctionnant avec le logiciel OMNIC ESP v5.1. L'échantillonnage est une pastille de KBr obtenue après broyage soigneux des solides et pression de 10 tonnes.

##### 4.1.1. Composés de structure de type Keggin

##### 4.1.1.1. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Les valeurs des fréquences de vibration et leurs attributions par rapport aux données de la littérature (en gras) sont regroupées dans le tableau 2.4. [2-6]. Les valeurs en italiques ne sont pas, à notre connaissance, attribuées.

$H_3PMo_{12}$	$Na_2HPMo_{12}$	$TBAPMo_{12}$	$PyrHPMo_{12}$	$NH_4PMo_{12}$	Attributions
-	-	-	1636	-	$\delta PyrH^+$
-	-	-	1612	-	
-	-	-	1539	-	
-	-	-	1485	-	
-	-	-	-	1403	$\delta N-H^+$
-	-	1379	-	-	$\delta CH_2/vCH$
1065	1064	1062	1063	1064	$\nu_{as}P-O_a$
962	962	955	960	967	$\nu_{as}Mo-O_d$
871	870	879	880	870	$\nu_{as}M-O_b-M$
788	790	807	794	794	$\nu_{as}M-O_c-M$
-	-	739	741	-	
-	-	-	672	-	
596	595	616	609	596	$\delta O-P-O$
505	505	506	505	504	
457	458	466	466	458	
379	380	387	384	380	Vibration squelette
343	342	343	342	342	

 Tableau 2.4: Fréquences de vibration IR des composés de la famille de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 

Rappelons que les structures cristallines de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $13H_2O$  et de son sel de sodium  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ ,  $13H_2O$  sont similaires (maille triclinique) [7-8] et donc que les interactions attendues doivent être de même nature. En revanche, les 3 autres sels ont une maille cristalline différente (cubique pour le sel d'ammonium  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$  [9], monoclinique pour le sel de pyridinium  $(PyrH)_3PMo_{12}O_{40}$  [7]) et doivent présenter des déplacements de fréquences reflétant les arrangements différents dans le solide.

Les spectres de la famille de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  présentés figure 3.4 sont relativement similaires. Ils présentent en plus les bandes caractéristiques des cations mis en contre-ions.

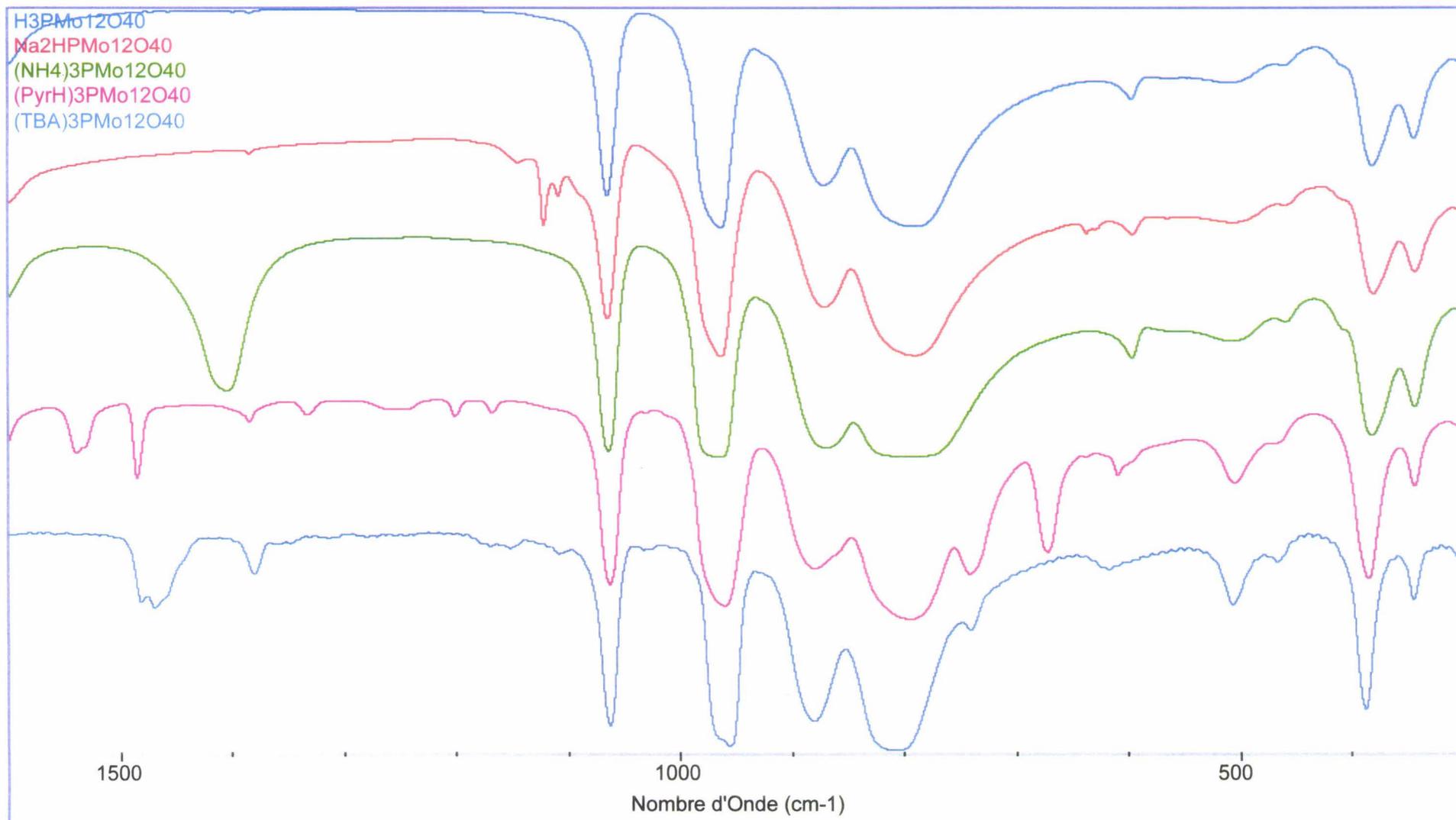


Figure 3.4: Spectres IR des composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Le spectre du sel de sodium  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  présente une faible quantité d'impuretés. En effet, on retrouve la bande caractéristique de l'ion perchlorate à  $1120\text{ cm}^{-1}$  (le perchlorate de sodium est entraîné lors de la cristallisation du sel lors de la synthèse directe) avec une très faible intensité alors que cette bande est intrinsèquement intense. Les valeurs des bandes de vibrations et leurs attributions sont identiques à celles de l'acide compte tenue de la résolution de l'appareil ( $4\text{ cm}^{-1}$ ).

Le sel de pyridinium  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  présente des bandes intenses autour de  $1636\text{-}1612\text{-}1539$  et  $1485\text{ cm}^{-1}$  représentatives du cation pyridinium. Ces bandes sont caractéristiques du sel de pyridinium notamment la bande à  $1539\text{ cm}^{-1}$  qui implique la déformation  $\text{N-H}^+$  absente dans la pyridine [10].

Le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  présente à  $1403\text{ cm}^{-1}$  la bande caractéristique du cation ammonium  $\text{NH}_4^+$  et le sel de tétrabutylammonium (TBA)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  présente à  $1379\text{ cm}^{-1}$  une bande caractéristique des groupements méthyle  $-\text{CH}_3$  et méthylène  $-\text{CH}_2-$  conformément aux attributions reportées dans la littérature [11].

L'influence du contre-ion sur le spectre de vibration des hétéropolyanions à l'état solide a été étudiée par de nombreux auteurs en utilisant différentes approches [2,12-14]. Cependant, les interprétations de l'influence de certains cations sont contradictoires.

Rocchiccioli-Deltcheff et al. [2] ont montré, qu'à l'état solide, le sel de TBA est un bon modèle d'anion isolé et devrait être pris comme référence. Pour un anion donné et pour des sels anhydres de type  $\text{R}_4\text{N}^+$ , une interaction anion-anion répulsive existe entraînant une remontée des fréquences par rapport à l'anion quasiment isolé. Les fréquences  $\nu_{\text{as}}\text{ Mo-O}_d$  diminuent d'une façon

monotone lorsque la taille du cation augmente, c'est à dire lorsque la distance entre les anions croît.

Avec ce modèle, les interactions intermoléculaires comme les liaisons hydrogène formées entre les oxygènes terminaux ( $O_d$ ) et les molécules d'eau de cristallisation ou les cations  $H_5O_2^+$  entraînent une diminution des fréquences de vibrations des liaisons métal-oxygène mais aussi paradoxalement une augmentation de toutes les fréquences par répulsion anion-anion, les liaisons hydrogène rapprochant fortement les anions. Ainsi, plus l'interaction anion-cation est forte, plus les fréquences diminuent mais plus les anions se rapprochent conduisant à une balance qui peut alors être nulle.

Si l'on se souvient aussi (chapitre 1) que l'arrangement cristallographique des anions dans la maille pour l'acide (ou le sel de sodium) est sous la dépendance des protons solvatés (cations  $H_5O_2^+$ ) et que le cation ammonium  $NH_4^+$  possède une taille voisine de celle de  $H_5O_2^+$ , les répulsions anion-anion (en dépit des mailles cristallines différentes) doivent être similaires. En revanche, l'interaction anion-cation est attendue plus faible dans le cas du cation ammonium du fait de liaisons hydrogène moins fortes. La balance doit donc conduire à une compensation moindre dans le cas du sel d'ammonium. C'est effectivement ce qui est observé et la remontée de fréquence des vibreurs  $Mo-O_d$  par rapport au sel de TBA est similaire pour les 3 solides ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ ,  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ ) impliquant que l'atome d'oxygène terminal est vraisemblablement peu touché par l'interaction avec le proton. Ce fait a pu être confirmé récemment par calcul de l'affinité protonique des différents atomes d'oxygène [15].

Considérons à présent les bandes IR dans les régions spectrales 880-870 et 810-785  $cm^{-1}$ . Ces bandes sont habituellement attribuées aux vibrations des

ponts « inter » ( $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ ) et « intra » ( $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ ) des groupements  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ . Ces dernières étant particulièrement fortes et larges.

De récents calculs *ab initio* [16] montrent que les charges de Mülliken portées par les atomes  $\text{O}_b$  et  $\text{O}_c$  sont proches et que les longueurs des liaisons  $\text{Mo-O}$  sont voisines. Les constantes de force des liaisons  $\text{Mo-O}_b$  et  $\text{Mo-O}_c$  sont donc attendues très proches. Dans ce cas, les 2 vibreurs  $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  et  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  sont attendus couplés conduisant à 2 composantes dont l'écart dépend de la force de couplage. Ce couplage est attendu fort dans l'anion isolé (base du calcul quantique) et doit se manifester également dans les vibrations de déformation de cage (région spectrale  $400\text{-}340\text{ cm}^{-1}$ ). Ainsi plutôt qu'une attribution de chacune de ces bandes aux deux vibreurs de pont, il serait sûrement plus raisonnable de considérer ces 2 groupes comme l'ensemble des vibrations couplées des ponts. Toutefois dans un souci de simplicité, nous continuerons par la suite à attribuer les deux fréquences à une vibration de pont considérée comme isolée, ce qui est bien évidemment incorrect.

On observe un écart important entre les 2 composantes des fréquences de « respiration de cage » :  $\Delta\nu = 44\text{ cm}^{-1}$  et des ponts :  $\Delta\nu = 72\text{ cm}^{-1}$  pour le sel de TBA. De ce point de vue, l'acide, où l'interaction  $\text{O}_c\text{-H}_5\text{O}_2^+$  rend plus inéquivalent les ponts, doit présenter un couplage moins important ( $\Delta\nu_{\text{respiration}} = 36\text{ cm}^{-1}$ ), mais la vibration de pont  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  doit alors descendre en fréquence ( $788\text{ cm}^{-1}$ ) déplaçant le centre de gravité du massif couplé vers les basses fréquences ( $830\text{ cm}^{-1}$ ) ; c'est ce qui est observé. Un effet intermédiaire est alors attendu pour le sel d'ammonium et c'est bien ce qu'on observe :  $\Delta\nu_{\text{respiration}} = 38\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{as Mo-O}_c\text{-Mo}} = 794\text{ cm}^{-1}$ .

Quant au sel de pyridinium, le cation  $\text{PyrH}^+$  présente un comportement intermédiaire entre les cations  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{R}_4\text{N}^+$  c'est à dire un encombrement stérique intermédiaire, des répulsions anion-anion moyennes et des liaisons hydrogène voisines de celle de  $\text{NH}_4^+$ , vérifié par un écart intermédiaire des 2

composantes des fréquences de vibration du squelette ( $\Delta\nu_{\text{respiration}} = 42 \text{ cm}^{-1}$ ) et un déplacement moindre du centre de gravité du massif des ponts vers les basses fréquences ( $843 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à l'acide.

Ces observations montrent avec quelle prudence il faut tenter de comparer des solides apparemment semblables et avec quel soin il faut éviter de tirer des conclusions hâtives sur la préservation d'une structure d'hétéropolyanion à partir du seul examen des vibrations d'élongation, comme il est habituellement fait dans la littérature.

#### 4.1.1.2. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$

Dans un premier temps, les bandes de vibrations des sels seront comparées à celles de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ .

La comparaison sera ensuite étendue à leurs homologues de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ .

Les valeurs des fréquences de vibrations et leurs attributions usuellement admises sont regroupées dans les tableaux 4.4 et 5.4. Les spectres de ces composés sont regroupés dans les figures 6.4 et 7.4.

La démarche effectuée pour les composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  peut être à priori étendue aux composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  mais il importe avant tout de comparer les acides  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $13\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ,  $13\text{H}_2\text{O}$ , isotopes [7-8].

H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub>	H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> V	NaPMo <sub>11</sub> V	PMo <sub>11</sub> V <sup>IV</sup>	(NH <sub>4</sub> )PMo <sub>11</sub> V méth. NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> )PMo <sub>11</sub> V méth. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Attributions
-	-	-	1399	1401	1402	δNH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
-	-	1121	-	-	-	δClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
-	1079	1080(é)	1067	1077(é)	1078(é)	ν <sub>as</sub> P-O <sub>a</sub>
1065	1063	1063	1050(é)	1062	1061	
-	-	1050(é)	-	-	-	
-	995(é)	995(é)	991(é)	995(é)	995(é)	ν <sub>as</sub> Mo-O <sub>d</sub>
962	960	962	950	961	961	
871	869	865	863	864	864	ν <sub>as</sub> M-O <sub>b</sub> -M
788	785	783	774	787	787	ν <sub>as</sub> M-O <sub>c</sub> -M
596	596	595	594	596	596	δO-P-O
379	379	379	379	380	381	Vibration squelette
343	344	342	338	344	344	

 Tableau 4.4: Valeurs des fréquences IR des composés de la famille de l'ion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup>

L'introduction d'un atome de vanadium, dans l'anion, même si elle s'accompagne d'une redistribution de l'énergie potentielle [17,18] induit une perte de symétrie globale de l'anion. Cette perte de symétrie peut être considérée comme affectant d'une manière prépondérante le groupement trimétallique contenant l'atome de vanadium, Mo<sub>2</sub>VO<sub>13</sub>, ce qui induit pour le tétraèdre PO<sub>4</sub> une distorsion axiale (C<sub>3v</sub>) illustré par l'éclatement du vibreur P-O<sub>a</sub> dont le centre de gravité remonte légèrement en fréquence.

En l'absence d'interactions entre les ions, l'effet de charge attendu est une remontée des fréquences (augmentation des répulsions anion-anion), accompagnée d'éventuels éclatements par perte de symétrie. C'est ce qui est observé pour le massif large Mo-O<sub>d</sub> (2 composantes). En revanche, les composantes des ponts subissent un abaissement en fréquence pour un couplage sensiblement équivalent à celui de l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ( $\Delta\nu_{\text{respiration}} = 35 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci traduit peut être un affaiblissement des liaisons Mo-O des ponts au profit de la liaison V-O lors de la redistribution d'énergie potentielle. Ce point est important

dans la mesure où l'activation des alcanes par arrachement d'atome H est souvent proposée se faire sur un site formé par une vacance d'oxygène. L'affaiblissement des liaisons Mo-O-Mo peut favoriser ce départ.

PyrPMo <sub>11</sub> V	PyrPMo <sub>11</sub> V Méth. Pyr, HCl	PyrPMo <sub>11</sub> V Méth. Pyr, HBr	BiPyrPMo <sub>11</sub> V	TBAPMo <sub>11</sub> V	TributPMo <sub>11</sub> V	Attributions
1634	1635	1635	-	-	-	δPyrH <sup>+</sup>
1603	1604	1604	-	-	-	
1533	1534	1534	-	-	-	
-	-	-	1492	-	-	δCH <sub>2</sub> /δCH
1486	1487	1487	1479	1483	-	
-	-	-	-	1470	1471	
-	-	-	1232	-	-	
1075	1076	1077	1076	1076	1060	ν <sub>as</sub> P-O <sub>a</sub>
1057	1057	1057	1060	1060		
995(é)	995(é)	995(é)	991(é)	992	988(é)	ν <sub>as</sub> Mo-O <sub>d</sub>
975(é)	971(é)	971(é)	977(é)	964(é)	972(é)	
953	953	953	958	953	959	
-	-	-	933(é)	-	-	
880	879	879	874	879	877	ν <sub>as</sub> M-O <sub>b</sub> -M
787	785	787	790	806	801	ν <sub>as</sub> M-O <sub>c</sub> -M
740	739	740	721	740	741	
671	671	671	667	668	667	
607	608	608	604	609	607	δO-P-O
503	503	503	506	507	505	
459	459	459	459	467	465	
384	384	385	384	386	387	Vibration squelette
341	341	341	342	343	343	

Tableau 5.4: valeurs des fréquences IR des composés de la famille de l'ion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup>

La comparaison entre les sels conduit à des observations similaires à celles des composés de la famille de l'ion PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. Acide, sels de sodium et d'ammonium ont des comportements voisins à l'exception d'une anomalie sur le vibreur P-O<sub>a</sub> (épaulement supplémentaire à 1050 cm<sup>-1</sup>) déjà remarqué par d'autres auteurs [7,19] et difficilement explicable autrement que par une perte

de symétrie plus accentuée dans le sel de sodium, conduisant au détriplement du vibreur  $\text{PO}_a$ .

Dans la littérature est revendiquée l'importance de la nature du sel utilisé (nitrate, chlorure, carbonate...) dans la préparation des sels peu (ou pas) solubles. Deux échantillons de sel d'ammonium, préparés à partir de nitrate et de chlorure, ont été étudiés. Leurs spectres se révèlent tout à fait identiques et leurs différences de comportement éventuelles, en réactivité, devront être rattachées à d'autres paramètres de nature non structurale.

Plus étrange, en revanche, est le comportement du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  où le vanadium se trouve à l'état d'oxydation IV. L'éclatement de la bande  $\text{P-O}_a$  est toujours visible (abaissement de symétrie) mais la charge négative supplémentaire se traduit par une baisse systématique des fréquences observées, traduisant ainsi l'ionicité plus grande de toutes les liaisons métal-oxygène. Ceci se traduit par une plus grande similitude des liaisons métal-oxygène manifestée par un couplage plus important ( $\Delta v_{\text{respiration}} = 41 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta v_{\text{ponts}} = 89 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci explique aussi la faible stabilité de ce composé en solution et sa rapide dégradation en espèces vanadyles et phosphomolybdates.

Ce spectre est ainsi en bon accord avec l'existence d'une structure de type anion de Keggin, pour ce composé, en dépit des doutes introduits par les résultats de l'analyse élémentaire.

En ce qui concerne les sels d'alkylammonium, le sel de TBA semble constituer ici aussi un bon exemple d'anion isolé ( $\Delta v_{\text{respiration}} = 43 \text{ cm}^{-1}$ ).

Comme pour le sel d'ammonium, les sels de pyridinium préparés selon 3 méthodes différentes se révèlent identiques et de comportement voisin de celui du sel de TBA, contrairement à celui de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Sans doute faut-il y voir encore un effet de maille cristalline. L'introduction d'un cation de

cette taille dans la maille éloignant plus les anions que dans le cas du sel  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Le sel de bipyridinium présente un comportement intermédiaire entre celui de l'acide et du sel de pyridinium : forte interaction anion-anion visible sur le vibreur  $\text{Mo-O}_d$  (bande à  $958\text{ cm}^{-1}$ ) mais interaction par liaisons N-H analogue à celle du sel de pyridinium.

En revanche, le sel de tributylammonium ressemble étrangement à un sel de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et le vibreur P-O<sub>a</sub> est redevenu symétrique. Il n'est pas impossible que ce sel, sous pastillage, ait redonné un sel de tétraalkylammonium de l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Cet exemple illustre encore une fois les précautions dont il faut s'entourer pour caractériser de tels solides et le danger de n'utiliser qu'une seule technique de caractérisation.

En résumé si l'on compare les valeurs des fréquences de vibration des familles des ions  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  et  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ , on observe une diminution de la fréquence attribuable aux modes de vibrations asymétriques  $\text{Mo-O}_d$  quand un atome de vanadium est présent dans la sphère de Keggin.

De même, un épaulement plus ou moins accentué de la bande de vibrations des liaisons P-O<sub>a</sub> des composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  est observable. La modification d'un groupement  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  entraîne de fortes perturbations sur la symétrie du tétraèdre central  $\text{PO}_4$  qui est amoindrie (de  $T_d$  on passe à  $C_{3v}$ )[1].

Il faut signaler que la bande P-O<sub>a</sub> pour les composés non substitués par un vanadium (acide ou sel), bien que légèrement dissymétrique, ne présente pas d'épaulement. Cet épaulement permet donc de distinguer les anions contenant un atome de vanadium des autres. Ainsi toute modification de la bande P-O<sub>a</sub> correspondra à une modification de l'environnement de l'anion.

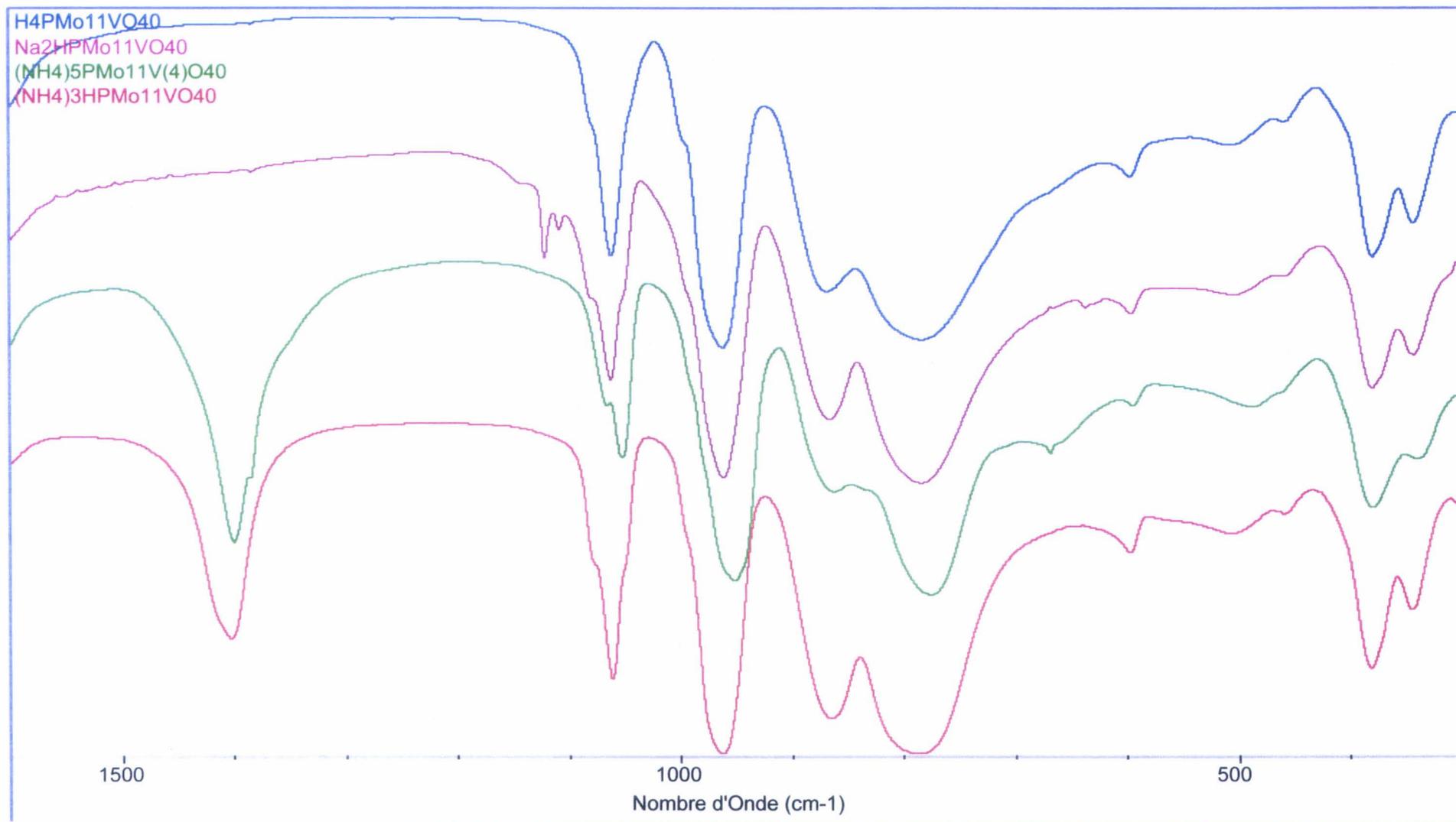


Figure 6.4: Spectres IR de composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$

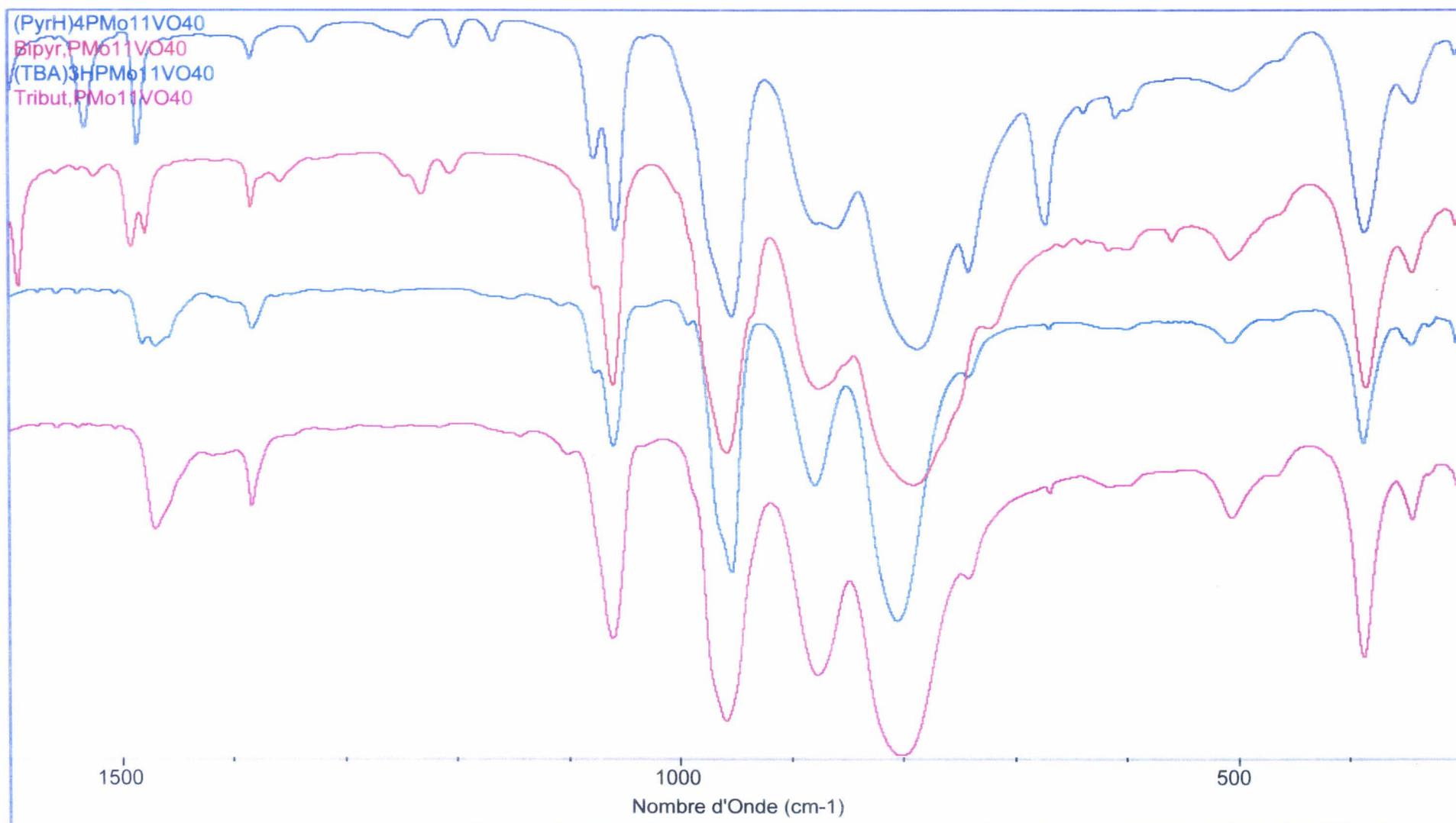


Figure 7.4: Spectres IR de composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$

### 4.1.1.3. Composés de la famille $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}$

Les spectres de ces composés, substitués par un atome bivalent, sont présentés figure 8.4.

Les valeurs de fréquences de ces composés et leurs attributions usuelles sont regroupées dans le tableau 9.4.

$\text{PMo}_{11}\text{Zn}$	$\text{PMo}_{11}\text{Cu}$	$\text{PMo}_{11}\text{Co}$	$\text{PMo}_{11}\text{Ni}$	Attributions
1066	1081	1049	1050	$\nu_{\text{as}}\text{P}-\text{O}_a$
1041	1047			
1018	1016	-	1015	
978(é)	-	976(é)	975(é)	
942	944	943	943	$\nu_{\text{as}}\text{M}-\text{O}_d$
(887)	(883)	-	-	
872	869	864	868	$\nu_{\text{as}}\text{M}-\text{O}-\text{M}$
806	797	805	806	
736	729	744	750	
691	687	691	-	
591	591	591	591	$\delta\text{O}-\text{P}-\text{O}$
536	536	490	482	
499	477			
368	375	370	370	Vibration squelette
327	327	328	328	
302	302	302	302	
289	289	289	-	
278	278	278	278	
-	253	253	253	$\nu_{\text{s}}\text{M}-\text{O}_a$

Tableau 9.4 : Valeurs des fréquences IR des composés de la famille  $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}$

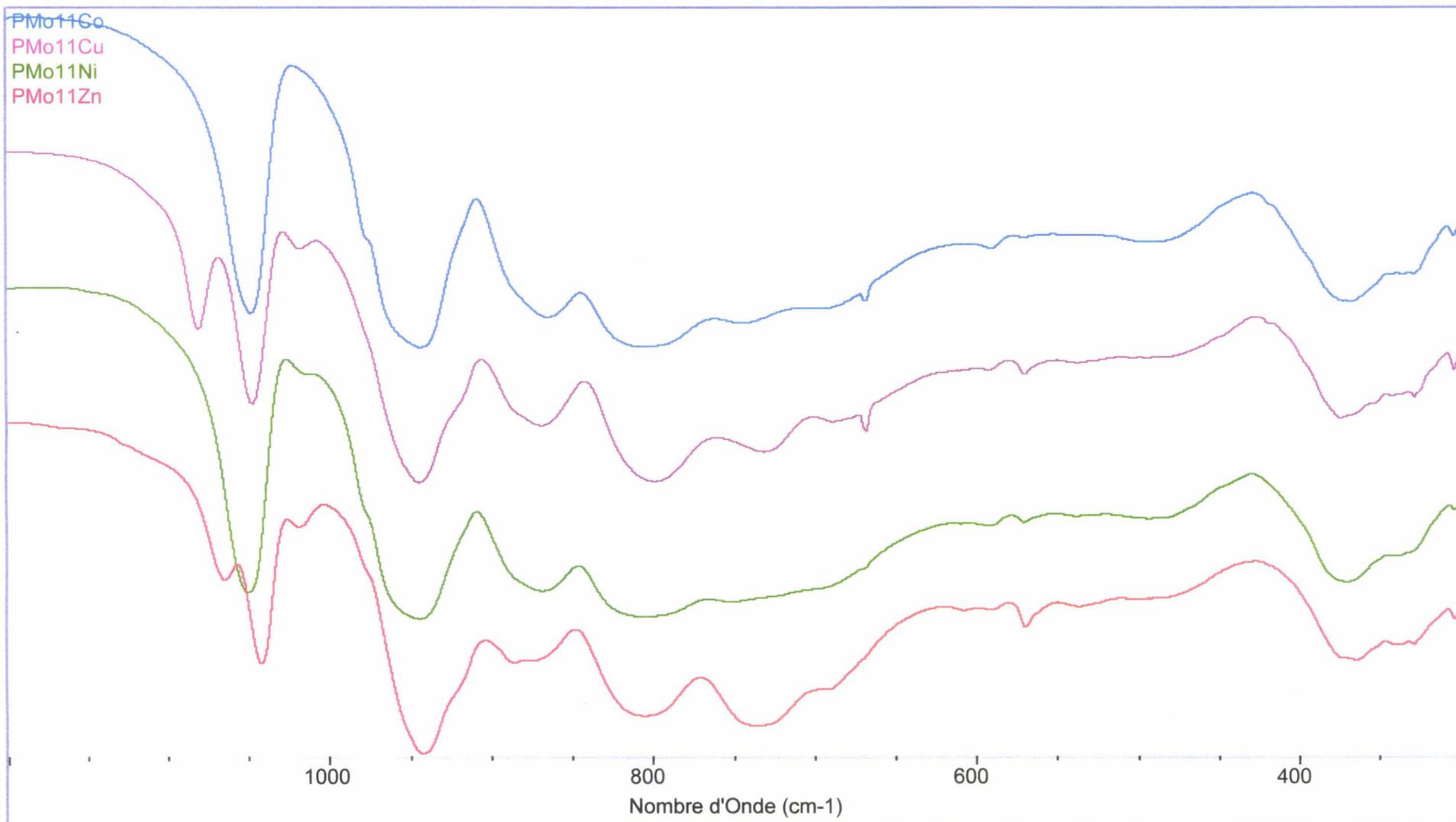


Figure 8.4: Spectres IR des composés de la famille  $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}$

Au premier abord, les spectres des sels  $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}$  où  $\text{M}'$  est un cation bivalent d'un métal de transition remplaçant un atome de molybdène, paraissent très différents de ceux des acides  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ou  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à l'exception de l'éclatement de la bande  $\text{P-O}_a$ , nettement plus marqué que pour  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et du vibrateur, large et composite,  $\text{Mo-O}_d$ . Il pourrait paraître délicat d'affirmer que la structure de Keggin est conservée si ce n'est l'observation du massif traduisant la déformation de cage dans la région spectrale  $400\text{-}340\text{ cm}^{-1}$ .

Comme il est établi par ailleurs [1] que la structure de Keggin est conservée (aux modifications introduites par l'élément étranger près), on mesure l'importance de cette perturbation sur le spectre IR. La perturbation la plus faible est observée avec les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  la plus forte avec  $\text{Zn}^{2+}$ . Les considérations de symétrie et les modifications des constantes de force des liaisons deviennent ainsi prépondérantes et hormis les vibreurs  $\text{P-O}_a$ ,  $\text{Mo-O}_d$  et la déformation de cage, les autres vibreurs sont difficiles à identifier autrement que comme un groupement de vibreurs associés aux ponts  $\text{Mo-O-Mo}$  ou  $\text{Mo-O-M}'$ , et ceci en dépit des propositions d'attributions suggérées [1,20,21]. L'effet d'abaissement des fréquences est plus marqué que pour l'ion  $\text{V}^{4+}$  en raison d'une augmentation de la nucléophilie de l'anion.

Nous remarquons un déplacement global de toutes les valeurs des fréquences vers les faibles énergies par rapport à l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Le remplacement d'un ion  $\text{Mo}^{6+}$  par un cation bivalent modifie l'énergie potentielle de la molécule qui est redistribuée sur l'ensemble de la sphère de Keggin.

La seule différence observée entre ces quatre composés est le dédoublement de la raie  $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$  au environ de  $1050\text{ cm}^{-1}$  pour les hétéropolyanions substitués avec un atome de cuivre ( $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$  observée à  $1066$  et  $1041\text{ cm}^{-1}$ ) et ceux substitués avec un atome de zinc ( $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$  observée à  $1081$  et  $1047\text{ cm}^{-1}$ ). Ce résultat en

désaccord avec ce qui est observé pour les hétéropolyanions substitués par un atome de cobalt ou de nickel reste jusqu'à présent inexpliqué.

#### 4.1.1.4. Composés de la famille de l'ion $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

L'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  sera pris comme référence pour commenter les fréquences des différents sels.

Les fréquences de vibrations des liaisons Mo-O<sub>d</sub> et des ponts Mo-O-Mo apparaîtront toujours plus basses lorsque le silicium occupe la position centrale de la sphère de Keggin en remplacement de l'atome de phosphore en accord avec un abaissement de toutes les constantes de force par augmentation de l'ionicité des liaisons métal-oxygène.

De plus, lorsque l'atome de silicium occupe la position centrale, la vibration  $\nu_{\text{as}}$  Si-O située vers les 930-900  $\text{cm}^{-1}$  apparaît fortement mélangée avec la vibration  $\nu_{\text{as}}$  Mo-O<sub>b</sub>-Mo de fréquence très voisine.

Les valeurs des fréquences de vibrations et leurs propositions d'attributions par analogie aux données de la littérature sont regroupées dans le tableau 11.4 et les spectres sont regroupés dans la figure 10.4.

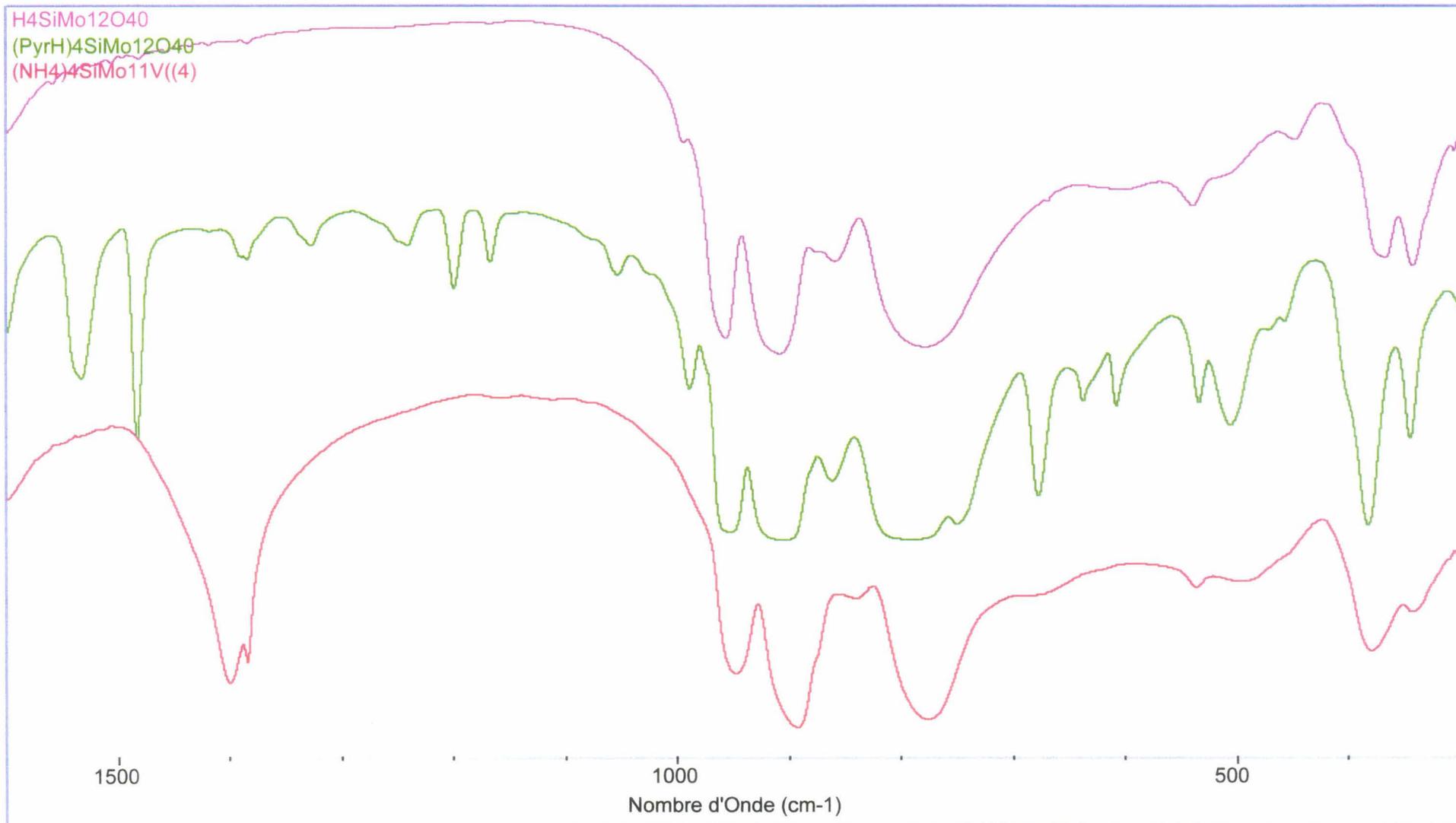


Figure 10.4: Spectres IR des composés de la famille de l'ion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

$H_4SiMo_{12}$	$PyrSiMo_{12}$	$(NH_4)_4SiMo_{11}V$	Attributions
-	1634	-	$\delta PyrH^+$
-	1609	-	
-	1531	-	
-	1481	-	
-	-	1401	$\delta NH_4^+$
-	987	-	
955	955	947	$\nu_{as}M-O_d$
906	906	893	$\nu_{as}Si-O_a$
858	861	840	$\nu_{as}M-O_b-M$
778	789	773	$\nu_{as}M-O_c-M$
-	747	-	
-	675	-	
-	609	-	
540	534	536	$\delta O-Si-O$
446	454	-	
369	382	378	Vibration squelette
341	342	341	

Tableau 11.4 : Valeurs des fréquences IR des composés de la famille de l'ion  $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$

L'allure des spectres des composés de la famille de l'ion  $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$  reste analogue à celle des composés de la famille de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  aux abaissement de fréquences dues à l'affaiblissement des liaisons métal-oxygène près (effet de l'ionicité plus grande des liaisons par effet de charge).

La comparaison de l'acide  $H_4SiMo_{12}O_{40}, 13H_2O$  avec le sel d'ammonium de son dérivé substitué par un atome de vanadium de degré IV  $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}V^{IV}O_{40}$  est en accord avec l'existence pour ce dernier d'un anion à structure de Keggin.

Ceci est une information primordiale car, mis à part le travail de V. Tessier [22] rapportant un composé de l'ion  $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$  substitué par un atome de vanadium

de degré d'oxydation V, un tel composé n'avait jamais été décrit et ses caractéristiques jamais rapportées.

La fréquence du mode de vibration de la liaison M-O<sub>d</sub> ( 947 cm<sup>-1</sup>) est décalée vers des valeurs plus faibles. Cette diminution de fréquence s'explique par la présence d'un atome de vanadium au sein de la sphère de Keggin. L'écart observé ( $\Delta\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$ ) est inversement lié à la force de la liaison V-O<sub>a</sub> [23].

Ce spectre permet donc de lever l'ambiguïté introduite par l'examen des résultats des analyses élémentaires qui suggéraient la possibilité d'un autre type de structure qu'une structure de type Keggin.

#### 4.1.1.5. Comparaisons des composés de type Keggin

Dans l'ensemble, les spectres de tous les composés préparés dans ce travail, substitués ou non par un atome de vanadium, avec comme atome central un atome de phosphore ou de silicium, sont très semblables, ce qui confirme leur appartenance à une même famille structurale : la structure de type Keggin.

Il est important de noter que toute perturbation sur les groupements Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub> affectera la symétrie locale du tétraèdre. Cette modification apparaîtra sous la forme de l'éclatement de la bande X-O<sub>a</sub> (avec X= P<sup>V</sup> ou Si<sup>IV</sup>).

La substitution d'un atome de molybdène sur 12 par un atome de vanadium modifie peu les fréquences associées aux vibrations Mo-O-Mo en raison de la proximité des propriétés atomiques des atomes de molybdène et de vanadium.

En revanche, on notera l'apparition d'un épaulement sur la bande caractéristique de la liaison Mo-O<sub>d</sub>.

#### 4.1.2. Composés de structure de type Dawson

Quatre de ces composés, un acide et 3 sels, ont été plus particulièrement étudiés.

Les spectres des composés de formules  $X_6P_2Mo_{18}O_{62}$  ( $X= H^+, Na^+, NH_4^+$  ou  $TBA^+$ ) représentés figure 12.4 sont très semblables et conformes aux données de la littérature [24].

Les valeurs de fréquences de vibrations ainsi que leurs attributions sont regroupées dans le tableau 13.4.

$H_6P_2Mo_{18}$	$Na_6P_2Mo_{18}$	$(NH_4)_6P_2Mo_{18}$	$TBA_5HP_2Mo_{18}$	Attributions
-	-	1399	-	$\delta NH_4^+$
1078	1076	1076	1078	$\nu P-O$
-	-	-	1060	
1002	1002	1002	1001	
980(é)	980	980	-	
945	946	942	940	$\nu Mo-O_d$
906	906	905	907	
873	-	868	878	
780	780	780	786	$\nu Mo-O-Mo$
599	599	600	601	$\delta O-P-O$
454	451	452	452	
374	373	371	380	Vibration squelette
339	339	338	339	

Tableau 13.4: Valeurs des fréquences IR des composés de type Dawson

Il est à noter que les valeurs des fréquences des vibrations de l'acide  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$  et des 3 sels diffèrent extrêmement peu.

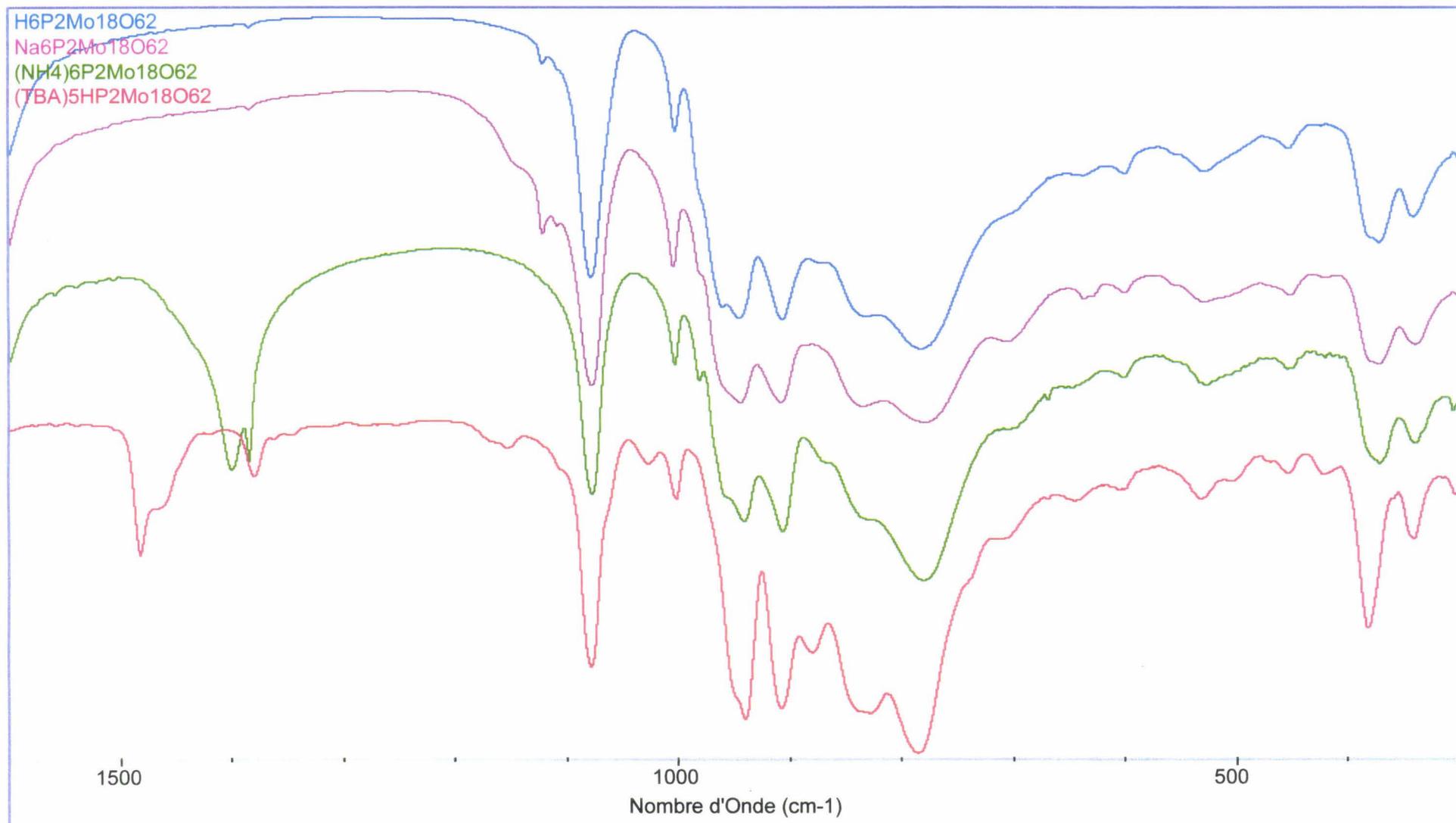


Figure 12.4: Spectres IR des composés de type Dawson

Signalons déjà que l'acide  $H_6P_2Mo_{18}O_{40}, xH_2O$ , très instable, est rapporté ici pour la première fois. Les sels de sodium et d'ammonium, en revanche, avaient déjà été isolés [25], et une structure cristalline déterminée pour le sel de sodium [25,26].

Les spectres de l'acide et du sel de TBA seront donc comparés à ceux de ces sels.

Notons également que ce composé est obtenu par dimérisation, en solution concentrée, de l'espèce  $H_6PMo_9O_{34}^{3-}$  [27] susceptible d'évoluer aisément en présence de cations précipitant en espèces  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ou  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ . Nous vérifierons déjà qu'il ne s'agit pas de ces espèces.

A l'évidence, le très fort éclatement de la bande P-O<sub>a</sub> en 2 composantes (1076 et 1002 cm<sup>-1</sup>) prouve que l'on est en présence de groupes phosphates en symétrie C<sub>3v</sub>, comme attendu pour une espèce de type  $H_6PMo_9O_{34}^{3-}$  où un atome de molybdène est retiré dans 3 groupes Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub>.

En revanche, dans une telle espèce, 2 types de jonctions Mo-O<sub>c</sub>-Mo sont attendues et un seul type de jonction Mo-O<sub>b</sub>-Mo, soit 3 vibrateurs fortement perturbés par l'abaissement de symétrie. La symétrie de l'anion dimère est quant à elle D<sub>3h</sub> beaucoup plus symétrique conduisant à une « respiration de cage » voisine de celle de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  de départ.

Les spectres des 2 sels de sodium et d'ammonium sont très proches et diffèrent de celui des sels de sodium et d'ammonium de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  confirmant l'existence de ces composés dans un état de pureté raisonnable (>95%).

Notons de suite que le nombre de cations à inclure dans la maille fait disparaître quasi complètement les interactions anion-anion et les 3 sels présentent des caractéristiques spectrales très voisines. Il en est de même pour l'acide.



Notons encore que le sel de TBA présente un très faible épaulement à  $1060\text{cm}^{-1}$  sur une des composantes de la bande P-O<sub>a</sub> qui pourrait être indice d'une légère décomposition en ion  $(\text{TBA})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  lors de l'échange ionique de ce sel avec l'acide

Si l'on ne tenait pas compte des bandes relatives aux cations, il serait très difficile de différencier ces 4 composés juste à l'aide de leur spectre infra-rouge.

## 4.2. Etude par spectrométrie Raman

L'étude des spectres Raman s'avère un complément indispensable de celle des spectres IR, en particulier pour les composés polyoxométallates.

Les spectres ont été enregistrés dans la zone spectrale  $200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  avec un spectromètre de type DILOR Infinity. La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532 nm d'un laser YAG. La puissance du laser est toujours choisie très faible grâce à l'utilisation de filtres afin d'éviter une modification de l'échantillon sous le faisceau laser.

Les spectres Raman de nos composés seront discutés en référence aux données de la littérature [2,4,6,28-30].

### 4.2.1. Composés de structure de type Keggin

#### 4.2.1.1. Composés de la famille de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Le spectre de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à l'état solide (figure 14.4) comparé au spectre de l'acide en solution (figure 15.4) nous servira de référence.

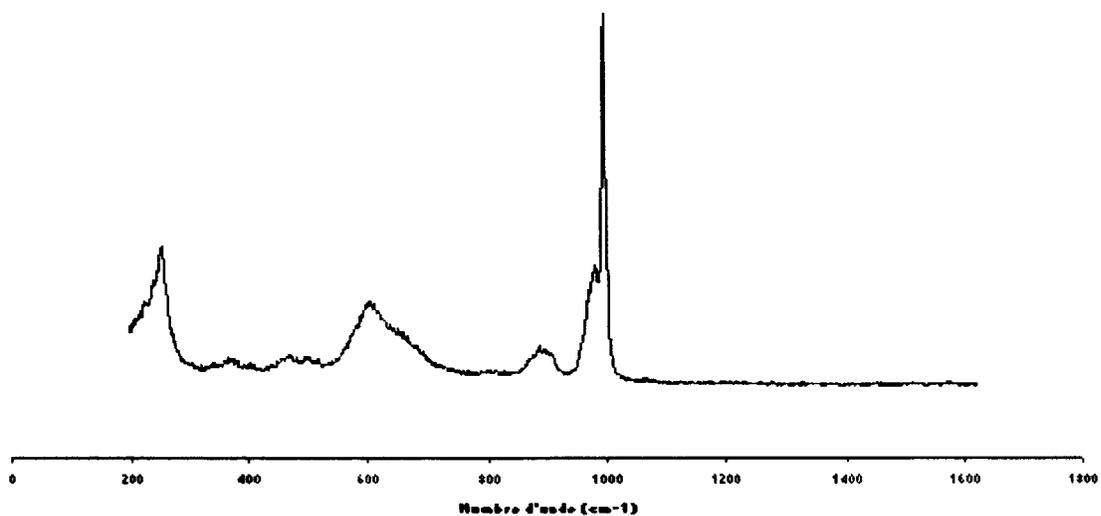


Figure 14.4 : Spectre Raman de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$

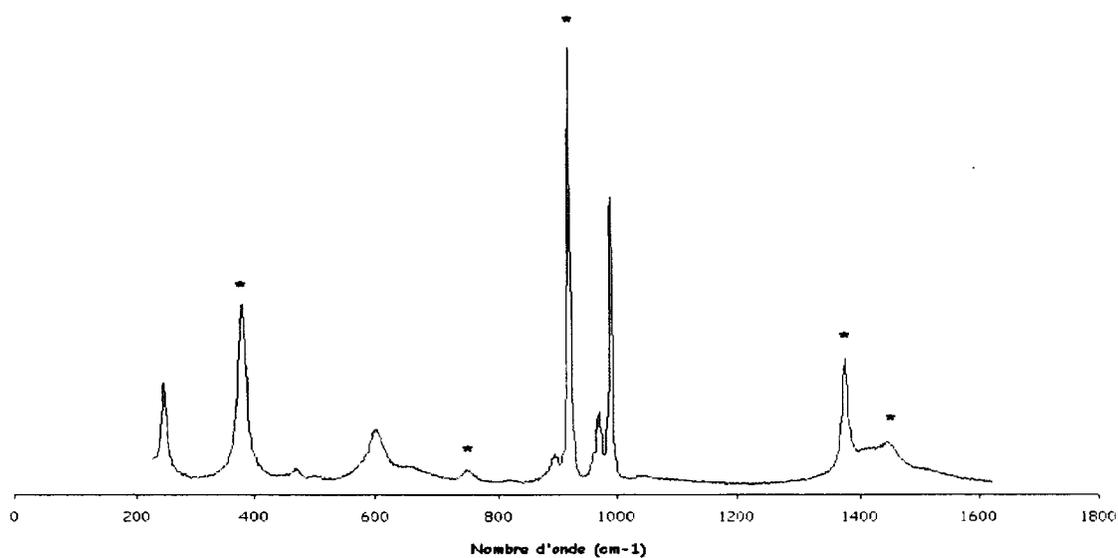


Figure 15.4: Spectre Raman de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  en solution en milieu acétonitrile pur (\* bandes relatives au solvant acétonitrile)

Les valeurs des fréquences des composés de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  sont regroupées dans le tableau 17.4.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (Liquide)	$\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}$	$\text{TBAPMo}_{12}$	$\text{PyrHPMo}_{12}$	$\text{NH}_4\text{PMo}_{12}$	Attributions
222	219	224	-	216	-	
254	248	252	245	250	242	$\nu_s\text{M}-\text{O}_a$
-	-	-	-	-	259	
-	-	-	-	-	311	
-	-	-	-	323	320	
372	-	369	368	372	387	
-	465	-	-	470	-	
-	-	503	-	500	-	
605	602	603	602	597	598	$\nu_s\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$
666	-	666	-	-	-	
-	-	-	-	-	877	
893	895	907	893	895	-	$\nu_{as}\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$
-	900	-	-	-	-	
-	960	964	965	969	971	$\nu_{as}\text{M}-\text{O}_d$
980	970	980	-	977	980	
995	989	995	985	989	988	$\nu_s\text{M}-\text{O}_d$
-	-	-	-	1010	-	$\nu\text{PyrH}^+$
-	-	-	-	1030	-	
-	-	-	-	1200	-	

Tableau 17.4 : Valeurs des fréquences Raman des composés de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

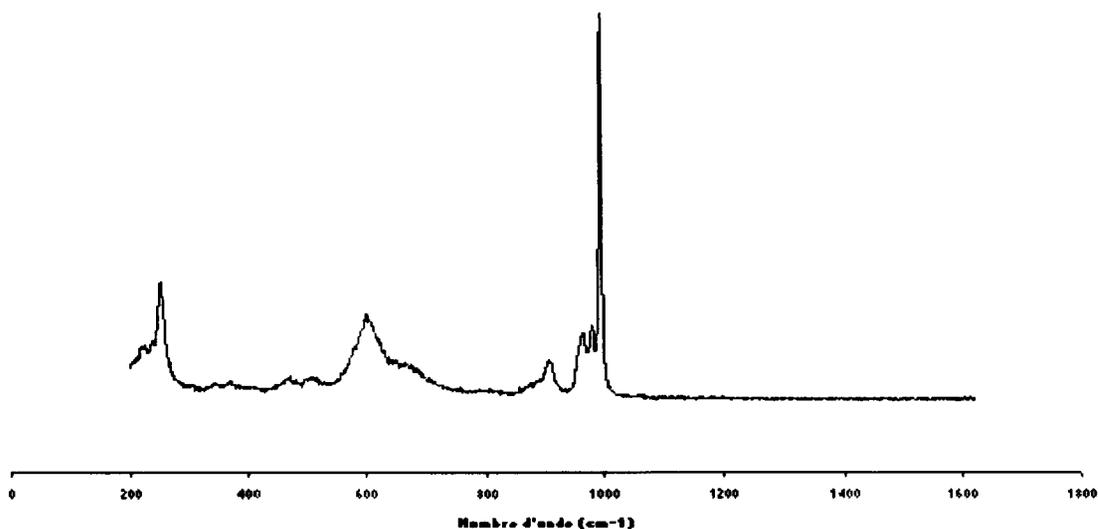


Figure 16.4: Spectre Raman du sel  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le spectre du sel de sodium  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , présenté figure 16.4, est très semblable à celui de l'acide.

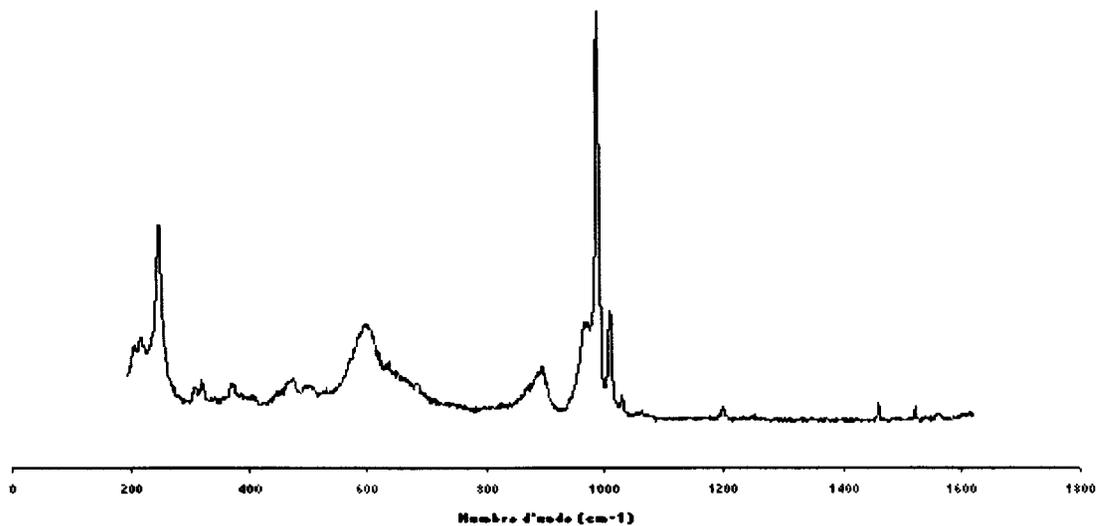


Figure 18.4 : Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

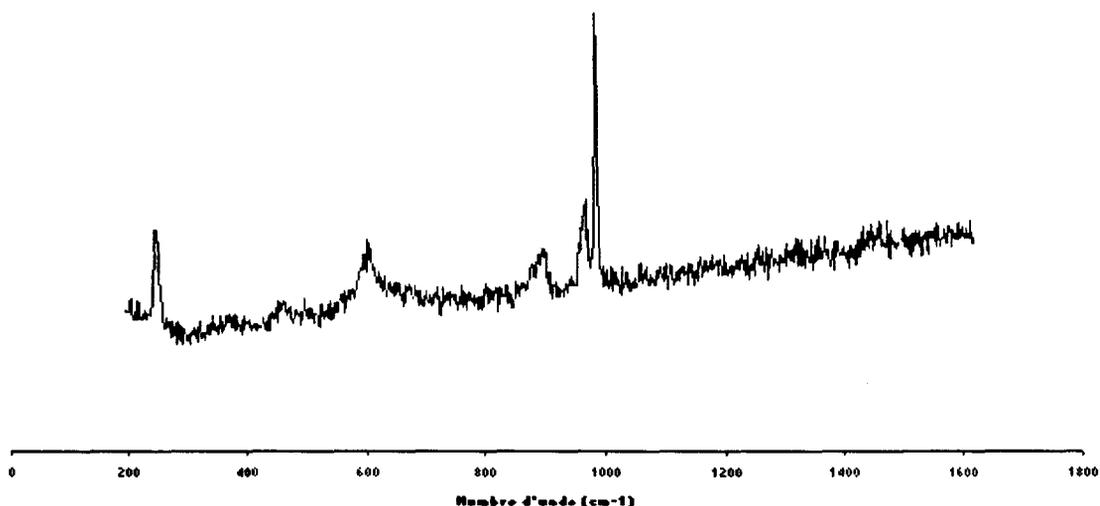


Figure 19.4: Spectre Raman du sel  $(\text{TBA})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

D'une manière générale, lorsque le cation est de plus grosse taille, on observe un glissement des fréquences des vibrations des liaisons  $\text{Mo-O}_d$ ,  $\text{Mo-O}_a$  et  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  vers les nombres d'onde inférieurs. En effet, la présence d'ions plus volumineux en remplacement des protons induit une modification des interactions anion-anion dans la maille cristalline [2]. Des études antérieures ont montré que plus le cation est de petite taille et fortement polarisant (cas des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), plus le nombre d'onde des vibrations d'élongation des liaisons  $\text{Mo-O}_d$  est grand. Ainsi la fréquence de vibrations des liaisons  $\text{Mo-O}_d$  du sel de TBA est observée à plus basse fréquence que celle de l'acide ( $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ ), valeur très proche de celle observée en IR ( $\Delta\nu = 7 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces fréquences sont très proches de celles de l'anion en solution, confortant le modèle de l'anion isolé à l'état solide dans le cas du sel de TBA.

Compte tenu des critères de sélection, les vibrateurs asymétriques, caractéristiques des vibrations des groupements  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ , restent plus aisément

observables en IR en dépit de la largeur des raies importante. Signalons que pour les hétéropolycomposés sensibles aux effets thermiques, même faibles ( $\Delta T \cong 50^\circ\text{C}$ ), la technique Raman peut conduire à l'observation d'un spectre de produits d'évolution du fait des fortes puissances focalisées sur un point de l'échantillon malgré l'utilisation de filtres. C'est en revanche une technique plus sensible que l'IR et les traces d'impuretés, telles que la présence d'oxyde  $\text{MoO}_3$ , sont plus facilement décelables ( $\cong 3\%$ ).

Une autre information importante, apportée par la diffusion Raman et non accessible par la méthode IR du fait de la technique d'échantillonnage et d'analyse, est l'accès aux vibrations de basses fréquences, en particulier, l'observation des vibrations usuellement attribuées aux liaisons d'élongations  $\text{Mo-O}_a$ . Ces informations sont complémentaires de celles recueillies en IR sur les liaisons  $\text{P-O}_a$ . En effet, on s'aperçoit que les interactions anion-anion, fortes sur les vibreurs  $\text{Mo-O}_d$ , se répercutent sur les liaisons  $\text{Mo-O}_a$ . Lorsque ces interactions sont fortes (compression des liaisons  $\text{Mo-O}_d$ ), comme dans le cas de l'acide ou du sel de sodium, le vibreur  $\text{Mo-O}_a$  remonte en fréquence ( $\Delta\nu < 10 \text{ cm}^{-1}$ ) par effet trans et un faible effet est attendu sur le vibreur  $\text{P-O}_a$  considéré comme isolé. On observe effectivement un léger accroissement de fréquence du vibreur  $\text{P-O}_a$  en IR quand on passe du sel de TBA à l'acide. Ainsi, la fréquence Raman des liaisons  $\text{Mo-O}_a$ , facilement identifiable, devient un critère d'interaction des anions dans les solides étudiés.

Signalons aussi que les faibles différences de fréquences observées entre l'acide et le sel de sodium de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  doivent être considérées avec prudence car il est connu qu'en diffusion Raman, les effets de cristal peuvent induire des raies supplémentaires [2].

Enfin, le spectre Raman de l'acide à l'état solide nous fournit plus de détails que celui de l'acide en solution (de concentration  $5.10^{-2}M$  dans l'acétonitrile). On note une perte assez importante d'informations car en solution les effets sont moyennés ainsi les informations obtenues sur les composés à l'état solide paraissent plus fiables. Le spectre Raman à l'état solide peut donc être considéré comme la meilleure « empreinte » des composés à étudier [30].

Les spectres Raman corroborent bien les résultats obtenus par spectrométrie infrarouge et permettent de conclure que :

- o Les cations  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $(C_5H_5NH)^+$  et  $[(C_4H_9)_4N]^+$  se trouvent en position de contre-ion en remplacement des protons de l'acide, information triviale.
- o Les interactions anion-cation ou anion-anion induisent une forte redistribution de l'énergie potentielle des anions indice d'une profonde évolution des liaisons métal-oxygène. Ceci est une information capitale car en catalyse d'oxydation, on admet usuellement que les atomes d'oxygène insérés dans la molécule proviennent du réseau cristallin. Toute interaction affaiblissant une, ou les, liaisons molybdène-oxygène pontant conduira potentiellement à un solide en principe plus sélectif en produits d'oxydation.

#### 4.2.1.2. Composés de la famille de l'ion $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$

Le spectre de l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  est à présent pris comme référence afin de pouvoir comparer les sels de cette famille.

Le spectre de l'acide est présenté figure 20.4.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux sels possédant un cation de petite taille. Les fréquences de vibration de ces sels sont regroupées dans le tableau 21.4.

$H_3PMo_{12}$	$H_4PMo_{11}V$	$NaPMo_{11}V$	$PMo_{11}V^{IV}$	$(NH_4)_3HPV$ méth. $NH_4Cl$	$(NH_4)_3HPV$ méth. $NH_4NO_3$	Attribution
222	224	221	-	217	-	
254	255	258	249	247	247	$\nu_s Mo-O_a$
-	-	-	-	265	263	
-	368	-	-	-	-	
-	-	385	386	-	-	
372	451	455	-	-	-	
-	508	-	-	-	-	
605	608	611	610	606	606	$\nu_s M-O_c-M$
666	-	-	-	-	-	
-	-	-	792	-	-	
893	905	889	871	874	874	$\nu_s M-O_b-M$
-	-	-	925(TF)	-	-	
-	-	-	948	-	-	
-	-	973	-	-	-	$\nu_{as} Mo-O_c$
980	975	979	973	970	971	
-	-	-	-	-	-	
-	989(é)	-	-	-	-	
995	997	992	985	988	987	$\nu_s Mo-O_d$

Tableau 21.4: Valeurs des fréquences Raman des sels de la famille de l'ion  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$  (TF : Très forte)

Comparons d'abord les acides  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  et  $H_3PMo_{12}O_{40}$ .

Comme attendu, le vibreur  $Mo-O_a$ , très sensible aux interactions anion-anion est observé à une fréquence comparable à celle de l'acide de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  (l'oxygène  $O_a$  est fortement lié à l'atome de phosphore et peu sensible à la modification de composition de la cage).

L'augmentation de l'ionicité des liaisons métal-oxygène (effet de charge lié au remplacement d'un cation  $\text{Mo}^{6+}$  par un cation  $\text{V}^{5+}$ ) se traduit par une légère diminution de la fréquence du vibreur  $\text{Mo-O}_d$  déjà observé en IR. En revanche, l'ensemble des fréquences associées aux vibreurs symétriques de pont remonte en fréquence. Cet effet est plutôt surprenant mais compte tenu de la structure complexe de ces raies, résultat probable de la superposition de fréquences non résolues (dégénérescences accidentelles), toute conclusion sur les effets observés sur ces massifs parait illusoire.

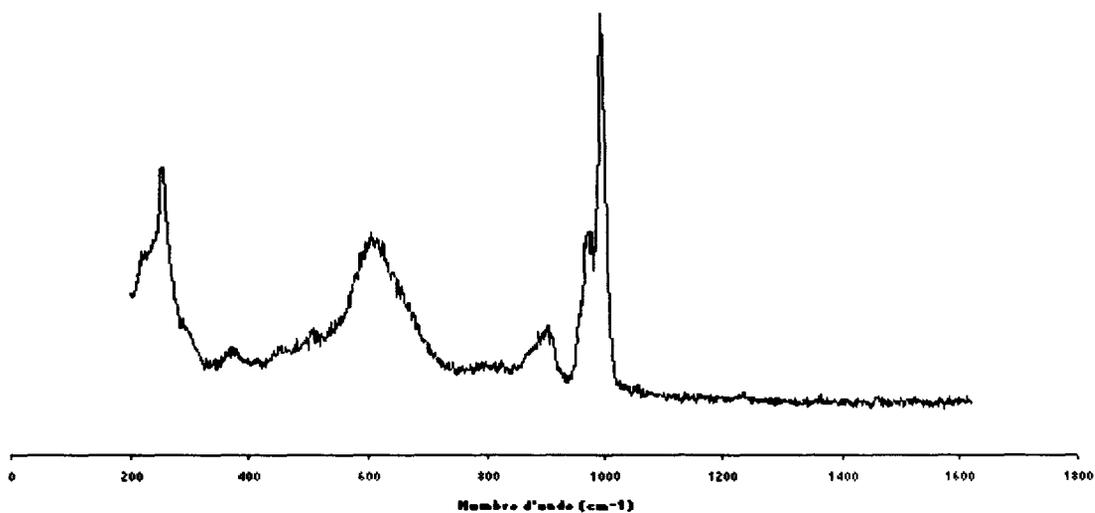


Figure 20.4: Spectre RAMAN de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Comme pour le sel de sodium de l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , Le spectre du sel de sodium  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  présenté figure 22.4 est très semblable à celui de l'acide pris comme référence. La bande observée à  $973\text{ cm}^{-1}$  est probablement due aux effets de cristal.

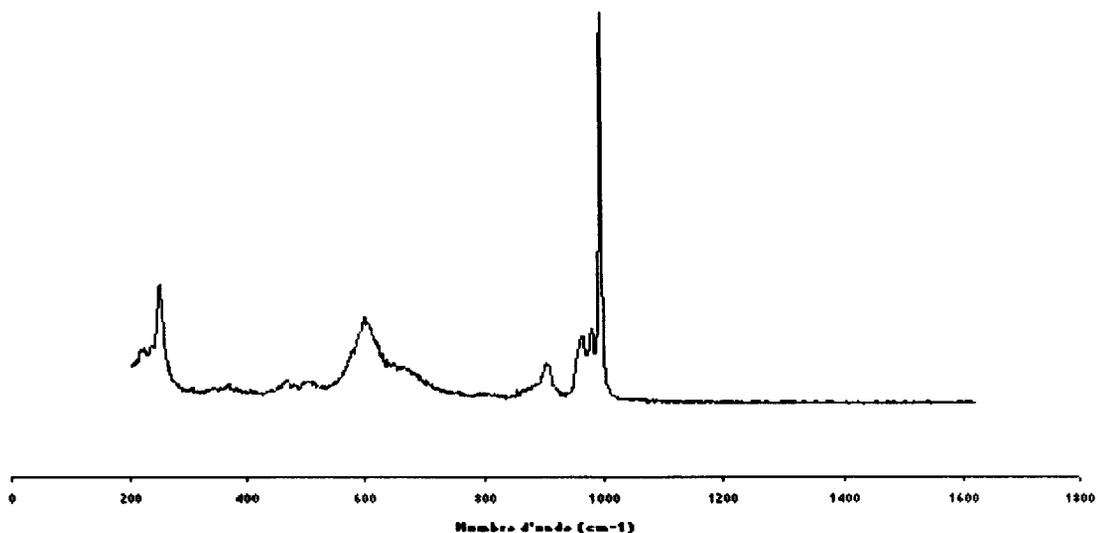


Figure 22.4 : Spectre Raman du sel  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée pour synthétiser le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  (figure 23.4) nous retrouvons les mêmes valeurs de fréquences. Ces fréquences de vibration sont toutes inférieures à celles de l'acide. La baisse de fréquence peut atteindre  $20\text{ cm}^{-1}$ . Ceci semble en accord avec une moins forte interaction anion-anion dans ce cas, ou à l'effet de protonation statistique des atomes d'oxygène de l'anion qui diminue la force des liaisons Mo-O.

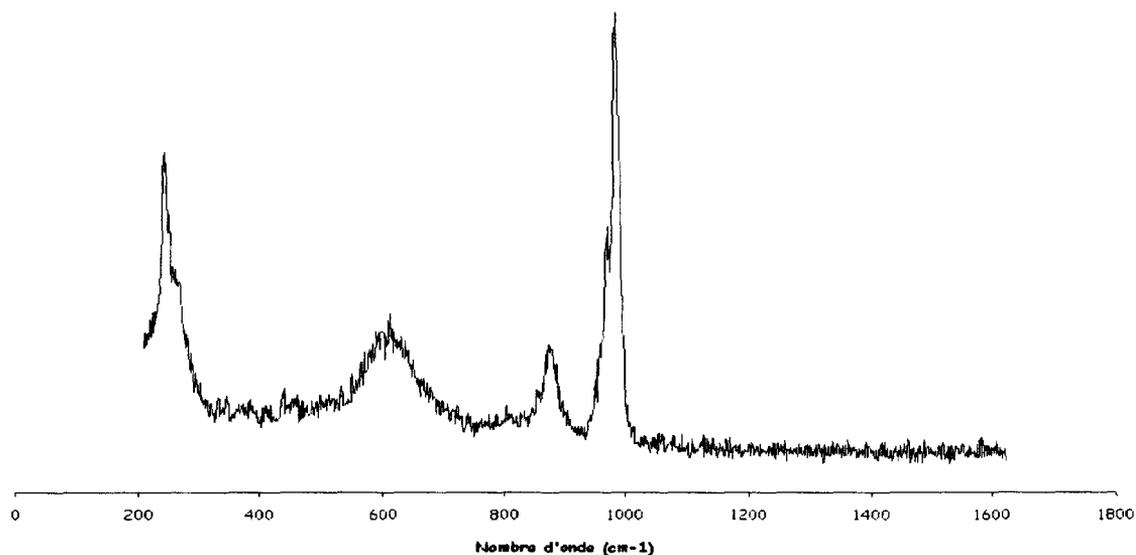


Figure 23.4: Spectre Raman du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$  (figure 24.4) où l'atome de vanadium est au degré d'oxydation IV présente un abaissement général des fréquences par effet de charge comme observé en IR. Par contre on observe une raie intense et fine à  $925\text{ cm}^{-1}$  probablement indicatrice d'une pollution du solide, ce qui n'avait pas été observé en IR. Comme nous avons déjà évoqué la faible stabilité de ce solide, il n'est pas exclu que l'effet thermique induit par le faisceau laser ait provoqué une décomposition partielle de ce solide. Ceci est conforté par le fait que le solide paraît fortement amorphisé et présente un spectre faiblement intense, hormis cette raie intense à  $925\text{ cm}^{-1}$ .

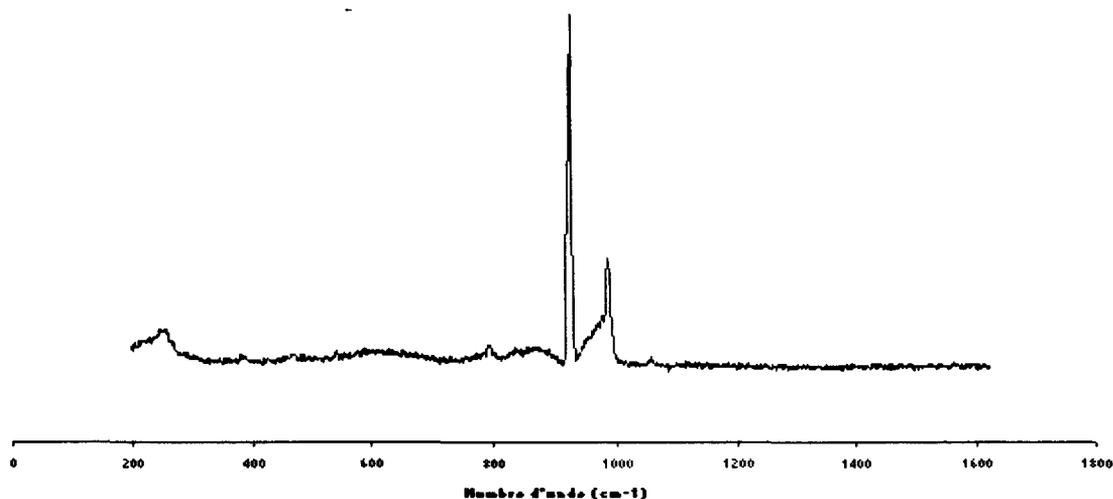


Figure 24.4: Spectre Raman du sel  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$

Pour les sels dont le contre-ion est plus volumineux, les valeurs des fréquences observées sont reportées dans le tableau 25.4.

$\text{PyrPMo}_{11}\text{V}$	$\text{PyrPMo}_{11}\text{V}$ Méth. Pyr, HCl	$\text{PyrPMo}_{11}\text{V}$ Méth. Pyr, HBr	$\text{BiPyrPMo}_{11}\text{V}$	$\text{TBAPMo}_{11}\text{V}$	$\text{TributPMo}_{11}\text{V}$	Attribution
216	-	-	-	-	-	
253	254	253	250	250	249	$\nu_s\text{Mo}-\text{O}_d$
-	-	-	372	373	374	
-	-	-	468	467	467	
609	605	590	601	600	608	$\nu_s\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$
-	-	-	-	813	-	
-	-	874	-	-	-	
882	881	885	883	889	883	$\nu_s\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$
973	970	967	972	964	963	$\nu_{as}\text{Mo}-\text{O}_d$
989	989	988	989	988	985	$\nu_s\text{Mo}-\text{O}_d$
1011	1008	1009	1015	-	-	
1030	1029	-	-	1031	-	$\nu\text{CH}_2/\nu\text{CH}$
-	-	-	-	1063	1066	

Tableau 25.4: Valeurs des fréquences Raman des sels de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$

Les trois spectres Raman des sels de pyridinium  $(C_5H_5NH)_4PMo_{11}VO_{40}$  (figure 26.4) sont similaires à celui de l'acide, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, à l'exception de quelques glissements en fréquence significatifs des interactions anion-cation (effet de protonation plus grand sur les vibrateurs symétriques).

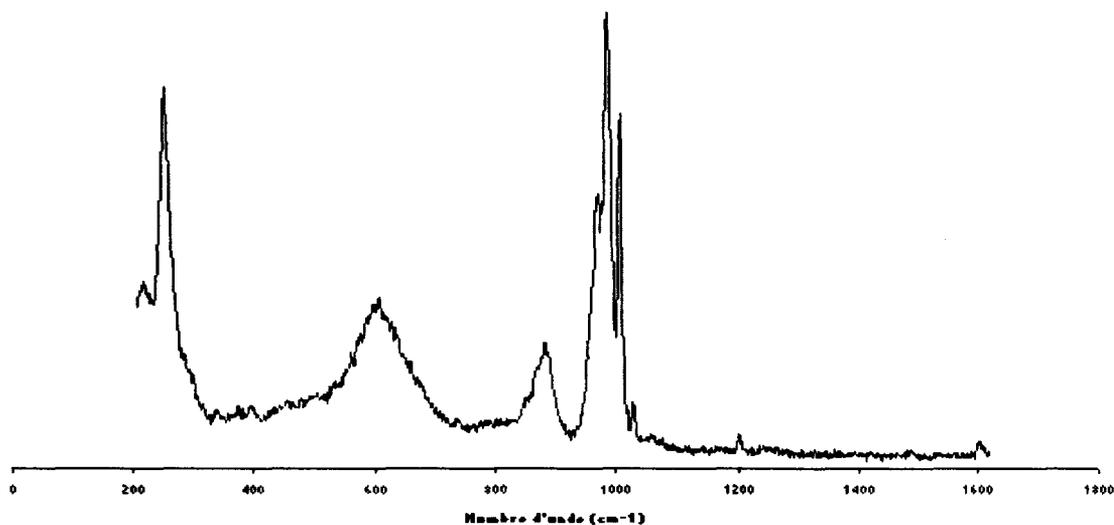


Figure 26.4 : Spectres Raman du sel  $(PyrH)_4PMo_{11}VO_{40}$

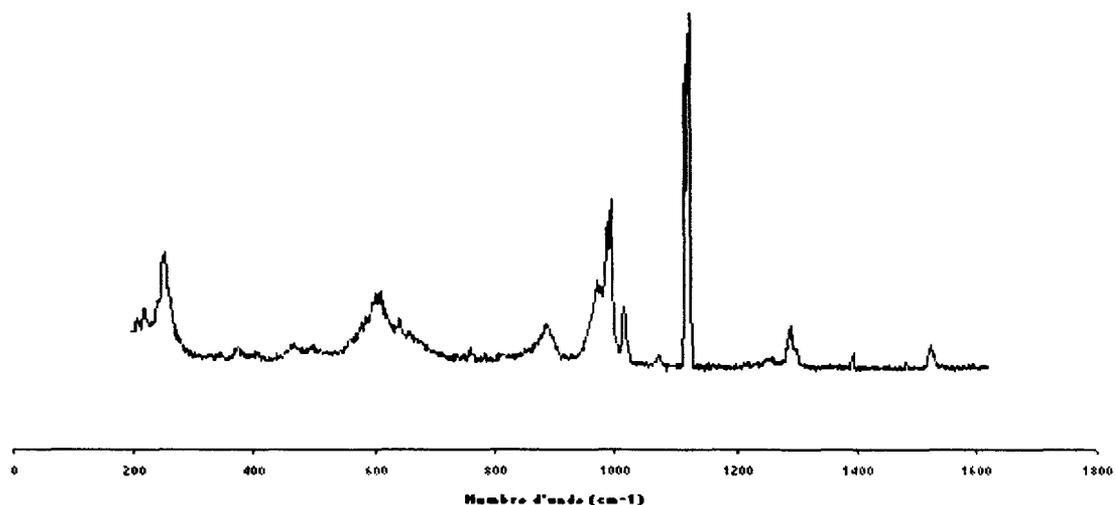


Figure 27.4: Spectre Raman du sel de  $(C_{10}H_8N_2H)_2H_2PMo_{11}VO_{40}$

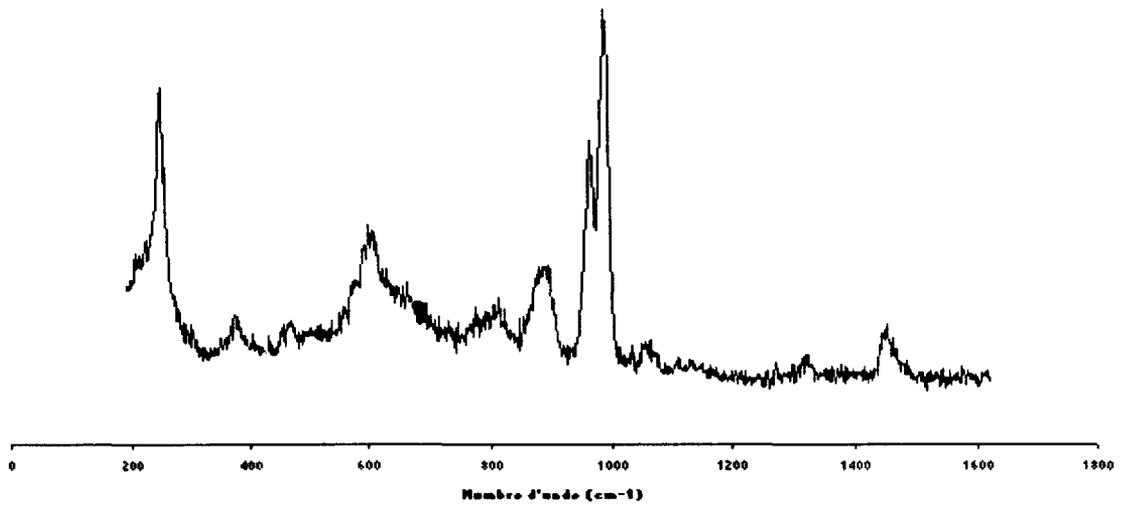


Figure 28.4: Spectre Raman du sel  $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$

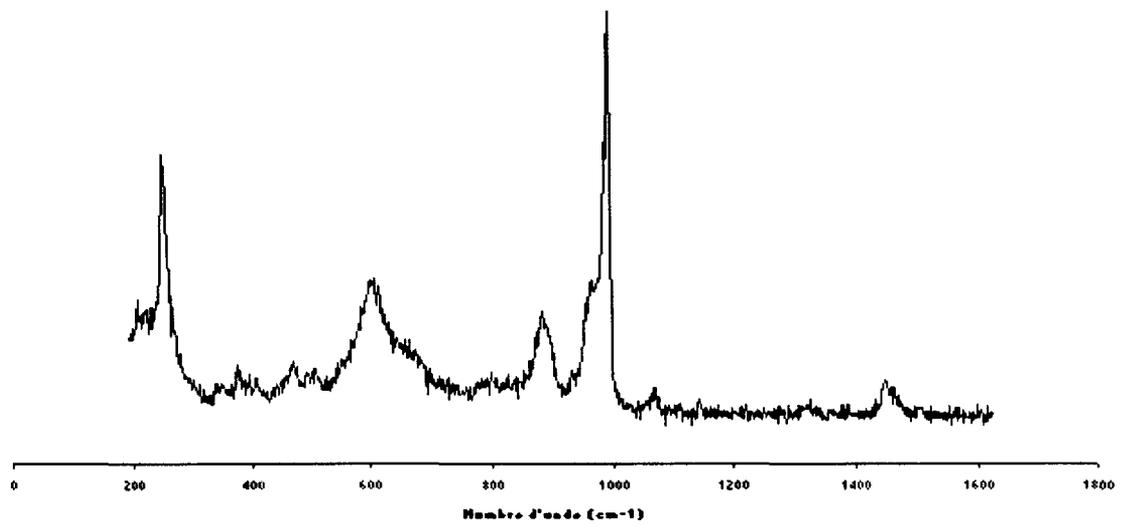


Figure 29.4: Spectre Raman du sel de tributylammonium de l'ion  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$

Les spectres des sels de bipyridinium, TBA et tributylammonium sont sensiblement similaires à celui de l'acide de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  (figures 27.4 à 29.4).

La démarche effectuée pour le sel de TBA et l'acide de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , peut être adoptée pour le sel de TBA et l'acide de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ . La fréquence de vibrations des liaisons  $\text{Mo-O}_d$  du sel de TBA est plus basse que celle de l'acide ( $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ ) comme observée en IR ( $\Delta\nu = 7 \text{ cm}^{-1}$ ). On observe bien une légère diminution de fréquence du vibreur  $\text{P-O}_a$  du sel de TBA en IR ( $\Delta\nu = 3 \text{ cm}^{-1}$ ) indiquant la quasi disparition des interactions anion-anion dans ce composé.

Etrangement, comme en IR, les fréquences du sel de tributylammonium sont encore abaissées, probablement par effet d'interaction  $\text{NH}^+$ -anion qui affaiblirait les liaisons. Il serait alors intéressant d'étudier le sel de tributylammonium de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  et de le comparer à l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  afin de vérifier si ces mêmes effets existent.

On note comme dans le cas des sels de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  que plus le contre-cation est volumineux, plus on observe un glissement des fréquences des liaisons  $\text{Mo-O}_d$ ,  $\text{Mo-O}_a$  et des ponts  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  vers des fréquences plus faibles.

#### 4.2.1.3. Composés de la famille $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}$

Le tableau 30.4 regroupe les fréquences de vibrations de quatre composés.

$(\text{NH}_4)\text{PMo}_{11}\text{V}$	$\text{PMo}_{11}\text{Zn}$	$\text{PMo}_{11}\text{Cu}$	$\text{PMo}_{11}\text{Co}$	$\text{PMo}_{11}\text{Ni}$	Attributions
247	223	233	239	239	$\nu_s\text{M}-\text{O}_a$
-	-	324	-	-	
-	357	-	-	-	
-	392	-	-	-	
-	-	442	443	448	
606	530	620	616	612	$\nu_{as}\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$
-	-	813	812	829	
874	891	887	873	879	$\nu_{as}\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$
970	928	953	936	945	$\nu_{as}\text{M}-\text{O}_d$
	945	965	963	960	
988	964	975	976	972	$\nu_s\text{M}-\text{O}_d$

Tableau 30.4: Valeurs des fréquences Raman des composés de la famille  $\text{PMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$

Comme il a été préalablement observé sur les spectres IR, l'absence de dédoublement marqué pour les composés de nickel et de cobalt incite à penser que la redistribution de l'énergie potentielle sur l'ensemble des liaisons modifie peu la symétrie et a pour effet d'affaiblir les liaisons. On observe le même phénomène sur les spectres Raman de ces 2 composés (figures 31.4 et 32.4), proches de celui du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Le sel de zinc ( figure 33.4), en revanche, montre des différences assez marquées dans le domaine des ponts. Compte-tenu de la faible stabilité de cette espèce, il n'est pas exclu que ce sel subisse une décomposition sous l'effet thermique du laser.

Quant au composé du cuivre (figure 34.4), son empreinte, fortement décalée vers les basses fréquences, reste toutefois assez semblable à ceux des sels de nickel et cobalt.

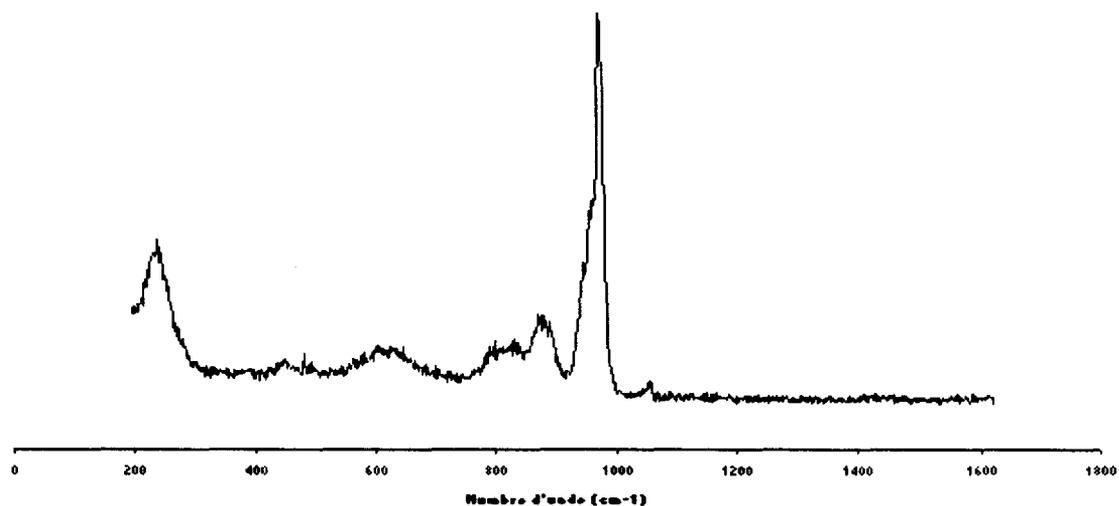


Figure 31.4: Spectre Raman du sel de nickel

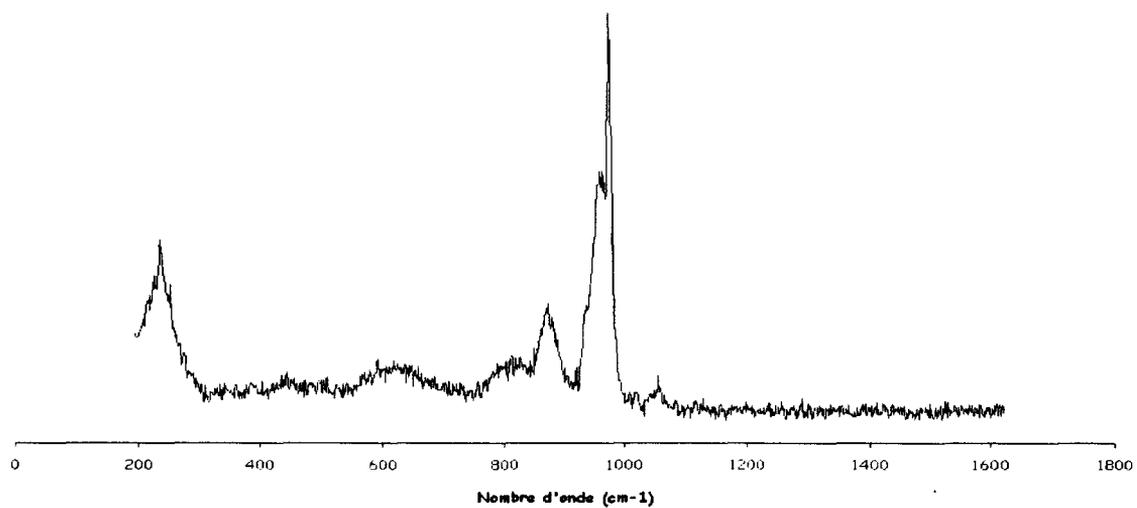


Figure 32.4: Spectre Raman du sel de cobalt

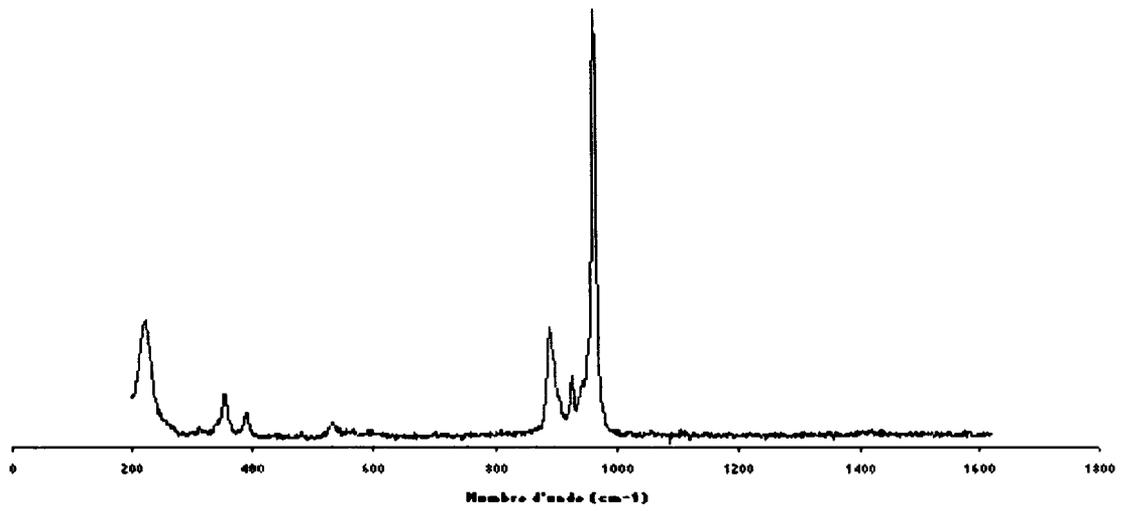


Figure 33.4: Spectre Raman du sel de zinc

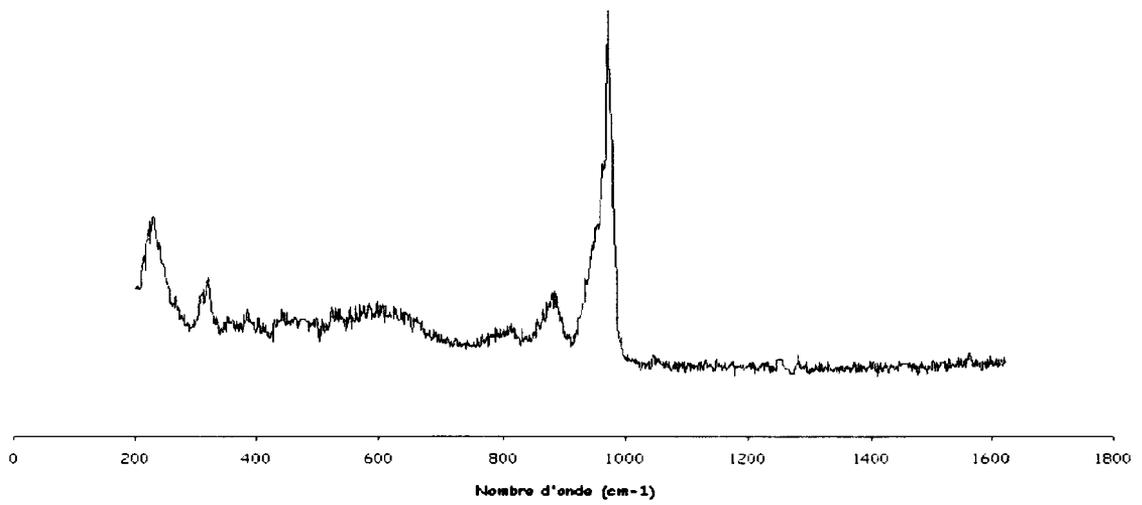


Figure 34.4: Spectre Raman du sel de cuivre

#### 4.2.1.4. Composés de la famille de l'ion $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

Les 3 spectres des sels de la famille de l'ion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  ont une allure similaire caractéristique des ions de type Keggin.

Les valeurs des fréquences de vibrations de ces composés sont regroupées dans le tableau 35.4.

Les composés  $(\text{PyrH})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$  seront discutés en comparaison de l'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  dont le spectre est représenté figure 36.4.

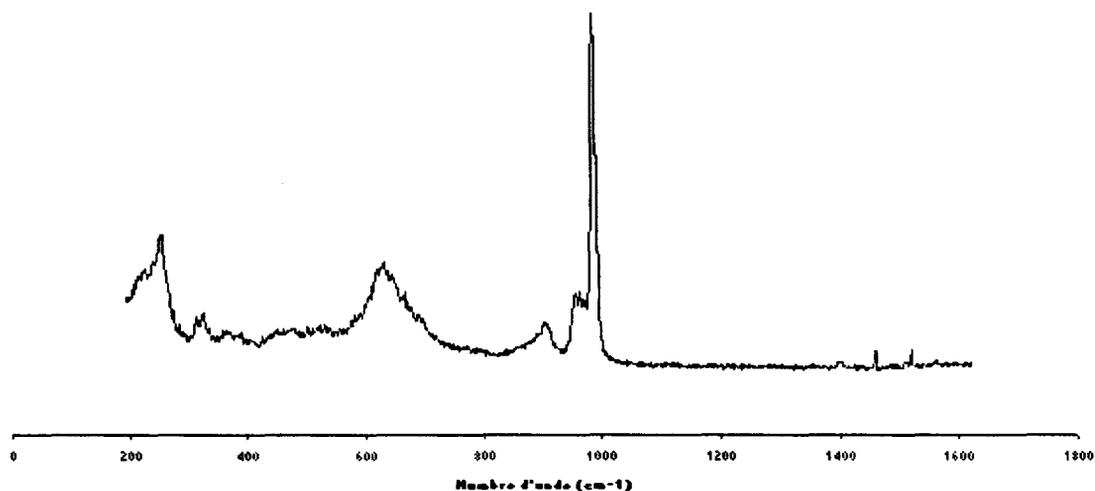


Figure 36.4: Spectre Raman de  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

$H_4SiMo_{12}$	$PyrSiMo_{12}$	$(NH_4)_4SiMo_{11}V^{IV}$	Attributions
253	250	255	$\nu_{as}Mo-O_a$
314	312	-	
326	325	-	
361	370	391	
462	465	480	
531	510	-	
631	617	646	$\nu_{as}Mo-O_c-Mo$
-	673	-	
-	-	776	$\nu_{as}Mo-O_b-Mo$
905	889	834	$\nu_sSi-O_a$
956	950	950	$\nu_{as}Mo-O_d$
963	-	-	
988	975	969	$\nu_sMo-O_d$
-	1010	-	$\nu PyrH^+$
-	1029	-	

 Tableau 35.4: Valeurs des fréquences Raman des sels de la famille de l'ion  $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ 

Le sel de pyridinium  $(C_5H_5NH)_4SiMo_{12}O_{40}$  (figure 37.4) voit ses fréquences de vibrations diminuer par rapport à celles de l'acide. On retrouve les raies attribuables aux cations pyridinium à 1010 et 1029  $cm^{-1}$ . Comme pour les sels des ions  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  et  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ , l'augmentation de la taille du cation induit un glissement des fréquences des vibrations des liaisons  $Mo-O_d$ ,  $Mo-O_a$  et  $Mo-O_c-Mo$  vers les nombres d'onde inférieurs, indice d'une modification des interactions anion-anion.

On peut remarquer que dans le cas du sel d'ammonium du composé silicomolybdique substitué par un atome de vanadium au degré d'oxydation IV  $(NH_4)_4H_2SiMo_{11}V^{IV}O_{40}$  (figure 38.4), les raies ont des intensités plus faibles que celles du sel de pyridinium ou de l'acide. De plus, les fréquences des raies sont nettement modifiées. Les liaisons  $Mo-O_d$  et  $Si-O$  vibrent à des fréquences plus

basses ce qui n'est pas surprenant puisqu'on a introduit un atome de vanadium dans l'anion de structure de type Keggin. En revanche, contrairement à l'observation IR, l'augmentation des fréquences de vibration des ponts Mo-O<sub>c</sub>-Mo est assez curieusement encore non expliquée.

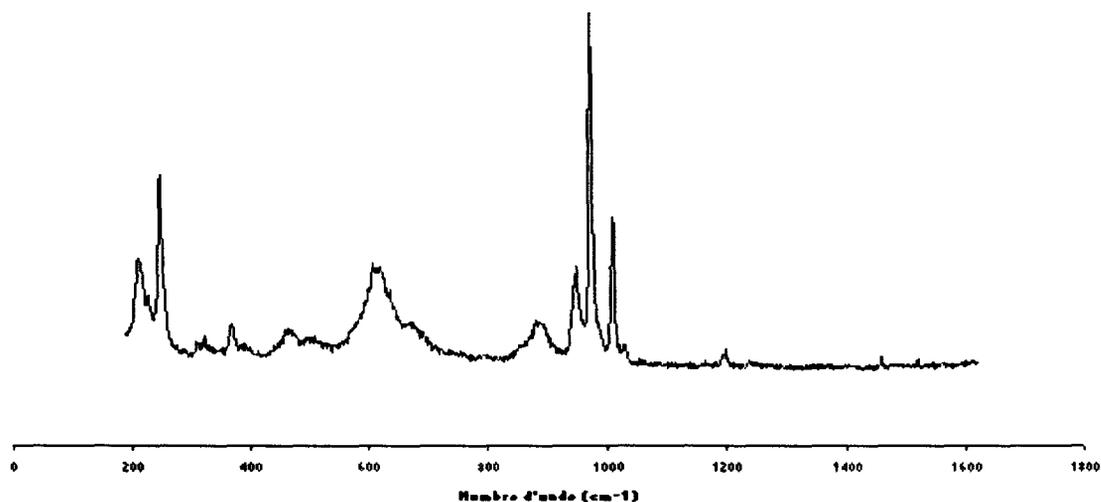


Figure 37.4: Spectre Raman du sel (Pyr)<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

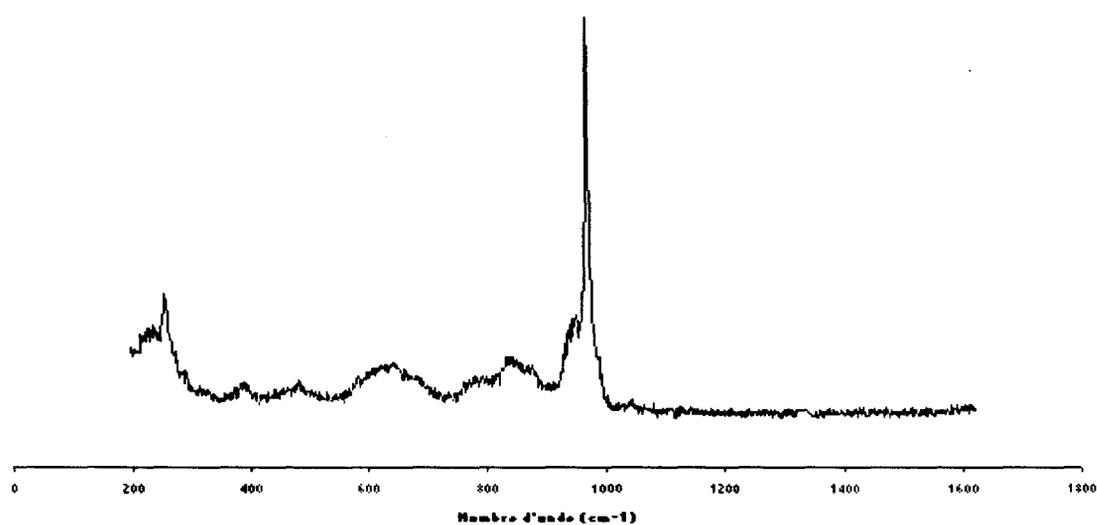


Figure 38.4: Spectre Raman de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SiMo<sub>11</sub>V<sup>IV</sup>O<sub>40</sub>

### 4.2.2. Composés de structure de type Dawson

Les valeurs des fréquences Raman des 4 composés étudiés de formule  $X_6P_2Mo_{18}O_{62}$  ( $X= H^+, Na^+, NH_4^+, TBA^+$ ) sont regroupées dans le tableau 39.4.

$H_6P_2Mo_{18}$	$Na_6P_2Mo_{18}$	$(NH_4)_6P_2Mo_{18}$	$TBA_5HP_2Mo_{18}$	Attributions
-	-	224	220	
237	245	240	241	
255	258	254	248	
-	282	280	-	
-	345	343	-	
376	379	381	371	$\delta Mo-O-Mo$
-	-	578	-	
x	637	644	645	$\nu Mo-O-Mo$
-	-	-	676	
698	718	706	711	$\nu Mo-O-Mo$
-	858	845	-	
881	-	885	880	
-	906	912	-	
952	-	941	950	$\nu Mo-O_d$
961	961	-	965	
981	974	972	971	
-	-	-	986	$\nu CH_2/\nu CH$

Tableau 39.4: Valeurs des fréquences Raman des composés de type Dawson

Les spectres Raman des composés de type Dawson ont tous une allure similaire. Le spectre du sel de sodium  $Na_6P_2Mo_{18}O_{62}$  nous servira de référence (figure 40.4) ainsi que les données de la littérature [30].

Une raie intense et large, inexistante sur les composés de type Keggin, apparaît à  $718\text{ cm}^{-1}$ , que l'on peut attribuer aux vibrations des ponts Mo-O-Mo.

A  $637\text{ cm}^{-1}$ , on note la présence d'une raie large mais d'intensité moyenne attribuable par analogie aux composés de type Keggin aux vibrations des ponts Mo-O-Mo. De même, la raie large mais de faible intensité observée à  $379\text{ cm}^{-1}$  est attribuable aux ponts Mo-O-Mo. Cette raie est aussi observable sur les composés de type Keggin mais n'est pas à l'heure actuelle attribuée.

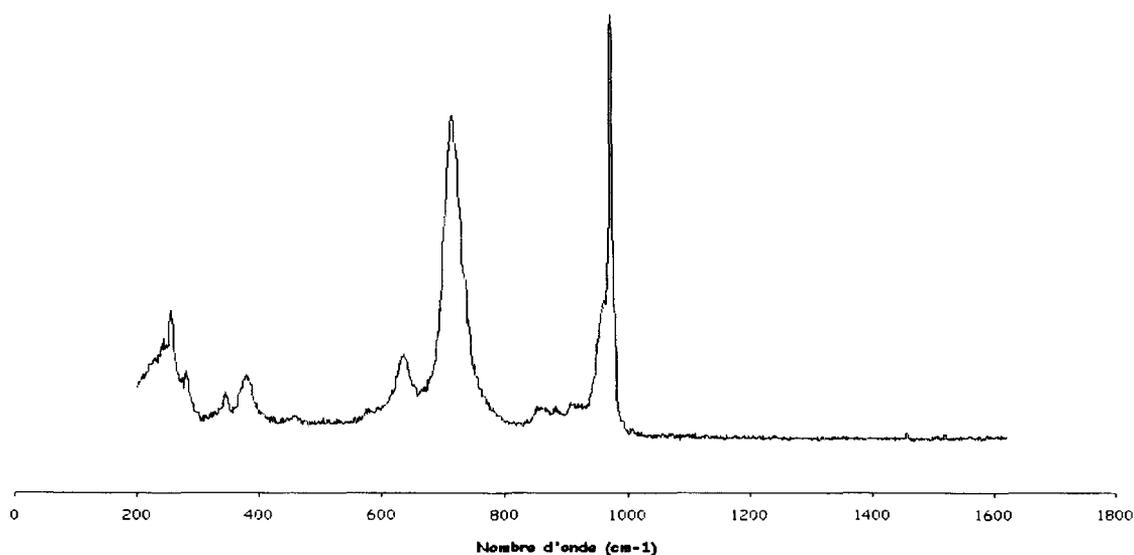


Figure 40.4: Spectre Raman de  $\text{Na}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

Sur le spectre du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  (figure 41.4), on retrouve les mêmes raies caractéristiques des composés de type Dawson à des valeurs de fréquences très voisines. On notera juste une légère diminution de l'intensité des raies. Ceci exclut la présence de sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dans le solide préparé contrairement à ce que l'examen visuel de 2 types de cristaux dans l'échantillon pouvait laisser craindre.

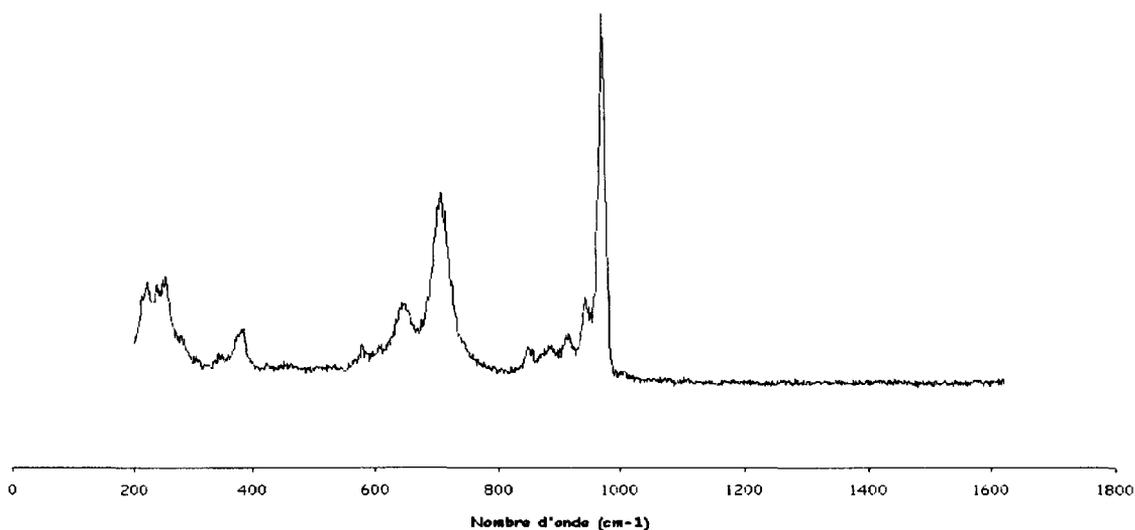


Figure 41.4: Spectre Raman du sel  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

Le spectre du sel de tétrabutylammonium  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5\text{HP}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  est très mal résolu (figure 42.4), les intensités des raies sont faibles. Cependant l'allure du spectre est proche de celle du spectre du sel de sodium, avec des valeurs de fréquences très voisines.

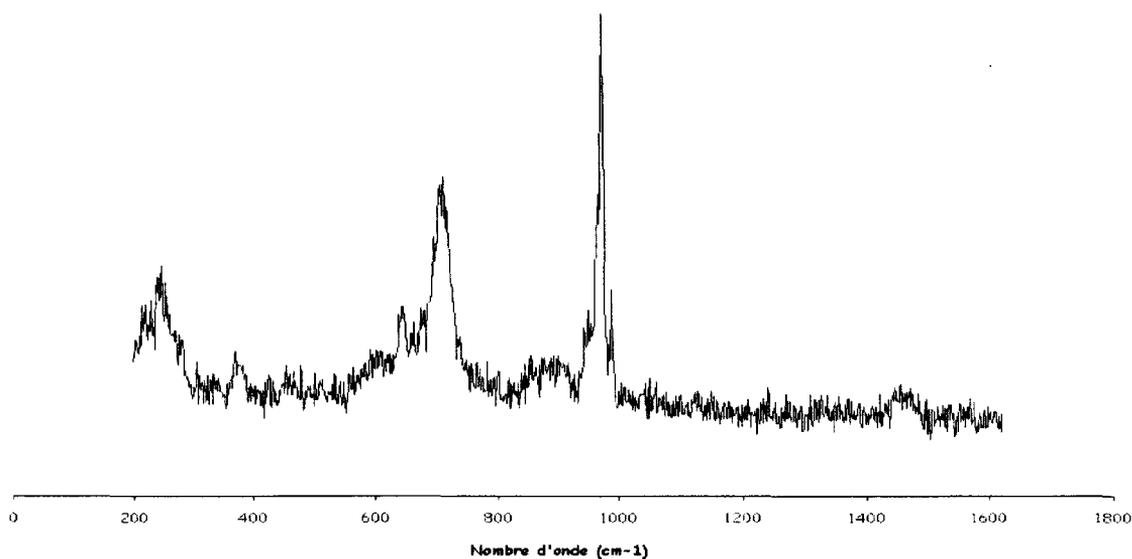


Figure 42.4: Spectre Raman du sel  $(\text{TBA})_5\text{HP}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

Le spectre de l'acide  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$  (figure 43.4) se distingue de ses homologues par l'absence aux alentours de  $640\text{ cm}^{-1}$  de la raie large d'intensité moyenne. Cette absence pourrait être due à la décomposition de notre composé, très fragile, sous le faisceau laser, les raies observées à  $376$  et  $698\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des raies appartenant au spectre Raman de l'oxyde  $MoO_3$ .

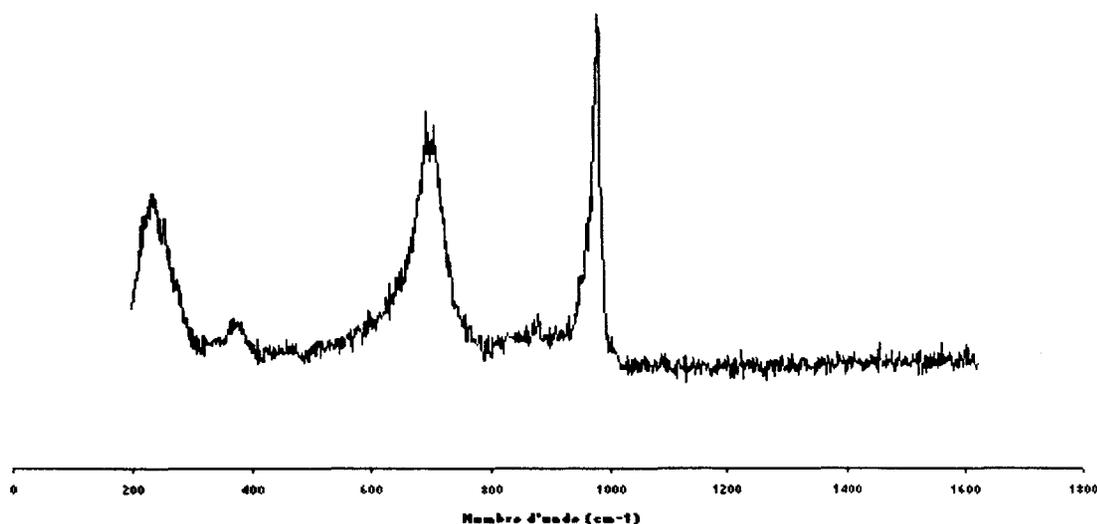


Figure 43.4: Spectre Raman de l'acide  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$

#### Conclusion :

Nous pensons ainsi avoir montré, à travers cette étude des spectres de vibrations de polyoxomolybdates de structure moléculaire connue, la difficulté, compte-tenu de la complexité des systèmes, d'une identification de l'espèce moléculaire, à l'état solide, du seul examen des valeurs de fréquence. Des interactions complexes peuvent donner lieu à des glissements de fréquence, souvent résultat de phénomènes antagonistes, qui n'affectent pas systématiquement et de manière similaire, tous les vibreurs. Une solution élégante, mais coûteuse et illusoire compte-tenu des nombreuses

dégénérescences accidentelles observées (IR) ou de la faible intensité de certaines raies (Raman), serait l'élaboration d'un champ de force ajusté à chaque espèce moléculaire.

Néanmoins quelques règles simples peuvent être dégagées :

- o Les vibrations d'élongation, à hautes fréquences, ne sont pas caractéristiques de la structure polyanionique elle-même mais des types de jonction des entités la constituant. Les vibrations de déformation, à très faible fréquence en IR, voire d'élongation en Raman, sont une signature, malheureusement peu intense, de l'ensemble de l'anion.

- o Le glissement de fréquence reflète l'ensemble des contributions d'interaction anion-anion et anion-cation. Le meilleur moyen d'accès à la signature du polyanion (anion isolé) est l'utilisation de gros cations, peu polarisants, comme les cations césiums  $Cs^+$  ou mieux tétraalkylammonium.

A partir de ce modèle, les effets de remplacement d'un atome de molybdène par un élément de degré d'oxydation différent mais de propriétés voisines, permettent de mettre en évidence l'importance de la redistribution d'énergie potentielle dans les anions de structure de type Keggin. L'augmentation de la charge négative de l'anion, conséquence de la diminution de l'état d'oxydation de l'élément substituant, se traduit alors par un abaissement significatif des fréquences qui peut être relié à l'augmentation de l'ionicté des liaisons Mo-O et en conséquence à la moindre stabilité de l'édifice hétéropolyanionique au regard de l'hydrolyse. Cet effet, quoique moindre, est également observable lors du remplacement de l'hétéroatome.

Par ailleurs, lorsque le dépôt sur un support se fait avec une bonne dispersion (anion isolé) il doit être possible d'estimer l'importance de l'interaction anion-support, à travers les diminutions de fréquence dues à ces

interactions de type anion-cation. Pour un support donné, les évolutions de fréquence doivent inversement pouvoir être reliées aux interactions anion-anion donc au degré d'agrégation. Ces critères d'interaction restent également applicables aux spectres de diffusion Raman. Ceci est d'une importance capitale car le support est souvent un matériau absorbant en IR où seules quelques raies intenses permettent cette observation. En revanche, de nombreux supports sont transparents en émission Raman.

## Références bibliographiques du chapitre 4

Partie infra-rouge :

- [1] R. Thouvenot, Thèse de doctorat ès Sciences physiques, Paris, (1978)
- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22(2), (1983), 207
- [3] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett. in Chem. Soc. Of Japan*, (1979), 31
- [4] R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, P. Souchay, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t.278, série C (1974), 455
- [5] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t.270, série C (1975), 751
- [6] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochimica Acta.*, 32A, (1976), 587
- [7] C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6 (1989)
- [8] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992), 971
- [9] L. Marosi, E.E. Platero, J. Cifre, C.O. Aréan, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000), 1949 et réf. incluses
- [10] E.P. Parry, *J.Catal.*, 12, (1963), 371
- [11] R.A. Nyquist, C.L. Putzig, M.A. Leugers, « *The Handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts* », Academic Press., vol. 1 à 4 (1997)
- [12] A. Müller, E.J. Barran, R.D. Carter, *Struct. Bonding Berlin*, 26 (1981), 81
- [13] K. Dehnicke, G. Pausewang, W. Rudorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969), 64
- [14] G. Pausewang, R. Scmitt, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 408 (1969), 1
- [15] J.F. Paul, M. Fournier, communication personnelle

- [16] J.F. Paul, M. Fournier, « Transition State Modeling for Catalysis », A.C.S. Symposium, series 721, edited by D.G. Truhlar & K. Morokuma, chap. 26 (1999), 333
- [17] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, J. Mol. Struct., 114 (1984), 49
- [18] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Spectroscopy Letters, 19(7), (1986), 765
- [19] C. Rabia, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et technologies Houari Boumédiène, Alger (1992)
- [20] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, J. Chem. Research (S), (1977), 46
- [21] M. Fournier, R. Massart, C.R. Acad. Sc. Paris, t.270, série C (1975), 751
- [22] V. Tessier, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne (1996)
- [23] C.Rocchiccioli-Deltcheff, M.Fournier, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87(24), (1991), 3913
- [24] L. Lyhamn, Chemica Scripta, 12 (1977), 153
- [25] R. Strandberg, Acta. Chem. Scand., A29 (1975), 350
- [26] H. D'Amour, R. Allmann, Naturwiss, 61 (1974), 34
- [27] M. Fournier, Thèse de doctorat, Paris 6 (1976)

Partie Raman :

- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22(2), (1983), 207
- [4] R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, P. Souchay, *C.R. Acad. Sci.*, t 278 serie C, Paris, (1974), 455
- [6] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochimica Acta.*, 32A, (1976), 587
- [28] C.P. Cheng, G.L. Schrader, *J.Catal.*, 60, (1979), 276
- [29] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.*, 23, (1984), 598
- [30] L. Lennart, L. Pettersson, *Chemica Scripta*, 12 (1977), 142

## CHAPITRE 5 :

ETUDE DES COMPOSES  
HETEROPOLYANIONIQUES PAR  
RESONANCE MAGNETIQUE  
NUCLEAIRE DU PHOSPHORE

## Chapitre 5 : Etude des composés hétéropolyanioniques par résonance magnétique nucléaire du phosphore.

L'utilisation de la spectrométrie de vibration s'avère être une technique d'interprétation délicate et insuffisante pour accéder à la structure moléculaire. L'évolution rapide des moyens de détection du magnétisme nucléaire par les effets de résonance ont conduit à l'utilisation systématique de l'outil RMN (résonance magnétique nucléaire) pour accéder à l'architecture des polyoxométallates. En effet, cette méthode particulièrement sensible à la symétrie des édifices renseigne sur les modes d'arrangement des atomes et la nature de leur environnement atomique. Longtemps limitée aux noyaux de spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$  tels que  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  ... de part la difficulté d'accès aux faibles fréquences de résonance, l'accès aux champs magnétiques intenses (aimant supraconducteur) a permis dès les années 1975, l'observation de noyaux plus lourds ( $Z$  élevé) comme  $^{183}\text{W}$ . Ainsi lorsqu'on étudie à la fréquence de résonance de  $^{183}\text{W}$  un hétéropolyanion de structure de type Keggin ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ) hautement symétrique ( $T_d$ ), un seul signal de résonance pour les 12 atomes de W est observé sur le spectre RMN. Le déplacement chimique est observé par rapport à un composé de référence choisi et il dépend de l'ionicté des électrons des liaisons W-O donc de la charge globale de l'anion.

Une difficulté de la méthode réside, indépendamment des faibles quantités à observer, dans l'abondance naturelle du noyau étudié. En effet, la plupart des noyaux stables ne possèdent pas de moment magnétique et les isotopes observables sont souvent en quantité très faible. Une autre difficulté provient des interactions électriques possibles entre le noyau, chargé positivement, et le champ électrique associé à la distribution des charges

électriques des liaisons au voisinage du noyau observé (effets quadru ou multipolaires).

Longtemps limitée à l'étude des espèces en solution pour des raisons méthodologiques, la RMN n'était appliquée aux solides qu'assez rarement en raison de la complexité du signal observé tant en largeur, qu'en symétrie, imposant des techniques de simulations longues et délicates. L'évolution des méthodes d'enregistrement permet désormais de s'affranchir, en partie, de ces difficultés [1-4]. Il faut également noter que la RMN est adaptée à l'étude de composés peu ou mal cristallisés [5].

Nous rappellerons brièvement, dans un premier temps, les principes généraux de la résonance magnétique nucléaire à l'état solide puis nous aborderons l'étude des composés synthétisés au laboratoire par RMN de  $^{31}\text{P}$ .

## 5.1. Rappels sur la RMN à l'état solide

### 5.1.1. Généralités sur la technique RMN [6-10]

Mis à part les isotopes qui possèdent des nombres de masse et de charge paires comme  $^{12}_6\text{C}$  ou  $^{16}_8\text{O}$ , les noyaux atomiques possèdent tous un moment cinétique de spin nucléaire. Ce moment résulte de la composition des moments cinétiques des protons et des neutrons qui constituent le noyau d'un isotope donné. Le nombre quantique noté  $I$ , aussi appelé nombre de spin, lui est associé. Il ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières. Un moment magnétique de spin nucléaire, noté  $\mu_I$ , est associé à  $I$  selon la relation :

$$\mu_I = \gamma \cdot I \cdot \hbar \quad \text{avec } \hbar = h/2\pi$$

$h$  est la constante de Planck et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique nucléaire qui est spécifique à chaque isotope. En présence d'un champ magnétique, ce moment

magnétique peut s'orienter par rapport au champ selon  $2I+1$  directions correspondant chacune à des valeurs différentes de l'énergie. On crée ainsi  $2I+1$  niveaux d'énergie distincts. La résonance magnétique nucléaire consiste à induire une transition entre ces niveaux d'énergie tel que  $\Delta m_I = \pm 1$  de façon à modifier leur population.

En solution, les mouvements des molécules font que la plupart des interactions magnétiques sont moyennées. De ce fait, seule la partie isotrope des interactions est observée. Au contraire, à l'état solide, les différentes interactions subies par les spins nucléaires 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.

### 5.1.2. La RMN à l'état solide

Les spectres de RMN à l'état solide diffèrent selon le type de noyau étudié. Dans notre cas l'isotope étudié est le phosphore  $^{31}\text{P}$  avec une abondance naturelle de 100%. C'est un noyau de spin nucléaire  $\frac{1}{2}$ . Au contraire de la solution, les noyaux de spin nucléaire  $\frac{1}{2}$  présentent en RMN solide des raies assez larges dues à deux phénomènes physiques : l'interaction dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique.

L'interaction dipolaire a pour origine le champ magnétique créé au niveau de chaque atome par les moments magnétiques nucléaires des atomes voisins. Il en résulte une modification des niveaux d'énergie et par conséquent un élargissement des raies. La rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle de  $54.7^\circ$  par rapport au champ magnétique permet d'annuler un terme en  $(3\cos^2\alpha-1)$  intervenant dans l'expression de l'interaction dipolaire. Le signal RMN devient alors plus fin. Cette technique, appelée RMN MAS (Magic Angle Spinning), est celle que nous utiliserons.

La seconde interaction qui est à l'origine de l'élargissement des raies est l'anisotropie de déplacement chimique. La RMN MAS permet de moyennner la partie anisotrope du déplacement chimique. La rotation de l'échantillon engendre systématiquement l'apparition de bandes de rotations espacées de la fréquence de rotation et centrées sur le pic anisotrope.

## 5.2. Résultats expérimentaux

### 5.2.1. Appareillage et conditions d'acquisition des spectres de RMN MAS $^{31}\text{P}$

Les spectromètres utilisés sont les appareils ASX400 et ASX100 Bruker dont la fréquence de résonance du  $^{31}\text{P}$  est respectivement 161.98 et 40.533 MHz.

Les échantillons solides sont finement broyés avant d'être introduits dans des rotors de diamètre respectif 4 et 7 mm selon l'utilisation de l'appareil ASX400 ou ASX 100. Les spectres sont obtenus à température ambiante. Les vitesses de rotation varient de 1500 à 15000 Hz.

### 5.2.2. Résultats expérimentaux

#### 5.2.2.1. Sels de la famille de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Les valeurs de déplacement chimique des composés étudiés dans ce travail sont reportées dans le tableau 1.5.

	Déplacements chimiques (ppm)		Vitesse de rotation (Hz)	Appareil utilisé
$H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$	-3.798		12500	ASX400
$H_3PMo_{12}O_{40}$ anhydre	-2.988		5000	ASX100
$Na_2HPMo_{12}O_{40}$	-3.746	-3.979	15000	ASX400
$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	-4.649		7000	ASX100
$(PyrH)_3PMo_{12}O_{40}$	-4.652		15000	ASX400
$TBA_3PMo_{12}O_{40}$	-3.770		7000	ASX100

Tableau 1.5: Valeurs de déplacement chimique des sels de la famille de l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 

L'échantillon d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ ) présente 2 signaux (figure 2.5) dont un de très faible intensité à -4.234 ppm, probablement dû à une impureté ou une décomposition du composé, et un autre, très fin, avec un déplacement chimique de -3.798 ppm qui nous servira de référence. Ce déplacement chimique est voisin de celui observé pour la solution ( $\delta_{iso} = -3.9$  ppm) [11-12]. La faible différence observée peut s'interpréter comme un environnement chimique un peu différent dans le solide comparé à celui de la solution. En effet, si l'anion  $PO_4^{3-}$  était totalement isolé dans la cage « oxyde »  $MoO_3$ , alors le déplacement chimique ne devrait pas varier d'un échantillon à l'autre et surtout, pour la solution, en fonction du pH, dans le domaine de stabilité de l'anion ( $0 < pH \leq 3$ ). Or il n'en est rien puisqu'il a déjà été signalé par plusieurs auteurs [13-17] un effet d'environnement chimique en solution. Ceci confirme nos observations de spectrométrie de vibration, où nous attendions, si le groupe  $PO_4^{3-}$  avait été isolé, une fréquence de vibration  $\nu_{as}P-O_a$  indépendante du type de sel considéré.

Par ailleurs, le déplacement chimique du phosphore est sous la forte dépendance de l'écran diamagnétique des liaisons P-O. La bonne référence, pour les composés de type  $PM_{12}O_{40}^{3-}$  (M= Mo ou W) devrait donc en principe être l'anion  $PO_4^{3-}$ . En pratique, cette référence est difficile à utiliser en raison de la forte basicité de cet ion ( $pK_3 > 12$ ) ce qui le rend difficilement utilisable en solution aqueuse. Il est d'usage d'utiliser l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  à 85% dans lequel les liaisons P-O sont en moyenne plus longues que dans l'ion  $PO_4^{3-}$  et où le noyau  $^{31}P$  est attendu moins blindé.

Dans un composé de type  $PM_{12}O_{40}^{3-}$  [chapitre 1], l'atome d'oxygène  $O_a$  est en partie partagé avec 3 atomes métalliques M, la liaison M- $O_a$  étant particulièrement longue. Il en résulte un affaiblissement de la liaison P- $O_a$  comparé à l'ion  $PO_4^{3-}$  (symétrie  $T_d$ ), affaiblissement toutefois moins important que dans le cas d'une liaison O-H. Le signal du noyau  $^{31}P$  serait donc attendu plus blindé dans l'anion  $PM_{12}O_{40}^{3-}$  que dans l'acide orthophosphorique (notre référence) et c'est ce qui est observé. Une bonne corrélation doit alors être observée entre force du vibreur P- $O_a$  (spectre IR) et déplacement chimique (spectre RMN). Plus élevée sera la constante de force, plus riche sera la densité électronique et plus le signal sera blindé. Lorsque l'on compare les 2 anions isostructuraux  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  ( $\nu_{as}P-O_a = 1070\text{cm}^{-1}$  et  $\delta_{iso} = -3.9$  ppm) et  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  ( $\nu_{as}P-O_a = 1080\text{cm}^{-1}$  et  $\delta_{iso} = -14.9$  ppm)[12] c'est bien ce qu'on observe.

Tout effet d'interaction affectant les atomes terminaux  $O_d$  affectera par effet trans l'atome d'oxygène  $O_a$  et donc le déplacement chimique de l'atome de phosphore. Nous avons vu dans la discussion des spectres de vibrations (chapitre 4) que les interactions sont principalement de 2 types : répulsions anion-anion et liaisons hydrogène, effets attendus antagonistes. Nous pouvons donc nous attendre à des effets aussi complexes dans les spectres RMN de  $^{31}P$ .

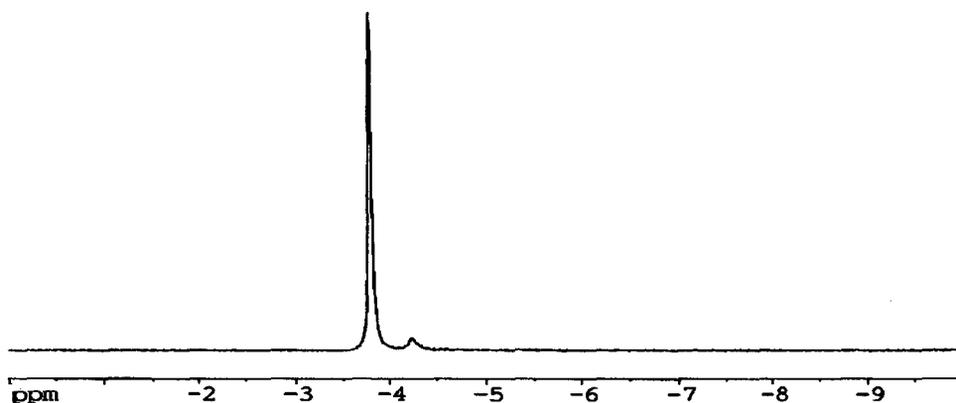


Figure 2.5 : Spectre RMN de l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

Examinons les différents sels étudiés dans ce travail.

Le composé attendu avec des interactions minimum est le sel de TBA, considéré comme modèle de l'anion isolé dans le solide [chapitre 4]. Dans ce composé un seul signal est observé de déplacement chimique -3.77 ppm. Au vu de ce résultat, le plus fort blindage du noyau de phosphore dans l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> tend à prouver que les interactions anion-anion sont plus fortes que les interactions par liaison hydrogène. Dans le cas où les liaisons hydrogène sont faibles, mais toutefois suffisantes pour assurer la proximité des anions, les interactions anion-anion deviennent prépondérantes et le signal de résonance est attendu plus fortement blindé. C'est ce qui est observé avec les sels d'ammonium et de pyridinium dont le déplacement chimique respectif est de -4.646 et -4.652 ppm (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PyrH<sup>+</sup> sont de gros cations qui augmentent la distance anion-anion mais comme les sels sont anhydres, la formation de liaisons hydrogène est limitée). La structure cristalline du sel d'ammonium (cubique  $a = 11.63 \text{ \AA}$  et  $z = 2$ ) où les 2 anions et les 6 cations, de taille voisine, occupent les sites tétraédriques d'un réseau CFC, montre la proximité des anions de Keggin.

Le sel de sodium, assez fortement hydraté, présenté figure 3.5, est attendu avoir un comportement très voisin de celui de l'acide, et l'on observe effectivement une résonance vers -3.863 ppm. Cependant cette résonance est double et se manifeste par 2 signaux fins, d'intensité sensiblement égale, dont la position dépend de la vitesse de rotation de l'échantillon (tableau 4.5 et figure 5.5). Une vitesse élevée tend à rapprocher les 2 signaux. Cette observation surprenante, non encore rapportée à ce jour, en raison vraisemblablement de l'enregistrement du signal habituellement pour un ion en solution dans le but de vérifier la pureté du composé, mérite analyse.

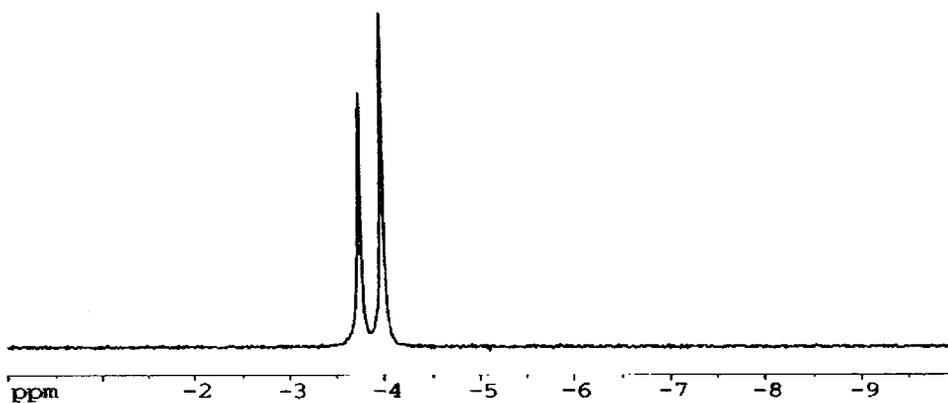


Figure 3.5: Spectre RMN du sel Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

Vitesse de rotation (Hz)	Déplacements chimiques (ppm)		Déplacement chimique moyen (ppm)	Ecart de déplacements (ppm)
15000	-3.746	-3.979	-3.863	0.233
10000	-3.699	-3.968	-3.834	0.269
5000	-3.674	-3.952	-3.813	0.278

Tableau 4.5: Valeurs de déplacement chimique du sel Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

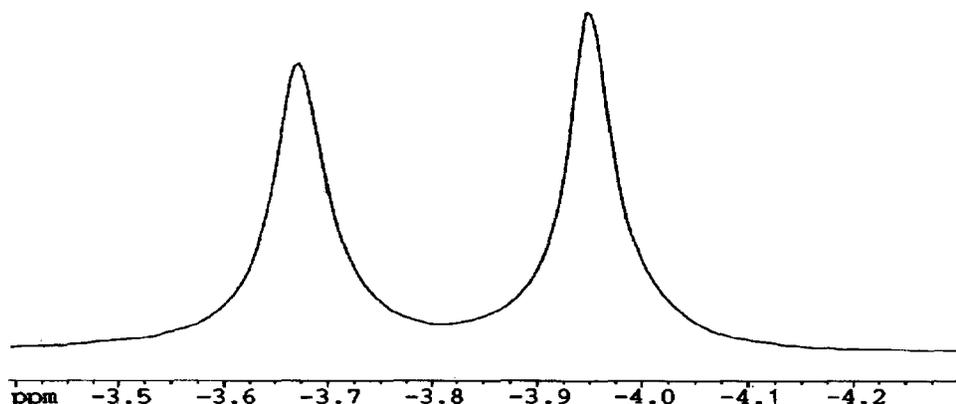


Figure 5.5: Spectre RMN du sel  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  à 5000Hz

L'existence de 2 signaux indique manifestement l'existence de 2 sites magnétiques différents dans le solide. Comme l'étude voltampérométrique en solution confirme l'existence d'un seul type d'anion, ces 2 signaux peuvent être attribués soit à la présence de 2 phases solides distinctes, soit à la présence de 2 sites cristallographiques inéquivalents dans la même phase solide.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour justifier l'existence de ces 2 sites. L'égalité systématique des intensités relatives de ces signaux quelle que soit la vitesse de rotation exclut l'hypothèse d'un mélange de deux hydrates (composés à 29 et 13  $\text{H}_2\text{O}$  par exemple). En effet la rotation rapide de l'échantillon, dans la technique MAS, provoque une élévation de température (50-60°C) température de déshydratation partielle de l'hydrate. Or l'analyse thermogravimétrique, présentée chapitre 6, ne montre pas d'hydrate intermédiaire stable. Ainsi l'élévation de température ne peut que conduire au composé anhydre. Comme la maille cristalline du composé anhydre (quadratique) est différente de celle de l'hydrate à 13 molécules d'eau (triclinique), un tel

mélange de phases pourrait générer 2 signaux de déplacement chimique différent. Cependant, la réhydratation du composé anhydre étant lente et non réversible bien que renversable, les déplacements chimiques observés devraient être différents lorsque la vitesse de rotation augmente ou, au contraire, diminue générant des signaux d'intensités variables et surtout de largeur différente, pour une même vitesse de rotation quand celle-ci est atteinte en montée ou au contraire au freinage. Il n'en est rien et l'évolution des signaux est parfaitement réversible. Il ne s'agit donc vraisemblablement pas d'un changement de phase cristalline mais plutôt d'un effet thermique sur l'environnement magnétique de l'hétéropolyanion. Comme il est connu que les composés molybdiques, et particulièrement le phosphomolybdate, se réduisent très facilement en milieu acide, y compris à l'état solide hydraté, une autre hypothèse plausible est la présence de quelques espèces paramagnétiques dans le solide. Il est aussi connu que l'électron introduit dans une entité de structure de type Keggin, comme  $\text{PMo}^{\text{VI}}_{11}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{40}^{4-}$ , n'est pas réellement localisé à température ambiante mais se déplace par phénomène de « hopping » [18] sur l'ensemble de la sphère oxo. Un tel comportement de l'électron peu lié, susceptible de se délocaliser à l'état solide sur l'ensemble des anions, pourrait se traduire par un couplage dipolaire entre le noyau  $^{31}\text{P}$  et l'électron. L'effet résultant serait alors un très faible blindage paramagnétique, par rapport au sel de TBA, accompagné d'un éclatement, dû au couplage, en 2 signaux d'intensités égales. Dans un tel cas de couplage [19], le déplacement chimique moyen est attendu sensible à l'effet thermique (loi de Curie en  $1/T$ ) et le couplage dépendant du mouvement électronique. Toutefois dans le domaine de température suspecté (de 25 à 60°C lorsque la fréquence de rotation passe de 5000 à 15000 Hz), aussi bien la variation de déplacement chimique que l'écart entre les 2 signaux sont attendus très faibles. De plus, on perçoit mal pour quelles raisons ce phénomène ne se

manifesterait pas pour l'acide encore plus facilement réductible. Il paraît logique d'écarter cette hypothèse.

L'existence de 2 signaux de nature différente mais d'égales intensités semble donc être attribuable à la présence de 2 environnements différents dans une même phase cristalline. La structure cristalline similaire de l'acide et du sel de sodium (triclinique,  $z=2$ ) peut expliquer les 2 signaux observés. L'acide hydraté à 13 molécules d'eau peut être considéré, de façon formelle, comme un sel d'hydroxonium ( $H_5O_2^+$ ) hydraté à 7 molécules d'eau :  $(H_5O_2)_3PMo_{12}O_{40}, 7H_2O$ . Les molécules d'eau s'échangent rapidement par l'intermédiaire des liaisons hydrogène liants les cations aux molécules d'eau autour des 2 anions. Cette mobilité apparente des ions  $H_3O^+$  dans le solide rend alors les 2 anions équivalents et un seul signal est observé. En revanche, dans le sel acide de sodium  $Na_2HPMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ , on peut penser que les ions  $Na^+$ , solvatés, occupent préférentiellement certains sites rendant ainsi les 2 anions inéquivalents. L'un des anions aurait un environnement proche de celui des anions de l'acide, en terme d'interaction anion-cation, tout en diminuant assez fortement les interactions anion-anion. Il en résulterait alors un déblindage du signal par rapport à celui de l'acide. En revanche, les interactions cation-anion étant moins importantes dans le cas des ions  $Na^+$ , comparé aux ions  $H_5O_2^+$ , un des signaux serait alors attendu plus blindé que dans le cas de l'acide, et c'est effectivement ce que l'on observe. Dans ce cas, l'effet de rotation, induisant un effet thermique, se manifesterait par une mobilité plus importante du proton dans le solide, diminuant ainsi les interactions anion-cation et provoquant un déplacement des signaux vers les champs forts. Cet effet est attendu plus fort pour le signal de « type acide », entouré uniquement d'ions hydroxonium  $H_5O_2^+$ , que pour le signal de « type sel », où la mobilité est diminuée par la présence des ions sodium  $Na^+$ . L'écart entre les signaux doit donc diminuer et le centre de

gravité du massif devrait se déplacer globalement vers les champs forts. C'est exactement ce que nous observons pour le sel de sodium.

Par ailleurs la mobilité protonique est un facteur influençant le temps de relaxation spin-spin décelable sur la largeur de raie (tableau 6.5). De ce point de vue, le signal le plus large doit être celui de l'anion dans l'environnement d'ions hydroxonium.

Vitesse de rotation (Hz)	Largeur de raie (Hz)		Ecart de largeur de raie (Hz)
	Site H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Site Na <sup>+</sup>	
15000	4.91	4.56	0.35
10000	6.32	5.62	0.7
5000	8.77	7.72	1.05

Tableau 6.5 : Valeurs des largeurs de raie des signaux de déplacement chimique du sel Na<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

La RMN MAS du solide apporte donc des informations précieuses sur la structure des solides et la dynamique des liaisons par effet thermique.

### 5.2.2.2. Sels de la famille de l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$

Les valeurs de déplacement chimique des composés étudiés sont reportées dans le tableau 7.5.

	Déplacements chimiques (ppm)			Vitesse de rotation (Hz)	Appareil utilisé
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-3.773			12500	ASX400
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-4.407			7000	ASX100
	-4.395			1500	
$(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ méthode ajout $\text{NH}_4\text{Cl}$	-4.590			7000	ASX100
$(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ méthode ajout $\text{NH}_4\text{NO}_3$	-4.600			7000	ASX100
$(\text{PyrH})\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-4.206	-5.077		15000	ASX400
$(\text{PyrH})\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ méthode ajout $\text{Pyr}, \text{HCl}$	-5.024			7000	ASX100
$(\text{PyrH})\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ méthode ajout $\text{Pyr}, \text{HBr}$	-5.054			7000	ASX100
$(\text{BiPyr})\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-5.037			7000	ASX100
$(\text{TBA})\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-3.741	-4.405		10000	ASX400
$(\text{tribut})\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-3.892			7000	ASX100
$(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	9.453	-1.124	-4.330	10000	ASX400

Tableau 7.5 : Valeurs de déplacement chimique des sels de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$

Le spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  de l'acide 1vanadoundécamolymolybdophosphorique hydraté à 13 molécules d'eau présente un unique signal, de déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}} = -3.773$  ppm, représenté sur le spectre 8.5. Notons la présence d'une légère dissymétrie du signal vers les bas champs.

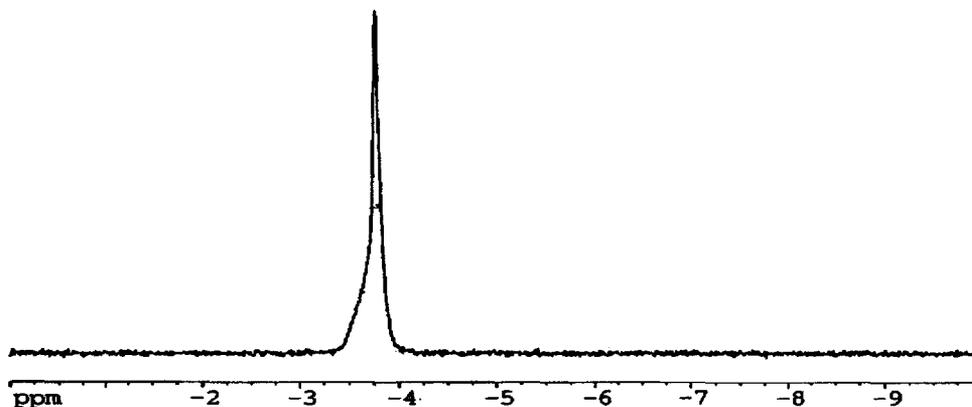


Figure 8.5: Spectre RMN de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

L'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$  présente une structure cristalline proche de celle de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$  (triclinique). Il semblerait que dans ce composé, une très faible partie des atomes de vanadium subsistent en contre ion  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O}_5)^{2+}$  où le vanadium est à l'état réduit  $\text{V}^{4+}$  comme le montre la présence d'un faible signal de symétrie axiale dans le spectre RPE [20-21]. Cette faible quantité d'ion paramagnétique induirait alors un effet de déblindage sur le signal observé, alors que l'augmentation de charge négative sur l'anion (formellement  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ ) devrait provoquer un blindage (renforcement de la liaison  $\text{P}-\text{O}_a$  visible sur le spectre IR :  $\nu_{\text{as}} \text{P}-\text{O}_a = 1079$  et  $1063 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le sel d'ammonium, isotype de celui de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , est en fait un sel d'ammonium de l'anion protoné  $\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}^{3-}$  où un proton est vraisemblablement fixé sur l'atome d'oxygène d'un pont Mo-O-V. L'effet de charge induit par l'introduction d'un atome de vanadium est ainsi attendu atténué et le blindage, par rapport au sel d'ammonium de l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , est attendu faible. Comparé au déplacement chimique de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , ce blindage est de l'ordre de 0.8ppm.

Le sel de sodium  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  présente un signal unique dont le déplacement chimique est de -4.407 ppm. Ce sel également triclinique présente un comportement voisin de celui de l'acide, probablement en raison de la symétrie des environnements, due à la parité du nombre de cations  $\text{Na}^+$ . Ce signal unique est blindé par rapport à celui de l'acide, comme attendu, de part la disparition d'une partie des interactions anion-ions hydroxonium. Le signal reste sensible à l'effet thermique due à la rotation (plus grande mobilité des ions  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  donc affaiblissement, en moyenne, des interactions) pour tendre, aux vitesses élevées, vers celui du sel d'ammonium, la cation  $\text{Na}^+$  restant toutefois plus solvaté que le cation  $\text{NH}_4^+$ .

Le sel de pyridinium synthétisé par ajout de chlorure de pyridinium présente 2 signaux d'intensité sensiblement égale dont les déplacements chimiques sont respectivement -4.206 et -5.072 ppm représentés sur le spectre 9.5. La présence de 2 signaux suggère l'existence de plusieurs composés dans un même solide. Or il n'en est rien car l'analyse par voltampérométrie affirme l'existence d'une seule espèce dans le solide. Il se pourrait alors qu'il existe dans ce même solide 2 sites cristallographiques non équivalents du phosphore. Contrairement au cas de  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  qui présenterait des sites cristallographiques différents correspondants aux arrangements différents des

cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ , le sel de pyridinium ne contient en principe que des cations  $\text{PyrH}^+$ . En revanche la présence de l'atome de vanadium, facilement réductible et dans ce cas paramagnétique, pourrait expliquer l'existence de 2 environnements différents. L'analyse RPE du sel de pyridinium (développée dans le chapitre 7) nous indique en effet une réduction partielle de l'entité vanadique  $\text{V}^{5+}$  en  $\text{V}^{4+}$  et donc une modification de la densité électronique autour de l'atome de phosphore. Le paramagnétisme de notre composé est important sans qu'il soit pour cela possible d'évaluer totalement la quantité d'ions  $\text{V}^{4+}$ . La présence d'une entité paramagnétique dans un composé déplaçant le signal vers les champs faibles, il serait logique d'attribuer le signal déblindé à la présence du vanadium réduit dans l'environnement de l'atome de phosphore, et le signal blindé à la présence du sel de pyridinium sous sa forme non réduite.

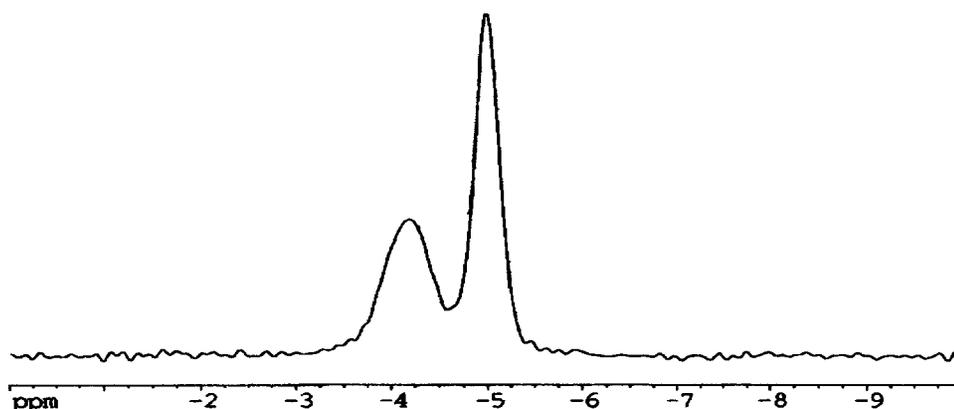


Figure 9.5: Spectre RMN du sel Pyr,  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Toutefois, la probabilité pour que la quantité de phase réduite égale celle du composé oxydé est à priori faible. Par ailleurs l'analyse élémentaire (chapitre 2) révèle pour ce sel une non stoechiométrie en cation. L'explication la plus

raisonnable reste donc la possibilité d'une solution solide de sel et d'acide comme pour le sel disodique le l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Dans ce cas, le signal déblindé devrait être attribué aux anions en interaction avec les ions hydroxonium du solide, et le signal blindé aux anions voisins des cations pyridinium, l'ensemble du massif étant légèrement déblindé par effet paramagnétique des ions  $\text{V}^{4+}$ . Cette interprétation est confortée par l'examen des largeurs des raies. Comme pour le sel de sodium  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , le signal attribué aux anions dans un environnement protonique est attendu élargi.

En revanche, les 2 autres sels de pyridinium, synthétisés par ajout de cations pyridinium, sous forme solide, à une solution d'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et dont l'analyse chimique révèle une bonne stoechiométrie en cation, ne présentent qu'un signal unique dont les déplacements chimiques respectifs sont similaires et équivalents au signal blindé rencontré dans le sel de pyridinium synthétisé par ajout d'une solution de chlorure de pyridinium. Dans le sel de pyridinium les liaisons hydrogène étant faibles, les interactions anion-anion deviennent donc prépondérantes impliquant un blindage du signal de résonance de l'atome de  $^{31}\text{P}$  par rapport au signal observé pour l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ . C'est ce qui est observé.

Le sel de bipyridinium présente lui aussi un unique signal dont le déplacement chimique ( -5.037 ppm) est similaire de celui du sel de pyridinium stoechiométrique. Cette observation n'est pas surprenante puisque ce solide est synthétisé par ajout de chlorure de bipyridinium à une solution d'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et que la bipyridine est formée par l'assemblage de 2 molécules de pyridine. Le cation bipyridinium, en permettant la formations de liaisons hydrogène comme celles rencontrées dans le sel de pyridinium, induit vraisemblablement un renforcement des interactions anion-anion, par rapprochement des ions de Keggin dans le réseau. L'effet de déblindage du aux

liaisons hydrogène, faible, ne suffisant pas à compenser le blindage du à la proximité des anions.

Le sel de tributylammonium présente un unique signal dont le déplacement chimique est très légèrement blindé ( $\delta_{\text{iso}} = -3.892$  ppm) par rapport à l'acide correspondant. Ce léger blindage par rapport à l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  mais fort déblindage par rapport aux autres sels s'explique par le fort pouvoir de formation de liaisons hydrogène du cation tributylammonium  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+]$  malgré sa grande taille et l'absence d'eau de cristallisation. Notons que ces liaisons hydrogène paraissent tout de même plus faibles que celle formées en présence de cation hydroxonium  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .

Le sel de TBA  $(\text{TBA})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  présente 2 signaux dont les déplacements chimiques sont respectivement  $-3.741$  et  $-4.405$  ppm (figure 10.5) et dont le signal le plus déblindé est en moindre proportion. Ce dernier a d'ailleurs un déplacement chimique très proche de celui du sel de TBA de l'acide phosphomolybdique ( $\delta_{\text{iso}} = -3.770$  ppm) qui laisserait supposer la présence d'une quantité notable de ce sel dans notre composé. Cette observation confirme les résultats des analyses élémentaires (chapitre 2) et l'analyse thermogravimétrique présentée dans le chapitre 6. Notre solide est donc vraisemblablement un mélange de 2 composés différents. Par ailleurs, ce solide présente un léger caractère paramagnétique (chapitre 7) qui accentue le déblindage des signaux et donc explique la légère différence observée entre le déplacement chimique du 1<sup>er</sup> signal et celui du sel  $(\text{TBA})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\Delta\delta = 0.029$  ppm). Le sel de TBA est en fait un sel de TBA de l'anion protoné  $\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}^{3-}$  comme le sel d'ammonium. Il est donc attendu que le signal soit seulement faiblement blindé ( $\Delta\delta = 0.63$  ppm) par rapport à l'acide. La diminution des interactions anion-anion, du fait de la taille du cation, décroît également le

blindage attendu. Notons cependant un léger épaulement sur le signal attribué à l'espèce  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  qui pourrait également traduire la présence de 2 sites très faiblement équivalents.

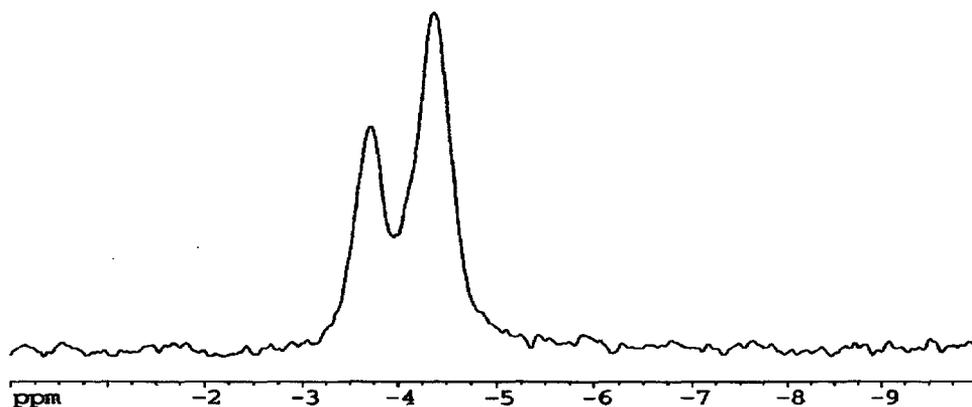


Figure 10.5: Spectre RMN du sel  $(\text{TBA})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Ces sels, excepté le sel de sodium, sont anhydres et les cations substituant les protons de l'acide sont volumineux et conduisent donc à une augmentation, comme dans le cas de la famille de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , de la distance anion-anion. L'établissement de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ou les protons d'unités de Keggin voisines est limité voire exclu d'où le blindage plus grand des signaux de phosphore de ces sels substitués par un atome de vanadium. Toutefois ces effets restent petits.

Le sel d'ammonium de l'acide 1vanadoundécamolybdophosphorique dont l'atome de vanadium est à l'état d'oxydation 4 présente 3 signaux respectivement à 9.453, -1.124 et -4.330 ppm présentés sur la figure 11.5.

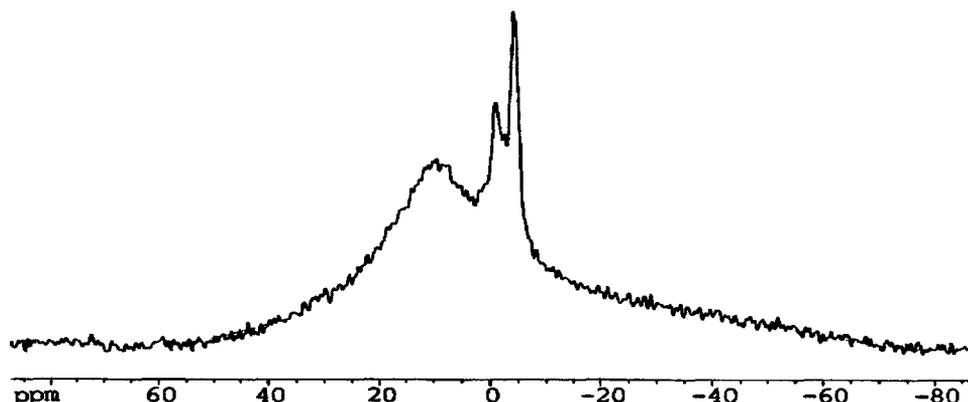


Figure 11.5 : Spectre RMN du sel  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Ce sel présente un signal large et intense à 9.413 ppm attribuable à la présence de l'atome de vanadium réduit dans l'environnement immédiat de l'atome de phosphore. Ce composé présente un fort caractère paramagnétique qui justifie l'importance du déblindage du signal par rapport à celui de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ . Une faible décomposition de notre composé est observable par la présence de 2 signaux de faibles intensités. Le signal dont le déplacement chimique est de l'ordre de -1 ppm pourrait correspondre à la décomposition de notre composé en sel de vanadyle de l'acide phosphomolybdique :  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  et l'autre signal, à -4.33 ppm, pourrait être attribué à la décomposition en  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}$  [11, 22-24], ou en  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dont le signal normalement à -4.649 ppm serait légèrement déblindé par la présence du vanadium réduit  $\text{V}^{4+}$ , exclut de la structure de Keggin et en contre-ion. Toutefois, l'essentiel du signal est présent dans le signal large ce qui indique dans le solide une forte proportion d'espèces de type Keggin substituée par un atome de vanadium  $\text{V}^{4+}$ .

### 5.2.2.3. Comparaisons des composés à structure de type Keggin avec et sans vanadium

	Déplacements chimiques (ppm)			Déplacements chimiques (ppm)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-3.798		$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-3.773
$\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$	-3.746	-3.979	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-4.407
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4.649		$(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-4.590
$\text{TBA}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-3.770		$(\text{TBA})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-4.405
$(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4.652		$(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-5.077

Tableau 12.5: Valeurs des déplacements chimiques des composés à structure de type Keggin

Dans le tableau 12.5. sont rappelées les valeurs des déplacements chimiques de certains des composés de structure de type Keggin.

En résumé, l'introduction d'un atome de vanadium en remplacement d'un atome de molybdène dans la structure de type Keggin, se traduit par un affaiblissement de toutes les liaisons métal-oxygène et un renforcement des liaisons P-O<sub>a</sub>, comme illustré par les valeurs des fréquences de vibration observées en spectroscopie IR (chapitre 4). Cet effet est observable comme un renforcement de l'écran diamagnétique autour de l'atome de phosphore, donc par un blindage du signal de résonance du phosphore par rapport à celui observé dans le composé parent  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Toutefois, cet effet n'est observable que si les structures cristallines sont isotypes et les types d'interaction anion-cation et anion-anion similaires.

En revanche, une forte interaction anion-cation, en particulier au niveau des atomes d'oxygène terminaux, tend à renforcer, par effet trans, la liaison Mo-O<sub>a</sub>,

donc à affaiblir la liaison P-O<sub>a</sub> ce qui induit un déblindage du signal. Un effet antagoniste est attendu de l'interaction anion-anion.

Enfin, pour une balance comparable de ces différents effets (charge négative de l'anion, interaction ions hydroxonium-anion et anion-anion) un effet supplémentaire, de nature paramagnétique du à la présence de faibles quantités de cations VO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2+</sup> comme contre-ions dopants dans les réseaux cristallins [20-21] peut se surajouter aux précédents, accentuant un effet de déblindage ou annihilant un effet de blindage.

#### 5.2.2.4. Composés à structure de type Dawson

Les valeurs de déplacement chimique de nos composés sont reportées dans le tableau 13.5.

	Déplacements chimiques (ppm)				Vitesse de rotation (Hz)	Appareil utilisé
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	-3.206		-3.344		10000	ASX400
Na <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	-2.849				15000	ASX400
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	-3.290	-3.392	-3.564	?	7000	ASX100
TBA <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	-3.212				7000	ASX100
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub>	-3.798				15000	ASX400

Tableau 13.5: Valeurs de déplacement chimique des composés de l'ion P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub><sup>6-</sup>

Le déplacement chimique du signal de l'acide phosphomolybdique H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 13H<sub>2</sub>O nous servira de référence.

Pour le composé de structure de type Dawson  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ , le solide le mieux identifié dans la littérature et dont la structure cristallographique a été reportée [25] est le sel de sodium  $Na_6P_2Mo_{18}O_{62}$ . Dans ce composé, les anions sont attendus équivalents et, dans l'anion les atomes de phosphore sont eux-mêmes équivalents. Un seul signal est donc attendu (figure 14.5.), déblindé par rapport à l'anion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  du fait de la diminution de la densité électronique dans 3 des liaisons P-O<sub>a</sub> (allongement des liaisons) où l'atome O<sub>a</sub> n'est partagé qu'avec 2 octaèdres  $Mo_2O_{10}$ . C'est effectivement ce qu'on observe ( $\delta_{iso} = -2.849$  ppm).

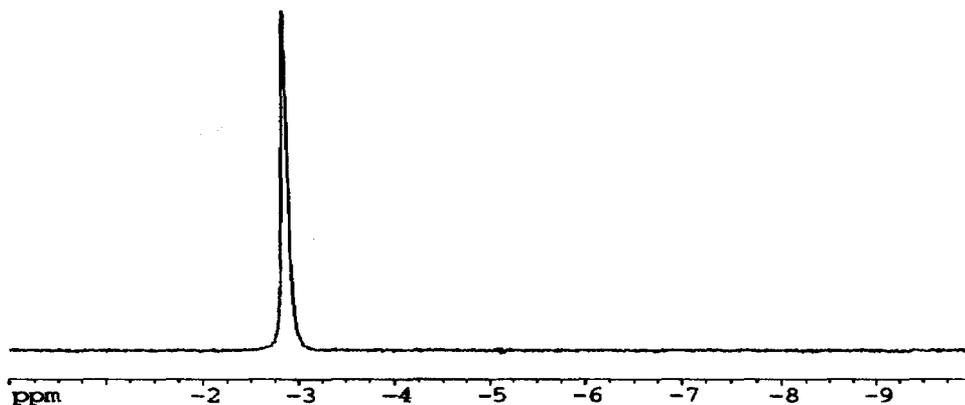


Figure 14.5: Spectre RMN du sel  $Na_6P_2Mo_{18}O_{62}$

Les autres composés, sels et acide, en revanche ont été très peu ou pas étudiés et l'identification RMN s'avère un outil précieux. L'anion  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ , très peu stable en solution aqueuse, se dissocie aisément en ion  $PMo_9O_{34}H_6^{3-}$ , lorsque la dilution de la solution croît, ion lui-même en équilibre avec l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  si le pH de la solution le permet ( $pH \leq 3$ ) [26]. La préparation des sels de l'anion Dawson s'avère donc particulièrement délicate et sous la forte

dépendance des contraintes cinétiques dont on sait qu'elles ne sont pas aisément modulables dans le cas des composés du molybdène (cinétique souvent rapide).

Le sel de TBA présente un signal de  $^{31}\text{P}$  unique attestant de la présence d'un seul sel d'hétéropolyanion dans le solide (figure 15.5.). Le déplacement chimique de ce sel, plus blindé que celui du sel de sodium ( $\Delta\delta = -0.368$  ppm) mais moins blindé comparé au sel de  $(\text{TBA})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\Delta\delta = +0.558$  ppm), atteste de la pureté de ce solide et de la présence de l'anion  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ . L'effet de blindage relatif par rapport au sel de sodium peut paraître étonnant à priori puisqu'on attendait chez le sel comme dans l'acide une forte interaction anion-anion. Il n'en est rien et la grande taille de l'anion, liée à la symétrie ( $\text{D}_{3h}$ ) induit une maille cristalline peu compacte où les anions ne sont pas à proximité. En revanche, les interactions anion-cation restent fortes et les sels à petits cations polarisants sont attendus induire un effet de déblindage du signal de  $^{31}\text{P}$ .

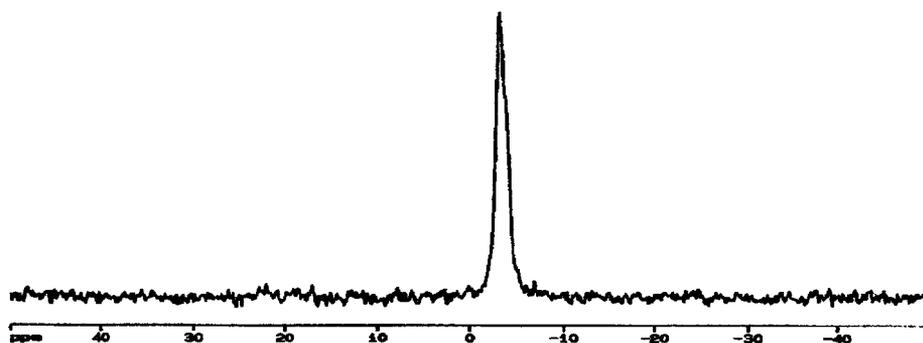


Figure 15.5 : Spectre RMN du sel  $(\text{TBA})_5\text{HP}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

Le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  présente 2 signaux dédoublés représentés sur les figures 16.5 et 17.5. Les déplacements chimiques des 2 signaux principaux sont respectivement à -3.290 et -3.564 ppm.

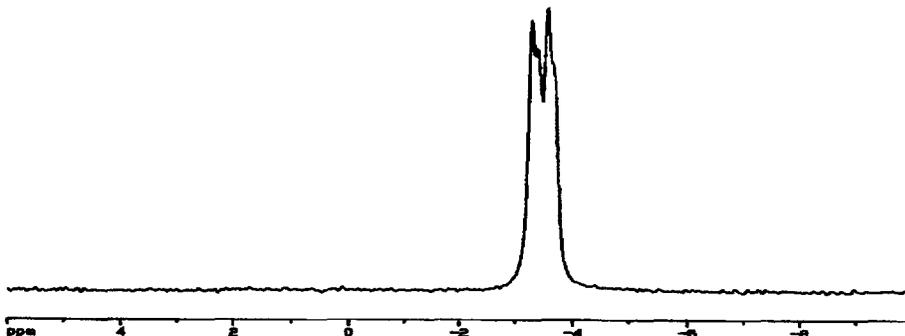


Figure 16.5: Spectre RMN du sel  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$



Figure 17.5: Zoom du spectre RMN du sel  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

L'observation de plusieurs signaux pourrait indiquer la présence de différents composés dans le même solide, or les analyses voltampérométriques (chapitre 2) attestent de la présence d'un unique composé dans le solide.

La présence des 2 signaux principaux d'intensités équivalentes nous amène à penser qu'il existe deux anions différents dans la maille, et le faible

dédoublément de chaque signal (attribuable à un anion) indiquerait la présence de 2 types d'atomes de phosphore différents pour chaque  $\frac{1}{2}$  anion. Ainsi sur la base des hypothèses structurales évoquées dans le cas du sel acide de sodium  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  cristalliserait dans un système cristallin où les 2 anions occuperaient des sites cristallographiques très peu différents, et où les interactions anion-cation, plus fortes d'un côté de l'anion, signal déblindé à -3.29 ppm, entraînerait la levée de dégénérescence du signal de phosphore de l'espèce.

Récemment Hu et al. ont étudié un sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  cristallisé en milieu dioxane [27]. Leur spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  présente 2 pics à -3.27 et -3.54 ppm d'intensités différentes qu'ils attribuent à la perte d'eau et/ou de dioxane du précipité fraîchement synthétisé pour former des composés différents, ce qui n'est pas notre cas et l'allure du signal observé ici doit être expliqué par des raisons cristallographiques.

L'acide  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  présente 3 signaux, représentés sur la figure 18.5. Le signal très minoritaire dont le déplacement chimique est à -3.76 ppm pourrait être attribué à la présence d'un peu d'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  de degré d'hydratation non déterminé. Les 2 autres signaux ( $\delta = -3.206$  et  $-3.344$  ppm), d'intensités et de largeurs comparables, pourraient être attribués à l'existence de 2 types d'atomes de phosphore différents dans l'anion. En effet, les largeurs identiques des 2 signaux observés laissent supposer qu'ils appartiennent à la même espèce moléculaire. Les composés Dawson étant formés par l'assemblage de deux  $\frac{1}{2}$  anions  $\text{PMo}_9$ , il serait donc envisageable que dans le cas de l'acide, ces deux  $\frac{1}{2}$  anions ne soient pas identiques. Un exemple d'une telle inéquivalence est celui de l'acide  $\beta\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  décrit par Massart et al. [12] comme l'association de deux  $\frac{1}{2}$  anions différents :  $\alpha\text{-PW}_9$  et  $\beta\text{-PW}_9$ . Toutefois, dans ce dernier cas, l'écart de déplacement chimique entre les 2 signaux est important ce qui n'est

pas le cas ici ( $\Delta\delta = 0.138$  ppm) où l'écart est de l'ordre de grandeur de celui observé sur le sel  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ . L'existence de ces 2 signaux (2 anions différents) révélerait l'anisotropie de l'interaction anion-cation dans ce solide. Si tel est le cas, l'écart devrait être sensible à la vitesse de rotation.

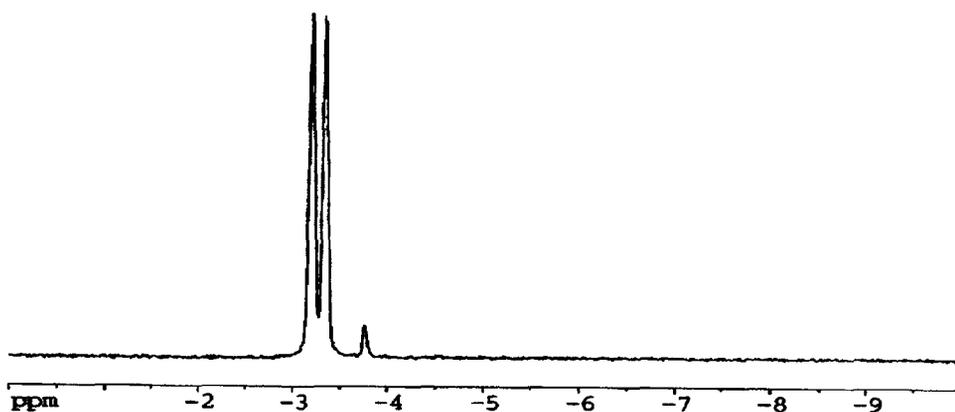


Figure 18.5: Spectre RMN de l'acide  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

#### Conclusion :

L'étude RMN MAS à l'état solide des composés de structure de type Keggin et Dawson a permis dans un premier temps de confirmer la pureté des solides préparés dans ce travail.

Mais, cette étude apporte essentiellement des informations précieuses sur la structure des solides étudiés, informations non accessibles par spectrométrie de vibration notamment l'arrangement des anions dans le solide. Ces informations sont capitales pour de nombreuses applications et en catalyse plus particulièrement où des phases solides, de composition chimique et de structure moléculaire a priori identiques, peuvent présenter des comportements

très différents en réactivité. Peut-être faut-il voir dans ces différences, l'expression des interactions subtiles dans le solide.

**Références bibliographiques du chapitre 5 :**

- [1] C.A. Fyfe, « Solid State NMR for Chemists », CFC Press, Ontario, Canada (1983)
- [2] G.E. Maciel, *Science*, 226 (1984), 282
- [3] A.P. Legrand, *J. Chim. Phys.*, 10 (1987), 84
- [4] N.J. Clayden, *Chemica Scripta*, 28 (1988), 211
- [5] A.T. Bell, A. Pines, « NMR Techniques in Catalysis, Marcel Dekker, New-York (1994)
- [6] M. Mehring, « High Resolution NMR Spectroscopy in Solids », Springer-Verlag (1976)
- [7] J.K.M. Sanders, B. K Hunter, « Modern NMR Spectroscopy : a guide for chemists » Oxford University press (1993)
- [8] J. J. Fitzgerald, « Solid-State NMR Spectroscopy of inorganic material » Am. Chem. Soc. Washington DC (1999)
- [9] A.B. Kudryavtsev, W. Linert, « Physico-Chemical Application of NMR ; a practical guide », World Scientific publishing (1996)
- [10] « Phosphorus-31 NMR - Principles and applications » edited by D.G. Gorenstein , Academic press inc. (1984)
- [11] D. Zugazagoita-Herrantz, Thèse de Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Paris 6 (1981)
- [12] R. Massart, R. Contant, J.M Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.*, vol 16, n°11 (1977), 2916
- [13] Crutchfield, Duncan, Letchr, Mark, Van Wazer, « <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance » Topics in phosphorus Chemistry, vol 5, Interscience Publishers John Wiley and Sons, USA (1967)
- [14] Morin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1961), 1446
- [15] Van Wazer, Callis, Shoolery, Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 22 (1956), 5715

- [16] Jones, Katritzky, J. Inorg. Nucl. Chem., 15 (1960), 193
- [17] Crutchfield, Callis, Irani, Roth, Inorg. Chem., 1, 4 (1962), 813
- [18] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, J. Am. Chem. Soc., 104(11), (1982), 3194
- [19] R.A. Dwek, « Nuclear magnetic Resonance in biochemistry, Clarendon press., Oxford (1975)
- [20] C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6 (1989)
- [21] C. Rabia, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies Houari Boumediène, Alger (1992)
- [22] J. AR. Van Veen, O. Sudmeijer, G.A. Emeis, H. de Wit, J. Chem. Dalton Trans., (1986), 1825
- [23] C. Rabbia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, J. Chem. Phy., Phys-Chim. Bio., 92 (1995), 1442
- [24] L. Pettersson, I. Andersson, L.O. Ohman, Acta. Chem. Scand., A 39, (1985), 53
- [25] R. Strandberg, Acta. Chem. Scand., A 29 (1975), 350
- [26] L. Pettersson, I. Andersson, L.O. Ohman, Inorg. Chem., 25 (1986), 4726
- [27] J. Hu, R.C. Burns, J.P. Guerbois, J. Mol. Catal. A : Chemical, 152 (2000), 141

## CHAPITRE 6 :

ETUDE DES COMPOSES  
HETEROPOLYANIONIQUES PAR  
ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

## **Chapitre 6 : Etude des composés hétéropolyanioniques par analyse thermogravimétrique.**

La stabilité thermique des hétéropolyanions est un facteur important de leur utilisation en catalyse, particulièrement en catalyse d'oxydation où les températures de réaction sont souvent élevées [1-8].

Par ailleurs, la multiplicité des degrés d'hydratation possibles, entre le composé précurseur et les phases actives, en particulier lorsque l'hétéropolycomposé est utilisé « massique », complique encore l'approche des comportements thermiques.

En effet, même si la structure moléculaire (structure primaire) est conservée, le changement de degré d'hydratation s'accompagne généralement d'un changement de maille cristalline entraînant des modifications texturales importantes [9-10].

De plus, l'utilisation comme précurseurs, de sels d'ammonium ou d'alkyl(aryl)ammonium, susceptibles de générer de nouvelles phases acides après « évacuation » de l'ammoniac ou des amines constituant le sels, est souvent présentée dans la littérature ou les brevets, comme un facteur d'amélioration des performances, notamment en termes de conversion.

La connaissance, et éventuellement la maîtrise, de ces évolutions est donc un des points clés de l'utilisation des hétéropolyanions en catalyse.

Parmi les nombreux hétéropolyanions décrits à ce jour, les plus utilisés en catalyse d'oxydation restent les composés à structure de Keggin. L'étude thermique entreprise dans ce chapitre porte donc essentiellement sur ces composés, acides et sels, dans le but d'établir le degré d'hydratation des

échantillons synthétisés, mais surtout de préciser les domaines d'évolution thermique.

Par souci de clarté, les différentes masses molaires des cations et des anions constitutifs des composés ainsi que des oxydes formés par décomposition thermique sont résumées dans le tableau ci-dessous (tableau 1.6).

Composés	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
$PMo_{12}O_{40}^{3-}$	1823
$PMo_{11}VO_{40}^{4-}$	1778
$P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$	2782
$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$	1820
$SiMo_{11}V^{IV}O_{39}^{4-}$	1775
$NH_4^+$	18
$C_5H_5NH^+=PyrH^+$	80
$(C_4H_9)_4N^+=TBA^+$	242
$(C_4H_9)_3NH^+$	186
$Na_2O$	62
$(NH_4)_2O$	52
$(C_5H_5N)O=PyrO$	95
$[(C_4H_9)_4N]_2O=(TBA)_2O$	500
$[(C_4H_9)_3NH]_2O$	386
$Mo^{VI}O_3$	144
$Mo^VO_{2.5}$	136
$P_2O_5$	142
$V_2O_5$	182
$VO_2$	83
$[(NH_4)_6PMo_{11}O_{40}H]^{2-}$	1836

Tableau 1.6: Valeurs des masses molaires des différents composés

L'analyse thermogravimétrique suit l'évolution de la masse de l'échantillon sous flux gazeux (Azote par exemple) en fonction de la température. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermobalance SARTORIUS.

Le montage est constitué de deux tubes en quartz dans lesquels plonge une nacelle en quartz. Dans le premier tube, la nacelle contient l'échantillon, dans l'autre, elle contient une référence. Le chauffage est assuré par deux fours placés autour des tubes et un système de régulation contrôle la montée en température régulière.

La détection de l'évolution de la masse se fait à l'aide d'un fléau qui supporte à ses extrémités les nacelles pendues à un fil. Le fléau, solidaire d'un solénoïde placé dans un champ magnétique, est disposé sur un fil de torsion de kanthal. Les variations de masse se traduisent par un déplacement du fléau et du solénoïde qui engendre un courant induit. Un courant compensateur à ce courant induit est alors imposé pour rétablir la situation d'équilibre et traduit la mesure des variations de masse. L'acquisition et le traitement des données sont gérés par une interface MP 8-4. La prise d'essai des composés étudiés est d'environ 20mg. L'échantillon est chauffé à une vitesse de 2°C/min sous balayage d'azote. Le débit d'azote est fixé à 3L/h.

### 6.1. Acides de structure de type Keggin

- $H_3PMo_{12}O_{40}, 14.5 H_2O$

La courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'acide phosphomolybdique, maintenant bien connue [9,11,12], est présentée figure 2.6. On observe une perte de masse totale de 14% correspondant au départ des molécules d'eau de cristallisation et de constitution. Le produit de décomposition étant  $(P_2O_5)_{1/2} (MoO_3)_{12}$  la masse du produit initiale est donc  $2092 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le comportement thermique de l'acide peut être résumé sous la forme des équations présentées ci-dessous :

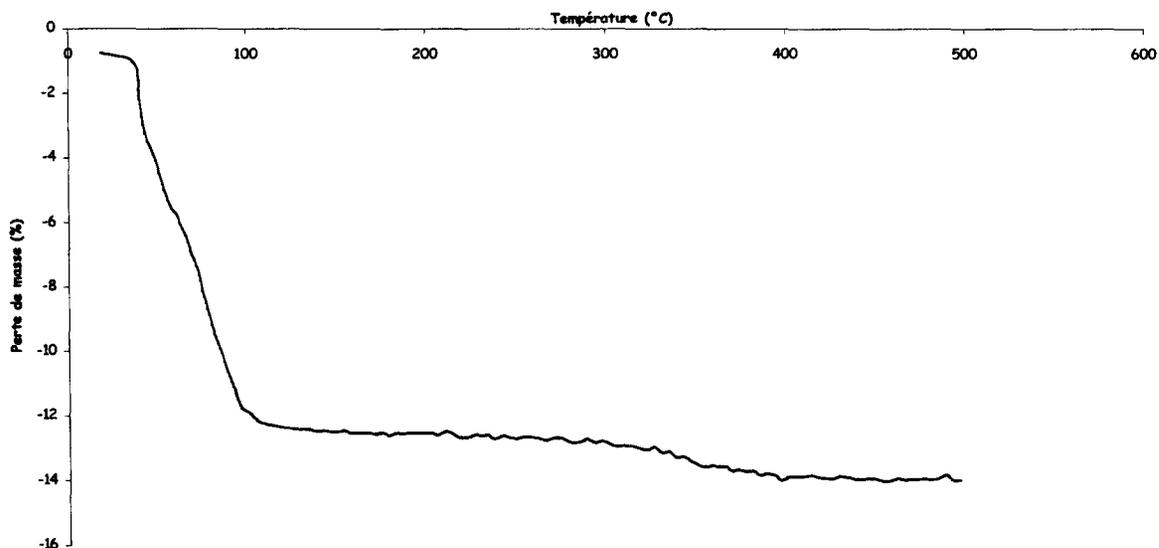
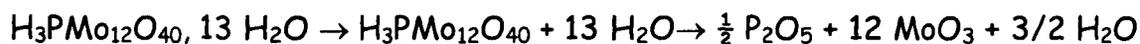


Figure 2.6: Courbe ATG de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

La courbe d'analyse thermogravimétrique peut être décomposée en quatre parties distinctes.

La première partie qui s'étend jusqu'à 120°C est attribuable à la perte des molécules d'eau de cristallisation de l'acide. Le composé perd 12.4% en masse qui correspond à la perte de 14.5 molécules d'eau.

La seconde partie, comprise entre 120°C et 280°C, présente sous la forme d'un pseudo-palier, est attribuable au composé sous sa forme anhydre.

La troisième partie, comprise entre 280°C et 400°C, correspond à la perte de 1.5 molécules d'eau qui sont en fait l'eau de constitution du composé.

Le chauffage du composé jusqu'à 500°C se traduit par un palier. Il est attribuable à la présence des oxydes  $\text{MoO}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  formés par la destruction de du composé de type Keggin. L'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  étant un composé

volatil, dont la tension de vapeur devient notable à partir de 500°C, et les mesures étant réalisées sous flux d'azote, il importe de ne pas dépasser cette température.

- $H_4PMo_{11}VO_{40}, 13 H_2O$

La courbe ATG de l'acide vanadomolybdophosphorique est présentée figure 3.6. La perte totale de masse observée est de 13.6%. La masse initiale du produit est donc de  $2021 \text{ g.mol}^{-1}$ . La décomposition du composé peut être résumée sous la forme d'équations présentées ci dessous :

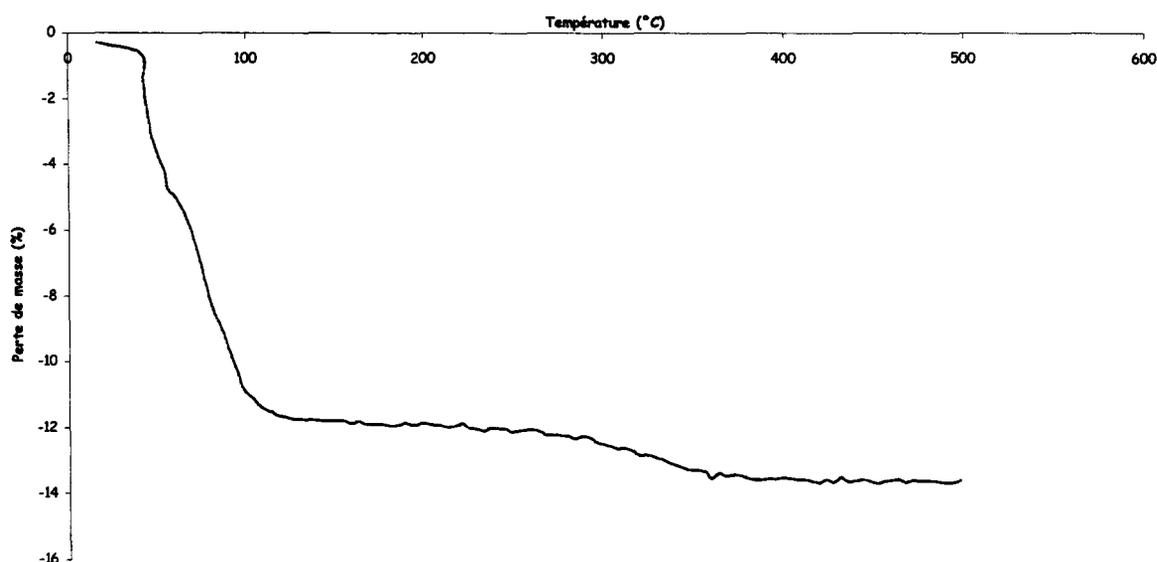
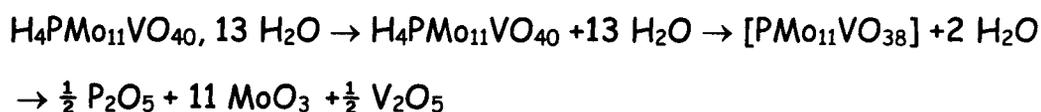


Figure 3.6: Courbe ATG de l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$

On observe une première perte jusqu'à 120°C correspondant à une perte de masse de 11.8% soit le départ de 13 molécules d'eau.

Le palier observé jusqu'à 280°C est attribué à l'acide sous sa forme anhydre c'est à dire  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ .

Entre 280 et 360°C, on observe une perte de masse de 1.3% attribuable aux 2 molécules d'eau de constitution.

En chauffant jusqu'à 500°C, on obtient un palier correspondant aux différents oxydes obtenus par la destruction de l'anion de type Keggin ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

Le comportement thermique des 2 acides  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  est donc très voisin [13-16]. Ceci n'est pas étonnant si l'on se souvient que les deux hydrates sont isotypes [9-12]. L'introduction d'un atome de vanadium dans la structure primaire n'augmente pas la stabilité thermique, et la perte des protons de constitutions semble se produire plus rapidement (80°C contre 120°C). Rappelons que ces analyses sont faites en régime dynamique et que les phénomènes observés dépendent beaucoup des conditions expérimentales (flux ou non de gaz, vitesse de chauffe, masse d'échantillon...). Il a préalablement été reporté, qu'en régime stationnaire,  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  se décompose plus rapidement que  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  [9,17].

- $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 14  $\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG de l'acide silicomolybdique est présentée figure 4.6 la perte totale de masse est de 14%. On obtient donc pour ce composé une masse initiale de 2079 g.mol<sup>-1</sup>.

La courbe ATG peut être décomposée en 4 parties.

La première partie qui s'étend jusqu'à 120°C est attribuable à la perte des molécules d'eau de cristallisation. Ce composé perd 12.2% soit 14 molécules d'eau.

La seconde partie correspond à l'acide sous sa forme anhydre  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ , composé métastable jusqu'à 260°C (pseudo-palier).

La troisième partie correspond à une perte progressive jusqu'à 360°C. La perte de masse est de 1.8%, elle correspond au départ de 2 molécules d'eau.

La dernière partie (360 °C - 520 °C) est attribuable au palier correspondant aux différents oxydes formés lors de la destruction du polyanion.

La décomposition de l'acide peut être résumée par les équations suivantes :

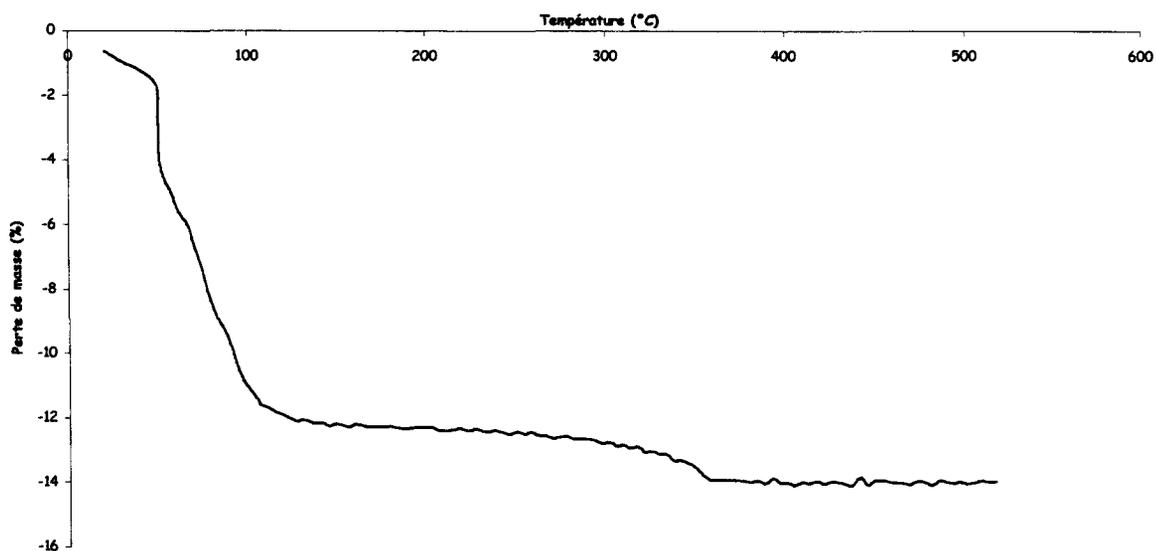
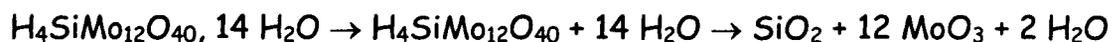


Figure 4.6: Courbe ATG de l'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

## 6.2. Sels de sodium et d'ammonium des composés à structure de type Keggin

- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 15.5 \text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de sodium est présentée figure 5.6. La perte totale de masse est de 14.1% soit une masse de départ du composé de  $2105 \text{g.mol}^{-1}$ .

On observe une première perte de masse jusqu'à 180°C correspondant au départ de 15.5 molécules d'eau de cristallisation (13%). On obtient le composé anhydre métastable  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ .

Jusqu'à 400°C, on observe un pseudo palier qui marque le domaine d'existence du sel anhydre métastable  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ .

A 400°C, on note une nouvelle perte attribuable au départ d'une molécule d'eau de constitution.

Au delà de 450°C, on observe un palier correspondant aux différents oxydes obtenus par destruction de l'anion de Keggin soit  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

La décomposition du sel de sodium peut être résumée de la manière suivante :  
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 15.5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} + 15.5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \ll \text{Na}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{39} \gg$   
 (non mis en évidence) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{P}_2\text{O}_5 + 11\text{MoO}_3 + \frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_5$

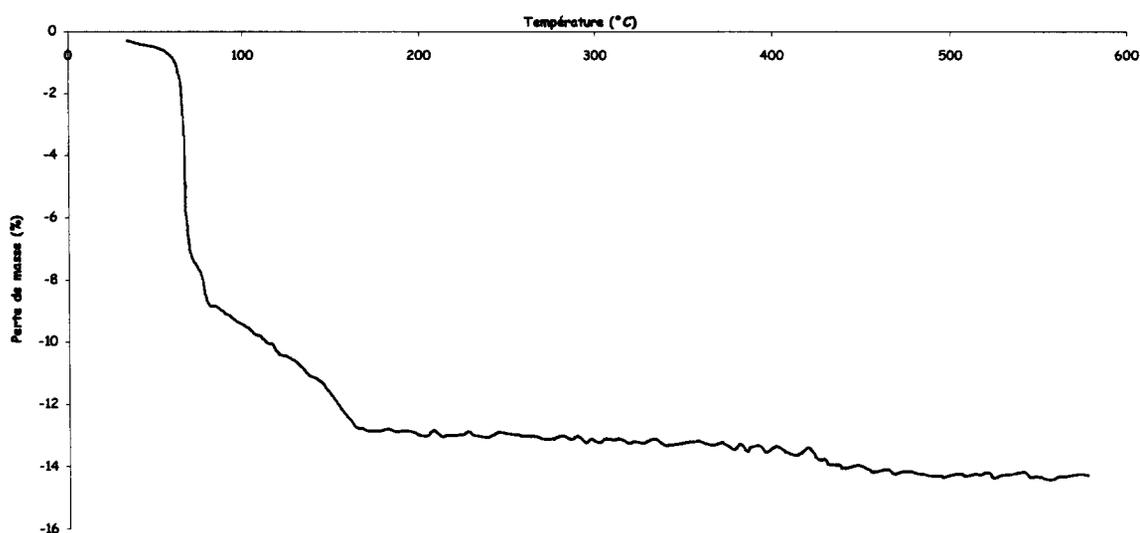


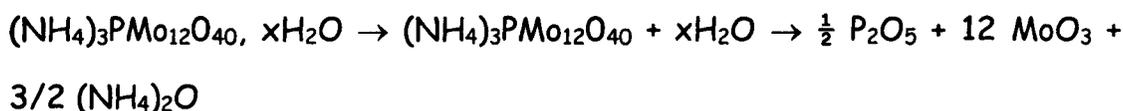
Figure 5.6: Courbe ATG du sel de sodium  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Le sel de sodium  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  est également isotype de l'acide [9]. Il est attendu à 13 molécules d'eau d'hydratation. Toutefois l'allure de la courbe, différente de celle des acides présente un accident vers 80°C qui pourrait être

du à l'apparition d'un hydrate intermédiaire très instable. L'hydrate intermédiaire pourrait être alors un hydrate à environ 5 molécules d'eau. Par analogie avec les composés du tungstène ( $H_3PW_{12}O_{40}$  par exemple) et comme il est connu qu'un hydrate intermédiaire stable autour de  $60^\circ C$  existe, correspondant à une maille compacte (cubique), il n'est pas impossible de supposer que ce sel  $Na_2H_2PMo_{11}VO_{40}, 15H_2O$  conduise à un tel hydrate, particulièrement instable. Si l'on considère également que l'introduction d'un atome de vanadium, dans la structure, induit une protonation aisée d'un pont Mo-O-V, le sel devrait alors s'écrire  $Na_2H(HPMo_{11}VO_{40})$  ce qui justifie l'isotypie avec  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ . Si l'on considère encore que le sodium est souvent hexacoordiné par l'eau et que le proton est sous forme  $H_5O_2^+$ , on attend ainsi pour le sel triclinique un degré d'hydratation de 14  $H_2O$ .

- $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}, x H_2O$

La courbe ATG du sel d'ammonium est présentée figure 6.6. On observe une perte totale de masse de 14.6% correspondant au départ des ions ammoniums sous la forme d'oxyde  $(NH_4)_2O$  et des molécules d'eau. La masse du produit initiale est de  $2106 \text{ g.mol}^{-1}$ . La décomposition du composé est résumée sous la forme de l'équation suivante :



La courbe ATG peut être décomposée en 4 parties bien distinctes.

La première partie, qui s'étend jusqu'à  $80^\circ C$  présente une perte de masse de 9.5% attribuable au départ de 11 molécules d'eau manifestement physisorbées.

On observe un palier de  $80$  à  $350^\circ C$  correspondant au sel  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$  sous sa forme anhydre.

De 350 à 460 °C, la perte de masse est de 5%. Elle correspond en masse à  $3 \text{ N} + 3 \text{ O} + 15 \text{ H}$  qui peuvent s'écrire de manière fictive sous la forme  $3/2$  «  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  » et de 1.5 molécules d'eau microporeuse.

Au delà de 460°C, un palier est observé. Il correspond aux différents oxydes formés lors de la destruction de l'anion.

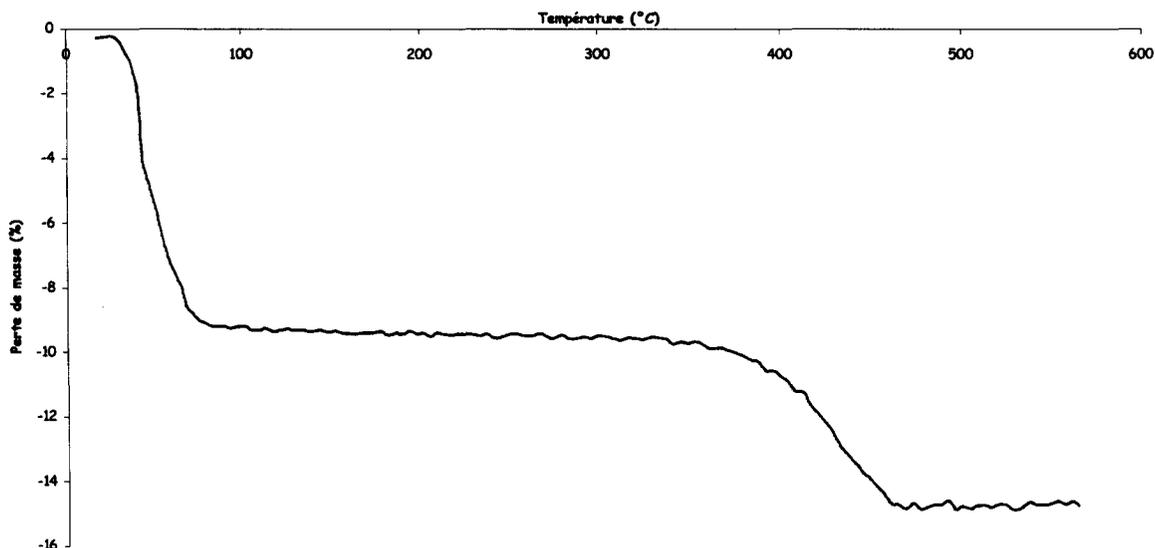


Figure 6.6: Courbe ATG du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Ce composé à priori hydraté comme l'acide, est un solide différent. Il est maintenant bien connu [18] que le sel d'ammonium cristallise dans une maille compacte, cubique, sans molécule d'eau de cristallisation. Il est également connu [19] que le solide est un solide mésoporeux, constitué de nanoparticules agglomérées. L'eau faiblement liée (départ avant 80°C) est manifestement une eau de type physisorption.

Le composé anhydre est thermiquement peu stable puisqu'un pseudo-palier est observé entre 100 et 300 °C, indice d'une lente décomposition dès ces températures. Cette décomposition sans apparition évidente de phases intermédiaires, devient notable dès 350°C. On ne peut toutefois exclure, sans

analyse cristallographique soignée, qu'en cours de décomposition, des phases mixtes, acide anhydre-sel, apparaissent, au moins pour des températures inférieures à 400°C et bien qu'un travail récent [12,20] ne montre pas de phase cristalline intermédiaire lors de la décomposition. Toutefois, ce dernier résultat est à considérer avec précaution. En effet, la décomposition, manifestée par l'apparition de phases oxydes  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{MoO}_3$ , apparaît brutalement à 430°C ce qui ne rend pas compte de la progression de la décomposition telle que manifestée sur la courbe d'analyse thermogravimétrique. De plus, la similitude des paramètres des mailles cristallines de l'acide anhydre et du sel d'ammonium rend difficile la mise en évidence d'une phase, éventuellement épitaxiale, d'acide sur le sel. Ce point mériterait d'être approfondi, dans la mesure où, en catalyse d'oxydodéshydrogénation (cas de l'isobutane notamment), le catalyseur le plus performant est un acide déposé sur son sel de césium.



La courbe ATG du sel d'ammonium, sel isotype du phosphomolybdate d'ammonium, est représentée figure 7.6. La perte totale de masse observée est de 11.8%. On obtient donc une masse initiale de 1979  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La courbe peut être décomposée en 3 parties.

La première partie s'étend jusqu'à 90°C, elle correspond au départ de 5 molécules d'eau physisorbée (4.6%).

De 90 à 450°C on observe une perte de masse de 7.2% attribuable au départ de 3 N + 19 H + 5 O qui peuvent s'écrire de manière fictive sous la forme  $3/2$  «  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  » et de 3.5 molécules d'eau.

Au delà de 450°C, on observe un palier attribué aux oxydes obtenus par la destruction de l'hétéropolycomposé.

Le sel d'ammonium de l'acide vanadomolybdophosphorique  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  est en principe anhydre comme son homologue  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dont il est isotype, les 8 molécules d'eau contenues dans ce sel doivent être une eau de type physisorption, se partageant entre les macro et les mésopores.

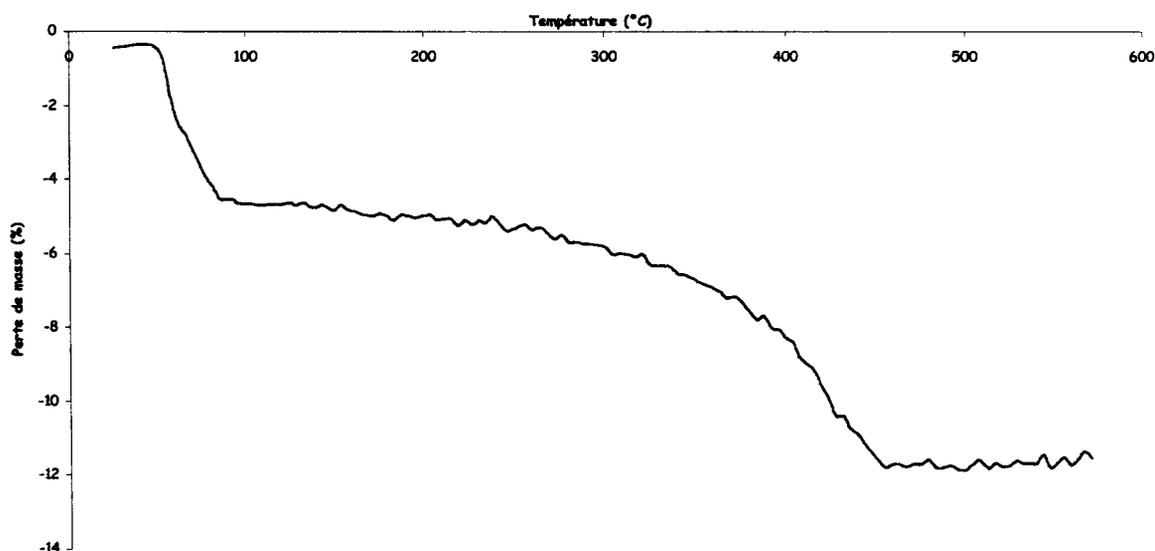


Figure 7.6: Courbe ATG du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{V}^{\text{O}}\text{O}_{40}$

### 6.3. Sels de pyridinium des composés à structure de type Keggin

- $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de pyridinium est présentée figure 8.6. On constate une perte de masse totale de 15.5%. La masse du composé initiale est de  $2072 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Cette perte de masse peut être expliquée de la manière suivante :

Présence d'un pseudo palier jusqu'à  $340^\circ\text{C}$  correspondant au sel anhydre  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

On note une perte de masse de 9.3 % entre 340 et 400°C attribuable au départ de 2 molécules d'oxyde de pyridine (PyrO) conduisant à la formation du sel mixte  $(\text{PyrH})\text{H}_2\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{38}$

De 400 à 530°C, on note une perte de masse de 6.1 % attribuable au départ de la dernière molécule d'oxyde de pyridine (PyrO) accompagnée du départ de 3/2 molécules d'eau conduisant à la formation des oxydes  $\text{P}_2\text{O}_5$  et du mélange d'oxyde «  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$  et  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{2.5}$  »

A partir de 530°C, le pseudo-palier correspond aux oxydes résultants de la décomposition de l'hétéropolyanion.

La courbe de décomposition du sel de pyridinium est donc complexe et présente plusieurs domaines liés vraisemblablement à des cinétiques de décomposition différentes. La première perte étant attribuée à la formation d'un sel mixte,  $(\text{PyrH})\text{H}_2\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_{10}\text{O}_{38}$ , qui se décompose ensuite rapidement pour donner des oxydes.

Ceci est remarquable si l'on se souvient que, dans le cas de l'anion phosphomolybdate, l'espèce réduite à 4 électrons est particulièrement stable et a été signalée conduire facilement à l'anhydride [21]. Comme ce phénomène thermique se produit dans une gamme de température voisine des températures de réaction en activation d'alcanes légers, on conçoit l'intérêt que de nombreux brevets ont accordé au comportement thermique de ce sel.

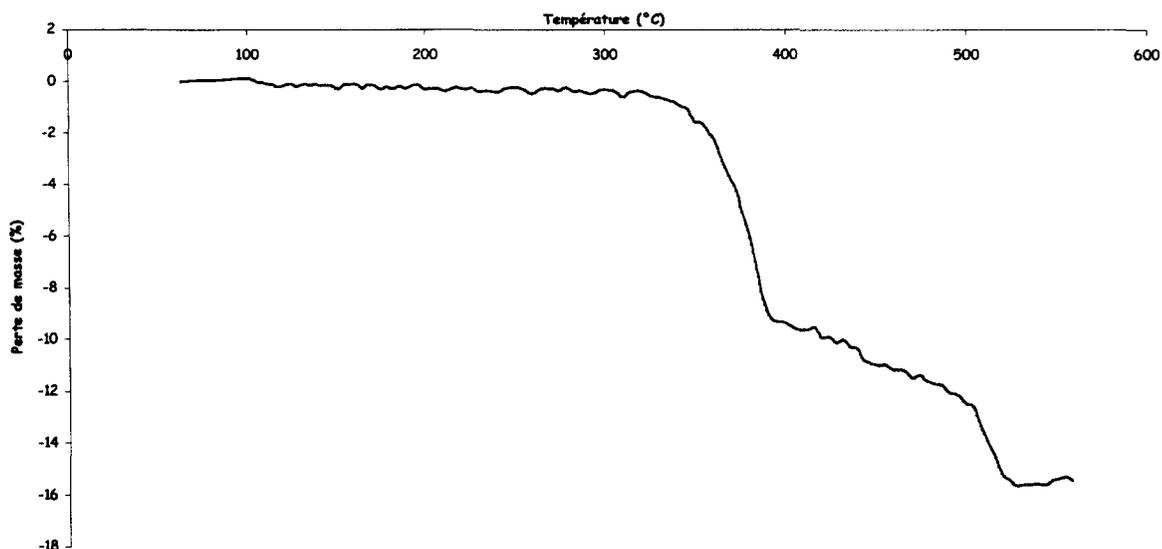


Figure 8.6: Courbe ATG du sel de pyridinium  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

- $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$

Les courbes ATG des 3 sels de pyridinium préparés dans ce travail sont identiques. Celle dont le sel a été obtenu par ajout de chlorure de pyridinium sous forme solide est présentée figure 9.6. La perte totale de masse est de 20.2% soit une masse initiale de  $2108\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Jusqu'à  $210^\circ\text{C}$ , on observe un pseudo palier correspondant au sel anhydre  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ . (On note une légère perte 0.9% correspondant au départ d'une molécule d'eau de physisorption).

La perte de masse jusqu'à  $280^\circ\text{C}$  correspond au départ d'une molécule d'oxyde de pyridine (4.5%). On formerait le sel mixte  $(\text{PyrH})_3\text{HPMo}^{\text{VI}}_{10}\text{Mo}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{39}$ .

Entre  $280$  et  $320^\circ\text{C}$ , le vanadium sort de la cage du polyanion (observé grâce à une étude infra-rouge présentée dans le chapitre 7) sous la forme de l'oxyde  $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2$  pour former le sel mixte  $(\text{PyrH})_3\text{HPMo}^{\text{VI}}_{10}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{37}$  qui se transformerait en

$H_4PMo^{VI}_4Mo^V_7O_{34}$  jusqu'à  $440^\circ C$  en perdant les 3 molécules d'oxyde de pyridine PyrO restantes (13%).

Le dernier changement de pente entre  $440$  et  $500^\circ C$  correspond au départ de 2 molécules d'eau (1.8%) pour former les oxydes  $P_2O_5$  et «  $Mo_{11}O_{29.5}$  » résultant de la décomposition du polyanion et bien entendu l'oxyde de vanadium  $V^{IV}O_2$  formé plus tôt.

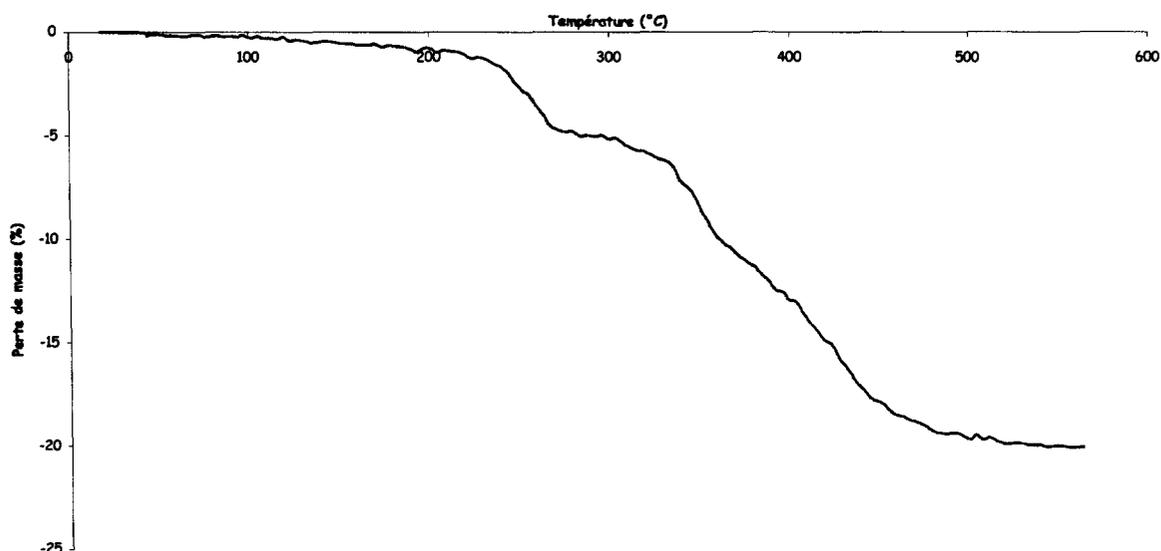
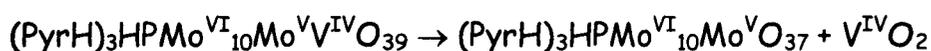
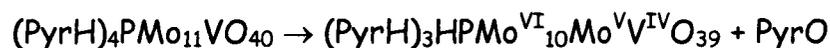
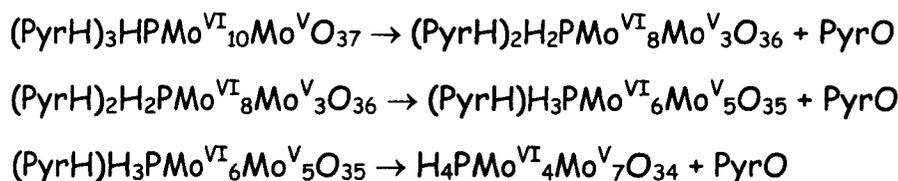


Figure 9.6: Courbe ATG du sel de pyridinium  $(PyrH)_4PMo_{11}VO_{40}$

Mise à part la première perte due à une molécule d'eau de physisorption, la succession de pertes de masses sans véritables paliers, hormis le premier, s'accompagne de la réduction du solide (ce qui sera confirmé dans le chapitre 7 lors de l'étude RPE de ce solide). Les phénomènes complexes et simultanés de la décomposition de ce solide peuvent être résumés de la manière suivante :





Le pseudo palier aux alentours de 300°C est justement le domaine de température de nombreuses réactions d'oxydodéshydrogénation (isobutane et AIB notamment).

- $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de pyridinium est présentée figure 10.6. La perte totale de masse est de 20%. La masse initiale du composé est donc de 2155 g.mol<sup>-1</sup>.

On observe une perte de masse de 9.5 % jusqu'à 360°C correspondant au départ de 2 molécules d'oxyde de pyridine et d'une molécule d'eau de physisorption conduisant à la formation du sel mixte  $(\text{PyrH})_2\text{H}_2\text{SiMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{38}$ .

De 360 à 460°C, on note une perte de masse de 8.85% attribuable au départ des 2 molécules d'oxyde de pyridine. Il se formerait alors le composé mixte  $\text{H}_4\text{SiMo}^{\text{VI}}_4\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_{36}$ .

En deçà de 480°C, la perte de masse est de 1.65% soit le départ de 2 molécules d'eau conduisant à la destruction du polyanion en oxydes.

Au delà de 480°C, on observe un palier correspondant aux oxydes  $\text{SiO}_2$  et du mélange d'oxyde «  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$  et  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{2.5}$  ».

Comme pour les 2 sels de pyridinium du phosphomolybdate, le sel du silicomolybdate évacue sa « pyridine » par étapes successives très proches, sans formation de réels intermédiaires stables.

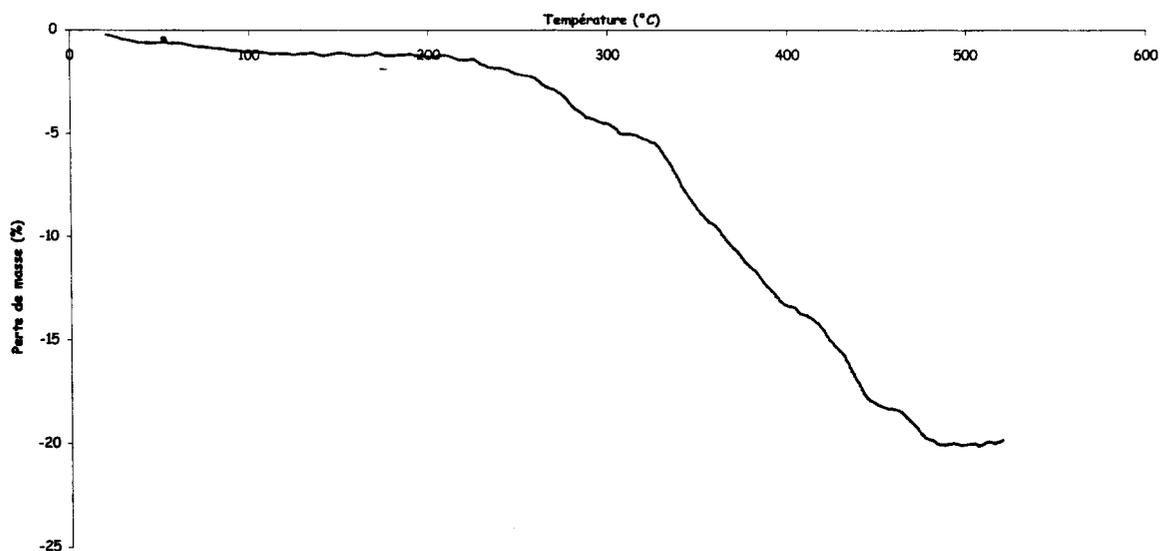


Figure 10.6: Courbe ATG du sel de pyridinium  $(\text{PyrH})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

#### 6.4. Sels de tétrabutylammonium (TBA) et de tributylammonium des composés à structure de type Keggin

- $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$

La courbe ATG du sel de tétrabutylammonium de l'acide 12molybdophosphorique est présentée figure 11.6. Elle comporte 3 parties distinctes. On constate une perte de masse de 22.1% à 400 °C, soit une masse initiale du composé de  $2309 \text{ g.mol}^{-1}$  car la perte totale de masse de 24.8% correspond à un début de décomposition de l'oxyde  $\text{MoO}_3$  formé.

La première partie présente un palier jusqu'à 300°C. Il correspond au sel de TBA  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  anhydre.

La deuxième partie comprise entre 300 et 400°C correspond au départ de 2 molécules d'oxyde de tétrabutylammonium  $(\text{TBA})_2\text{O}$  ainsi qu'au départ d'une  $\frac{1}{2}$  molécule d'eau soit 22.1%.

Au delà de 400°C on observe un pseudo-palier correspondant aux oxydes formés MoO<sub>3</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> marqué par le début de décomposition de l'oxyde MoO<sub>3</sub>.

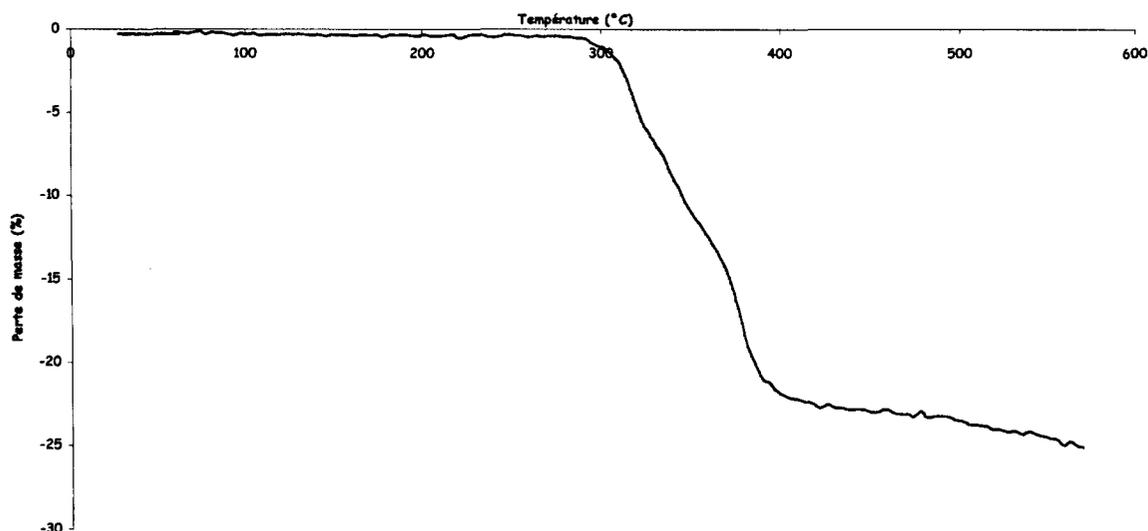


Figure 11.6: Courbe ATG du sel de TBA [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

- [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>HPMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>

La courbe ATG du sel de TBA de l'acide vanadomolybdophosphorique est présentée figure 12.6. La perte totale de masse à 380°C est de 27% soit une masse initiale du produit de 2417 g.mol<sup>-1</sup>. Au delà de 380°C des produits carbonés formés lors de la décomposition s'éliminent à leur tour et l'on ne tiendra pas compte de la valeur finale de perte de masse. Il est à noter que ce solide est en fait constitué du sel de TBA de l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et du sel de TBA de l'acide H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>. Le résultat de l'analyse élémentaire (chapitre 2) conduit à considérer un mélange 50/50 des 2 sels.

En deçà de 220 °C on observe un palier, le solide est donc anhydre.

De 220 à 350°C, la perte de masse est de 15.6%. Elle correspond au départ de  $\frac{3}{4}$  de molécule de  $(TBA)_2O$  répartie de la façon suivante : une molécule de  $(TBA)_2O$  pour le sel  $[(C_4H_9)_4N]_3HPMo_{11}VO_{40}$  et  $\frac{1}{2}$  molécule pour le sel  $[(C_4H_9)_4N]_2HPMo_{12}O_{40}$ . On formerait donc un mélange de sel mixte constitué de  $(TBA)H_3PMo^{VI}_{10}Mo^{V}VO_{39}$  et de  $(TBA)HPMo^{VI}_{12}O_{39.5}$ . De plus le composé vanadique voit son atome de vanadium sortir de la cage du polyanion sous la forme de l'oxyde  $V^{IV}O_2$  formant ainsi le sel  $(TBA)H_3PMo^{VI}_{10}Mo^VO_{37}$ . Il est nécessaire de préciser que l'intermédiaire formé est instable, il se décompose aussitôt. On observe le même genre de phénomènes simultanés de décomposition du solide mis en évidence pour les sels de pyridinium mais encore moins distincts.

De 350 à 400°C, on observe une perte de masse de 11.5% attribuée au départ de  $\frac{1}{2}$  molécule de  $(TBA)_2O$  et 2 molécules d'eau pour l'ensemble des 2 composés formés. Le composé  $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$  se décompose donc en oxydes  $V^{IV}O_2$ ,  $P_2O_5$  et  $MoO_{3-x}$  tandis que le composé  $(TBA)_3HPMo_{12}O_{40}$  se décompose en oxyde  $P_2O_5$  et  $MoO_3$ .

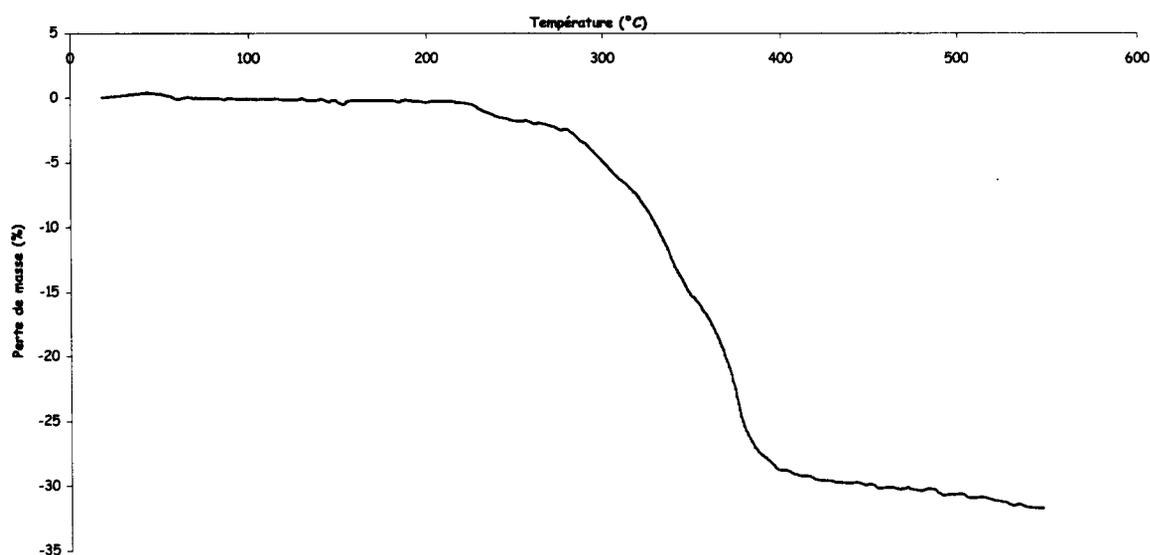


Figure 12.6: Courbe ATG du sel de TBA  $[(C_4H_9)_4N]_3HPMo_{11}VO_{40}$

- $[(C_3H_9)_3NH]_3HPMo_{11}VO_{40}$

La courbe ATG du sel de tributylammonium est représentée figure 13.6. La perte totale de masse à 380°C est de 26.4%. On obtient alors une masse initiale du composé de 2340 g.mol<sup>-1</sup>. Au delà de 350°C le « coke » formé se décompose. Nous ne tiendrons donc pas compte de la perte de masse « finale » de 28.4%.

Jusqu'à 200°C, on observe un pseudo-palier correspondant au sel anhydre.

Entre 200 et 220°C, la perte de masse observée (8.7%) correspond au départ de  $\frac{1}{2}$  molécule d'oxyde de tributylammonium  $[(C_3H_9)_4NH]_2O$  ainsi que  $\frac{1}{2}$  molécule d'eau formant l'intermédiaire instable  $[(C_3H_9)_3NH]_2PMo_{11}VO_{39}$ .

Ensuite, jusqu'à 380°C, la perte de masse observée (17.7%) correspond au départ des dernières molécules d'oxyde de tributylammonium  $[(C_3H_9)_4NH]_2O$  conduisant à la décomposition de notre composé en oxyde  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$  et  $MoO_3$ .

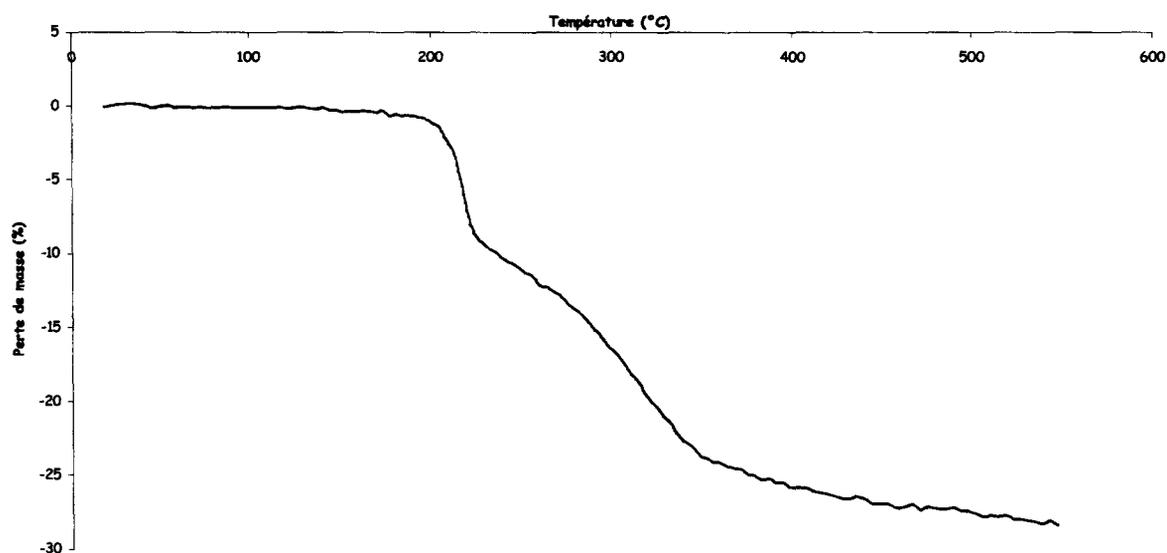


Figure 13.6: Courbe ATG du sel de tributylammonium

### 6.5. Sels d'ammonium de composés à structure de type Keggin dont le degré d'oxydation de l'atome de vanadium est IV

- $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel d'ammonium est présentée figure 14.6. La perte totale de masse est de 17.2%, soit une masse de départ de  $2099 \text{ g.mol}^{-1}$ . La masse molaire de ce sel sous sa forme anhydre étant de  $1868 \text{ g.mol}^{-1}$ , ce composé est donc hydraté à 13 molécules d'eau.

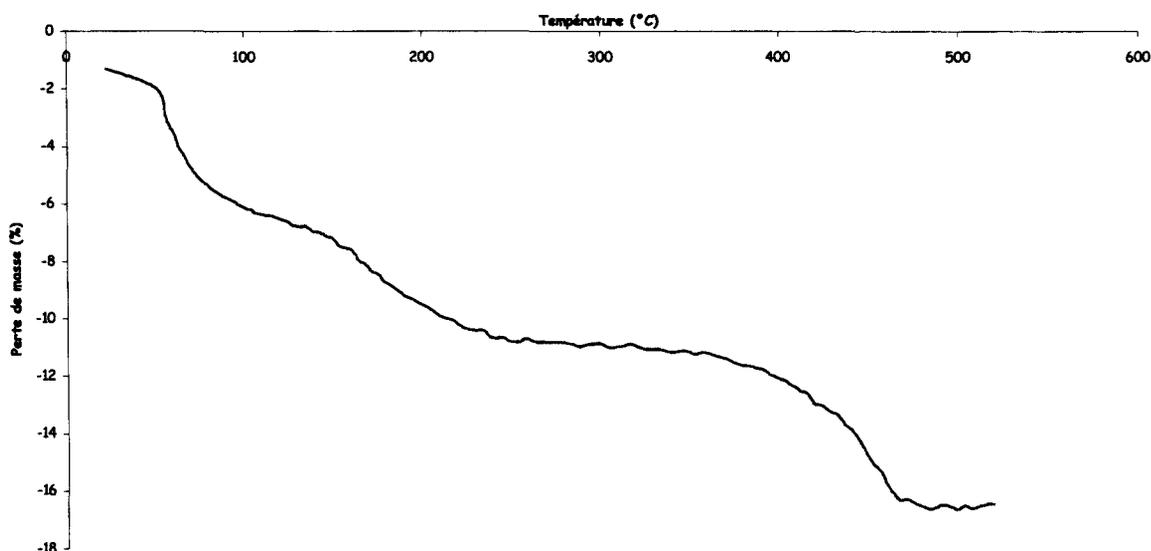


Figure 14.6: Courbe ATG du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$

On observe une première perte jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  qui correspond à une masse de 8.2% soit environ 10 molécules d'eau. On obtient alors un sel hydraté non stable à 3 molécules d'eau.

De  $150$  à  $230^\circ\text{C}$ , la perte de masse est de 2.9%. Elle correspond au départ de 3 molécules d'eau. Le sel est obtenu sous sa forme anhydre.

Entre  $230$  et  $350^\circ\text{C}$ , on observe le domaine d'existence du sel anhydre  $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$ .

Jusqu'à 470°C, la perte de masse observée (6%) correspond au départ de 5/2 molécules de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  qui conduisent à la décomposition en oxydes.

Au delà de 470°C, on observe un pseudo-palier attribuable aux oxydes formés ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ).

- $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}, 16\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel d'ammonium est présentée figure 15.6. La perte totale de masse observée est de 18.4% soit une masse initiale du composé de 2116 g.mol<sup>-1</sup>. La masse molaire du composé sous sa forme anhydre étant de 1831g.mol<sup>-1</sup>, le sel est donc un hydrate à 16 molécules d'eau.

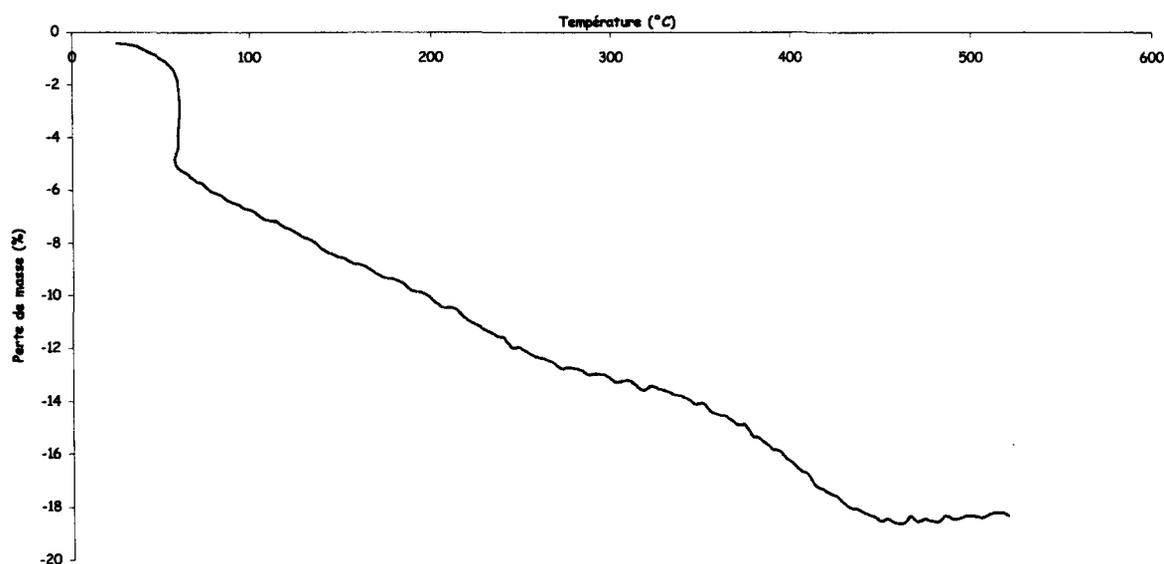


Figure 15.6: Courbe ATG du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{SiMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$

On observe une perte de masse de 5.2% jusqu'à 60°C correspondant au départ de 6 molécules d'eau. On forme ainsi un hydrate non stable à 10 molécules d'eau.

De 60 à 450 °C, une perte de masse progressive et continue est observée. Ceci implique que le sel n'est pas stable thermiquement et se décompose progressivement en oxyde par perte d'eau et de d'oxyde d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ .

Au delà de 450°C, le pseudo-palier observé correspond aux oxydes formés lors de la décomposition du sel ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ).

### 6.6. Composés de la famille $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{M}'\text{O}_{40}\text{H}$

Les 4 sels présentés sont aussi des composés à structure dite de Keggin et ont un comportement similaire sous traitement thermique.

- $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{ZnO}_{40}\text{H}, x\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de zinc est représentée figure 16.6. La perte totale de masse est de 23%. La masse initiale du composé est donc de  $2255 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (la décomposition étant  $(\text{P}_2\text{O}_5)_{1/2} (\text{MoO}_3)_{11} \text{ZnO}$ ).

Le sel est donc hydraté à environ 20 molécules d'eau.

Jusqu'à 120°C, on note une perte de masse de 13.35% correspondant au départ d'environ 17 molécules d'eau de cristallisation. A 120°C le sel est un hydrate à environ 3 molécules d'eau.

De 120 à 240°C, la perte de masse observée (5.65%) correspond formellement à  $4 \text{ N} + 18 \text{ H} + 3 \text{ O}$  qui peut s'écrire de manière fictive sous la forme  $2 (\text{NH}_4)_2\text{O}$  et une molécule d'eau

De 240 à 430°C l'inflexion observée correspond au départ d'une molécule de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  et de 2 molécules d'eau de cristallisation.

Au delà de 430°C, on note la présence d'un palier attribuable aux différents oxydes formés lors de la décomposition du composé.

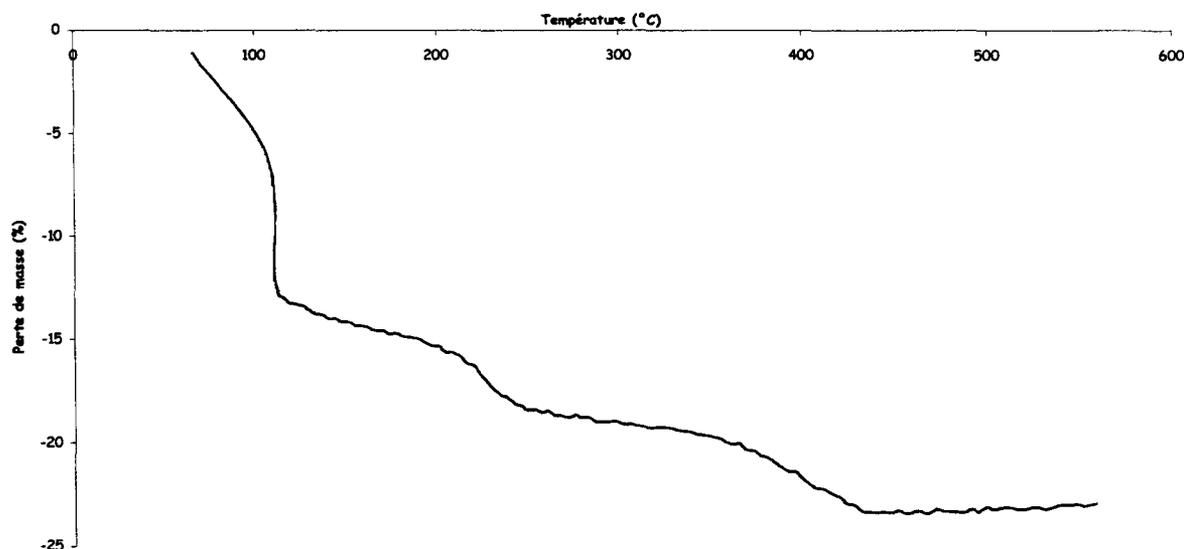
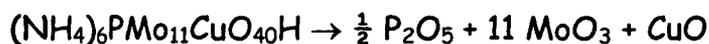


Figure 16.6: Courbe ATG du sel de zinc

- $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{CuO}_{40}\text{H}, x\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de cuivre est présentée figure 17.6. la perte totale de masse est de 20.55%. La masse initiale du produit est donc  $2182 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit un sel hydraté à environ 16 molécules d'eau. La décomposition du sel peut être représentée par l'équation suivante :



On observe une perte de masse jusqu'à  $190^\circ\text{C}$  correspondant au départ de 14 molécules d'eau de cristallisation (11.76%).

De  $190$  à  $370^\circ\text{C}$ , la perte de masse de 5.3% est attribuable au départ de 2 molécules fictives de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  et  $\frac{1}{2}$  molécule d'eau.

En deçà de  $410^\circ\text{C}$ , on observe une perte de masse de 3.58% correspondant au départ d'une molécule de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  et de  $3/2$  molécules d'eau.

La montée en température jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  conduit aux oxydes  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

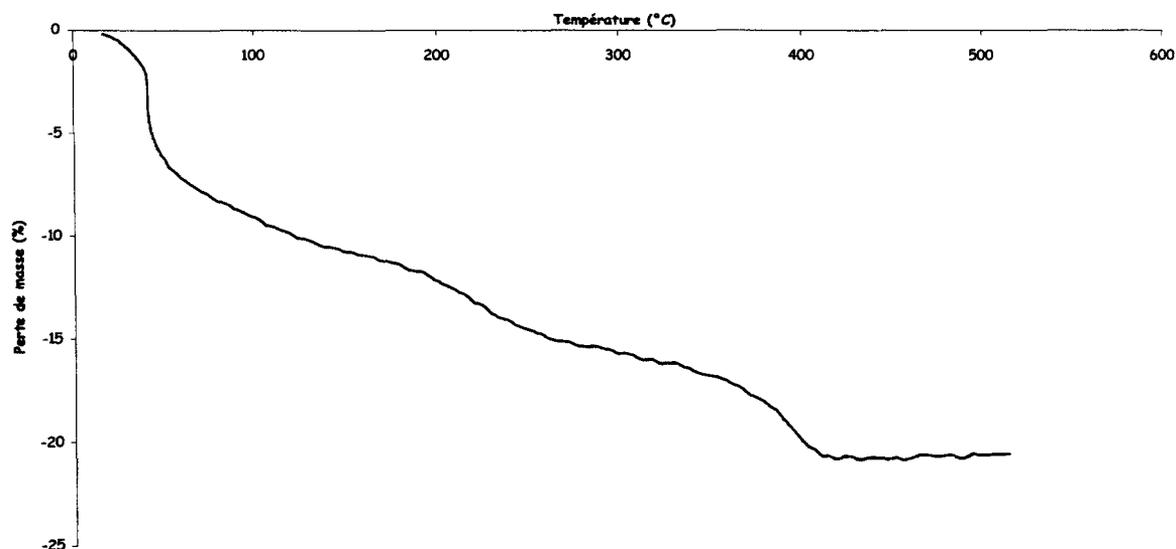


Figure 17.6: Courbe ATG du sel de cuivre

- $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}, x\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de nickel est présentée figure 18.6. La perte totale de masse est de 23.97% soit une masse initiale de  $2274 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le sel est donc hydraté à 21 molécules d'eau. Aucun palier net ne met en évidence de composés définis.

Jusqu'à  $75^\circ\text{C}$ , la perte de masse de 12.65% conduit à la formation d'un hydrate instable à 5 molécules d'eau.

La perte observée de  $75$  à  $275^\circ\text{C}$  est attribuable au départ de 2 molécules de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  et de 2 molécules d'eau.

De  $275$  à  $445^\circ\text{C}$ , on observe une perte de masse de 4.86% correspondant au départ d'une molécule de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  et de 3 molécules d'eau de constitution.

Au delà de  $445^\circ\text{C}$ , la montée en température conduit aux oxydes formés par destruction du sel de nickel :  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

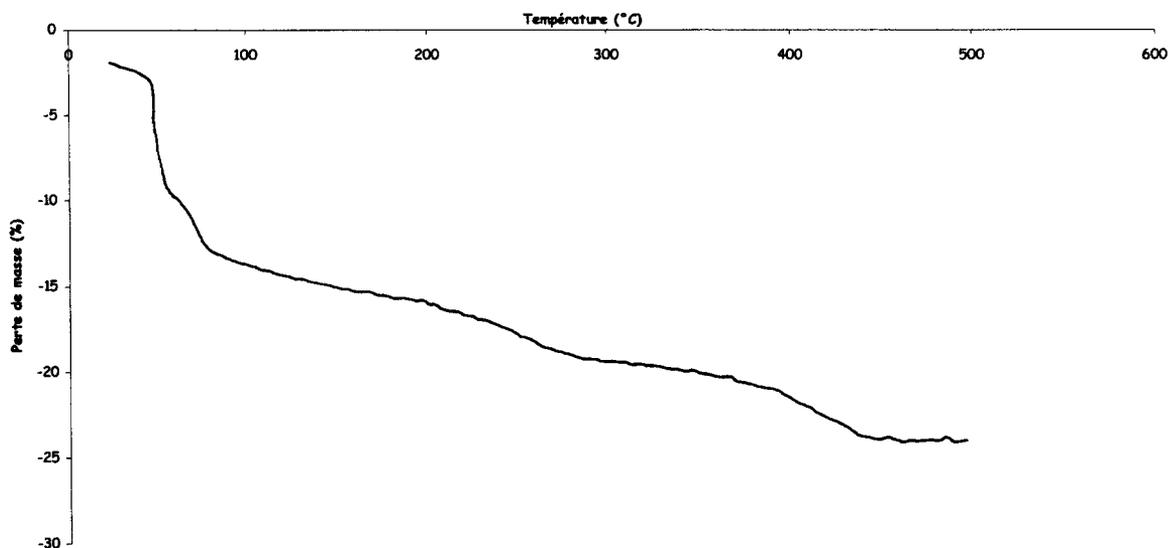


Figure 18.6: Courbe ATG du sel de nickel

- $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}, x\text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de cobalt est présentée figure 19.6. La perte totale de masse est de 23.6%. La masse initiale du produit est de  $2263 \text{ g.mol}^{-1}$ , soit un composé hydraté à environ 21 molécules d'eau.

La décomposition du sel de cobalt conduit à la formation des oxydes  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{CoO}$ .

Jusqu'à  $80^\circ\text{C}$ , la perte de masse est de 12.7%. Elle correspond au départ d'environ 16 molécules d'eau de cristallisation, soit un hydrate instable à 5 molécules d'eau.

De  $80$  à  $250^\circ\text{C}$ , la perte observée conduit au départ de 2 molécules de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  et de 2 molécules d'eau.

De  $250$  à  $450^\circ\text{C}$ , la perte de masse de 4.9% est attribuable au départ d'une molécule de  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  et de 3 molécules d'eau.

Au delà de  $450^\circ\text{C}$ , on obtient la formation des oxydes.

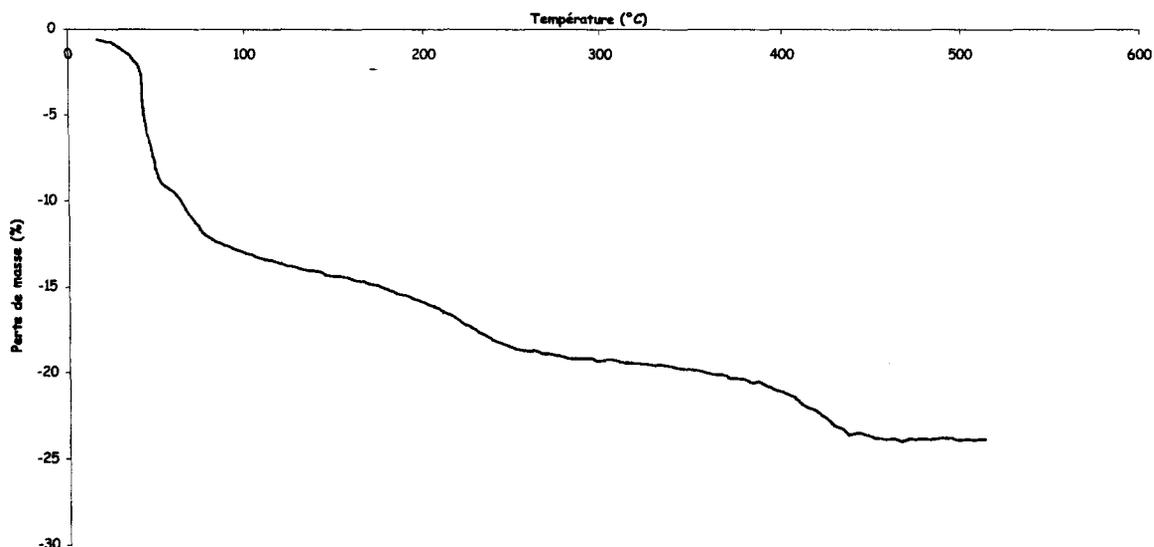


Figure 19.6: courbe ATG du sel de cobalt

### 6.7. Composés à structure de type Dawson

- $H_6P_2Mo_{18}O_{62}, 25 H_2O$

La courbe ATG de l'acide  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$  est présentée figure 20.6. La perte totale de masse est de 15.5%. La masse initiale de cet acide est alors de  $3235 \text{ g.mol}^{-1}$ , soit un hydrate à environ 25 molécules d'eau.

Jusqu'à  $125^\circ\text{C}$ , on observe une perte de masse de 13.8% attribuable au départ de 25 molécules d'eau conduisant à la formation de l'acide sous sa forme anhydre.

Entre 125 et  $155^\circ\text{C}$ , on peut observer le domaine d'existence de l'acide anhydre.

En deçà de  $285^\circ\text{C}$ , on note une perte de masse de 1.7% correspondant au départ de 3 molécules d'eau de constitution qui conduisent à la décomposition de l'acide en oxydes.

Au delà de  $285^\circ\text{C}$ , on observe un palier attribuable à la présence des oxydes formés par destruction du composé de type Dawson.

L'équation de décomposition de l'acide est :

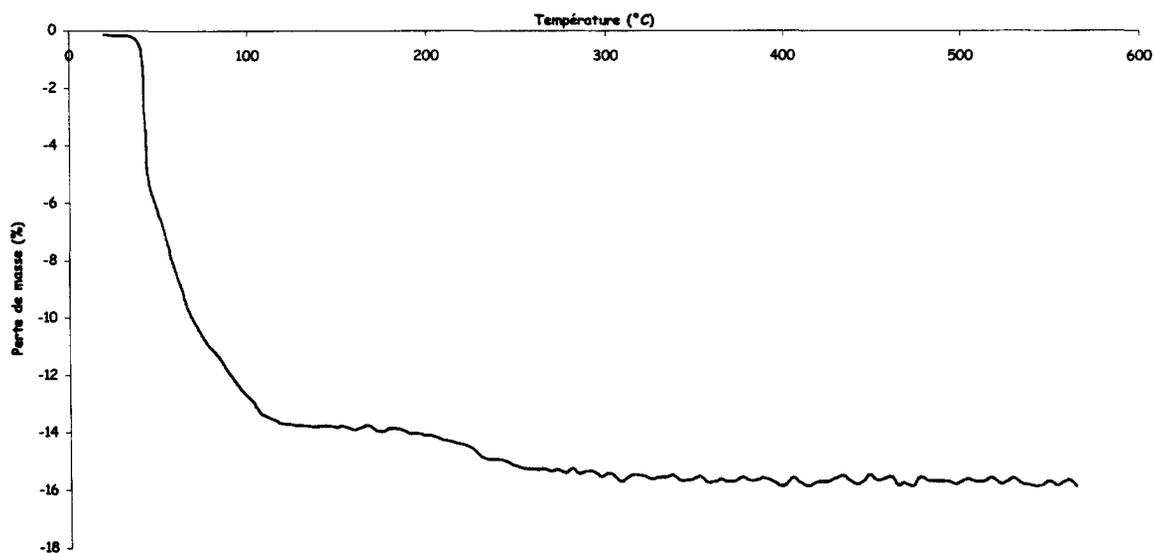
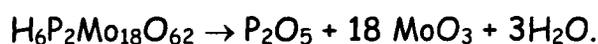


Figure 20.6: Courbe ATG de l'acide  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

- $\text{Na}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}, 25 \text{H}_2\text{O}$

La courbe ATG du sel de sodium est présentée figure 21.6. La perte totale de masse est de 13.3% soit une masse initiale de  $3368 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , le composé se décomposant sous la formes des oxydes :  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Le sel est un hydrate à environ 25 molécules d'eau.

Jusqu'à  $220^\circ\text{C}$ , le composé subit une perte de masse de 12% attribuable au départ d'environ 22.5 molécules d'eau. On obtient alors un hydrate à environ 2.5 molécules d'eau.

Entre 220 et  $435^\circ\text{C}$  on observe un pseudo-palier attribuable au domaine d'existence du sel de sodium hydraté à 2.5 molécules d'eau.

Entre 435 et 470°C, la perte de masse de 1.3% est attribuable au départ de 2.5 molécules d'eau qui conduisent à la décomposition du sel de sodium en oxydes.

Au delà de 470°C, on observe un palier attribuable aux oxydes formés MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NaO.

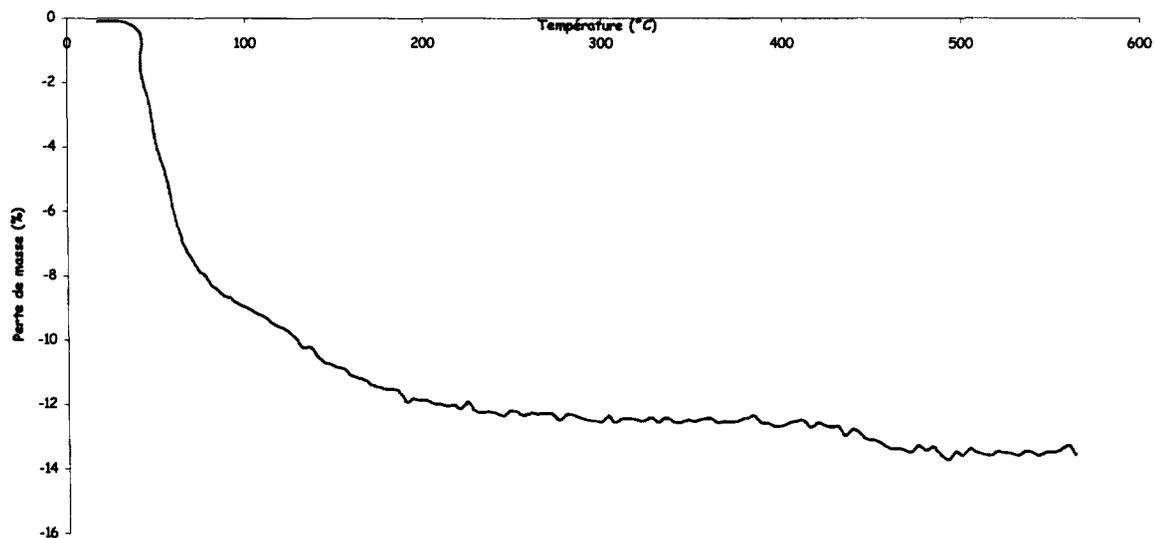


Figure 21.6: Courbe ATG du sel de sodium Na<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>

- (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>, xH<sub>2</sub>O

La courbe ATG du sel d'ammonium est présentée figure 22.6. La perte totale de masse est de 15.5%. Le composé a donc une masse initiale de 3236 g.mol<sup>-1</sup>.

Le sel d'ammonium est un hydrate à 19 molécules d'eau.

On observe une décomposition progressive du sel en oxydes. Le sel d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub> n'est pas stable thermiquement.

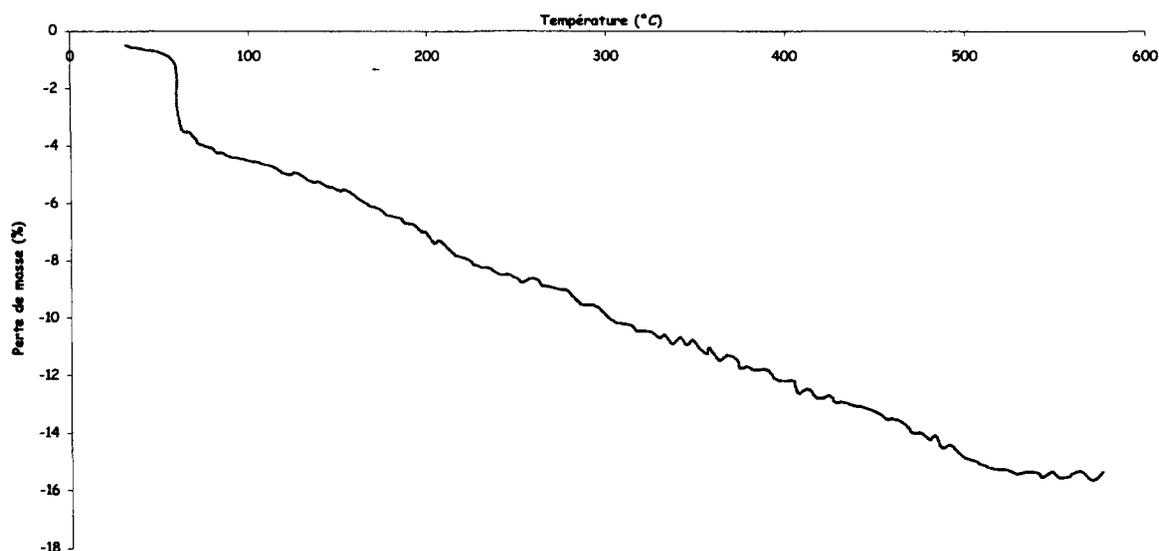


Figure 22.6: Courbe ATG du sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

- $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5\text{HP}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$

La courbe ATG du sel de tétrabutylammonium est présentée figure 23.6. La perte de masse à  $400^\circ\text{C}$  est de 31.6%, ce qui correspond à une masse molaire initiale de  $3997 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Au delà de  $400^\circ\text{C}$ , les oxydes formés se décomposent à leur tour.

Jusqu'à  $190^\circ\text{C}$ , on observe un pseudo-palier attribuable au sel anhydre  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5\text{HP}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ .

Entre  $190$  et  $400^\circ\text{C}$ , la perte de masse de 31.6% correspond au départ de  $5/2$  molécules de  $(\text{TBA})_2\text{O}$  et de  $1/2$  molécules d'eau qui conduisent à la décomposition du sel de TBA en oxydes.

Au delà de  $400^\circ\text{C}$ , le pseudo-palier est attribuable à l'existence des oxydes  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$ .

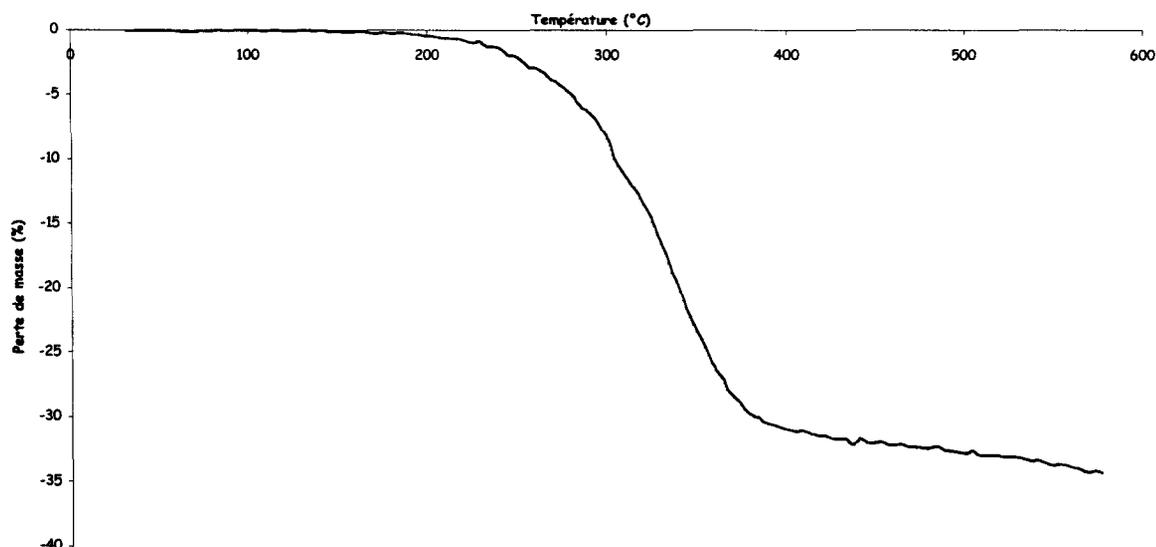


Figure 23.6: Courbe ATG du sel de TBA  $[(C_4H_9)_4N]_5HP_2Mo_{18}O_{62}$

#### Conclusion :

L'étude d'analyse thermogravimétrique nous permet de classer les solides en 4 catégories.

Dans la 1<sup>ère</sup> catégorie, peuvent être regroupés les différents acides, aussi bien ceux de structure de type Keggin que celui de structure de type Dawson, mais aussi les sels de sodium  $Na_2H_2PMo_{11}VO_{40}$  et  $Na_6P_2Mo_{18}O_{40}$ . Ils se décomposent tous de la même manière en perdant leur eau de cristallisation puis en formant un acide ou sel anhydre stable à plus ou moins haute température et se décomposant par perte de leur eau de constitution.

Dans la 2<sup>ème</sup> catégorie, nous pouvons classer les sels anhydres stables à haute température qui ensuite se décomposent en oxydes sans former d'intermédiaire tels les sels d'ammonium de structure de type Keggin et les sels de TBA de structures Keggin et Dawson.

Dans la 3<sup>ème</sup> catégorie, nous classerons les sels anhydres stables à plus ou moins haute température mais qui se décomposent progressivement en formant

différents intermédiaires hélas instables donc difficilement isolables. Les sels de pyridinium ainsi que le sel de tributylammonium de structure de type Keggin font partie de cette catégorie.

Enfin, dans la 4<sup>ème</sup> catégorie nous regrouperons les sels instables thermiquement. Le sel d'ammonium de structure de type Dawson  $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{40}$  ainsi que le sel d'ammonium du composé silicomolybdique substitué par un atome de vanadium y sont classés.

De plus, si l'on compare les solides de structure de type Dawson à leurs homologues de type Keggin, on constate, qu'excepté le sel d'ammonium, les sels de sodium et de TBA sont stables à plus haute température que leur homologue « Keggin » respectif.

En revanche, l'acide  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  est nettement moins stable que les acides de structure de type Keggin. D'un point de vue cinétique, on peut classer les acides par ordre croissant de stabilité thermique :  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} < \text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} < \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

**Références bibliographiques du chapitre 6 :**

- [1] P. Ellis, J. Lyons, H. Myers, G. Suld, W. Langdale, European Pat. 0301723
- [2] N. Shaikh, P. Ellis, J. Lyons, US Pat. 5334780
- [3] L. Jalowieski-Duhamel, A. Monnier, Y. Barbaux, G. Hecquet, *Catal. Today*, 32 (1996), 237
- [4] A. Monnier, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995)
- [5] M. Sultan, Thèse de Doctorat, Université de Technologies de Compiègne (1999)
- [6] C. Rabia, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies Houari Boumediène, Alger (1992)
- [7] W. Li, K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal. : A General*, 182 (1999), 357
- [8] M. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, 98 (1998), 199
- [9] C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6 (1989)
- [10] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992), 971
- [11] R. Allman, H. D'amour, *Z. Krist.*, (1973), 1
- [12] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aoussi, M.M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, *J. Catal.*, 164 (1996), 16
- [13] H. G. Jerschke, E. Aisdorf, H. Fitchner, W. Hanke, K. Jancke, G. Ohlmann, *Z. Anorg., Allg. Chem*, 526 (1985), 73
- [14] C.D. Ai, P. Reich, E. Shreier, H.G. Jerschke, G. Ohlmann, *Z. Anorg Allg. Chem.*, 526 (1985), 86
- [15] R. Fricke, G. Ohlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986), 263
- [16] R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Ohlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986), 3479

- [17] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(24), (1991), 3913
- [18] L. Marosi, E.E. Platero, J. Cifre, C.O. Aréan, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000), 1949 et réf. incluses
- [19] B. Chelighem, S. Launay, N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, *J. Chem. Phys.*, 94 (1997), 1831
- [20] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, *J. Mol. Catal. A :Chemical*, 114 (1996), 331
- [21] P. Rabette, D. Olivier, *J. Less-Common Metals*, 36 (1-2), (1974), 299

## CHAPITRE 7 :

ETUDE DES COMPOSES  
HETEROPOLYANIONIQUES  
TRAITES THERMIQUEMENT  
PAR SPECTROSCOPIES  
INFRA-ROUGE ET RAMAN  
ET PAR RESONANCE  
PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

## Chapitre 7 : Etude des composés hétéropolyanioniques traités thermiquement par spectroscopies infra-rouge et Raman et par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Le comportement catalytique des sels neutres des ions  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  est revendiqué comme très différent de celui des acides [1,3]. Très souvent, un effet promoteur du cation est signalé. Il était intéressant de vérifier si une activation thermique de sels de pyridinium ou d'alkylammonium d'ion à structure de Keggin conduit à des sels acides ou aux acides de même comportement que les acides massiques préparés par voie aqueuse.

Afin de vérifier les conditions expérimentales d'évacuation du cation et la « destruction » de l'anion, nous avons réalisé une étude sur le comportement thermique de 2 sels de pyridinium et d'un sel de tétrabutylammonium de polyanions dérivant de la structure de Keggin. Les résidus de chaque traitement thermique après retour à température ambiante sous flux gazeux ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge (IR) et Raman ainsi que par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

### 7.1. Etude par spectroscopies infra-rouge et Raman des hétéropolycomposés traités thermiquement

#### 7.1.1. Etude des sels de pyridinium $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Après avoir mis en évidence la désorption de la pyridine grâce aux analyses thermiques ATG dans le chapitre 6, il était important de caractériser du mieux possible les solides obtenus aux différents paliers ou pseudo-paliers décelés.

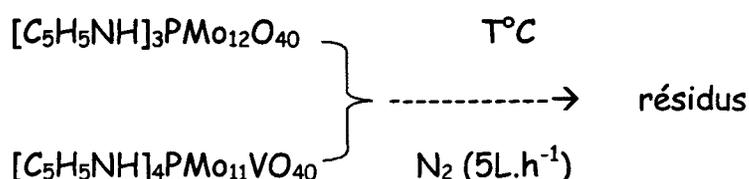
Afin de « retrouver » les sels mixtes instables observés lors de l'utilisation de l'ATG dans le chapitre 6, nous avons reproduit les mêmes conditions de traitement thermique que celles adoptées dans le chapitre 6 : même montage, échantillon chauffé à une vitesse de 2°C sous balayage de gaz et débit de gaz fixé à 3L/h.

Les sels de pyridinium  $[C_5H_5NH]_3PMo_{12}O_{40}$  et  $[C_5H_5NH]_4PMo_{11}VO_{40}$  ont donc été chauffés à différentes températures et sous balayage d'azote dans un premier temps mais aussi sous balayage d'azote suivi d'un balayage d'oxygène dans un second temps et enfin sous balayage d'oxygène seul jusqu'à 550°C.

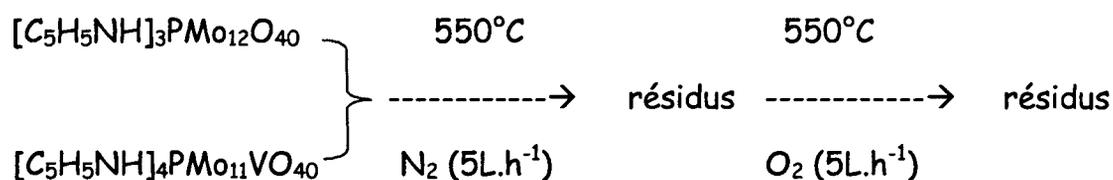
Trois protocoles différents ont été adoptés :

- o Chauffage à différentes températures sous azote seul ( $N_2$ )
- o Suivi de l'évolution des sels de pyridinium sous azote puis sous oxygène ( $O_2$ ) jusqu'à 550°C
- o Suivi de l'évolution des sels de pyridinium sous oxygène seul jusqu'à 550°C

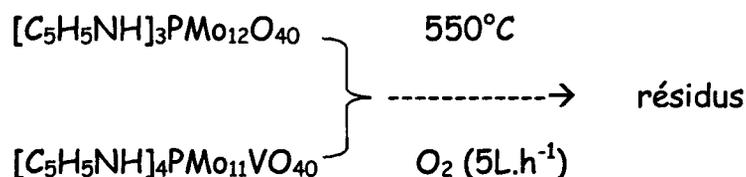
Protocole 1 :



Protocole 2 :



Protocole 3 :



Ce même schéma a été reproduit pour le sel de TBA que nous examinerons plus loin dans ce chapitre.

Les résidus sont conservés dans des piluliers et sont manipulés à l'air lors du prélèvement d'une fraction de solide pour être caractérisés par spectrométries infra-rouge et Raman mais aussi dans certains cas par RPE afin d'observer l'état de réduction du solide. Cette dernière étude sera discutée plus loin dans le chapitre.

#### 7.1.1.1. Cas du sel $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

##### 7.1.1.1.1. Etude par spectroscopie infra-rouge

Les couleurs des résidus de ce sel sont regroupées dans le tableau 1.7 ci-dessous :

Température	Gaz	Couleur
Frais	-	Jaune
336	N <sub>2</sub>	Jaune-vert
400	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
450	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
550	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
550	N <sub>2</sub> puis O <sub>2</sub>	Gris clair
550	O <sub>2</sub>	Gris clair

Tableau 1.7: Couleurs des résidus du sel  $[C_5H_5NH]_3PMo_{12}O_{40}$

La figure 2.7 présente les spectres infra-rouge des résidus du sel de pyridinium  $[C_5H_5NH]_3PMo_{12}O_{40}$  sous flux d'azote.

A 336°C, le spectre IR est similaire au spectre du sel de pyridinium non traité thermiquement. Cette observation est cohérente étant donné que l'ATG attribuait un pseudo-palier jusqu'à cette température pour le sel anhydre  $(PyrH)_3PMo_{12}O_{40}$ .

A 400°C, nous pouvons remarquer une diminution en intensité de la bande à  $1604\text{ cm}^{-1}$  attribuée au cation pyridinium. Cette observation n'est pas surprenante puisqu'à cette température, 2 molécules d'oxyde de pyridine  $PyrO$  ont été évacuées de la structure hétéropolyanionique conduisant à la formation du sel mixte  $(PyrH)H_2PMo^{VI}_8Mo^V_4O_{38}$ .

La bande attribuée aux fréquences de vibrations des oxygènes terminaux ( $Mo-O_d$ ) est décalée vers les hautes fréquences ( $972\text{ cm}^{-1}$  contre  $962\text{ cm}^{-1}$  pour l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ).

La bande attribuée aux ponts  $Mo-O_b-Mo$  s'affaiblit fortement en intensité, et la bande relative aux ponts  $O-P-O$  ( $609\text{ cm}^{-1}$ ) disparaît.

Deux nouvelles bandes apparaissent à 595 et 552  $\text{cm}^{-1}$ .

De même, la bande non attribuée à 504  $\text{cm}^{-1}$  a disparu.

En revanche, les bandes relatives à la cage du polyanion entre 400 et 200  $\text{cm}^{-1}$  sont toujours présentes. Un composé à structure de Keggin serait encore présent dans le solide à cette température.

A 450°C, les bandes attribuées aux cations pyridinium (1636- 1604-1538-1485  $\text{cm}^{-1}$ ) ont quasiment disparu. Fait normal puisque entre 400 et 530°C, les ATG nous montrent le départ de la dernière molécule d'oxyde de pyridine ainsi que de 3/2 molécules d'eau.

On observe l'apparition à 1041  $\text{cm}^{-1}$  d'une nouvelle bande non attribuée.

Enfin, à 550°C, les bandes des cations pyridinium ne sont plus visibles. De même, la bande attribuée aux vibrations Mo-O<sub>d</sub>. A cette température l'hétéropolyanion est décomposé en oxyde.

Quant aux spectres des résidus des 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> protocoles, ils sont identiques et sont similaires aux spectres IR de l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>. Si l'on s'intéresse aux pertes de masse du sel de pyridinium sous ces flux gazeux jusqu'à 550°C, nous observons qu'elles sont moindres que dans le cas du traitement sous azote seul. En effet, la perte de masse est dans les 2 cas d'environ 13.5% soit 2% moins faible. Notons que les courbes ATG sous ces 2 flux ont une allure similaire à celle sous flux d'azote seul. On a pu constater que sous balayage d'oxygène après le traitement sous azote, le résidu reprenait du poids (2%) pour redonner l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>, ce qui pourrait ainsi confirmer que sous balayage d'azote seul, l'oxyde de molybdène formé par destruction de l'hétéropolyanion est déficitaire en oxygène. Cependant à l'heure actuelle, ce résidu n'est toujours pas identifié.

L'ensemble de ces observations semble en accord avec une perte d'atomes d'oxygène dès 440°C dans le cas où le sel est traité thermiquement sous azote. Toutefois, de nombreux éléments restent encore obscurs. En effet, si le départ partiel des molécules de pyridine sous forme d'oxyde par arrachement de 2 atomes d'oxygène du polyanion de départ s'accompagne de la formation d'un polyanion réduit à 4 électrons, comme le suggère l'étude ATG, il est connu que ces polyanions bleus ne présentent en spectroscopie de vibration que les vibrations Mo-O<sub>d</sub> [4]. Ceci n'est pas réellement le cas ici, et l'on peut supposer que la manipulation à l'air des résidus ATG est en cause. Quoiqu'il en soit, la facilité de la restauration, au moins en partie, d'une structure de type Keggin, en présence d'eau et d'oxygène, est un indice de forte filiation entre ce polyanion lacunaire en oxygène, peut-être de type anhydride comme rapporté antérieurement par Rabette et al. [5], et la structure initiale. C'est un élément important d'un point de vue de la réactivité où le sel de pyridinium est revendiqué [6,49] plus actif et plus sélectif que l'acide. La réhydratation partielle conduirait ainsi à la dispersion, en surface d'une phase acide, sur un cœur de sel de pyridinium non encore décomposé. Dans cette phase acide de surface, les anions seraient en forte proximité justifiant ainsi la forte remontée en fréquence des vibreurs Mo-O<sub>d</sub>, critère d'une forte interaction anion-anion.



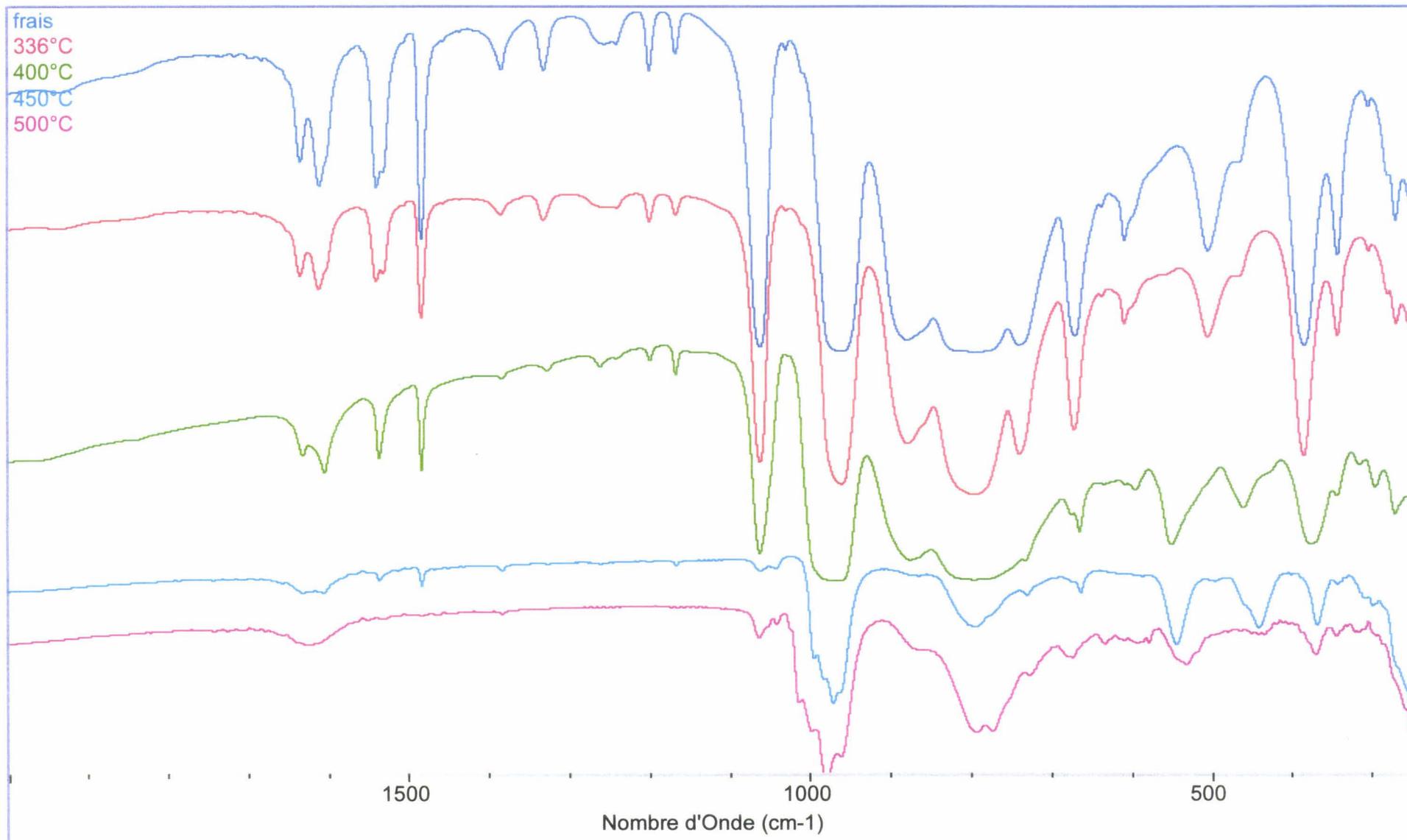


Figure 2.7: Spectre IR des résidus du sel  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

### 7.1.1.1.2. Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des résidus du sel de pyridinium sont présentés figures 3.7 à 7.7.

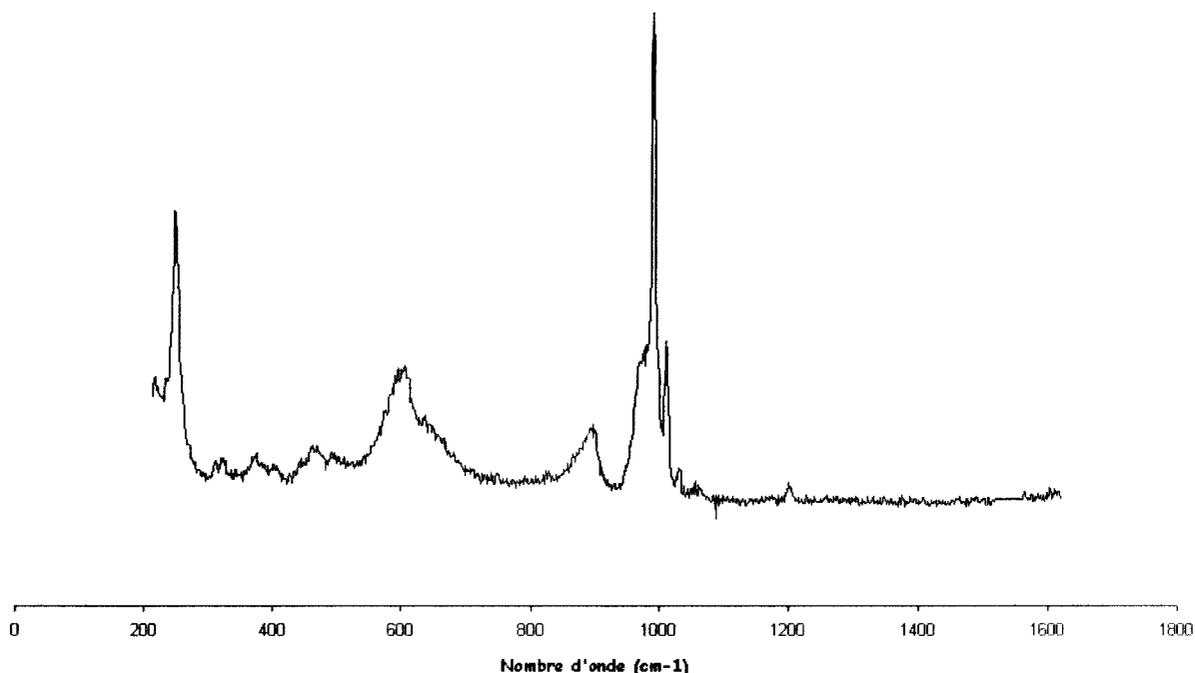


Figure 3.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à  $336^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$

Le spectre Raman du sel traité à  $336^\circ\text{C}$  sous balayage d'azote est similaire à celui du composé fraîchement préparé.

A  $400^\circ\text{C}$ , le spectre Raman se modifie et l'on observe la disparition des pics à  $1010$  et  $1030\text{cm}^{-1}$  attribués aux cations pyridinium. On note aussi un déplacement vers les hautes fréquences des pics à  $969$  et  $989\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués aux vibreurs symétriques et antisymétriques  $\text{Mo-O}_d$ . De plus

l'intensité du pic des ponts Mo-O<sub>c</sub>-Mo à 597cm<sup>-1</sup> diminue et s'accompagne d'un déplacement vers les hautes fréquences.

Enfin à 550°C, une partie des bandes observées (336-664-818-994 cm<sup>-1</sup>) sont celles attribuables à l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>; la présence de 2 bandes supplémentaires observées à 238 et 849 cm<sup>-1</sup> sont probablement indicatrices d'une réorganisation incomplète de l'oxyde MoO<sub>3</sub>.

Les spectres Raman des résidus obtenus par traitement thermique à 550°C sous balayage d'azote et d'oxygène ou d'oxygène seul sont similaires à celui mesuré pour l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>.

Ces observations confirment celles déjà faites en spectroscopie infra-rouge en les complétant. L'affaiblissement de tout le signal, à l'exception des vibreurs Mo-O<sub>d</sub> et Mo-O<sub>a</sub> orthogonaux au mouvement de délocalisation des paires d'électrons sur la « sphère oxo » par l'intermédiaire des vibreurs de pont, confirme la présence d'une partie de phase réduite, plutôt au cœur de l'échantillon, et de la présence d'une phase de surface, de type structure de Keggin, où les anions sont en forte interaction.

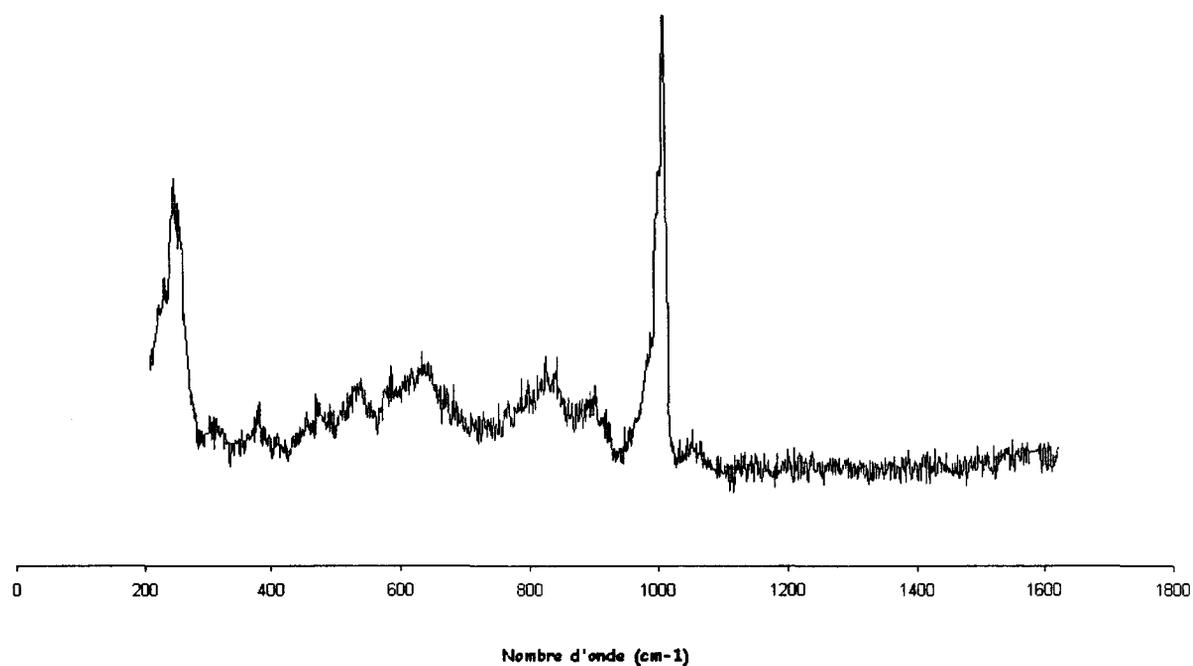


Figure 4.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à  $400^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$

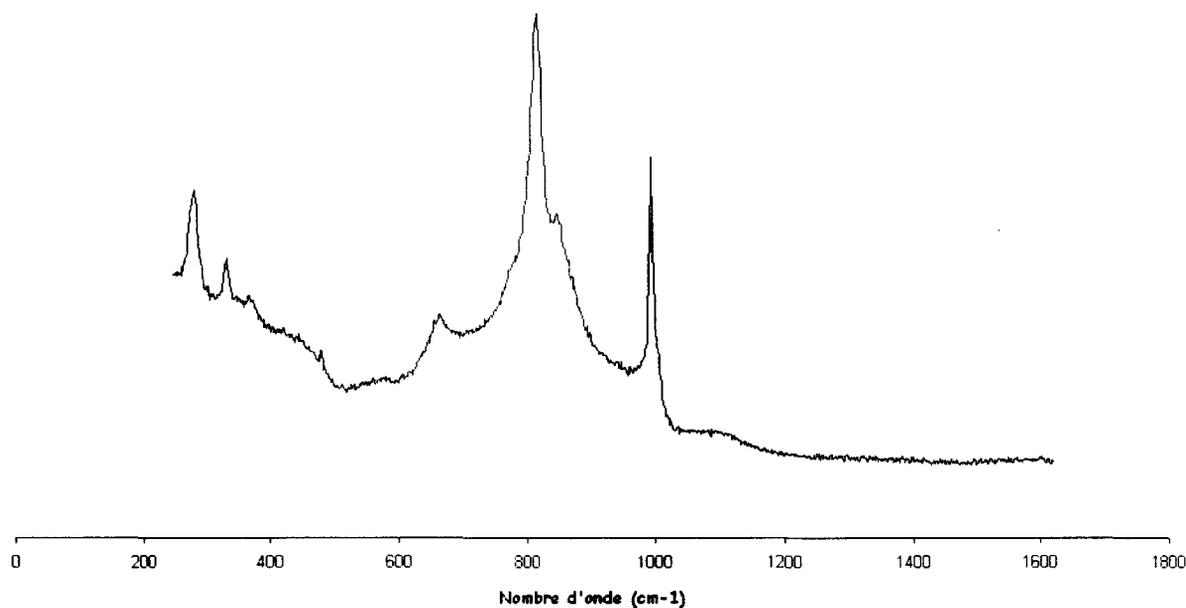


Figure 5.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à  $550^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$

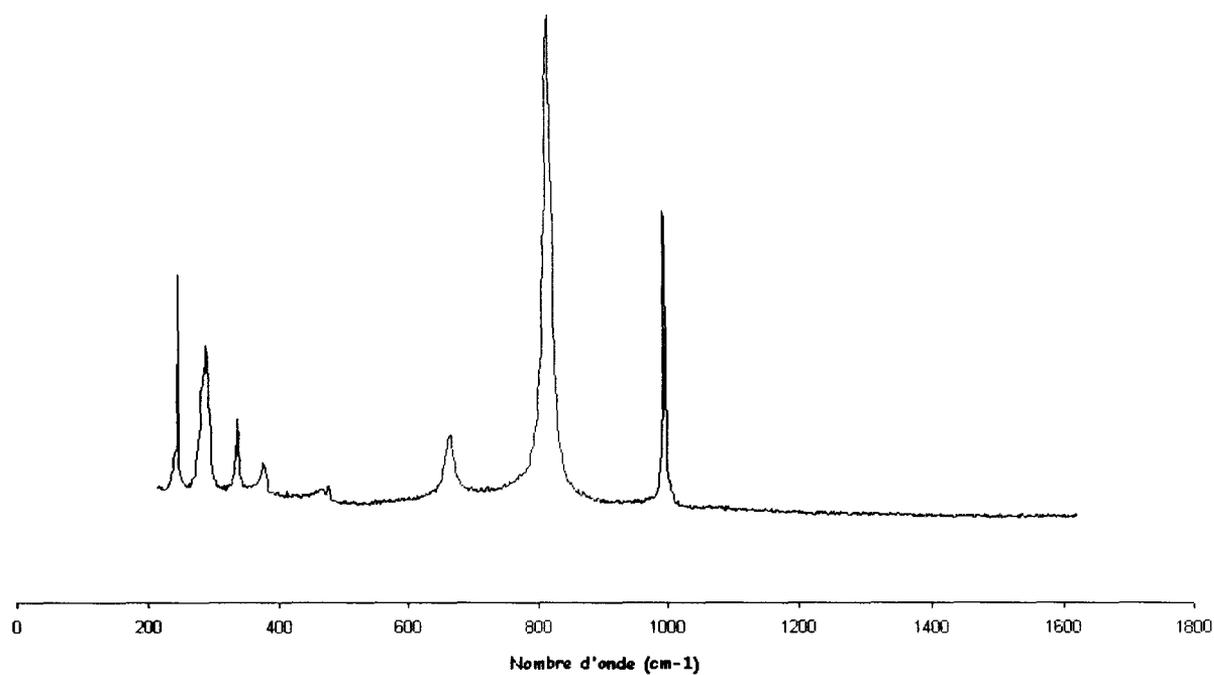


Figure 6.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à  $550^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$

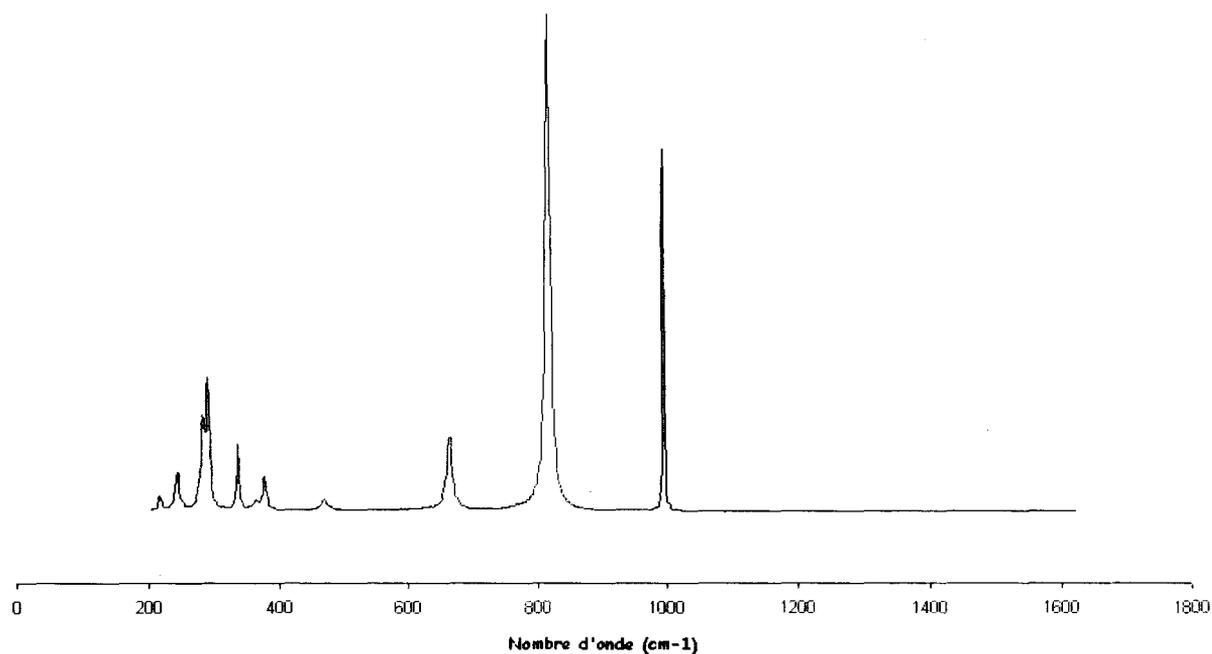


Figure 7.7: Spectre Raman de l'oxyde  $\text{MoO}_3$

### 7.1.1.2. Cas du sel $[C_5H_5NH]_4PMo_{11}VO_{40}$

#### 7.1.1.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge

Le tableau 8.7 récapitule les couleurs des résidus obtenus par les 3 protocoles.

Température	Gaz	Couleur
Frais	-	Jaune orangé
360	N <sub>2</sub>	Vert olive
373	N <sub>2</sub>	Vert olive
400	N <sub>2</sub>	Vert foncé
437	N <sub>2</sub>	Vert-bleu
475	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
500	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
550	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	Jaune ocre
550	O <sub>2</sub>	Jaune ocre

Tableau 8.7: Couleurs des résidus du sel  $(PyrH)_4PMo_{11}VO_{40}$

La figure 9.7 regroupe les spectres IR des résidus du sel de pyridinium  $[C_5H_5NH]_4PMo_{11}VO_{40}$  à différentes températures sous flux d'azote.

A 200 et 270°C, on retrouve le même spectre IR que celui du composé non traité en dépit du départ d'une molécule d'oxyde de pyridine entraînant la formation du sel mixte  $(PyrH)_3HPMo^{VI}_{10}Mo^VVO_{39}$ .

A 320°C, la bande à 1075 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations P-O<sub>a</sub> se transforme en épaulement. Cette bande caractéristique des hétéropolyanions substitués par un atome de vanadium nous indique le départ probable de l'atome de vanadium de

la cage polyanionique. On perd également l'épaule à  $975\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibreurs Mo-O<sub>d</sub>. Ainsi notre composé serait sous la forme d'un « anhydride » présentant une lacune anionique O<sup>2-</sup> par référence à la structure de Keggin « entière ».

A  $360^{\circ}\text{C}$ , on retrouve toujours les bandes caractéristiques des cations pyridinium ( $1634\text{-}1603\text{-}1533\text{-}1486\text{ cm}^{-1}$ ) indiquant que l'ion pyridinium est encore présent au sein du polyanion. La bande relative du vibreur P-O<sub>a</sub> initialement à  $1057\text{ cm}^{-1}$  se déplace vers des plus hautes fréquences ( $1064\text{ cm}^{-1}$ ). Cette nouvelle fréquence est celle observée dans un sel de pyridinium non substitué par un atome de vanadium, ce qui confirme bien l'expulsion de l'atome de vanadium de la cage polyanionique. La bande de fréquence  $953\text{ cm}^{-1}$  attribuée au vibreur Mo-O<sub>d</sub> est décalée vers des fréquences plus élevées, elle passe à  $964\text{ cm}^{-1}$ . Les autres bandes de vibration relatives aux atomes de molybdène ne sont pas ou très peu modifiées. Le spectre observé correspond à un sel privé de son atome de vanadium mais conservant une structure de type Keggin.

De  $360$  à  $400^{\circ}\text{C}$ , le spectre ne se modifie pas. On note juste une diminution des bandes dues aux cations pyridinium. La pyridine sous sa forme oxyde est quasiment désorbée du polyanion.

A partir de  $437^{\circ}\text{C}$ , les bandes dues aux cations pyridinium ne sont plus observées. Une bande vers  $1034\text{ cm}^{-1}$  se forme progressivement lorsque la température croît. Cette valeur pourrait correspondre selon Rocchiccioli-Deltcheff et al. [7] à la vibration  $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$  d'un oxyde mixte constitué de vanadium et de phosphore.

A 550°C, le spectre obtenu nous confirme la destruction de l'hétéropolyanion puisqu'on ne retrouve plus les bandes caractéristiques de la vibration de la cage polyanionique. Si on compare le spectre IR de ce résidu traité sous azote à ceux des oxydes MoO<sub>3</sub> ou MoO<sub>2</sub>, ils ne se superposent pas ce qui confirme l'hypothèse de la formation d'un oxyde lacunaire comme proposée dans le chapitre 6.

Quant aux résidus formés sous flux d'azote suivi d'oxygène ou sous flux d'oxygène seul, leur spectre est similaire à celui de l'oxyde MoO<sub>3</sub>. Comme pour le sel de pyridinium non substitué par un atome de vanadium, la perte de masse est moindre sous ces 2 flux gazeux comparée à celle sous flux d'azote seul. On retrouve là aussi une différence de 2%.

On retrouve ainsi des phénomènes analogues à ceux observés sur ce sel de l'ion PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. Une phase acide de type Keggin semble aisément restaurée à partir d'un composé réduit, déficitaire en atomes d'oxygène, lors de l'échantillonnage sous air humide. Le phénomène primaire est simplement dans ce cas le départ de l'atome de vanadium de la structure initiale dès 270°C. Ceci est remarquable puisque ce départ est observé un peu plus tôt que dans le cas de l'acide H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>.

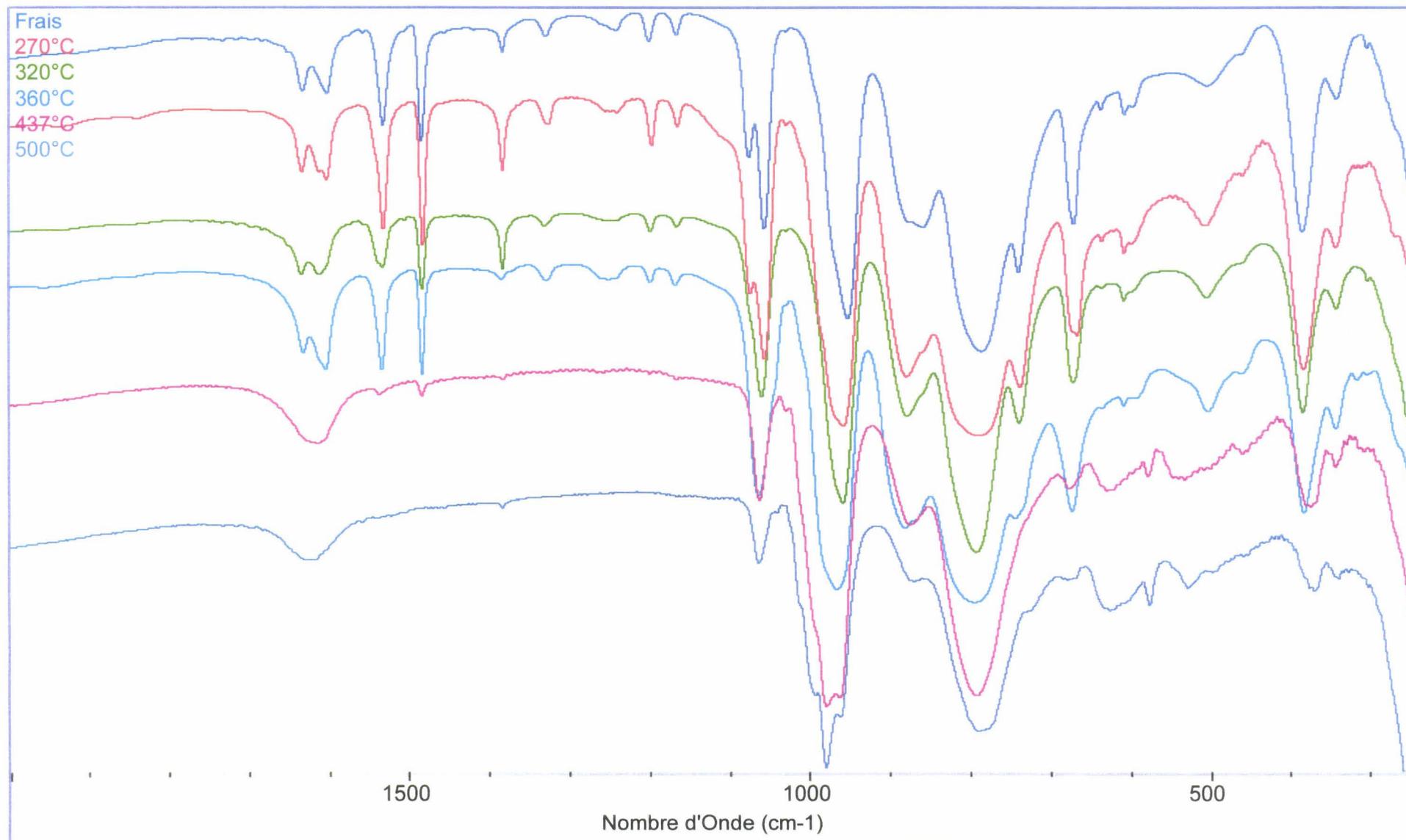


Figure 9.7: Spectres IR des résidus du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

#### 7.1.1.2.2. Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des résidus du sel de pyridinium sont présentes figures 10.7 à 15.7.

Les spectres Raman des résidus à 200 et 270°C sont similaires à celui du composé non traité.

Le spectre Raman du résidu traité à 320°C se modifie légèrement. On note une diminution apparente du pic à 973  $\text{cm}^{-1}$  par rapport au pic à 989  $\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique des liaisons Mo-O<sub>d</sub>. Il s'agit en fait d'un élargissement des bandes Mo-O<sub>d</sub> comme observé en infra-rouge, indice d'une moins bonne cristallinité du solide. Rappelons qu'à cette température 2 molécules d'oxyde de pyridine ont été évacuées entraînant la formation du sel mixte  $(\text{PyrH})_2\text{H}_2\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_3\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{38}$ . Le spectre observé ressemble fortement à celui du sel de pyridinium  $(\text{PyrH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  qui confirmerait bien l'expulsion de l'atome de vanadium sous la forme de l'oxyde  $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2$  de la structure de Keggin, formant ainsi le sel  $(\text{PyrH})_2\text{H}_2\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_3\text{O}_{36}$ . On continue à observer une diminution de l'intensité du pic à 973  $\text{cm}^{-1}$ .

A 360°C, le spectre Raman commence à subir des modifications plus importantes. On observe un déplacement vers les hautes fréquences des pics à 973 et 989  $\text{cm}^{-1}$ . On remarque aussi la déformation du pic à 609  $\text{cm}^{-1}$  attribué aux vibrations des ponts Mo-O<sub>c</sub>-Mo. Un pic apparaît vers 804  $\text{cm}^{-1}$  et n'a pas pu être attribué. A cette température on constate que la structure de Keggin est conservée.

A 400°C, le spectre Raman se déforme de plus en plus. On note l'apparition d'une raie à 533  $\text{cm}^{-1}$ . On observe également le déplacement du pic à 609  $\text{cm}^{-1}$  vers de plus hautes fréquences, la modification de l'allure du multiplet compris

entre 973 et 989  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'un déplacement de ces raies vers des fréquences plus élevées.

A 500°C, le composé est détruit, il ne présente plus les raies caractéristiques de la structure de type Keggin. On observe les raies attribuables à l'oxyde  $\text{MoO}_3$  (337-378-666-818-994  $\text{cm}^{-1}$ ) mais aussi des raies supplémentaires à 360, 430, 454, 494, 570, 740, 797, 841 et 910  $\text{cm}^{-1}$  non attribuées mais qui pourraient correspondre à un oxyde lacunaire ou un oxyde mixte.

Les spectres Raman des résidus du sel traité sous flux d'azote et d'oxygène ou sous flux d'oxygène seul sont semblables à celui de l'oxyde  $\text{MoO}_3$ . Ce qui confirme les hypothèses formulées dans l'étude IR de la formation d'un oxyde lacunaire lors du traitement sous azote seul.

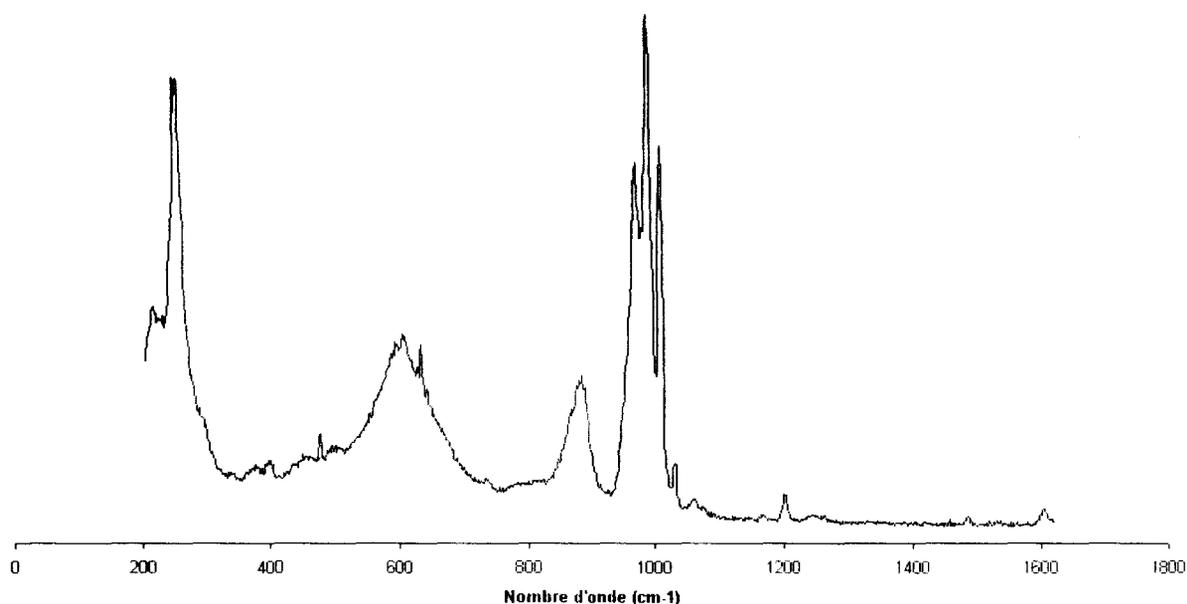


Figure 10.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à 220°C sous  $\text{N}_2$

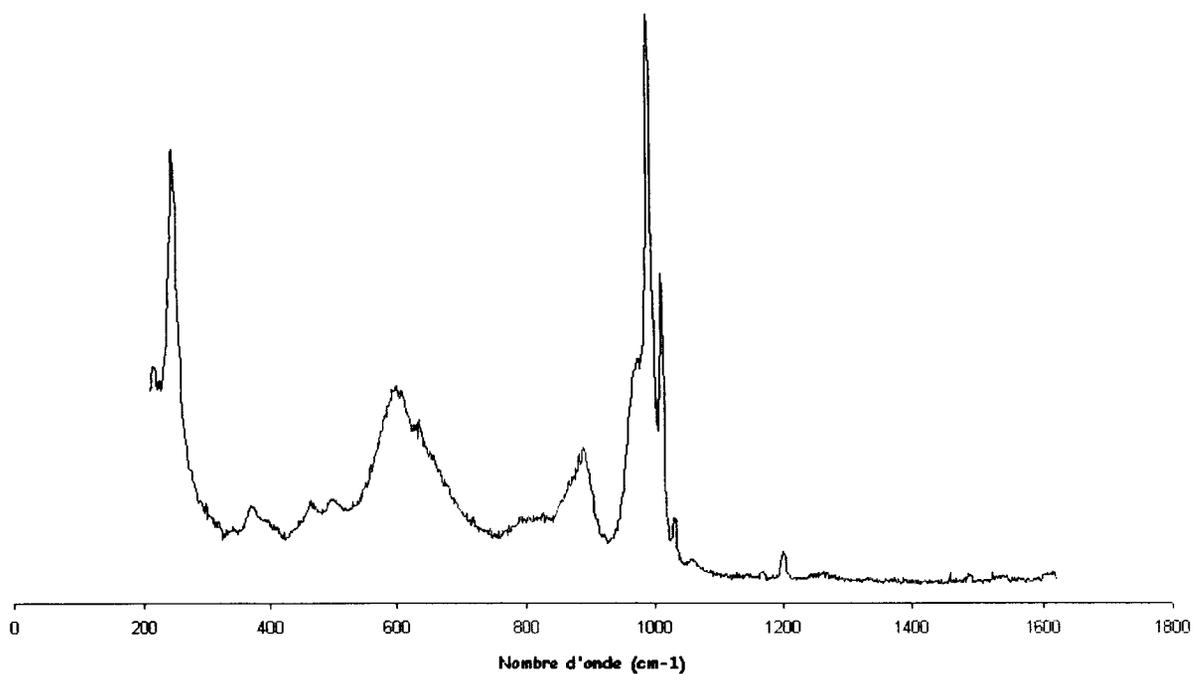


Figure 11.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $320^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$

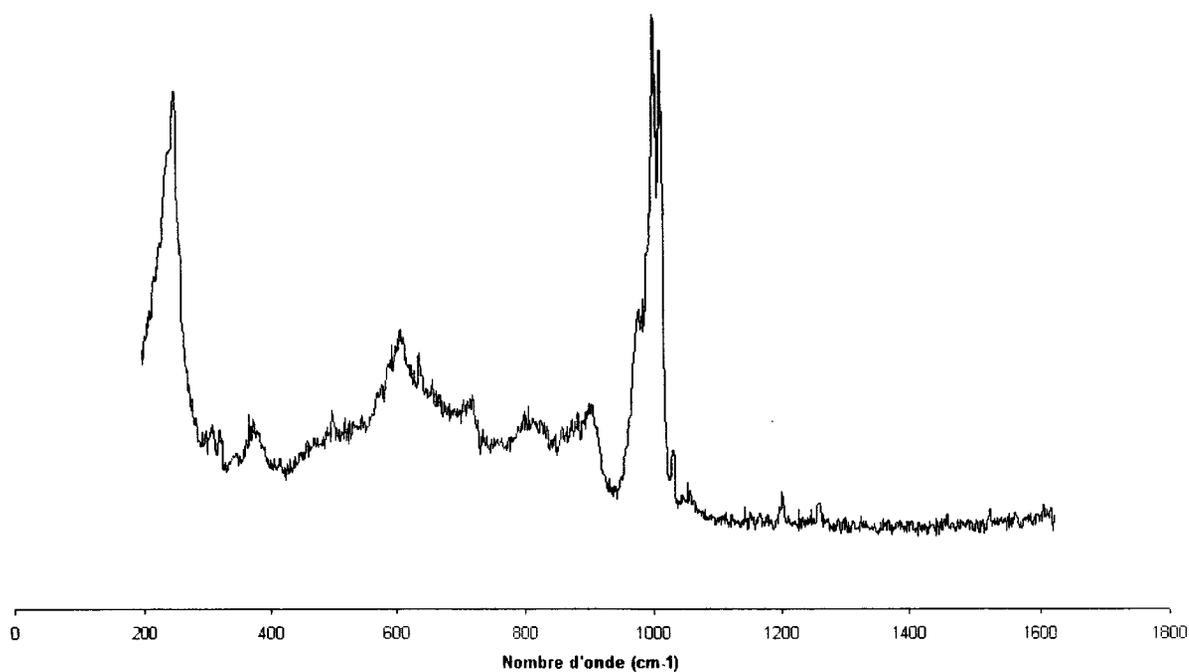


Figure 12.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $360^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$

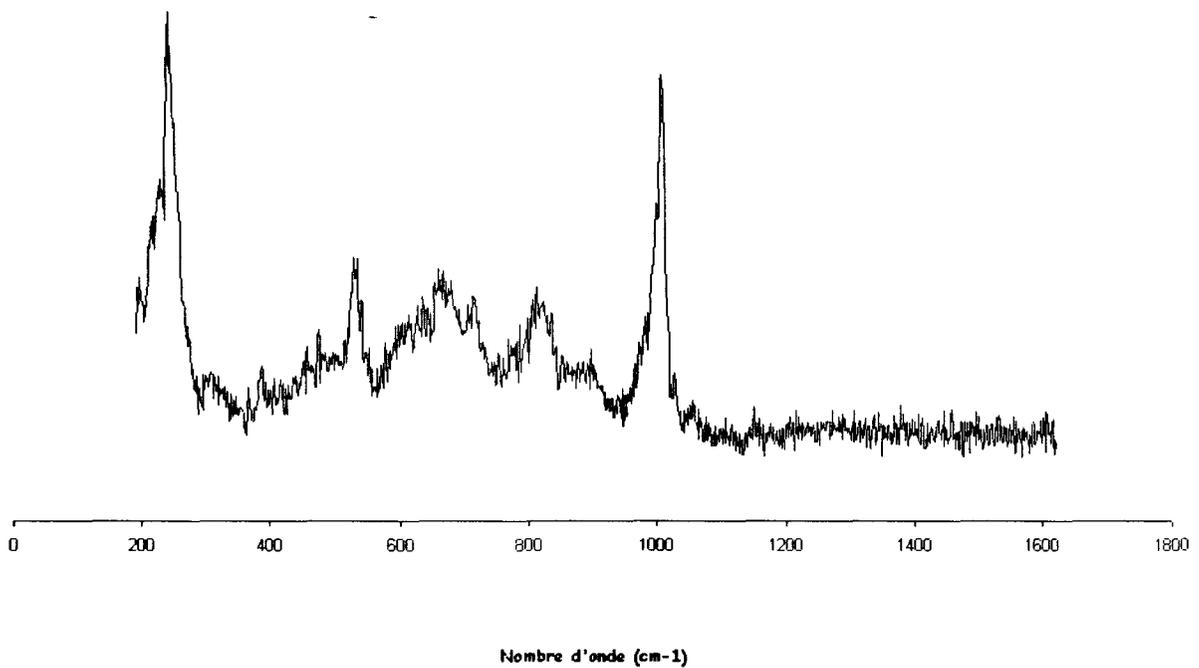


Figure 13.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $400^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$

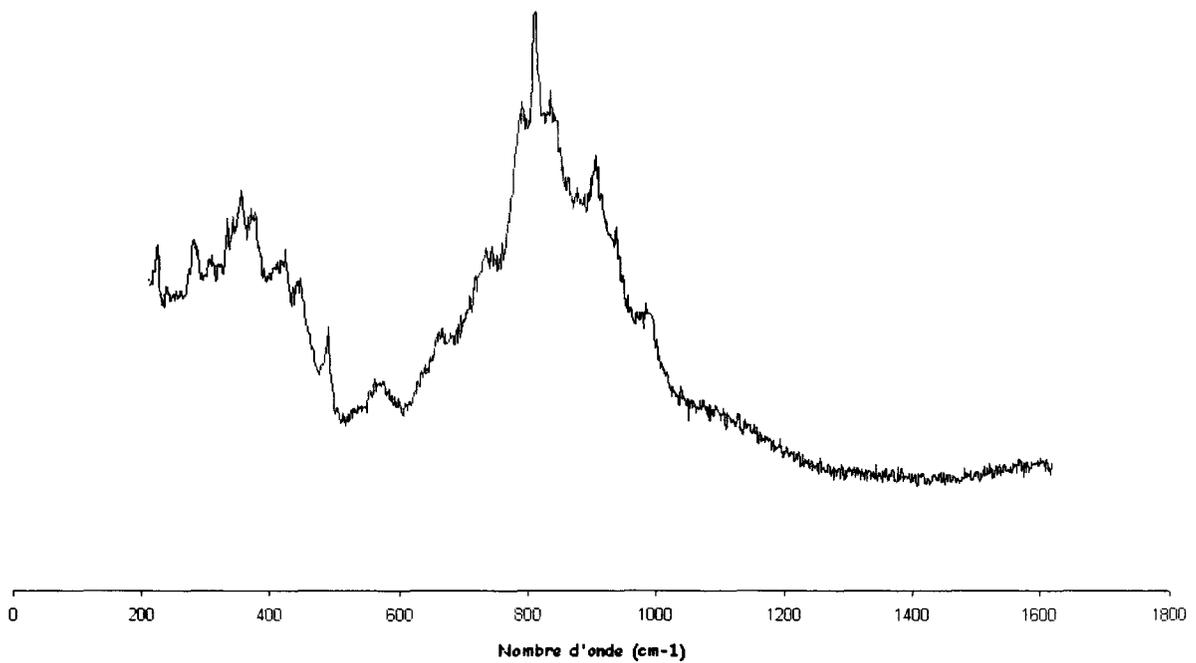


Figure 14.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $500^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$

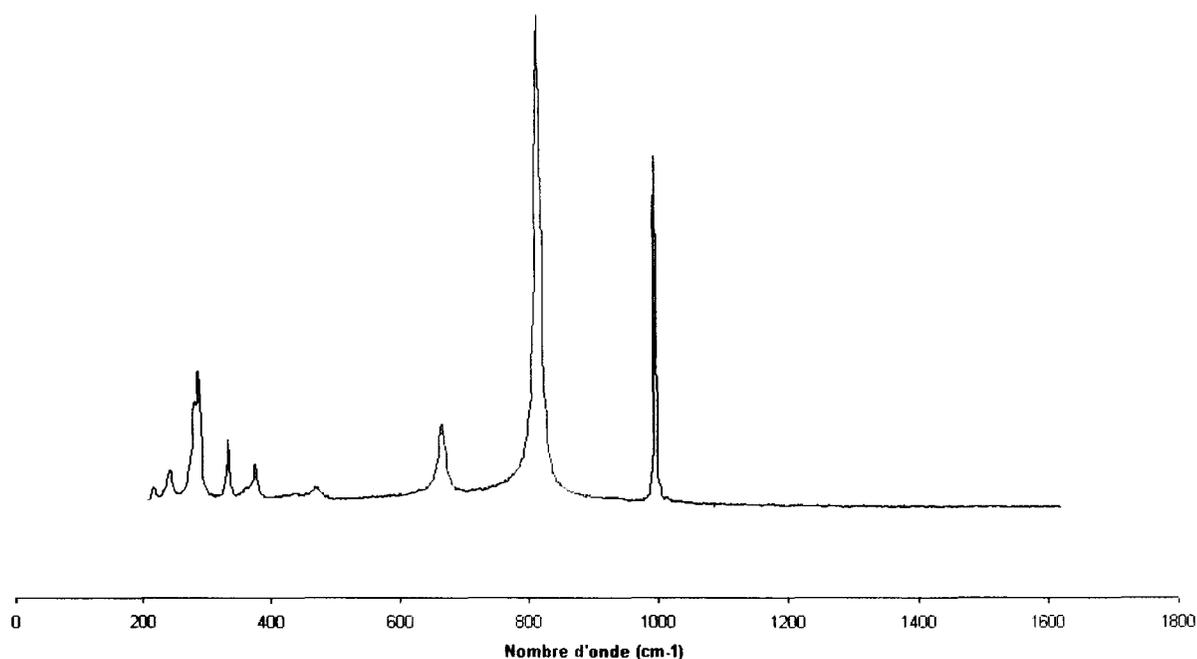


Figure 15.7: Spectre Raman du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $550^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$

Les études IR et Raman après traitement thermique des solides à différentes températures et dans différents milieux gazeux ont montré des modifications structurales importantes des sels de pyridinium. Le départ des cations pyridinium induit une modification des interactions Mo-O<sub>d</sub> et l'expulsion de l'atome de vanadium, probablement sous la forme de l'oxyde VO<sub>2</sub>, de la cage du polyanion pour former un sel de phosphomolybdate avant de subir une complète destruction. Lors de sa décomposition le polyanion forme différents intermédiaires avant de se transformer complètement en oxyde probablement lacunaire de type MoO<sub>3-x</sub>. En revanche l'oxyde terminal formé lors du traitement sous azote et oxygène ou oxygène seul est l'oxyde MoO<sub>3</sub>. L'ajout d'un atome de vanadium dans la structure du polyanion ne semble pas améliorer la « résistance » du composé au traitement thermique, les 2 sels des ions PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> et PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> se détruisant tous deux vers 400°C. Dans les 2 cas,

les phases « lacunaires » réduites formées se réhydratent aisément conduisant à une phase acide peu cristallisée.

### 7.1.2. Etude du sel de tétrabutylammonium $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$

Les protocoles utilisés pour l'étude des sels de pyridinium sont appliqués à l'étude de ce sel.

Les couleurs des résidus des différents traitements sont regroupées dans le tableau 16.7.

Température	Gaz	Couleur
Frais	N <sub>2</sub>	Jaune
220	N <sub>2</sub>	Jaune vert
280	N <sub>2</sub>	Gris bleu
325	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
345	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
367	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
380	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
550	N <sub>2</sub>	Bleu nuit
550	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	Jaune ocre
500	O <sub>2</sub>	Jaune ocre

Tableau 16.7: Couleurs des résidus du sel  $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$

### 7.1.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge

Les spectres IR correspondant aux différents résidus du sel de TBA sont regroupés figure 17.7.

Le spectre IR à 220°C est similaire à celui du sel fraîchement préparé, observation prévisible puisqu'à cette température l'ATG ne nous indique aucune perte de masse.

A 280°C, on observe la disparition de la bande à 1076  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibreurs P-O<sub>a</sub> nous indiquant l'expulsion de l'atome de vanadium de la structure du polyanion. A cette température,  $\frac{1}{2}$  molécule de (TBA)<sub>2</sub>O a été évacuée de la structure mais la structure dite de Keggin est conservée puisqu'on observe encore les fréquences de vibrations de la cage. En revanche, on remarque la disparition de la bande à 992  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibreurs Mo-O<sub>d</sub>.

A 325 et 345°C, les spectres IR sont similaires, on observe la disparition des bandes à 1002 et 986  $\text{cm}^{-1}$  apparues lors du traitement à 280°C et non attribuées. On note un déplacement de la bande à 645  $\text{cm}^{-1}$  apparue elle aussi lors du traitement thermique à plus faible température (280°C). Il apparaît une nouvelle bande à 541  $\text{cm}^{-1}$  et les autres bandes dues aux atomes de molybdène sont conservées. A cette température une molécule de (TBA)<sub>2</sub>O a été évacuée formant le sel métastable (TBA)H<sub>3</sub>PMo<sup>VI</sup><sub>10</sub>Mo<sup>V</sup>O<sub>37</sub>.

A 367 et 380°C, la bande à 1470  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des cations TBA est déplacée vers des plus basses fréquences (-8  $\text{cm}^{-1}$ ). Les bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont profondément modifiées, l'hétéropolyanion s'est donc décomposé. L'étude ATG le confirme avec le départ de  $\frac{1}{2}$  molécule de (TBA)<sub>2</sub>O et 2 molécules d'eau qui conduit à la formation d'oxydes.

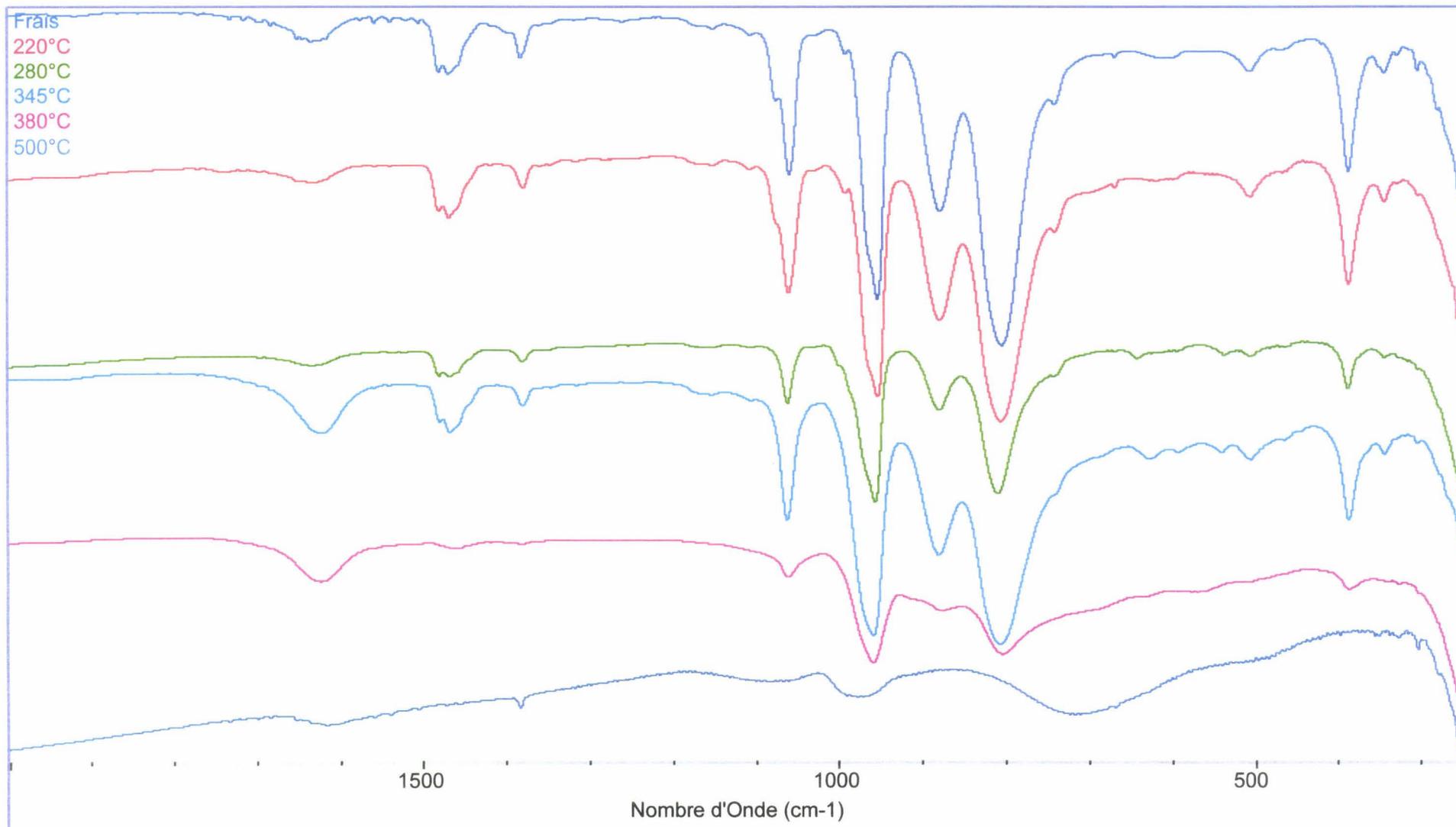


Figure 17.7: Spectres IR des résidus du sel  $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$

A 550°C on n'observe plus que 2 bandes très larges à 973 et 713  $\text{cm}^{-1}$ . (notons qu'à cette température le résidu de  $(\text{TBA})_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  est identique). Ce spectre IR après traitement thermique à 550°C sous azote est très différent de ceux rencontrés habituellement pour des polyanions.

Les spectres IR du sel traité sous flux d'azote et oxygène ou oxygène seul sont similaires à celui de l'oxyde de  $\text{MoO}_3$ . Il est à noter que les spectres ATG du sel sous ces flux sont très différents de celui sous azote seul, ils sont présentés figures 18.7 ( il s'agit plus exactement du spectre du résidu du sel de TBA après traitement sous  $\text{N}_2$  que l'on a traité sous  $\text{O}_2$ ) et 19.7.

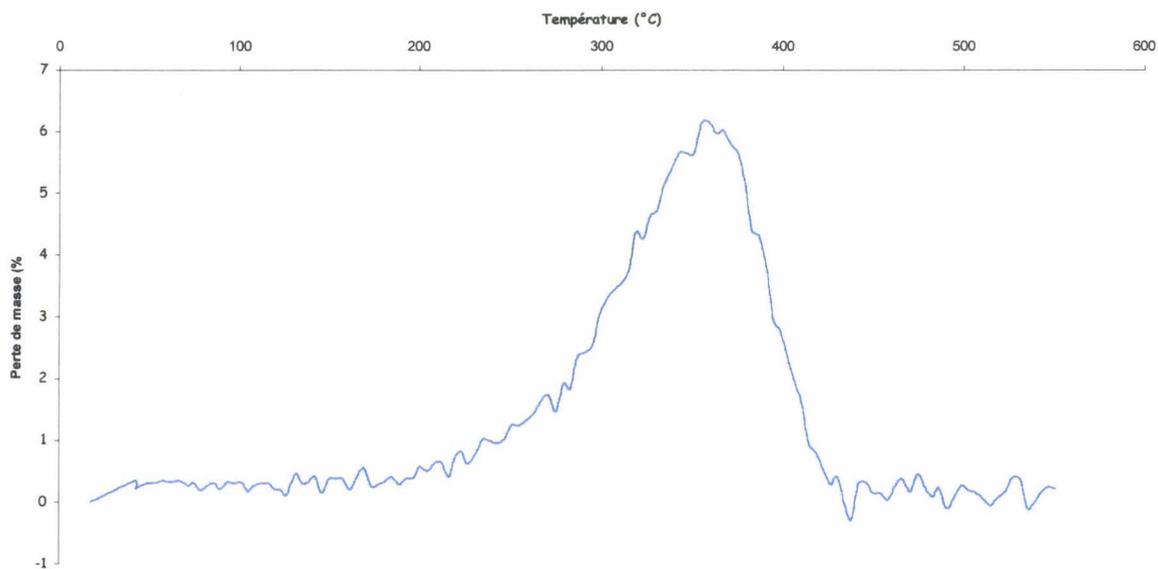


Figure 18.7: Courbe ATG sous  $\text{O}_2$  du résidu ATG sous  $\text{N}_2$  du sel de TBA

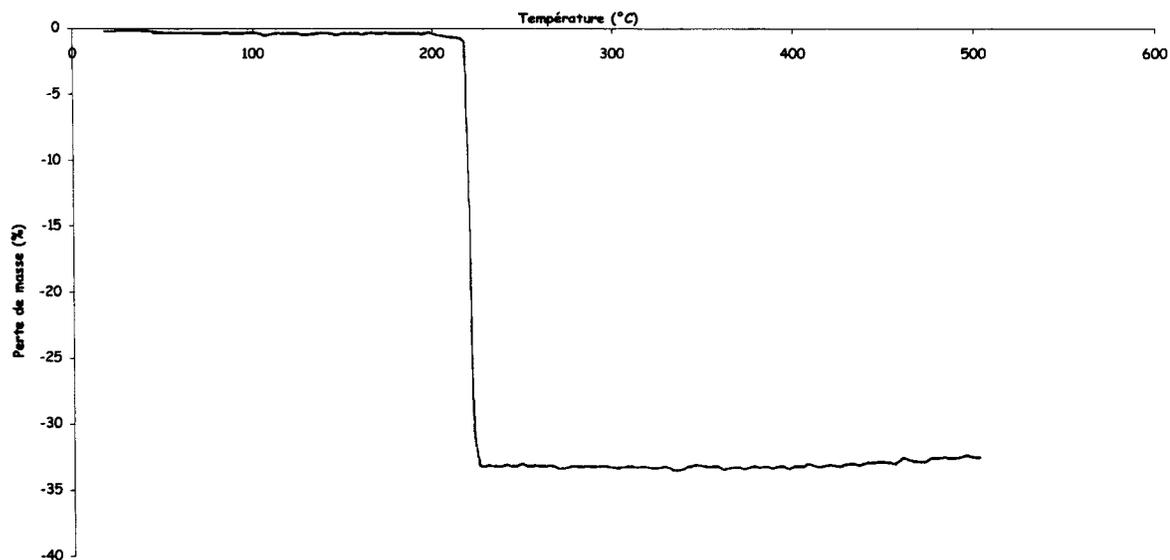


Figure 19.7: Courbe ATG sous  $O_2$  du sel de TBA

On observe une brusque perte de masse au environ de  $220^\circ C$  lors du traitement du sel de TBA sous oxygène seul, alors que dans le cas du traitement sous azote puis sous oxygène, le résidu reprend environ 7% en masse entre 220 et  $400^\circ C$  qu'il reperd lorsque la température augmente jusqu'à  $550^\circ C$ . Il serait intéressant d'étudier le résidu obtenu sous flux d'azote puis d'oxygène en arrêtant le traitement à  $360^\circ C$ .

#### 7.1.2.2. Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des résidus sont présentés figures 20.7 à 23.7.

Le spectre Raman de l'échantillon traité à  $220^\circ C$  est très similaire à celui du composé frais.

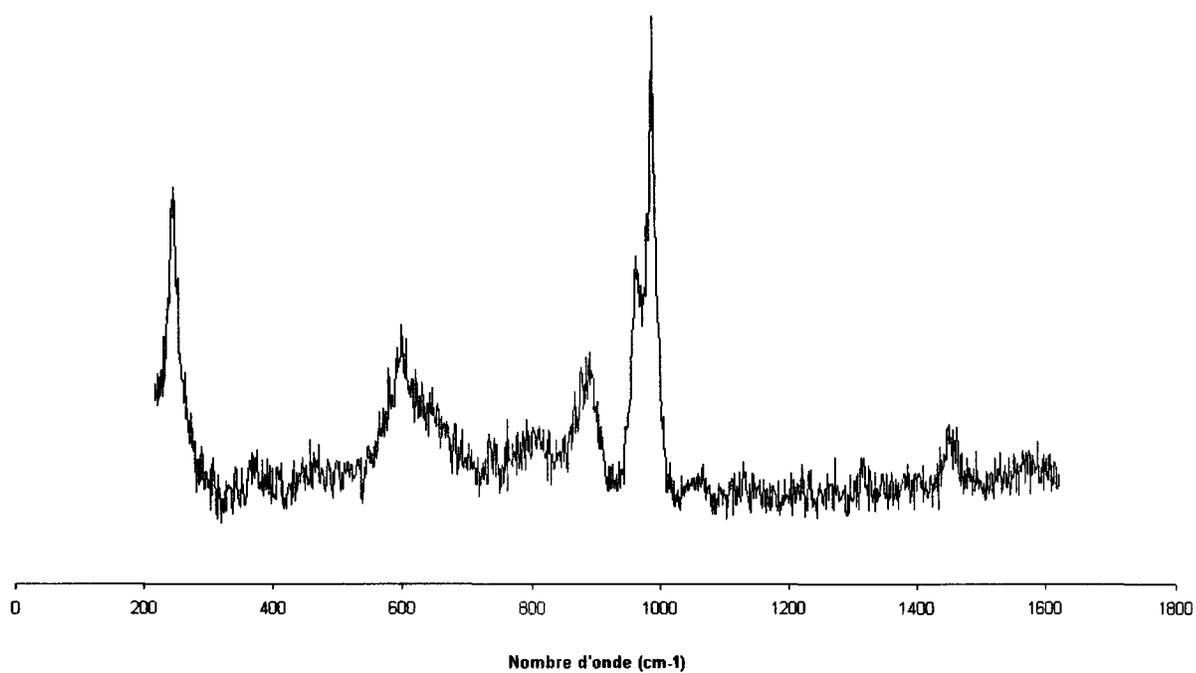


Figure 20.7: Spectre Raman du sel de TBA à 220°C sous N<sub>2</sub>

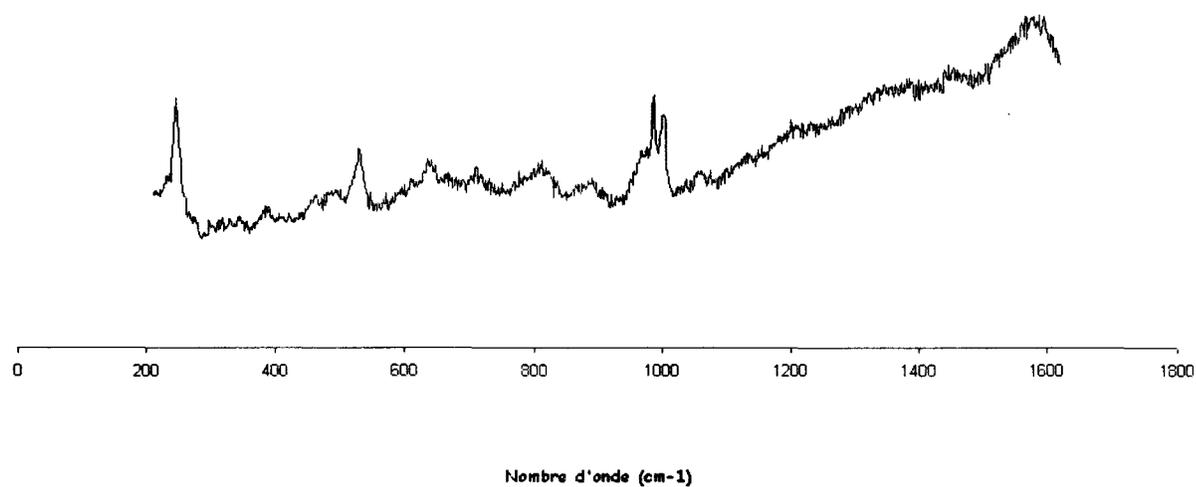


Figure 21.7: Spectre Raman du sel de TBA à 280°C sous N<sub>2</sub>

A 280°C on observe déjà une forte modification de l'allure du spectre, le spectre est difficilement exploitable.

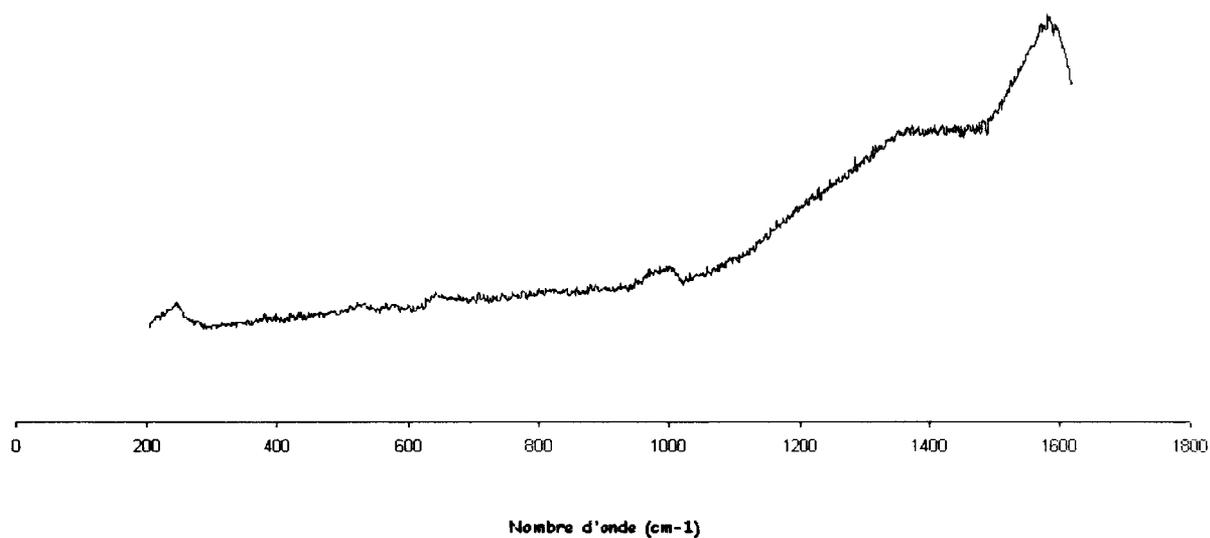


Figure 22.7: spectre Raman du sel de TBA à 345°C sous N<sub>2</sub>

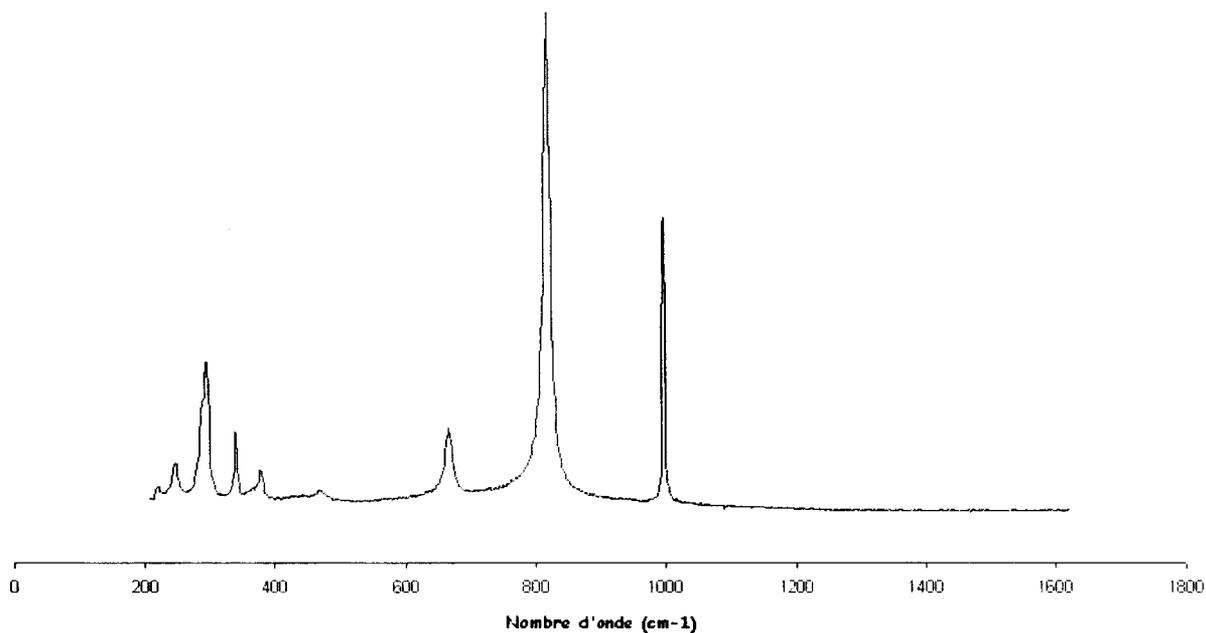


Figure 23.7: Spectre Raman du sel de TBA à 550°C sous N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>

A partir de 325°C tous les spectres sont identiques et d'allure inhabituelle sans apparition des raies d'oxydes. L'absence de signal défini est cohérent avec la présence d'une phase fortement réduite en surface ou, plus simplement, de la présence de résidus carbonés provenant de la combustion incomplète du cation tétrabutylammonium.

Par contre, les spectres correspondants aux traitements sous flux d'azote et d'oxygène ou sous flux d'oxygène seul sont similaires au spectre de l'oxyde MoO<sub>3</sub>.

Il se pourrait que le traitement thermique sous azote forme une nouvelle espèce non encore caractérisée à l'heure actuelle.

De nombreuses études [8-13] ont montré que dans le cas des polyanions, les spectroscopies de vibration, en particulier la spectroscopie Raman, sont très sensibles aux modifications structurales, à la symétrie du réseau cristallin et à la nature du contre-ion.

Cette technique a donc été utilisée pour examiner, après retour à température ambiante, les résidus des échantillons traités à différentes températures et sous différents flux gazeux. Il en ressort que dans le domaine de température inférieure à 400°C, les spectres obtenus présentent des bandes attribuables à la structure de type Keggin. Les bandes relatives à l'oxyde MoO<sub>3</sub>, détectable même pour de très faible quantité (3% en masse), ne sont pas observées.

Toutefois les raies sont élargies et moins bien résolues et le déplacement vers les plus hautes fréquences des raies confirme une évolution des phases solides.

Au delà de 400°C, le polyanion est quasiment toujours détruit en oxyde MoO<sub>3-x</sub>, la valeur de x dépendant de la nature du flux de gaz.

En conclusion, les études par spectroscopies infra-rouge et Raman montrent que la structure de Keggin est très rapidement instable sous traitement thermique, même dans le cas de sels d'alkylammonium.

Toutefois, au contraire de ce qui est observé pour les acides ou les sels de sodium, l'évolution progressive de la décomposition en cation alkylammonium, se traduit par la formation de nouvelles phases, probablement réduites et déficitaires en atomes d'oxygène comme rapportée dans la littérature [14-16]. Ces phases s'oxydent et se réhydratent facilement conduisant à la formation de nouvelles phases acides, de structure voisine de la structure de Keggin, vraisemblablement agrégées en surface d'un cœur de sel encore réduit. Cette observation capitale pourrait expliquer l'intérêt de ces sels en catalyse d'oxydation ou d'oxydeshydrogénation.

## 7.2. Etude par RPE des hétéropolycomposés traités thermiquement

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique fréquemment utilisée pour caractériser les catalyseurs, en particulier ceux intervenant dans des processus d'oxydation. Particulièrement sensible, cette technique permet de mettre en évidence des sites actifs paramagnétiques présents et ce jusqu'à de très faibles concentrations. Les catalyseurs étudiés possèdent des entités réductibles susceptibles de nous renseigner sur d'éventuelles modifications structurales du catalyseur.

La réduction des composés de type  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  par un ou plusieurs électrons aussi bien à l'état solide [17-24] qu'en solution [25-29] a été très étudiée. La présence dans certains solides étudiés ici de vanadium à l'état d'oxydation +5 favorise la formation d'ion  $\text{V}^{4+}$  au détriment des ions  $\text{Mo}^{5+}$ . L'interprétation du signal dû aux centres  $\text{V}^{4+}$  présents comme impuretés dans les systèmes de type  $\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}^{4-}$  se heurte principalement au manque d'information sur les espèces paramagnétiques  $\text{V}^{4+}$  présentes à l'état de trace et qui ne sont de ce fait caractérisables que par RPE.

La difficulté de compréhension des signaux RPE du système  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  réduit chimiquement à des températures élevées est compliqué par le manque de données sur l'anion réduit à un électron  $\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}^{5-}$  et ceci en dépit d'un travail récent dû à Inumaru et al.[30].

Le but de cette étude est donc de préciser les paramètres des tenseurs  $\langle g \rangle$  et  $\langle A \rangle$  de l'ion  $\text{V}^{4+}$  dans différents environnements. Les informations relatives au type de coordinence et à la nature des liaisons entre l'atome de vanadium et les ligands d'oxygène [31-33] reposent sur la capacité à obtenir les valeurs des composantes des tenseurs  $\langle g \rangle$  (facteur de Landé de l'électron) et  $\langle A \rangle$  (couplage électron-noyau) à partir d'échantillons monocristallins. Ceci implique de disposer

de techniques de simulations fines ce qui n'était pas réellement le cas jusqu'à peu.

### 7.2.1. Présentation de la technique RPE

La spectroscopie RPE permet d'étudier les transitions d'énergie (fréquence de l'onde électromagnétique absorbée dans le domaine des micro-onde) entre les niveaux de spin électronique d'espèces paramagnétiques dont la dégénérescence est levée par l'application d'un champ magnétique (effet Zeeman).

Dans un atome ou un ion où tous les électrons sont appariés, le nombre quantique de spin total est nul et il n'existe aucun moment magnétique permanent d'origine électronique. Lorsqu'il existe au contraire un ou plusieurs électrons non appariés, le nombre quantique de spin total devient non nul et, l'espèce, dite paramagnétique, possède un moment magnétique résultant permanent.

Les ions  $V^{4+}$  ( $d^1$ ) sont des systèmes présentant 2 niveaux d'énergie magnétique dus à un centre paramagnétique ayant un spin électronique  $S = \frac{1}{2}$ . C'est un exemple de doublet de Kramer dégénéré (même niveau d'énergie dans un champ magnétique nul). Les niveaux d'énergie peuvent être séparés par l'application d'un champ magnétique. La différence  $\Delta E$  entre ces 2 sous niveaux est alors égale à :

$$\Delta E_j = \langle g \rangle \cdot \beta \cdot \vec{B}$$

avec

$g$  : facteur de Landé, tenseur sans dimension

$\beta$  : unité de moment magnétique électronique (magnéton de Bohr)

$\beta = 9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$

$B$  : champ magnétique appliqué (en teslas)

En général, dans les solides, les sites étudiés sont anisotropes et l'on doit considérer les composantes du tenseur  $\langle g \rangle$ . En l'absence d'autres interactions, ce tenseur peut être diagonalisé et les axes de références pris comme ceux du champ magnétique extérieur. Trois composantes suffisent alors à décrire l'interaction magnétique, notées  $g_{11}$ ,  $g_{22}$  et  $g_{33}$  ou  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  et  $g_{zz}$ . Si la symétrie du site augmente, certaines de ces composantes sont égales comme dans le cas d'une symétrie axiale par exemple  $g_{xx} = g_{yy}$  et les composantes sont alors notées  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$  et  $g_{zz} = g_{\parallel}$ . La description de l'interaction, quoique d'origine différente est analogue à celle utilisée en RMN du solide pour le magnétisme de spin nucléaire.

Les électrons célibataires possèdent en général un moment cinétique orbitaire  $\vec{L}$ , dû à leur mouvement dans l'espace, et un moment cinétique de spin  $\vec{S}$ . A ces deux moments cinétiques sont associés des moments magnétiques et un couplage est possible ; c'est le couplage spin-orbite (ou L-S). Dans le cas d'un électron libre, en pur mouvement orbital, le moment magnétique électronique est celui de l'électron et le tenseur est un tenseur unité. En revanche, si l'électron est isolé (non lié à un noyau atomique) son moment magnétique intrinsèque vaut presque 2 fois le moment magnétique orbital et le tenseur vaut 2 (en réalité 2.0023 par effet relativiste).

En présence d'un fort couplage spin-orbite, ce tenseur est alors compris entre ces 2 valeurs.

Dans le cas où plusieurs électrons sont appariés, les moments magnétiques individuels doivent être sommés, conduisant à des valeurs de  $\langle g \rangle$  qui peuvent alors être supérieures à 2. Le tenseur  $\langle g \rangle$  traduit donc l'intensité de couplage entre ces moments cinétiques. Cette interaction, appelée couplage spin-orbite, dépend de l'environnement électronique.

Lors d'une perte de symétrie du site, le facteur  $\langle g \rangle$  n'est plus isotrope et prend des valeurs différentes suivant l'orientation du site électronique dans le repère extérieur.

La RPE consiste à induire des transitions (permises par la règle de sélection  $\Delta m_s = \pm 1$ ) entre les sous niveaux magnétiques non dégénérés (ici deux pour un seul électron) en utilisant une source micro-onde génératrice de photons de fréquence  $\nu$ .

Si les centres paramagnétiques observés sont constitués d'un noyau de spin nucléaire  $I$  non nul (donc possédant un moment magnétique), celui-ci pourra interagir avec le spin électronique.

Quand un, ou des, électron(s) est au voisinage d'un noyau de spin nucléaire non nul, ce qui est le cas du vanadium [ $^{50}\text{V}$  ( $I=6$  ; 0.2%),  $^{51}\text{V}$  ( $I=7/2$  ; 99.8%)], il y a interaction entre les moments magnétiques des électrons et du noyau. On observe un couplage hyperfin repéré par un nouveau tenseur,  $\langle A \rangle$ , dont les composantes sont souvent exprimées en gauss, ce qui se traduit par une multiplication des raies du signal RPE ( $2I+1$  raies de même intensité équidistantes).

Les interactions de l'électron célibataire avec son environnement local se traduisent par la position, la largeur et la forme des raies du signal RPE.

Ainsi, le déplacement, voir la disparition du signal à température ambiante, nous informe sur les interactions avec les orbitales électroniques (couplage spin-orbite). La largeur des raies nous informe sur les interactions avec les autres

électrons célibataires (interaction dipolaire). Enfin, le couplage hyperfin nous indique si l'électron interagit avec le noyau auquel il appartient.

Le facteur  $g$ , le tenseur anisotropique hyperfin  $A$  et l'intensité des raies  $I'$  sont des éléments indispensables à l'interprétation des spectres RPE.

### 7.2.2. Appareillage et conditions d'acquisition des spectres RPE

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ELEXYS 580E en bande X à 9.45 GHz avec une modulation de fréquence de 100 KHz et une modulation d'amplitude de 8 G. La puissance micro-onde est de 10 mW. Les mesures ont été effectuées à basse température (100K) grâce à une unité de température variable ER 4113 VT.

### 7.2.3. Résultats expérimentaux

Le catalyseur massique  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ,  $13 H_2O$  a fait l'objet de nombreuses études [30,34-41]. Deux sites différents de vanadium  $V^{4+}$  appelés respectivement I et II ont été rapportés [17,20,21,39,42,43]. Le site II est présent dans le solide non traité thermiquement [35,39,44,45] tandis que le site I apparaît lors de la déshydratation du solide à 230°C ou sous traitement à plus haute température en absence d'eau.

Les valeurs des paramètres RPE obtenues par simulation des espèces de  $V^{4+}$  d'après les données de la littérature [35,39,44,45] sont regroupées dans le tableau 23.7 présenté ci-dessous.

$V^{4+}$	$g_{\perp}$	$g_{//}$	$A_{\perp}$ (G)	$A_{//}$ (G)	$g_{iso}$	$A_{iso}$
Site I	1.966	1.926	49	165	1.953	88
Site II	1.982	1.930	78	205	1.965	120

Tableau 23.7: Valeurs des paramètres RPE de l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  obtenues après simulation d'après la littérature [35,39,44,45]

Les conclusions déduites de l'étude par RPE de la réduction des acides vanadomolybdophosphoriques par le dihydrogène, le monoxyde de carbone ou l'acide isobutyrique [17,21,23,46] restent contradictoires. Certains considèrent que seul l'atome de vanadium intervient dans le processus redox [17,46] au contraire, d'autres qui font intervenir la vanadium et le molybdène simultanément. Cependant, les études des polyanions électroréduits du type  $PM_{12}O_{40}^{n-}$  (avec  $M = Mo$  ou  $W$ ) ont mis en évidence un processus de saut d'électron fortement dépendant de la température et qui permet de considérer ces composés réduits comme des composés à valence mixte [28,47]. Nous avons donc voulu compléter ces études par l'analyse de sels d'alkyl(aryl)ammonium traités thermiquement sous balayage d'azote non encore rapportée à ce jour.

### 7.2.3.1. Cas du sel de TBA : $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$

L'étude RPE des hétéropolyanions réduits chimiquement par traitement thermique est délicate car elle consiste à caractériser des ions paramagnétiques dans un solide qui évolue constamment au cours du traitement.

Rappelons que l'analyse thermogravimétrique, présentée au chapitre 6, a mis en évidence l'existence du sel anhydre de TBA jusqu'à la température de  $220^{\circ}C$ . Au delà, a été observé une décomposition progressive du sel par formation d'intermédiaires instables et ce jusqu'à  $380^{\circ}C$  température de

décomposition finale mettant en évidence la formation d'oxydes (études infra-rouge et Raman de ce chapitre).

Les spectres RPE du composé  $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$  chauffé à différentes températures sous flux d'azote sont présentés figures 24.7 et 25.7. Les valeurs des composantes parallèles et perpendiculaires des tenseurs  $\langle g \rangle$  et  $\langle A \rangle$  obtenus après simulation, sont regroupées dans le tableau 26.7.

TBAPMo <sub>11</sub> V	g <sub>⊥</sub>		g <sub>//</sub>	A <sub>⊥</sub> (G)		A <sub>//</sub> (G)	Lw (G)			sites
	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>		A <sub>x</sub>	A <sub>y</sub>		x	y	z	
Frais	1.982	1.979	1.93	54	54	165	18	18	20	1
			1.95							2
220°C	1.982	1.979	1.93	54	54	165	18	18	20	1
			1.95							2
	1.980	1.980	1.926	60	60	194				3
280°C	1.982	1.982	1.926	73	65	194	18	18	20	3
325°C	1.982	1.982	1.926	73	65	194	18	18	20	3
345°C	1.982	1.982	1.926	73	66	194	18	18	20	3
367°C	1.982	1.982	1.926	73	65	194	18	18	20	3

Tableau 26.7 : Valeurs après simulation des composantes  $\perp$  et  $//$  du sel de TBA  $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$  à différentes températures de traitement

Le spectre du produit frais présente 2 signaux de  $V^{4+}$  différents, notés site 1 et 2, dans des proportions identiques dont seule la composante parallèle  $g_{//}$  les différencie, traduisant des atomes de vanadium dans deux environnements

différents. Notons que l'intensité du signal est faible, ce qui semble logique puisque le vanadium doit être majoritairement sous la forme  $V^{5+}$  à l'intérieur des unités de Keggin. La structure hyperfine est bien résolue indiquant une bonne dispersion des atomes de vanadium dans le solide. L'apparition de 3 composantes  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$  indique une faible dissymétrie orthorhombique, au contraire de l'acide qui présentait une symétrie axiale. Ces 2 types de sites magnétiques, de composantes très proches, pourraient traduire l'existence de 2 sites cristallographiques dans le solide frais. Ceci peut expliquer la présence d'un épaulement sur le signal à  $-4.125$  ppm observé en RMN de  $^{31}P$ .

Le spectre du produit traité à  $220^\circ C$  présente 3 signaux de  $V^{4+}$  différents (soit 3 sites 1, 2 et 3) dont 2 existants déjà dans le produit frais : les sites notés 1 et 2. Ces deux signaux sont majoritaires respectivement 47% et 42%, tandis que le signal noté 3 ne représente qu'une faible proportion (11%). Il pourrait exister 2 phases cristallines après traitement thermique. Rappelons qu'à cette température débute la décomposition du sel de TBA anhydre donc probablement la formation, en faible quantité, d'un intermédiaire de phase cristalline différente d'où un signal en faible proportion comme nous le suggéraient les analyses thermogravimétriques (chapitre 6) et IR et Raman (début de ce chapitre). L'intensité de ce signal augmente avec la température de traitement mais la structure hyperfine est conservée. Toutefois, les paramètres de ce nouveau signal plutôt axial, restent très proches de ceux des précédents à l'exception de la composante  $A_{//}$  qui traduit un plus fort couplage électron-noyau, associé à une légère diminution de la valeur de  $g_{//}$ . Ceci pourrait traduire un raccourcissement de la liaison vanadium-oxygène terminal liée à une modification des interactions anion-anion dans cette nouvelle phase.

Le spectre du produit traité à 280°C ne présente plus qu'un unique signal de  $V^{4+}$  presque identique au signal apparu dans le produit traité à 220°C en faible proportion (site 3). Il n'existe à ce stade de température qu'une seule sorte d'atomes de vanadium réduits donc une seule phase cristalline paramagnétique. Ceci était attendu puisqu'à cette température le solide a fortement évolué : il n'existe donc plus de solide sous sa forme initiale, les signaux 1 et 2 ayant complètement disparus. L'intensité de ce signal augmente par rapport à celle du solide traité à 220°C et la structure hyperfine est encore très bien résolue. Peut-être s'agit-il de la phase oxyde de vanadium formée par élimination de l'atome de vanadium de la structure de Keggin. Les composantes sont par ailleurs très proches de celles obtenues par Otake et al. [17] sur l'acide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  traité sous  $H_2$  à 280°C.

Le spectre du produit calciné à 325°C présente toujours l'unique signal apparu dans le solide traité à 220°C (site 3) signe de la présence d'atomes de vanadium réduits dans une même phase cristalline. Par contre, les raies commencent à s'élargir et l'intensité du signal continue d'augmenter.

Le spectre du solide traité à 345°C présente les mêmes caractéristiques que celui du sel traité à 325°C si ce n'est l'apparition d'un signal isotrope attribué à la réduction des atomes de molybdène. Si l'on s'intéresse au spectre RPE du sel de pyridinium  $(PyrH)_3PMo_{12}O_{40}$  traité à 336°C, ce signal isotrope ( $g_{iso} = 1.96$ ) se rapproche de celui du sel du composé phosphomolybdique ( $g_{iso} = 1.94$ ) tous deux présentés figure 27.7.

Enfin, le spectre du solide traité à 367°C présente les mêmes caractéristiques que le spectre obtenu pour le solide traité à 345°C. Dans ce dernier cas il y a cette fois coïncidence des signaux isotropes du sel de TBA avec

ceux du sel de pyridinium de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Ce signal isotrope avait d'ailleurs déjà été observé par C. Feumi-Jantou [45] lors du traitement thermique du sel de pyridinium de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  sous balayage d'oxygène.

L'ensemble de ces observations suggère ainsi que les centres  $\text{V}^{4+}$  observés appartiennent vraisemblablement, comme dans le cas de l'acide, à la présence de centres vanadyles en contre-ions dans les solides préparés (sels mixtes  $\text{TBA}^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ).

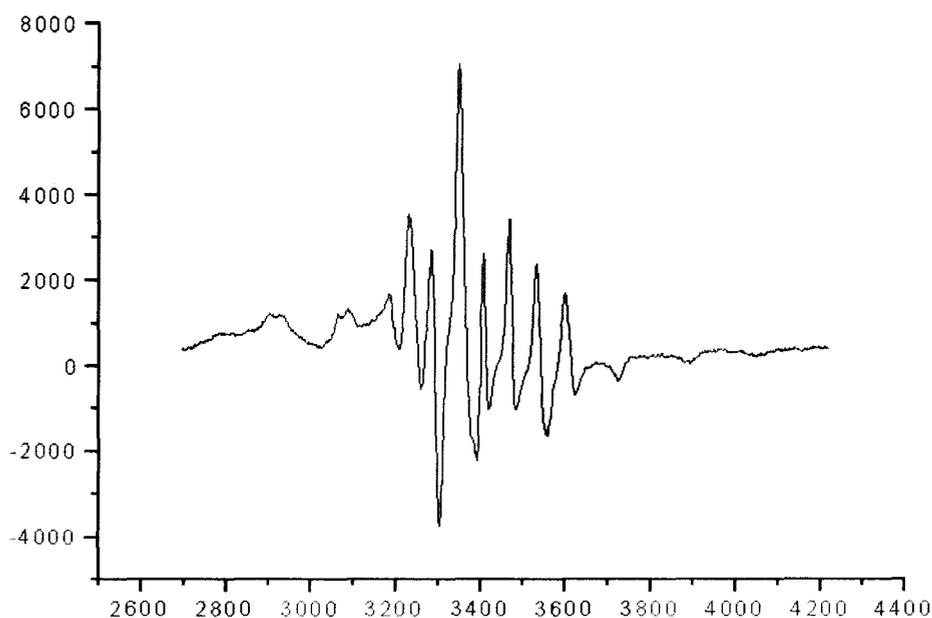


Figure 24.7: Spectre RPE du sel  $(\text{TBA})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  frais

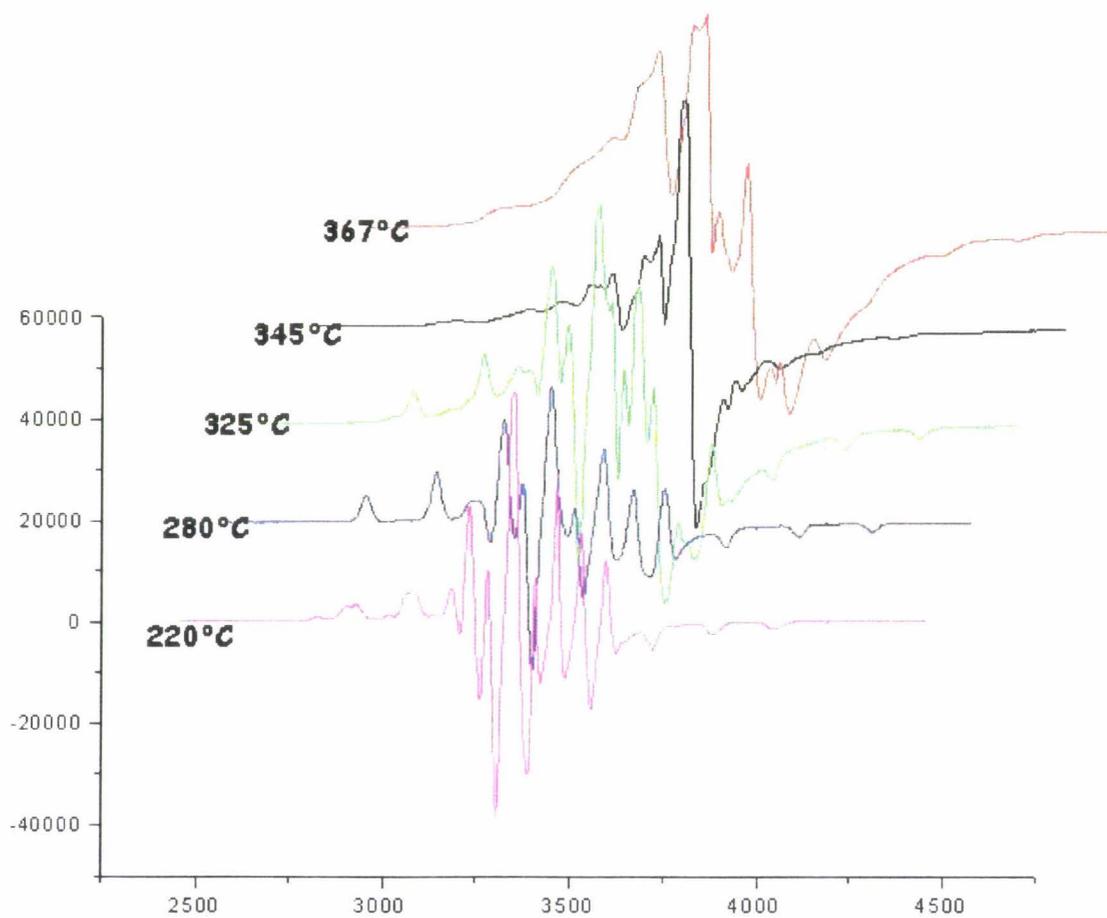


Figure 25.7: Spectres RPE du sel de TBA traité à différentes températures

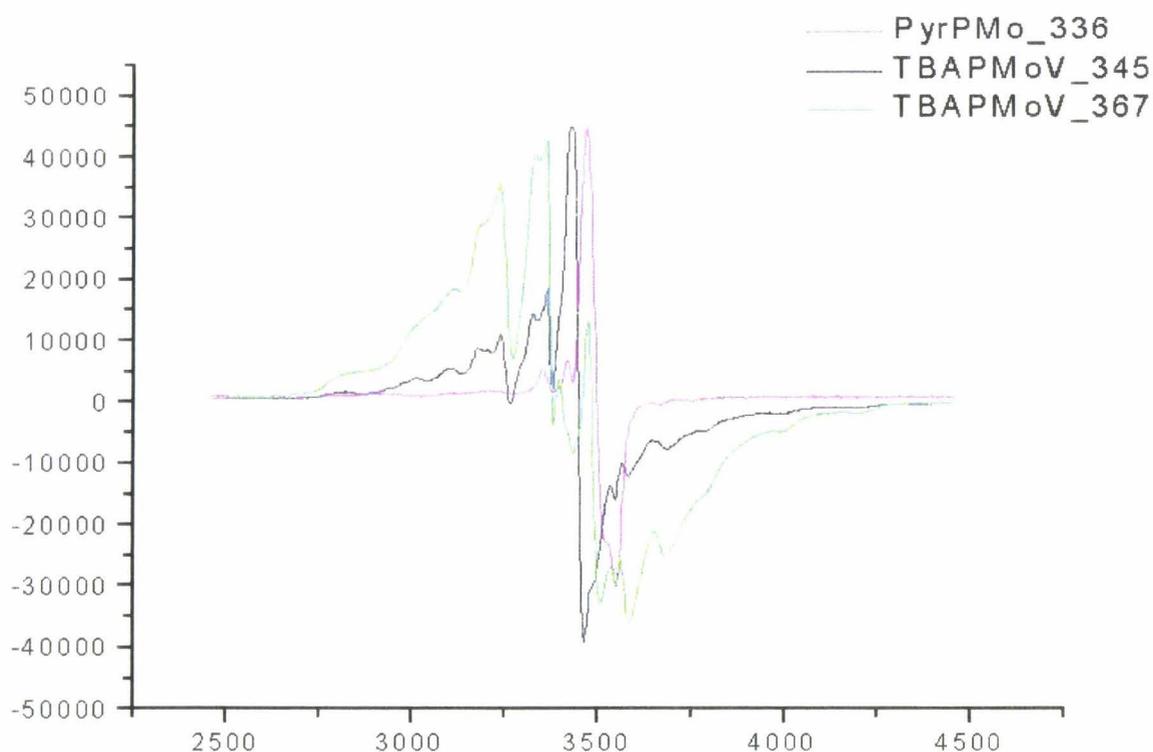


Figure 27.7: Spectres RPE du sel de  $(TBA)_3HPMo_{11}VO_{40}$  et du sel de pyridinium  $(PyrH)_3PMo_{12}O_{40}$  à différentes températures de traitement

#### 7.2.3.2. Cas du sel de pyridinium $(PyrH)_4PMo_{11}VO_{40}$

Rappelons que le sel de pyridinium de l'anion  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$  est stable sous sa forme anhydre jusqu'à  $210^{\circ}C$  (chapitre 6). Il se décompose ensuite progressivement jusqu'à  $440^{\circ}C$ , température de formation des oxydes, en formant des intermédiaires instables.

L'étude infra-rouge présentée au début de ce chapitre indique une sortie des atomes de vanadium de la cage du polyanion entre  $280$  et  $320^{\circ}C$ .

Rappelons aussi que la « pyridine » évacuée de l'hétéropolyanion joue le rôle d'agent réducteur vis-à-vis du composé. Le vanadium est réduit lors du traitement mais il se peut que le molybdène le soit aussi. L'interprétation devient alors d'autant plus difficile du fait de la superposition de différents signaux.

Les spectres RPE du sel de pyridinium  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  chauffé à différentes températures sous flux d'azote sont représentés figures 28.7 et 29.7. Les valeurs des composantes parallèles et perpendiculaires après simulations, quand cela a été possible, sont regroupées tableau 30.7.

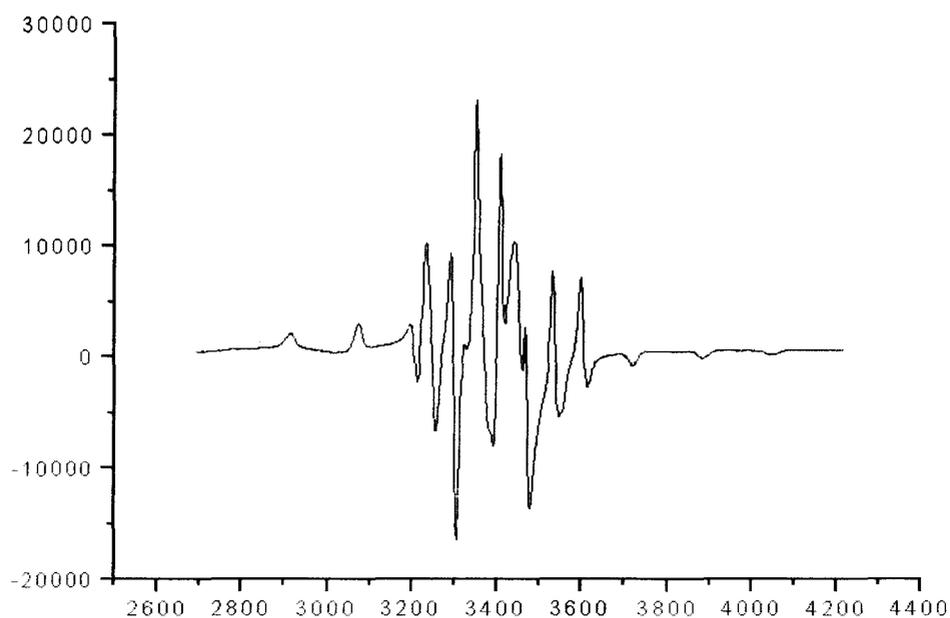


Figure 28.7: Spectre RPE du sel  $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  frais

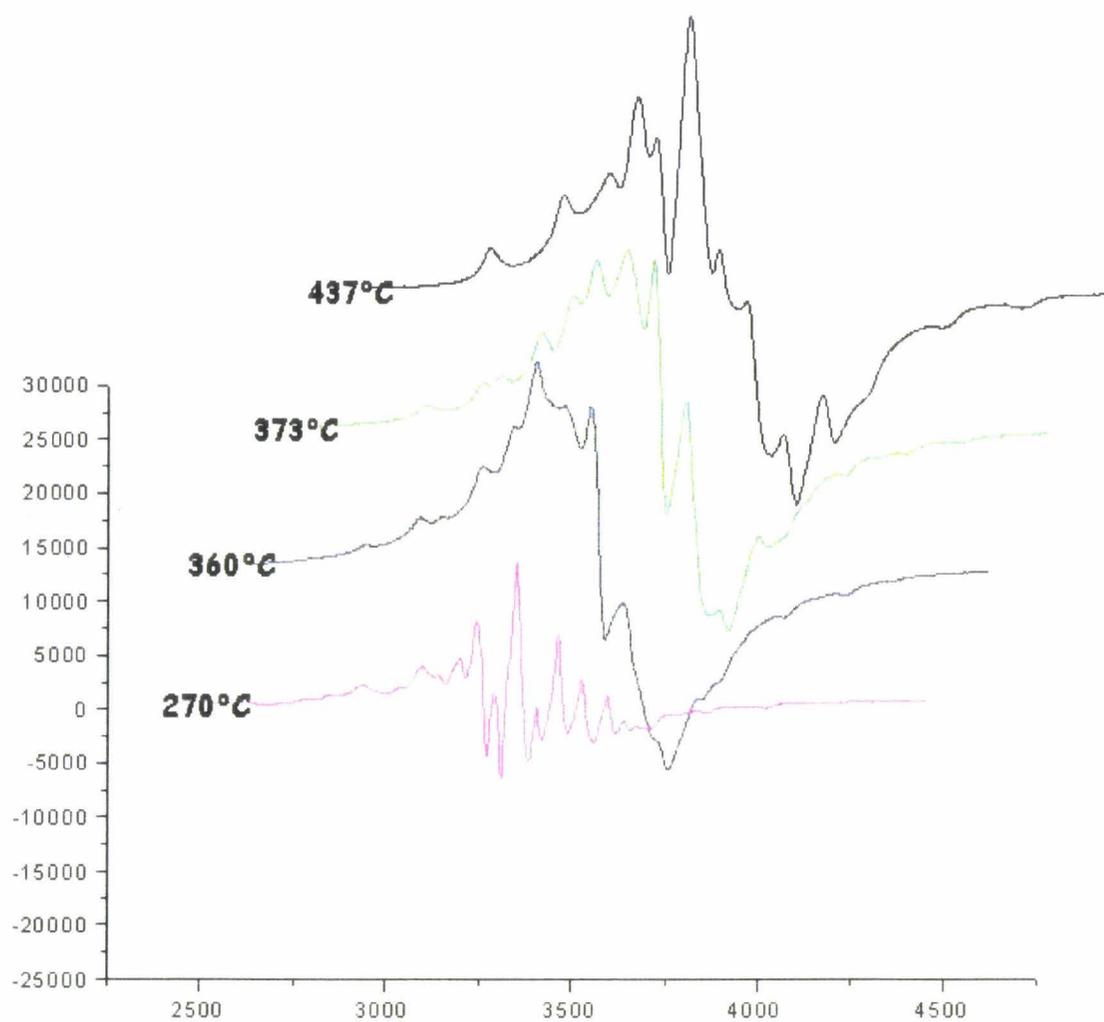


Figure 29.7: Spectres RPE du sel de pyridinium traité à différentes températures

PyrHPMo <sub>11</sub> V	g <sub>⊥</sub>		g <sub>//</sub>	A <sub>⊥</sub> (G)		A <sub>//</sub> (G)	Lw (G)			Sites
	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>		A <sub>x</sub>	A <sub>y</sub>		x	y	z	
<b>Frais</b>	1.982	1.979	1.936	54	54	162	18	18	20	1
<b>270°C</b>	1.982	1.979	1.936	54	54	155	18	18	20	1
						170				1'
<b>360°C</b>	Non simulé		1.926	Non simulé		~207	18	18	20	3
<b>373°C</b>	Non simulé		1.926	Non simulé		~207	18	18	20	3
<b>437°C</b>	Non simulé		1.926	Non simulé		207	18	18	20	3

Tableau 30.7 : Valeurs après simulation des composantes // et ⊥ du sel de pyridinium (PyrH)<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> à différentes températures de traitement

Le spectre du produit frais présente un unique signal de vanadium V<sup>4+</sup>. La structure hyperfine très bien résolue nous indique une bonne dispersion des atomes de vanadium dans le solide. Les paramètres obtenus sont caractéristiques d'un signal de type 1 comme celui observé dans le cas du sel de TBA, traduisant vraisemblablement la présence d'un peu d'ions VO<sup>2+</sup> en contre-ion dans le solide.

Lors du traitement thermique on observe un élargissement des raies.

Le spectres du solide traités à 270°C présente 2 signaux en égale proportion qui ne diffèrent que par la valeur du tenseur anisotrope parallèle A (ΔA = 15 G). La valeur moyenne de cette composante est la valeur du site initial (162 G). Ceci peut traduire un changement de phase cristalline et l'apparition de

2 sites cristallographiques différents interagissant différemment avec les autres ions présents ; Un des sites présentant une diminution légère des liaisons V-O<sub>d</sub>, l'autre, au contraire, une légère elongation. Peut-être s'agit-il aussi de la formation de chaînes d'ions vanadyles comme précédemment rapportés dans le cas du sel Na<sub>2</sub>VOSiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [48].

Les spectres observés pour des températures supérieures à 360°C sont complexes et ne permettent pas une exploitation complète. Les composantes perpendiculaires n'ont pas été simulées. Les valeurs des constantes de couplages  $\langle A \rangle$  varient légèrement d'une température à une autre pour atteindre la valeur de 207 G comme observée pour les sites notés 3 dans le cas du sel de TBA. De même on retrouve la même valeur du tenseur  $g_{//}$  que celle obtenue pour le sel de TBA traités à des températures supérieures ou égales à 280°C sous balayage d'azote. Ces valeurs nous indiquent la présence d'atomes de vanadium dans un environnement différent de celui du produit frais ce qui confirme la formation de phases d'oxyde de vanadium réduit, hors de la phase polyanionique, ou de ce qu'il en reste.

#### Conclusion :

L'étude RPE des sels de TBA et de pyridinium de l'anion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> traités à différentes températures sous balayage d'azote confirme la présence d'espèces vanadyles hors de la structure polyanionique dès la préparation de sels d'alkylammonium de l'ion PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup>. Ces phases évoluent rapidement thermiquement en oxydes de vanadium plus ou moins réduites, et ceci d'autant plus que le cation utilisé comme contre-ion est lui-même plus réducteur. Ces observations conduisent à s'interroger à nouveau sur la nature des phases actives lors de l'utilisation des sels de l'espèce PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> en catalyse d'oxydation. La

présence de ces phases, facilement déficitaires en atomes d'oxygène, pourrait servir à l'activation primaire du substrat ensuite fonctionnalisé par les atomes d'oxygène du polyanion.

## Références bibliographiques du chapitre 7 :

### Partie Etude par spectroscopies infra-rouge et Raman

- [1] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29(2-3) (1987),269
- [2] M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda, E. Echigoya, *J. Catal*, 86 (1984), 173
- [3] Y. Saito, P.N. Cook, H. Niiyama, E. Echigoya, *J. Catal*, 95 (1985), 49
- [4] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, *Chem. Phy. Letters*, 223 (1994), 297
- [5] P. Rabette, D. Olivier, *J. Less-Common Metals*, 36(1-2), (1974), 299
- [6] Nippon Shokubai, EP 43100
- [7] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*,87(24) (1991), 3913
- [8] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Frank, *Spectrochim. Acta, Part A*, 32 (1976), 34
- [9] E.N. Yurchenko, *J. Mol. Struct.*, 60 (1980), 325
- [10] K. Bruckman, J. Haber, E.M. Serwicka, *Catalysis Letters*, 4 (1990), 181
- [11] L .P. Kazansky, *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, 3 (1975),502
- [12] C.D. Ai, P. Reich, E. Schreier, H-G. Jerschke, G. Olhmann, *Z. Anorg., Allg. Chem.*, 526 (1985), 86
- [13] E.N. Yurchenko in : *Methods of Molecular Spectroscopy in Chemistry of Coordination Compounds and Catalyts* (Novosibirsk, Izd « Nauka 3 », sibirian Branch, 1986) et ref. incluses
- [14] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knozinger, R. Schlögl, *Appl. Catalysis A ; General* 210 (2001),13
- [15] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aoussi, M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, *J. Catal.*, 164 (1996), 16

[16] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, 98 (1998), 199

[49] W. Li, K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal. A : General*, 182 (1999), 357

#### Partie Etude par RPE

[17] M. Otake, Y. Koniyama, T. Otaki, *J. Phys-Chem*, 77 (1979), 2896

[18] K. Eguchi, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.* (1982), 1341

[19] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal*, 77 (1982), 169

[20] R. Fricke, G. Ohlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1,82 (1986), 263

[21] R. Fricke, G. Ohlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1,82 (1986), 273

[22] R. Fricke, H-G. Jerschke, G. Ohlmann, *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.*, 1, 82 (1986), 3479

[23] R. Fricke, H-G. Jerschke, G. Ohlmann, *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.*, 1, 82 (1986), 3491

[24] E. M. Serwicka, C.P. Grey, *Colloids Surf.*, 45 (1990), 69

[25] H. So, C.M.M Flynn, M.T. Pope, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 36 (1974), 329

[26] J.J. Altenau, M.T. Pope, R.A. Prados, H. So, *Inorg. Chem.*, 14 (1975), 417

[27] R.A. Prados, M. T Pope, *Inorg. Chem.*, 15 (10) (1976), 2547

[28] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 3194

[29] C. Sanchez, J. Livage, M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983), 6817

[30] K. Inumaru, A. Ono, H. Kubo, M. Misono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 94 (12) (1996), 1765

[31] W. Low, « Paramagnetic Resonance in Solids », in *Solid State Physics F.* Seitz, D. Turnbull eds, Academic Pres, New York (1960)

[32] A. Carrington, A.D. McLellan, « Introduction to Magnetic Resonance », Harper et Row eds., New York, (1967)

- [33] P.W. Atkins, « Physical Chemistry », Oxford University Press, Oxford, 495 (1986)
- [34] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, M.J. Bartoli, P. Courtine, M. Kermarec, D. Olivier, M. Bettahar, Proceedings du Premier Colloque Franco-Magghrebin de Catalyse, Hammamet (1990), 227
- [35] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB), Alger (1992)
- [36] A. Aboukais, C. Haubtmann, J.J. André, C. Desquilles, M. Dourdin, I. Andrieu, F.C. Aïssi, M. Guelton, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(6), (1995), 1025
- [37] C. Marchal-Roch, R. Bayer, J.F. Moisan, A. Tézé, G. Hervé, Topics in Catalysis 3 (1996), 407
- [38] R. Bayer, C. Marchal-Roch, F.X. Liu, A. Tézé, G. Hervé, J. Mol. Catal. A : Chemical, 110 (1996), 65
- [39] C. Rabia, M.M. Bettahar, M. Fournier, J. Chim. Phys., 94 (1997), 1859
- [40] E.M. Serwicka, K. Bruckman, J. Haber, E.A. Paukshtis, E.N. Yurchenko, Appl. Catal., 73(2), (1991), 153
- [41] E.M. Serwicka, C.P. Grey, Colloids & Surfaces, 45 (1990), 69
- [42] K. Dyrek, Labanowskaya, J. Catal., 81 (1983), 46
- [44] E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé, in « Polyoxometalates : from platonic solids to antiretroviral activity », M.T. Pope, A. Müller eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994), 315
- [45] C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat de l'université de Paris 6 (1989)
- [46] M. Akimoto, H. Ikeda, Okabe, E. Echigoya, J. Catal., 89 (1984), 196
- [47] M. Che, M. Fournier, J.P. Launay, J. Chem. Phys., 71(4), (1979), 1954
- [48] A. Tézé, C. Marchal-Roch, H. So, M. Fournier, G. Hervé, Solid State Sciences 3 (2001), 329

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

En conclusion, nous pensons avoir montré dans ce travail l'importance de caractériser précisément la nature physicochimique d'un solide sélectionné pour ses applications en catalyse hétérogène.

Des polyoxomolybdates, de structure moléculaire définie et connue, peuvent manifester des comportements différents fonction de nombreux paramètres structuraux ou texturaux. La complexité des interactions entre les différentes espèces constituant le solide et leurs évolutions avec la température nécessitent d'être appréhendées à l'aide de plusieurs techniques, si possible non destructives. Deux grands types d'interaction ont ainsi été plus particulièrement étudiés :

- o Les interactions anion-cation
- o Les interactions anion-anion

Les premières sont responsables de l'affaiblissement des liaisons métal-oxygène ce qui se traduit par un abaissement des fréquences de vibration et comme conséquence par un déblindage du signal RMN de l'hétéroatome, ici le phosphore  $^{31}\text{P}$ .

Ces interactions fragilisent la structure moléculaire et favorisent l'évolution thermique des espèces par abstraction d'atomes d'oxygène du polyanion avec formation, si le cation n'est pas trop polarisant, des composés intermédiaires réduits métastables et présentant des vacances en ions oxo  $\text{O}^{2-}$ . Cette évolution thermique se produit souvent dans une gamme de température analogue à celles utilisées par l'activation de nombreux alcanes. La force de l'interaction anion-cation devient alors un paramètre important pour la réactivité.

Les interactions anion-anion, moins classiques, tendent en revanche à renforcer les liaisons métal-oxygène, ce qui se traduit par une remontée des fréquences de vibration et un blindage de l'hétéroatome central comme observé en RMN de  $^{31}\text{P}$  par exemple. Cet effet est à priori favorable à la stabilisation du polyanion vis-à-vis de son évolution thermique. Cependant, de telles interactions nécessitent une forte proximité des anions dans la maille cristalline comme traduit par la grande compacité du réseau cristallin. Un tel effet peut ainsi être observé dans le cas des sels cubiques ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ ) pour lesquels les températures de décomposition sont nettement plus élevées que pour les autres sels. Une forte proximité peut également être obtenue dans le cas de structures moins compactes, si des liaisons hydrogène, fortes, comme celles engendrées par le cation  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , diminuent la distance entre les anions.

Deux effets antagonistes se manifestent alors :

- o Une destabilisation du polyanion par forte interaction anion-cation avec le cation fortement polarisant
- o Une stabilisation du polyanion par interaction anion-anion.

Le bilan global peut alors être quasi équilibré et les fréquences de vibration, ou le signal RMN de l'hétéroatome central, sont très peu affectées.

Ces deux catégories d'interaction sont évidemment dépendantes des charges négatives portées par les atomes d'oxygène du polyanion, elles-mêmes reliées à la charge négative moyenne de l'anion, elle-même liée à la charge négative de l'oxoanion « encapsulé » ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  ...) ou à la présence dans la structure moléculaire du polyanion d'un autre élément remplaçant un, ou plusieurs atomes de molybdène et de charge formelle plus basse ( $\text{V}^{5+}$  par exemple).

Dans le cas de l'augmentation de charge par substitution, la perturbation ne reste pas localisée autour de l'atome « étranger » mais l'énergie potentielle est redistribuée sur l'ensemble des liaisons métal-oxygène du polyanion, affaiblissant celles-ci au profit du renforcement de la liaison  $\text{X-O}_a$ , entre

l'hétéroatome central et les atomes d'oxygène communs aux groupements trimétalliques. Un tel effet se traduit par une augmentation de la fréquence du vibreur  $X-O_a$  et d'une diminution de la fréquence  $M-O_a$ , dans le spectre de vibration, ainsi qu'un blindage du signal RMN de l'hétéroatome.

Toutefois, la redistribution n'est pas homogène et les liaisons  $Mo-O$  sont plus affectées que les liaisons  $V-O$ . A interactions ion-ion identiques (mailles cristallines similaires, cation identique) les composés substitués (mixtes) présentent une stabilité thermique amoindrie. Cet effet est favorable au départ d'atomes d'oxygène de la structure moléculaire et à la formation d'espèces réduites déficitaires en ions oxo  $O^{2-}$  après expulsion de l'atome étranger.

Cet effet est très visible en spectroscopie de résonance paramagnétique électronique où des phases de polyoxovanadates sont mises en évidence conjointement à la formation d'hétéropolyolybdates réduits.

De telles informations sont encore capitales pour la réactivité de ces solides en catalyse d'oxydation ou d'oxydeshydrogénation.

Enfin, les interactions anion-cation peuvent également se manifester en phase liquide au voisinage d'une surface électriquement chargée, influençant assez visiblement la valeur du potentiel standard apparent des divers échanges électroniques successifs. Cette observation est importante dans le cas du dépôt du polyanion sur un support en dessous de son point isoélectrique.

En effet, un des challenges de la catalyse d'oxydation est d'obtenir une bonne activité, vraisemblablement conditionnée par la facilité de départ d'un petit nombre d'ions oxo de la structure polyanionique, mais également une bonne sélectivité en produits d'oxydation ménagée. Ce dernier point nécessite une activité oxydante pondérée évitant la formation des  $CO_x$ .

La maîtrise de l'interaction anion-cation permet ainsi de séparer, ou au contraire de rapprocher, les processus d'échange électronique. C'est ainsi que le sel de

pyridinium présente un comportement d'échange de 4 électrons pour des valeurs de potentiel moins élevées que celle de l'acide. Le choix du cation, pour un polyanion de structure moléculaire à priori optimisée, se révèle donc un élément important du « design » de solides réactifs et sélectifs.

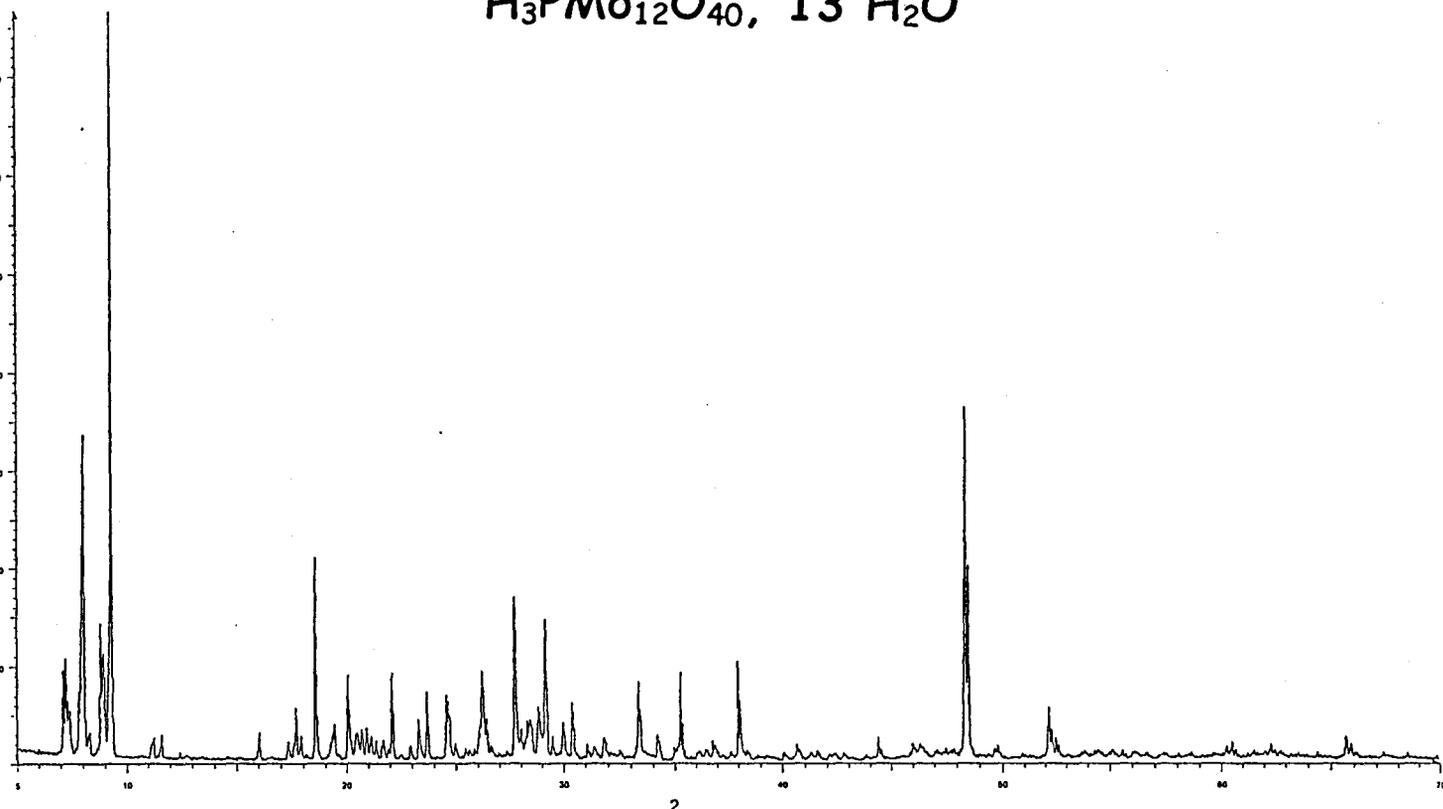
*Annexe*

Les sels synthétisés ont été caractérisés par diffraction de rayon X.

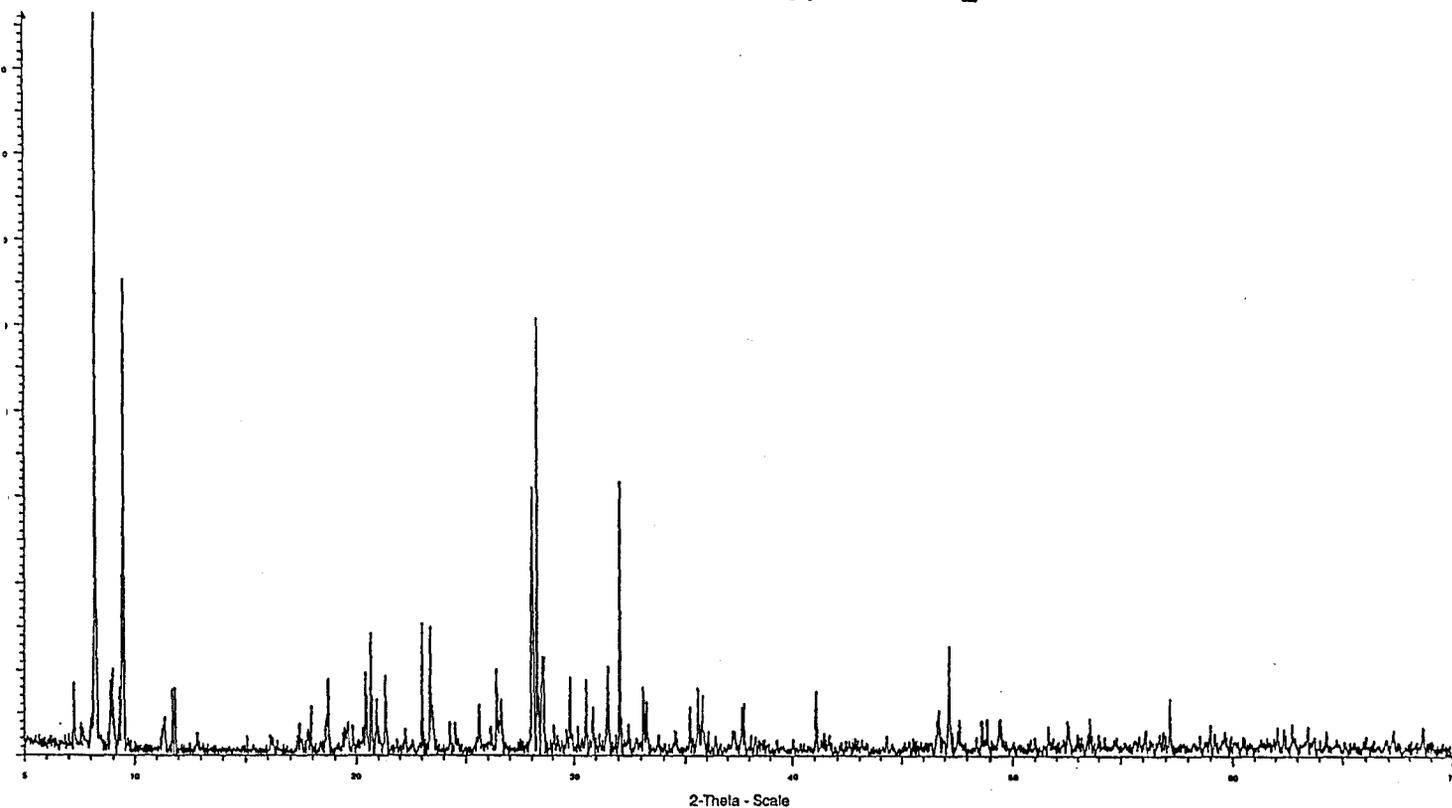
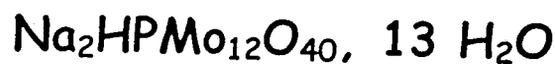
Les clichés de poudre de ces solides sont présentés ici bruts car il n'a pas été possible de les analyser.

Certains composés ont été étudiés dans la littérature, et les sels présentés dans cette annexe sont conformes aux mailles cristallines habituellement attribuées.

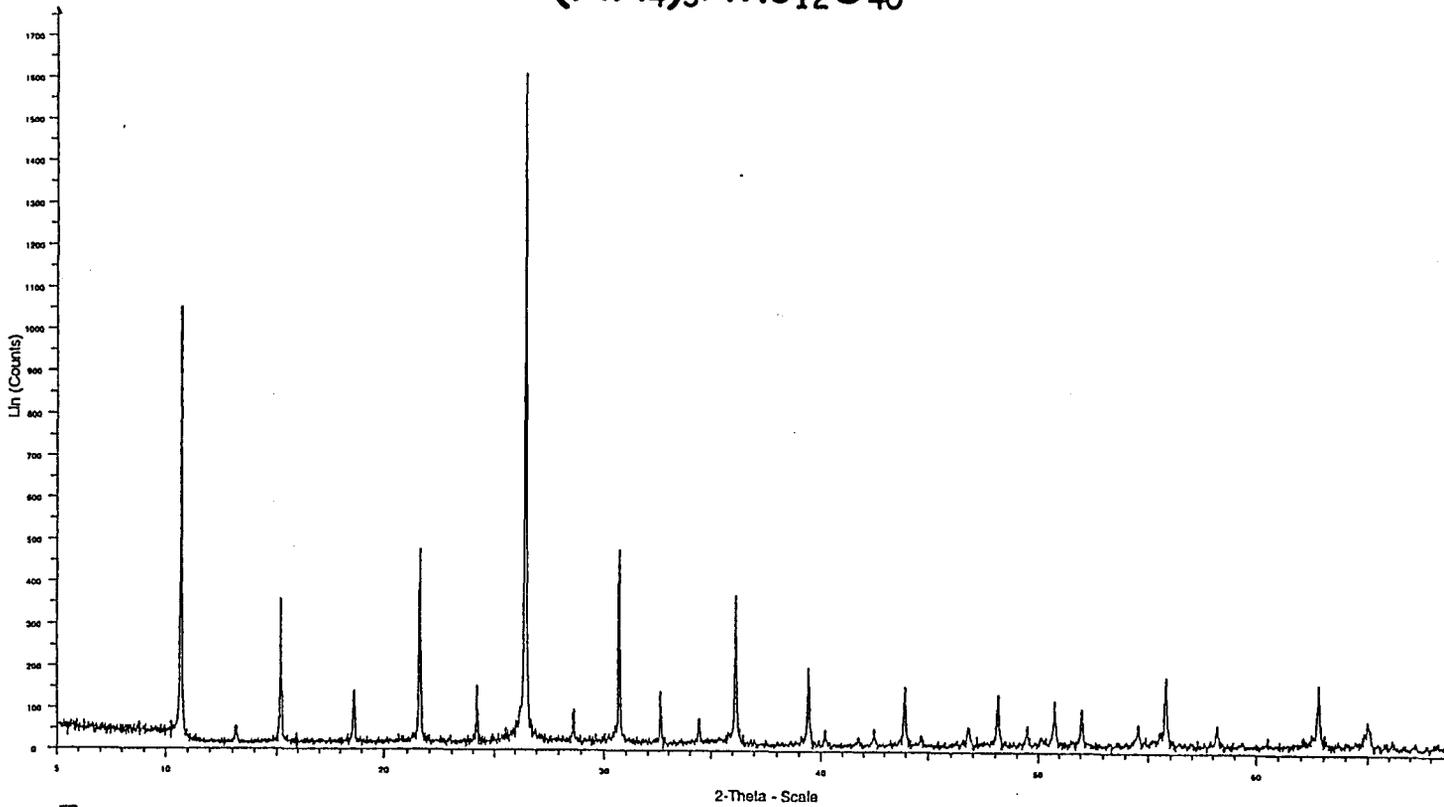
Hétéropolysels	Maille élémentaire	référence
$H_3PMo_{12}O_{40}, 13 H_2O$	Triclinique	H. D'Amour et al., Z. Krist.,143 (1976),1
$Na_2HPMo_{12}O_{40}, 13 H_2O$	Triclinique	
$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	Cubique	J.C.A. Boeyens et al.,J. Solid. State Chem.,18 (1976), 191
$H_4PMo_{11}VO_{40}, 13H_2O$	Triclinique	M. Fournier et al., J. Mater. Chem.,2 (1992), 971
$Na_2H_2PMo_{11}VO_{40}, 13H_2O$	Triclinique	C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat, Paris 6 (1989)
$(PyrH)_4PMo_{11}VO_{40}$	Monoclinique	C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat, Paris 6 (1989)
$Na_6P_2Mo_{18}O_{62}, 24H_2O$		R. Strandberg, Acta. Chem. Scand., A29 (1975), 350



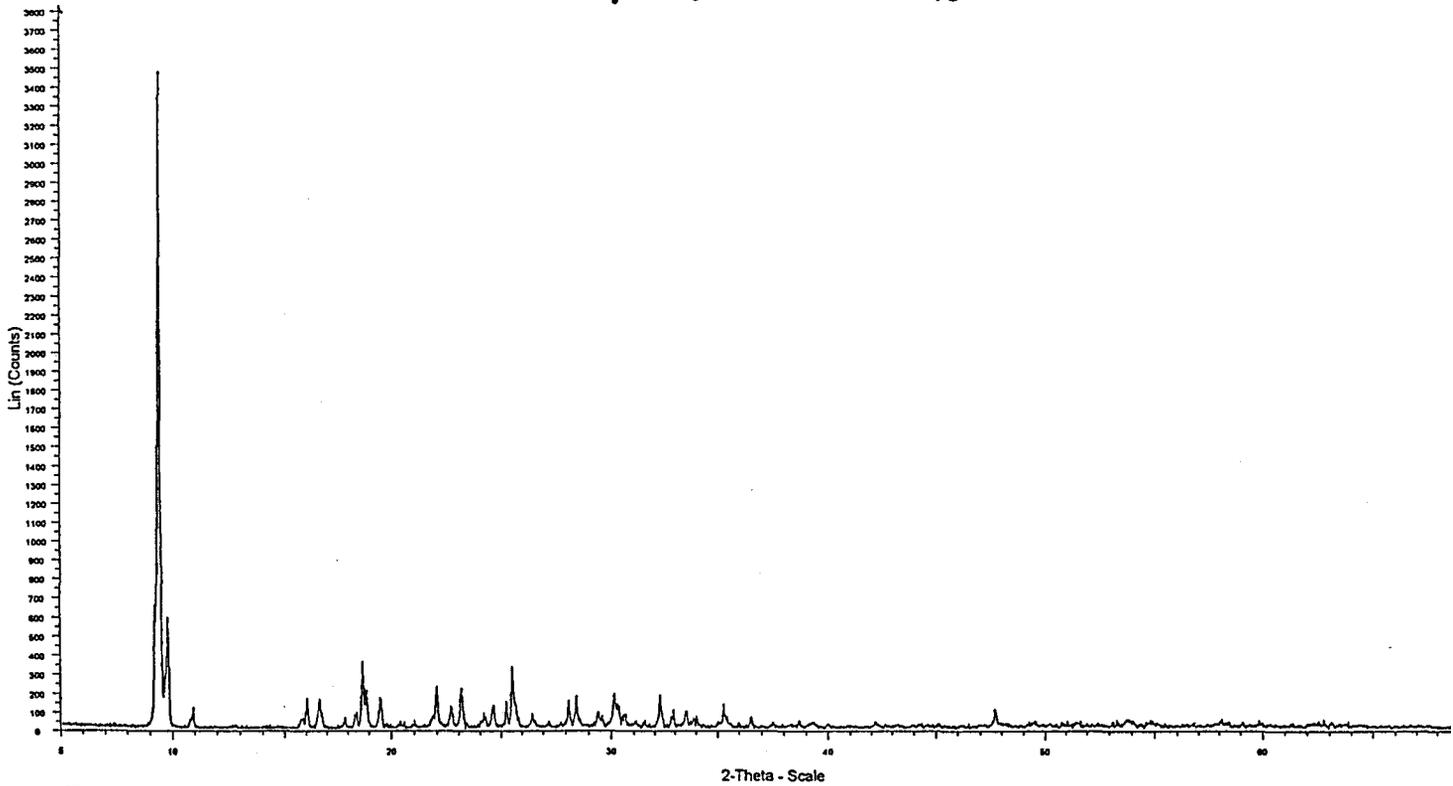
C3H3PMO12.RAW - File: H3pmo12.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 20. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: Operations: Import



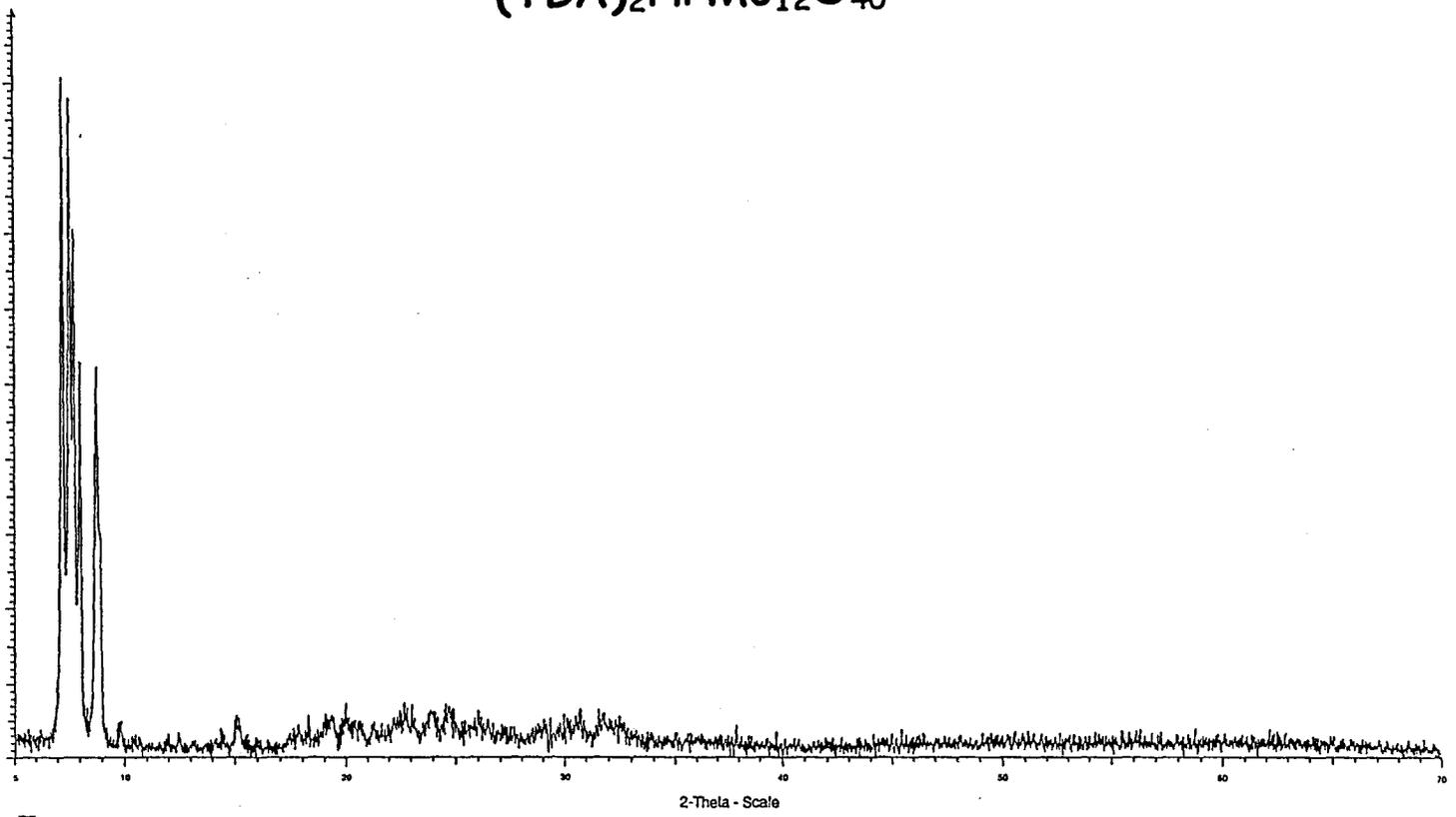
C3NaHPMo.RAW - File: NaHPMo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Au Operations: Strip kAlpha2 0.514 | Import



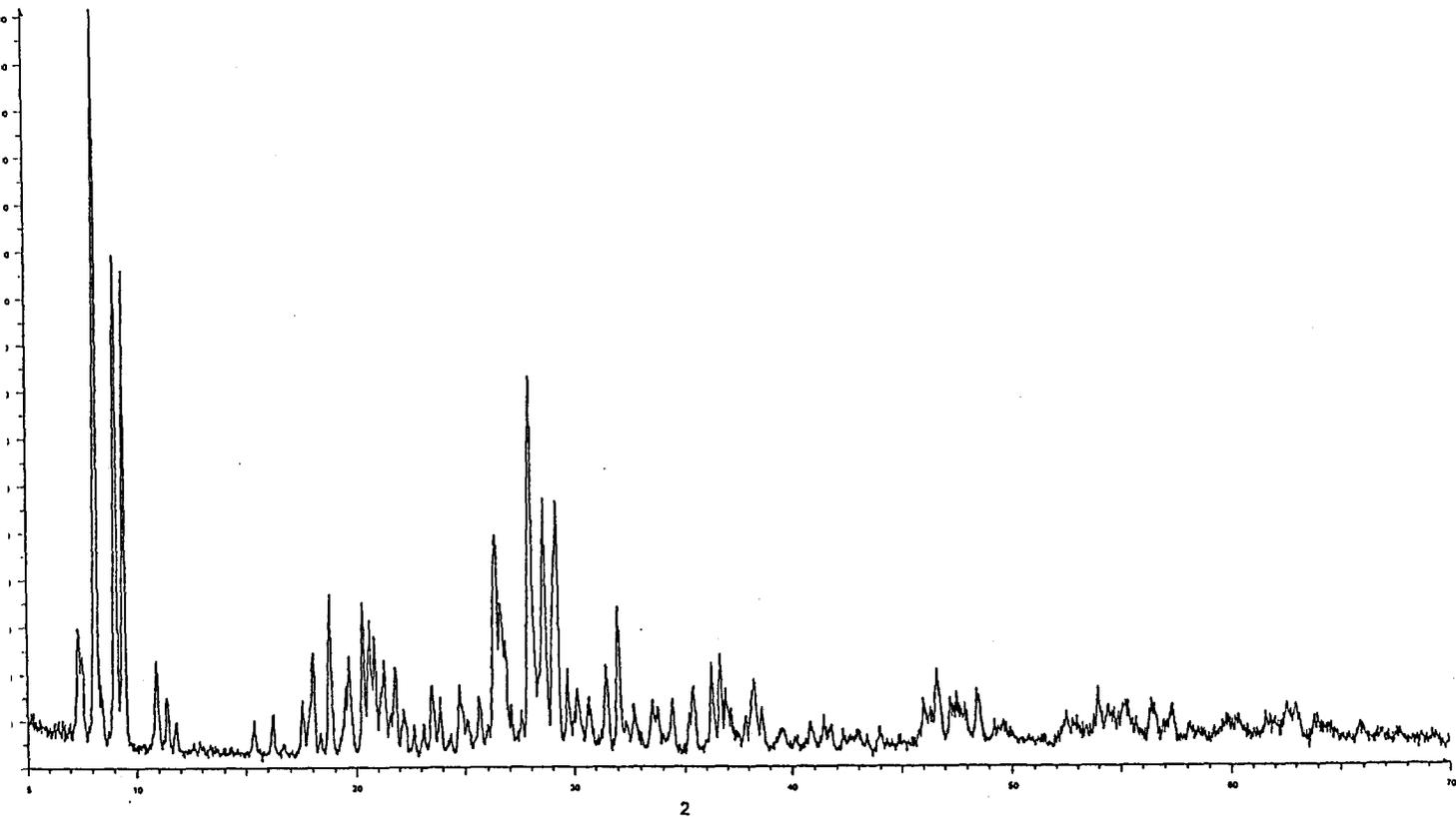
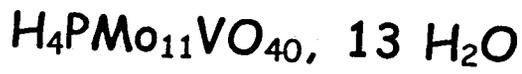
C3NH4PMo.RAW - File: NH4PMo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0  
Operations: Strip kAlpha2 0.514 | Import



C3PyrPMo.RAW - File: PyrPMo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0  
Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import

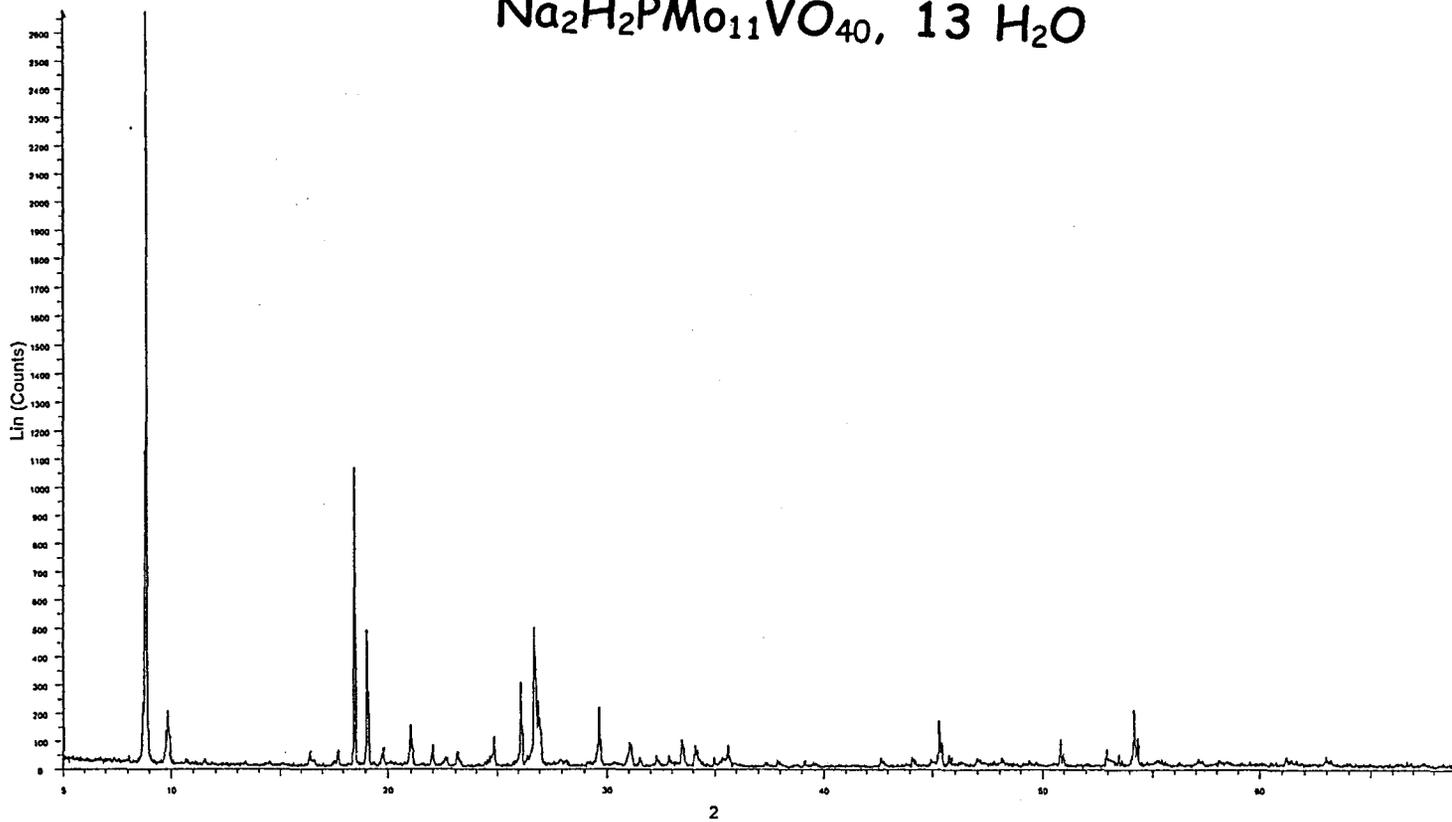


C3\TBAPMo.RAW - File: TBAPMo.RAW - Type: 2ThVTh locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Au  
Operations: Strip kAlpha2 0.514 | Import



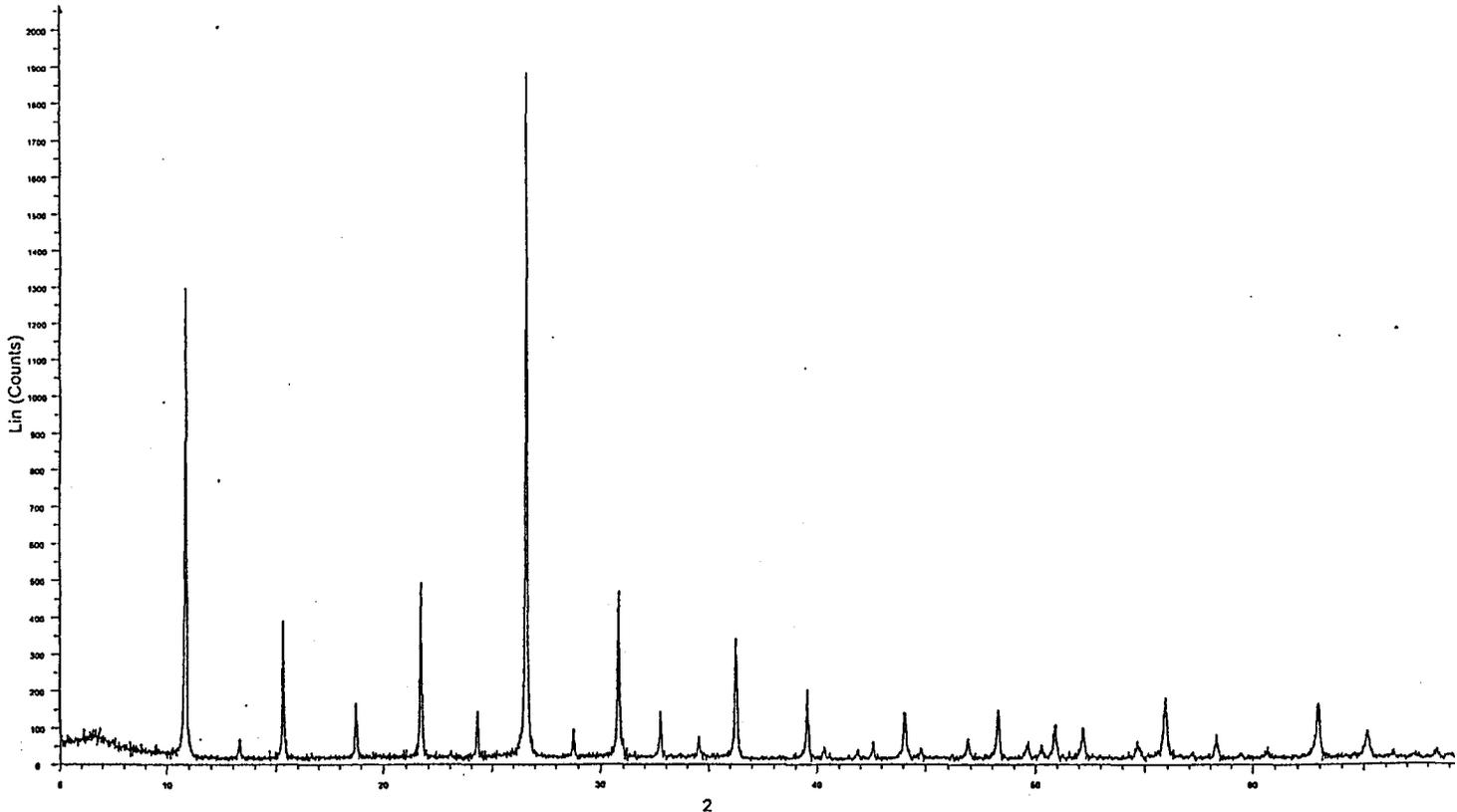
C3\H4PMoV.RAW - File: H4PMoV.RAW - Type: 2ThVTh locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 18. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 3 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta:  
Operations: Import

# $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$

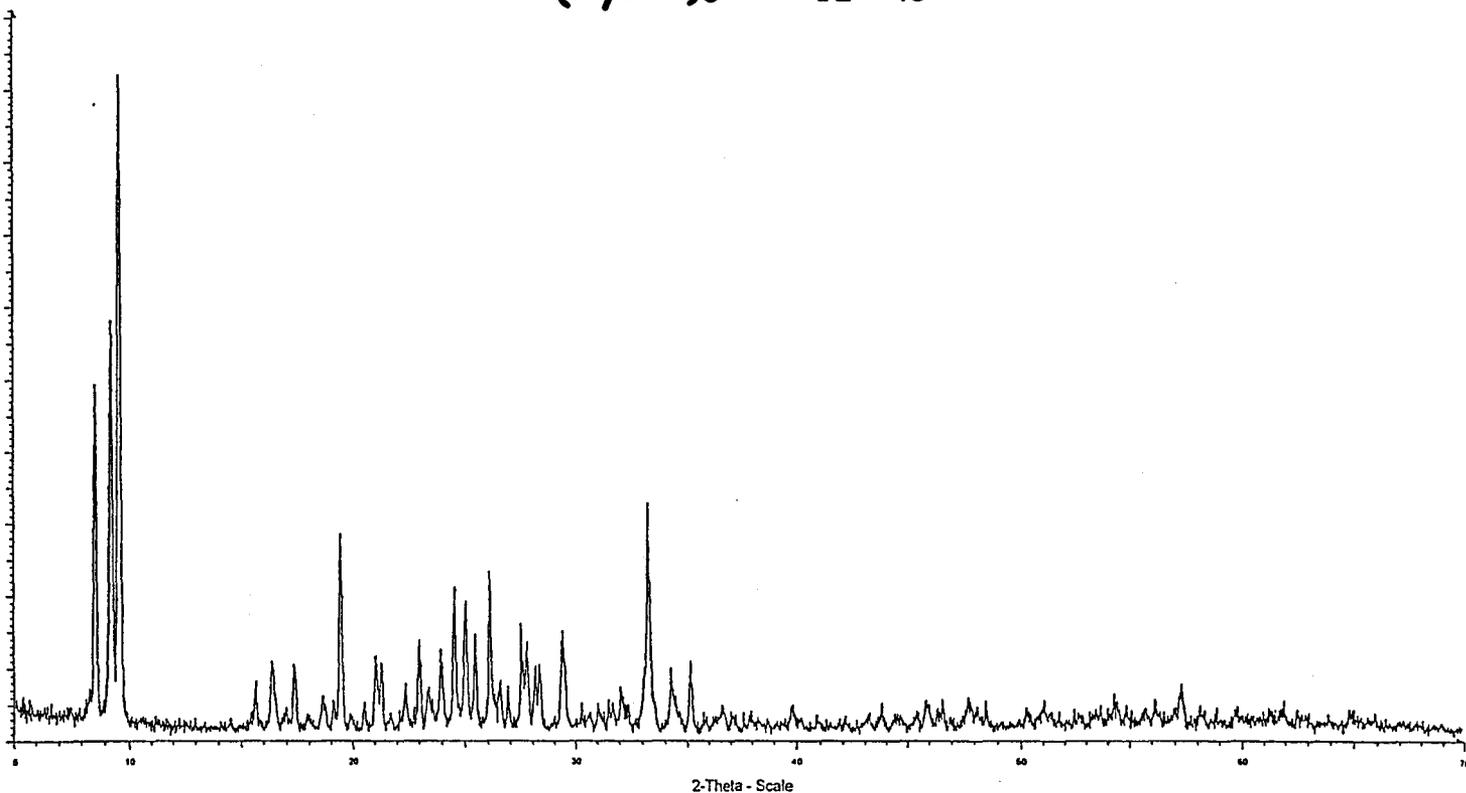


C3\NaPMoV.RAW - File: NaPMoV.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Operations: Import

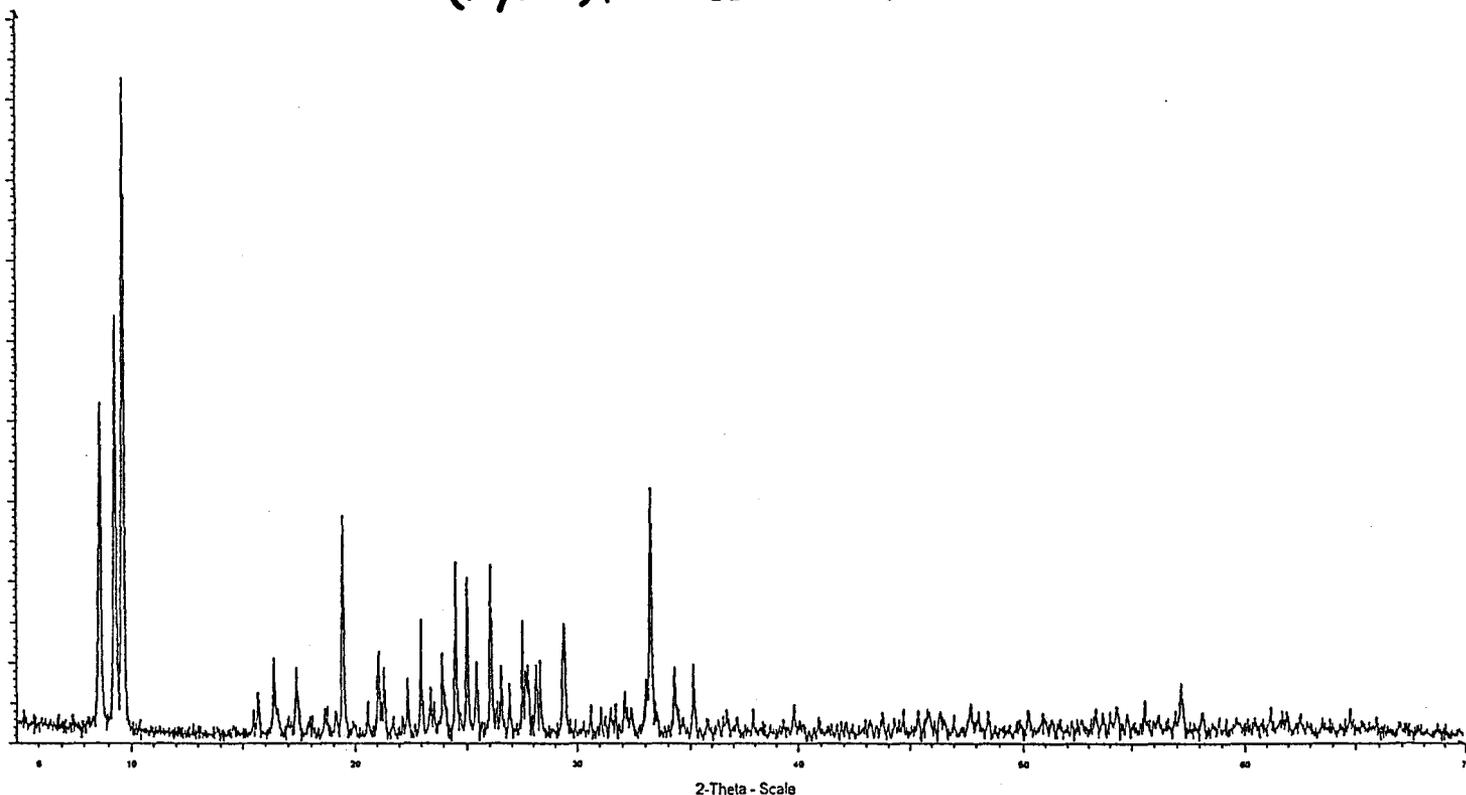
# $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$



C3\NH4PVCe.RAW - File: NH4PVCe.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import

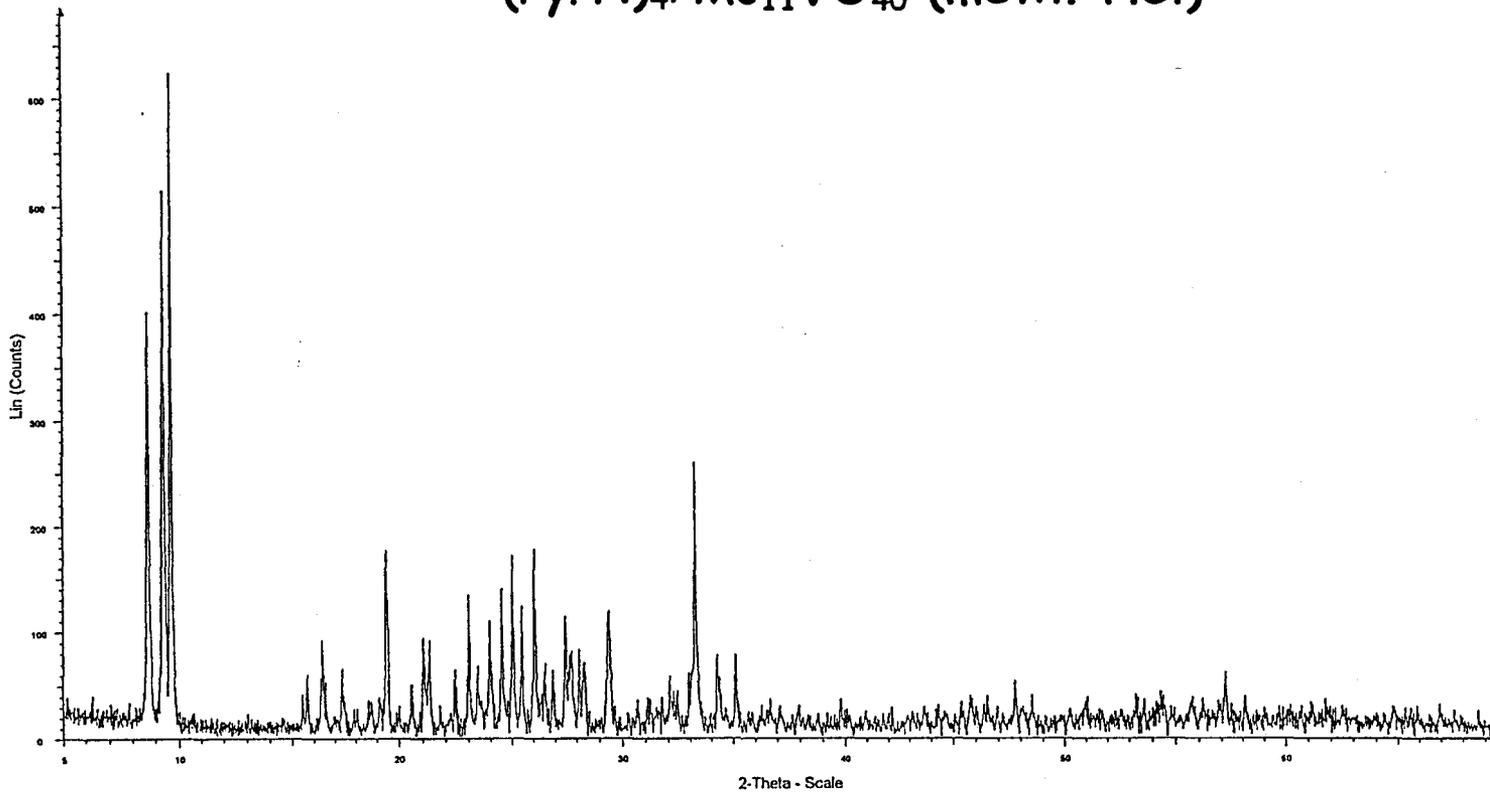


C:\Data\PyrPMoV.RAW - File: PyrPMoV.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0  
Operations: Import



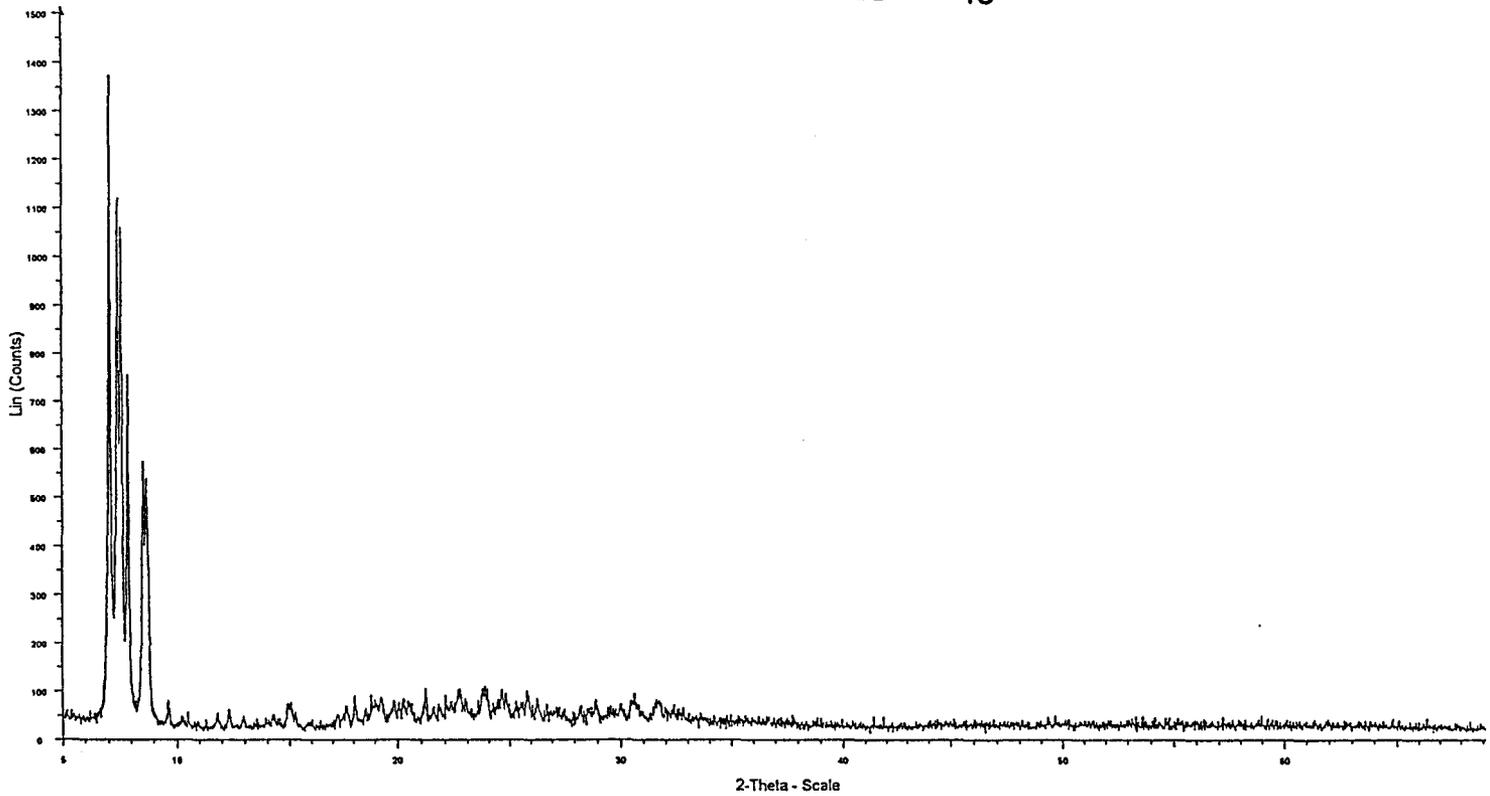
C3\PyrPVHBr.RAW - File: PyrPVHBr.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - A  
Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import

# $(\text{PyrH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (méth. HCl)



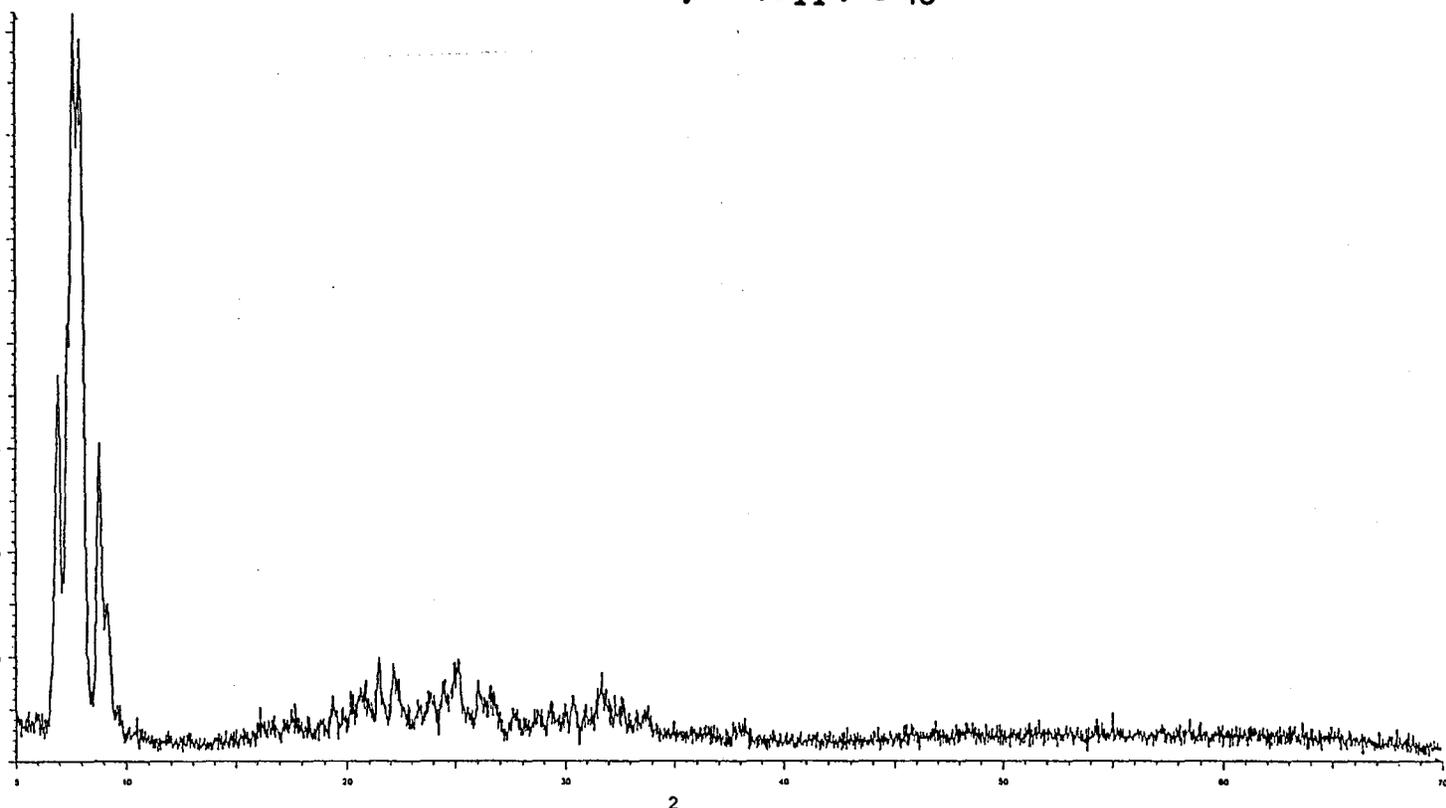
C31PyrPVHCl.RAW - File: PyrPVHCl.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - A  
Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import

# $(\text{TBA})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$



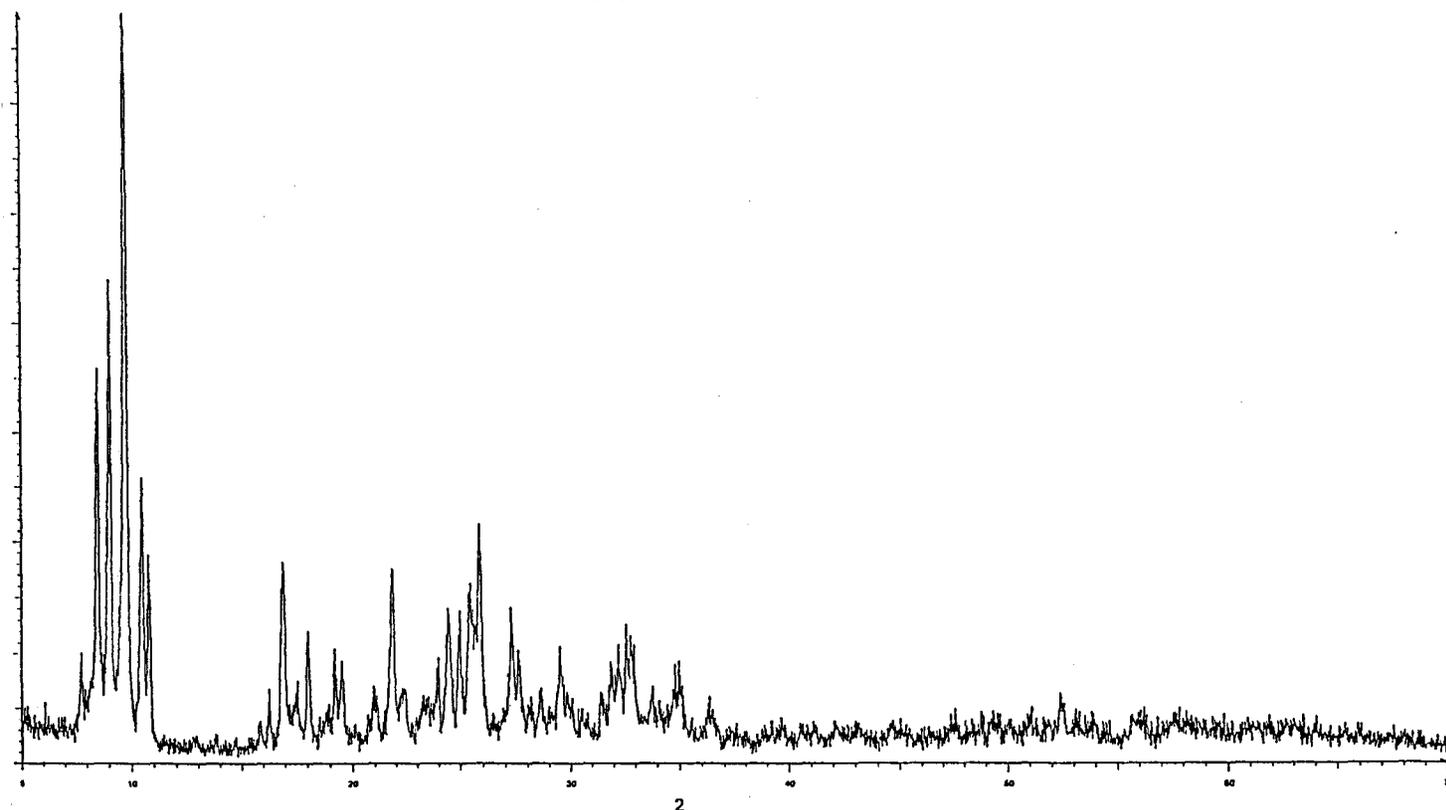
C31TBAPMOV.RAW - File: Tbpmov.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux  
Operations: Import

# Tribut, $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

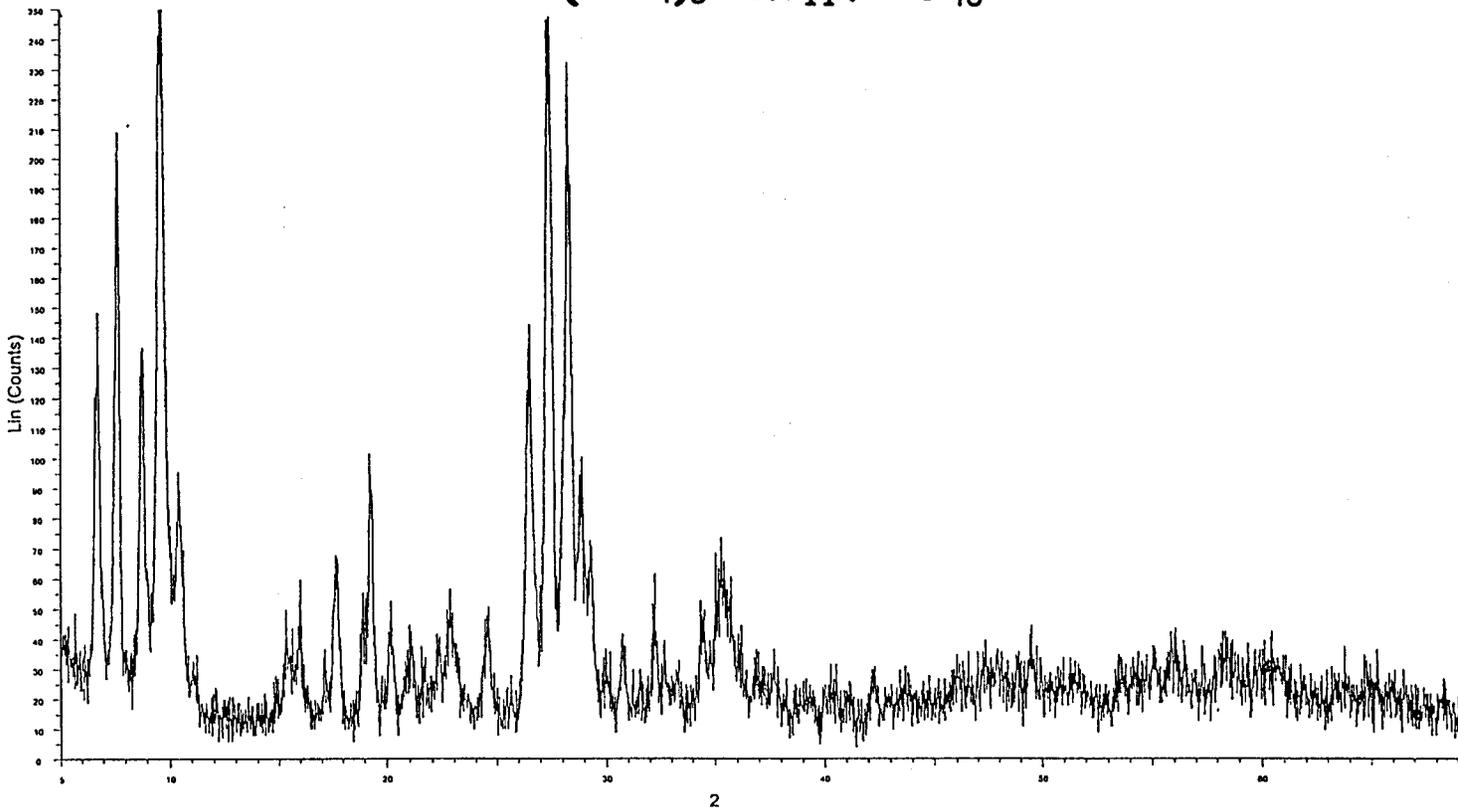


C3\tribupv.RAW - File: Tribupv.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 °  
Operations: Import

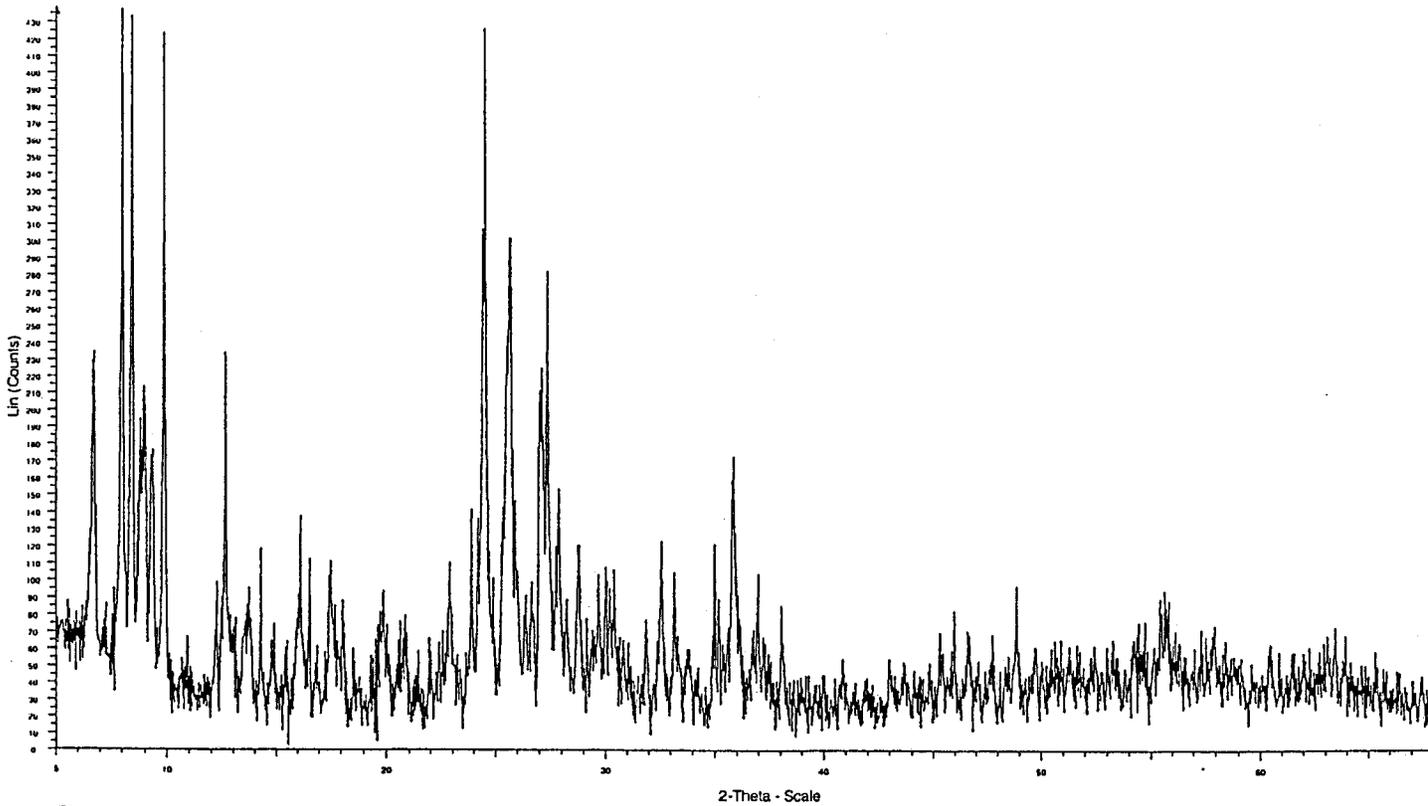
# Bipyr, $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$



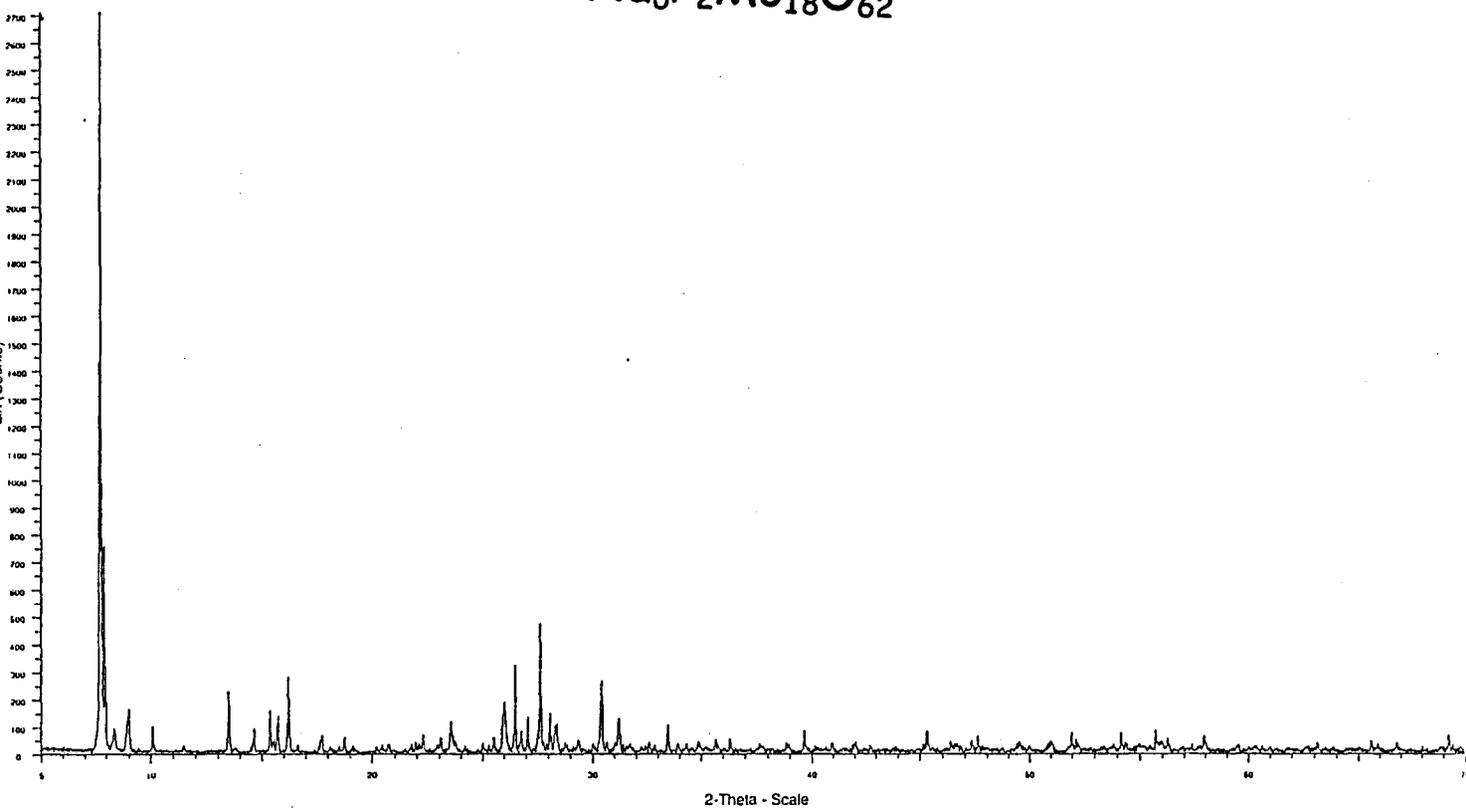
C3\BIPYRPV.RAW - File: Bipyrpv.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 °  
Operations: Import



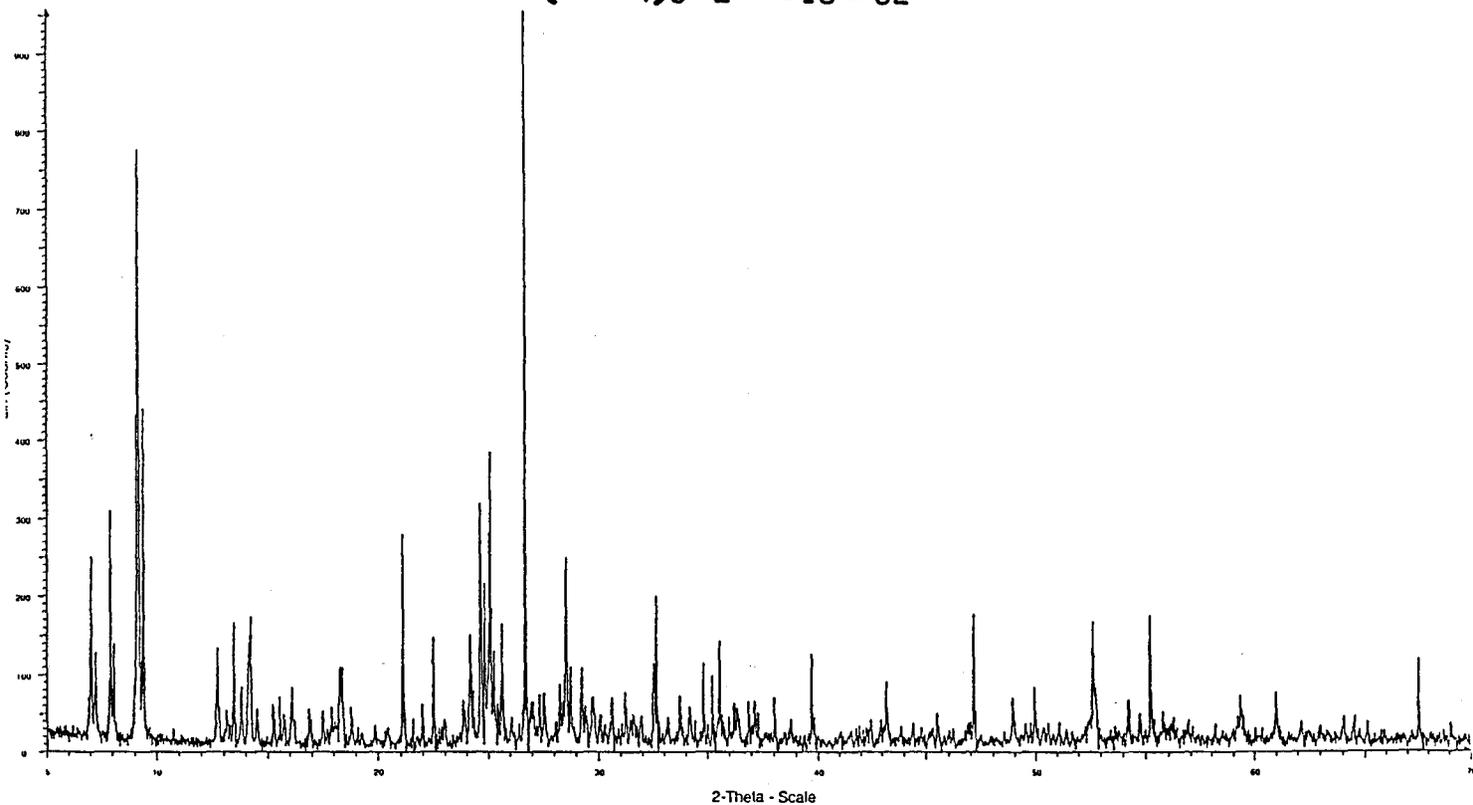
C3NH4PMoV.RAW - File: NH4PMoV.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta Operations: Import



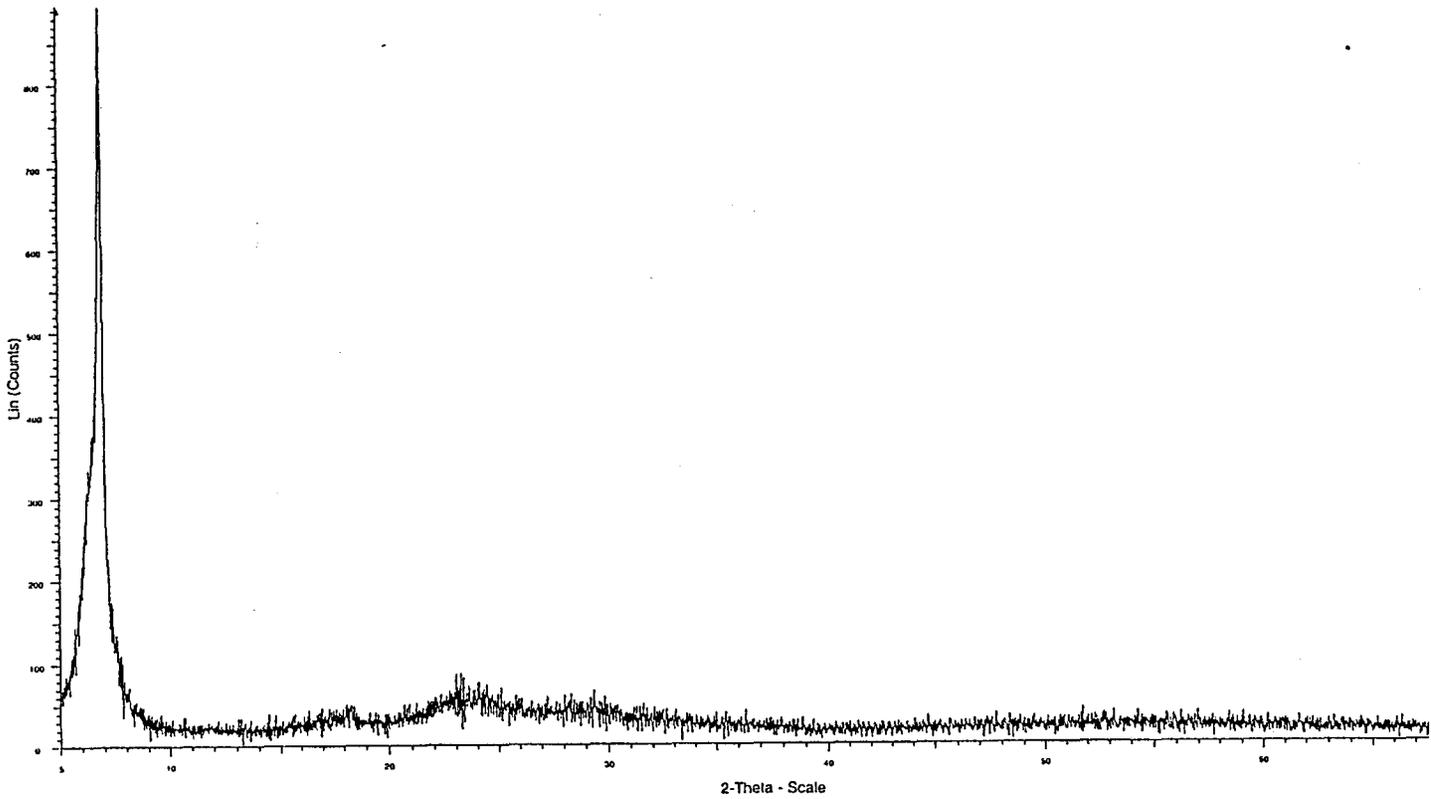
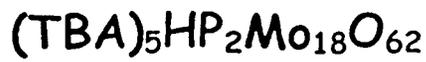
C3H6P2Mo.RAW - File: H6P2Mo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 17. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import



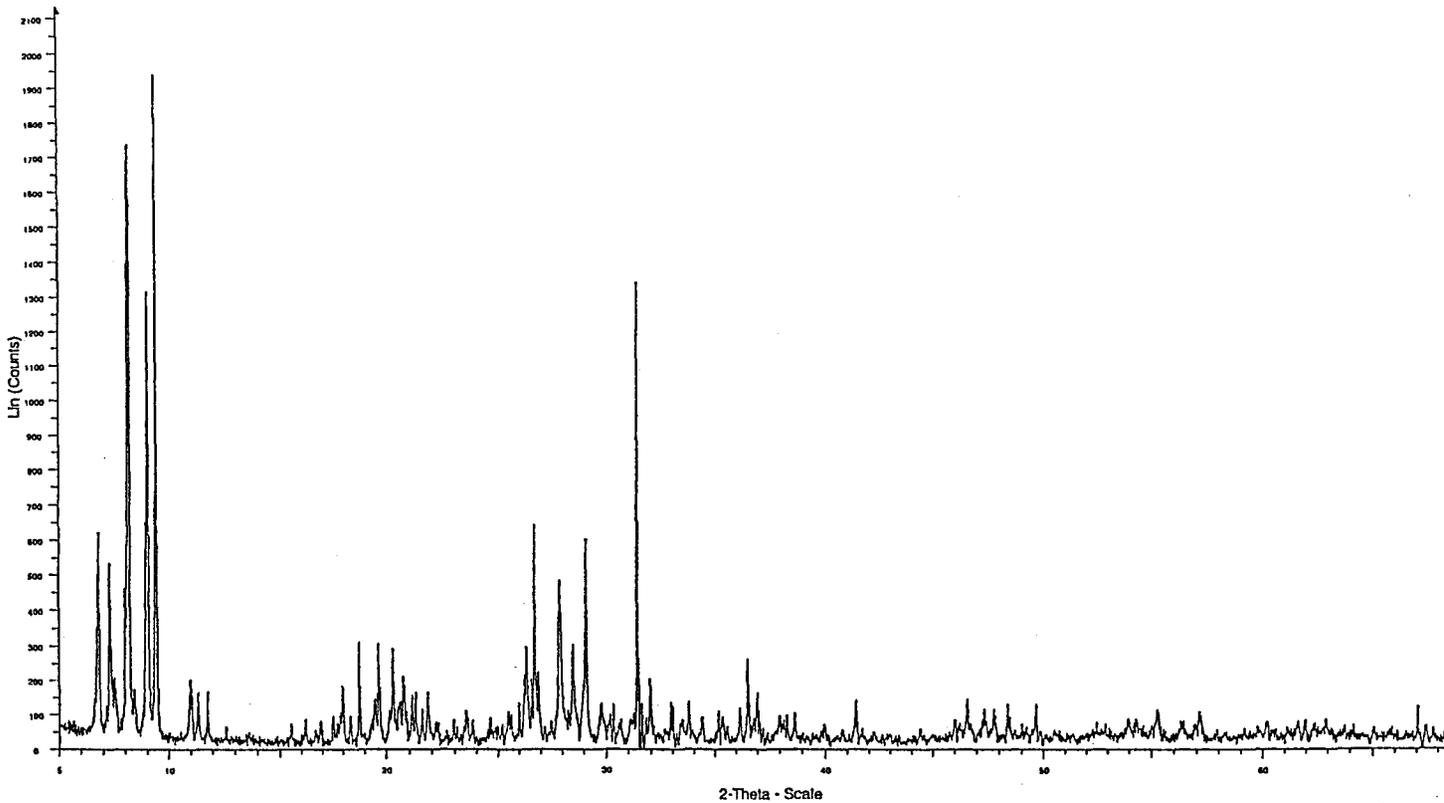
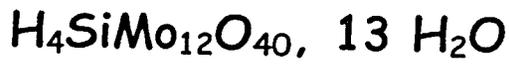
C:\Na6P2Mo.RAW - File: Na6P2Mo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import



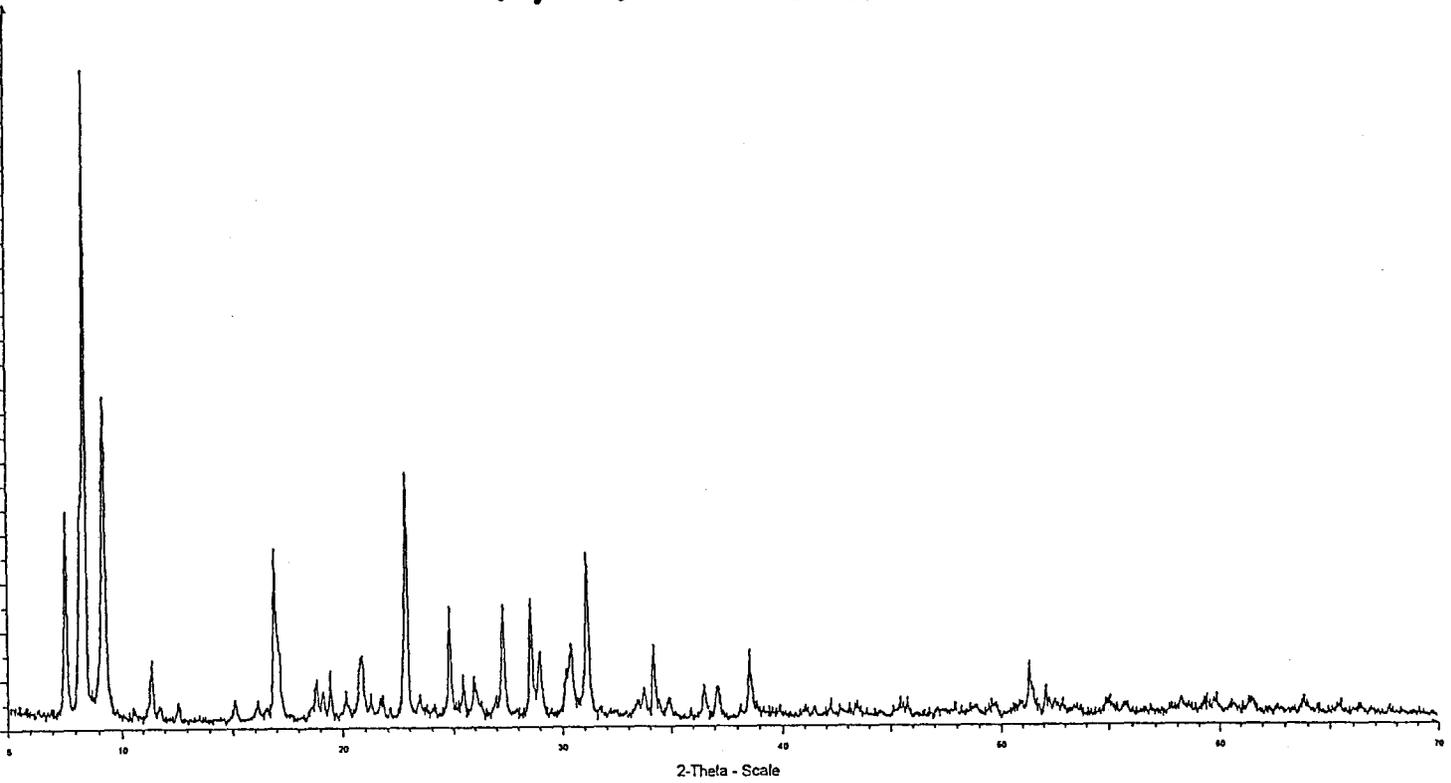
C:\NH4P2Mo.RAW - File: NH4P2Mo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import



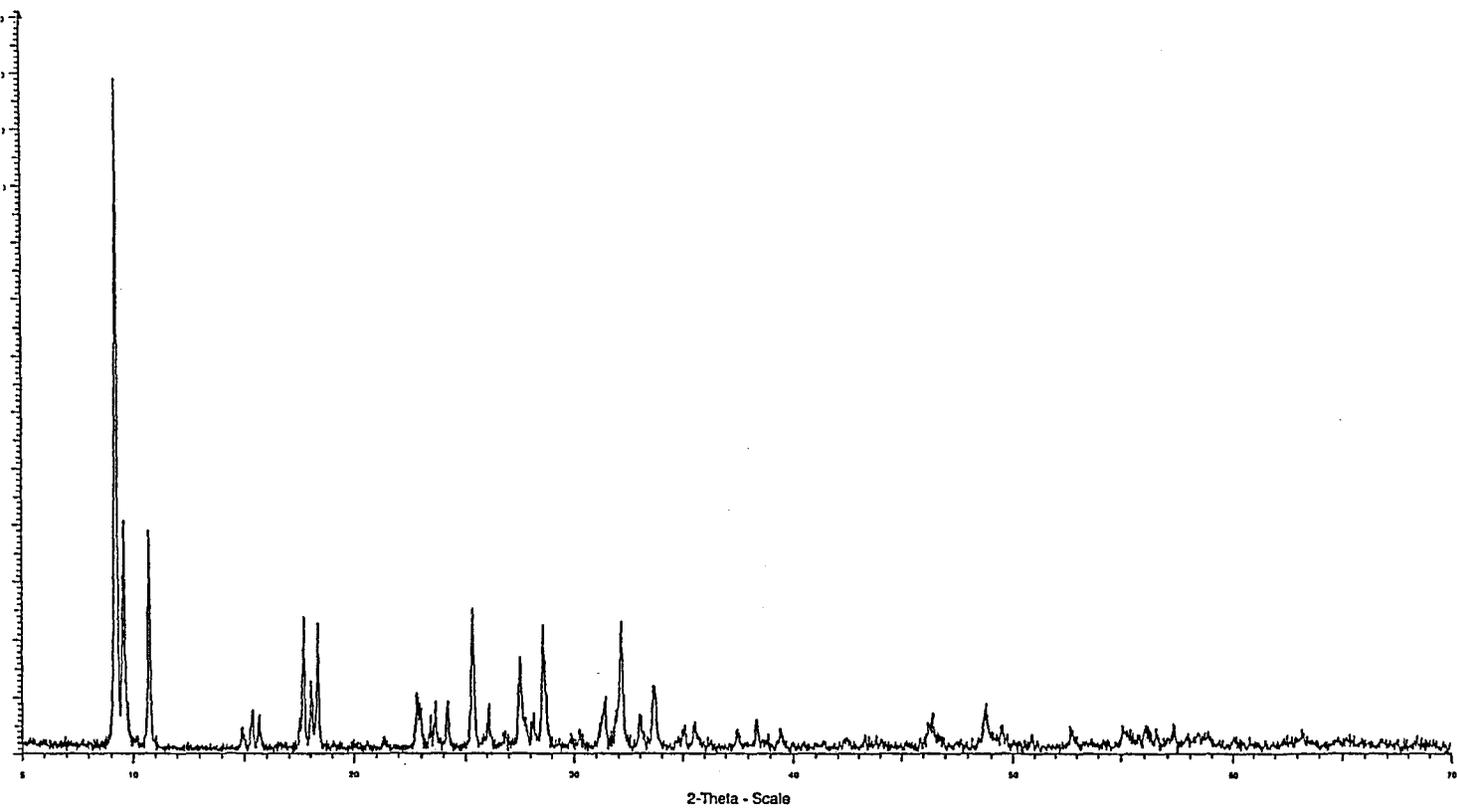
C3\TBA6P2Mo.RAW - File: TBA6P2Mo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 ° - Aux2: 0.0 ° - Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import



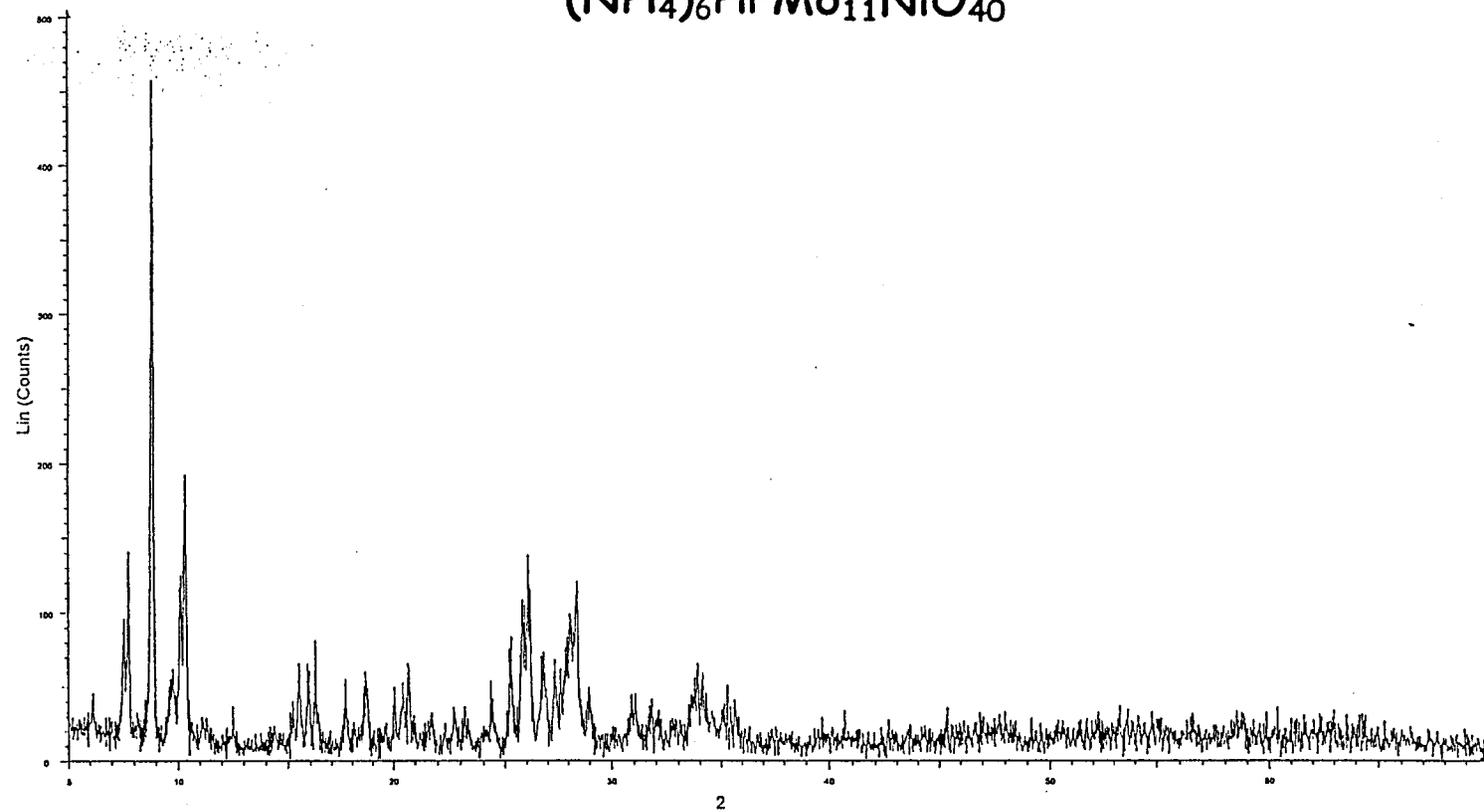
C3\H4SiMo.RAW - File: H4SiMo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 17. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 ° - Aux2: 0.0 ° - Operations: Strip kAlpha2 0.514 | Import



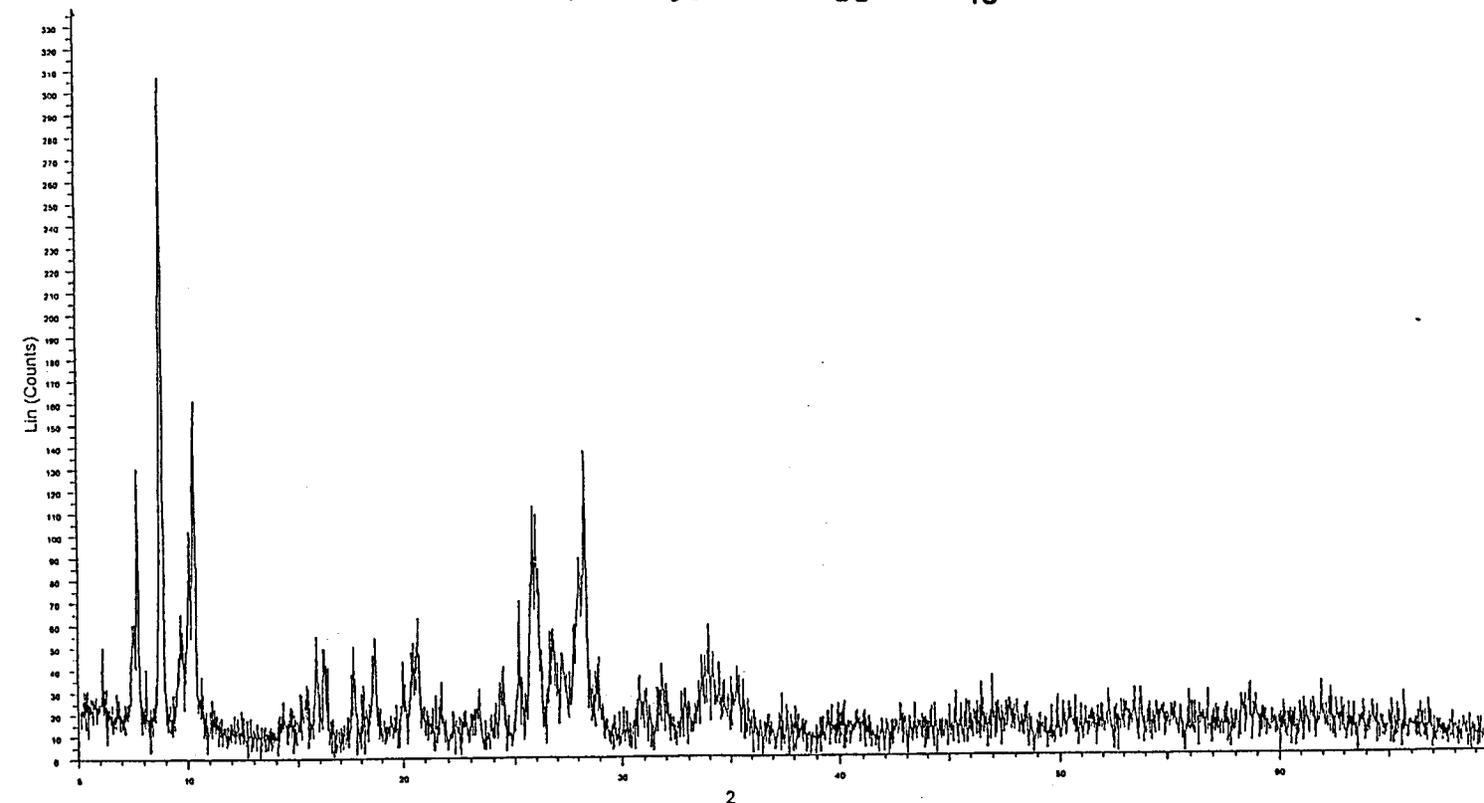
C3PyrSiMo.RAW - File: PyrSiMo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.020 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2  
Operations: Import



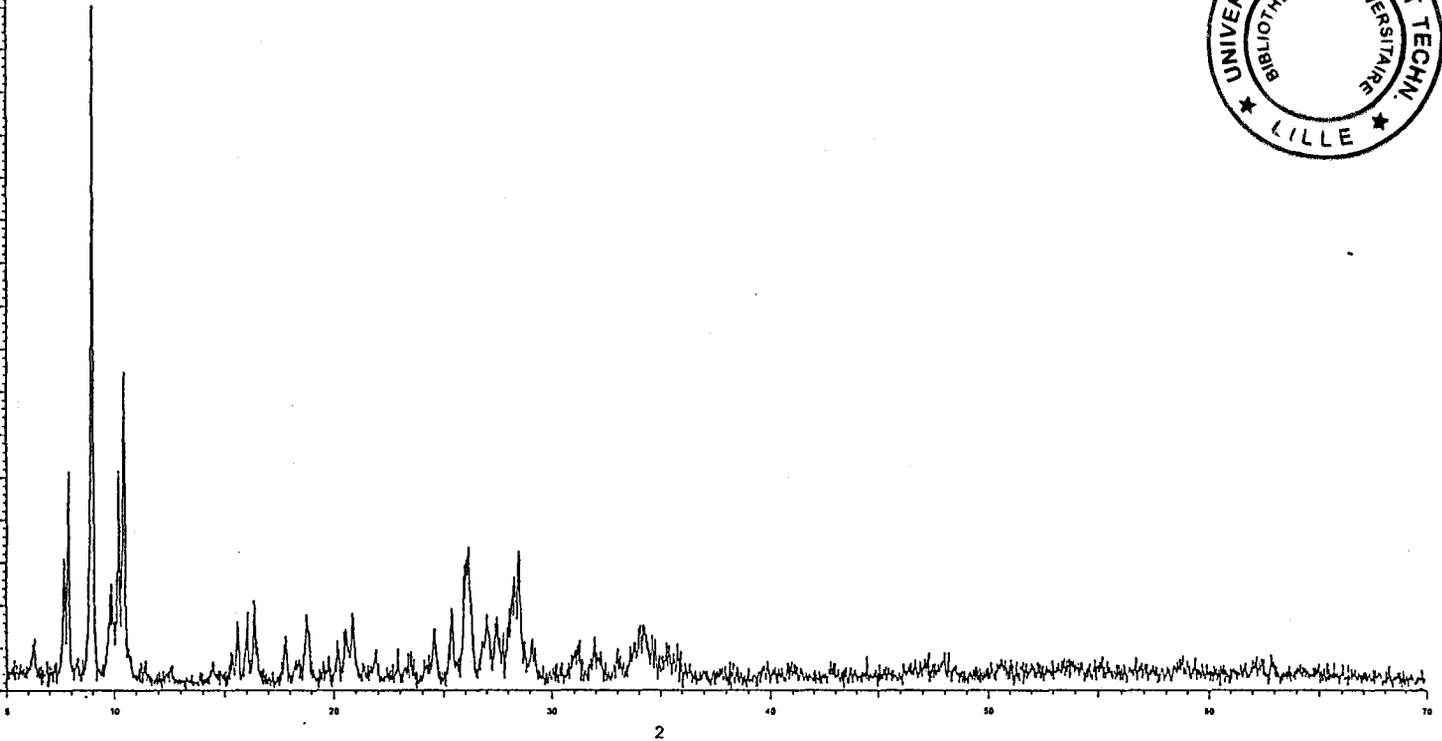
C3NH4SiMo.RAW - File: NH4SiMo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - A  
Operations: Strip kAlpha2 0.514 | Import



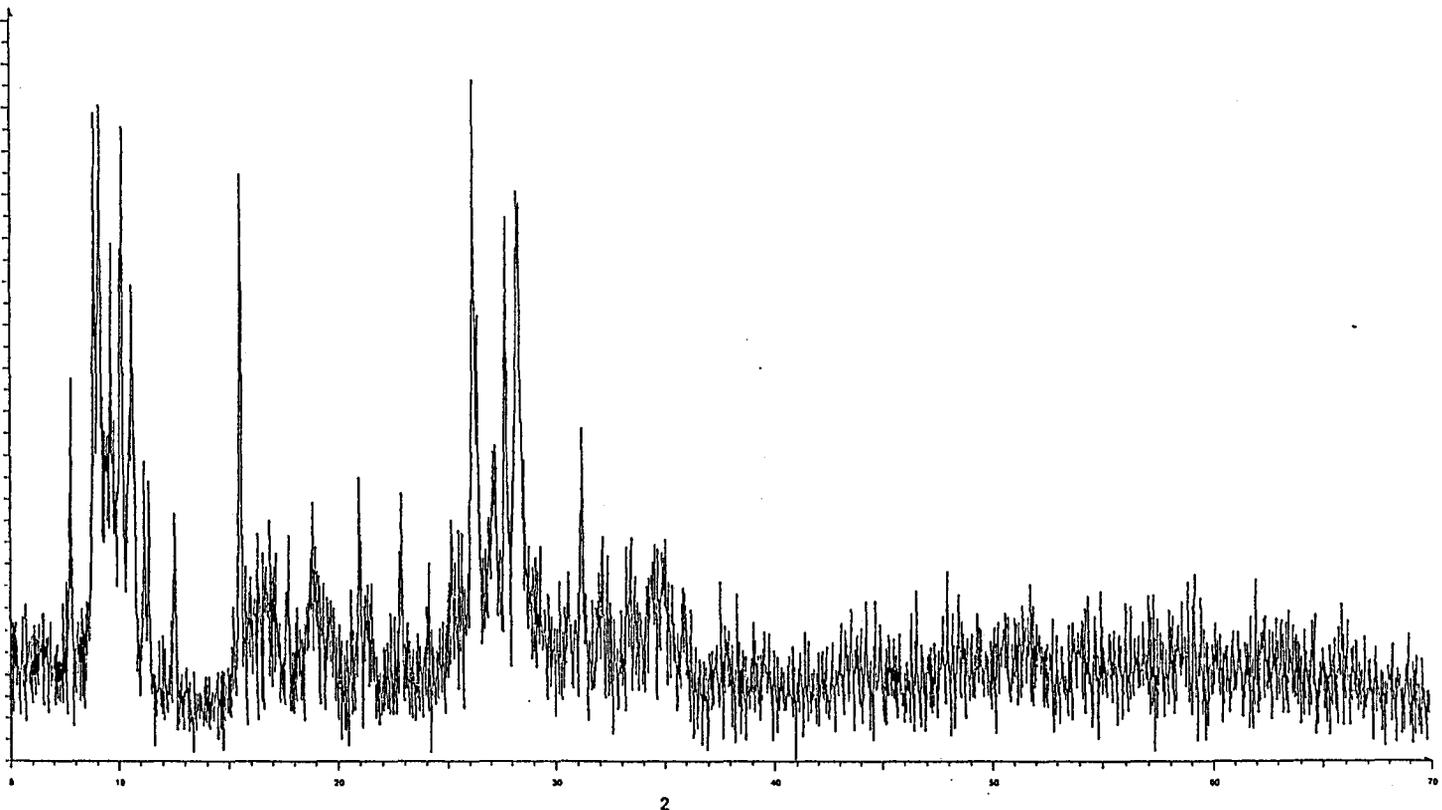
C3\PNi.RAW - File: PNi.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import



C3\PCo.RAW - File: PCo.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Phi Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import



C3\PCu.RAW - File: PZn.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 3 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Ph Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import



C3\PCu.RAW - File: PCu.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - P Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import