Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences et Techniques
www.fst-usmba.ac.ma

Année Universitaire : 2013-2014

Master Sciences et Techniques GMP

Génie des Matériaux et des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES SELS D' HETEROPOLYANIONS DE TYPE KEGGIN

Présenté par:

- **Mohammed EL HEND**

Encadré par:

- **Pr. Abdallah OULMEKKI (FST Fès).**

Soutenu Le 20 Juin 2014 devant le jury composé de:

- **Pr. A. OULMEKKI (FST Fès).**
- **Pr. A. BOUAYAD (FST Fès).**
- **Pr. A. EL HARRACH (FST Fès).**

Stage effectué au sein du Laboratoire de Chimie de Matière Condensée (LCMC FSF Fès).

Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences et Techniques
www.fst-usmba.ac.ma

2013/2014

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: Mohammed EL HEND

Titre : synthèse et étude électrochimique des sels d' hétéropolyanions de type Keggin

Résumé :

Ce travail porté sur la synthèse des sels d'hétéropolyanions phosphomolybdique de type Keggin, de formule $R_{n/p}[PMo_{12}O_{40}]$ avec R^{p+}= Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^{+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+})..

Nous avons montré par analyse spectroscopique IR et par diffraction des RX que la structure de Keggin de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$, nH_2O, a été conservée après la formation des sels correspondant.

Pour étudier l'effet du contre-cation sur le pouvoir oxydant de l'unité $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ nous avons effectué une étude électrochimique détaillée en utilisant la méthode de la voltammétrie cyclique, cette étude a montré que la substitution des protons H^{+} par des cations plus électronégatifs tels que Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} génère une augmentation du potentiel de réduction, a l'inverse, le potentiel de réduction diminué lorsque les protons ont été remplacés par des cations moins électronégatifs tels le Ba^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}.

Mots clés: Polyoxométallates, hétéropolyanions, structure de Keggin, voltamétriecyclique, potentiel de réduction.

Liste des abréviations

POMs : Polyoxométallates.
HPAs : Hétéropolyanions.
IPAs : Isopolyanions.
NDR : Résistance Négative Différentiel.
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.
DRX : Diffraction des Rayons X
pH : potentiel Hydrogène.
IR : Infra-rouge.
Ka : Constante d'acidité.

Liste des figures

Figure 1: Formation des polyanions en fonction de pH du milieu..... 8

Figure 2: Représentations structurales de trois isopolyanions de Lindqvist : (a) $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, (b) $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ et (c) $[Mo_7O_{24}]^{6-}$..... 8

Figure 3 : Représentations structurales de trois hétéropolyanions fréquemment rencontrés. 9

Figure 4: Représentation polyédrique schématique de la structure de α-Keggin..... 10

Figure 5: Les cinq isomères de structure de Keggin, (Les rotations des triades M_3O_{13} sont représentées par le rouge foncé)..... 11

Figure 6: Les espèces mono-et tri lacunaires dérivés de $[\alpha\text{-}XM_{12}O_{40}]^{n-}$..... 12

Figure 7: Les trois espèces mono-lacunaires provenant de l'isomère β..... 13

Figure 8: L'espèce lacunaire dérivée de l'hétéropolyanion $[\gamma\text{-}XM_{12}O_{40}]$..... 13

Figure 9: Structure secondaires des hétéropolyanions de type Keggin ou tétrahydroxonuim $H_9O_4^+$..... 14

Figure 10 : Structure secondaires des hétéropolyanions de type Keggin ou dihydroxonuim $H_5O_2^+$..... 15

Figure 11: Variation du potentiel de réduction de l'unité $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ en fonction de l'électronégativité des cations échangés (H^+, Cs^+, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, $Bi3^+$)..... 18

Figure 12 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N°1. 22

Figure 13 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N°2. 22

Figure 14 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N° 3..... 22

Figure 15 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N°4. 23

Figure 16 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 1 (poudre). 25

Figure 17: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 2 (poudre). 25

Figure 18 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 3 (poudre). 25

Figure 19: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 4 (poudre). 25

Figure 20: Allure général d'un cyclovoltamogramme typique d'un système redox réversible. 27

Figure 21: Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $H_3PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 27

Figure 22: Cyclovoltamogramme $\{-\boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{E}\}$ de 1 mM de $Ba_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 28

Figure 23: Cyclovoltamogramme $\{-\boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{E}\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Ca_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 29

Figure 24: Cyclovoltamogramme $\{-\boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{E}\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Mg_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 29

Figure 25: Cyclovoltamogramme $\{-\boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{E}\}$ d'un échantillon de 1 mM de $H_3PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 29

Figure 26 : Cyclovoltamogramme $\{-\boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{E}\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Zn_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 30

Figure 27 : Cyclovoltamogramme $\{-\boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{E}\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 30

Figure 28: Cyclovoltamogramme $\{-\boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{E}\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s. 30

Figure 29: Corrélation entre les potentiels de réduction des $R_{n/p}PMo12O40$ (R^{p+} = H^+, $Zn^{2+,}$ Co^{2+}, $Cu^{2+,}$ Ba^{2+} Zn^{2+} $Mg^{2+)}$ et électronégativité du contre-cation. 31

Listes des tableaux

Tableau 1 : tableau Rassembles les constantes d'acidité de quelques hétéropolyacides de Keggin et quelques acides minéraux dans l'acétone et dans l'acide acétique. 16

Tableau 2 : les bandes infrarouges d'adsorption des quatre spectres avec l'attribution des vibrations correspondantes. 24

Tableau 3 : tableau résume les paramètres électrochimiques du processus d'oxydoréduction de phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$. 27

Tableau 4 : Variation du potentiel de réduction en fonction d'électronégativité du contre cation. 31

Introduction générale

Aujourd'hui les concepts de la chimie verte sont peu à peu apparus comme une nécessité dans le monde entier, pour cela le développement des processus chimiques respectant l'environnement, reste parmi les grands objectifs d'actualité.

Ce travail fait appel aux polyoxométallates (POMs), oxydes moléculaires aux propriétés nombreuses et variées. Ces composés entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir des réactifs simples et peu polluants, ce qui permet de les considérer comme une matière première renouvelable.

Parmi les polyoxométallates, les hétéropolyanions de type Keggin (HPAs) de formule générale $H_n[XM_{12}O_{40}]$, où X=P ou Si et M=Mo ou W suscitent beaucoup d'intérêt ces dernières années dans plusieurs domaines tels que la catalyse, la médecine, l'électronique et la chimie analytique. En catalyse, leurs performances sont liées surtout à leurs propriétés redox et acido-basiques (présence de protons) simultanément, ce qui leur confère une propriété bi fonctionnelle **(1).**

Il en résulte que les polyoxométallates constituent de formidables catalyseurs, dans de nombreuses réactions de la chimie verte.

La première partie de ce mémoire présente une mise au point bibliographique contenant un aperçu sur l'historique des polyoxométallates, ainsi une des principales structures classiques, leurs propriétés, leurs formations, leurs caractéristiques et leurs applications dans différentes domaines.

La deuxième partie se localise sur les modes de synthèse des sels d'hétéropolyanions de types Keggin, en mettant en jeu l'auto-assemblage de l'entité principale de Keggin (anions $[X_xM_mO_y]^{n-}$), avec différentes cations métalliques en milieu aqueux, pour avoir l'influence de ces derniers sur le pouvoir oxydant de l'unité $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Passant tout d'abord par la caractérisation des catalyseurs synthétisés.

Finalement, après une Conclusion Générale, des annexes rassemblent les descriptions des principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Partie bibliographique

I. Historique

En 1826, Berzelius prépare à partir d'un mélange de molybdate d'ammonium et l'acide phosphorique, un précipité jaune qui est connu aujourd'hui sous le nom 12 molybdophosphonate d'ammonium $(NH_4)_3[PMoO_{40}]$ **(2)**. Quelques années plus tard, Struve a signalé l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$. Néanmoins en 1862, Marignac a découvert l'acides tungstosilicilique et leurs sels **(3).**

En 1929, L. Pauling a suggéré une structure de cage former par des octaèdres de MoO_6 formant une coquille enveloppant l'ion PO_4^{3-}, opposée à la Théorie Miolati et Rosenheim qui ont suggérés que les hétéropolyacides sont fondées sur l'hexa-coordination seulement **(4)**.

La première information définitive sur la structure des hétéropolyanions a été fournie par Keggin en 1933 par diffraction des rayons X, qui a trouvé que l'acide phosphotungstique se compose de quatre triades $\{M_3O_{13}\}$, constitué chacun de trois octaèdres $\{MO_6\}$, rassemblés autour d'un hétéroatome X selon une symétrie tétraédrique (Td). Au sein d'un même groupement, chacun des trois octaèdres est relié aux deux autres par mise en commun de deux arêtes d'une même face **(5)**.
A partir des années 1970, la chimie des POMs est considérablement élargie en raison du développement des techniques d'analyses, comme la diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et Raman ainsi que la RMN multi noyaux, ce qui permet d'approfondir les connaissances sur les caractéristiques structurelles des polyoxométallates.

II. Définition et formation des polyoxométallates

1) Définition

Les polyoxométallates (POMs) sont des oxydes moléculaires anioniques des métaux de transition, ces métaux sont généralement à haut degré d'oxydation, de masse molaire très élevée (2 à 3 Kg /mole), leur structure cristalline présente toujours des molécules d'eaux de solvatation. Les polyoxométallates forment une famille de composés extrêmement variée dont les propriétés relèvent de la chimie inorganique.
Le terme polyoxométallate regroupe une grande variété des clusters anioniques à bases des complexes oxo (O^{2-}) et des métaux de transition, en fonction de leur composition chimique, les polyoxométallates sont divisés en deux grands groupes : les isopolyanions et les hétéropolyanions.

1) Formation des polyoxométallates

Le mécanisme de la formation reste mal connu, même dans les exemples où existent des données complètes sur les équilibres. De nombreux facteurs interviennent sur les équilibres en solution, en résumé, la formation des polyoxométallates est souvent décrite comme un auto-assemblage.

Remarquons que de nombreuses synthèses de polyanions sont réalisées en milieu aqueux, les solvants non-aqueux (apolaires), ainsi que la technique hydrothermale ouvrent des voies à de nombreuses synthèses.

La figure suivante résume la filiation simple, qui à partir de la brique élémentaire $[MO_x]^{n-}$, conduit aux polyanions par polycondensation, à faibles valeur de pH.

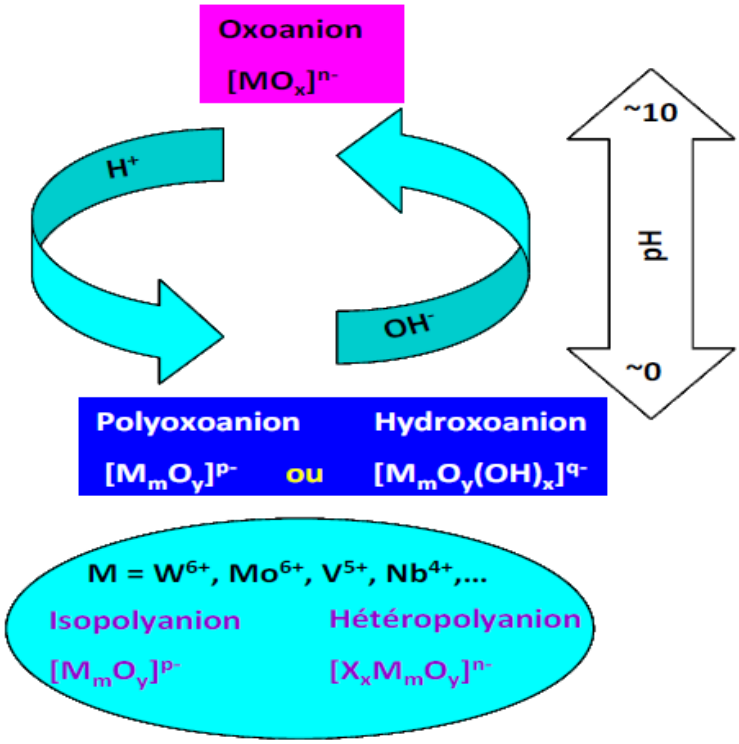


Figure 1: Formation des polyanions en fonction de pH du milieu.

On obtient des isopolyanions (IPAs), de formule $[M_mO_y]^{p-}$, lorsque la condensation a lieu entre des centres métalliques M de même nature, Comme illustre la Figure 2.

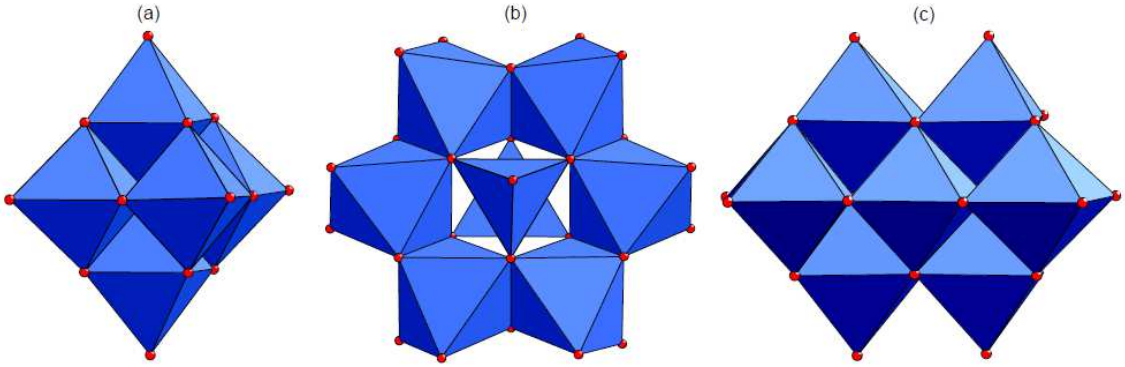


Figure 2: Représentations structurales de trois isopolyanions de Lindqvist : (a) $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, (b) $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ et (c) $[Mo_7O_{24}]^{6-}$.

Les hétéropolyanions (HPAs) de formule $[X_xM_mO_y]^{n-}$ contiennent un ou plusieurs hétéroatomes X, la condensation des octaèdres $[MO_6]$ s'effectuer généralement autour d'un groupement ou des groupements assembleur(s) contenant

l'hétéroatome X, (voir Figure 3). Cet hétéroatome est un atome autre que le centre métallique M qui peut être un élément du bloc p, d ou f. La nature de l'hétéro-élément est peu restrictive et entraîne donc une grande diversité de composition, de charge, de structure et de propriétés.

Les hétéroatomes X les plus couramment utilisés sont le phosphore, le silicium, le soufre ou encore l'arsenic, en environnement tétraédrique. Il peut également s'agir d'aluminium ou de fer, en environnement octaédrique (figure 3). Les hétéropolyanions sont caractérisés par le rapport M/X, par exemple le rapport M/X = 12/1 caractérise la série de Keggin, alors que la série de Wells-Dawson présente le rapport M/X = 18/2 **(6)**.

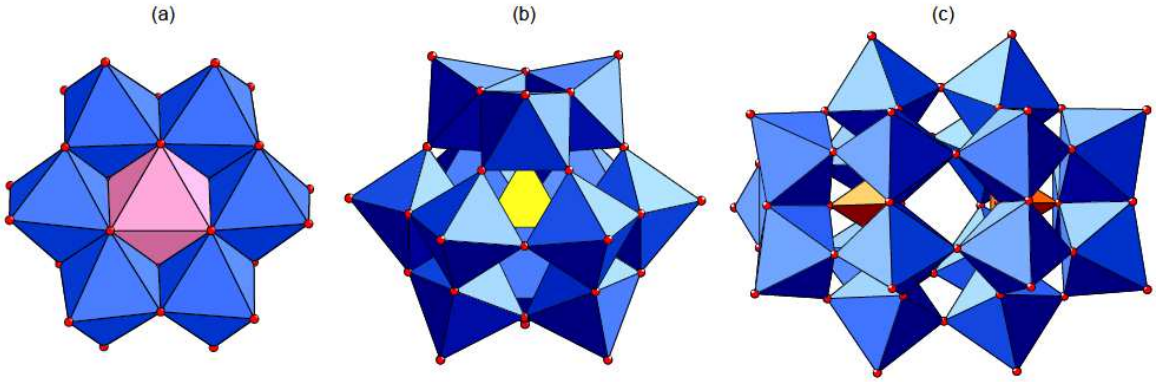


Figure 3 : Représentations structurales de trois hétéropolyanions fréquemment rencontrés.

- ✓ (a) polyanion d'Anderson $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$ (M = Mo et X = Al, Fe).
- ✓ (b) polyanion de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (M = Mo, W et X = P, Si) .
- ✓ (c) polyanion de Dawson $[X_2M_{18}O6_2]^{n-}$ (M = Mo, W et X = P, As, S).

Dans la suite de cette partie, nous nous intéressons le plus aux hétéropolyanions de type Keggin (structure de base des échantillons étudiés dans la partie pratique), en détaillant les fragments constituants, les isomères de structure et ainsi ses dérivés lacunaires.

III. La série de KEGGIN : M/X = 12/1

1. *L'hétéropolyanion Keggin saturé [α-$XM_{12}O_{40}$]*

Ce modèle a été précisé en 1933 par Keggin qui a déterminé la structure de $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ par diffraction des Rayons X **(7)**. Dans ce modèle, l'hétéro élément est lié à quatre atomes d'oxygène, formant un tétraèdre d'une part, d'autre part chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre. Le groupement de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupe tri métallique M_3O_{13}. Ces groupes tri métalliques sont reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents; le sommet commun aux trois octaèdres de groupement M_3O_{13} est lié à l'hétéro-élément central. Au total, les quatre groupements M_3O_{13} rassemblés autour de l'hétéro-élément central forment $[(XO4)\ M_{12}O_{36}]$.

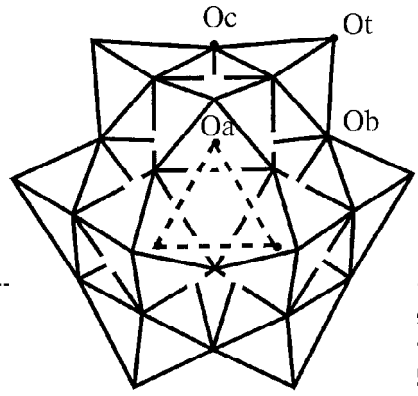


Figure 4: Représentation polyédrique schématique de la structure α-Keggin.

- ✓ Oa, un atome d'oxygène commun au tétraèdre de PO_4 et à un groupe tri-métallique.
- ✓ Ob un atome d'oxygène reliant deux groupes tri-métalliques, par sommet.
- ✓ Oc, un atome d'oxygène reliant deux octaèdres de MoO_6 l'intérieur d'un groupe tri métallique, par arrêt.
- ✓ Ot, un atome d'oxygène terminal.

2. *Isomérie des hétéropolyanions de Keggin*

L'existence des axes ternaires de symétrie dans la structure de Keggin conduit forcément à différentes rotations possibles donnant naissance à plusieurs isomères de structure. Théoriquement cinq isomères de structure de type Keggin sont possibles, mais il y on a actuellement que trois que font objet d'une synthèse réussie à l'état pur qui sont α, β et γ.
Des calculs montrent que les structures ε et δ semblent devenir stables si chacun des 12 métaux de transition formant la structure de la molécule existe l'état d'oxydation (V) **(8)**.
Dolbecq et al. En 2002 ont synthétisé et isolé la première structure de type ε-$PMo_{12}O_{40}$ stabilisée par des lanthanides. Cette molécule n'a pas de forme soluble stable en solution **(9)**.
Une rotation de π/3 de l'un des quatre groupements M_3O_{13} dans l'isomère α donne l'isomère β, confirmée par Sasaki **(10)**, lors d'une étude effectuée sur l'ion $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.
Une rotation de π/3 de deux fragments M_3O_{13} parmi les quatre donne l'isomère γ. Cette structure a été synthétisée et isolée par Tézé *et al*. **(11)** en 2001. Les deux autres structures, δ et ε, ont d'abord été imaginées par rotation successive de trois ou quatre groupements tri-métalliques. Une rotation de π/3 de trois fragments M_3O_{13} donne naissance à l'isomère δ **(12)**. Finalement, le cinquième isomère obtenu par une rotation de π /3 de tous les fragments porte le nom d'isomère ε, appelé aussi 'anti-Keggin' repris récemment par Contant et al **(13)**, (Voir figure 5).

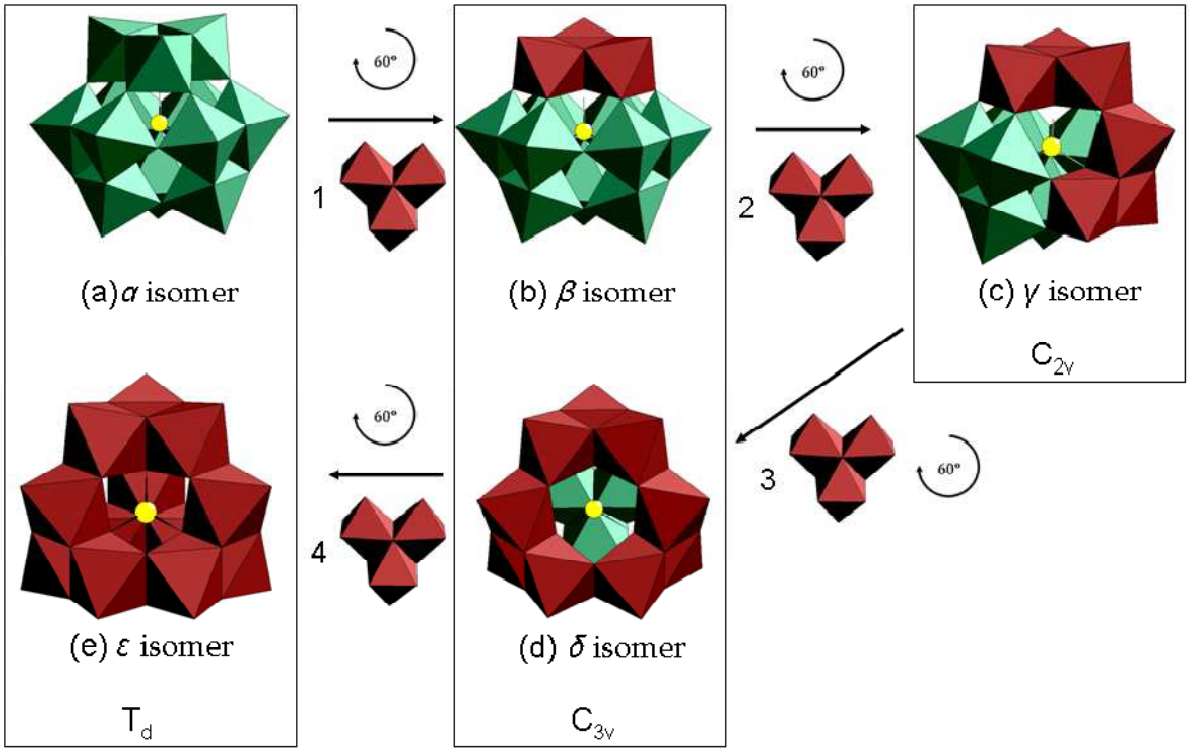


Figure 5: Les cinq isomères de structure de Keggin, (Les rotations des triades M_3O_{13} sont représentées par le rouge foncé).

3. *Les espèces lacunaires d'hétéropolyanions de Keggin*

Les hétéropolyanions de Keggin normalement ne sont stable qu'à faible valeurs de pH (≤ 3,0), donc une augmentation du pH de milieu conduit l'enlèvement des atomes centraux ce qui génère des espèces lacunaires.

Le traitement de ces structures par une solution basique appropriée sous des conditions expérimentales contrôlées (pH, température, concentration,…) permet d'enlever un ou plusieurs centres métalliques**(14)**. L'espèce issue de cette opération porte le nom de composé lacunaire, ou composé à structure ouverte qui appartient encore à la série de Keggin.

a. Les espèces Lacunaires provenant de l'isomère α

Le α-isomère génère trois espèces lacunaires (Voir Figure 6) :

- ✓ $[\alpha\text{-}XM_{11}O_{40}]^{p-}$: par élimination d'un octaèdre.
- ✓ $[A\text{-}\alpha\text{-}XM_9O_{40}]^{q-}$: par élimination d'une triade de coin partagés.
- ✓ $[B\text{-}\alpha\text{-}XM_9O_{40}]^{m-}$: par élimination d'une triade de bord partagé **(15-16)**.

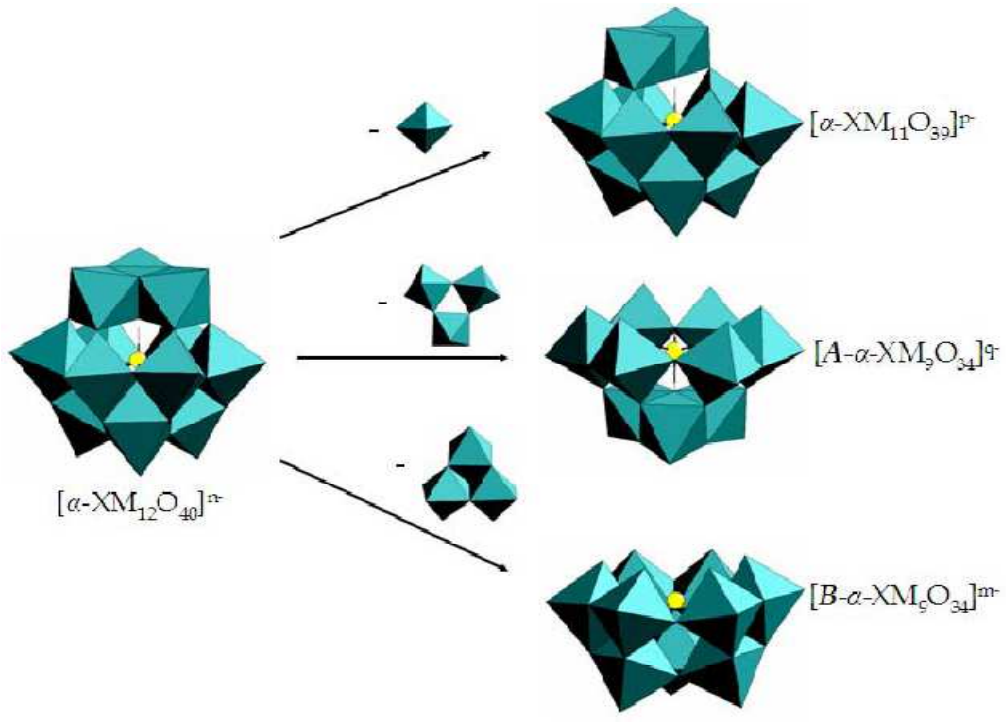


Figure 6: Les espèces mono-et tri lacunaires dérivés de [α-$XM_{12}O_{40}$] $^{n-}$.

b. Les espèces Lacunaires provenant de l'isomère β

Dans le cas de l'isomère β, la symétrie est réduite par rapport à l'isomère α.

Chaque fois par élimination d'un octaèdre, trois espèces mono-lacunaires sont connus, à savoir β1, β2 et β3. L'espèce mono vacante de β1 est générée par l'élimination d'un octaèdre face à la triade rotation, tandis que l'espèce de β2 est produite par l'élimination d'un octaèdre de la courroie de M_6O_{27} milieu. Enfin, la β3 Espèce mono lacunaire est générée par élimination d'un octaèdre dans la triade de rotation (Figure 7). **(15-16)**.

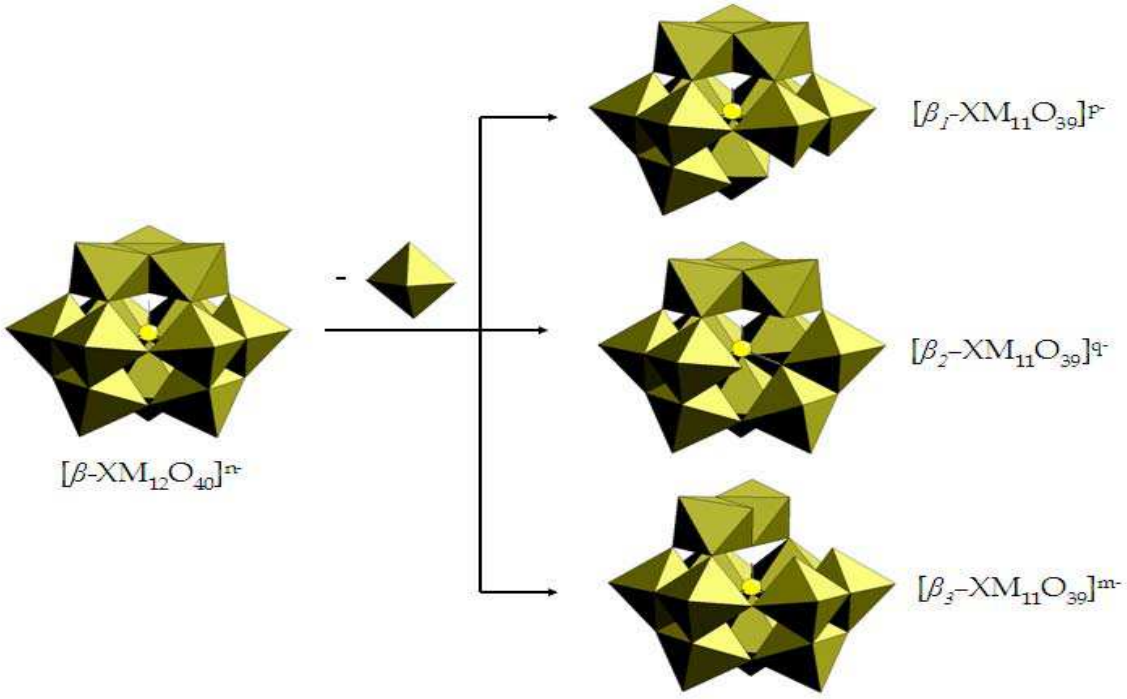
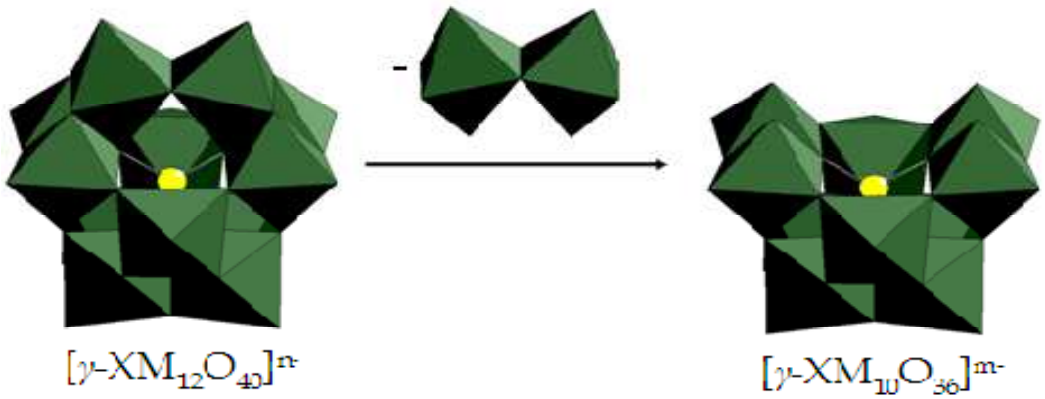


Figure 7: Les trois espèces mono-lacunaires provenant de l'isomère β.

c. L'espèce Lacunaire provenant de l'isomère γ

Il ya qu'une seule espèce lacunaire observée de l'isomère γ, à savoir le di-lacunaire $[\gamma\text{-}XM_{10}O_{36}]^{m-}$, qui est obtenu par élimination de deux octaèdres mise en commun par arrêt **(17)**, comme l'illustre la figure 8.

Figure 8: L'espèce lacunaire dérivée de l'hétéropolyanion [γ-$XM_{12}O_{40}$].



4. Structure secondaire des hétéropolyanions de type Keggin

A basse température (4°C) les hétéropolyacides cristallisent avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 6 et

31. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau à 13 molécules d'eau. Les protons s'associer a deux ou à quatre molécules d'eau pour former des ponts dihydroxonuim $H_5O_2^+$ ou tétrahydroxonuim $H_9O_4^+$ entre les différentes unités de Keggin (figures 9-10).

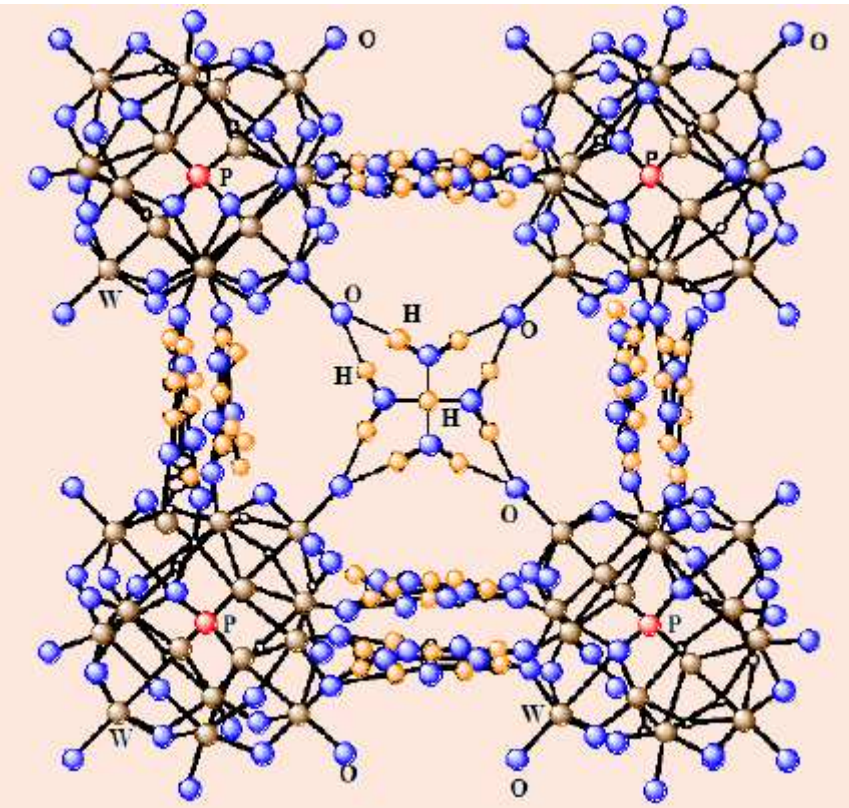


Figure 9: Structure secondaires des hétéropolyanions de type Keggin ou tétrahydroxonuim $H_9O_4^+$.

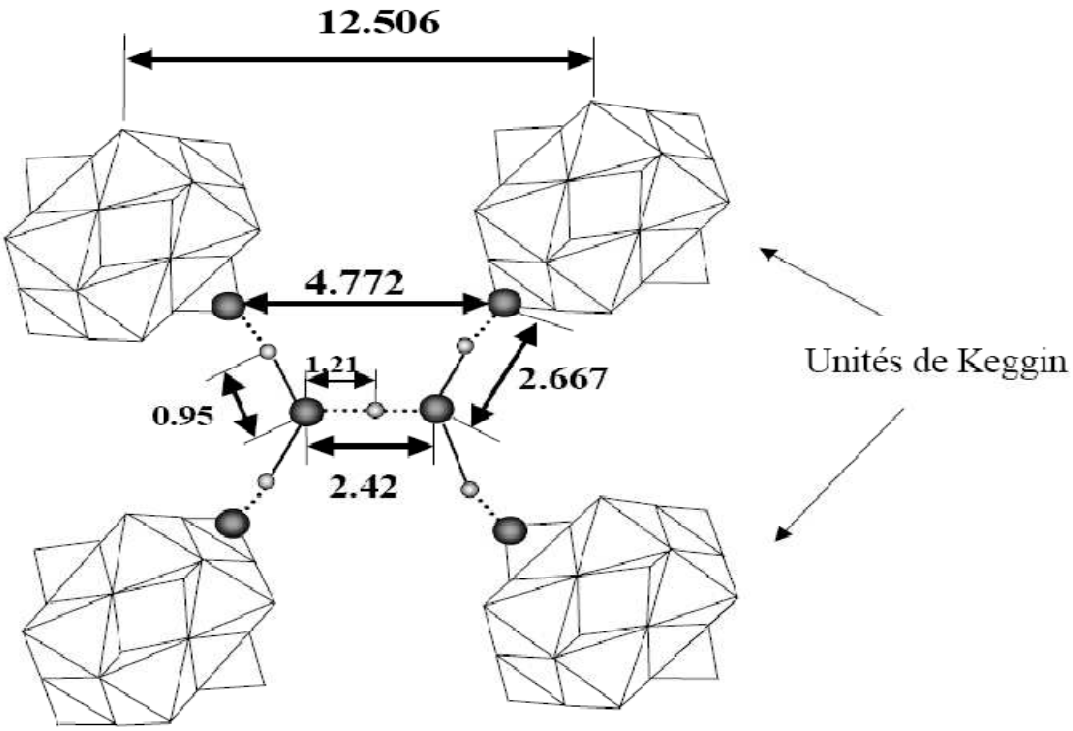


Figure 10 : Structure secondaires des hétéropolyanions de type Keggin ou dihydroxonuim $H_5O_2^+$.

IV. Sels d' hétéropolyanions de type Keggin

Les hétéropolyanions sont des catalyseurs très efficaces pour de nombreuse applications mais ils présentent certain inconvénients : faible stabilité thermique et faible surface spécifique. Pour remédier ces problèmes plusieurs méthodes sont alors possibles.

Parmi ces méthodes en trouves la préparation des sels correspondant, il est connu que certains sels d'hétéropolyacides (par exemple les sels d'ammonium) sont plus stables a la dégradation que les acides correspondant **(35)**. Ainsi il a été montré que l'utilisation des sels non stœchiométriques permet l'obtention des catalyseurs thermiquement plus stable **(36-37)**. De plus les sels de $H_3PW_{12}O_{40}$ où le cation correspondant est volumineux tél que NH^{4+}, K^+, Cs^+… Ont une structure bien poreuse ce qui donne une grande aire spécifique.

Lorsqu'on remplace les protons par des cations de petite taille (Na^+,Li^+…) la structure cristalline reste proche de celle de l'hétéropolyacide. D'autre part quand le cation est volumineux (Cs^+,K^+…) le réseau cristallin est devient plus compact et la maille est souvent cubique.

V. Principales propriétés des hétéropolyanions de Keggin et leurs sels.

Ces molécules possèdent de nombreuses propriétés intéressantes sur le plan fondamental ou sur le plan pratique, nous limitons notre énumération aux propriétés les plus étudiées.

1) Propriétés acido-basiques

Selon la théorie de Bronsted l'acidité d'un composé en solution est définie comme son pouvoir a libéré un proton, elle est caractérisée par la constante d'acidité du couple acido-basique **(18)**.

$$AH + B \rightarrow A^- + BH^+ \qquad Ka = \frac{[A-][BH+]}{[AH][B]}$$

Cette définition d'acidité a été généralisée à des composés qui ne continent pas des atomes d'hydrogène ; l'acidité d'une telle molécule est définie par son pouvoir électrophile. Il s'agit de l'acidité de Lewis dans la quelle un doublet électronique provenant de la base est mise en commun pour former une liaison de coordination.

Les hétéropolyanions en milieu aqueux ont une très forte acidité, supérieure à celle des acides minéraux usuels comme H_2SO_4, HCl et HNO_3 H_3PO_4. Ils sont donc complètement déprotonés dans l'eau **(19)**. Ce qui amène les auteurs à étudier leurs acidités dans les solvants polaires tels que dans l'acétone et les comparées à celles des acides minéraux usuels **(20)**, (tableau 1).
Tout ça favorise l'utilisation des hétéropolyanions dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels.

Tableau 1 : tableau Rassembles les constantes d'acidité de quelques hétéropolyacides de Keggin et quelques acides minéraux dans l'acétone.

	ACETONE		
ACIDE	pKa_1	pKa_2	pKa_3
$H_3PW_{12}O_{40}$	1.6	3.0	4.0
$H_4PW_{11}VO_{40}$	1.8	3.2	4.4
$H_3PMo_{12}O_{40}$	2.0	3.6	5.3
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	2.1	3.7	5.6
$HClO_4$	-	-	-
H_2SO_4	6.6	-	-
HCl	4.3	-	-
HNO_3	9.4	-	-

- La question qui se pose, c'est pourquoi ces hétéropolyanions sont des acides beaucoup plus forts que les acides usuels tels que H_2SO_4 et $HNO_{3...}$?

La réponse à cette question a été donnée par la théorie électrostatique **(19-20)** qui tient compte de la taille de l'anion et le nombre d'atomes d'oxygène disponibles pour la délocalisation de la charge négative. Alors que ces deux propriétés sont bien caractéristiques des hétéropolyanions de Keggin donc lui donnent une acidité très importante.

2) Propriétés Redox

Les ions métalliques dans les hétéropolyanions sont en général dans plus haute degré d'oxydation. Ils ont alors une configuration électronique d^0, ce qui donne à ces complexes un caractère très oxydant.
Selon la réversibilité On peut classer les hétéropolyanions en deux types : les hétéropolyanions de type I, présentent au moins une première réduction réversible, alors que les hétéropolyanions de type II, se décomposent lors de la réduction.

D'une manière générale Le potentiel de réduction et la réversibilité du système dépend évidemment de plusieurs paramètres, ces paramètres sont en général : la structure du complexe, la nature du centre métallique, la charge globale, et la nature du contre-cation… **(19-22)**.

a. Influence du centre métallique

Des analyses polarographiques précises et détaillées réaliser de P. Souchay (20), ont montrés qu'a structure égale, les polyoxomolybdates sont plus facilement réduits que le polyoxotungstates. Lorsqu'on remplace un centre tungstique par le vanadium dans un polyoxotungstate, la réduction devient plus facile, alors qu'elle est plus difficile lors d'un remplacement par le niobium.

b. Influence de la charge globale

Par ailleurs, la charge globale joue un rôle important, dans la détermination du pouvoir oxydant. Une augmentation de la charge négative rend la réduction plus difficile. Dans une série iso-structurale de tungstates à structure de Keggin, on trouve une relation linéaire (le potentiel de réduction diminuer de 180 mV par unité de charge) entre la charge du polyanion et le premier potentiel de réduction.

c. Influence du contre-cation

Une étude réalisée par, K. Song, A. Barteau **(23)**, forme Une approche prometteuse qui consiste à déterminer le potentiel de réduction d'une série de catalyseurs $R_nPMo_{12}O_{40}$, *avec* ($R = H^+, Cs^+, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}$) par méthode de résistance différentielle négative (NDR), des tensions de crête dans les spectres tunnel mesurées avec un microscope à effet tunnel (STM).

Cette étude a montré une diminution de la barrière d'activation pour la réduction, lorsque les protons de $H_3PMo_{12}O_{40}$ sont remplacés par des contre-cations plus électronégatifs tels que Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}.

A l'inverse, le potentiel de réduction diminuer (barrière à la réduction augmente) lorsque les protons sont remplacés par des cations moins électronégatifs tels le Cs^+, Ba^{2+}, (voir figure 11).

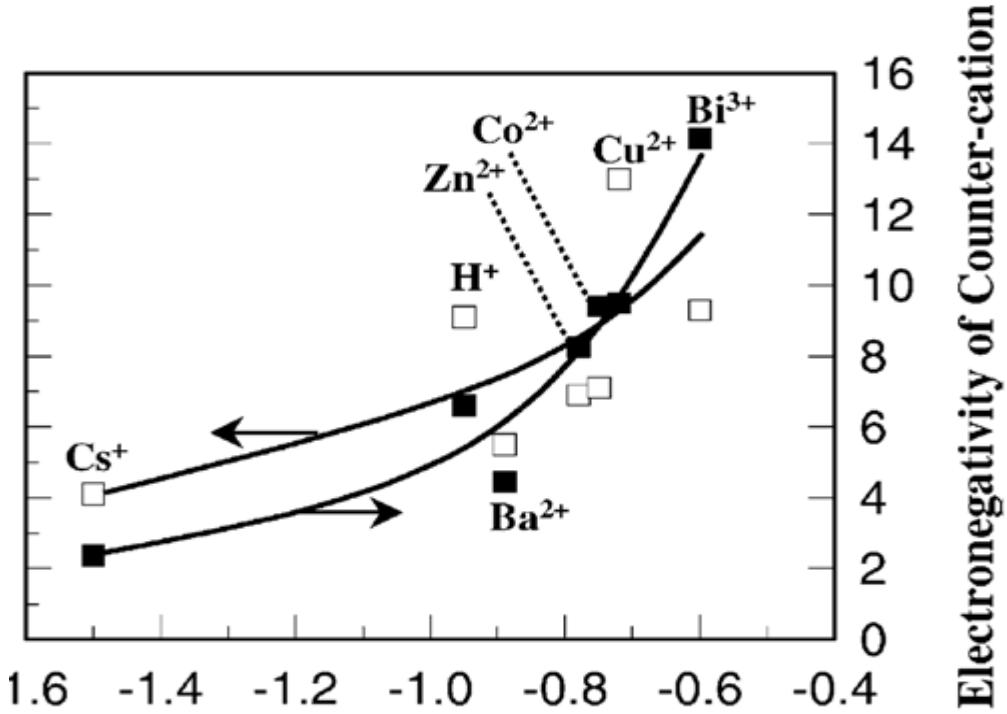


Figure 11: Variation du potentiel de réduction de l'unité $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ en fonction de l'électronégativité des cations échangés (H^+, Cs^+, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}).

VI. Quelques applications des hétéropolyanions

Les hétéropolyanions de Keggin et leurs sels comme classe importante des polyoxométallates sont utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'électro-catalyse, la médecine, le magnétisme, la science des matériaux, le traitement des déchets radioactifs, etc.

1) Applications en catalyse

Les travaux sur l'activité catalytique des hétéropolyanions sont très nombreux, des procédés industriels importants utilisent les catalyseurs de Keggin. Ces utilisations résultent naturellement de ses propriétés acido-basiques et redox, c. à d. que les hétéropolyanions sont des catalyseurs acides au sens de Bronsted, et des catalyseurs d'oxydoréduction. Récemment, environ 70 % des applications catalytiques industrielles font appel à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sels **(24)**.

Nous citons à titre d'exemple :

- ✓ L'oxydation sélective et contrôlée des alcanes en alcools, en aldéhydes ou en acides carboxyliques, ainsi que dans la déshydrogénation des alcènes.
- ✓ De même les polyoxométallates ont déjà prouvés des résultats prometteurs dans le sulfoxydation des molécules organiques dans des conditions de température et de pression réduites **(25-26).**

- ✓ Cependant, l'hydrodésulfuration des fossiles combustibles est l'application industrielle la plus importante des POMs **(27).**

2) Application En médecine

Un nombre important de POM confirme une activité biologique en raison de leur stabilité au pH physiologique, ainsi que leur taille, leur forme, Les propriétés redox et leur capacité de transfert des électrons **(28).**

On fait appel à leur activité antivirale et anti-tumorale. Il a été observé que certains polyoxométallates peuvent inhiber ou activer sélectivement certains nombres d'enzymes Par exemple le laboratoire de biologie de l'université de paris sud 11, a entamé quelques travaux fondamentaux concernant la mécanique moléculaire, et suggèrent que le $[(O_3POPO_3)W_{12}O_{36}]^{16-}$ inhiberait le VIH-1RT via un ancrage **(29-30)**.

3) Productions des matériaux hybrides organiques-inorganiques

La recherche dans le domaine des matériaux hybrides organiques-inorganiques a été connaît un intérêt croissant en fonction de leurs nouvelles propriétés synergiques inattendus. Les polyoxométallates constituent une classe de composés idéals dans ce domaine, ils peuvent êtres facilement fonctionnalisés et assemblés d'une manière contrôlée.

L'introduction de cette classe de grappes dans des matrices organiques (polymères par exemple) permettent la synthèse des matériaux nano-composites de structure bien définie, comme ultrafine films ou multicouches.

4) Applications en électrochimie

Des travaux ont montrés que de nombreux hétéropolyanions, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que Fe(III), Cu(II)…etc. peuvent exercer une activité éléctrocatalytique très efficace. A titre d'exemple certains hétéropolyanions peuvent transformer les oxydes d'azote comme NO^{2-}, NO^{3-} et NO^{-} pour former d'autres composés moins toxiques comme N_2O **(31-32)**. On peut, également réduire l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène jusqu'au stade de formation de l'eau avec ces catalyseurs.

Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible.

De même les hétéropolyanions sont utilisés pour activer électro-chimiquement la surface de divers matériaux des électrodes comme le carbone vitreux, par exemple: la modification donne une activation efficace de la surface de l'électrode vis à vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et de la réduction de l'oxygène **(33-34)**.

Partie pratique : synthèse et étude électrochimique des sels d'hétéropolyanions

I. Introduction

L'activité catalytique redox des hétéropolyanions de Keggin est attirée beaucoup d'attention dans les réactions d'oxydation catalytique des hydrocarbures, y compris l'oxydation du propane en acide acrylique, et l'oxydation de l'isobutane en en acide méthacrylique.

Devant ça plusieurs études théoriques et expérimentales sont faites pour étudier le pouvoir oxydant de ces hétéropolyanions. Comme la détermination du potentiel de réduction des catalyseurs HPA par la résistance négative différentielle (NDR) des tensions de crête dans les spectres mesurée avec un microscope à effet tunnel (STM).

Cependant, la technique la plus classique pour déterminer les potentiels de réduction des catalyseurs (HPAs) est électrochimique.

Le but de ce travail est de montrer l'influence des contre-cations sur le potentiel de réduction de l'unité principale de Keggin, pour montrer comment on peut estimer ou prédire le potentiel de réduction des hétéropolyanions de type Keggin.

Les expériences ont été conçu pour être simple que possible, afin d'éviter la complexité et de maintenir en permanence les conditions de mesure.

II. Préparation des matériaux

1) Préparation de l'acide phosphomolybdique

L'acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ se synthétise selon la méthode de Tsigdinos **(35)**. Le mélange se compose d'1 mole du solide MoO_3 et 1400 ml d'eau est chauffée avec agitation vigoureuse à reflux jusqu'à dissolution de MoO_3. A ce mélange est ajouté 9,57 g de H_3PO_4 à 85 % (12 moles), le tout est porté à l'ébullition pendant 3 h sous forte agitation.

Le mélange devient vert suite à l'oxydation partielle du polyanion. Ce dernier est ré-oxydé par ajout de quelques gouttes d'eau de brome (la solution redevient jaune). Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à un volume de 100 ml (30°C pendant 3-4 h). Une fois refroidis, les cristaux d'acides sont récupérés et séchés à l'air et par la suite dissouts dans 100

ml d'eau. La solution est filtrée et laissée à l'air libre. De gros cristaux jaunes d'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ de pureté acceptable se forment, ils sont alors filtrés et séchés sous air standard.

Aujourd'hui cet acides est commercialisé avec une grande pureté, et pour avoir des bons résultats dans ce travail, toutes les synthèses sont basées sur cet hétéropolyacide commercialisé existant dans le laboratoire LCMC.

2) Préparation des sels métalliques de Keggin

Pour étudier l'influence des atomes substitués sur le pouvoir oxydant de l'unité principale de Keggin il faut tout d'abord assurer que les échantillons synthétisés ne subiront aucune dégradation.

Pour cet objectif quatre échantillons d'un même sel ($Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$) ont étés synthétisés avec quatre modes opératoires différentes.

a. Mode opératoire N°1 :

Une quantité de $H_3PMo_{12}O_{40}$; nH_2O a été lavé avec de l'éther di-éthylique et recristallisée dans l'eau à température ambiante.

La solution est maintenue sous une température de 50°C pendant 5 h, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $6H_2O$ a été obtenu.

Une quantité de 1.5mmol de $CoCO_3$ dissoute dans 10ml a été ajouté, goutte à goutte avec un taux constant d'environ 0.5ml/min, à une solution aqueuse de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (1mmol/10ml), à température ambiante sous vive agitation.

Mettre la solution à température ambiante pendant une nuit. Demain l'eau est lentement éliminée par évaporation à 50°C, le solide résultant est désigné comme $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ **(36)**.

b. Mode opératoire N°2 :

Préparer une solution aqueuse de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (1mmol/10ml) en ajoutant très lentement, sous agitation vigoureuse, une solution aqueuse de $Co(NO_3)_2$ à la solution aqueuse de $H_3PMo_{12}O_{40}$ avec une quantité stœchiométrique de (3/2 ; Co/HPA) La solution ainsi obtenue a été maintenu sous agitation à température ambiante pendant 1 h. le sel a été obtenus par évaporation du solvant à l'air à 40 °C, puis le produit est lavé avec de l'éthanol et séché à nouveau à 100 °C, **(37-38)**.

c. Mode opératoire N°3 :

Même mode opératoire N°1, en remplace le $CoCO_3$ par $CoCl_2$.

d. Mode opératoire N°4 :

Préparer une solution aqueuse de l'hétéropolyacide. (1mmoL/10ml eau distillée) en ajoutant lentement la quantité requise de $Ba(OH)_2,8H_2O$ (pour neutraliser les trois protons) à la solution aqueuse de l'hétéro polyacide,

Ensuite la quantité requise $CoSO_4$ a été ajouté. Après avoir éliminé le précipité formé de $BaSO_4$, laisser la solution au repos pendant quelques jours à 4 °C. On recueille une solution de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ que l'on peut isoler par évaporation de l'eau **(39)**.

3) *Caractérisation des échantillons*

Pour la caractérisation des échantillons deux méthodes d'analyses typiques sont utilisées : la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. (Voir annexe).

Les analyses des quatre échantillons sont effectuées au sein du centre universitaire régional d'interface (CURI).

a. Résultats de spectroscopie IR

Les résultats des analyses de la spectroscopie infrarouge des échantillons obtenus sont représentés sous forme des spectres $\upsilon = f(T)$ (voir figures : 12, 13, 14et 15).

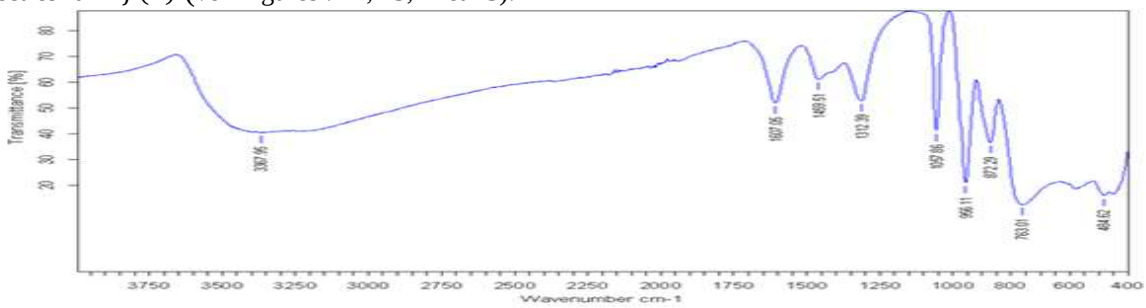


Figure 12 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N°1.

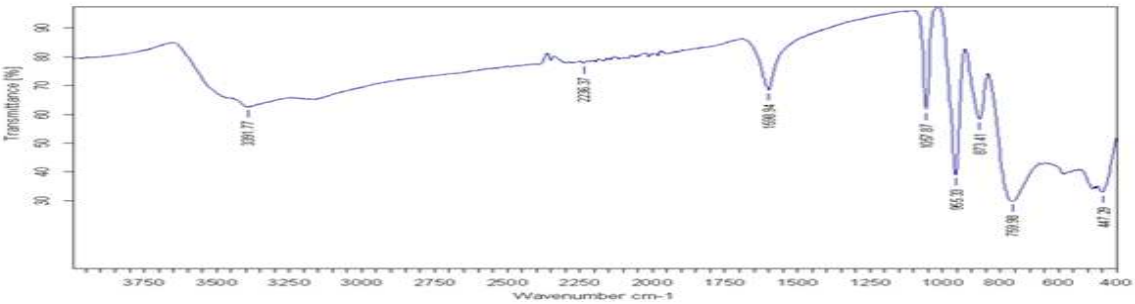


Figure 13 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N°2.

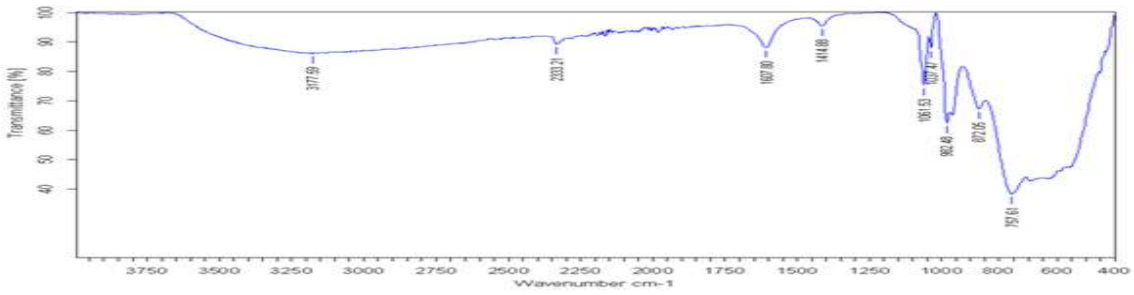


Figure 14 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N° 3.

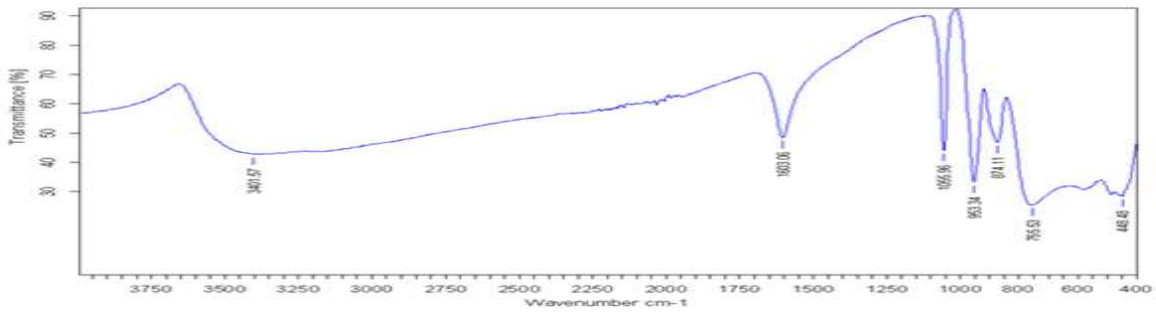


Figure 15 : Spectre IR de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ solide, obtenu par la méthode de préparation N°4.

b. Interprétation des résultats

L'anion $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (structure Keggin) se compose d'un tétraèdre de PO_4 entouré par quatre groupes Mo_3O_{13} formés par trois octaédrique de bord de partage. Ce groupement métallique est relié entre eux par l'intermédiaire de quatre types d'atomes d'oxygène (Oa, Ob, Oc, Ot).

- ✓ Oa, un atome d'oxygène commun au tétraèdre de PO_4 et à un groupe tri-métallique.
- ✓ Ob un atome d'oxygène reliant deux groupes tri-métalliques, par sommet
- ✓ Oc, un atome d'oxygène reliant deux octaèdres de MoO_6 l'intérieur d'un groupe tri métallique, par arrêt.
- ✓ Ot, un atome d'oxygène terminal.

Selon la littérature **(40)**. Les principales bondes IR caractéristiques de la structure de Keggin sont observées vers :

- 1080-1059 cm-1 (vas P-Oa).
- 998-957 cm-1 (vas Mo-Ob).
- 920-873 cm-1 (va Mo-Ob-Mo).
- 808-785 cm-1 (vas Mo-Oc-Mo).
- 1600-1650cm-1(va Mo=Ot).

Pour l'eau d'hydratation.

- 3300-3500 cm-1, ν(O-H).
- 1200-1240 cm-1, δ(OH-O).

Le tableau suivant résume tous les bandes d'absorbations infrarouge observées dans les quatre spectres avec l'attribution des vibrations correspondantes.

Tableau 2 : les bandes infrarouges d'adsorption des quatre spectres avec l'attribution des vibrations correspondantes.

	Ech 1	Ech 2	Ech 3	Ech 4
(vas P-Oa)	✓	✓	✓	✓
(vas Mo-Ob)	✓	✓	✓	✓
(va Mo-Ob-Mo)	✓	✓	✓	✓
(vas Mo-Oc-Mo)	✓	✓	✓	--
(va Mo=Ot)	✓	✓	✓	✓
ν(O-H)	✓	✓	✓	✓
δ(OH-O)	--	--	--	--

❖ Conclusion:

- Les résultats du tableau ci-dessus nous montrent bien que les quatre échantillons présentent tous les bandes de vibration typiques de la structure α-Keggin ce qui indique que la structure de Keggin n'a pas été endommagée lors de la préparation.

a) Résultats de DRX

Les résultats des analyses de la diffraction des rayons X obtenus sont représentés sous forme des spectres $I = f(\theta)$ voir figures (16, 17, 18et 19).

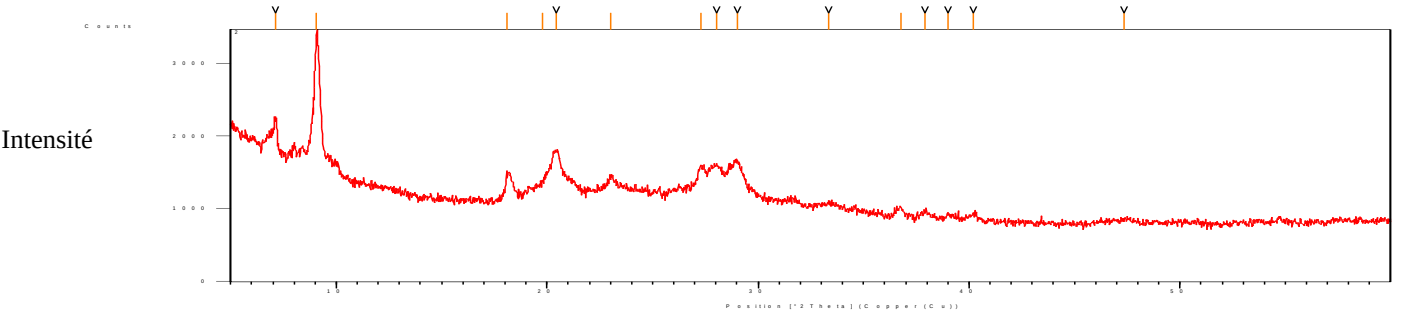


Figure 16 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 1 (poudre).

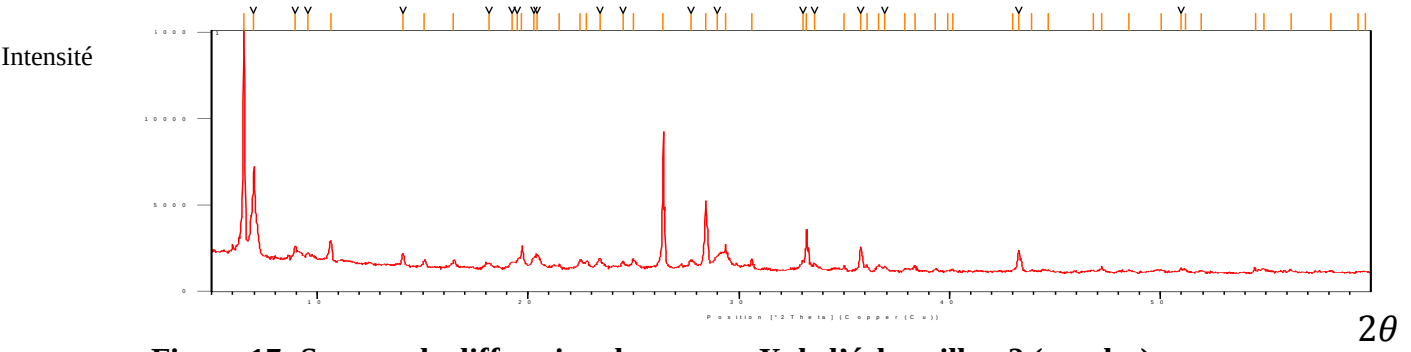


Figure 17: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 2 (poudre).

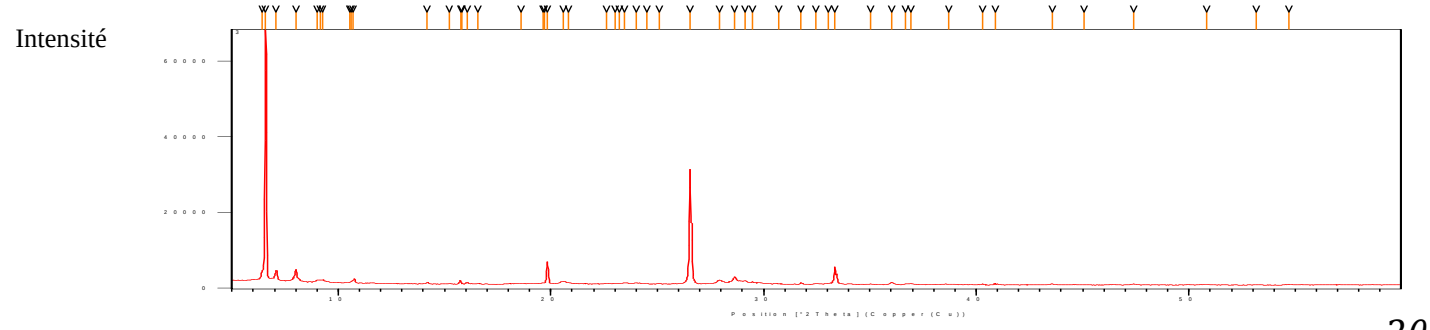


Figure 18 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 3 (poudre).

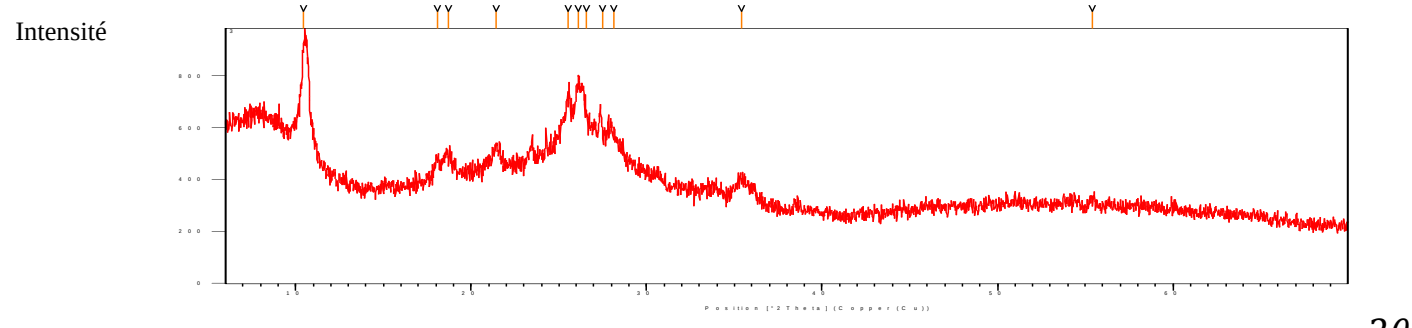


Figure 19: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 4 (poudre).

- Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que la structure cristalline des hétéropolyacides change d'une méthode de préparation à une autre, cette diversification de structure peut expliquer par la présence des molécules d'eau de solvatation.

III. Etudes électrochimique

La méthode électrochimique utilisée dans cette étude est le voltamètre cyclique. Les mesures ont été faites avec un potentiomètre/galvanomètre modèle (voltaLab PGP201) commandé par ordinateur couplé d'un logiciel volt master 4.

- La cellule électrolytique se compose d'un :
  - ✓ Electrode de travail file de Pt.
  - ✓ Contre électrode en Pt.
  - ✓ Electrode de référence Ag / AgCl (KCl saturé).
- Les échantillons sont dissous dans une solution de 0,5 M de Na_2SO_4, présent comme électrolyte support, à une concentration de 5 mM.
- Les Cyclovoltamogrammes étaient obtenus à la vitesse de balayage de 10 mV/s.

1) Etude de la réversibilité de l'acide phosphomolybdique

La réversibilité d'un système d'oxydoréducteur est le plus souvent étudier par le voltamétriecyclique. La reconnaissance de la réversibilité d'un système (à régime diffusion) est basée sur les grandeurs caractéristiques du cyclovoltamogramme**(41).**

Les systèmes réversibles dont la vitesse de balayage est constante sont caractérisés par :

$$\frac{Ic}{Ia} = 1 \qquad Ea - Ec = \frac{0.058}{n} \quad \text{(Volt)}$$

Avec : I_c : courant cathodique. Ec : potentiel cathodique.

I_a : courant anodique. Ea : potentiel anadodique.

n : nombre des électron.

La figure suivante montre un cyclovoltamogramme typique d'un système oxydoréducteur réversible.

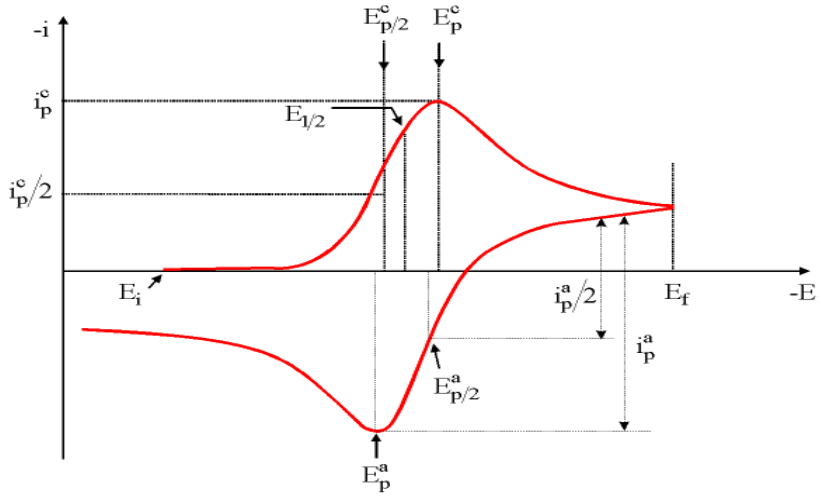


Figure 20: Allure général d'un cyclovoltamogramme typique d'un système redox réversible.

❖ *Résultats et interprétation*

La figure suivante présente le cyclovoltamogramme de l'acides phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$, obtenu dans les conditions opératoires décrites dans la page 33.

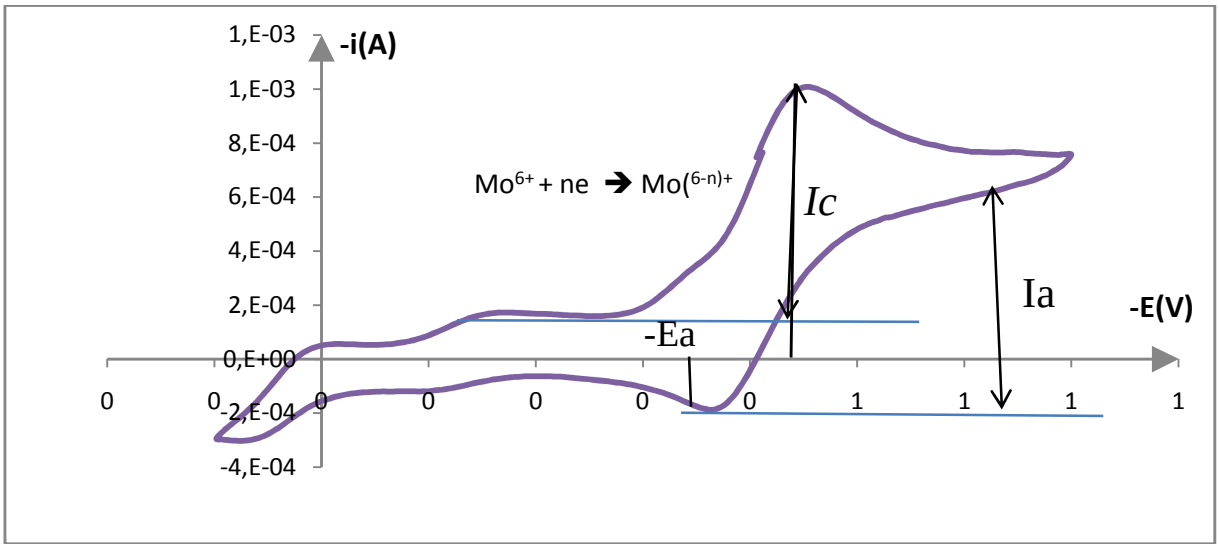


Figure 21: Cyclovoltamogramme d'un échantillon de 1 mM de $H_3PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s.

Les valeurs des paramètres électrochimiques tirés du cyclovoltamogramme sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : tableau résume les paramètres électrochimiques du processus d'oxydoréduction de phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Ia (mA)	Ic (m)	Ea V/(Ag/AgCl/KCl)	Ec V/(Ag/AgCl/KCl)	N

0.750	0.728	-0.376	-0.442	1

$$\frac{I_c}{I_a} = 1.03 \simeq 1$$

$$\text{Ec} - \text{Ea} = \frac{0.442-0.376}{n} = \frac{0.056}{n} \simeq \frac{0.058}{1}\ volts$$

- Ces résultats montrent bien que le processus d'oxydoréduction de l'acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ ce fait d'une façon réversible et mono-électronique.

2) Etude de l'influence du contre cation sur le potentiel de réduction de l'unité principale dans les sels de Keggin

Cette étude a été effectué sur une série des sels métallique de l'acides phosphomolybdique ($R_{n/p}[PMo_{12}O_{40}]$; R^{p+}= Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+, Zn^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+}).

❖ *Résultats*

Dans ce qui suit en présente sept cyclovoltamogrammes de sept sels métallique de Keggin, obtenus dans les mêmes conditions opératoires décrites dans la page 37, (voire figures : 22, 23, 24, 25, 26,27 et 28).

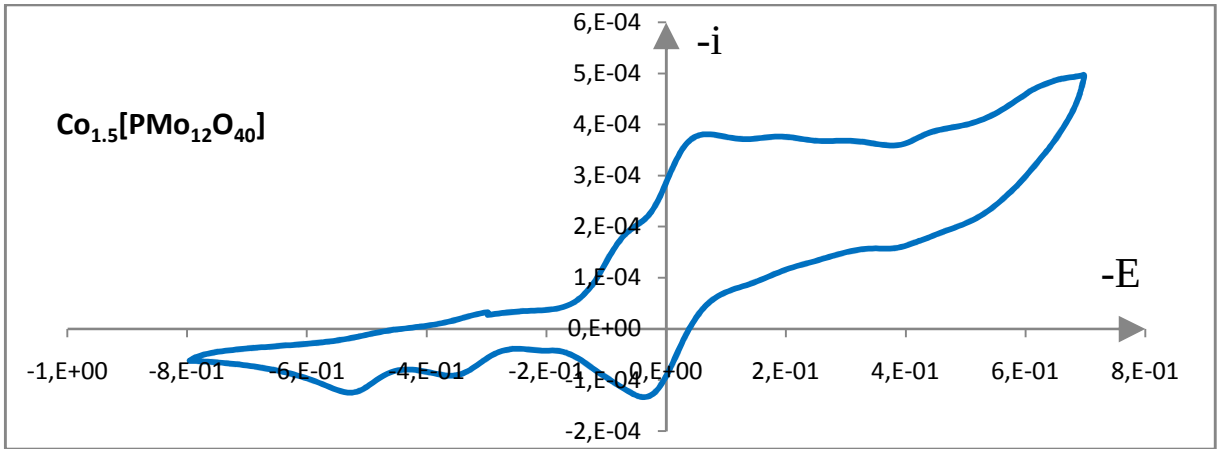


Figure 22: Cyclovoltamogramme $\{-i = f(-E)\}$ de 1 mM de $Ba_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s.

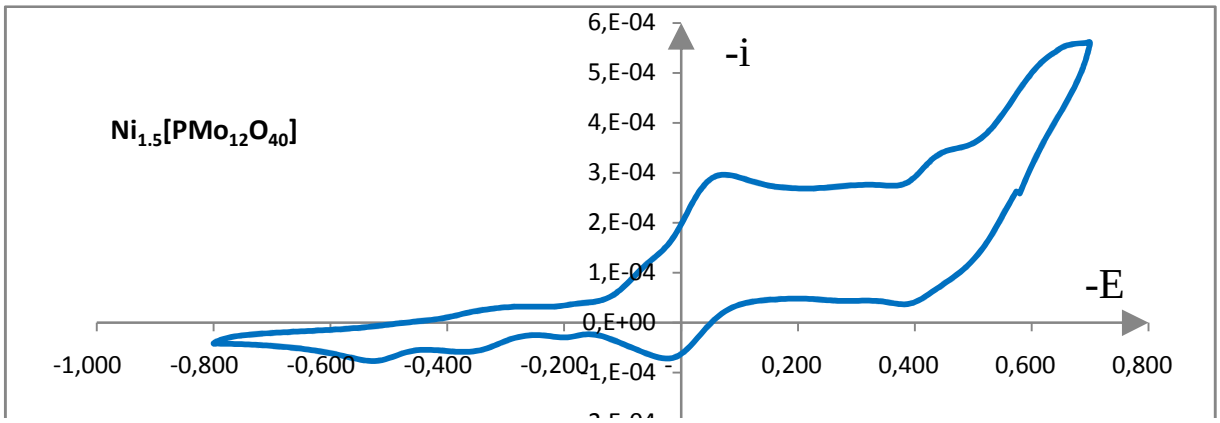


Figure 23: Cyclovoltamogramme $\{-i = f(-E)\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Ca_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s.

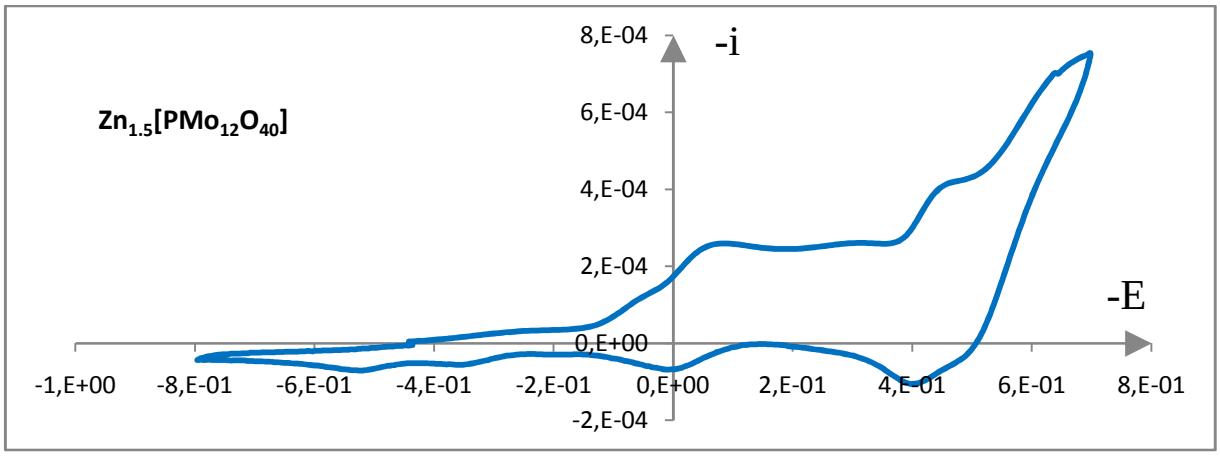


Figure 24: Cyclovoltamogramme $\{-i = f(-E)\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Mg_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s.

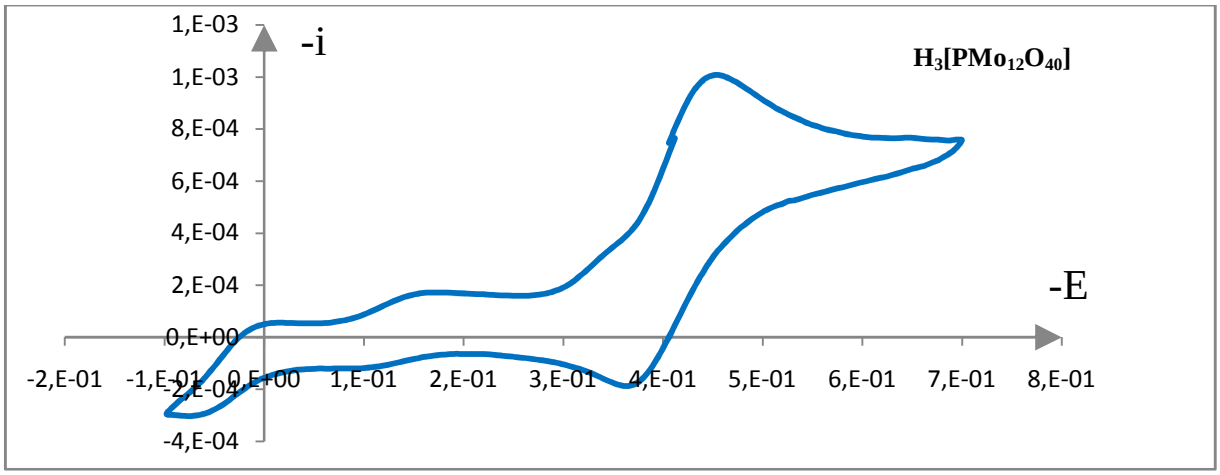


Figure 25: Cyclovoltamogramme $\{-i = f(-E)\}$ **d'un échantillon de 1 mM de** $H_3PMo_{12}O_{40}$, **dissout dans 0,5 M de** Na_2SO_4 **avec** V_{bal}=10mV/s.

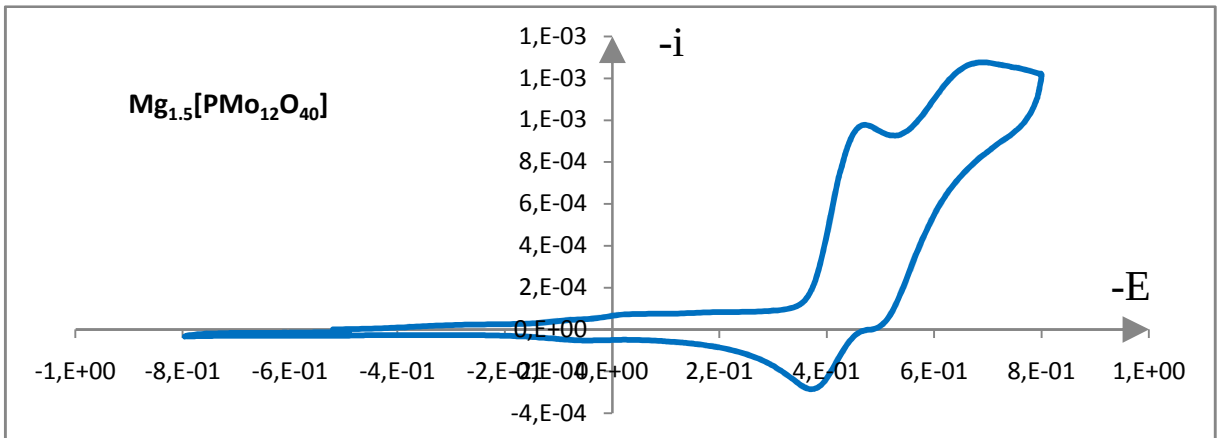


Figure 26 : Cyclovoltamogramme $\{-i = f(-E)\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Zn_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s.

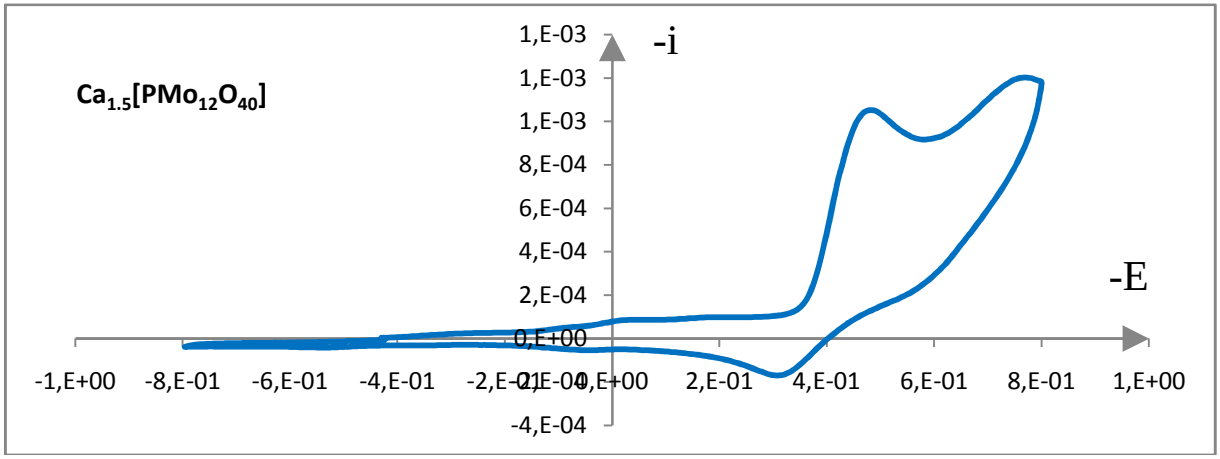


Figure 27 : Cyclovoltamogramme $\{-i = f(-E)\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s.

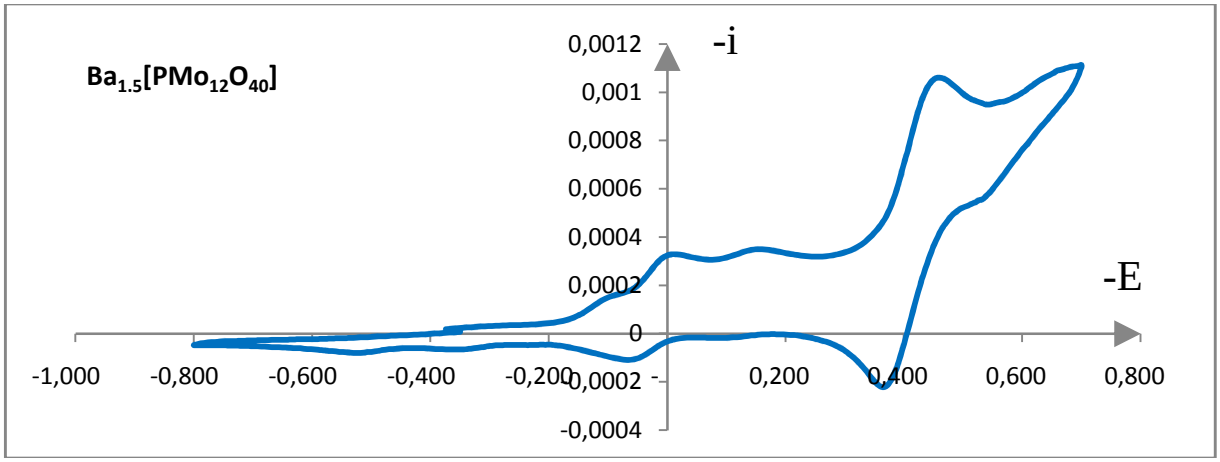


Figure 28: Cyclovoltamogramme $\{-i = f(-E)\}$ d'un échantillon de 1 mM de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$, dissout dans 0,5 M de Na_2SO_4 avec V_{bal}=10mV/s.

Pour mettre en évidence l'influence du contre cation sur le potentiel de réduction de ces catalyseurs en présente le tableau suivant :

Tableau 4 : Variation du potentiel de réduction en fonction d'électronégativité du contre cation.

Cation	Ba2+	Ca2+	Mg2+	H+	Zn2+	Ni2+	Co2+
Electronégativité de Pauling de de l'atome notre X0	0.89	1	1.3	2	1.65	1.88	1.91
Electronégativité du cation équivalent Xi=(1+2Z)X0	4.45	5	6.5	6.6	7.25	9.4	9.55
Potentiel de réduction	-0.470	-0.464	-0.454	-0.442	-0.068	-0.057	-0.044

❖ Représentation graphique:

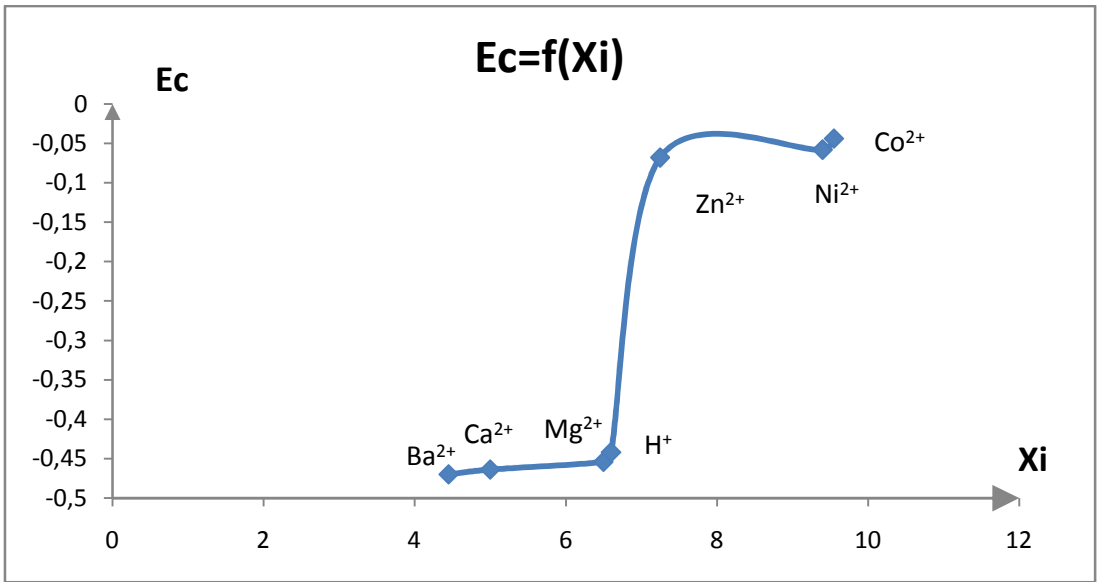


Figure 29: Corrélation entre les potentiels de réduction des $R_{n/p}PMo12O40$ (R^{p+} = H^+, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ba^{2+} Zn^{2+} Mg^{2+}) et électronégativité du contre-cation.

❖ Conclusion :

Ces résultats montrent que le potentiel de réduction augmente (diminution de la barrière d'activation), lorsque les protons de $H_3PMo_{12}O_{40}$ ont été remplacés par des cations plus électronégatifs tels que Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}.

A l'inverse, le potentiel de réduction diminué (barrière à la réduction augmente) lorsque les protons ont été remplacés par des cations moins électronégatifs tels le Ba^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés électrochimiques des sels métallique de type Keggin, $R_{n/p}PMo12O40$ (R^{p+} = H^+, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ba^{2+} Zn^{2+} Mg^{2+}). En raison que ces sels présentent des caractéristiques très importantes par rapport aux acides correspondants, (grande surface spécifique, grande stabilité thermique donc meilleures performances catalytiques).

L'analyse par spectroscopie (IR) et l'analyse cristallographique (DRX) ont montrés que la structure de Keggin des acides $H_3PMo_{12}O_{40}$ est préservée après la formation des sels métalliques correspondants, mais leur structure cristalline change en raison de la présence des molécules d'eau pour l'hydratation.

Finalement l'étude électrochimique par la méthode voltamétriecyclique a montrée que le processus d'oxydoréduction de l'acides phosphomolybdique se réalise d'une manière réversible et mono-électronique. De même elle a été montrée que la substitution des protons H^+ dans l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ par des cations plus électronégatifs tels que Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} génère une augmentation du potentiel de réduction de ces catalyseurs, a l'inverse, le potentiel de réduction diminué lorsque les protons ont été remplacés par des cations moins électronégatifs tels le Ba^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}.

Annexes

I. Techniques de caractérisation

1) *Diffraction des rayons X*

La diffraction de rayons X (DRX), est une technique d'analyse qualitative fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique.

2) *Principe de la diffraction des RX:*

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires {h,k,l}. Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å- 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou **loi de Bragg** est réalisée.

$$\mathbf{n\,\lambda = 2d \sin \Theta}$$

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.
d : distance de deux plans réticulaires.
Θ : angle d'incidence des rayons X.

3) *Appareillage*

L'analyse cristallographique des différents échantillons, a été effectuée au sein du centre régional d'interface (CURI), à l'aide d'un diffractomètre de marque X'PERT PRO a anti cathode de cuivre qui produise des RX de langueur d'onde λ(kα Cu)=1.54 Ă. Le logiciel d'acquisition et « X'pert data collector » fourni avec l'appareille.

Les résultats obtenus sont sous fourme de spectre Θ=f(I). Une base de donner que contient le logiciel permet d'identifier la formule et le système cristallin du composer a étudier.

II. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle couvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer les groupes fonctionnels d'un échantillon.

1) *Principe*

Le but de toute spectroscopie d'absorption (FTIR, ultraviolet-visible (UV-Vis)…) est de mesurer combien un échantillon absorbe la lumière, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde.

Le principe de la spectroscopie IR basé sur la mesurer de l'absorbance des groupements fonctionnels de la molécule illuminée par des radiations monochromatique du moyenne l'infrarouge, cette absorption se traduit par une vibration des groupements fonctionnels qui constituer la molécule. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\mathcal{V})$.

Avec :

- I = intensité absorbée.
- I_0= intensité initiale.
- $\mathcal{V}$ nombre d'onde = 1/λ (cm^{-1}).

2) *Appareillage*

Les analyses sont effectuées au sein centre (CURI) à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque vertex d'une fenêtre en KBr. Le domaine d'analyse dans cette configuration est celui du moyen infrarouge, 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}.

III. La voltampérométrie cyclique

Le voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une méthode électrochimique, à la fois qualitative et quantitative, basée sur la variation contrôlée du potentiel électrique. Cette méthode permet d'enregistrer au cours d'une seule expérience la courbe d'intensité en fonction du potentiel, sachant que le potentiel est lié au temps par une relation linéaire selon la relation :

$$E = Ei \pm Vt$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (V)
Ei: Potentiel initial appliqué à l'électrode (V)
V: Vitesse de balayage, v = dE/dt (V/s)
t : Temps (s).

1) Appareillage

Les analyses sont effectuées au sein du laboratoire d'électrochimie dans la FSTF, à l'aide un potentiomètre/galvanomètre modèle (voltaLab PGP201) commandé par ordinateur couplé d'un logiciel volt master 4.

Références bibliographiques

(1) J.F Keggin, Proc. Roy. Soc. London A 144 (1934) 75.

(2) Berzelius, J. Pogg. Ann. **1826**, 6, 369.

(3) Marignac, C. C. R. Acad. Sci. **1862**, 55, 888. b) Marignac, C. Ann. Chim.

(4) Pauling, L. J. Am. Chem. Soc. **1929**, 51, 2868.

(5) 351. (c) Keggin, J. F. Proc. R. London Ser. A **1936**, 157, 113.

(6) Pope, M.T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer, New York, **1983**.

(7) J. F. Keggin, Nature, **1933**, 131, 908;

(8) F. Q. Zhang, W. Guan, Y. T. Zhang, M. T. Xu, J. Li, Z. M. Su, Inorg. Chem., **2010**, 49, 5472-5481.

(9) P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Sécheresse, Angew. Chem. Int. Ed., **2002**, 41, No. 13, 2398 2401.

(10) . K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1975**, 48, 3146.

(11) A. Tézé, E. Cadot, V. Béreau, G. Hervé, Inorg. Chem., **2001**, 40, 2000-2004.

(12) P. M. Smith, Thèse, Georgetown University Diss. Abst. Int., **1972**, B32, 5136.

(13) R. Contant, G. Hervé, Rev. Inorg. Chem., **2002**, 22 (2), 63-111, et les références qui y sont citées.

(14) L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Kok,

(15) (a) Tézé, A.; Hervé, G. J. Inorg. Nucl. Chem. **1977**, 39, 999. (b) Contant, R.

Can J. Chem. **1987**, 65, 568. (c) Hori, T.; Himeno, S.; Tamada, O. J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1996**, 2083

(16) (a) Tézé, A.; Hervé, G. J. Inorg. Nucl. Chem. **1977**, 39, 2151. (b) Hervé, G.; Tézé A. Inorg. Chem. **1977**, 16, 2115.

(17) Canny, J.; Tézé, A.; Thouvenot, R.; Hervé, G. Inorg. Chem. **1986**, 25, 2114.

(18) http://goldbook.iupac.org/B00744.html.

(19) Souchay, P: Polyanions et Polycations. Gauthiers- Villars, Paris (1963)

(20) Wei, X., M. H. Dickman and M. T. Pope: Rhodium- Carbon Bond Formation in Aqueous Solution. Synthesis, Structure, and Reactivity of the Functionalized Heteropolytungstates [XW11O39RhCH2COOH]5,6- (X = P, Si). Journal of the American Chemical Society 120, 10254- 10255 (1998).

(21) Chapter I. Iso- and Heteropolyoxometalates. An Introduction

(22) X. Xi, S. Dong, J. Molecular Catalysis A: Chem., **1996**,114, 257-265.

(23) I.K. Song, M.A. Barteau / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 182–183 (2002) 185–193.

(24) M. T. Pope, A. Müller, (Eds.) in Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral.

(25) a) Cavani, F.; Trifiro, F. Catal. Today **1999**, 51, 561. b) Ellis, S.; *Kozhevnikov, I. V. J. Mol. Catal. **2002**, 187, 227. c) Bardin, B. B.; Davis, R. J. Appl. Catal. **1999**, 185, 283; d) Khenkhin, A. M.; Neumann, R. J. Am.

(26)Weiner, H.; Finke, R. G. J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 9831.

(27) Topsoe, H. Hydrotreating Catalysis Science and Technology; Anderson, J. R.;

(28) a) Hu, J.; Burns, R.C. J. Catal. **2000**, 195, 360; b) McGarvey, G. B.; Moffat, J. B. J. Catal. **1991**, 132, 100.

(29) . B. Keita, K. Essaadi, L. Nadjo, M. Desmadril, Chem. Phys. Lett., **1995**, 237, 411-418.

(30). B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, P. de Oliveira, A. Ranjbari, R. Contant, C. R. Chimie,

(31) D. Dimotikali, E. Papaconstantinou, Inorg. Chim. Acta, **1984**, 87, 177.

(32) A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, New J. Chem., **1998**, 83-86.

(33) B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, R. Contant, J. Electroanal. Chem., **1995**, 381, 243-250.

(34) I. M. Mbomekallé, B. Keita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, L. Nadjo, Inorg. Chem., **2003**, 42, 5143-5152.

(35) G.A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 13 (1974) 267.

(36) Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

(37) J.S. Vaughan, C.T. OˇıConnor, J.C.Q. Fletcher, J. Catal. 147 (1994) 441.

(38) G.A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 13 (1974) 267.

(39) Int. J. Mol. Sci. 2010, 11, 2770-2779; doi:10.3390/ijms11072770.

(40) C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck and R. Thouvenot, Inorg.

Chem., 22 (1983) 207.

(40) H. d'Amour and R. Allmann, Z. Kristallogr., 143 (1976) 1.

(41)Fournier M, Jantou CF, Rabia C, Herve G, Launay S (1992).

J Mater Chem 2(9):971–9.

Sommaire

Liste des abréviations 3

Liste des figures 3

Listes des tableaux 5

Introduction générale 5

Partie bibliographique 6

I. Historique 7

II. Définition et formation des polyoxométallates 7

1) Définition 7

1) Formation des polyoxométallates 7

III. La série de KEGGIN : M/X = 12/1 9

1. L'hétéropolyanion Keggin saturé [α-$XM_{12}O_{40}$] 9

2. Isomérie des hétéropolyanions de Keggin 10

3. Les espèces lacunaires d'hétéropolyanions de Keggin 11

4. Structure secondaire des hétéropolyanions de type Keggin 13

IV. Sels d' hétéropolyanions de type Keggin 15

V. Principales propriétés des hétéropolyanions de Keggin et leurs sels. 15

1) Propriétés acido-basiques 16

2) Propriétés Redox 17

VI. Quelques applications des hétéropolyanions 18

1) Applications en catalyse 18

2) Application En médecine 19

3) Productions des matériaux hybrides organiques-inorganiques 19

4) Applications en électrochimie 19

Partie pratique : synthèse et étude électrochimique des sels d'hétéropolyanions 20

I. Introduction 20

II. Préparation des matériaux 20

1) Préparation de l'acide phosphomolybdique 20

2) Préparation des sels métalliques de Keggin 21

3) Caractérisation des échantillons 22

III. Etudes électrochimique 26

1) Etude de la réversibilité de l'acide phosphomolybdique 26

2) Etude de l'influence du contre cation sur le potentiel de réduction de l'unité principale dans les sels de Keggin 28

Conclusion générale 32

Annexes 32

I. Techniques de caractérisation 32

1) Diffraction des rayons X 32

2) Principe de la diffraction des RX: 32

3) Appareillage 33

II. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier 33

1) Principe 33

2) Appareillage 33

III. La voltampérométrie cyclique 34

1) Appareillage 34

Références bibliographiques 34

Remerciements

Ce stage de mémoire de fin d'études a été effectué au sein du laboratoire de chimie de matière condensée (LCMC), dirigé par Mr. A. OULMEKKI, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès. Je tiens, tout naturellement, à le remercier pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et me permis de réaliser ce travail, je le remercier aussi pour ses orientations respectueuses pendant toute la durée du stage.

Je tiens à remercier et exprimer ma profonde gratitude aux Monsieur le Pr. A.ELHARRACH et Mr le Pr. A.BOUAYAD, pour avoir accepté de juger et d'évaluer ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à Monsieur le Pr. A.EL HARRACH pour son aide apporté à la réalisation des études électrochimiques et aussi pour sa gentillesse.

Je remercier les techniciens du centre universitaire régional d'interface pour leur gentillesse et serviabilité.

Je remercie tous les doctorants et les stagiaires du laboratoire de chimie de matière condensée qui m'ont aidé tout au long de ce stage, en particuliers Ismail, Hicham et Amine.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma mère, mon frère et mes sœurs pour m'avoir donné toutes chances pour réussir et d'avoir cru en mes capacités.

Merci