Étude par RMN MAS liquide de ^{31}P de l'évolution des solutions d'acide 12-tungstophosphorique (ion de Keggin) en fonction du pH, de la dilution et du temps

J. Toufaily¹⁻³, M. Soulard², J.-L. Guth², T. Hamieh^{1,4} et M.-B. Fadlallah¹

¹ *Laboratoire de Chimie Analytique, Matériaux, Surfaces et Interfaces (CHAMSI), Faculté des Sciences, Section 1, Université Libanaise, Hadeth, Beyrouth, Liban*

² *Laboratoire de Matériaux Minéraux, UPRES-A-7016, CNRS, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France*

³ *Laboratoire LACCO – ESIP, 86000 Poitiers, France*

⁴ *Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, ICSI-CNRS, UPR 9096, 15 rue Jean Starcky, BP. 2488, 68057 Mulhouse Cedex, France*

Abstract Heteropoly acids of the Keggin type $\text{H}_{8-x}\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, where X is the central atom (Si, P,...), x its oxidation state and M, a transition metal (Mo, W,...) are well known as oxidation and acid catalysts. The chief disadvantage of heteropoly acids is their weak thermal stability, resulting in a degradation of the active phase. Therefore, several attempts were taken on to stabilize them by supporting on various carriers. Silica is an excellent support for the heteropoly acids. Generally, the solid is prepared by impregnation of the active phase by a solution. In this paper, we proposed to determine and quantify the different tungstophosphate species by choosing the optimal conditions to incorporate one of such species. Results obtained by ^{31}P NMR in aqueous medium of tungstophosphate species were discussed by varying the pH, the dilution and the evolution duration.

1. INTRODUCTION

Les hétéropolyacides sont connus depuis près d'un siècle et suscitent toujours un grand intérêt scientifique, en raison de leur grande variété de structures et de leurs propriétés particulières. Leurs champs d'applications sont très divers. Ils sont notamment utilisés comme catalyseurs acides en raison de leur acidité de Brønsted et aussi comme catalyseurs d'oxydo-réduction. Par ailleurs, les hétéropolyacides à base de tungstène sont préférés à ceux contenant du molybdène en raison de leur plus forte acidité et de leur plus grande stabilité, malgré un potentiel d'oxydation plus faible.

Les hétéropolyacides et leurs sels étant des composés actifs en catalyse homogène acido-basique et d'oxydo-réduction, aussi est-il intéressant de préparer et caractériser des catalyseurs de type tungstophosphate-silice mésoporeuse organisée par incorporation de l'hétéropolyacide (HPW) dans les parois de la silice au moment de la polycondensation.

En solution aqueuse, rappelons que l'acide 12-tungstophosphorique donne lieu à différentes réactions en fonction du pH :

- Transformation en espèces lacunaires : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + 9\text{OH}^- \rightarrow \text{PW}_{11}\text{O}_{40}^{7-} + \text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$;
- Transformation en espèces polynucléaires : ion de Dawson $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$.
- Décomposition en phosphate.

Il est donc nécessaire de connaître les différentes espèces présentes pour choisir les conditions optimales de l'incorporation d'une espèce prédéterminée. Dans cette étude, nous discutons les résultats RMN ^{31}P des espèces tungstophosphates en solution aqueuse en fonction du pH, de la dilution et de la durée d'évolution.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les solutions ont été préparées par dissolution de l'acide 12-tungstophosphorique du commerce. Le pH des solutions de concentration 0,02 M ou 0,002 M en $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a été ajusté par ajout de NaOH 2M. Les spectres RMN ^{31}P ont été enregistrés après des durées t (0,25 à 120 heures) afin de suivre l'évolution éventuelle des espèces en fonction du temps.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs de déplacements chimiques et les intensités des pics pour les solutions de concentration 0,02M figurent dans le tableau 1. A pH 1,8 le signal le plus intense, -14,61ppm, est attribué à l'anion de Keggin $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. En effet $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est un acide plus fort que HClO_4 et il est totalement ionisé dans l'eau [1]. Le déplacement chimique donné dans la littérature est -14,9ppm pour une solution de concentration 0,4M [2] et -14,5ppm pour une solution 0,04M [3]. On constate aussi que 32% du phosphore se trouve dans un environnement différent de celui de l'ion de Keggin, 22% étant sous forme d'anions phosphates (0,58ppm) et 10% dans une espèce dont la nature sera précisée ci-dessous (-13,15ppm). Cela n'est pas observé dans les solutions concentrées et montre l'influence de la dilution sur la décomposition partielle de l'ion de Keggin même en milieu acide.

Avant de discuter des espèces présentes entre pH 2 et 4,5 on peut remarquer qu'entre pH 4,5 et 7, il n'y a qu'un seul pic à -10,1ppm, attribué à l'espèce lacunaire $\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. La différence entre la valeur donnée dans la littérature [2], à savoir -10,4 pour une concentration 0,7M, peut s'expliquer par la plus forte dilution. Dans notre cas, tout le phosphore est bien dans l'environnement de l'espèce lacunaire et il n'y a pas de décomposition avant pH 8. Les solutions dont le pH se situe entre 2 et 4 sont plus complexes et l'affectation des signaux RMN est moins certaine. Les pics observés entre -13 et -12,9ppm pour un domaine de pH compris entre pH 2 et 3, et auxquels peut se rattacher le pic à -13,15ppm à pH 1,8, pourraient correspondre selon G.B. Mc Garvey et al [3] à une espèce mise en évidence par R. Massart et al [2] à pH 2 (-13,3ppm pour la concentration 0,3M). Cette espèce s'écrit $\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}^{6-}$, les deux atomes de phosphore occupant des sites équivalents. La variation de déplacement chimique entre -12,92 et -13,15ppm résulterait de la protonation de cette espèce. Les pics aux environs de -12,5ppm observés entre pH 2 et 4,5 sont assignés à l'isomère α de l'ion de Dawson ($\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$) sous deux formes protonées différentes [2, 3]. Les trois pics restants, qui se situent aux environs de $-10,25 \pm 0,05$, $-11,20 \pm 0,10$, et $-11,55 \pm 0,10$ ppm, pourraient alors être rattachés à l'espèce lacunaire $\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Cette hypothèse repose sur la constatation que l'espèce lacunaire molybdique correspondante, $\alpha\text{-PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, qui a été bien étudiée [4-6], présente une augmentation de déplacement chimique d'environ 0,2ppm à chaque addition d'un proton. Par analogie on peut donc estimer les déplacements chimiques qu'auraient les espèces tungstiques correspondantes.

XXIX JEEP

Tableau 1. Déplacements chimiques δ de ^{31}P (en ppm par rapport à H_3PO_4 85%) et intensités I ($\Sigma I=100$) observés avec des solutions de tungstophosphates (concentration initiale en ion de Keggin: 0,02 M/l) en fonction du pH et de la durée d'évolution t (heures).

pH	t	δ (I)	t	δ (I)	t	δ (I)
1,8	0,25		2	-14,61 (68)		
				-13,15 (10)		
				0,58 (22)		
2,0	0,25	-12,54 (19)	2	-12,54 (27)	120	-12,96 (4)
		-11,60 (20)		-11,60 (17)		-12,54 (15)
		-11,15 (47)		-11,12 (45)		-11,60 (21)
		0,75 (14)		0,75 (11)		-11,15 (58)
						0,75 (10)
3,0	0,25	-12,92 (7)	4	-12,92 (6)		
		-12,50 (23)		-12,50 (22)		
		-11,53 (15)		-11,54 (14)		
		-11,23 (42)		-11,24 (37)		
		0,76 (13)		0,76 (21)		
4,0	0,25	-12,50 (16)	4	-12,50 (14)		
		-11,63 (10)		-11,63 (13)		
		-10,24 (69)		-10,27 (73)		
		0,76 (5)				
4,5	0,25	-12,50 (13)	4	-10,10 (100)	24	-10,09 (100)
		-10,10 (87)				
5,5	0,25	-10,09 (100)	4	-10,09 (100)		
6,0	0,25	-10,09 (100)	4	-10,10 (100)		
7,0	0,25	-10,09 (100)	4	-10,09 (100)		
8,0	0,25		4	-10,09 (72)		
				2,50 (28)		

Dans le tableau 2 figurent les différentes espèces inventoriées avec leur déplacement chimique et le domaine de pH où elles apparaissent. On peut encore signaler que l'évolution des espèces en fonction du temps à pH constant est peu importante, du moins à l'échelle de temps étudiée.

Tableau 2. Déplacements chimiques de ^{31}P et domaine de pH correspondant aux espèces tungstophosphates trouvées dans les solutions de concentration 0,02 M/l.

Espèce tungstophosphate	δ (en ppm / H_3PO_4 à 85%)	Domaine de pH
$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (ion de Keggin)	-14,6	$\text{pH} < 2$
$\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}^{(6-x)-}$	-12,77 à -13,15	$2 \leq \text{pH} \leq 3$
$\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{(6-x)-}$ (Dawson)	-12,50 à -12,58	$2 \leq \text{pH} \leq 4,5$
$\text{H}_x\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{(7-x)-}$ (anions lacunaires)	-10,09 à -11,63	$2 \leq \text{pH}$

Une deuxième série de mesures en RMN de ^{31}P a été effectuée sur des solutions dix fois plus diluées (0,002M/l) et qui correspondent aux dilutions les plus faibles utilisées en synthèse. Comme le montre le tableau 3, les résultats sont beaucoup plus simples. Ainsi à pH 1,5 il n'y a plus d'hétéropolyacides, l'espèce de Keggin étant entièrement décomposée (le signal restant à 0,64ppm correspond à des anions phosphate). A partir de pH 2 et jusqu'à pH 6, les anions phosphate libres

disparaissent au profit de la formation de l'espèce lacunaire $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ qui se déprotonne progressivement (le déplacement chimique passe de -11,20 à -10,08ppm).

Tableau 3. Déplacements chimiques δ de ^{31}P (en ppm par rapport à H_3PO_4 à 85%) et intensité I ($\Sigma I = 100$) observés avec des solutions de tungstophosphate diluées (concentration initiale en ion de Keggin: 0,002 M/l) en fonction du pH.

PH	Si / $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	δ	(I)
1,5	0	0,64	(100)
2,0	0	-11,20	(85)
		0,63	(15)
3,0	0	-10,24	(100)
6,0	0	-10,08	(100)
		-14,64	(30)
		-12,86	(22)
2,3	10	-12,49	(12)
		-11,66	(16)
		0,64	(20)
		-12,77	(28)
4,0	10	-11,08	(21)
		-10,56	(21)
		0,76	(30)
6,0	10	-10,07	(87)
		1,03	(13)

Dans le tableau 3 figurent également les résultats des mesures faites sur des solutions très diluées (0,002M/l) de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ à différent pH et contenant des acides siliciques (rapport molaire $\text{Si}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} = 10$). Ces solution ont été obtenues par hydrolyse du tétramétoxyasilane à pH 1,5 puis ajout de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et ajustement du pH à la valeur souhaitée avec une solution de NaOH.

On constate qu'à pH 2,3 la décomposition de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (-14,60ppm) a été limitée malgré la forte dilution et qu'à côté de cette espèce on trouve l'espèce $\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}$ (-12,86ppm), l'espèce de Dawson $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ (-12,49ppm) et l'espèce lacunaire protonée (-11,66ppm). A pH 4 on trouve un signal à -12,77ppm attribuable à l'espèce $\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}$ fortement déprotonée. Les deux signaux à -11,08 et -10,56ppm pourraient correspondre à l'espèce lacunaire encore protonée. On peut rappeler qu'en absence de silice et à ces dilutions, cette espèce lacunaire était la seule présente dans les solutions à partir de pH 2. Cela montre que les acides siliciques peuvent avoir un effet protecteur et stabilisant pour l'ion de Keggin dans des solutions ayant un pH plus élevé que celui correspondant à son domaine de stabilité et même en milieu très dilué. On peut faire l'hypothèse que la stabilisation résulte de l'adsorption des acides siliciques sur l'ion de Keggin. Ces résultats permettent ainsi d'expliquer la présence de l'ion de Keggin dans des silices mésoporeuses synthétisées à des pH hors de son domaine de stabilité.

Remerciements. Nous tenons à remercier le comité du Programme franco-libanais CEDRE qui a financé cette étude.

Références Bibliographiques

1. T. Okuhara, M. Misono, dans Encyclopedia of Inorganic Chemistry (ed. R.B. King) vol.6, J. Wiley, New-york, 2897, (1994).
2. R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, *Inorg. Chem.*, **16**, 2916 (1977).
3. G.B. McGarvey and J.B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, **61**, 137 (1991).
4. L. Pettersson, I. Andersson and L.-O. Öhman, *Inorg. Chem.*, **25**, 4726 (1986).
5. J.A. Rob van Veen, O. Sudmeijer, C.A. Emeis and H. de Wit, *J. Chem. Soc. DaltonTrans.*, 1825 (1986).
6. L.A. Combs-Walker and C.L. Hill, *Inorg. Chem.*, **30**, 4016 (1991).