

Synthèse, étude structurale et caractérisation physico-chimique d'un nouveau decavanadate de cation organique

ItawelOumrou Taleb Amar^{1,2}, Aliou Hamady Barry¹, Samah Akriche²

1- Laboratoire de Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences et techniques, Université de Nouakchott Al Aasriya (UNA) - Nouakchott - Mauritanie.

2- Laboratoire de Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences de Bizerte, Université de Carthage, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisia.

Infos	Abstract - Résumé
Received: 30 January 2024 Accepted: 09 December 2024	A novel decavanadate, $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, was synthesised in an aqueous solution and characterised by infrared spectroscopy and X-ray diffraction on a monocrystalline crystal. An ammonium group, five cations of 2-amino-4-methylpyridine ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$), and an anion decavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ make form the asymmetric unit of $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$. Cohesion is ensured by two kinds of contacts: Van der Waals interactions between organic molecules and hydrogenous bonds O-H-N and N-H-O that involve anions and cations.
Keywords - Mots clés Matériau hybride de Decavanadate ; diffraction des rayons X ; Absorption IR ; Analyse thermique	
Corresponding authors emails: tawel.talebamar@gmail.com	Un nouveau décavanadate, $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, a été synthétisé en solution aqueuse et caractérisé par spectroscopie IR, et la diffraction des rayons X sur mono cristal. L'unité asymétrique de $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ est composée d'un anion décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, de cinq cations de 2-amino-4-méthylpyridine ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$) et d'un groupement ammonium. La cohésion est assurée par deux types de liaisons : les liaisons hydrogènes O-H-N et N-H-O impliquant les anions et les cations organiques, et des interactions de type Van der Waals entre les molécules organiques.

1. INTRODUCTION

Les polyoxométallates (POM) constituent une classe fascinante de clusters moléculaires. Cette famille de macromolécules très étendue continue à attirer les scientifiques en raison de leur application dans de nombreux domaines tels que la catalyse, la biologie, la médecine et la science des matériaux [1-4]. Parmi les différents polyoxométallates, les anions polyoxovanadate (POV), comme par exemple le dimère ($\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{3-}$ ou $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$), le tétramère ($\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$), le pentamère ($\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$) et le décamère ($\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ ou $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$) [5,6] sont reconnus et possèdent des caractéristiques géométriques différentes dans les solutions aqueuses, mais présentent des activités biologiques presque identiques [7,8]. Dans cet article, nous présentons la synthèse, la caractérisation, la structure cristalline, les propriétés optiques et thermiques d'un nouveau décavanadate, $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Matériels et instrumentation

Tous les réactifs utilisés pour la synthèse proviennent de sources commerciales et sont employés sans purification supplémentaire. Le spectre IR a été enregistré dans la gamme de 4000-400 cm^{-1} sur un spectrophotomètre FT/IR utilisant des pastilles de KBr. Un thermo-analyseur TG-DTA92 a été utilisé pour effectuer le traitement thermique. L'analyse thermique simultanée ATD-ATG de composé a été effectuée sous une atmosphère d'argon et jusqu'à 500°C avec une vitesse de 5°C.min⁻¹.

2.2 Diffraction de RX

La structure cristalline a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X du monocristal d'un diffractomètre Enraf Nonius (Graphite monochrome, MoK α = 0,71073). La structure a été résolue par méthode directe à l'aide du programme SHELXS-97 [9] et affinée à l'aide de WINGX [10]. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés de manière isotrope. Les atomes d'hydrogène de la fraction organique ont été placés géométriquement et traités comme des circonscriptions dans des positions géométriques optimisées. Les atomes d'eau et de décavanadate ont été affinés en utilisant les contraintes [X-H = 0,85 (2) Å, (X : N/O) et Uiso(H) = 1,5 Ueq(X)]. Les données cristallines et l'affinement de la structure sont résumés dans le tableau 1. Les longueurs et les angles des liaisons donnés dans le tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques, structure et affinement pour le (2A6MPy)5(NH4) [V10O28]

Données cristallographiques	
Formule :	(NH ₄)(C ₆ H ₈ N ₂) ₅ [V ₁₀ O ₂₈]
Poids moléculaire (Fw) :	1521.20 g.mol ⁻¹
Système : Monoclinique	Groupe d'espace : <u>P2₁/c</u>
Paramètres de maille :	a = <u>15.7464 (17) Å</u> b = 21.7439 (17) Å c = 17.5693 (13) Å, β = 114.374 (11) ° V = 5479.4 (9) Å ³
Z = 4	
$\rho_{\text{cal}} = 1.844 \text{ g.cm}^{-3}$	
Facteur d'absorption linéaire : $\mu = 1.716 \text{ mm}^{-1}$	F(000) = 3040.0
Dimension du cristal :	0,17 × 0,13 × 0,08
Mesure des intensités	
Température : 293 K	Longueur d'onde MoK α (λ = 0,71073 Å)
Diffractomètre :	<u>Bruker APEX-II CCD</u>
Domaine de θ :	1.6–27.0°
Domaine des mesures : h, k, l	$-25 \leq h \leq 25, -36 \leq k \leq 36, -28 \leq l \leq 28$
Nombre total de réflexions :	13153 ($R_{\text{int}} = 0,033$)
Nombre de réflexions indépendantes :	3588
Détermination de la structure	
Programme utilisé : WinGX[1]	Méthode de Patterson : SHELX [11]
Paramètres affinés :	376
Réflexion uniques incluses :	2987 ($I > 2\sigma$)
Densité résiduelle :	$-0.45 < \Delta \rho < 2.57 \text{ e Å}^{-3}$
Facteurs de reliabilités :	$R(F^2) = 0.162; R_w(F^2) = 0.451$
Avec $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.012 P)^2 + 17.4219 P]$	
Es d = 1,16	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$
Logiciel de dessin utilisé :	Diamond [3] et ORTEP [12]

2.3. Synthèse de $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$

Le composé (2A4MPyV10) a été synthétisé à partir d'un mélange de 2-amino-6-methylpyridine (0,065 g, 1,02 mmol) et de V_2O_5 (0,092 g, 0,5 mmol), dissous dans 50 ml d'eau distillée. Le pH de la solution était de 5,5 et la solution de couleur orange a été maintenue à 343 K pendant 4 heures. Des cristaux orange de composé élaboré ont été obtenu à partir de cette solution aqueuse par une évaporation lente à température ambiante et sont caractérisés par l'analyse DRX.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Analyse par diffraction des rayons X de 2A6MPyV10

L'analyse DRX monocristal du composé synthétisé a montré que l'unité asymétrique de la structure est constituée de l'anion Decavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, cinq cations de 2-amino 6-methyl-pyridinium $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2]^+$ cristallographiquement indépendants et d'un groupement ammonium NH_4^+ (Fig. 1(a)).

L'anion complexe Decavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ est constitué de 10 octaèdres VO_6 partageant des arêtes et sommets communs. Cet anion contient vingt-huit atomes d'oxygène et dix atomes de Vanadium Figure 1(b). Les calculs de la somme des valences des liaisons pour l'ion V10 selon Brown [13] indiquent que les atomes de vanadium ont un état d'oxydation +V (V1 : 5.2812 v.u. ; V2 : 5.311 v.u. ; V3 : 5.402 v.u. ; V4 : 5.3290 v.u. ; et V5 : 5.2518 v.u.) en accord avec la sous-unité $[\text{V}_{10}^{+V}\text{O}_{28}]^{6-}$ attendue et donc conforme à la considération de l'équilibre de charge de l'unité asymétrique $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$. Les valeurs de l'indice de distorsion [14] pour les octaèdres VO_6 ($\text{ID}(\text{V1O}_6) = 0,4315$; $\text{ID}(\text{V2O}_6) = 0,4214$; $\text{ID}(\text{V3O}_6) = 0,2391$; $\text{ID}(\text{V4O}_6) = 0,3794$; $\text{ID}(\text{V5O}_6) = 0,4391$), sont relativement élevés, ce qui indique une géométrie

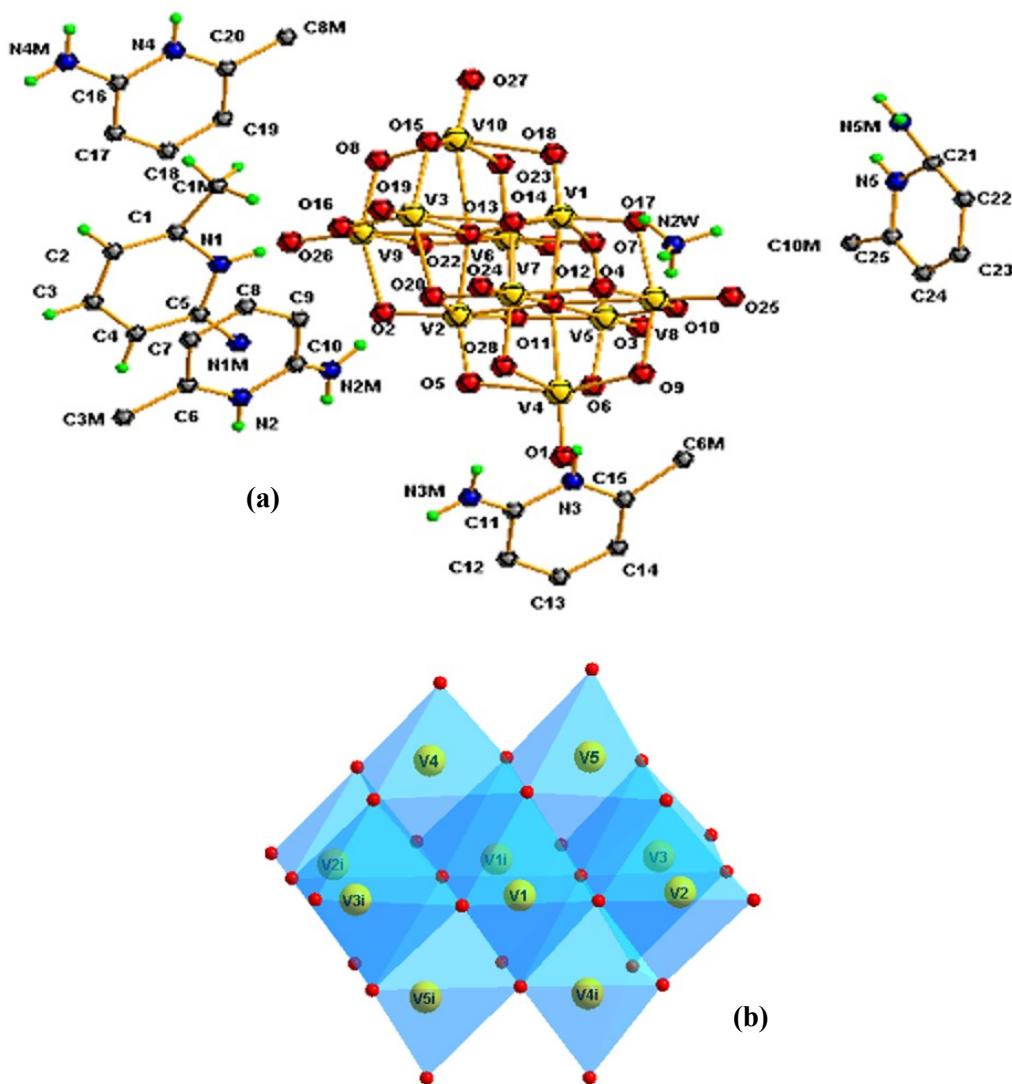


Fig. 1(a) Vue de l'unité structurale de 2A6MPyV10 avec le schéma de numérotation atomique.
(b) Vue polyédrique de l'anion de décavanadate V_{10} montrant les unités $\{\text{VO}_6\}$.

octaédrique déformée autour des atomes de vanadium, en raison des répulsions entre les atomes d'oxygène terminaux et pontés au sein de la sphère de coordination [15]. Les atomes d'oxygène agissant comme ligands des atomes centraux de vanadium peuvent être divisés en trois types différents : (i) huit ligands O_{terminal} liés à un atome de vanadium, (ii) dix-huit ligands $\mu_2\text{-O}_{\text{bridging}}$ et $\mu_3\text{-O}_{\text{bridging}}$ liés à deux et trois atomes de vanadium, respectivement (iii) deux ligands $\mu_6\text{-O}_{\text{bridging}}$ attachés à six atomes de vanadium. Les caractéristiques géométriques du polyanion de décavanadate sont assez similaires à celles des structures des sels de décavanadate rapportées précédemment [16-21].

La projection de la structure le long de la direction [100] montre que les anions décavanadate forment un réseau tridimensionnel poreux dans lequel se logent les cations organiques (**Fig. 2**). La cohésion de la structure est assurée par les liaisons hydrogène ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$), les interactions électrostatiques et de van der Waals.

En regardant le réseau minéral donné par la projection d'une couche inorganique selon l'axe **a**, nous pouvons observer que les anions complexes et les groupements ammoniums NH_4^+ s'interconnectent via des interactions de types $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{V}_{10}}$ développant des chaînes parallèles à l'axe **c** comme les montrent la fig.3 et tableau 2.

3.2 Spectroscopie IR

Le spectre infrarouge de 2A6MPyV10 représenté dans la figure 4 montre plusieurs bandes moyennes et fortes qui indiquent clairement la présence de vanadates polymères [22-25]. En fait, le spectre montre des bandes IR particulières dans la région métal-oxygène qui s'étend de 400 à 1000 cm^{-1} , ce qui confirme que le composé a la structure fondamentale d'un décavanadate. La bande la plus remarquable du spectre infrarouge du 2A6MPyV10 dans la région $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ à 952 cm^{-1} est typique du $\nu(\text{V}=\text{O})$ du polyanion décavanadate V10 et celles trouvées à 840 et 734 et autour de 564 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes symétriques et asymétriques des liaisons pontantes V-O-V. Le spectre montre clairement les bandes caractéristiques du cation 2A6MPy. Les bandes intenses observées dans la région $3400\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées, $\nu(\text{NH}^+)$, $\nu(\text{NH}_2)$ et $\nu(\text{C-H})$ tandis que les modes $\nu(\text{N-H})$; $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-N})$ sont observés dans la région $1700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ [26].

3.3. Analyses ATD-TG de 2A6MPyV10

L'analyse thermique simultanée ATG-ATD du composé $(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_5[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ a été réalisée sous une atmosphère d'argon et chauffé de jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes obtenues sont illustrées dans la **Fig.5**. La courbe d'analyse Thermique Différentiel (ATD) montre, d'abord, deux pics endothermiques dans le domaine de température compris entre 130 et 150°C accompagnés d'une perte de masse dans la courbe d'ATG. En effet, le premier pic détecté vers 146°C correspond à la fusion du sel mixte étudié avec une perte de $-6,11\%$.

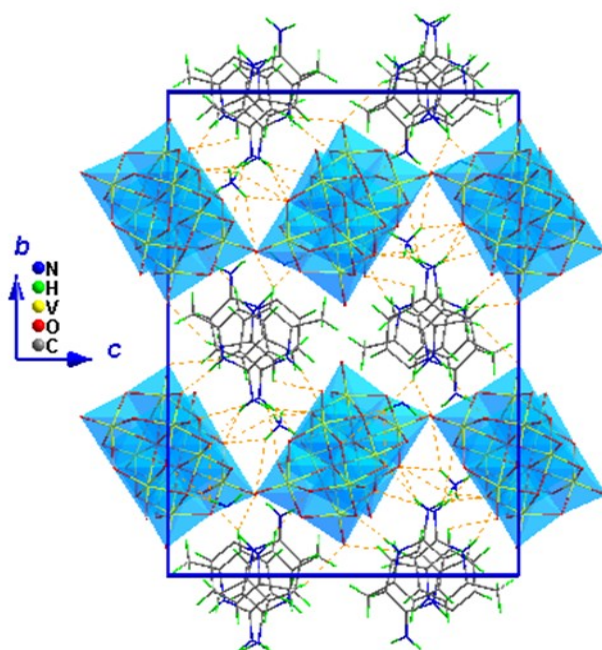


Fig.2 : Projection de la structure selon la direction [100]

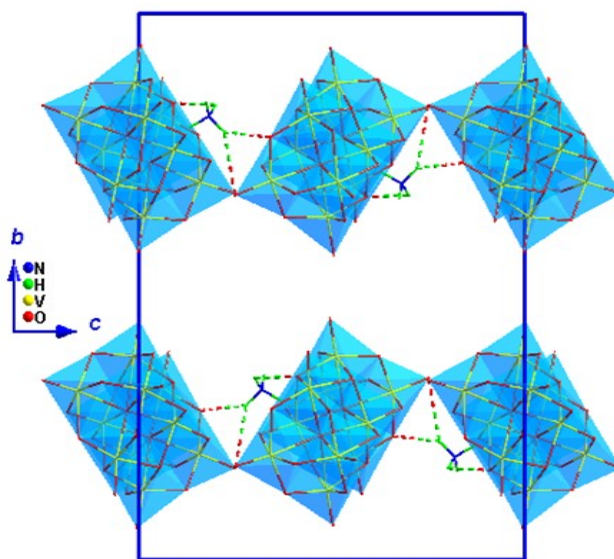


Fig. 3 : Projection d'une couche inorganique de la structure selon la direction de l'axe a

Le deuxième pic observé vers 205 °C, qui est large, est associé à la décomposition de la partie organique avec une perte de -12,14 %. Par ailleurs, l'apparition d'un troisième pic endothermique vers 295 °C accompagné d'une perte de masse importante de l'ordre de -26,11 %. Ce phénomène peut être attribué à la décomposition et la sublimation du reste du produit, et probablement le dégagement de substance volatile tel que le V_2O_5 .

Ces résultats sont confirmés par le chauffage d'une petite quantité de ce matériau sur un banc Kofler. Ainsi, on observe clairement le dégagement du gaz et la fusion du composé. Il est à noter que l'absence d'accident thermique avant la température de fusion du matériau étudié prouve que ce dernier ne contient pas de molécule d'eau, ce qui est en bon accord avec les données cristallographiques.

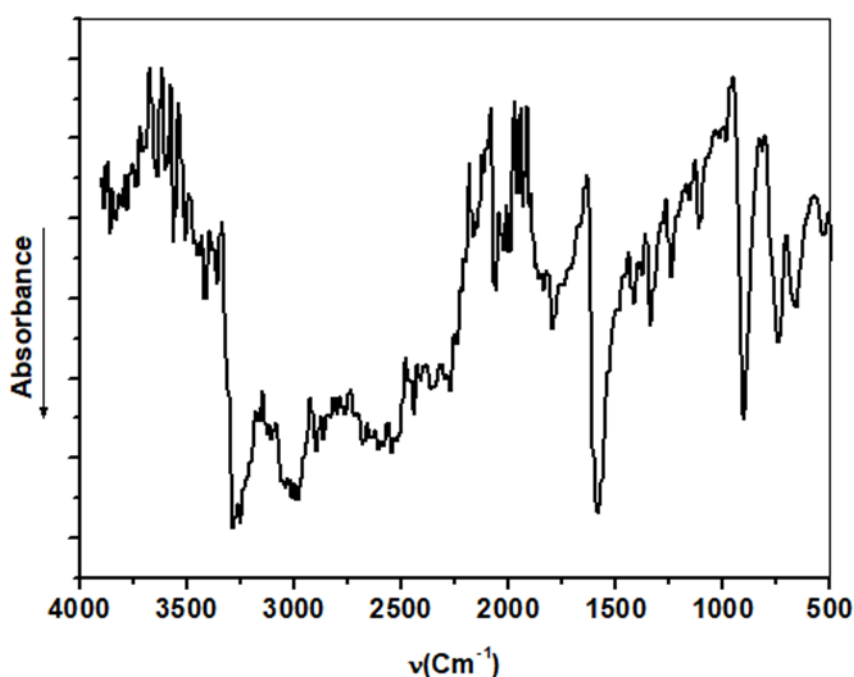


Fig4 : Spectres d'absorption IR de 2A6MPyV10

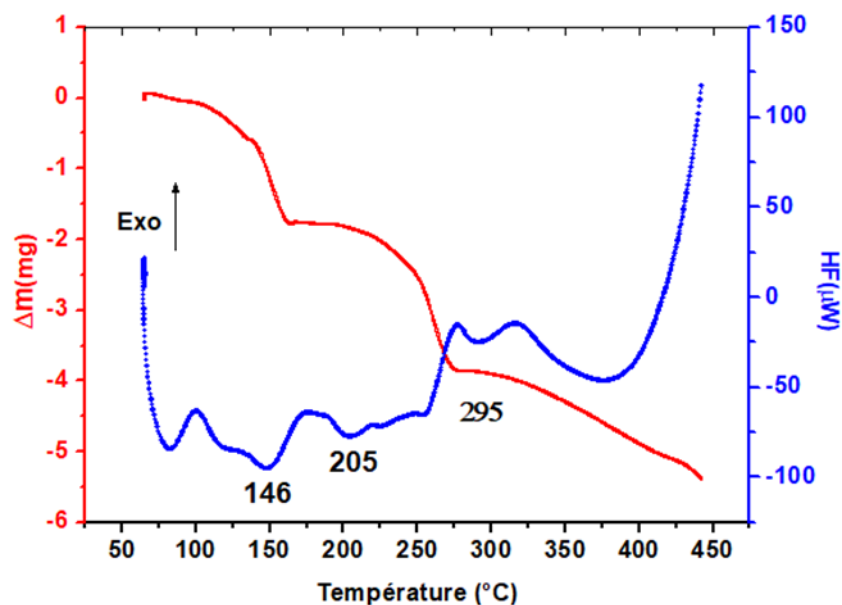


Fig 5 : Courbes ATD et ATG de 2A6MPyV10

Tableau 2 :Géométrie de liaisons hydrogènes(Å ; °)

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
N2W—H2N···O1i	0.92 (4)	2.45 (9)	2.932 (18)	113 (8)
N2W—H4N···N3Mi	0.89 (2)	2.35 (4)	3.22 (3)	168 (9)
N1—H1···O16	0.88	1.79	2.67 (2)	180
C4—H4···O3ii	0.95	2.43	3.29 (4)	151
N1M—H1M4···O7ii	0.88	2.15	2.84 (3)	135
N1M—H1M4···O18ii	0.88	2.65	3.11 (4)	114
N1M—H1M5···O2	0.88	2.17	3.04 (4)	170
N2—H2A···O10ii	0.88	1.81	2.68 (3)	170
C3M—H3M2···O3ii	0.98	2.38	3.34 (6)	168
C14—H14···O9iv	0.95	2.49	3.26 (3)	138
N3M—H3M4···O1	0.88	2.49	3.12 (3)	129
N3M—H3M4···O5	0.88	2.29	3.12 (3)	158
N3M—H3M5···O14ii	0.88	2.06	2.88 (3)	154
C6M—H6M3···O3	0.98	2.53	3.40 (4)	148
C9—H19···O8	0.95	2.51	3.31 (3)	142
N2W—H2N···O1i	0.92 (4)	2.45 (9)	2.932 (18)	113 (8)
N2W—H4N···N3Mi	0.89 (2)	2.35 (4)	3.22 (3)	168 (9)
N2W—H3N···O25	0.91 (4)	2.66 (11)	3.36 (4)	135 (14)
N1—H1···O16	0.88	1.79	2.67 (2)	180
N1M—H1M4···O7ii	0.88	2.15	2.84 (3)	135
Codes de symétrie : (i) x, -y+1/2, z+1/2; (ii) x, -y+1/2, z-1/2; (iii) -x+1, -y, -z+1; (iv) -x+1, -y+1, -z+1; (v) -x, -y, -z+1; (vi) -x, y-1/2, -z+1/2; (vii) x+1, -y+1/2, z+1/2.				

4. CONCLUSION

Un nouveau décavanadate synthétisé, constitué de cations ammonium et organiques 2A6MPyV10, est rapporté et caractérisé. L'analyse de sa structure cristalline montre un réseau supramoléculaire 3D d'amas de décavanadate stabilisés par des interactions de liaison hydrogène Odecavanadate -H...Odecavanadate. Les cations NH_4^+ et $[\text{2A4MPy} - \text{H}]^+$ et les molécules d'eau sont situés entre les rubans et associés aux polyanions de décavanadate par des liaisons hydrogènes et des interactions de van der Waals étendues. L'étude spectroscopique a bien mis en évidence la présence de l'anion décavanadate protoné et des groupes fonctionnels des cations organiques. L'analyse thermique indique que le composé est thermostable jusqu'à 183°C.

REFERENCES

- [1] T. Zhang, Y. Zhou, M. A, critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. *Journal of hazardous materials*, 362(2019)436-450.
- [2] Pope, M. T. Muller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1991) 30-34.
- [3] E. Dumas, C. Livage, S. Halut, G. Herve, *Chem. Commun.* (1996) 2437-2438.
- [4] M. Zui, C. Ayingone, Synthèses et caractérisations électrochimiques de matériaux hybrides à base de polyoxométallates. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris Saclay.
- [5] Muller, A. Rohlfing, R. Krickmeyer, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993)909.
- [6] Muller, A. Peters, F. Pope, M. T. Gatteschi, D. *Chem. Rev.* (1998) 98-239.
- [7] J.M. Missina, L.B.P. Leme, K. Postal, F.S. Santana, D.L. Hughes, E.L. de Sá, R.R. Ribeiro, G.G. Nunes, Accessing Decavanadate Chemistry With Tris(hydroxymethyl) Aminomethane, And Evaluation Of Methylene Blue Bleaching, *Polyhedron* 180 (2020) 114414.
- [8] J. Li, C. Wei, D. Guo, C. Wang, Y. Han, G. He, J. Zhang, X. Huang, C. Hu, *J. Name.* (2013)1-3.
- [9] C. Zhang, S. Liu, B. Gao, C. Y. Sun, L. H. Xie, M. Yu, J. Peng, *Polyhedron*. 26 (2007) 1514–1522.
- [10] L.Q. Mai, B. Hu, T. Hu, W. Chen, E.D. Gu, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 19083.
- [11] K. Takahashi, Y. Wang, K. Lee, G. Cao, *Appl. Phys. A*. 82 (2006) 27.
- [12] A.M. Evangelou, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42 (2002) 249.
- [13] K. Takahashi, S.J. Limmer, Y. Wang, G.Z. Cao, *Japan J. Appl. Phys.* 44 (2005) 662.
- [14] D.W. Boyd, K. Kustin, M. Niwa, *Biochim. Biophys. Acta* 827 (1985) 472.
- [15] E.G. Demaster, R.A. Mitchell, *Biochemistry*. 12 (1973) 3616-3621.
- [16] D.J. Graves, *Biochemistry*. 22 (1983) 4994.
- [17] T. Tiago, M. Paulo, G.M. Carlos, A. Manuel, *Biochim. Biophys. Acta*. 1774 (2007)474
- [18] L. Mai, C. Han, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1458.
- [19] E. S. Lara, S. Treviño, B. L. S. Gaytán, E. Sánchez-Mora, M. E. Castro, F. J. Meléndez-Bustamante, M. A. Méndez-Rojas, E. González-Vergara *frontiers in chemistry*. 6(2018) 402.
- [20] L. Mai, C. Han, *Materials Letters*. 62 (2008) 1458–1461.
- [21] L. J. Farrugia, WINGX, A MS-Windows System of Programs for Solving, Refining and Analysing Single Crystal X-ray Diffraction Data for Small Molecules (University of Glasgow, Glasgow, 2005).
- [22] I. D. Brown, M. O'Keefe, A. Navrotsky, *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, New York. (1981) 1-30.
- [23] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* 64 (2008)112-122.
- [24] D. Kobashi, S. Kohara, J. Yamakawa, A. Kawahara, *Acta Crystallogr.* 53(1997) 1523.
- [25] S. Toumi, N.R. Ramond, S. Akriche, *J. Clust. Sci.* 26 (2015) 1821.
- [26] J.L. Ferreira da Silva, M.F.M. Piedade, M.T. Duarte, *Inorg. Chim. Acta* 356 (2003) 222.