

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

**THEME**

***Polyoxométallates : synthèse, caractérisation et applications en catalyse acide.***

*Présenté par :* Melle **HAMOUR Lila**

*Soutenu publiquement, le 23 / 12 /2020, devant le Jury composé de :*

<b>Mme AMEUR / AIDER Nadia</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>Mme HOCINE/ BEN LOUNES Ouarda</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>ENCADREUR</b>
<b>M<sup>r</sup> CHEKNOUN Salem</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATEUR</b>

**Année universitaire: 2019-2020**

# ***REMERCIEMENTS***

*Ce mémoire a été effectué au Département de Chimie de la Faculté des Sciences et au laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Mme HOCINE/ BEN LOUNES Ouarda.*

*Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Mme HOCINE/ BEN LOUNES Ouarda, Maître de conférence classe A à l'Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans son laboratoire, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et pour sa grande disponibilité.*

*Je remercie très chaleureusement Mme AMEUR / AIDER Nadia Maître de conférences classe A à l'Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail.*

*Je remercie vivement aussi Mr CHEKNOUN Salem, Maître de Conférences classe B à l'Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie également la responsable du laboratoire de chimie minérale Mme BOUABDELLAH Saliha et tous les membres de l'équipe de son laboratoire de chimie pour leur sympathie.*

*Un grand merci à tous mes amis NAIMA, LINA, AMINA, MOUNIA, YOVA, HOCINE, AMINE et KARIM qui m'ont soutenu tous au long de ce travail.*

*Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien et encouragement permanents et qui ont fait de moi ce que je suis.*

# DEDICACES

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail*

*Avec joie, fierté et respect, je dédie ce mémoire :*

- ❖ A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir, à la source d'amour, à ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être, je vous remercie pour tout le soutien que vous me portez depuis ma naissance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toute ma vie Maman,*
- ❖ A la mémoire de mon père ALI OU SAID, qui peut être fier de ces enfants et sa femme. Que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.*
- ❖ A mon très cher frère, celui qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'accompagner. Que Dieu vous garde,*
- ❖ A mes très chères sœurs qui m'ont toujours encouragé durant ces années d'études, KAHINA que je considère comme ma deuxième mère et mon idole, LYDIA la plus compréhensive, THIZIRI la généreuse, NARIMANE la plus douce, et courageuse et a ma belle-sœur SABRINA, et mes adorable petit neveux (ALI, ALICE, ELYNE). Je vous aime mes yeux*
- ❖ A toutes mes amies particulièrement AMINA, LINA.*

*H.LILA*

*Listes des figures et  
des tableaux*

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

<b>Figure I.1.</b> Formation des polyoxométallates (polyanions et hétéropolyanions).....	5
<b>Figure I.2.</b> Structure de : a) Keggin; b) Anderson; c) Lindqvist; d) Dawson.....	6
<b>Figure I.3.</b> Représentation de la structure de Keggin.....	7
<b>Figure I.4.</b> Structure de l'anion de Keggin $\alpha$ - $XM_{12}O_{40}^{n-}$ et les différents Types d'atomes d'oxygène.....	8
<b>Figure I.5.</b> Isomères de la structure de type Keggin obtenus par rotation de $\pi/3$ des fragments $M_3O_{13}$ .....	9
<b>Figure I.6.</b> Structure secondaire des hétéropolyacides.....	9
<b>Figure I.7. (a)</b> Représentation polyédrique de l'anion de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ <b>(b)</b> structure secondaire des hétéropolyacides.....	10

### Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Différents types d'atomes d'oxygènes dans la structure de Keggin.....	26
<b>Figure II.2.</b> Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide $H_3PMO_{12}O_{40}$ .....	27
<b>Figure II.3.</b> Spectre infrarouge $HNiPMO_{12}O_{40}$ .....	28
<b>Figure II.4.</b> Spectre infrarouge de l'hétéropolysel $(NH_4)_6HPNiMO_{11}O_{40}$ .....	29
<b>Figure II.5.</b> Spectre infrarouge de $H_3PMO_{12}O_{40}$ , $HNiPMO_{12}O_{40}$ et $(NH_4)_6HPMO_{11}NiO_{40}$ .....	30
<b>Figure II.6.</b> Spectre UV-visible de l'hétéropolyacide $H_3PMO_{12}O_{40}$ .....	31
<b>Figure II.7.</b> Spectres UV-Visible de $H_3PMO_{12}O_{40}$ , $HNiPMO_{12}O_{40}$ , et $(NH_4)_6HPMO_{11}NiO_{40}$ .....	32

### Chapitre III

<b>Figure III.1.</b> Mécanisme de l'hydratation des oléfines.....	34
<b>Figure III.2.</b> Réaction de décomposition de l'isobutylpropionate.....	34
<b>Figure III.3.</b> Application des catalyseurs FePOM et TiPOM à de nouveaux substrats.....	36
<b>Figure III.4.</b> Alkylation de Friedel-Crafts catalysée par le complexe métal/polyoxométallate.....	37
<b>Figure III.5.</b> Réaction iminoDiels-Alder avec un catalyseur Yb-polyoxométallate...	40

## LISTE DESTABLEAUX

### Chapitre I

<b>Tableau I.1.</b> Paramètre de maille des hétéropolysels.....	11
<b>Tableau I.2.</b> Variation de l'acidité des HPA en fonction du solvant.....	14
<b>Tableau I.3.</b> Evolution de la symétrie cristalline de l'hétéropolyacide hydratés H <sub>3</sub> PMO <sub>12</sub> O <sub>40</sub> en fonction de la température.....	15

### Chapitre II

<b>Tableau II.1.</b> Fréquences des bandes de vibration IR deshétéropolycomposés préparés.....	27
<b>Tableau II.2.</b> Longueurs d'ondes des trois hétéropolycomposés.....	31

### Chapitre III

<b>Tableau III.1.</b> Quelques catalyseurs métal/POM pour l'acylation de Friedel-Crafts..	35
<b>Tableau III.2.</b> Réactions d'alkylation de Friedel-Crafts catalysées par Sn <sub>0.75</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	38

## Liste des figures et des tableaux

---

<b>Tableau III.3.</b> Réaction d'éthérisation catalysée par GaPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	38
<b>Tableau III.4.</b> Réaction de type Mannich catalysée par des complexes Ln-POMs....	40
<b>Tableau III.5.</b> Hydratation de l'éthylène en catalyse par les Ag-POMs.....	41
<b>Tableau III.6.</b> Les différentes observations au cours de la réaction.....	43

# *Sommaire*

# Sommaire

---

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

## *CHAPITRE I : Les Polyoxométallates*

I.1 Introduction.....	3
I.2 Généralités sur les polyoxométallates (POMs).....	3
I.2.1-Origine des polyoxométallates.....	3
I.2.2-Définition et formation des polyoxométallates.....	4
I.2.2.1-Définition .....	4
I.2.2.2-Formation .....	5
I.2.3-Différentes structures des POMs.....	6
I.2.3.1-Structure primaire.....	6
I.2.3.2-Structure secondaire.....	9
I.3 Hétéropolyacide.....	10
I.4 Hétéropolysels.....	11
I.5 Synthèse des Polyoxométallates.....	12
I.5.1-Cas des hétéropolyacides.....	12
I.5.2-Cas des hétéropolysels .....	13
I.6 Propriétés des polyoxométallates.....	13
I.6.1-Propriétés acido-basiques.....	13
I.6.2-Propriétés d'oxydo-réduction.....	14
I.6.3-Propriétés thermiques.....	15
I.6.4- Propriétés photophysiques.....	15
I.6.5-Propriétés magnétiques.....	16

# Sommaire

---

Références bibliographiques.....	17
----------------------------------	----

## *CHAPITRE II Polyoxométallates : Synthèses et caractérisations.*

II.1 Introduction.....	23
II.2 Préparation des catalyseurs.....	23
II.2.1-Synthèse du $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ .....	23
II.2.2-Synthèse de l'hétéropolysel $(NH_4)_6HPMo_{11}NiO_{40}$ .....	24
II.2.3- Synthèse de l'hétéropolysel $HNiPMo_{12}O_{40}$ .....	24
II.3 Caractérisation des catalyseurs.....	25
II.3.1-Caractérisation Infra - Rouge à transformée de Fourier (FTIR) ...	25
II.3.2-Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	30
Références bibliographiques.....	33

## *CHAPITRE III : Application en catalyse acide.*

III.1 Introduction.....	33
III.2 Les polyoxométallates en catalyse acide .....	33
III.3 Exemple de réaction en catalyse acide avec les polyoxometallates.....	34
III.3.1-Différents Systèmes Métal/POM Pour l'acylation de Friedel-Crafts.....	34
III.3.2-Différents systèmes métal/POM pour l'alkylation de Friedel-Crafts.....	37

# Sommaire

---

<b>III.3.3-Un exemple particulier avec des complexes lanthanide/POM lacunaire.....</b>	<b>39</b>
<b>III.3.4-Les complexes polyoxométallates d'argent en particulier.....</b>	<b>41</b>
<b>III.4 Tests catalytique des polyoxométallates préparées dans la réaction de Fidel et Crafts.....</b>	<b>42</b>
<b>III.5 Résultats et discussions.....</b>	<b>43</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>45</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>46</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>48</b>

# *Introduction générales*

## *INTRODUCTION GENERALE*

Les polyoxométallates possèdent des propriétés acido-basiques de Bronsted et/ou de Lewis, pour cela la catalyse acide par les polyoxométallates fait l'objet de plusieurs travaux de recherche fondamentale et appliqué. Les polyoxométallates (POMs), qui sont définis comme des grappes de métaux de transitions sont considérés comme l'un des domaines de recherche et du développement. De ce fait, ces solides suscitent actuellement un large intérêt tant d'un point de vue fondamental que pour leurs nombreuses applications.

L'aspect fondamental peut être utilisé par l'étude du mécanisme des réactions de condensation entre ions fortement chargés, par des études structurales et spectroscopiques. En chimie analytique, une vingtaine d'éléments peuvent être déterminés par la formation d'hétéropolyomolybdates. En biochimie, ils servent au dosage de l'acide urique et du cholestérol. En médecine, beaucoup de sels de polyoxométallates sont biologiquement actifs; ainsi utilisés dans le traitement des patients atteints du sida. La catalyse, tant homogène qu'hétérogène, est aussi un créneau porteur pour l'utilisation des hétéropolycomposés. Leurs propriétés font que ces matériaux se sont révélés à la fois de bon catalyseurs pour les réactions d'alkylation ou d'isomérisation dans lesquelles leur fonction acide prédomine ainsi que pour les oxydations sélectives des molécules organiques grâce à leur fonction oxydo-réductrice.

Le but de notre travail est de préparer et de caractériser des polyoxométallates de type Keggin de la famille des phosphomolybdates. A partir du composé de référence  $H_3PMO_{12}O_{40}$ , dont nous modifieront la composition chimique, nous obtiendrons des composés de textures et structures cristallographiques différentes et en conséquence, présentant des propriétés de surface acido-basiques et oxydo-réductrices différentes.

Le présent manuscrit se compose de trois chapitres et d'une conclusion :

## Introduction générale

---

- Le premier chapitre portera sur l'étude bibliographique des polyoxométallates, à savoir, quelques notions issues de la littérature, leurs formations, principales caractéristiques structurales, propriétés physiques et chimiques et leurs propriétés catalytiques.
- Le second chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de l'acide phosphomolybdique  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et les deux hétéropolysels :  $HNiPMo_{12}O_{40}$   $(NH_4)_6HPMo_{11}NiO_{40}$ .

Notre démarche consiste à les cristalliser et les caractériser par deux méthodes (spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-Visible).

- Le dernier chapitre consiste à étudier les propriétés catalytiques plus précisément les propriétés acide des matériaux synthétisés en les appliquant dans les réactions acides voir les réactions d'acylation de Friedel-Crafts.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

# ***CHAPITRE I***

## **Les polyoxométallates**

## I.1 Introduction

Ce chapitre passera en revue en premier lieu quelques notions issues de la littérature sur les polyoxométallates (POMs), leur formation, leurs principales caractéristiques structurales, leurs propriétés physiques et chimiques et leurs propriétés catalytiques.

## I.2 Généralités sur les polyoxométallates (POMs)

### I.2.1-Origine des polyoxométallates

L'histoire des polyoxométallates remonte à l'époque des premiers Amérindiens où la mystérieuse «eau bleue» a été observée dans la vallée des dix mille fumées, dans le Parc National de Katmai, dans le sud de l'Alaska<sup>1</sup>. Malgré cette observation initiale, les polyoxométallates n'ont suscité un intérêt scientifique qu'à la fin du XVIIIe siècle. Le précipité jaune qui s'est formé lors de l'addition de molybdate d'ammonium à un excès d'acide phosphorique, qui est maintenant communément appelé acide phosphomolybdique [ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ], a été décrit par Berzelius en 1826<sup>2</sup>.

Au début du XXe siècle, plus de sept cents composés hétéropolyacides avaient été signalés par Marignac en 1864<sup>3</sup>, mais la véritable structure restait irrésolue. En 1907, les travaux ont commencé sur la détermination de la structure des polyoxométallates avec la première tentative de Werner<sup>4</sup>, qui a ensuite été développée par Miolati et Pizzighelli<sup>5</sup> avec des développements ultérieurs réalisés par Rosenheim<sup>6</sup>. Les travaux de Miolati et Rosenheim qui ont postulé que les blocs de construction polyoxométallates étaient basés sur des unités à six coordonnées de  $\text{MO}_4^{2-}$  ou  $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$  (M étant l'un des éventuels atomes addenda). Cependant, cela conduit à des structures différentes de celles obtenues par les méthodes de chimie moderne. Pauling a contesté cette théorie et a soutenu que les unités de construction étaient de géométrie octaédrique sur la base des mesures des rayons des éléments<sup>7</sup>.

La théorie de Pauling a été appuyée par Keggin en 1933 qui a réussi à résoudre la première structure cristalline de la série des polyoxométallates en utilisant la diffraction des rayons X, basée sur l'acide 12-tungstophosphorique  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>8</sup>.

Au cours du XXe siècle, le domaine des polyoxométallates s'est concrétisé avec les propriétés chimiques et physiques et certaines structures de nombreux anions hétéropolyanioniques ont été résolues<sup>6</sup>; en 1948 Evans<sup>9</sup> reporte la structure du  $K_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ , elle avait été suggérée par Anderson<sup>10</sup> douze ans auparavant, en 1937. Puis, en 1953, Dawson rapporte la structure  $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$ <sup>11-12</sup>.

À ce stade, il y avait peu de connaissances sur les réactions de formation, de dégradation et de conversion des polyoxométallates des espèces jusqu'à ce que les travaux de Souchay étudient les réactions de condensation impliquées dans la formation des polyoxométallates<sup>13</sup>. Dans les années 1960, Pope a suivi les travaux de Souchay et a utilisé la RMN pour déterminer la structure des polyoxométallates<sup>14-15</sup>. La contribution de Pope au domaine de la chimie des polyoxométallates a été immense, ce qui a donné lieu à des centaines de publications, faisant de lui l'un des principaux chercheurs dans ce domaine. Il a ensuite développé des méthodes pour la préparation et la caractérisation des hétéropolyanions<sup>16-17</sup>.

Aujourd'hui, les POMs constituent une immense classe de clusters polynucléaires métaloxygène<sup>18-19</sup> habituellement constitués de Mo, W, V ou autres métaux de transitions et des mélanges de ces éléments. Ils ont des applications potentielles dans beaucoup de domaines comprenant la médecine, la catalyse, la biochimie, les matériaux multifonctionnels, l'analyse chimique... etc<sup>20</sup>.

## I.2.2-Définition et formation des polyoxométallates

### I.2.2.1-Définition

Les polyoxométallates (POMs) ont pour formule brute  $[X_xM_mO_y]^{n-}$  ( $x \leq m$ ) ou M est l'atome addenda ou l'élément principal généralement le Tungstène ( $W^{VI}$ ), le Molybdène ( $Mo^{VI}$ ), le Vanadium ( $V^V$ )....etc dans leur haut degré d'oxydation, et le X étant l'atome central ou l'hétéroatome les éléments les plus utilisés sont le Phosphore ( $P^V$ ), le Germanium ( $Ge^{IV}$ ), le Silicium ( $Si^{IV}$ ), et l'Arsenic ( $As^V$ ) dans leurs états d'oxydation les plus élevés également.

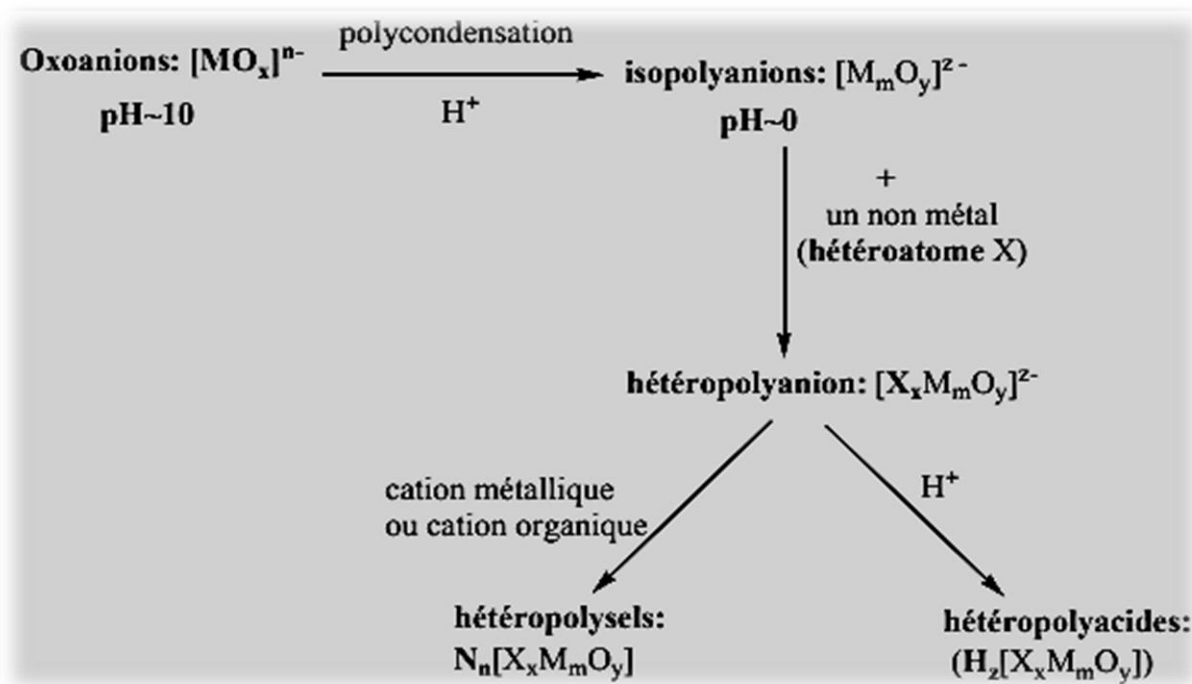
Ce sont des substances chimiques inodores, non corrosive, non toxique, avec des masses molaires très élevées de 2 à 4 Kg/mol<sup>21</sup>.

### I.2.2.2-Formation

Les polyoxométallates sont des clusters d'oxyde métalliques dans les unités fondamentales sont constituées d'oxanions  $[\text{MO}_x]^{n-}$ . La condensation de ces oxanions dans un milieu acide donne des polyèdres  $[\text{MO}_x]$  qui sont liées via des atomes d'oxygènes pontés en angle ou de bord ainsi une molécule polynucléaire anionique est formée avec une formule générale  $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$  qu'on appelle les isopolyanions<sup>22</sup>.

Quand la condensation s'effectue en présence d'un hétéroatome, elle conduit à une espèce mixte appelée hétéropolyanion  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ . Ce dernier peut être isolé sous deux formes :

- La première est la forme acide quand le contre-ion est un proton ( $\text{H}^+$ ), dans ce cas le polyoxométallate est appelé hétéropolyacide ( $\text{H}_z[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]$ ).
- La seconde est celle du sel quand le contre-ion est un cation métallique ou organique, le polyoxométallate est alors appelé hétéropolysel ( $\text{N}_n[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]$ ).



**Figure I.1.** Formation des polyoxométallates (polyanions et hétéropolyanions).

Bien que le pH joue un rôle essentiel dans le processus de polycondensation, d'autres facteurs tels que la température, la concentration, le solvant, la force ionique...etc affectent principalement le mécanisme d'auto-assemblage qui permet de produire de nombreux POMs différents même en partant du même précurseur.

### I.2.3 -Différentes structures des POMs

Les polyoxométallates jouent un rôle très important dans différent processus grâce à la grande diversité structurale que possèdent les POMs qui réside dans leurs compositions ou ils peuvent inclure dans leur structure presque tous les éléments du tableau périodique, leurs symétries, tailles, et les propriétés électroniques.

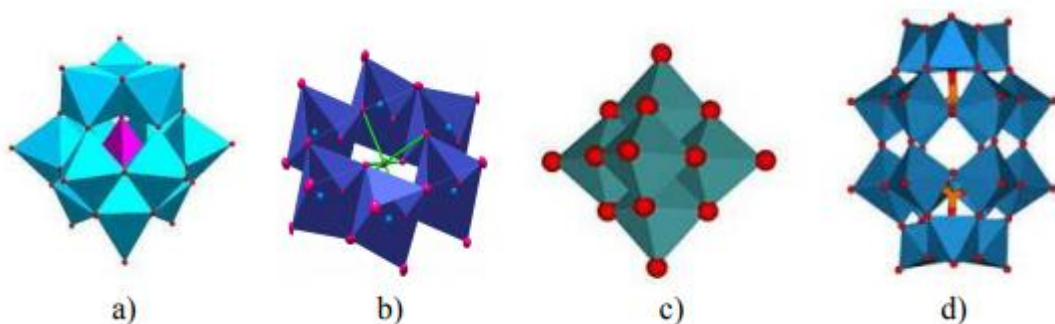
De ce fait on peut distinguer deux types de structures<sup>23</sup> :

- Structure primaire
- Structure secondaire

#### I.2.3.1- Structure primaire

C'est la structure qui est considéré stable pour les hétéropolyanions. Différentes structures ont été distinguées en fonction du rapport X/M/O, elles sont regroupées en famille portant le nom de celui qui l'a établi.

- ✓ Structure de KEGGIN  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ,
- ✓ Structure de DAWSON  $[X_2M_{18}O_{62}]^{p-}$ ,
- ✓ Structure d'ANDERSON  $[XM_6O_{24}]^{q-}$ ,
- ✓ Structure de LINKVIST  $[M_6O]^{r-}$ .

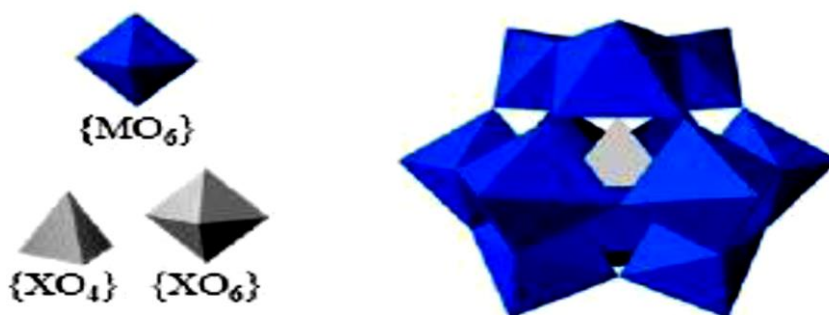


**Figure I.2.** Structure de : a) Keggin; b) Anderson; c) Lindqvist; d) Dawson.

Les polyoxométallates dont les hétéropolyanions ayant une structure de type KEGGIN sont les plus étudiées, ils peuvent être synthétisés assez facilement et ils sont catalytiquement plus actif <sup>24</sup>.

➤ **Description de l'ion Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$**

Cet arrangement est basé sur un groupe d'assemblage tétraédrique  $[XO_4]^{n-}$ , situé au centre entouré de quatre triades  $[M_3O_{13}]$ . Chaque triade est composée de trois octaèdres  $\{MO_6\}$  partagés en périphérie.



**Figure I.3.** Représentation de la structure de Keggin.

La structure de l'anion de Keggin peut être décrite à partir d'un tétraèdre central  $(XO_4)^{x-8}$  entouré de douze octaèdres  $MO_6$  en quatre groupes de trois octaèdres  $MO_6$ . Trois octaèdres  $MO_6$  forment par mise en commun d'arrêtes un groupement  $M_3O_{13}$ , les groupements  $M_3O_{13}$  ainsi formés sont assemblés par mise en commun de sommets.

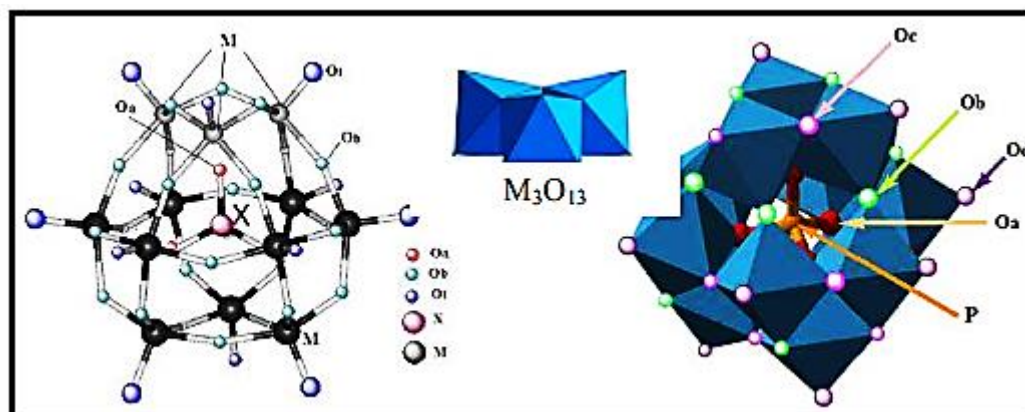
Dans cette structure, on distingue 4 types d'oxygènes :

- 4 oxygènes  $O_a$  communs au tétraèdre central  $XO_4$  et à 3 octaèdres  $MO_6$  partageant les arrêtes. Ils assurent la liaison entre l'hétéroatome X et 3 atomes métalliques d'un groupement  $M_3O_{13}$ .
- 12 oxygènes  $O_b$  communs à 2 octaèdres partageant un sommet assurant la liaison M-O-M entre deux groupements  $M_3O_{13}$ .
- 12 oxygènes  $O_c$  communs à 2 octaèdres partageant une arrête assurant la liaison M-O-M à l'intérieur d'un groupement  $M_3O_{13}$ .
- 12 oxygènes  $O_t$  chacun est lié par une double liaison à un atome métallique M.

Les oxygènes Ob et Oc sont des oxygènes pontants tandis que les oxygènes Ot sont des oxygènes terminaux. (Figure I.4).

M est un atome de tungstène, molybdène, ...

X est un atome de silicium, phosphore, ...

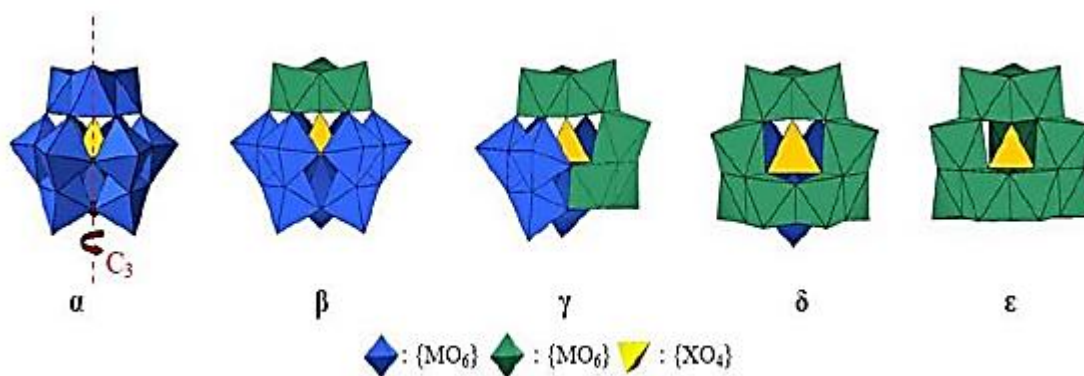


**Figure I.4.** Structure de l'anion de Keggin  $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  et les différents Types d'atomes d'oxygène.

### ❖ Isomères de la structure de Keggin

Fait intéressant, plusieurs isomères peuvent être formés sur la base de l'arrangement de la structure  $\alpha$ -Keggin - pour obtenir les isomères  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ , illustrés à la figure I5. L'isomère  $\alpha$  est l'isomère le plus courant et le plus stable. Des exemples des isomères  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  ont été rapportés par Sasaki<sup>25</sup>, Hervé<sup>26</sup>, Nazar<sup>27</sup>, et Sécheresse<sup>28</sup> respectivement.

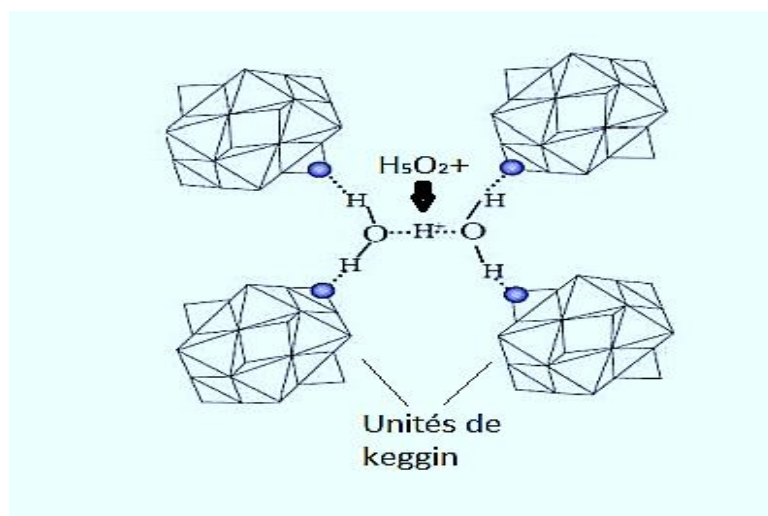
Basé sur la diversité structurelle et compositionnelle, l'anion de Keggin est probablement l'espèce POM la plus populaire largement étudiée dans de nombreux domaines scientifiques pour ses propriétés multifonctionnelles allant de la réactivité acide et chimique à l'activité redox ou à l'électrochimie.



**Figure I.5.** Isomères de la structure de type Keggin obtenus par rotation de  $\pi/3$  des fragments  $M_3O_{13}$ .

### I.2.3.2- Structure secondaire

La structure du polyoxométallate constitué de l'hétéropolyanion, du contre-ion et des molécules d'eau est appelée structure secondaire<sup>29</sup>. Celle-ci peut évoluer avec les traitements thermiques et la nature du contre-ion. Les POMs de type Keggin forment un réseau ionique à l'état solide. Leur système cristallin est sensible au nombre de molécules d'eau d'hydratation et à la nature du contre-ion, Les protons des hétéropolyacides fortement hydratés existent sous forme d'ions oxoniums ( $H_5O_2^+$ ) ou  $H^+(H_2O)_m$ , liés à 4 hétéropolyanion voisins par formation de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène terminaux (Ot)<sup>30-31</sup>.



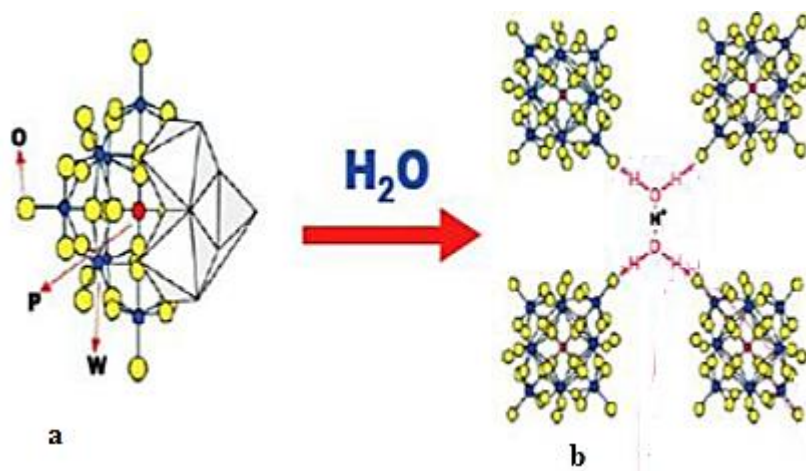
**Figure I.6.** Structure secondaire des heteropolyacides<sup>32</sup>.

### I.3 Hétéropolyacide

- **Définition**

Les hétéropolyacides 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 médecine, l'électronique. Leurs performances sont liées surtout à leurs propriétés bifonctionnelles (redox et acido-basiques). Les HPAs sont utilisés aussi bien en phase homogène, qu'en phase hétérogène.

A basse température (4 °C), les hétéropolyacides cristallisent avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 29 et 31. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau à 13 molécules d'eau qui sont plus stables dans ces conditions. Les protons s'associent à deux molécules d'eau pour former des pont dihydroxonium  $H_5O_2^+$  entre les différentes unités de Keggin.



**Figure I.7.** (a) Représentation polyédrique de l'anion de Keggin  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$   
(b) structure secondaire des hétéropolyacides.

### I.4 Hétérolyse

Selon la littérature, les hétérolyse se divisent en deux groupes:

\* les hétéropolyanion associés à un cation de petite taille ( $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ...). Ces derniers contiennent de l'eau de cristallisation et sont fortement solubles dans l'eau, leur structure cristallographique dépend aussi du degré d'hydratation comme les

hétéropolyacides. Leur surface spécifique est très faible. Les hydrates avec peu de molécules d'eau (moins de six molécules d'eau par unité de Keggin) ont généralement une structure cubique isotype de l'hexahydrate 12-phosphotungstique décrit précédemment.

\* les hétéropolyanion associés à un cation de grande taille tels que  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ... sont insolubles dans l'eau, leur structure est très stable, et elle est de symétrie cubique. Son paramètre de maille augmente avec la taille du cation (Tableau.1). Dans le sel  $Cs_3PMO_{12}O_{40}$ , les ions  $Cs^+$  occupent la place des ions  $(H_5O_2)^+$  et il n'y a plus de place pour de l'eau de cristallisation dans la structure. La surface spécifique de ces sels est importante (100-200  $m^2/g$ ) et les explications diffèrent selon les auteurs<sup>33</sup>.

**Tableau I.1.** Paramètre de maille des hétéropolysels.

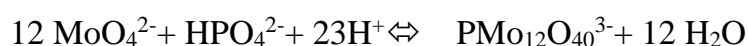
Composé	Diamètre du cation (Å)	Paramètre de maille (Å)
$K_3PMO_{12}O_{40}$	2.66	11.62
$(NH_4)_3PMO_{12}O_{40}$	2.86	11.64
$Cs_3PMO_{12}O_{40}$	3.34	11.82
$(MeNH_3)_3PMO_{12}O_{40}$	~ 4	12.15

## I.5 Synthèse des Polyoxométallates

### I.5.1-Cas des hétéropolyacides

#### ▪ Méthode classique

La méthode la plus simple de synthèse des hétéropolyacides est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les oxoanions et l'hétéroatome désiré. Par exemple la synthèse de  $[PMO_{12}O_{40}]^{3-}$  peut-être schématisé de la manière suivante :



Le composé « pur » est le plus souvent isolé par la méthode d'extraction au diéther. L'addition d'éther dans la solution acidifiée contenant l'anion donne après agitation efficace et dégazage trois phases par ordre décroissant de densité :

- une phase dense contenant l'éthérate du polyanion (complexe formé entre l'hétéropolyacide et l'éther et éventuellement quelques molécules d'eau).
- une phase aqueuse contenant encore un peu de l'hétéropolyacide et qui sera ensuite retraitée jusqu'à épuisement du composé désiré,
- une phase contenant l'excès d'éther,

Une fois l'éther évaporé, la solution aqueuse est refroidie et des cristaux d'hétéropolyacide sont alors obtenus. Cette méthode nous permet d'obtenir un produit pur et avec un rendement assez important.

#### ▪ **Synthèse hydrothermale**

Cette synthèse s'effectue à partir des oxydes solides peu solubles dans l'eau. Son principe repose sur la formation d'hétéropolyanion dans la solution surnageant, ce qui permet de déplacer la solubilité des oxydes. Le principal avantage de cette méthode réside dans l'extrapolation industrielle possible qu'elle permet contrairement à la première méthode (Ether). Néanmoins, on note que cette synthèse conduit à la formation d'un mélange d'acides.

### **I.5.2-Cas des hétéropolysels**

#### ▪ **Synthèse par échange cationique**

La synthèse des hétéropolysels par la méthode d'échange cationique se fait en deux étapes. La première consiste à synthétiser le sel de baryum de l'hétéropolyacide par addition d'hydroxyde de baryum  $Ba(OH)_2$  à une solution aqueuse de ce dernier dans des conditions stœchiométriques. La seconde étape quant à elle consiste à substituer les ions  $Ba^{2+}$  par le métal de transition  $M^{2+}$  souhaité.

#### ▪ **Synthèse par précipitation**

La méthode est simple et consiste à introduire dans une solution d'hétéropolyacide utilisée dans ce cas comme précurseur, un sel de base forte ou faible

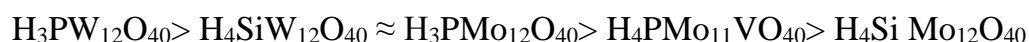
du cation à échanger avec l'acide. Tout au long de la synthèse, le pH doit être surveillé afin d'éviter d'aller vers des pH élevés. Les agents précipitant les plus couramment utilisés sont les sulfates, les carbonates et les chlorures ( $A_2SO_4$ ,  $A_2CO_3$  et  $ACl$ , ou A :  $Cs^+$  ou  $NH_4^+$ ....etc.). Les carbonates sont éliminés par formation de dioxyde de carbone, contrairement à l'ajout de nitrate qui est difficile à éliminer, néanmoins, ils représentent une source d'acidité permettant d'éviter une éventuelle décomposition de l'hétéropolyanion<sup>34</sup>.

## I.6 Propriétés des polyoxométallates

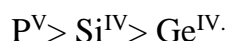
### I.6.1-Propriétés acido-basiques

Les formes protonées des polyoxométallates courants tels que les anions de Keggin et de Dawson sont obtenues le plus souvent par la méthode de l'éthérate qui fut développée en 1887 par Drechsel<sup>35</sup>. La force d'acidité des hétéropolyanions de Keggin est plus élevée que celles des acides minéraux ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ), ils sont appelés super acides. Les trois protons de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}$  sont équivalents en solution aqueuse, Ceci est attribué à la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble des atomes d'oxygène du polyanion.

L'acidité dépend aussi du solvant, En milieu organique (acétone) elle suit l'ordre suivant :



La force d'acidité des HPA dépend de la nature de l'élément de transition M; elle décroît quand W est remplacé par Mo ou V. Elle dépend également de la nature de l'hétéroatome et suit l'ordre décroissant suivant, pour un même élément de transition :



En général, l'acidité augmente avec la diminution de la charge négative de l'hétéropolyanion ou avec l'augmentation de la valence de l'hétéroatome<sup>36</sup>.

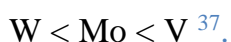


**Tableau I.2.** Variation de l'acidité des HPA en fonction du solvant.

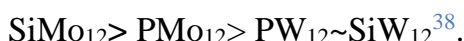
Solvant Acide	Acétone			Ethanol			Acide Acétique
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>1</sub>
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2,0	3,62	(5,3)	(1,8)	3,41	(5,1)	4,70
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	(2,1)	3,73	(5,6)	(1,9)	3,74	(5,8)	4,68
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	7,0
HCl	4,0	-	-	-	-	-	3,4
HNO <sub>3</sub>	9,4	-	-	-	-	-	

### I.6.2-Propriétés d'oxydoréduction

Les propriétés redox des HPA dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques et de l'atome central. Ainsi, le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague  $E_{1/2}$  sont faibles et moins l'ion est réductible. D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans l'ordre suivant :



À l'état solide, les HPA réduits peuvent être obtenus par réduction directe du solide par voie électrochimique ou par un agent réducteur. La réductibilité du solide diminue dans l'ordre suivant :

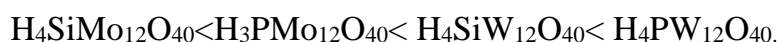


### I.6.3-Propriétés thermique

D'un hétéropolycomposé à un autre la stabilité thermique varie beaucoup en fonction du type du contre-ion de la structure, du nombre et de la nature de l'atome addenda. Le comportement thermique peut être interpréter par le type d'eau contenue dans l'hétéropolyanion: l'eau de cristallisation (jusqu'à 30 H<sub>2</sub>O) et l'eau de constitution.

Les analyses thermiques permettent de suivre l'évolution de la perte d'eau d'un hétéropolyacide, l'eau de cristallisation se désorbe en dessous de 200°C par contre l'eau de constitution est évacuée au-dessus de 250°C.

Pour les acides de type Keggin leur stabilité thermique augmente suivant :



Ainsi le dernier acide se décompose au dessus de 400°C<sup>39</sup> deux domaines de températures peuvent être considérés : celui des transformations réversibles en dessous de 250°C et celui des transformations irréversibles avec seulement une possibilité de retour partiel au composé initial (entre 250 et 350°C)<sup>40</sup>.

**Tableau. I.3.** : Evolution de la symétrie cristalline de l'hétéropolyacide hydratés  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  en fonction de la température<sup>41</sup>.

T (°C)	Nombre de H <sub>2</sub> O	Système cristallin	Etat de structure
4	29	Cubique	Stable
20	12-13	Triclinique	Stable
100-350	0	Quadratique	Stable et anhydre
450	0	Orthorhombique (structure de MoO <sub>3</sub> )	Décomposé en oxyde (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et MoO <sub>3</sub> )

#### I.6.4- Propriétés photophysiques

Les POMs oxydés (contenant seulement des ions métalliques de configuration d<sup>0</sup>) sont incolores ou jaunes, alors que les POMs réduits (contenant des centres d<sup>1</sup> ou d<sup>2</sup>) ont une coloration très intense, le plus souvent bleue. Cette coloration bleue est d'ailleurs utilisée dans l'analyse du phosphate par le molybdate, qui consiste à réduire le molybdophosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] de la structure de Keggin par le benzidinium (H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sup>42</sup>.

Le changement de couleur induit par un changement du degré d'oxydation est à la base des applications électrochromes<sup>43</sup>. La réduction et par conséquent la coloration bleue peuvent également être induites par une activation photochimique. Les applications technologiques développées actuellement utilisent en général des films de WO<sub>3</sub><sup>44-45</sup>.

Mais l'importance de la structuration à l'échelle nanométrique étant reconnue, les POMs ont certainement leur place dans ces applications.

La complexation de lanthanides par des POMs lacunaires permet d'accéder à des composés fluorescents. Le POM joue un double rôle dans ce cas. Premièrement, il empêche la coordination de molécules d'eau sur le lanthanide, ce qui évite la relaxation non radiative. Deuxièmement, il y a un transfert d'énergie de l'absorption de la bande vers le lanthanide, ce qui augmente l'excitation. Ces phénomènes sont le plus fréquemment observés à l'état solide, mais dans certains cas également en solution.

### I.6.5-Propriétés magnétiques

Les polyoxométallates (POMs) se présentent sous la forme de "boules" (plus ou moins sphériques) de métaux liés par des ponts oxo. Leurs propriétés intéressent particulièrement les chimistes (propriétés oxydantes et catalytiques), les physiciens (propriétés magnétiques) et les biologistes (activités anti-tumorales et anti-virales). Les métaux le plus fréquemment impliqués sont les molybdènes, les tungstènes et les vanadiums dans un état d'oxydation élevé. Des électrons peuvent alors se délocaliser sur les orbitales d de valence de ces métaux et donnent aux composés leurs propriétés magnétiques. De plus, les chimistes savent insérer ou substituer à un de ces métaux, un métal paramagnétique (Ni(II) Co(II), Co(III) ...). Dans ce cas, les propriétés magnétiques du composé proviennent à la fois des électrons localisés sur les sites paramagnétiques, des électrons délocalisés et de leurs couplages. On comprend le grand intérêt que leur portent les physiciens<sup>46</sup>.

## Références bibliographiques

- (1) Müller. "Soluble molybdenum blues "des pudels kern"." *Accounts of chemical research* 33.1 (2000).
- (2) Berzelius, Jöns Jacob. "Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns." *Annalen der Physik* 82.4 (1826).
- (3) DE MARIGNAC, Jean-Charles Galissard. *Recherches sur les acides silicotungstiques et note sur la constitution de l'acide tungstique*. Gauthier-Villars, 1864.
- (4) Werner, Alfred. "Untersuchungen über anorganische Konstitutions-und Konfigurations-Fragen." *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 40.1 (1907).
- (5) Miolati, A and R. Pizzighelli. "Zur Kenntnis der komplexen Säuren I. 1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen." *Journal für Praktische Chemie* 77.1 (1908).
- (6) Baker, Louis CW, and Diana C. Glick. "Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation." *Chemical reviews* 98.1 (1998).
- (7) Pauling, Linus. "The molecular structure of the tungstosilicates and related compounds." *Journal of the American Chemical Society* 51.10 (1929).
- (8) Keggin, J. "The structure and formula of 12-phosphotungstic acid." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 144.851 (1934).

- (9) Evans Jr, Howard T. "The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates." *Journal of the American Chemical Society* 70.3 (1948).
- (10) Anderson, J. Stuart. "Constitution of the poly-acids." *Nature* 140.3550 (1937).
- (11) Dawson, B. "The structure of the 9 (18)-heteropoly anion in potassium 9 (18)-tungstophosphate,  $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$ ." *Acta Crystallographica* 6.2 (1953).
- (12) Jahier, Claire. *Polyoxométallates dendritiques énantiopurs recyclables pour la catalyse asymétrique*. Diss. Bordeaux 1, 2010.
- (13) Souchay, Pierre. *Polyanions et polycations*. Gauthier-Villars, 1963.
- (14) Varga Jr, Gideon M., Elias Papaconstantinou, and Michael T. Pope. "Heteropoly blues. IV. Spectroscopic and magnetic properties of some reduced polytungstates." *Inorganic Chemistry* 9.3 (1970).
- (15) Pope, Michael T., and Gideon M. Varga. "Proton magnetic resonance of aqueous metatungstate ion: evidence for two central hydrogen atoms." *Chemical Communications (London)* 18 (1966).
- (16) So, Hyunsoo, and Michael T. Pope. "Origin of some charge-transfer spectra. Oxo compounds of vanadium, molybdenum, tungsten, and niobium including heteropoly anions and heteropoly blues." *Inorganic Chemistry* 11.6 (1972).
- (17) Mbomekalle, Israel-Martyr, et al. "Synthesis and Electrochemistry of the Monolacunary Dawson-Type Tungstoarsenate  $[H_4AsW_{17}O_{61}]^{11-}$  and Some First-Row Transition-Metal Ion Derivatives." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2004.20 (2004).
- (18) Pope, M. T. "Heteropoly and Isopoly Oxometalates: Springerverlag." (1983).

- (19) Pope, M. T., and Angew Müller. "ANGEW CHEM INT ED ENGL." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991).
- (20) Dubovik, D. B., et al. "Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids." *Journal of Analytical Chemistry* 58.9 (2003).
- (21) Timofeeva, M. N. "Acid catalysis by heteropoly acids." *Applied Catalysis A: General* 256.1-2 (2003).
- (22) Christidis, G. E., P. W. Scott, and A. C. Dunham. "Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece." *Applied Clay Science* 12.4 (1997).
- (23) Misono, Makoto. "Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten." *Catalysis Reviews Science and Engineering* 29.2-3 (1987).
- (24) Misono, Makoto. "Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten." *Catalysis Reviews Science and Engineering* 29.2-3 (1987).
- (25) Matsumoto, Kazuko Y., Akiko Kobayashi, and Yukiyoishi Sasaki. "The crystal structure of  $\beta$ -K<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·9H<sub>2</sub>O containing an isomer of the Keggin ion." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 48.11 (1975).
- (26) Teze, Andre, et al. "About the Keggin Isomers: Crystal Structure of [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>] 4- $\gamma$ -[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], the  $\gamma$ -Isomer of the Keggin Ion. Synthesis and 183W NMR Characterization of the Mixed  $\gamma$ -[SiMo<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> (n=4 or 6)." *Inorganic chemistry* 40.9 (2001).

- (27) Rowsell, J., and L. F. Nazar. "Speciation and thermal transformation in alumina sols: structures of the polyhydroxyoxoaluminum cluster  $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$  and its  $\delta$ -Keggin moitié." *Journal of the American Chemical Society* 122.15 (2000).
- (28) Mialane, Pierre, Sécheresse et al. " $[\epsilon\text{-}PMo_{12}O_{36}(OH)_4\{La(H_2O)_4\}_4]^{5+}$ : The First  $\epsilon\text{-}PMo_{12}O_{40}$  Keggin Ion and Its Association with the Two-Electron-Reduced  $\alpha\text{-}PMo_{12}O_{40}$  Isomer." *Angewandte Chemie International Edition* 41.13 (2002).
- (29) Okuhara, Toshio, Noritaka Mizuno, and Makoto Misono. "Catalytic chemistry of heteropoly compounds." *Advances in catalysis*. Academic Press 41. (1996).
- (30) Weakley, T. J. R. "Some aspects of the heteropolymolybdates and heteropolytungstates." *Large Molecules*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1974. 131-176.
- (31) Fournier, Michel, et al. "Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids  $H^{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40}^{13-} \cdot 14H_2O$  (M= Mo, W; x= 0–1)." *Journal of Materials Chemistry* 2.9 (1992).
- (32) Misono, Makoto. "Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds. An attempt of molecular design of practical solid acid catalysts." *Catalysis letters* 12.1-3 (1992).
- (33) Hocine.S, and M. Bettahar. *Hétéropolyphosphomolybdates. Préparation, caractérisation, activité catalytique en oxydéshydrogénation du cyclohexane*. Diss. 2003.
- (34) Mouheb, Lynda. *Préparation, caractérisation et propriétés catalytiques des polyoxométallates de type keggin a base de molybdène dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone*. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2018.

- (35) Pope, M. T. "Introduction to polyoxometalate chemistry." *Polyoxometalate Molecular Science*. Springer, Dordrecht, 2003. 3-31.
- (36) Dermeche, Leila. *Déshydrogénation oxydante du propane sur des catalyseurs à base de phosphovanadomolybdate" Effet des supports  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>; Effet des ajouts métalliques (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>)"*. Diss. 2002.
- (37) Centi, Gabriele, et al. "Active form of 12-vanadomolybdophosphoric acids in n-butane selective oxidation." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86.15 (1990): 2775-2782..
- (38) El Nadjar, Widad. "Heterpolyoxométallates massiques et supportes sur l'alumine et la silice mésoporeuses." (2013).
- (39) Kozhevnikov, Ivan Vasil'evich. "Advances in catalysis by heteropolyacids." *Russian Chemical Reviews* 56.9 (1987).
- (40) Blouet-Crusson, Emilie, et al. "Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid with cupric salts of molybdovanadophosphoric acid (Cu<sub>x</sub>H<sup>4-</sup> 2xPVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>). Investigation of catalyst activation and deactivation." *Applied Catalysis A: General* 178.1 (1999).
- (41) D. Belmon, G. Edwinn. *Catalysis Today* 50.(1990).
- (42) Schumann, Herbert, et al. "Organometallic compounds of the lanthanides. 22.(Tetramethylethylenediamine) lithium dimethyl derivatives of erbium and lutetium." *Organometallics* 4.2 (1985).
- (43) Yamase, Toshihiro. "Photo-and electrochromism of polyoxometalates and related materials." *Chemical Reviews* 98.1 (1998).

(44) Lai, W. H., et al. "Effect of copolymer and additive concentrations on the behaviors of mesoporous tungsten oxide." *Journal of alloys and compounds* 396.1-2 (2005).

(45) Granqvist, Claes G., Esteban Avendaño, and Andris Azens. "Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances." *Thin Solid Films* 442.1-2 (2003).

(46) López, Xavier, et al. "Current trends in the computational modelling of polyoxometalates." *Theoretical Chemistry Accounts* 128.4-6 (2011): 393-404.

# ***CHAPITRE II***

***Polyoxométallates :***

***Synthèses et caractérisations***

### II.1 Introduction

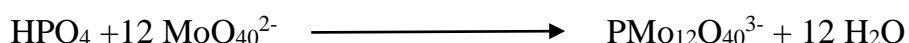
Dans ce chapitre on présentera la synthèse et la caractérisation d'un hétéropolyacides, et des deux hétéropolysels. Notre démarche consiste à les cristalliser et les caractériser par des techniques disponibles au sein du laboratoire d'accueil à savoir : IRTF et l'UV-Visible.

### II.2 Préparation des catalyseurs

#### II.2.1-Synthèse du $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$

L'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  est préparé à partir du sel dissodique  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$  synthétisé à partir du molybdate de sodium et d'acide orthophosphorique selon les méthodes décrites dans la littérature<sup>1 2 3</sup>.

La synthèse de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  se déroule en deux étapes. La réaction de la formation de l'anion de keggin s'écrit :



**Première étape** : synthèse du sel de sodium  $Na_2HPMo_{12}O_{40}, XH_2O$  :

9.5990g de molybdate de sodium ( $Na_2MoO_4, 2H_2O$ ) sont dissous dans 13.9ml d'eau distillée; 0.22 ml d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) à 85%,( 14.8M, soit 0.1 mol de P), puis 9.38 ml d'acide perchlorique ( $HClO_4$ ) à 75% (11.7M soit 3.3moles ) sont ajoutés à la solution précédente. Le sel dissodique précipite.

Après refroidissement à la température ambiante le précipité de couleur jaune est filtré puis séché à l'air.

**Deuxième étape** : isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'éther

5g du sel acide obtenue sont dissous dans 9.91 ml d'eau acidifié par 2.47 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré (2M), 13.22 ml d'éthersont ajoutés à la solution obtenue. Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau. L'éther est évaporé sous agitation à température ambiante. La solution est laissée à cristalliser à froid (4°C). Les

## Chapitre II : Polyoxométallates : synthèses et caractérisations

cristaux formés au bout de quelques jours sont recueillis par filtration. Les cristaux sont broyés et la poudre de couleur jaune-vert est séchée à l'air. L'hydrate à 13 molécules d'eau est finalement obtenu et conservé à sec et à froid.

### II.2.2-Synthèse de l'hétéropolysel $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$

L'ion de type  $(\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40})^{6-}$  a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature<sup>4</sup>. Le mode opératoire consiste à dissoudre 12.18g de paramolybdate d'ammonium dans 62.5ml d'eau distillée à 50°C. Afin d'éviter la formation du 6-molybdonickelate, la synthèse est effectuée aux environs de 0°C.

Le mélange [1 ml ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) à (1M), 1 ml ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à (0.5M) et 1ml ( $\text{NiSO}_4$ ) à (1M)], qu'on additionne par suite goutte à goutte à la solution de paramolybdates d'ammonium à une température de 0° C sous agitation, Une solution trouble de couleur verte est obtenue.

A la fin de cette étape on ajoute le nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) toujours sous agitation et à froid le sel d'ammonium précipite immédiatement.

Le précipité de couleur jaune est obtenu après filtration et séchage.

### II.2.3- Synthèse de l'hétéropolysel $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'hétéropolysel de formule  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  a été préparé par une méthode d'échange cationique à deux étapes<sup>5</sup>.

La première consiste à synthétiser le sel de Baryum de l'hétéropolyacide par addition de 0.153g de l'hydroxyde de Baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  très lentement c'est-à-dire on ajoute de très petite masse pour avoir une solution dans le pH ne dépasse pas 2.5 à une solution aqueuse de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à 0.0547 M dans les conditions stœchiométriques (**Equation 1**).



La deuxième étape réside en la substitution des ions  $\text{Ba}^{2+}$  par le métal de transition  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Chapitre II : Polyoxométallates : synthèses et caractérisations

---

L'ajout de 0.127g de sulfate de Nickel ( $\text{NiSO}_4$ ) à la solution, un précipité de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) de couleur jaune-vert s'est formé à un pH au environ de 1.

**(Equation 2)**



Après un petit moment de décantation, le mélange est filtré et le filtrat de couleur jaune est séché à  $50^\circ\text{C}$  sous vide à l'aide d'un rotat-vapeur.

Il est ensuite récupéré tel quel sans lavage ultérieur.

### II.3 Caractérisation des catalyseurs

#### II.3.1-Caractérisation Infra - Rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Dans notre étude l'analyse par spectroscopie IR nous permet de vérifier la structure des matériaux synthétisés par la présence de l'anion de Keggin  $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^n$ . Les fréquences des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons X-O et M-O de ce dernier se situent dans le domaine spectral  $1200\text{-}400\text{cm}^{-1}$ , à noter que les spectres ont été enregistrés dans le domaine de  $4400 - 300 \text{ cm}^{-1}$ .

Les différents échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, pour vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de Keggin.

Selon la littérature<sup>6-7</sup>, les bandes de vibration caractéristiques du polyanion de Keggin sont :

\* vibrations du squelette entre  $600$  à  $334 \text{ cm}^{-1}$ .

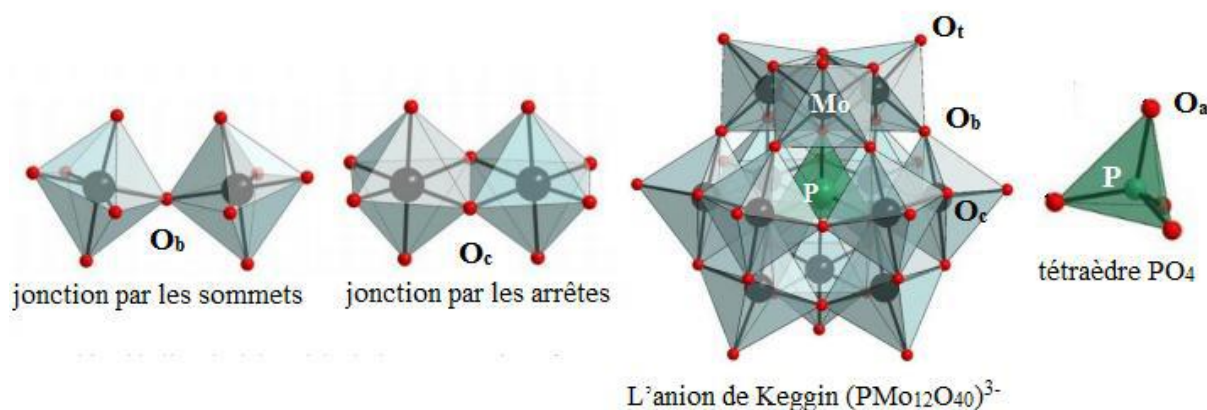
\* vibrations métal-oxygène:

P-O<sub>a</sub> à  $1060 \text{ cm}^{-1}$

Mo-O<sub>t</sub> oxygènes terminaux à  $960 \text{ cm}^{-1}$

Mo-O<sub>b</sub>-Mo jonctions par sommets à  $860 \text{ cm}^{-1}$

Mo-O<sub>c</sub>-Mo jonctions par arêtes à  $780 \text{ cm}^{-1}$



**Figure II.1.** Différents types d'atomes d'oxygènes dans la structure de Keggin.

### • Résultats et discussions

Spectre IR de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est représenté sur la figure II.2. Les liaisons  $\text{Mo-O}_a$  dans la structure  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  sont longues. Par conséquent, le tétraèdre central  $\text{PO}_4$  peut être considéré comme un vibreur indépendant, la bande à  $1058\text{ cm}^{-1}$  lui est attribuée, elle correspond au mode pur  $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$ . La vibration de déformation du tétraèdre  $\text{PO}_4$   $\delta_{\text{as}}\text{O-P-O}$  est observée à  $580\text{ cm}^{-1}$ . La bande de vibration vers  $953\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison  $\nu_{\text{as}}\text{M=O}_t$ , les bandes à  $885$  et  $752\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations métal-oxygène, respectivement  $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  et  $\nu_{\text{as}}\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ .

La fréquence de vibration la plus élevée est attribuée à  $\text{M=O}_t$ , qui a un caractère d'une double liaison<sup>8</sup>.

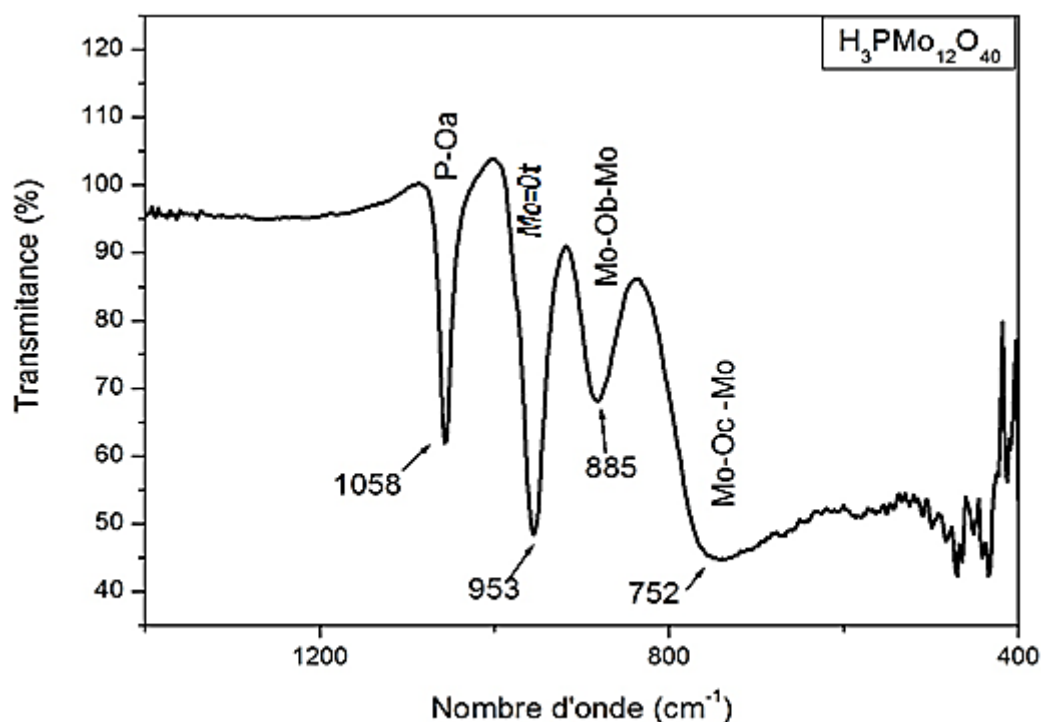
La fréquence de vibration de  $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  est plus élevée que celle de  $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$  car la liaison  $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$  est plus tendue, leur angle a pour valeur respectivement  $150^\circ$  et  $120^\circ$ . Les bandes observées entre  $500$  et  $300\text{ cm}^{-1}$  proviennent des vibrations de  $\delta_{\text{as}}\text{Mo-O-Mo}$  dites de squelette. De plus, on trouve des bandes larges vers  $3400$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau d'hydratation présentes dans le solide (pic moyennement intense à  $1600\text{ cm}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}$  de l'unité secondaire, et bande intense et large ( $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  O-H).

## Chapitre II : Polyoxométallates : synthèses et caractérisations

Le tableau.II.1 regroupe les différentes bandes de vibration infrarouge des hétéropolycomposés synthétisés.

**Tableau II.1.** Fréquences des bandes de vibration IR des hétéropolycomposés préparés.

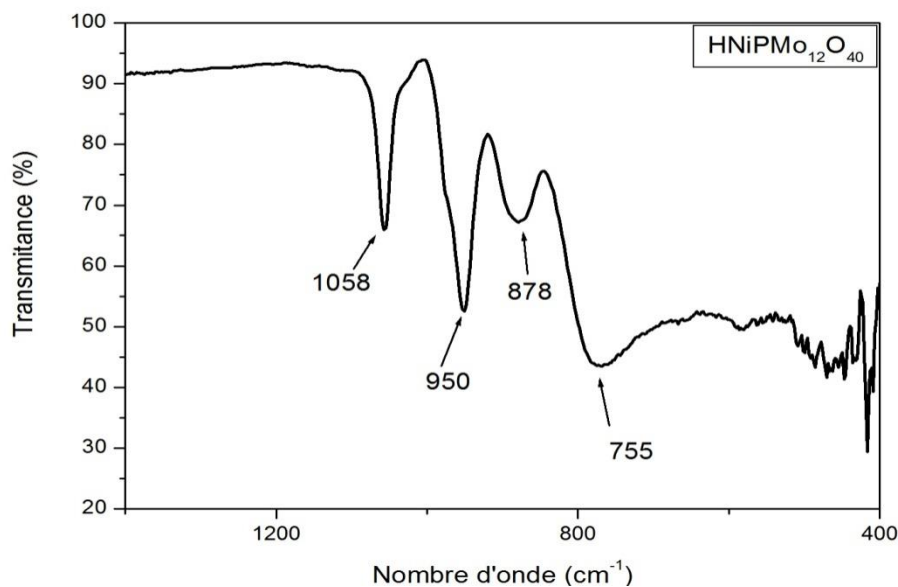
Catalyseurs	Fréquences des bandes de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu(\text{P-Oa})$	$\nu(\text{Mo=Ot})$	$\nu(\text{Mo-Ob-Mo})$	$\nu(\text{Mo-Oc-Mo})$	$\text{NH}_4^+$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1058	993	885	785	
$(\text{NH}_4)_6\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}$	1055	948	885	792	1402
$\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$	1058	950	878	755	



**Figure II.2.** Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

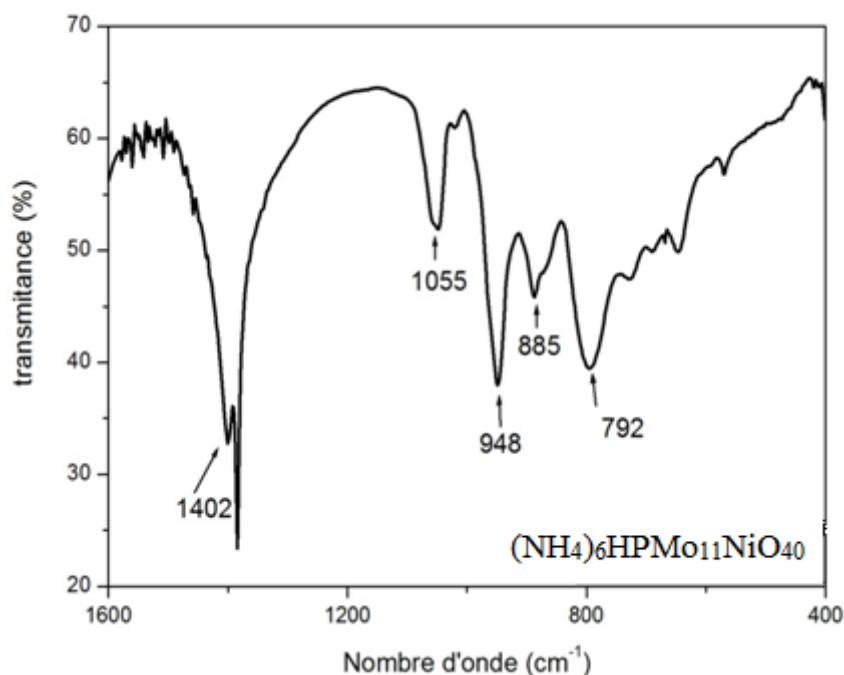
## Chapitre II : Polyoxométallates : synthèses et caractérisations

Les spectres IR et des l'hétéropolysel  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_6\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}$  sont représentés dans les figures, II.3, II.4 respectivement.



**Figure II.3.** Spectre infrarouge l'hétéropolysel  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Le spectre IR du sel  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  représenté dans la figure II.3 est semblable à celui de l'acide du départ. Les valeurs des fréquences observées sont presque identiques avec celles de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Cependant la structure de Keggin semble donc être conservée lors du remplacement de deux protons de l'acide par l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ .

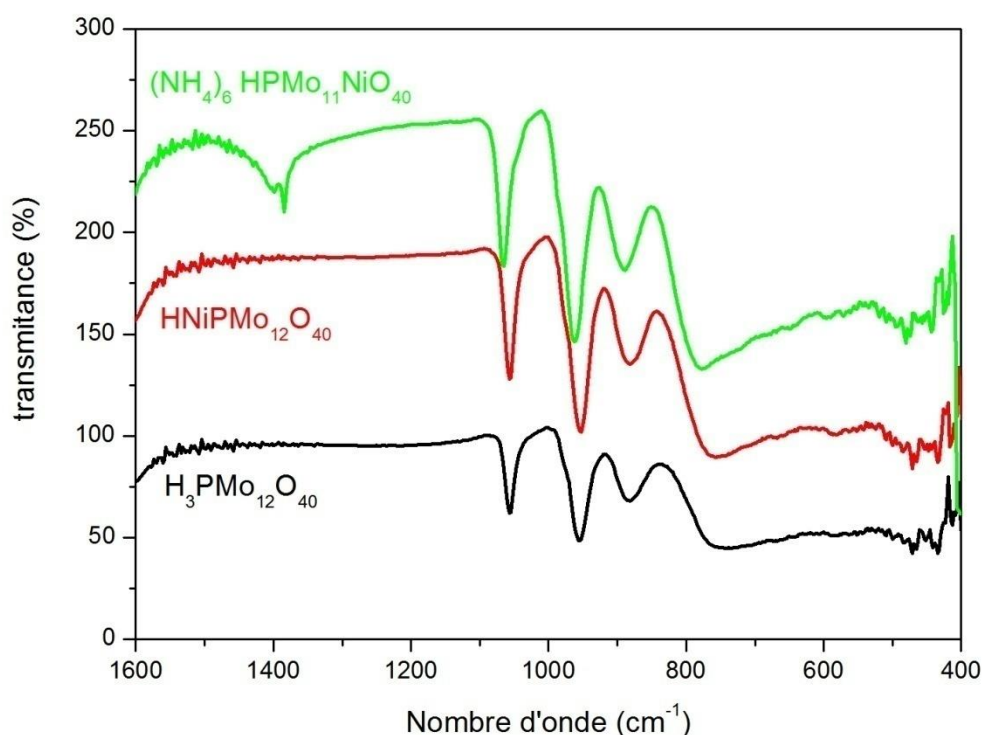


**Figure II.4.** Spectre infrarouge de l'hétéropolysel  $(\text{NH}_4)_6\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}$ .

Le spectre IR du sel  $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$  représenté dans la figure II.4, montre la présence des fréquences des quatre bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin. On note une modification des fréquences de vibration remarquable par rapport à l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  accompagné d'un épaulement qui apparaît aux environs de  $1020 \text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement de fréquence est dû essentiellement à l'augmentation de la charge négative totale de l'anion qui est répartie sur tous les atomes d'oxygène périphériques <sup>9</sup>.

La substitution d'un octaèdre  $\text{MoO}_6$  se traduit par une redistribution de l'énergie potentielle et une variation importante de nombreux vibreurs, en particulier les ponts Mo-O, donc un élargissement visuel des raies du spectre de  $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$  comparé au spectre de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

La figure II.5 montre une modification des fréquences de vibration entre les trois hétéropolycomposé synthétisés. Ces résultats suggèrent que la structure Keggin est conservée toutes en gardant les quatre bandes caractéristiques.



**Figure II.5.** Spectre infrarouge de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ .

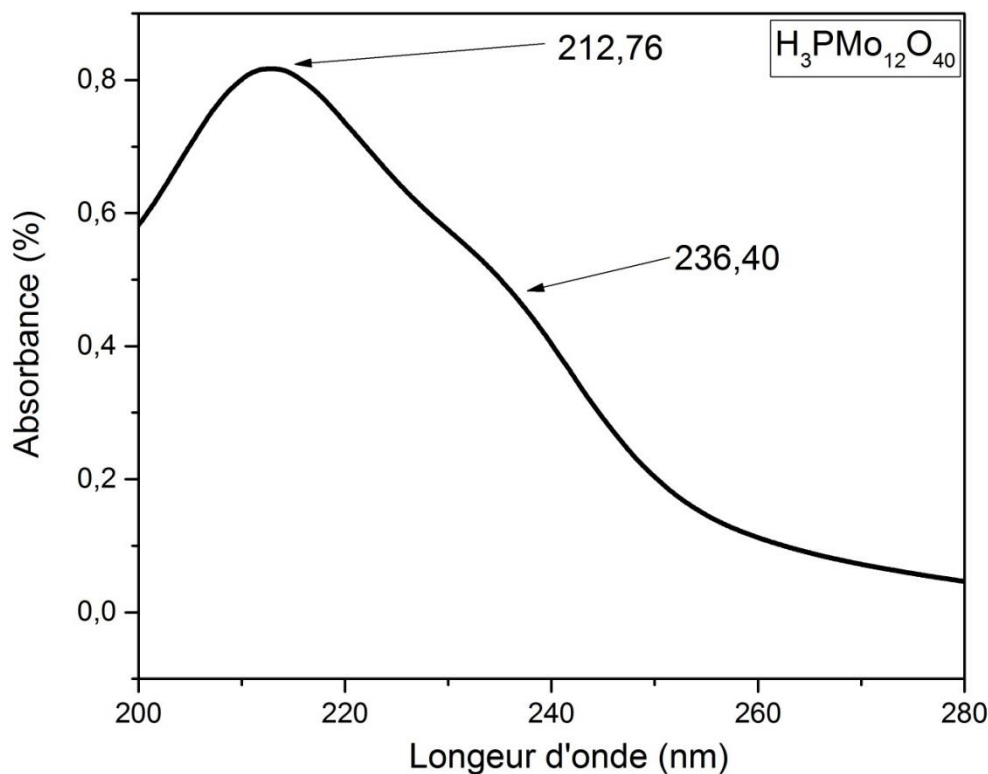
### II.3.2- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est particulièrement sensible pour l'analyse des composés ayant la structure de Keggin. Elle est utilisée pour déterminer la structure des HPAs et pour une étude quantitative. Les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin présentent des bandes caractéristiques dans la région 180- 280 nm <sup>10</sup>.

Selon la littérature <sup>11</sup>, ces bandes sont attribuées aux transitions électroniques Mo=Ot et Mo–Ob/Oc. Lorsque la concentration décroît, ces bandes disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition du polyanion avec la dilution <sup>12</sup>.

### • Résultats et discussions

L'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  présente une bande de transition électronique intense à 213 nm et une un épaulement au voisinage de 230 nm (Figure II.6), attribuées respectivement aux transitions Mo=Ot et Mo– Ob/Oc.

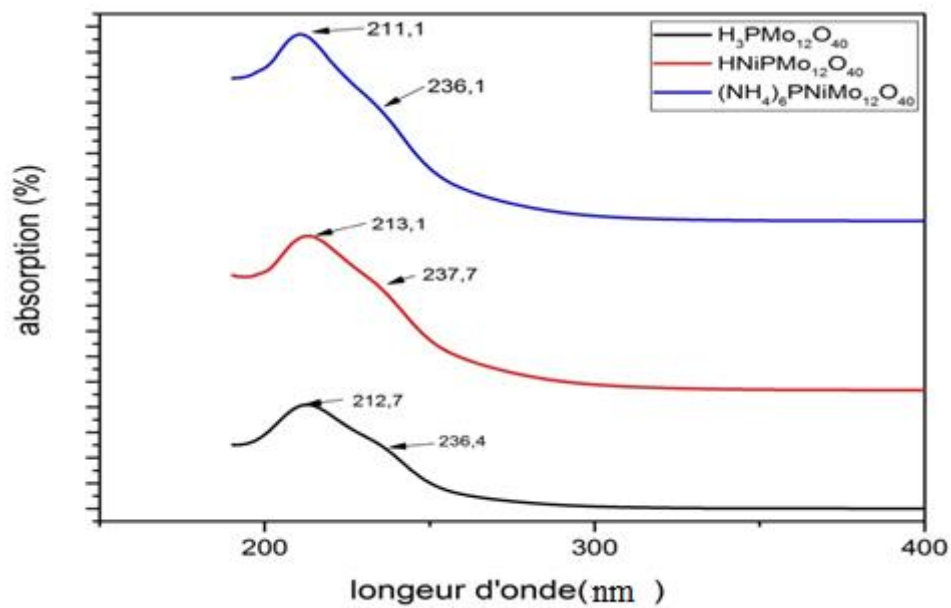


**Figure II.6.** Spectre UV-visible de l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ .

Pour les hétéropolysels  $HNiPMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_6HPMo_{11}NiO_{40}$  on observe les mêmes bandes des transitions électroniques (Figure II.7) qui sont regroupés dans le tableau.II.2

**Tableau II.2.** Longueurs d'ondes des trois hétéropolycomposés.

Catalyseurs	$\lambda$ Max (nm)	
	Mo=Ot	Mo-Ob /Oc
$H_3PMo_{12}O_{40}$	213	236
$HNiPMo_{12}O_{40}$	213	238
$(NH_4)_6HPMo_{11}NiO_{40}$	211	236



**Figure II.7.** Spectres UV-Visible de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , et  $(\text{NH}_4)_6\text{PNiMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

### Références bibliographiques.

- (1) BOUET, VERONIQUE. Interaction particules isolantes/électrodes: mise en œuvre de méthodes électrochimiques. Application aux revêtements composites électrolytiques. Diss. (1994).
- (2) B. Chelighen, these doctorat de l'université de paris 6, (1997).
- (3) I. Andriel, these doctorat de l'université des sciences et technologie de Lille, (1997).
- (4) Mlle Michèle Leyrie, M. Fournier et R. Massart, CR. Acad. Sc. Paris (1997), 273.
- (5) Hill, Craig L., and Christina M. Prosser-McCartha. "Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters." *Coordination Chemistry Reviews* 143 (1995): 407-455.
- (6) Mc Garvey, G. B., N. J. Taylor, and J. B. Moffat. "Characterization of the compounds formed from the interaction of divalent cations with inorganic molecular metal—oxygen cluster compounds." *Journal of molecular catalysis* 80.1 (1993): 59-73.
- (7) Rocchiccioli-Deltcheff, C., R. Thouvenot, and R. Franck. "Spectres ir et Raman d'hétéropolyanions  $\alpha$ -XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>n-</sup> de structure de type Keggin (X= BIII, SiIV, GeIV, PV, AsV et M= WVI et MoVI)." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 32.3 (1976): 587-597.
- (8) Fournier, Michel, René Thouvenot, and Claude Rocchiccioli-Deltcheff. "Catalysis by polyoxometalates. Part 1.—Supported polyoxoanions of the Keggin structure: spectroscopic study (IR, Raman, UV) of solutions used for impregnation." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87.2 (1991): 349-356.
- (9) Contant, Roland, and René Thouvenot. "Hétéropolyanions de type Dawson. 2. Synthèses de polyoxotungstoarsénates lacunaires dérivant de l'octadécaturungstodiarsénate. Étude structurale par RMN du tungstène-183 des octadéca (molybdotungstovanado) diarsénates apparentés." *Canadian journal of chemistry* 69.10 (1991): 1498-1506.
- (10) Pope, M. T. "Heteropoly and Isopoly Oxometalates: Springer-Verlag." (1983).
- (11) Okuhara, Toshio, Noritaka Mizuno, and Makoto Misono. "Catalytic chemistry of heteropoly compounds." *Advances in catalysis*. Academic Press 41 (1996): 113-252.
- (12) Wang, Fengyi, et al. "Microwave absorption properties of 3D cross-linked Fe/C porous nanofibers prepared by electrospinning." *Carbon* 134 (2018): 264-273.

# ***CHAPITRE III***

## ***Applications en catalyse acide***

### III.1 Introduction

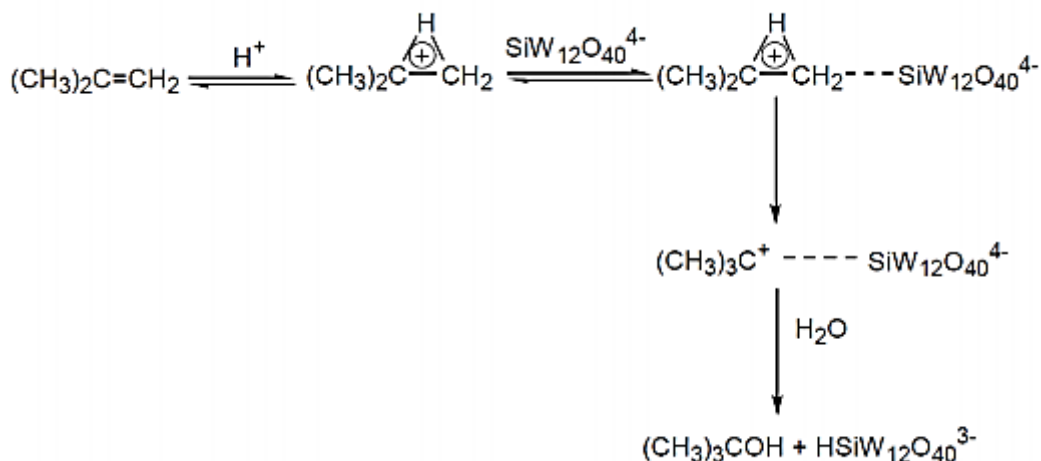
Les propriétés des POMs en font de ces derniers de bons candidats dans plusieurs domaines de recherche. Cependant, leur application en catalyse reste de loin le principal domaine d'étude et le secteur le plus répandu dans la chimie des polyoxométallates.

### III.2 Les polyoxométallates en catalyse acide

Les polyoxométallates qui présentent une forte acidité de Brønsted pouvant être mise à profit dans des processus de catalyse acide. Malgré leur importante variété, les POMs les plus utilisés sont les hétéropolyacides  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  (PW) et  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$  (SiW) présentant la structure de Keggin<sup>1</sup>. En effet, ces structures sont stables et commercialement disponibles. D'autres structures, telles que la structure de Dawson  $H_{2x}[X_2M_{18}O_{62}]$  et les structures lacunaires dérivant des anions de Keggin, peuvent également être utilisées comme catalyseurs. L'activité relative des POMs en catalyse acide dépend principalement de leur degré d'acidité. D'autres propriétés telles que leur potentiel d'oxydation et leur stabilité thermique sont également importantes. Les hétéropolytungstates sont les catalyseurs les plus utilisés grâce à leur forte acidité, leur stabilité thermique et leur faible potentiel d'oxydation.

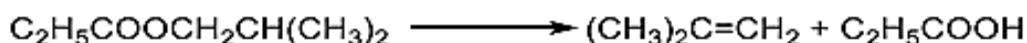
Cependant, le problème majeur de ces composés lorsqu'ils sont utilisés en catalyse homogène reste le recyclage. Leur prix étant plus élevé que les acides minéraux classiques, il est essentiel de pouvoir les recycler afin de les réutiliser. Cependant, leur récupération est difficile, et ce n'est que pour quelques réactions en catalyse homogène que ces composés sont recyclés, comme par exemple dans le cas de l'hydratation des oléfines. L'hydratation du propène <sup>2</sup> représente le premier procédé commercial basé sur la catalyse acide en présence des POMs. Un autre exemple est l'hydratation de l'isobutène, catalysé par le  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ , qui a été utilisée pour séparer l'isobutène des chaînes hydrocarbonées en C4 lors des opérations de craquages<sup>1</sup>.

Le mécanisme de cette réaction est présenté dans la (Figure III.1). Ce procédé permet effectivement la récupération de l'acide silicotungstique en fin de réaction.



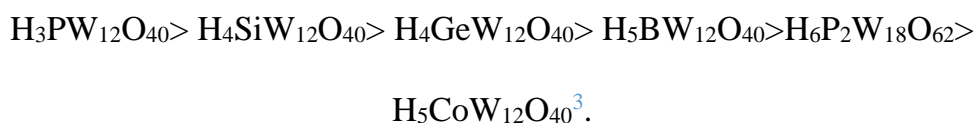
**Figure III.1.** Mécanisme de l'hydratation des oléfines.

Le POM a également été utilisé en tant que catalyseur acide efficace dans d'autres réactions, comme la décomposition de l'isobutylpropionate décrite par Misono et al, présentée sur la Figure III.2.



**Figure III.2.** Réaction de décomposition de l'isobutylpropionate.

Dans cette réaction les POMs sont 60 à 100 fois plus actifs que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou bien l'acide p-toluenesulfonique (TsOH). L'activité est dans l'ordre suivant :



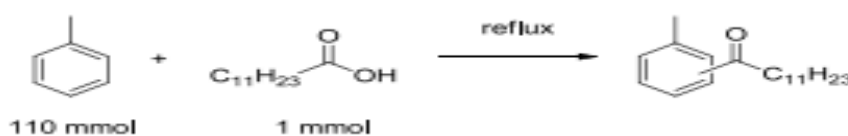
### III.3 Exemple de réaction en catalyse acide avec les polyoxometallates

#### III.3.1-Différents systèmes métal/POM pour l'acylation de Friedel-Crafts

En 2008, le groupe de Shimizu a réalisé un travail important sur les complexes hétérogènes de type métal/POM<sup>3</sup>. Les auteurs ont en effet combiné de nombreux métaux avec différents types de polyoxométallates de types Keggin ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ). Pour pouvoir évaluer le potentiel de ces catalyseurs hétérogènes, ils ont engagé pas moins de quatorze sels métalliques de

polyoxométallate différents dans l'acylation de Friedel-Crafts avec des acides carboxyliques. Les métaux utilisés sont très variés (Al, Bi, Cs, Fe, In, Hf, ...), ce qui offre un très bon aperçu des capacités que possèdent ces complexes métal/POM en catalyse pour la synthèse organique.

En effet, tous les catalyseurs ont été appliqués à l'acylation du toluène par l'acide dodécanoïque (Tableau III.1). Dans tous les cas, le produit d'acylation de Friedel-Crafts en para est majoritaire avec une bonne sélectivité (entre 81% et 91% du mélange des produits ortho, méta, para).



Entrée	Catalyseur	mol%	t (h)	Rdt GC global (%)
1	Ru <sub>1,33</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	14	30	31
2	RuPMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	14	30	0
3	RuPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	14	31	96
4	RuPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	65
5	Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	35
6	InPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	16
7	AlPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	12
8	Sn <sub>0,75</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	79
9	Zr <sub>0,75</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	70
10	Hf <sub>0,75</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	55
11	BiPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	67
12	FePW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	94
13	Ti <sub>0,75</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	48	93

**Tableau III.1.** Quelques catalyseurs métal/POM pour l'acylation de Friedel-Crafts.

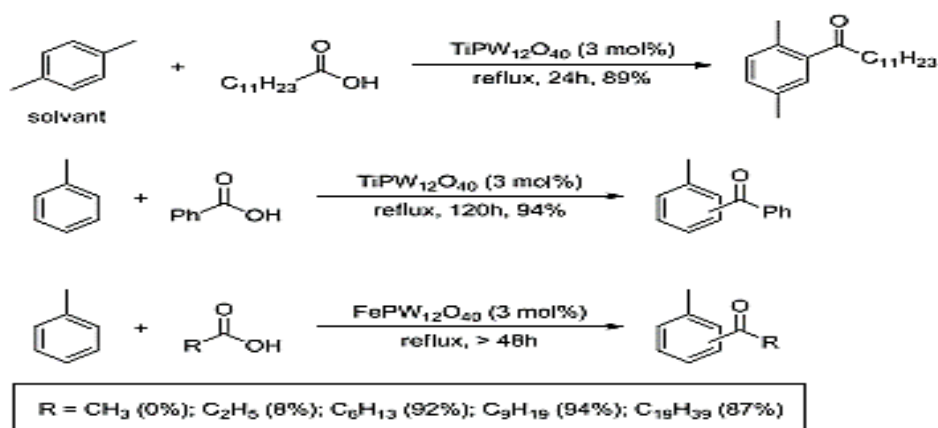
Les polyoxométallates SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (entrées 1 et 2) n'ont pas fourni de bons résultats avec seulement 31% de rendement pour le premier et pas de conversion pour le second. De façon surprenante, le polyoxométallate PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> a à l'inverse montré une très bonne activité (96% de rendement). La diminution de la charge catalytique à 3 mol% s'est néanmoins révélée préjudiciable pour ce catalyseur (entrée 4) avec une chute du rendement à 65%, ce qui reste malgré tout correct. La nature du polyoxométallate semble donc un élément clé dans cette réaction. La majorité des autres complexes ont aussi permis de bons résultats, sauf pour les

complexes d'indium, d'aluminium et de césium. Ces derniers (entrées 5 à 7) n'ont pas fait preuve d'une bonne activité, donnant de faibles rendements de 16%, 12% et 35% respectivement, alors que les autres complexes permettent une gamme de rendements entre 55% et 79% (Hf, Sn, Zr, Bi ; entrées 8 à 11). D'excellents résultats ont pu être observés avec le fer (94%, entrée 12) et le titane (93%, entrée 13). En plus de la démonstration de la possibilité d'employer les polyoxométallates comme contre-ion pour des métaux, ce travail a aussi montré qu'il est possible de recycler de tels complexes. Le meilleur catalyseur parmi tous ceux testés ( $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ ) a pu être recyclé pour atteindre trois cycles de catalyse avec des rendements équivalents :

- 1<sup>er</sup> cycle : 94% (entrée 12, Tableau)
- 2<sup>ème</sup> cycle : 96%
- 3<sup>ème</sup> cycle : 60%

### ➤ Application des catalyseurs FePOM et TiPOM à de nouveaux substrats

Les catalyseurs au fer et au titane ont aussi fait preuve d'une bonne activité sur différentes combinaisons de substrats aromatiques et acides carboxyliques (Figure III.3). Ainsi, ces deux catalyseurs permettent de diversifier les substrats utilisés avec des rendements supérieurs à 87%. Seul le cas des acides carboxyliques à courtes chaînes pose problème avec des rendements nuls ( $\text{R} = \text{Me}$ ) ou très faibles (8%,  $\text{R} = \text{Et}$ ).



**Figure III.3.** Application des catalyseurs FePOM et TiPOM à de nouveaux substrats.

**III.3.2-Différents systèmes métal/POM pour l'alkylation de Friedel-Crafts**

Le même groupe a publié la même année une étude sur l'alkylation de Friedel-Crafts avec une partie des mêmes complexes métal/POM que précédemment, ainsi qu'avec un nouveau catalyseur d'yttrium ( $\text{YPW}_{12}\text{O}_{40}$ )<sup>4</sup>. Les auteurs ont cette fois-ci observé la formation des adduits de monoalkylation de Friedel-Crafts à partir d'aromatiques et d'alcools primaires ou secondaires (Figure III.4).



**Figure III.4.** Alkylation de Friedel-Crafts catalysée par les complexes métal/polyoxométallate.

➤ **Alkylation de Friedel-Crafts catalysée par les complexes metal/POM**

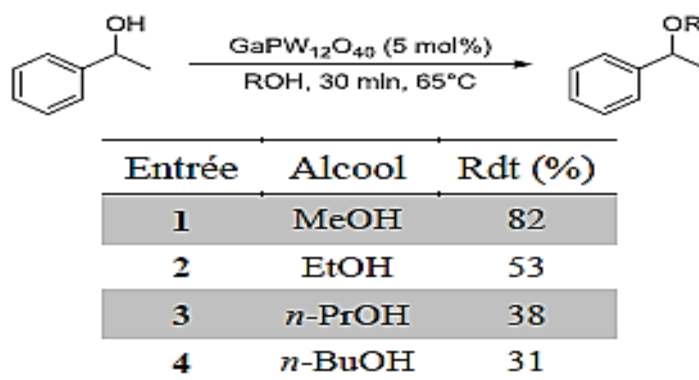
Encore une fois, ces catalyseurs ont fait preuve d'une bonne activité, et ont permis d'obtenir des rendements allant de 60% pour le complexe de zirconium jusqu'à 90% pour les complexes d'hafnium et d'étain, dans l'alkylation du toluène avec l'isopropanol. On se rend compte ici de l'importance de disposer de tous ces complexes métal/polyoxométallate et non pas d'un seul, car le complexe de titane qui était le meilleur pour l'acylation, est cette fois-ci moins performant que l'étain. Ce dernier devient le meilleur catalyseur pour l'alkylation. Ce catalyseur d'étain  $\text{Sn}_{0.75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  a aussi prouvé qu'il était compatible avec plusieurs types de substrats aromatiques et alcools en permettant d'atteindre des rendements de 85% à 99% pour six autres alkylations de Friedel-Crafts (Tableau III.2).

Entrée	Aromatique	Alcool	T (°C)	t (h)	Rdt (%)
1	Toluène	cyclohexanol	100	4	93
2	Toluène	cyclododécanol	100	7	97
3	Toluène	2-octanol	reflux	0,5	96
4	Toluène	alcool benzylique	reflux	0,5	99
5	Mésitylène	alcool benzylique	100	1	97
6	Anisole	2-phényléthanol	60	2	85

**Tableau III.2.** Réactions d'alkylation de Friedel-Crafts catalysées par  $\text{Sn}_{0.75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Cette nouvelle étude montre le potentiel de ces catalyseurs de pouvoir catalyser plusieurs types de réaction, tout en conservant une très bonne efficacité.

En 2013, les groupes de Hunger et Sulikowski publient ensemble la préparation d'un nouveau catalyseur métal/POM, autour du gallium ( $\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$ ), ainsi que son application dans l'éthérisation du 1-phényléthanol avec différents alcools<sup>5</sup>. Ils ont démontré que ce nouveau catalyseur possédait lui aussi des propriétés catalytiques intéressantes, en permettant cette transformation (Tableau III.3).



**Tableau III.3.** Réaction d'éthérisation catalysée par  $\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40}$ .

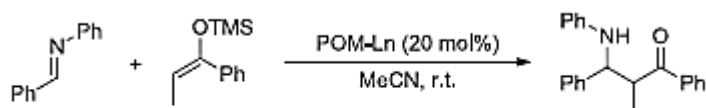
Cependant, les résultats restent modérés puisque, même si l'utilisation du méthanol pour l'éthérisation donne un bon rendement de 82% (entrée 1), les rendements se dégradent rapidement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne : 53% pour l'éthanol (entrée 2), 38% pour le *n*-propanol (entrée 3) et 31% pour le *n*-butanol (entrée 4).

### III.3.3-Un exemple particulier avec des complexes lanthanide/POM lacunaire

Les complexes métal/POM décrits précédemment se caractérisent par une association du métal et de l'unité polyoxométallate par des interactions ioniques. Toutefois, il est aussi possible d'envisager une association covalente des deux espèces, en intégrant le métal au sein de la structure du polyoxométallate en modifiant ce dernier pour créer un site d'ancrage. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'éviter les problèmes de dissociation du métal et du polyoxométallate durant la catalyse.

Ce type d'association covalente d'une unité polyoxométallate et d'un métal appliquée en catalyse pour la synthèse organique peut être illustré par les travaux du groupe de La côte, Hasenkopf, Thorimbert et Malacria<sup>6</sup>. Ceux-ci décrivent en 2006 des catalyseurs de type lanthanide (Ln) complexé à un polyoxométallate. Il s'agit d'une structure de Well-Dawson ( $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ ) sur laquelle a été créée une lacune ( $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ ) pour obtenir un site de complexation pour le métal. Les cations de lanthanides (Yb, Eu, La, ...)  $Ln^{3+}$  sont ainsi associés à ce polyoxométallate qui devient le contre-ion.

Ces catalyseurs ont été appliqués dans une réaction de type Mannich en faisant réagir des éthers d'énolsilylés sur des imines. Dans un premier temps, les sels de potassium correspondant de ces catalyseurs n'ont pas permis d'obtenir de résultat à cause de leur insolubilité en solvant organique, les rendant totalement inactifs (entrée 1, Tableau III.4). Les auteurs ont alors utilisé des tétrabutylammonium (TBA) comme contre-ion supplémentaire, pour rendre l'espèce soluble en milieu organique (acétonitrile) et pouvoir évaluer l'efficacité d'un catalyseur métal-polyoxométallate .



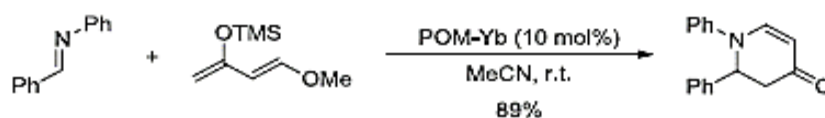
Entrée	Catalyseur	Rdt (%)
1	$K_7[LnP_2W_{17}O_{61}]^a$	0
2	$(TBA)_6H_4[P_2W_{17}O_{61}]$	0
3	$(TBA)_5H_2[YbP_2W_{17}O_{61}]$	96
4	$(TBA)_5H_2[SmP_2W_{17}O_{61}]$	91
5	$(TBA)_5H_2[LaP_2W_{17}O_{61}]$	81
6	$(TBA)_5H_2[EuP_2W_{17}O_{61}]$	71

<sup>a</sup> Ln = lanthanide

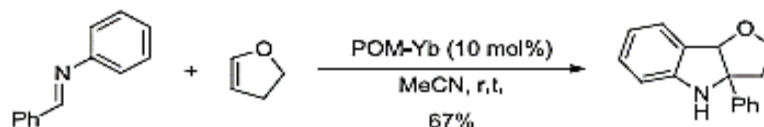
**Tableau III.4.** Réaction de type Mannich catalysée par des complexes Ln-POMs.

Lorsque le métal n'est pas présent sur le polyoxométallate, il n'y a aucune activité (entrée 2). A l'inverse, d'excellents rendements sont obtenus avec les polyoxométallates au lanthanide (entrées 3 à 6). Ces catalyseurs prouvent donc que le polyoxométallate en tant que contre-ion du métal donne lieu à des propriétés catalytiques. De plus, plusieurs exemples de réactions similaires ont pu être réalisés en modifiant l'imine et l'éther d'énolsilylé, ce qui permet de réaliser des réactions de Diels- Alder avec des résultats fort satisfaisants (Figure III.5).

***Imino Diels-Alder avec un diène de Danishefsky***



***Imino Diels-Alder avec un aza-diène***



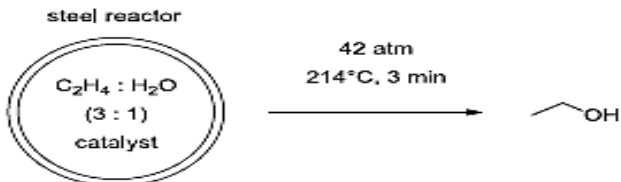
**Figure III.5.** Réaction imino Diels-Alder avec un catalyseur Yb-polyoxométallate.

Ces complexes, bien que soluble dans l'acétonitrile, présente l'avantage de pouvoir être précipités, car ils ne sont pas solubles dans tous les solvants organiques, comme le diéthyléther. Ainsi le complexe d'ytterbium a été récupéré et réutilisé une dizaine de fois sans perte d'activité ni décomplexation des cations  $\text{Yb}^{3+}$ .

Tous ces éléments sur les complexes métal/POM, indiquent que les polyoxométallates possèdent un fort potentiel pour la catalyse hétérogène en tant que contre-ions inorganiques de métaux. Ils peuvent ainsi nous permettre de faire progresser la catalyse par les métaux vers une catalyse plus verte avec un impact environnemental réduit par le recyclage.

### III.3.4-Les complexes polyoxométallates d'argent en particulier

L'utilisation en catalyse des hétéropolyacides (HPAs) et de leurs sels d'argent est connue depuis longtemps<sup>7</sup>. Leurs applications en catalyse hétérogène sont cependant restées limitées aux mêmes réactions que celles utilisant des HPAs pendant de nombreuses années (hydratation d'oléfines, déshydratation d'alcools, oxydations,...). Haber *et al* ont ainsi exploré les capacités catalytiques de polyoxométallates d'argent avec différentes stœchiométries ( $\text{Ag}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) dans la réaction d'hydratation de l'éthylène (Tableau III.5)<sup>8</sup>.



Entrée	Catalyseur	Ethylene conversion in ethanol (%)
1	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	5.6
2	$\text{Ag}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	2.8
3	$\text{Ag}_1\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	3.9
4	$\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	5.0
5	$\text{Ag}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	5.7
6	$\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	6.4

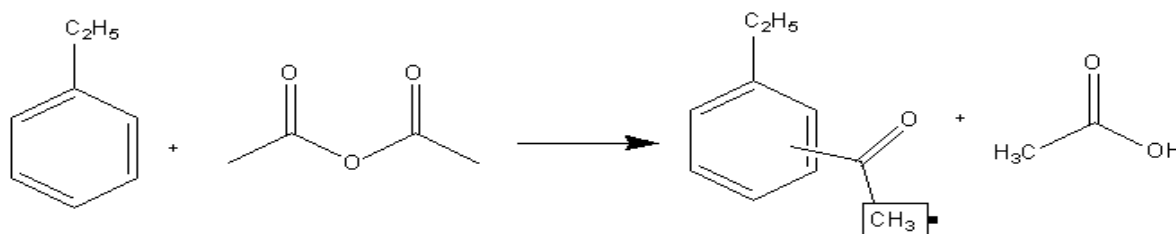
**Tableau III.5.** Hydratation de l'éthylène en catalyse par les Ag-POMs.

La catalyse par l'acide tungstophosphorique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) permet d'avoir une référence (entrée 1) avec une conversion de 5,6%. Avec les Ag-POMs, on s'aperçoit que tant que le rapport  $\text{Ag}^+/\text{H}^+$  reste inférieur ou égal à 1, les résultats sont inférieurs à celui avec l'acide tungstophosphorique (entrée 2 à 4), mais dès que ce rapport dépasse 1 (entrée 5 et 6), la conversion devient supérieure. Le meilleur résultat est obtenu avec le polyoxométallate totalement substitué (6,4%, entrée 6). Cet exemple illustre le potentiel des Ag-POMs en catalyse, et le fait que l'on puisse avoir accès à différentes stoechiométries, modulant de fait leur réactivité.

### III.4 Tests catalytique des polyoxométallates préparées dans la réaction d'acylation de Fidel et Crafts

- **Mode opératoire**

Le mode opératoire de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts en utilisant le catalyseur conventionnel  $\text{AlCl}_3$  ou les polyoxométallates synthésés à température ambiante selon la réaction suivante :



Dans un ballon à trois cols ont été mélangé 15ml (122 mmol) d'éthyle benzène, 2.5g (24.4mmol) d'anhydride acétique, le mélange est mis sous agitation magnétique à température ambiante sous la haute.

Un 1<sup>er</sup> prélèvement effectué juste après le mélange.

### Chapitre III Application des polyoxométallates en catalyse acide

Ensuite 7.5g (56.2mmol) de  $\text{AlCl}_3$  ont été ajouté au mélange des deux réactifs, des prélèvements à chaque 15 min pendant 45 min ont été effectués et analysés par UV-Visible.

Avec l' $\text{AlCl}_3$  et pendant ces 45 min aucune décoloration n'a été observée et le catalyseur n'a pas été dissous dans le mélange.

Le même protocole a été mis en place pour les deux autres catalyseurs synthétisés ;

Une quantité catalytique des deux catalyseurs ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HZnPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) au deux réactifs dans les mêmes conditions. Un changement de coloration est observé au cours de la réaction.

Le tableau ci-dessus regroupe le changement de colorations observé durant les 45 min de réaction.

Temps (minutes)	Les deux réactifs + $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$		Les deux réactifs+ $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$	
	Couleurs			
	Solution	Catalyseurs	Solution	Catalyseur
0	Jaune (elle a pris la couleur du catalyseur)	Jaune	Pas de décoloration	Vert pistache
2	Jaune qui tant vers orange	Orange	Vert qui tant vers un vert plus foncé	Vert foncé (avec des petit reflet marron )
5	Orange	Rouge orangé	Vert plus pigmenté	Apparitions de plus de reflet marron
15	Orange foncé	Marron claire	Vert moins pigmenté	Vert

30	orange claire	Tant vers le jaune	Vert claire	Vert
45	Jaune	Jaune	Vert	Vert pistache

**Tableau III.6.** Les différentes observations au cours des réactions.

### III.5 Résultats et discussion

Les tests catalytiques ont été réalisés en présence du catalyseur commercial  $\text{AlCl}_3$  et des catalyseurs acides synthétisés  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ , dans le (tableau III.6) sont répertoriés les différentes observations au cours de la réaction. Un suivi parallèle avec l'UV visible d'un prélèvement de la solution est effectué chaque 15 min.

Le changement de coloration de la solution du mélange réactionnel explique bien qu'une réaction a eu lieu en présence des catalyseurs.

Par ailleurs si nous examinons les résultats des analyses UV-Visible nous constatons que le pic correspondant au produit de la réaction apparaît juste après l'ajout du catalyseur.

S'agissant du catalyseur commercial dont l'efficacité dans la réaction d'acylation est connue, les polyoxométallate sont montrés eux aussi leur capacité dans la meme réaction, ce qui peut etre expliqué par le caractère acide de ces derniers <sup>9</sup>. Un caractère indispensable pour les réactions de substitution électrophile sur un noyau aromatique

### References bibliographiques

- (1) IKozhevnikov, Ivan V. "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions." *Chemical Reviews* 98.1 (1998).
- (2) Misono, Makoto, and NaohiroNojiri. "Recent progress in catalytic technology in Japan." *Applied catalysis* 64 (1990)
- (3) Shimizu, Ken-ichi, KenjiroNiimi, and Atsushi Satsuma. "Polyvalent-metal salts of heteropolyacid as efficient heterogeneous catalysts for Friedel–Crafts acylation of arenes with carboxylic acids." *Catalysis Communications* 9.6 (2008)
- (4) Shimizu, Ken-ichi, KenjiroNiimi, and Atsushi Satsuma. "Polyvalent-metal salts of heteropolyacid as catalyst for Friedel-Crafts alkylation reactions." *Applied Catalysis A: General* 349.1-2 (2008).
- (5) Filek, Urszula, et al. "Novel gallium and indium salts of the 12-tungstophosphoric acid: Synthesis, characterization and catalytic properties." *Catalysis Communications* 30 (2013).
- (6) Boglio, Cécile, et al. "Lanthanide complexes of the monovacant Dawson polyoxotungstate  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  as selective and recoverable lewis acid catalysts." *Angewandte Chemie* 118.20 (2006).
- (7) Ai, Mamoru. "Characteristics of heteropoly compounds as catalysts for selective oxidation." *Journal of Catalysis* 71.1 (1981).
- (8) Haber, J, et al. "Potassium and silver salts of tungstophosphoric acid as catalysts in dehydration of ethanol and hydration of ethylene." *Journal of Catalysis* 207.2 (2002): 296-306.
- (9)Kozhevnikov, Ivan Vasil'evich. "Advances in catalysis by heteropolyacids." *Russian Chemical Reviews* 56.9 (1987).

# *Conclusion générale*

### *CONCLUSION GENERALE*

L'objectif de ce travail a été de préparer, caractériser et d'étudier l'activité catalytique dans la réaction d'acylation de Fideil et Crafts (catalyse acides) des polyoxométallates (POMs) de type Keggin de formule  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $HNiPMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_6HPMo_{11}NiO_{40}$ .

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé nos catalyseurs :

- L'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  a été synthétisé par la méthode classique.
- L'hétéropolysel  $HNiPMo_{12}O_{40}$  a été préparé par la méthode d'échange cationique à deux étapes.
- L'hétéropolysel  $(NH_4)_6HPMo_{11}NiO_{40}$  a été synthétisé par la méthode de précipitation.

L'ensemble des solides préparés ont été caractérisés par deux différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Les résultats de caractérisation par spectroscopie IR et UV-visible ont montré que tous les POMs synthétisés sont de structure de Keggin.

- Nous avons constaté que la substitution de deux protons de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  par le contre-ion  $Ni^{2+}$  n'a pas modifié les bandes de vibrations, et les longueurs d'ondes d'absorptions caractéristiques pour l'ion de keggin.
- L'introduction du nickel comme atome de coordination montre une modification des fréquences de vibration par rapport à l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . La substitution d'un octaèdre  $MoO_6$  par  $NiO_6$  explique l'élargissement visuel des raies du spectre de  $(NH_4)_6HPMo_{11}NiO_{40}$  comparé au spectre de  $H_3PMo_{12}O_{40}$ .
- D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin a été confirmée pour les POMs par la spectroscopie infrarouge et UV-Visible.

## Conclusion générale

---

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons testé les catalyseurs synthétisés dans la réaction d'acylation de Friedel et Crafts :

- Les résultats obtenus ont montré que ces derniers sont actifs dans la réaction de Friedel-Crafts au même titre que le catalyseur commercial, ce qui explique le caractère acide des deux catalyseurs  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$  testés.

# *Annexe*

### Méthodes de caractérisations :

#### Spectroscopie infrarouge à transformée de FOURIER :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires. Elle est basée sur l'irradiation des liaisons non symétriques par une source monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration.

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine ( $4400$  à  $400\text{cm}^{-1}$ ) sur un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S SHIMADZU, du laboratoire LCAGC de l'université de Tizi-Ouzou.



#### ❖ technique et montage:

Un spectromètre IR à transformée de Fourier (**IRTF**) Est composés des éléments suivants :

- source
- échantillon
- système dispersif
- détecteur

## Annexe

Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon, ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

- Le monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau est de plus en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.
- Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deuterium Tryglycine Sulfate (DTGS). Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. La transmittance noté T, est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence  $I_0$ . Exprimer en (%):

$$T = I / I_0$$

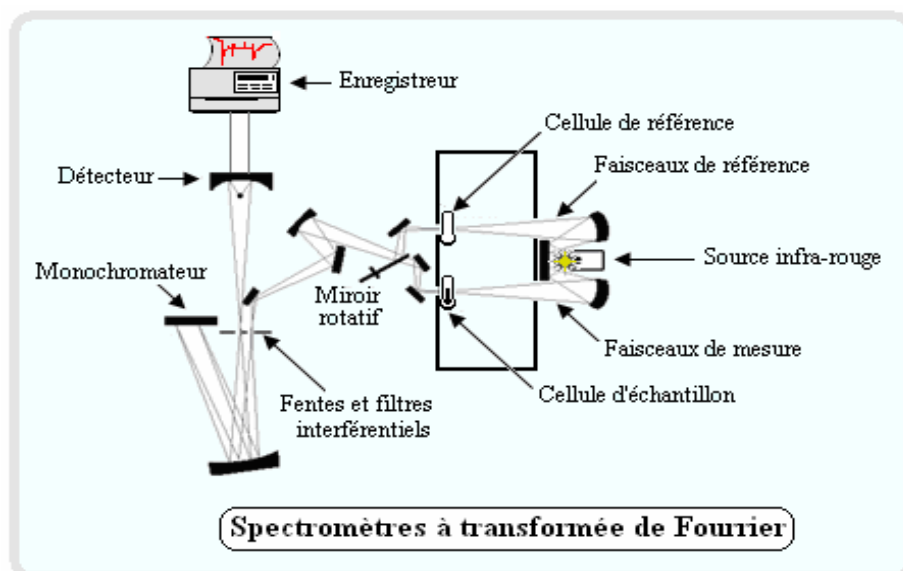


Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge.

### **Spectromètre d'absorption UV-Visible :**

La spectroscopie UV-visible est basée sur l'absorption d'une énergie élevée ( $\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$ ) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transitions électroniques). Cette technique permet de caractériser les différents transferts de charge ligand-métal au sein du liquide. Le spectromètre UV-1601PC-SHIMADZU est utilisé pour la spectroscopie en transmission dans la plage de 190 nm à 1100 nm.. L'acquisition et le traitement des données sont contrôlés par le logiciel Shimadzu UV-Probe, les analyses ont été effectuées au laboratoire LCAGC de l'université de Tizi-Ouzou en utilisant des solutions diluées ( $10^{-5} \text{ M}$ ).



#### **❖ Technique et Montage :**

Dans l'ultraviolet les lampes sont à décharge sous moyenne pression d'hydrogène ou de deutérium et les éléments optiques en quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Les appareils sont généralement à doubles faisceaux (1 pour l'échantillon, 1 pour la référence comme en IR). Les monochromateurs sont des réseaux plans (ou concave) 1200 traits par mm. Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui converti la lumière reçue en courant. Ils sont de plus en plus remplacés par des photodiodes plus sensibles. Les cellules de

## Annexe

---

mesures sont des tubes parallélépipédiques en silice de 1x1 cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur. Car le quartz est transparent aux UV. Le verre sera réservé aux mesures dans le domaine visible. Il est nécessaire de faire attention aux solvants car ceux-ci peuvent absorber fortement dans le domaine des ultraviolets.

Le passage d'un rayonnement UV-Visible à travers une substance permet l'obtention d'un spectre d'absorption électronique : intensité résiduelle en fonction de la longueur d'onde.

L'absorption  $A$  (sans unité), est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

$\epsilon$  : coefficient d'adsorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

$l$  : Parcours optique en cm.

$C$  : concentration en mol/L.

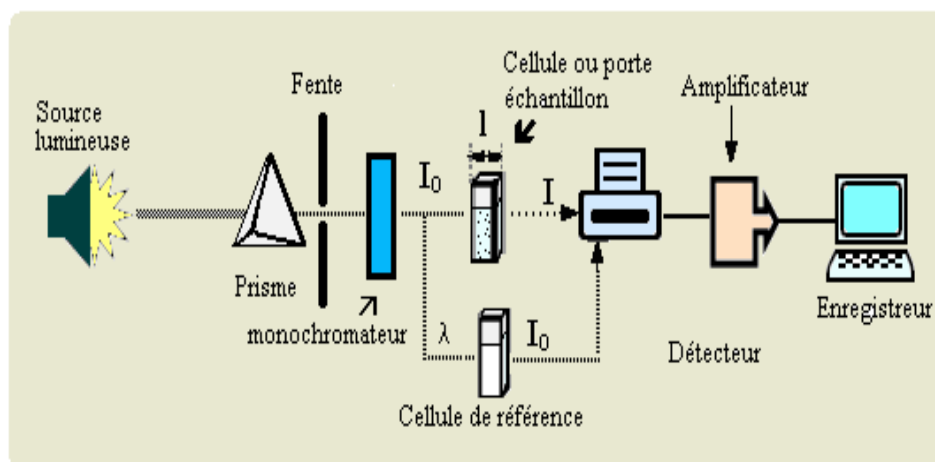


Schéma du principe de l'appareil UV

## ***Résumé***

Les polyoxométallates forment une famille de composés extrêmement variés. Parmi eux on retrouve ceux de structure de Keggin qui sont les plus étudiés en catalyse. Ils possèdent des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qui dépendent de leur composition, et pour cela ils connaissent une large utilisation sur le plan industriel. Le but de notre travail est de préparer et de caractériser des polyoxométallates de type Keggin de la famille des phosphomolybdates. A partir du composé de référence  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , dont nous modifieront la composition chimique, nous obtiendrons des composés de textures et structures cristallographiques différentes et, en conséquence, présentant des propriétés de surface acido-basiques et oxydo-réductrices différentes. Les propriétés acides de ces matériaux ont été testés dans la réactions d'acylation de Friedel – Crafts.

**Mots clés :** polyoxométallates, hétéropolyanions, hétéropolyacide, Keggin, Friedel – Crafts.

## **Abstract**

Polyoxometallates form a family of extremely varied compounds. Among them we find those of Keggin structure which are the most studied in catalysis. They have acid-base and redox properties which depend on their composition, and for this they are widely used industrially. The aim of our work is to prepare and characterize Keggin type polyoxometallates from the phosphomolybdate family. From the reference compound  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , whose chemical composition we will modify, we will obtain compounds with different textures and crystallographic structures and, consequently, presenting different acid-base and redox surface properties. The acidic properties of these materials were tested in the Friedel - Crafts acylation reaction.

**Keywords:** polyoxometallates, heteropolyanions, heteropolyacid, Keggin, Friedel - Crafts.