



**HAL**  
open science

# Polyoxométallates et chimie verte : molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement

Rosa Ngo Biboum Bimbong

## ► To cite this version:

Rosa Ngo Biboum Bimbong. Polyoxométallates et chimie verte : molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112095 . tel-00612028

**HAL Id: tel-00612028**

**<https://theses.hal.science/tel-00612028v1>**

Submitted on 28 Jul 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° D'ORDRE :

UNIVERSITÉ DE PARIS SUD 11

U.F.R. Scientifique d'Orsay

THESE de DOCTORAT

Présentée par:

**Rosa NGO BIBOUM BIMBONG**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS 11 ORSAY

Discipline: Chimie

**POLYOXOMÉTALLATES ET CHIMIE VERTE: MOLÉCULES ET MATÉRIAUX  
NANOSTRUCTURÉS POUR LA CONVERSION DE L'ÉNERGIE ET  
L'ENVIRONNEMENT**

Travaux réalisés sous la direction de:

Docteur Bineta KEITA

et

Professeur Louis NADJO

Soutenue le 27 Juin 2011 devant le jury composé de :

**Mr Mohamed JOUINI** Professeur - Université Paris Diderot - *Rapporteur*

**Mr Arnaud ETCHEBERRY** Directeur de recherche CNRS - Institut Lavoisier Versailles - *Rapporteur*

**Mme Hélène MESTDAGH** Professeur LCP - Université de Paris Sud 11 - *Examineur*

**Mr André SAVALL** Professeur - Université Paul Sabatier Toulouse - *Examineur*

**Mr Louis NADJO** Professeur - Université de Paris Sud 11 – *Directeur de thèse*

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe d'électrochimie et de photoélectrochimie du laboratoire de Chimie Physique dans le cadre du projet PRES « Polyoxométallates » labellisé en 2008, sous la direction de Madame Bineta KEITA et de Monsieur Louis NADJO.

Je tiens particulièrement à remercier mes deux directeurs de Thèse, Madame Bineta KEITA et Monsieur Louis NADJO d'avoir accepté d'encadrer ce travail.

C'est avec émotion que j'achève ce travail avec Madame B. KEITA, Directeur de recherche au CNRS à l'Université Paris Sud 11, envers qui j'éprouve une grande sympathie et une sincère reconnaissance. C'est grâce à son soutien, sa confiance, sa patience, sa gentillesse, son savoir, que ce travail a pu aboutir.

Merci à Monsieur L. NADJO, pour avoir donné toute sa personne à la bonne marche de ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie tout particulièrement Madame Hélène MESTDAGH, pour avoir présidé ce jury. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Mohamed JOUINI et Monsieur Arnaud ETCHEBERRY pour avoir consciencieusement rapporté ce manuscrit et pour leurs remarques avisées. Mes remerciements vont aussi à Monsieur André SAVALL pour avoir participé à ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à Monsieur Pedro DE OLIVEIRA pour son aide apportée au quotidien tant sur le plan administratif que moral et aussi pour sa gentillesse, sa bonne humeur.

Je remercie particulièrement Monsieur Ulrich KORTZ pour la synthèse des molécules multimétalliques.

Je veux remercier également Madame Anne DOLBECQ et les Messieurs Pierre MIALANE, Israël-Martyr MBOMEKALLE, Emmanuel CADOT, Sébastien FLOQUET pour la synthèse de molécules.

Je veux remercier Madame Bénédicte LEPOITTEVIN pour la synthèse des liquides ioniques et des polymères liquides ioniques.

Je remercie les Messieurs Guangjin ZHANG, Tianbo LUI, Patrick BERTHET, Sylvain FRANGER, Frédéric MISERQUE et François BRISSET pour les différentes caractérisations liées aux nanostructures composites.

Je remercie également tous les techniciens qui m'ont aidée à l'utilisation des différents appareils dont j'ai eu besoin. Je pense à Jean-Marie TEULER, Dominique BOURGEAIS, Raymond HERREN, Jean-Robert BAZOUIN, Abdelfattah HALIM.

Je remercie tous les stagiaires qui m'ont aidé tout au long de cette thèse, en particulier Floriant (Deflo, il comprendra), Anh, Arielle, Héna, Jessica, Samuel, Vincent, Wided. Je remercie Sayonara pour l'apport du soleil brésilien.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à ce travail durant ces trois années.

Merci aussi à tous les moniteurs du CIES en particulier Jessie. J'ai eu beaucoup de chance de faire partie d'une promotion aussi sympa.

Je remercie aussi les personnes que j'ai rencontrées pendant mes escapades hors du labo.

L'aspect humain est très important pour mener à bien un travail et c'est dans ce cadre que je suis très heureuse d'avoir fait partie d'une équipe aussi sympathique, même si, comme dans la vie, il y a pu avoir des hauts et des bas. Merci à tous ceux qui m'ont soutenue et qui ont rendu cette période de ma vie inoubliable.

J'en arrive à la fin, c'est-à-dire aux proches. Je pense à ma famille en particulier à mon père a qui je dédie ce travail qu'il ne verra jamais, à ma mère et à ma belle maman, mes frères et sœurs, en particulier Kelle, Nazli, Sœur Mireille, Apollo, Elysé, Monsieur l'Abbé, Ami, Aba, à mes neveux surtout à Marie ma jeune maman pour sa joie de vivre et Raphayla pour ses SMS joyeux.

Je remercie Abdoul-Aziz (ZAK), pour son soutien inconditionnel et merci d'être toujours à mes côtés. Mes chères sœurs et amies (Thao, Pardis, Fabiola, Vaitea, Hélène, Rosalie) qui m'ont permis de finir cette thèse dans la joie.

## **Résumé**

Ce mémoire porte sur la synthèse de matériaux composites nanostructurés à base de polyoxométallates pour la conversion de l'énergie et des applications à des problèmes environnementaux. Pour atteindre ces objectifs, de nombreux composés nouveaux de cette famille d'oxydes moléculaires ont été synthétisés puis ont été associés à différentes matrices éco-compatibles dans le respect des principaux critères de la Chimie Verte. Les principales techniques d'étude sont l'électrochimie, la photochimie et la spectroscopie UV-visible. Dans le domaine de l'énergie, les catalyseurs obtenus se sont révélés très efficaces dans des réactions très importantes mais difficiles à réaliser, comme la production de l'hydrogène, la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'eau. De même, parmi les applications aux problèmes de dépollution, ces nanomatériaux ont montré une forte activité électrocatalytique et photocatalytique pour la réduction des oxydes d'azote, des bromates et la photodégradation d'un colorant textile toxique, l'Acide Orange 7. Les performances de ces nouveaux catalyseurs sont comparables à celles des meilleurs systèmes connus.

**Mots clés :** Chimie Verte – Électrochimie – Photocatalyse – Polyoxométallates – Hydrogène - Piles à combustible - Dépollution– Matériaux nanocomposites.

## **Abstract**

This thesis focuses on the synthesis of nanostructured composite materials based on polyoxometalates for energy conversion and applications to environmental problems. To achieve these goals, many new compounds of this family of molecular oxides were synthesized and were associated with different nature friendly matrices, in agreement with the main criteria of Green Chemistry. In the field of energy, the new catalysts have proved very effective in important but difficult to achieve reactions, such as producing hydrogen, oxygen reduction or water oxidation. Similarly, among applications to pollution problems, these nanomaterials have shown a strong electrocatalytic and photocatalytic activity for the reduction of nitrogen oxides, bromate and for the photodegradation of a toxic textile dye, Acid Orange 7. The performances of these new catalysts are comparable to those of the best known systems.

**Keywords:** Green Chemistry – Electrochemistry – Photocatalysis – Polyoxometalates – Hydrogen – Fuel cell - Depollution– Nanocomposites Materials.

### Sommaire

Introduction générale.....	6
Liste des publications.....	11
CHAPITRE I: Les Polyoxométallates.....	13
I.1. Définition et formation.....	14
I.2. Les structures classiques et leurs dérivés.....	15
I.2.1 La série M/X = 12/1: la structure de KEGGIN .....	16
I.2.2 La série M/X = 18/2: la structure de DAWSON.....	17
I.2.3 Exemples de structures nouvelles à base de fragments de composés de la série de KEGGIN ou de la série de DAWSON .....	20
I.3 Principales propriétés des POMs.....	22
I.4 Quelques applications des POMs .....	23
I.5 Références.....	25
CHAPITRE II: Les Molécules .....	30
Résumé du Chapitre II	
II.1. Molécules pour l'énergie.....	31
II.1.1. Molécules nouvelles à charpentes classiques .....	31
II.1.1.1. Synthèse de $[H_4V^{IV}PW_{17}O_{62}]^{9-}$ (HPV <sup>IV</sup> ), en route pour la préparation de Pd <sup>0</sup> @POM31	
II.1.1.2 Synthèse de $\beta$ - $[H_4PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ .....	32
II.1.1.3. Le complexe supramoléculaire $K_9\{[Mo_{18}O_{18}S_{18}(OH)_{18}(H_2O)_9(Mo_3S_4(nta)_3)[Mo_2O_2S_2(nta)_2]}\cdot 45H_2O$ .....	33
II.1.2. Molécules nouvelles à géométrie de coordination imposée par l'accumulation de métaux d <sup>8</sup> .....	38
II.1.2.1. Synthèse et caractérisation de POMs à base d'or ( $Au^{III}[Xe]5d^84f^{14}$ ) .....	39
II.1.2.2. Synthèse et caractérisation des Hétéropoly-13-Palladates(II) $[Pd^{II}_{13}(As^VPh)_8O_{32}]^{6-}$ et $[Pd^{II}_{13}Se^{IV}_8O_{32}]^{6-}$ .....	43
II.1.2.3. Synthèse et caractérisation d'un Hétéropoly-15-palladate(II), $Na_{12}[Pd_{0,4}Na_{0,6}Pd_{15}P_{10}O_{50}H_{6,6}]\cdot 36H_2O$ (Na-Pd <sub>15</sub> ).....	46

II.1.2.4. Nouveaux Polyoxopalladates encapsulant des ions Yttrium et des ions Lanthanide, $[X^{III}Pd^{II}_{12}(AsPh)_8O_{32}]^{5-}$ (X=Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) .....	48
II.1.2.5. Un nouveau Polyoxopalladate: un palladate(II)-22 contenant 2 Cu(II): $[Cu^{II}_2Pd^{II}_{22}P^V_{12}O_{60}(OH)_8]^{20-}$ .....	58
II.1.2.6. Une nouvelle molécule dans la nouvelle et courte série des POMs à fortes nucléarités en groupes manganèse-oxo: $[Mn_{19}(OH)_{12}(SiW_{10}O_{37})_6]^{34-}$ .....	60
II.2. Molécules utilisées pour des problèmes environnementaux .....	63
II.2.1. Trois molécules anciennes pour de nouvelles applications .....	63
II.2.1.1. Un POM de nucléarité élevée en nickel: $[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2]^{17-}$ .....	63
II.2.1.2 Un POM de nucléarité élevée en cobalt: $\{[Co_3(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(B-\beta-SiW_8O_{29}(OH)_2)]_2\}^{22-} (Co^{II})_6$ .....	68
II.2.1.3. Un deuxième POM de nucléarité élevée en cobalt: $\{[(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(B-\beta-SiW_8O_{29}(OH)_2)Co_3(H_2O)_2]Co(H_2O)_2\}^{20-} (Co^{II})_7$ .....	71
II.2.2. Des molécules nouvelles aux propriétés remarquables .....	76
II.2.2.1. Le tungstophosphate en forme de roue $[Cu_{20}X(OH)_{24}(H_2O)_{12}(P_8W_{48}O_{184})]^{25-}$ (X = Cl, Br, I) et le rôle de l'anion halogénure encapsulé .....	76
II.2.2.2. Nouveaux dérivés du tungstophosphate en forme de roue: modification du tungsto-48-phosphate-8, $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$ , par du cobalt, du manganèse, du nickel ou du vanadium .....	78
II.2.2.3. Une incursion dans la synthèse hydrothermale: synthèses de $Na_{14}(C_4H_{12}N)_5[(Fe_4W_9O_{34}(H_2O)_2)(FeW_6O_{26})] \cdot 50H_2O$ {1} et $Na_6[C_4H_{12}N]_4[Fe_4(H_2O)_2(FeW_9O_{34})_2] \cdot 45H_2O$ {2} .....	89
II.2.2.4. Une deuxième incursion dans la synthèse hydrothermale : la nouvelle structure zéolithique $[NBu_4]_3[PMo^V_8Mo^VI_4O_{36}(OH)_4Zn_4(BDC)_2] \cdot 2H_2O$ (Z-POMOF1). .....	93
II.3. Références .....	95
CHAPITRE III: Les Matériaux .....	101
Résumé du Chapitre III	
III.1. Introduction .....	102
III.2. Les électrodes modifiées (chimiquement): généralités sur les méthodes de modification, les substrats et les matrices «classiques» .....	102
III.3. Les électrodes modifiées (chimiquement): matériaux anciens et nouveaux utilisés dans nos études .....	106

III.3.1. Les structures "classiques" .....	107
III.3.1.1. EPC.....	107
III.3.1.2. Les Nanotubes de carbone .....	108
III.3.1.3. Nanostructures métalliques: synthèse et immobilisation sur une surface d'électrode dans des films minces d'un polymère inorganique .....	111
III.3.2. Les matrices "vertes" .....	112
III.3.2.1. Un polymère biodégradable: l'alcool polyvinylique (PVA).....	113
III.3.2.2. Les liquides ioniques: généralités.....	114
III.4. Références.....	120
CHAPITRE IV: Molécules et Matériaux Nanocomposites pour l'Énergie.....	127
Résumé du Chapitre IV	
IV.1. Introduction .....	128
IV.2. Molécules et Nanostructure (Pd <sup>0</sup> @POM) pour la production d'hydrogène.....	128
IV.2.1. Caractérisations électrochimiques du palladate(II)-22 contenant 2 Cu(II): [Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub> Pd <sup>II</sup> <sub>22</sub> P <sup>V</sup> <sub>12</sub> O <sub>60</sub> (OH) <sub>8</sub> ] <sup>20-</sup> .....	128
IV.2.1.1. Caractérisations électrochimiques.....	129
IV.2.1.2. Electrocatalyse de la réaction de dégagement de l'hydrogène.....	130
IV.2.2. Caractérisations électrochimiques des nanostructures Pd <sup>0</sup> @POM.....	131
IV.2.2.1. Caractérisations électrochimiques de HPV .....	131
IV.2.2.2. Caractérisations électrochimiques de Pd <sup>0</sup> @HPV .....	132
IV.2.2.3. Electrocatalyse de la réaction d'évolution de l'hydrogène.....	136
IV.3. Molécules pour l'électroréduction de l'oxygène .....	138
IV.3.1. Caractérisations électrochimiques de l'Hétéropoly-15-palladate(II), Na <sub>12</sub> [Pd <sub>0,4</sub> Na <sub>0,6</sub> Pd <sub>15</sub> P <sub>10</sub> O <sub>50</sub> H <sub>6,6</sub> ].36H <sub>2</sub> O (Na-Pd <sub>15</sub> ) .....	138
IV.3.1.1. Caractérisation électrochimique.....	139
IV.3.1.2. Electrocatalyse de la réduction de l'oxygène.....	140
IV.3.1.3. Oxydation «verte» des alcools .....	141
IV.4. Molécules pour l'électrooxydation de l'eau en oxygène .....	142



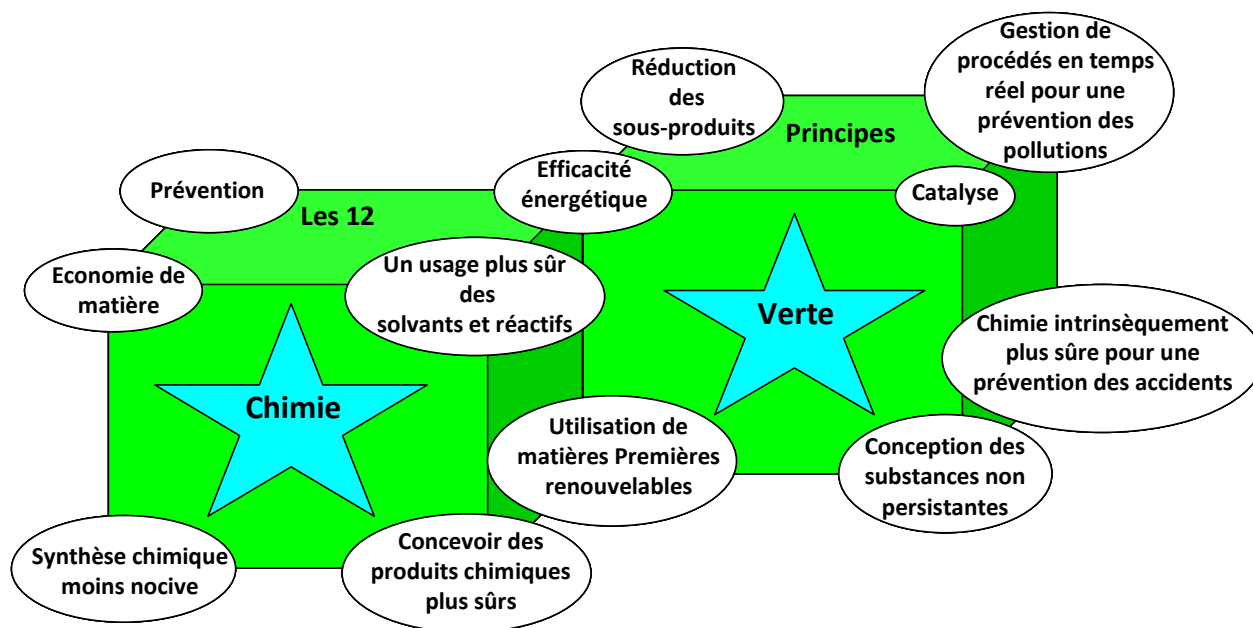
IV.4.1. Caractérisations électrochimiques des Hétéropoly-13-Palladates(II) $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]^{6-}$ {1} et $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_{32}]^{6-}$ {2}.....	142
IV.4.2. Caractérisations électrochimiques de $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$ .....	144
IV.5. Références.....	148
CHAPITRE V: Caractérisations électrochimiques de polyanions et applications aux problèmes environnementaux .....	151
Résumé du Chapitre V	
V.1. Introduction .....	151
V.2. Caractérisations électrochimiques des polyanions $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ , $(\text{Cu}_{20}\text{XP}_8\text{W}_{48})$ (avec X = Cl, Br, I), des systèmes $\text{Cu}_{20}\text{XP}_8\text{W}_{48}@\text{RTIL}$ et de leur activité pour l'électroréduction des nitrates.....	151
V.2.1. Comportement électrochimique en diffusion des polyanions $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ (X = Cl, Br, I).....	152
V.2.2. Comportement électrochimique des électrodes modifiées basées sur le $\text{K}_{12}\text{Li}_{13}[\text{Cu}_{20}\text{Br}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$ {2} et un liquide ionique à température ambiante (le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMImBF <sub>4</sub> ) (2@BMImBF <sub>4</sub> ) et leur comportement électrochimique en présence de nitrates .....	157
V.2.2.1. Comportement électrochimique de 2@BMImBF <sub>4</sub> .....	157
V.2.2.2. Electrocatalyse de la réduction des ions nitrate.....	158
V.3. Caractérisations électrochimiques de $[\text{NBu}_4]_3[\text{PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4(\text{BDC})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Z-POMOF1) et des différents systèmes: électroréduction des bromates.....	160
V.3.1. Comportement électrochimique de Z-POMOF1 .....	161
V.3.2. Electrocatalyse de la réduction des ions bromate.....	165
V.4. Photo-électro-catalyse de nouveaux systèmes à base de POMs et de semi-conducteurs ou de liquides ioniques: application à la réduction d'un colorant azoïque .....	166
V.4.1. Réactions photocatalytiques homogènes.....	167
V.4.1.1. Caractérisation spectroscopique de POMs et des systèmes POMs@TiO <sub>2</sub> .....	167
V.4.1.2. Electrochimie des POMs réduits .....	171
V.4.1.3. Photochimie .....	173
V.4.1.4. Photocatalyse.....	178
V.5. Conclusion .....	182

V.6. Références.....	184
Conclusion générale.....	188
Annexes .....	190
Annexe I: Synthèse et caractérisation de nanostructures métalliques.....	191
Annexe I.1: Synthèse et caractérisation de nanostructures d'or .....	191
Annexe I.2: Synthèse et caractérisation de nanostructures de palladium.....	200
Annexe II: Partie expérimentale du chapitre V .....	208
Annexe III: Techniques de caractérisation .....	211
Annexe IV: Piles à combustible .....	221

## **Introduction Générale**

Cette Introduction explicite succinctement les fondements de notre travail en les plaçant dans le cadre de la Chimie Verte.

Les concepts de Chimie Verte sont peu à peu apparus comme une nécessité pour notre Société qui souhaite développer des processus chimiques respectant l'environnement, afin d'en assurer la pérennité. Les douze principes fondateurs peuvent être déclinés de la manière suivante sans leur assigner aucun ordre d'importance hiérarchique: catalyseurs aussi sélectifs que possible; éviter les déchets; maximiser l'incorporation de tous les matériaux dans le produit final (économie d'atomes); production efficace; produits peu ou non toxiques pour l'homme et l'environnement; diminuer les accidents; diminuer la dépense énergétique ( $T^\circ$  ordinaire et  $P$  ordinaire); matières premières renouvelables; analyse en temps réel; éviter les modifications des espèces; rendre les substances auxiliaires non nécessaires ou innocentes à la dégradation; produire des composés se dégradant après fonctionnement en des dérivés innocents pour l'environnement. Ces dernières années, les chimistes s'efforcent de mettre ces principes en pratique, avec des succès certains dans l'application de plusieurs de ces recommandations.



L'objectif de cette thèse est de s'inscrire dans cet effort général, par l'étude de processus catalytiques d'intérêt, associés à une dépense optimale d'énergie. Dans ce cadre se situent la dépollution des eaux contenant des produits indésirables (oxydes d'azote, bromates, colorants), la production électrocatalytique d'hydrogène propre, l'amélioration du fonctionnement de la cathode des piles à combustible grâce à un bon processus catalytique de transformation du dioxygène en eau, etc. Cette entreprise passe par le choix des molécules et matériaux d'une part, et d'autre part par les

deux techniques de transformations des molécules utilisées, l'électrochimie et l'irradiation sous lumière visible.

Notre travail fait appel aux polyoxométallates (POMs), oxydes moléculaires aux propriétés nombreuses et variées, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Ces composés, entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants, ce qui permet de les considérer comme une matière première renouvelable. Par ailleurs, ils peuvent stocker et restituer réversiblement un nombre important d'électrons sans changer de structure. Il en résulte que les POMs constituent de formidables catalyseurs, qui ont prouvé leur efficacité dans de nombreuses réactions. Citons, à titre d'exemples, quelques processus catalysés en solution par des POMs judicieusement choisis: la réduction du proton en hydrogène, la réduction catalytique des oxydes d'azote, du dioxygène, du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, l'oxydation de la coenzyme NADH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide), l'oxydation de la cystéine, etc. La plupart de ces réactions nécessitent plusieurs électrons pour se réaliser. Une partie de notre travail consistera donc à sélectionner et à synthétiser ou à faire synthétiser de nouvelles structures de POMs susceptibles d'accumuler et de délivrer un nombre d'électrons adapté à la réaction envisagée. Une importante partie du travail va également consister à immobiliser ces POMs à la surface des électrodes, pour y transférer, si possible, les propriétés observées en solution. La littérature signale de nombreux procédés de modification d'électrodes, depuis le dépôt d'une monocouche de catalyseur par simple adsorption ou par greffage, jusqu'à l'utilisation de polymères conducteurs ou redox, d'argiles, etc. Dans le cas présent, en plus de développements précédemment effectués dans notre équipe, nous serons très attentifs à choisir des matrices éco-compatibles.

Les deux techniques choisies pour la caractérisation et la transformation des molécules, l'électrochimie et l'irradiation sous lumière visible, présentent, incontestablement, des aspects permettant de les classer parmi les techniques «vertes». Par exemple: a) les électrons sont, par essence, des réactifs «propres», susceptibles de réaliser des oxydations et des réductions, sans oublier les processus complémentaires associés; b) il est possible de réaliser le suivi en temps réel du processus électrochimique, permettant de diminuer les erreurs et les coûts correspondants; c) la production d'énergie durable associe souvent électrochimie et photochimie. Citons juste les projets importants de recherche sur les cellules solaires, les piles à combustible, les batteries pour le stockage de l'énergie, etc.; d) l'irradiation solaire directe permet la réalisation d'un certain nombre de réactions de synthèse ou de dépollution, avec une dépense d'énergie gratuite et renouvelable.

En résumé, ces atouts nous permettent de situer notre travail dans le cadre de la Chimie Verte.

Le premier chapitre de ce mémoire propose une mise au point bibliographique succincte sur les principales structures classiques des POMs et sur leurs propriétés chimiques.

Le deuxième chapitre permet de mettre en évidence, par comparaison, la diversité des nouvelles structures sélectionnées et étudiées dans ce travail. Un classement, quelque peu arbitraire, nous a amenés à distinguer deux groupes de **molécules**, suivant l'usage que nous en avons fait et non selon les structures: des molécules pour les processus liés l'énergie et des molécules pour la résolution de problèmes liés à l'environnement. Dans ce chapitre sont fournies des notes succinctes sur les synthèses de ces composés et leurs caractérisations, en particulier par voltammétrie cyclique en solution.

Le troisième chapitre, après une courte mise au point bibliographique sur les principaux modes de fabrication des électrodes modifiées, développe les procédés de mise en forme de certaines des molécules précédentes pour en faire des **matériaux** nanostructurés. Il est apporté un soin particulier au choix de «matrices vertes» et à la caractérisation des assemblages ainsi constitués. Les nanoparticules métalliques obtenues à partir de POMs sont également mises sous forme de matériaux nanostructurés dans les mêmes conditions que les molécules et leurs comportements sont comparés à ceux des métaux massifs. Même si ces nanoparticules ne constituent pas à proprement parler des matériaux «verts», les très faibles quantités utilisées, avec souvent une activité meilleure que celles des métaux massifs correspondants, permet de les retenir dans notre travail.

Le quatrième chapitre est consacré aux applications relevant du domaine de l'énergie. La plupart des molécules et matériaux utilisés dans le domaine de l'énergie possèdent des structures originales à base d'un nombre important d'atomes d'or ou de palladium. Leur électrochimie permet généralement le dépôt de nanostructures d'or ou de palladium. Rappelons que le palladium est plus abondant que le platine dans la croûte terrestre. Nous montrons ou confirmons qu'il peut remplacer ce dernier dans de nombreux processus catalytiques.

Le cinquième chapitre traite de quelques problèmes d'environnement. Dans ce cadre, les propriétés électrocatalytiques de plusieurs dérivés métalliques d'un tungstophosphate sous forme de roue ont été étudiées. Cependant, par une opposition quelque peu artificielle au chapitre précédent, les oxydes sous leur forme moléculaire sont privilégiés ici. Par exemple, des études de propriétés électrocatalytiques ont été menées sur une nouvelle famille de charpente métallique de type zéolithique à base de POM (POMOFs). Par ailleurs, nous décrivons les voies et moyens pour édifier des assemblages complexes réactifs sous irradiation par la lumière visible et l'application des résultats à la dégradation d'un colorant.

Finalement, après une Conclusion Générale, des annexes rassemblent les descriptions des principales techniques expérimentales et des synthèses de nanoparticules métalliques dont une partie du présent travail constitue la continuation.

### Energie:

1. B. S. Bassil, M. Ibrahim, R. Al-Oweini, M. Asano, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, K. Y. Choi, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, U. Kortz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011 sous presse.
2. M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson, V. Ramachandran, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, U. Kortz, *Angew. Chem. Int., Ed.*, **2011**, 50, 2639-2642. (**“Very Important Paper” in this issue**).
3. M. Barsukova, N. V. Izarova, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, V. Ramachandran, N. S. Dalal, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, U. Kortz, *Chem. A. Eur. J.*, **2010**, 16(30), 9076-9085.
4. R. Ngo Biboum, B. Keita, S. Franger, C. P. Nansu Njiki, G. Zhang, J. Zhang, T. Liu, I.-M. Mbomekalle, L. Nadjou, *Materials*, **2010**, 3, 741-754.
5. S. Duval, S. Floquet, C. Simonnet-Jegat, J. Marrot, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, M. Haouas, F. Taulelle, E. Cadot, *J. Am. Cem. Soc.*, **2010**, 132, 2069 - 2077.
6. N. V. Izarova, N. Vankova, T. Heine, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1886 –1889. (**Inside Cover**).
7. N. V. Izarova, R. Ngo Biboum, B. Keita, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, G. B. Jameson, U. Kortz, *Dalton Trans.*, **2009**, 43, 9385 - 9387.
8. N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, U. Kortz, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7504 - 7506.
9. G. Zhang, B. Keita, R. Ngo Biboum, F. Miserque, P. Berthet, A. Dolbecq, P. Mialane, L. Catala, L. Nadjou, *J. Mat. Chem.*, **2009**, 19, 8639 - 8644.

### Environnement

10. R. Ngo Biboum, C. P. Nansu Njiki, G. Zhang, U. Kortz, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. Mbomekalle, L. Nadjou, B. Keita, *J. Mat. Chem.*, **2011**, 21, 645-650.
11. B. S. Bassil, M. Ibrahim, S. Sankar Mal, A. Suchoapar, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4949–4959.
12. S. S. Mal, Bassem S. Bassil, M. Ibrahim, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, J. A. Fernandez, X. Lopez, J. M. Poblet, R. Ngo Biboum, B. Keita, U. Kortz, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11636-11645.
13. L. M. Rodriguez-Albelo, A. R. Ruiz-Salvador, A. Sampieri, D. W. Lewis, A. Gomez, B. Nohra, P. Mialane, J. Marrot, F. Secheresse, C. Mellot-Draznieks, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, A. Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16078 - 16087.
14. A. Giusti, G. Charron, S. Mazerat, J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, W. Wernsdorfer, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjou, A. Filoramo, J.-P. Bourgoin, T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4949-4952. [CNRS-Communication 2009](#).



## Récapitulatif de quelques applications marquantes

Systèmes catalytiques	Activité photo-électro-catalytique	Nombres d'articles
<b>Énergie</b>		
Pd <sup>0</sup> @HPV	Production d'hydrogène	• Materials, 2010, 3, 741-754
[Cu <sub>2</sub> Pd <sub>22</sub> P <sub>12</sub> ]		• Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 2639-2642
[Pd <sub>15</sub> ]	Réduction de l'oxygène	Dalton Trans., 2009, 9385-9387
[Pd <sub>13</sub> ]	Oxydation de l'eau	• Inorg. Chem., 2009, 48, 7504-7506.
[Mn <sub>19</sub> ]		• Angew. Chem. Int. Ed., 2011, sous presse
<b>Environnement</b>		
Cu <sub>20</sub> XP <sub>8</sub> W <sub>48</sub> @BMImBF <sub>4</sub>	Réduction des nitrates	Inorg. Chem., 2009, 48, 11636–11645
ZPOMOF@PVA	Réduction des bromates	J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 16078–16087
POM@SC	Dégradation de l'acide orange 7	J. Mat. Chem., 2011, 21, 645-650

**CHAPITRE I:**  
**Les Polyoxométallates**

Notre but, dans cette partie, n'est pas de dresser une revue exhaustive de l'immense bibliographie consacrée aux polyoxométallates. Il existe un ouvrage universellement connu et des revues d'excellente qualité sur le sujet qui sont cités dans ce qui suit. Au contraire, nous nous contenterons de décrire succinctement les principales caractéristiques structurales et les propriétés physiques et chimiques des polyoxométallates classiques. Cette démarche permettra de mieux mettre en évidence la variété des nouvelles structures synthétisées et étudiées dans ce travail.

## 1.1. Définition et formation

Les polyoxométallates (POMs) constituent une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène dont les premiers éléments sont connus depuis près de deux siècles [1-7]. Le schéma suivant résume la filiation simple, qui, à partir de la brique élémentaire  $[\text{MO}_x]^{n-}$ , conduit aux polyanions par polycondensation, à pH contrôlé.

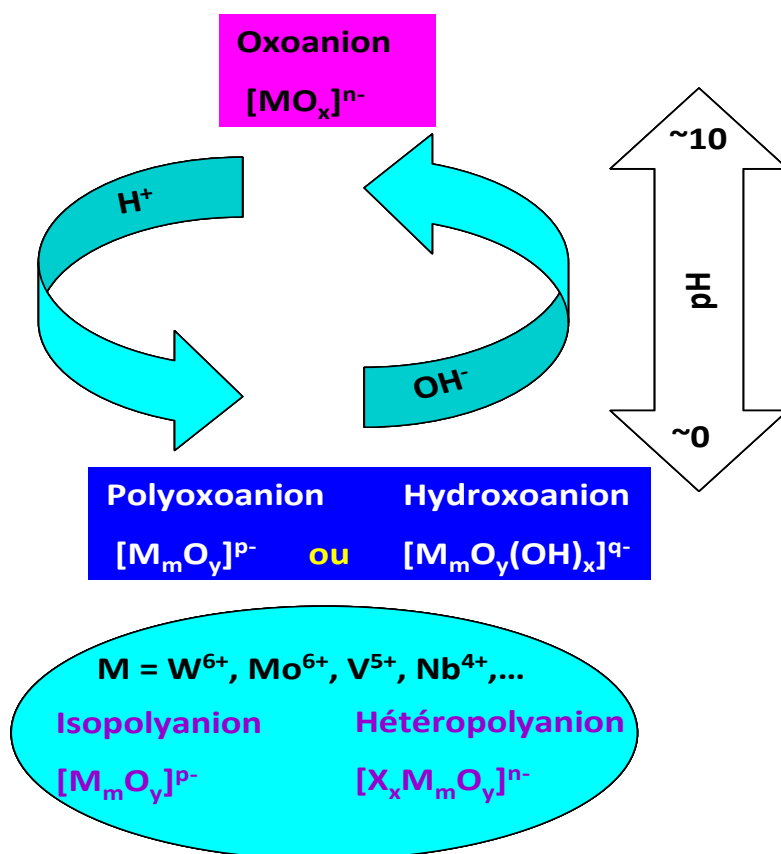


Schéma I-1: Formation des polyanions.

On obtient des isopolyanions (IPAs), de formule  $[M_mO_y]^{p-}$ , lorsque la condensation a lieu entre des atomes de même nature. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient un hétéropolyanion (HPA) de formule  $[X_xM_mO_y]^{q-}$ . Le métal M représente d'une façon générale l'atome de tungstène, de molybdène, de vanadium, de niobium, etc., dans l'état d<sup>0</sup> ou un mélange de ces éléments dans leur plus haut degré d'oxydation. L'hétéroélément X est en général un atome de phosphore, d'arsenic, de silicium ou tout autre élément de transition, ou même un élément non-métallique. Il convient de souligner que l'extrême diversité des POMs est, en partie, liée au fait que presque tous les éléments de la classification périodique peuvent y être incorporés.

Les polyanions constituent des arrangements thermodynamiquement stables, même si leur formation, surtout dans le cas des composés polytungstiques, est au moins partiellement, contrôlée par la cinétique [7]. Le mécanisme intime de la formation reste mal connu, même dans les exemples où existent des données complètes sur les équilibres. De nombreux facteurs interviennent sur les équilibres en solution, rendant impossible de spécifier les étapes multiples d'une séquence de synthèse comme en chimie organique. En résumé, la formation des POMs est souvent décrite comme un auto-assemblage et la découverte de nouveaux polyanions discrets reste un problème d'actualité comme nous le montrerons par la suite. Cependant, il existe une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation partielle des polyanions déjà formés ou de leurs transformations en d'autres polyanions [7, 8]. Par exemple, la stratégie classique pour préparer des polytungstates substitués par les métaux de transition est fondée sur la réaction simple de l'ion métallique sur le polyanion lacunaire. La structure du groupe de départ est conservée si la forme lacunaire utilisée est stable dans le milieu réactionnel. On a ainsi pu établir des méthodes rationnelles de synthèse stéréospécifiques de composés substitués à partir de composés lacunaires appropriés [7, 8]. Mais il arrive que la structure du complexe lacunaire précurseur soit modifiée dans le composé final. Remarquons que de nombreuses synthèses de polyanions sont réalisées en milieu aqueux, les solvants non-aqueux, ainsi que la technique hydrothermale ouvrant la voie à de nombreuses variantes.

## ***1.2. Les structures classiques et leurs dérivés***

Dans ce paragraphe, nous décrivons deux structures de base des hétéropolyanions (HPAs): la structure de Keggin caractérisée par le rapport M/X = 12/1 et la structure de Wells-Dawson avec un rapport M/X = 18/2. Ces modèles possèdent en commun l'octaèdre  $MO_6$  comme unité de base, dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène, l'atome métallique étant situé au centre. Malgré le nombre de structures «primaires» reconnues, les composés de ces deux familles sont, non

seulement ceux dont les transformations sont les mieux maîtrisées, mais aussi ceux dont l'étude électrochimique est la plus fréquente. Deux ou plusieurs fragments isolables ou putatifs issus de ces structures peuvent s'associer pour conduire à de nouvelles structures. Il est important de savoir reconnaître l'origine de ces fragments (Keggin ou Dawson) dans ces structures nouvelles.

### I.2.1 La série M/X = 12/1: la structure de KEGGIN

L'arrangement de douze atomes métalliques autour d'un seul hétéroélément (M/X = 12/1) où M est un atome de tungstène, molybdène, ... etc. et X un atome de silicium, de phosphore, de cobalt, ...etc.; forme une famille appelée série de Keggin. Le modèle a été précisé en 1933 par Keggin qui a déterminé la structure de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  [9] par diffraction des Rayons X. Dans ce modèle, d'une part l'hétéroélément est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi un tétraèdre; d'autre part chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre. Le groupement de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupe trimétallique  $M_3O_{13}$ . Ces groupes trimétalliques sont reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents; le sommet commun aux trois octaèdres de groupement  $M_3O_{13}$  est lié à l'hétéroélément central. Au total, les quatre groupements  $M_3O_{13}$  rassemblés autour de l'hétéroélément central forment  $(XO_4)M_{12}O_{36}$  (voir Schéma I-2).

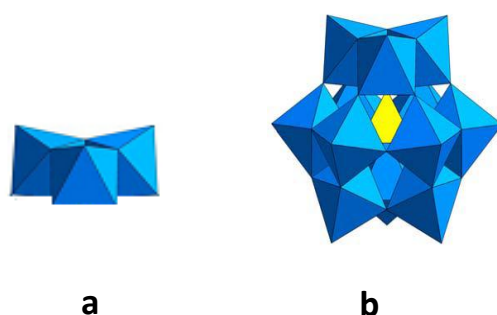


Schéma I-2: (a) Assemblage de trois octaèdres pour former un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$ .  
(b) Structure dite de type KEGGIN.

L'existence des axes ternaires de symétrie dans la structure de Keggin conduit forcément à différentes rotations possibles donnant ainsi naissance à plusieurs isomères. Cinq structures de type Keggin sont théoriquement possibles mais il y en a actuellement trois qui ont pu faire l'objet d'une synthèse réussie permettant de les isoler à l'état pur.

- La première correspond à ce qui a été identifié comme étant l'isomère  $\alpha$  [6] et qui est réellement l'isomère le plus stable. Il correspond à la structure de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , structure étudiée par Keggin [9] et retrouvée par Smith [10], puis Sasaki [11] sur  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ .

- Une rotation de  $\pi/3$  de l'un des quatre groupement  $M_3O_{13}$  donne l'isomère  $\beta$ , confirmée par Sasaki [12] lors d'une étude effectuée sur l'ion  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ .

- Une rotation de  $\pi/3$  de deux fragments  $M_3O_{13}$  parmi les quatre donne l'isomère  $\gamma$ . Cette structure a été synthétisée et isolée par Tézé *et al.* [13] en 2001.

Les deux autres structures,  $\delta$  et  $\varepsilon$ , ont d'abord été imaginées par rotation successive de trois ou de tous les quatre groupements trimétalliques. Une rotation de  $\pi/3$  de trois fragments  $M_3O_{13}$  donne naissance à l'isomère  $\delta$  [10]. Finalement, le cinquième isomère obtenu par une rotation de  $\pi/3$  de tous les fragments porte le nom d'isomère  $\varepsilon$ , appelé aussi "ANTI – KEGGIN" imaginé au départ par Johansson [14] et repris récemment par Contant et al [8].

Des calculs DFT montrent que les structures  $\delta$  et  $\varepsilon$  semblent devenir stables si chacun des 12 métaux de transition de la molécule est (i) réduit à un électron à l'état d'oxydation + 5 ou (ii) est substitué par des métaux de transition des groupes principaux dans un état de faible valence [15].

- Dolbecq et al. en 2002 ont synthétisé et isolé la première structure de type  $\varepsilon$ - $PMo_{12}O_{40}$  stabilisé par des lanthanides. Cette molécule n'a pas de forme soluble stable en solution [16].

Le traitement d'un HPA de type Keggin par une solution basique appropriée sous des conditions expérimentales contrôlées (pH, température, concentration,...) permet d'enlever un ou plusieurs centres métalliques. L'espèce issue de cette opération porte le nom de composé lacunaire [17] ou de composé à structure ouverte et appartient encore à la série de Keggin. Les deux espèces lacunaires  $XM_9$  et  $XM_{11}$  sont relativement stables et sont très utilisées dans des synthèses ultérieures [8]. Ces lacunaires possèdent aussi des isomères [18-22].

Le composé lacunaire peut réagir avec un autre métal de la série de transition ( $Fe^{III}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Zn^{II}$ , ...) ou d'autres éléments de propriétés proches de celles du tungstène ( $Mo^V$ ,  $V^V$ , ...) pour combler la lacune. Le HPA obtenu dans ce cas porte le nom de HPA **substitué** [17]. Les travaux concernant la substitution des lacunaires ne cessent d'augmenter [23-28] surtout depuis que T. J. R. Weakley a montré que le lacunaire se comporte comme un ligand à champ faible [29].

## I.2.2 La série M/X = 18/2: la structure de DAWSON

L'assemblage de deux monomères de la forme  $[XW_9O_{34}]^{m-}$  qui dérive de la structure de Keggin forme un dimère appartenant à la structure dite de Dawson. Elle correspond aux composés de la série M/X = 18/2 où M représente l'atome métallique et X l'hétéroélément.

Dans la structure de Dawson, on peut distinguer deux types de groupements:

- Les groupements ditungstiques  $M_2O_{10}$  qui résultent de la condensation suivant une arête de deux octaèdres  $MO_6$  (Schéma I-3).

- Les groupements tritungstiques  $M_3O_{13}$ , déjà rencontrés dans la structure de Keggin et qui résultent de l'union de trois octaèdres  $WO_6$  mettant deux à deux une arête en commun (Schéma I-2).

Chaque groupement est lié à l'hétéroélément X par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. Les deux motifs de  $[XW_9O_{34}]^{m-}$  sont liés entre eux pour former la structure dite de type Dawson (voir le Schéma I-3).

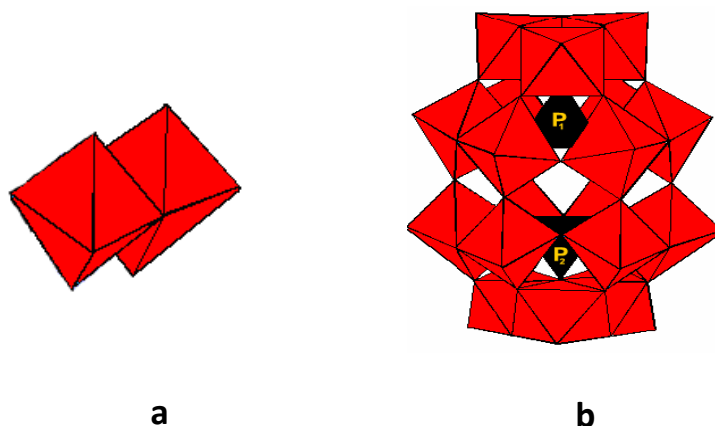


Schéma I-3: (a) Condensation de deux octaèdres suivant l'arête pour former un groupement dimétallique  $M_2O_{10}$ .  
(b) Structure dite de type DAWSON.

Les positions occupées par les atomes métalliques dans la structure de Dawson, sont essentiellement de deux types [6]:

- Une position dite apicale (chapeau) correspondant à  $2 \times 3$  atomes.

- Une position équatoriale (couronne) qui correspond à un nombre de  $2 \times 6$  atomes.

La présence de plusieurs éléments de symétrie comme par exemple un plan, un centre et des axes de symétrie procure à la structure plusieurs isomères. En 1920, Wu [30] réalise la séparation des deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$ . En 1953, Dawson [31] détermina la structure de l'isomère  $\alpha$ - $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$  qui représente l'isomère le plus stable et ensuite Strandberg [32] et D'Amour [33] confirment la structure de Dawson sur le composé  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ .

Contant *et al.* [34] ont défini six isomères possibles: les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ .

L'isomère  $\beta$  est obtenu par rotation de  $\pi/3$  autour de l'axe de symétrie  $C_3$  de l'un des deux chapeaux de l'isomère  $\alpha$ , ce qui conduit à la disparition de plan de symétrie qui divise la molécule en deux parties équivalentes et lui donne ainsi une symétrie de  $C_{3v}$  moins élevée que dans le cas de l'isomère  $\alpha$ . L'isomère  $\gamma$  est obtenu par une deuxième rotation de  $\pi/3$  du deuxième groupe apical de l'isomère  $\alpha$  autour de l'axe de symétrie  $C_3$ . On récupère dans ce cas la symétrie de la molécule par rapport au

plan de symétrie. Les isomères  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  sont obtenus par les mêmes opérations que dans les cas  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  à condition d'avoir un centre d'inversion entre les deux unités  $[XW_9O_{34}]^{m-}$  [35].

Une autre famille d'HPAs de type Dawson, initiée par R. Contant *et al.* [36], a été développée récemment dans notre laboratoire: il s'agit de la structure dite de type Dawson dissymétrique [37-40]. Dans cette structure existe un seul hétéroélément, ce qui donne au rapport M/X une valeur de 18/1. Les études faites sur ces molécules montrent que le deuxième hétéroélément est souvent remplacé par des atomes d'hydrogène [41, 42].

Il est possible d'hydrolyser partiellement un HPA de type Dawson pour aboutir à la perte d'un ou de plusieurs groupes MO, MO<sub>2</sub> ou MO<sub>3</sub>, par l'action de bases appropriées. On obtient alors un HPA avec un ou plusieurs sites vacants (lacunaires). Par exemple, selon Contant et Thouvenot [43], l'hétéropolyanion  $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  sous l'action d'une base appropriée peut donner plusieurs espèces lacunaires:

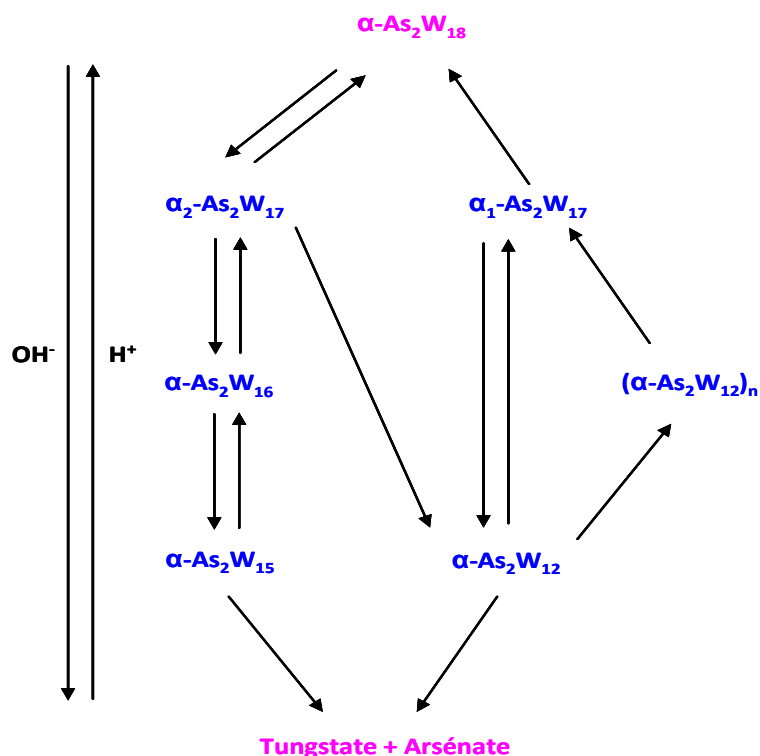


Schéma I-4: Différentes structures d'espèces lacunaires issues de la structure de type Dawson [ $\alpha\text{-As}_2\text{W}_{18}$ ].

Lorsque l'hydrolyse est totale par l'action d'une base forte par exemple; on retourne aux ions élémentaires de base de la formation du HPA; soit  $[\text{MO}_x]^{n-}$  [44].

Les composés lacunaires permettent de synthétiser des HPAs dits **substitués** par insertion de cations métalliques dans les sites vacants. Il en résulte que le nombre de nouvelles espèces obtenues n'a pas cessé de croître.



### I.2.3 Exemples de structures nouvelles à base de fragments de composés de la série de KEGGIN ou de la série de DAWSON

Les réactions d'espèces lacunaires issues de la série de Keggin ou de la série de Dawson conduisent à des composés nouveaux, dont la composition et la structure dépendent de manière cruciale de la composition du milieu réactionnel et des autres conditions expérimentales. Nous limitons notre description à quelques structures obtenues ou développées récemment et que nous aurons l'occasion d'utiliser dans notre travail: il s'agit de dérivés de type «Sandwich», de type «Banane», de type «Couronne».

Les HPAs de structure «Sandwich» sont obtenus à partir de deux entités trivacantes,  $XW_9$  de type Keggin,  $X_2W_{15}$  ou  $H_4XW_{15}$  de type Dawson (symétrique et dissymétrique respectivement) liées par un nombre variable de cations de métaux de transition tels que  $Fe^{III}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Zn^{II}$ , ...etc. La partie métallique comporte 2, 3 ou 4 centres métalliques identiques ou différents. Le premier «Sandwich»,  $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ , était constitué de fragments de type Keggin et a été décrit en 1973 par T. J. R. Weakley *et al.* [45]. Durant les années 1980-1990, d'autres groupes ont travaillé sur l'élaboration de composés ayant cette structure [46, 47]. Le Schéma I-5 montre les deux structures de type «Sandwich» issues des deux familles de composés de Keggin et de Dawson respectivement. Vers la fin des années 90 et le début des années 2000, le nombre de composés présentant cette structure a pris une très grande ampleur y compris dans notre laboratoire [48-62]. Les premiers composés de type «Sandwich» obtenus à partir des dérivés trivacants de la série de Dawson dissymétrique datent aussi de cette époque [63].

Les structures comportant 2 ou 3 centres métalliques de jonction entre les deux entités trivacantes sont aussi relativement stables en solution aqueuse, ce qui permet d'en effectuer l'étude [64, 65]. Par exemple, l'étude électrochimique permet d'aborder les phénomènes fondamentaux de transfert d'électron dans ces systèmes et d'illustrer sur le plan pratique, d'éventuels processus d'électrocatalyse. Par ailleurs, les sites vacants peuvent être occupés par un métal différent de la série de transition, pour former un HPA de type «Sandwich» mixte, dont les exemples sont peu nombreux à l'heure actuelle [66, 67]. L'intérêt d'effectuer de nouvelles synthèses et de nouvelles études de composés mixtes est évident.

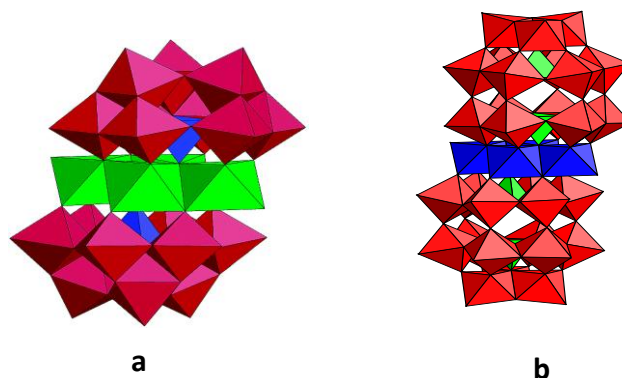


Schéma I-5: HPA de Structure «Sandwich» symétrique

- (a) Structure de base un fragment de type Keggin ( $XW_9$ ).
- (b) Structure de base un fragment de type Dawson ( $X_2W_{15}$ ).

Le Schéma I-6 montre deux autres structures originales, l'une assez ancienne et l'autre récente. La structure de type «Couronne»,  $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}]$  ( $P_8W_{48}$ ), synthétisée il y a une vingtaine d'années par Contant et Tézé [68], peut être considérée, formellement, comme un tétramère de l'espèce hexavacante de Dawson  $K_{12}H_2P_2W_{12}O_{48}$  ( $P_2W_{12}$ ). L'anion  $P_8W_{48}$  est très stable en solution (pH 1 à 8), d'où son intérêt pour des réactions électrocatalytiques [69].

La structure originale dite structure «Banane» a été obtenue récemment dans notre laboratoire, puis par d'autres groupes [70, 71]. Formellement, elle peut être considérée comme un HPA de type «Sandwich» dans laquelle deux entités lacunaires substituées, de type Keggin,  $[XW_9M_3O_{40}]$  ( $M = Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $X = P$  ou  $As$ ) ou  $[XW_9M_2M'O_{40}]$  ( $M = Ni^{II}$ ,  $M' = Mn^{II}$ ,  $X = P$ ) sont reliées par un fragment  $[XW_6O_{16}]$  pour former une structure ayant une forme de banane. Plus récemment, une molécule de structure similaire mais contenant sept atomes de Co a été décrite [72]. D'autres structures de forme plus ou moins complexe ont été synthétisées [73]. Le schéma I-6 montre les deux principales structures décrites ci-dessus.

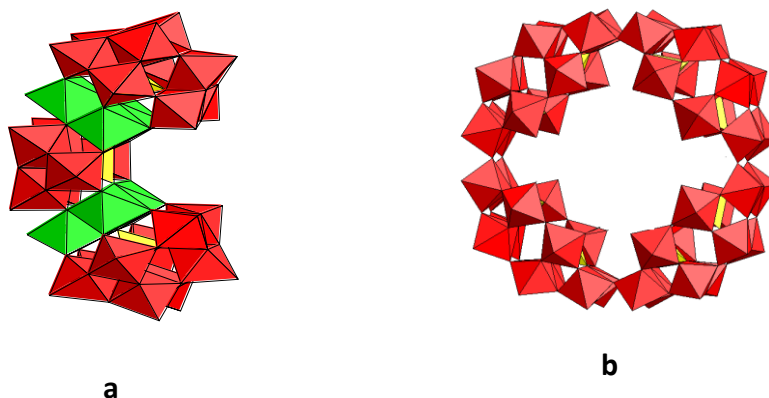


Schéma 1: (a) Représente une structure «Sandwich» dite de type «Banane». (b) Représente une structure dite de type «Couronne».

### ***1.3 Principales propriétés des POMs***

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

- En milieu aqueux, la plupart de ces HPAs sont solubles et sont des acides forts, d'où la dénomination habituelle d'Isopolyanion ou d'Hétéropolyanion [6] pour ces composés en solution. Cette stabilité, favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels tels que  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , ... etc. Il existe également plusieurs études de l'acidité potentielle des HPAs à l'état solide ou sur supports. En solution aqueuse, en dehors du constat qualitatif de la très grande acidité de ces composés, on trouve peu de données sur les constantes de dissociation de ces acides. Kozhevnikov *et Coll.* ont cependant pu mesurer des fonctions d'acidité de Hammett  $H_0$  de solutions concentrées de  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$  dans l'eau, 40 % de dioxane aqueux et dans l'acide acétique par la méthode des indicateurs colorés [74, 75].

- Dans les milieux organiques, ils sont généralement très peu solubles, mais leur solubilité dépend du solvant [76]. Cette solubilité peut être nettement améliorée en les transformant en sels d'ammoniums quaternaires.

- La nature des protons dans la structure cristalline des hétéropolyacides hydratés, a été principalement étudiée par la RMN du proton  $^1H$ . Divers travaux ont montré que les protons sont sous forme d'ions hydronium  $H_3O^+$  [77]. Par exemple, le vide permet d'extraire les molécules d'eau des ions hydronium pour aboutir, en dernier ressort, à des acides ayant des protons directement attachés à la «cage» du HPA.

- La réduction de ces composés conduit à des espèces désignées par bleus et marrons d'HPA. Les HPAs oxydés peuvent fixer plusieurs électrons sans que leur structure initiale soit modifiée. Ces formes réduites peuvent participer à des cycles électrocatalytiques. En effet, la réoxydation des formes réduites régénère les formes oxydées, sauf dans quelques cas rares où le HPA réduit n'est pas suffisamment stable en solution.

- Ces propriétés redox des HPAs peuvent être modulées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition du HPA et celle du milieu. En général, les systèmes redox concernant ces molécules sont relativement rapides sur le plan électrochimique.

- De nombreux HPAs subissent une photoréduction sous irradiation UV en présence de composés organiques comme les alcools [78].

- Les HPAs peuvent s'adsorber sur une surface ou être confinés sur cette surface par l'intermédiaire d'un polymère [79]. Plusieurs travaux d'électrochimie consacrés à cette immobilisation des HPA sur des surfaces d'électrodes, y compris dans des matrices d'origine

organique ou inorganique [80-84], montrent que les propriétés physico-chimiques connues en solution sont en général conservées. Ces comportements ont favorisé le développement d'électrodes modifiées originales.

- Des études détaillées sont effectuées pour décrire les propriétés magnétiques dues à la présence de nombreux centres métalliques ferromagnétiques [83, 85, 86]
- On peut distinguer les différents isomères de chaque structure, en se basant uniquement sur leurs propriétés physico-chimiques.

## ***1.4 Quelques applications des POMs***

Les hétéropolyanions sont utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'électrocatalyse, la médecine, le magnétisme, la science des matériaux, le traitement des déchets radioactifs, etc.

**En catalyse**, plusieurs procédés catalytiques utilisant les POMs en phase homogène ou hétérogène ont été commercialisés récemment. Environ 70 % de ces applications catalytiques font appel à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sels [87]. Y sont exploitées en particulier, leur forte acidité de Bronsted, leurs propriétés de réversibilité redox, leur stabilité thermique et leur forte solubilité dans les solvants polaires.

**En médecine**, on fait appel à leur activité antivirale et antitumorale. Par exemple, des travaux de mécanique moléculaire suggèrent que  $[(O_3POPO_3)W_{12}O_{36}]^{16-}$  inhiberait le HIV-1RT via un ancrage par des interactions électrostatiques dans la région où l'enzyme s'accroche à l'ADN. Les propriétés redox, de transfert d'électron et de réservoir d'électron pourraient aussi contribuer à l'activité biologique [7, 87-90]. Dans ce domaine, notre laboratoire a entamé quelques travaux fondamentaux concernant des substrats biologiques. Il a été montré, par exemple, que des hétéropolyanions convenablement choisis permettent l'oxydation de la coenzyme NADH [91, 92] ou de la L-cystéine [93, 94]. Plus récemment, plusieurs études ont été conduites sur l'interaction des POMs avec le sérum albumine humain, l'histone H1, la  $\beta$ -amyloïde [95-101].

**En science des matériaux**, on accorde une attention croissante aux POMs en raison de leur versatilité chimique, structurale et électronique. Citons l'étude de la luminescence des POMs substitués [102, 103]. Dans ce contexte, nous insistons sur le projet de photochimie élaboré par Yamase [102] sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques liquides à base d'isopolymolybdates d'ammonium. Les travaux concernant la photoréduction de divers hétéropolyanions et isopolyanions, en présence de donneurs d'électrons organiques comme, par exemple, les alcools, ont montré que ces polyoxométallates pourraient être intéressants pour la

conversion et le stockage de l'énergie lumineuse [103-105]. Des travaux effectués au laboratoire ont montré, également, que des cellules de stockage photoélectrochimique performantes pouvaient être obtenues en associant les HPAs avec des semi-conducteurs de type lamellaire [106].

**Dans le traitement des déchets radioactifs**, les POMs sont considérés comme susceptibles de simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans ces déchets. L'absorption et l'adsorption des actinides par les espèces minérales et colloïdales dans les réservoirs et les effluents de déchets radioactifs est un problème important. A titre d'exemple, les deux isomères  $\alpha_2$ -[P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>]<sup>10-</sup> et  $\alpha_1$ -[P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>]<sup>10-</sup> sont utilisés pour certains aspects de la séparation des actinides. Ces anions stabilisent l'état quatre d'oxydation hautement réactif de l'américium, du curium, du berkélium et du californium. Malgré ces constats encourageants, il manque encore d'importantes études structurales sur les POMs et leurs solutions, qui sont critiques pour le développement des stratégies de séparation.

**En électrochimie**, des travaux ont montré que de nombreux HPAs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que Fe<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup>...etc. peuvent exercer une activité catalytique très efficace. A titre d'exemple, certains HPAs peuvent transformer les oxydes d'azote comme NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ainsi que NO pour former d'autres composés moins toxiques comme N<sub>2</sub>O [107-109]. On peut, également réduire l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène jusqu'au stade de formation de l'eau [110, 111]. Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible.

Les HPAs peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode comme le carbone vitreux par exemple: la modification donne une activation efficace de la surface de l'électrode vis à vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et de la réduction de l'oxygène [79-83, 112, 113].

**En chimie des solutions**: Réduction des alcools comme par exemple le méthanol en hydrocarbures [114], inversement on peut réaliser une oxydation des hydrocarbures insaturés en cétones, aldéhydes, acides ou alcools [115]. Par exemple, l'oxydation du propylène en isobutylène, en acide acrylique et métacrylique, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, la polymérisation et l'époxydation des oléfines.

**En chimie analytique**, les HPAs sont souvent utilisés pour le dosage de plusieurs éléments tels que As [116]: P, Si, Ge, Ti, Zn...etc.

**En raison de la photosensibilité** de ces composés, l'acide phosphotungstique a été utilisé il y a longtemps par les photographes comme surface photosensible [117, 118].

## I.5 Références

1. J. Berzélius, *Pogg. Ann.*, **1826**, 6, 369.
2. H. Svanberg, H. Struve, *J. Prakt. Chem.*, **1848**, 44 (257), 291.
3. C. Marignac, *Ann. Chim. (Paris)*, **1864**, 3, 5.
4. A. Rosenheim, O. Liebknecht, *Liebigs. Ann.*, **1899**, 208, 62.
5. P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson édit. **1969**.
6. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1983**.
7. C. L. Hill, (ed.) *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 1-390.
8. R. Contant, G. Hervé, *Rev. Inorg. Chem.*, **2002**, 22 (2), 63-111, et les références qui y sont citées.
9. (a) J. F. Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908; (b) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London, A*, **1934**, 144, 75.
10. P. M. Smith, *Thèse, Georgetown University Diss. Abst. Int.*, **1972**, B32, 5136.
11. Y. Sasaki, A. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, 48, 885.
12. K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, 48, 3146.
13. A. Tézé, E. Cadot, V. Béreau, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2000-2004.
14. G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, **1960**, 14, 771.
15. F. Q. Zhang, W. Guan, Y. T. Zhang, M. T. Xu, J. Li, Z. M. Su, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5472-5481.
16. P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Séheresse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, No. 13, 2398-2401.
17. L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Kok, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 8, 2329.
18. G. Hervé, A. Tézé, R. Contant, J. M. Fruchart, *C. R. Acad. SC. Paris*, **1974**, 278c, 199.
19. P. Courtin, *Rev. Chim. Min.*, **1971**, 8, 75 et ibid. 221.
20. P. Souchay, A. Tézé, G. Hervé, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1972**, 275c, 1013.
21. W. A. Neiwert, J. J. Cowan, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, I. A. Weinstock, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6950-6952.
22. (a) W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. D. Farlee, *Organometallics*, **1985**, 4, 62-68; (b) R. Contant, *Can. J. Chem.*, **1987**, 65, 568-573.
23. T. J. R. Weakley, S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 235.
24. P. Souchay, F. Chauveau, P. Courtin, *Bull. Soc. Chim.*, France, **1968**, 2368.
25. C. Tourne, G. Tourne, *Bull. Soc. Chim.*, **1969**, 4, 1124.
26. A. Teze, P. Souchay, *Rev. Chimie minérale*, **1970**, t.7, 539.
27. R. Massart, M. Petit, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1969**, t.268, 1124.

28. M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1971**, t.273, 1569.
29. T. J. R. Weakley, *Structure and bonding*, **1974**, 18, 131.
30. H. Wu, *J. Biol. Chem.*, **1920**, 43, 189.
31. B. Dawson, *Acta Cryst.*, **1953**, 6, 113.
32. (a) R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.*, **1974**, 28, 2, 217; (b) R. Strandberg, *Acta Chimica Scandinavia, A*, **1975**, 29, 350.
33. V. H. D'Amour, *Acta Cryst.*, **1976**, B 32, 729.
34. R. Contant, R. Thouvenot, *Inorganica Chimica Acta*, **1993**, 212, 41-50.
35. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1<sup>st</sup> edn., **1945**, p.344.
36. R. Contant, S. Spiro-Sellem, J. Canny, R. Thouvenot, *C. R. Acad. Sci. Paris, serie IIc*, **2000**, 3, 157-161.
37. I. M. Mbomekallé, B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, N. Belai, M. T. Pope, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 276-285.
38. I. M. Mbomekallé, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, N. Belai, M. T. Pope, *Inorganica. Chimica. Acta*, **2003**, 342, 219-228.
39. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, 267-273.
40. I. M. Mbomekallé, B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, N. Belai, M. T. Pope, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4132-4139.
41. I. M. Mbomekalle, B. Keita, L. Nadjo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T. M. Anderson, *Dalton Trans*, **2004**, 4094.
42. N. Belai, M. H. Dickman, M. T. Pope, R. Contant, B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 169.
43. R. Contant, R. Thouvenot, *Can. J. Chem.*, **1991**, 69, 1498.
44. B. Keita, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 191, 441.
45. T. J. R. Weakley, H. T. Jr. Evans, J. S Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 139-140.
46. F. Robert, M. Leyrie, G. Hervé, *Acta Cryst.*, **1982**, B38, 358-362.
47. (a) W. H. Knoth; P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3886-3896; (b) R.G. Finke, M. W. Droege, P.J. Domaille, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3886-3896.
48. L. H. Bi, R. D. Huang, J. Peng, E. B. Wang, Y. H. Wang, C.W. Hu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 121-129.
49. U. Kortz, N. K. AL-Kassem, M.G. Savelieff, N. A. AL Kadi, M. Sadakane, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4742-4749.
50. P. Mialane, J. Marrot, A. Mallard, G. Hervé, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, 328, 81-86.

51. M. H. Alizadeh, H. Razavi, F. M. Zonoz, M. R. Mohammadi, *Polyedron*, **2003**, 22, 933-939.
52. X. Zhang, Q. Chen, D. C. Duncan, R. J. Lachicotte, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4381-4386.
53. B. Krebs, E. Droste, M. Piepenbrink, G. Vollmer, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **2000**, 3, 205-210.
54. L. H. Bi, E. B. Wang, J. Peng, R. D. Huang, L. Xu, C. W. Hu, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 671-679.
55. X. Zhang, T. M. Anderson, Q. Chen, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 418-419.
56. C. J. Gomez-Garcia, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4016-4022.
57. T. M. Anderson, X. Zhang, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2477-2487.
58. X. Zhang, Q. Chen, D. C. Duncan, C. Campana, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4208-4215.
59. T. J. R. Weakley, R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1235-1241.
60. R. G. Finke, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Crystallogr.*, **1994**, 24, 123-128.
61. I. M. Mbomekallé, B. Keita, L. Nadjo, P. Berthet, W. A. Neiwert, C. L. Hill, M.D. Ritorto, T. M. Anderson, *Dalton Trans.*, **2003**, 13, 2646-2650.
62. I. M. Mbomekallé, B. Keita, L. Nadjo, P. Berthet, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T. M. Anderson, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1163-1169.
63. B. Keita, I. M. Mbomekallé, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, 267-273 et les références qui y sont citées.
64. B. Keita, I. M. Mbomekallé, L. Nadjo, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3257-3263.
65. I. M. Mbomekallé, B. Keita, L. Nadjo, W. A. Neiwert, L. Zhang, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T. M. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3924-3928.
66. T. M. Anderson, X. Zhang, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41(9), 2477-2488.
67. R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4610-4614.
68. B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 720-726.
69. I. M. Mbomekallé, B. Keita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5143-5152.
70. M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 44-49.
71. J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2689-2694.
72. P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, F. Séchresse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3523-3526.
73. S. M. Kulikov, I. V. Khozhevnikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, **1981**, 492.
74. I. V. Khozhevnikov, S. T. Khankhasaeva, S.M. Kulikov, *Kinet. Katal.*, **1987**, 29, 76.
75. B. Keita, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 227, 77-98.



76. T. Wada, *C. R. Acad. Sci.*, **1964**, 259, 553.
77. (a) J. Liu, F. Ortega, P. R. Sethuraman, D. E. Katsoulis, C. E. Costello, M. T. Pope, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1901. (b) X. Zhang, M. T. Pope, G. B. Jameson, M.R. Chance, *Abstracts of 204th National Meeting*, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, (**1992**), paper INOR 374.
78. B. Keita, K. Essaadi, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 259, 127.
79. B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, R. Contant, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 381, 243-250.
80. S. Zhai, J. Liu, J. Jiang, S. Dong, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 14.
81. L. Cheng, G. E. Pacey, J. A. Cox, *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 4223-4228.
82. C. Sun, J. Zhao, H. Xu. Y. sun, X. Zhang, J. Shen, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 435, 63-68.
83. I. M. Mbomekallé, B. Keita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5143-5152.
84. X. Xi, S. Dong, *J. Molecular Catalysis A: Chem.*, **1996**, 114, 257-265.
85. U. Kortz, I. M. Mbomekallé, B. Keita, L. Nadjo, P. Berthet, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6412-6416.
86. M. T. Pope, in: A. G. Wedd (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3-6*, Elsevier Science, New York, **2004**, 635-678.
87. M. T. Pope, A. Müller, (Eds.) in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, **1994**.
88. M. T. Pope, A. Müller, (Eds.) in *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to applications*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, **2001**.
89. M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed Engl*, **1991**, 30, 34-48.
90. A. Saha, D. C. Crans, M. T. Pope, C. Simone, R. H. Glew, *J. Biol. Chem.*, **1991**, 266, 3511.
91. B. Keita, K. Essaadi, L. Nadjo, M. Desmadril, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 237, 411-418.
92. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, P. de Oliveira, A. Ranjbari, R. Contant, *C. R. Chimie*, **2005**, 8, 1057-1066.
93. B. Keita, I. M. Mbomekalle, P. de Oliveira, A. Ranjbari, Y. Justum, L. Nadjo, D. Pompon, *J. Cluster Sci.*, **2006**, 17(2), 221-233
94. B. Keita, R. Contant, P. Mialane, F. Sécheresse, P. de Oliveira, L. Nadjo, *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8(5), 767-772.
95. G. Zhang, B. Keita, J. -C. Brochon, P. de Oliveira, L. Nadjo, C. T. Craescu, S. Miron, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(7), 1809-1814.
96. G. Zhang, B. Keita, C. T. Craescu, S. Miron, P. de Oliveira, L. Nadjo, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(38), 11253-11259.
97. G. Zhang, B. Keita, C. T. Craescu, S. Miron, P. de Oliveira, L. Nadjo, *Biomacromolecules*, **2008**, 9(3), 812-817.

98. L. Zheng, Y. Ma, G. Zhang, J. Yao, B. S. Bassil, U. Kortz, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, C. T. Craescu, S. Miron, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 34, 5189-5193.
99. L. Zheng, Y. Ma, G. Zhang, J. Yao, B. Keita, L. Nadjo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12(6), 1299-1304.
100. L. Zheng, Z. Gu, Y. Ma, G. Zhang, J. Yao, B. Keita, L. Nadjo, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2010**, 15(7), 1079-1085.
101. Y. Zhou, L. Zheng, F. Han, G. Zhang, Y. Ma, J. Yao, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 375(1-3), 97-101.
102. T. Yamase, T. Ikwa, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 45, L55.
103. E. Papaconstantinou, *J. Chem. Soc.*, **1982**, 12.
104. R. Akid, J. Darwent, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1985**, 395.
105. D. Dimotikali, E. Papaconstantinou, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 87, 177.
106. B. Keita, L. Nadjo, *J. Chim. Phys.*, **1988**, 85, 227.
107. B. Keita, I. M. Mbomékalle, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, 267-273.
108. H. Sabo, S. Shigeta, Y. Abe, H. Aoki, M. Kato, *Brevet Japonais n°23 013* (**1975**).
109. A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, *New J. Chem.*, **1998**, 83-86.
110. J. E. Toth, J. D. Melton, D. Cabelli, B. H. J. Bielski, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1952-1957.
111. B. Keita, M. Benaissa, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2002**, 4, 663-668
112. B. Keita, L. Nadjo, *Mat. Chem. and Phys.*, **1989**, 22, 77.
113. B. Keita, L. Nadjo, *Brevet Français n° 8 418 094* (CNRS) (**1984**).
114. T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **1982**, 55, 2555.
115. T. M. Anderson, K. I. Hardcastle, N. Okun, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6418-6425.
116. R. Contant, J. M. Fruchart, G. Hervé, A. Tézé, *C.R. Acad. Sci. Ser. C.*, **1974**, 278, 199.
117. P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographiques*, Paul Montel, Ed. Paris (**1976**).
118. P. Montel, *Public. Photo-cinéma*, 3ème édit., Paris (**1967**).

**CHAPITRE II:**  
**Les Molécules**

## Résumé

Trente-quatre polyoxométallates (POMs) différents ont été étudiés au cours de ce travail. Ce chapitre en fait la liste, accompagnée des synthèses et caractérisations afférentes. Afin d'éviter les répétitions dans les chapitres consacrés aux applications, les caractérisations électrochimiques ne sont présentées ici que dans les cas où elles ne sont pas suivies de travaux en électrocatalyse pour le composé étudié. De même, selon les applications effectuées, nous avons été amenés à distribuer arbitrairement les molécules dans deux groupes: des molécules pour les processus liés à l'énergie et des molécules pour la résolution de problèmes liés à l'environnement. Cette démarche évite les répétitions.

Dans le groupe des molécules utilisées pour des améliorations de problèmes d'énergie, nous incluons les composés suivants:  $[\text{Cu}_2\text{Pd}_{22}\text{P}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$ ;  $[\text{X}^{\text{III}}\text{Pd}^{\text{II}}_{12}(\text{AsPh})_8\text{O}_{32}]^{5-}$  ( $\text{X} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ );  $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ ;  $[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}\text{PW}_{17}\text{O}_{62}]^{9-}$ ;  $\beta\text{-}[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ;  $\{\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}\} + [\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ . La synthèse récente de  $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$ , qui représente le POM de plus forte nucléarité en Mn connu à ce jour, a permis une étude fructueuse de l'oxydation de l'eau.

Les molécules pour l'environnement rassemblent des composés dans lesquels on distingue plus facilement des fragments classiques:  $\text{K}_{10}\text{Na}_{12}[\{\text{Co}_3(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\}_2] \cdot 49\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_{20}[\{\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_6[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_{17}[\text{Ni}_6\text{As}_3\text{W}_{24}\text{O}_{94}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ); des dérivés de Co, Mn, Ni et V du composé lacunaire  $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ ; et la nouvelle structure zéolithique  $[\text{NBu}_4]_3[\text{PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4(\text{BDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Z-POMOF1).

Cependant, quelques distinctions intéressantes ont pu être faites parmi ces composés. De nombreuses molécules sont constituées de fragments dérivés des structures de Keggin ou de Dawson assemblés de façon complexe ou d'enchaînements simples comme dans la supermolécule  $\{\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}\} + [\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ . Cependant, l'une des nouveautés qui mérite d'être soulignée, est la présence, dans ces groupes, de molécules nouvelles à géométrie de coordination imposée par l'accumulation de métaux d<sup>8</sup>:  $[\text{Cu}_2\text{Pd}_{22}\text{P}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$ ;  $[\text{X}^{\text{III}}\text{Pd}^{\text{II}}_{12}(\text{AsPh})_8\text{O}_{32}]^{5-}$  ( $\text{X} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ );  $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ . Ces molécules ont donc fait l'objet de caractérisation poussée. Finalement, dans le cadre des nouveautés, on peut citer les dérivés du composé lacunaire  $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$  qui a longtemps été considéré comme inerte à la substitution. Il faut également souligner l'obtention

d'une structure métal-organique de type zéolitique à base de benzène-dicarboxylate comme ligand et de POM de type Keggin de structure  $\epsilon$  comme brique élémentaire, qui a pu être imaginée, simulée et synthétisée avec succès.

## Les Molécules: synthèse, caractérisation et étude électrochimique de nouveaux POMs

Ce chapitre décrit les POMs de structures variées dont nous avons disposé au cours de notre travail. Nous en donnons les synthèses et principales caractéristiques ainsi que l'étude électrochimique. Pour éviter les répétitions, l'étude électrochimique présentée ici est restreinte à celles des molécules n'ayant pas donné lieu à des applications pratiques, les autres résultats étant présentés dans les chapitres consacrés aux applications. Deux groupes de molécules sont considérés de manière quelque peu arbitraire suivant l'usage que nous en avons fait et non selon les structures: des molécules pour les processus liés à l'énergie et des molécules pour la résolution de problèmes liés à l'environnement.

Dans le groupe des molécules utilisées pour des améliorations de problèmes d'énergie, nous incluons les composés suivants:  $[\text{Cu}_2\text{Pd}_{22}\text{P}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$ ;  $[\text{X}^{\text{III}}\text{Pd}^{\text{II}}_{12}(\text{AsPh})_8\text{O}_{32}]^{5-}$  ( $\text{X} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ );  $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ ;  $[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}\text{PW}_{17}\text{O}_{62}]^{9-}$ ;  $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$ ;  $\beta\text{-}[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ;  $\{\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}\} + [\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ . Il s'agit, en majorité, de composés contenant un nombre important d'atomes de palladium.

Les molécules pour l'environnement rassemblent des composés dans lesquels on distingue plus facilement des fragments classiques:  $\text{K}_{10}\text{Na}_{12}[\{\text{Co}_3(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\}_2] \cdot 49\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_{20}[\{\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_6[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_{17}[\text{Ni}_6\text{As}_3\text{W}_{24}\text{O}_{94}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ); des dérivés de Co, Mn, Ni et V du composé lacunaire  $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ ; et la nouvelle structure zéolithique  $[\text{NBu}_4]_3[\text{PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4(\text{BDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Z-POMOF1).

### II.1. Molécules pour l'énergie

#### II.1.1. Molécules nouvelles à charpentes classiques

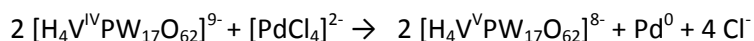
##### II.1.1.1. Synthèse de $[\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}\text{PW}_{17}\text{O}_{62}]^{9-}$ (HPV<sup>IV</sup>), en route pour la préparation de Pd<sup>0</sup>@POM

Synthèse de  $\text{K}_9[\text{H}_4\text{PV}^{(4+)}\text{W}_{17}\text{O}_{62}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  [en abrégé HPV<sup>IV</sup>]

On dissout  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,42 g, 1,7 mmol) dans 90 mL d'eau Millipore et on acidifie avec HCl 4 M (8,5 mL). Puis on ajoute par petites portions,  $\text{K}_{11}[\text{H}_4\text{PW}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (8 g, 1,64 mmol), sous agitation.

La solution noire est maintenue sous agitation pendant une demi-heure environ, puis traitée par KCl (10 g). Le précipité gris noir qui en résulte est recristallisé dans un minimum d'eau acidifiée (HCl, pH < 1). IR (pastille de KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1048(f); 939(m); 871(f); 768(f); 691(f); 588(f); 517(f). Analyse élémentaire pour  $\text{K}_9[\text{H}_4\text{PV}^{(4+)}\text{W}_{17}\text{O}_{62}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (MM = 4879,3  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): (%) calculés : K, 7,21, P, 0,64, W, 64,06, V, 1,04; (%) trouvés : K, 7,13, P, 0,62, W, 64,7, V, 1,05. Déplacement en RMN  $^{31}\text{P}$  (par rapport à 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et largeur de bande à 298 K:  $\delta(\text{ppm}) = 6,77$ ,  $\Delta\nu(\text{Hz}) = 2454$  (dans 0,5 M HCl).

La première synthèse de ce composé a été effectuée dans notre laboratoire. Le précurseur, composé de Dawson dissymétrique,  $\text{K}_7[\text{H}_4\text{PW}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  est d'abord préparé avec un bon rendement [1]. Le dérivé mono-lacunaire correspondant,  $\text{K}_{11}[\text{H}_4\text{PW}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  est ensuite obtenu simplement en faisant agir une solution contenant 1 M  $\text{KHCO}_3$ . Finalement, l'addition de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  acidifié par du HCl concentré fournit le composé désiré,  $\text{K}_9[\text{H}_4\text{V}^{\text{V}}\text{PW}_{17}\text{O}_{62}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  [1, 2]. Il faut noter qu'il est possible de synthétiser le composé sous deux degrés d'oxydation quatre et cinq du centre vanadium, ce dernier en utilisant  $\text{HVO}_4^{2-}$  au lieu de  $\text{VOSO}_4$ . Ces composés, sous leurs deux formes, sont stables dans un large domaine de pH, y compris à pH = 7. Compte tenu du potentiel formel apparent du couple  $\text{V}^{\text{IV}} / \text{V}^{\text{V}}$  dans ces composés, ( $E^{\circ} = 0,290$  V vs. SCE) [1, 2], le sel  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  dont le potentiel formel apparent est  $E^{\circ}(\text{Pd}^0 / [\text{PdCl}_4]^{2-}) = 0,350$  V vs. SCE [3] a été sélectionné en vue de la synthèse de nanostructures  $\text{Pd}^0 @ \text{POM}$  [1, 4, 5]. Cette préparation s'effectue dans l'eau, à température ordinaire et sans ajout de surfactant organique. Globalement, la stœchiométrie du processus s'écrit :



En réalité, il faut tenir compte de l'encapsulation des nanoparticules de palladium par  $\text{HPV}^{\text{IV}}$  ou  $\text{HPV}^{\text{V}}$ , d'où l'écriture adoptée  $\text{Pd}^0 @ \text{POM}$ . L'encapsulation rend les particules négatives et les empêche de s'agglomérer. A la longue, cependant, en solution légèrement acidifiée pour éviter l'hydrolyse au cours de la préparation des  $\text{Pd}^0 @ \text{POM}$ , il se forme, même en solution diluée, des structures supramoléculaires de type «Blackberry», stables, de forme sphérique, creuses, simple paroi [5], détectées et caractérisées par diffusion statique et dynamique de la lumière et caractérisées par MET. L'électrochimie de telles structures sera rapportée en même temps que l'application qui en sera faite.

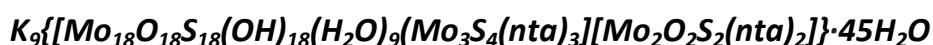
### II.1.1.2 Synthèse de $\beta\text{-}[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

Ce composé appartient à la série de Keggin. Nous disposons d'au moins deux méthodes de synthèse bien décrites dans la littérature: une synthèse multi-étapes comportant une étape électrochimique [6] et la synthèse photochimique plus récente proposée par Ishikawa et Yamase [7]. Nous avons adopté la première méthode.

La synthèse de  $\beta\text{-[H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  débute par la préparation d'une solution de «Mo(V)»: on acidifie 140 mL d'une solution aqueuse 1 M de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  avec 130 mL d'une solution aqueuse concentrée de HCl (~12 M). La solution est portée à 400 mL avec de l'eau. On met ensuite 350 mL de cette solution dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse et les autres 50 mL dans le compartiment anodique. L'électrolyse est effectuée sous azote sur une électrode de Pt, au potentiel contrôlé de  $-0,2$  V vs. SCE. La solution cathodique obtenue est stockée sous argon. La concentration de Mo(V) et l'acidité libre sont déterminées par titration redox et par potentiométrie, respectivement: ( $[\text{Mo(V)}] = 0,35$  M;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,7$  M). Pour la suite, la nature exacte de l'espèce désignée par Mo(V) n'est pas importante.

Synthèse de l'espèce molybdophosphate réduite à quatre électrons (réalisée sous azote): on ajoute 15 mL d'une solution aqueuse de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 200 mL de la solution de Mo(V). Puis, on verse goutte à goutte et sous agitation 60 mL d'une solution aqueuse 2 M de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  désoxygénée. La solution devient bleue. Le flacon est bien bouché et gardé sur un bain d'eau (~60 °C) toute la nuit, ce qui permet l'isomérisation complète de  $\alpha\text{-IV}$  en  $\beta\text{-IV}$ . Après refroidissement du mélange jusqu'à la température ambiante, on précipite l'acide avec 160 mL d'une solution aqueuse concentrée de HCl (~12 M), on laisse reposer au réfrigérateur, puis on filtre. Le solide bleu sombre est lavé rapidement plusieurs fois avec de petites quantités de solution d'acide HCl concentré pour enlever les espèces Mo(V) adsorbés. Après séchage sur NaOH et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , on obtient 17 g de  $\beta\text{-IV}$  ( $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) comme il est montré par titration.

### II.1.1.3. Le complexe supramoléculaire



(Sylvain Duval, Sébastien Floquet, Corine Simonnet-Jégat, Jérôme Marrot, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Mohamed Haouas, Francis Taulelle, Emmanuel Cadot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2069-2077.)

Les précurseurs  $\text{Na}_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_{2-x}(\text{NMe}_4)_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  où  $\text{nta}^{3-}$  représente l'ion nitrilotriacétate ont été synthétisés selon la littérature [8-11].

#### II.1.1.3.a. Synthèse du composé supramoléculaire

$\text{K}_9\{[\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3][\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{nta})_2]\}\cdot 45\text{H}_2\text{O}$  {1} est réalisée comme suit. On mélange  $\text{Na}_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,24 g, 0,21 mmol) avec  $\text{K}_{2-x}(\text{NMe}_4)_x[\text{I}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (0,9 g, 0,38 mmol) dans 20 mL d'eau. Le pH est ajusté à 4,5 par addition d'une solution aqueuse de KOH (1 M). La solution verte sombre obtenue est chauffée à 40 °C pendant 45 minutes. Après refroidissement, la solution est filtrée et on ajoute 3 g de KCl, ce qui



provoque la précipitation d'un solide vert (~ 0,2 g) que l'on sépare par filtration. La solution claire obtenue est laissée pour une évaporation lente à l'air. Après quelques jours, des cristaux verts sombres du composé **{1}** se déposent. Ils sont recueillis par filtration, lavés à l'eau froide et séchés à l'air. Rendement: 0,18 g (16 % basé sur Mo). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1625 (TF), 1570 (ép.), 1450 (f), 1419 (m), 1384 (m), 1320 (m), 947 (F), 511 (F). Analyse élémentaire: (%) calculés pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{156}\text{K}_9\text{Mo}_{23}\text{N}_5\text{O}_{122}\text{S}_{24}$  (**{1}**, MM = 5867,4  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 6,14; H, 2,68; N, 1,19; S, 13,12; K, 5,99; Mo, 37,61. (%) trouvés: C, 6,04; H, 2,51; N, 1,16; S, 12,89; K, 5,98; Mo, 36,20.

L'addition directe du sel neutre  $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5]$  à une solution de  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$  à pH = 4,5, suivie de l'addition d'un excès de chlorure de potassium, laisse déposer lentement des monocristaux du composé **{1}** avec un faible rendement (16 %). L'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X et plusieurs variantes de RMN  $^1\text{H}$ , révèlent que **{1}** contient deux arrangements moléculaires distincts: le cluster cyclique **{Mo<sub>18</sub>}** maintenu par le complexe  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$ ; le complexe **{1a}**, et une unité de base  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$  coordonnée par deux ligands  $\text{nta}^{3-}$  **{1b}**, ce qui nous amène à écrire la supermolécule **{1}** sous la forme  $\text{K}_9\{[\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3][\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{nta})_2]\}\cdot 45\text{H}_2\text{O}$  soit **{1}**  $\equiv$   $\text{K}_9[\mathbf{1a-1b}]\cdot 45\text{H}_2\text{O}$ .

Cependant, une procédure alternative permet d'obtenir **{1a}** pur avec un rendement de 93 % sous forme d'un sel mixte de  $\text{Cs}^+\text{NMe}_4^+$ : ce composé

$\text{Cs}_{4,7}(\text{NMe}_4)_{0,3}[\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$  sera désigné par **{2}**.

La structure du supercomplexe  $\{[\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3][\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{nta})_2]\}^{9-}$  (**{1a-1b}**) a été déterminée par rayons X. On observe la présence de deux anions discrets **{1a}** et **{1b}**. L'anion **{1a}** est une structure hôte-invité, constituée par la plus grande roue connue à ce jour,  $\{[\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_9]\}$  (en abrégé **{Mo<sub>18</sub>}**), d'environ 20 Å de diamètre, associée au complexe  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$ . (Voir Schéma II-1).

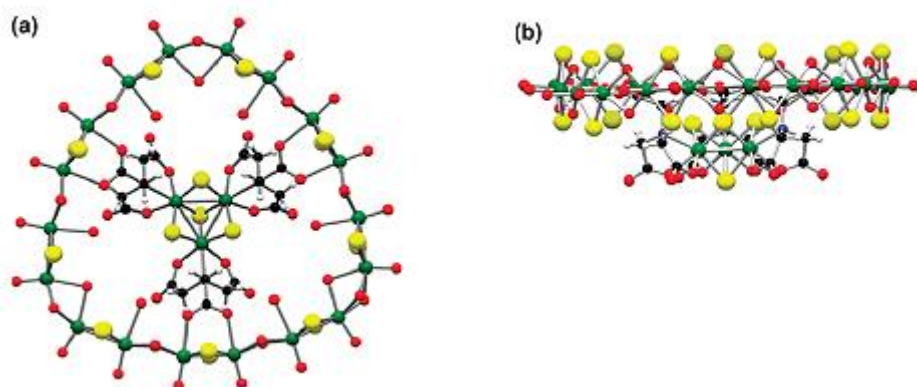


Schéma II-1: Représentations en boules et bâtons de **{1a}**. (A) Vue supérieure dans la direction de l'axe  $C_3$ . (B) Vue de Côté mettant en évidence l'emplacement du groupe **{Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}** ancré dans l'anneau **{Mo<sub>18</sub>}**. (Code couleurs: sphères vertes, Mo; sphères jaunes, S; sphères rouges, O; sphères noires, C; sphères blanches, H.)

La structure de l'autre composant moléculaire, **{1b}**, correspond à l'unité dinucléaire  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$  symétriquement coordonnée par deux ligands  $\text{nta}^{3-}$  à travers les atomes d'azote et d'oxygène de deux groupements acétate. Les deux atomes d'azote adoptent un arrangement cis, cependant les deux groupements acétate non coordonnés se situent du même côté du complexe. La roue inorganique **{Mo<sub>18</sub>}** est formée par connexion directe de neuf unités dinucléaires  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$  reliées par des doubles ponts hydroxo. Le cluster central  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$  est arrimé au macrocycle **{Mo<sub>18</sub>}** par ses trois bras carboxylate, chacun s'associant à deux atomes de Mo adjacents.

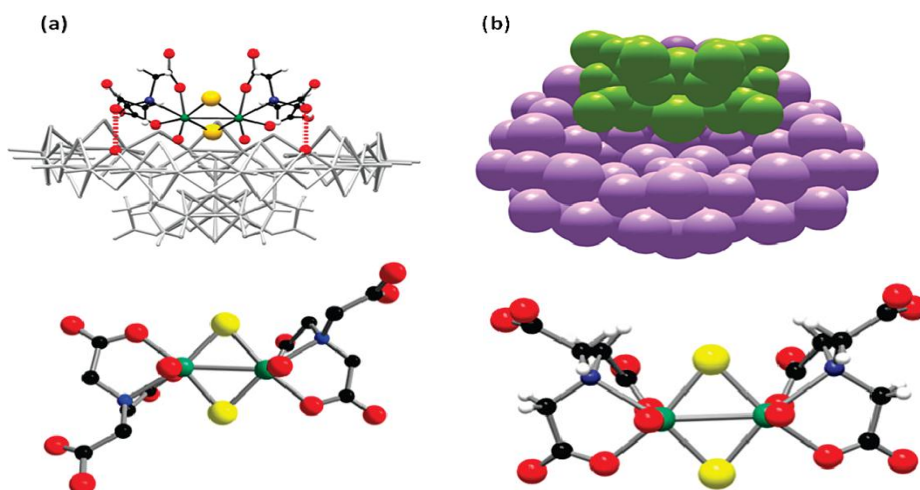


Schéma II-2: Deux représentations de l'adduit supramoléculaire **{1a-1b}**; (a) accentuation des deux liaisons H entre les groupements carboxylates de **{1b}** (représentation en boule et bâton) et la surface de l'anneau **{Mo<sub>18</sub>}** de **1a** (représentation en bâtons gris); (b) représentation de l'arrangement montrant le remplissage du composant **{1b}** (sphères vertes remplissant partiellement la cavité **1a** (sphères violettes). Représentation en boules et bâtons des deux isomères dérivant du complexe  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{nta})_2]^{4+}$ , (a) isomère cis **{1b}** observé dans l'adduit **{1a-1b}**.

Ces trois groupements carboxylate sont pratiquement situés dans le plan de la roue, alors que le noyau **{Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}** se trouve hors de ce plan et se présente comme un groupement coiffant le cycle. Neuf ligands aquo internes apparaissent sous forme de trois molécules pontantes et six terminales, qui interagissent avec les groupements carboxylate voisins par des liaisons hydrogène ( $\text{O}\dots\text{O} = 2,675(7)\text{--}2,766(7)\text{ \AA}$ ). La molécule **{1a}** se présente sous la forme d'un cœur de symétrie idéalisée  $C_{3v}$ , avec des longueurs de liaisons et des angles conformes aux valeurs attendues selon la littérature [8-10, 12].

A l'état solide, **{1a}** et **{1b}** interagissent pour donner un groupement supramoléculaire remarquable. La roue **{Mo<sub>18</sub>}** associée au complexe à base de **{Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>}** se comporte comme un panier grand ouvert dans lequel le composant hôte  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{nta})_2]^{4-}$  **{1b}** apparaît greffé sur la surface hydrophile par deux courtes liaisons hydrogène impliquant à la fois les groupements carboxylate de **{1b}** et deux ponts hydroxo de **{1a}** ( $\text{O}\dots\text{O} = 2,586(8)\text{--}2,601(8)\text{ \AA}$ ). De plus, on observe trois ions potassium à l'intérieur de la poche, qui interagissent principalement avec les ligands aquo internes et les molécules d'eau. La présence des ions potassium profondément enfouis dans les cavités de la

roue devrait favoriser les interactions par liaisons hydrogène entre les unités anioniques **{1a}** et **{1b}** en diminuant la charge négative globale de la supermolécule.

### II.1.1.3.b. Caractérisations électrochimiques

La stabilité des divers noyaux de la supermolécule a été étudiée en détail par RMN du proton [13]. Nous abordons ici leur étude électrochimique. La Figure II-1 montre, en superposition les voltammogrammes cycliques de **{1a}** et de  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$  enregistrés dans un tampon de pH = 7 sulfate de lithium. Le couple chimiquement réversible observé sur cette Figure est très proche pour les deux composés ( $E^0 \sim -0,6$  V vs. SCE) et est attribué au premier stade de réduction du complexe  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ . La valeur de potentiel trouvée correspond à celle annoncée dans la littérature pour la réduction à un électron de  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$  [11]. Cependant, on observe de légères différences entre les deux voltammogrammes: i) avec le complexe **{1a}**, le courant faradique démarre environ 50 mV avant celui de  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$ ; ii) les différences de potentiel de pics anodiques et cathodiques  $\Delta E_p$  sont respectivement de 0,110 V pour **{1a}** et de 0,120 V pour  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$ . Ces observations indiquent que les processus électrochimiques sont légèrement plus favorables dans le cas de **{1a}**. Entre  $-0,850$  et  $-1$  V (vs. SCE) une vague irréversible, pluriélectronique de forte intensité apparaît dans le voltammogramme de **{1a}** et pas dans celui de  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{nta})_3]^{5-}$  (Figure II-1). Cette vague est attribuée à la réduction des centres  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Dans le domaine des potentiels positifs par rapport à SCE, les centres Mo sont associés avec une grande vague d'oxydation irréversible située aux environs de 1,1 V vs. SCE.

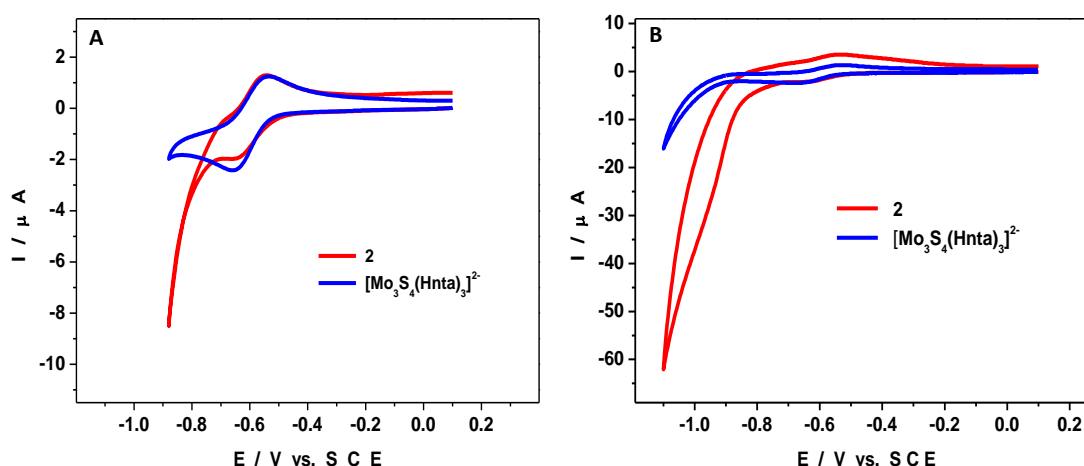


Figure II-1: Comparaison des voltammogrammes de **{2}** et  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$  dans 0,5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  + 0,2 M Tris(hydroxyméthylaminométhane) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH 7. Concentrations des solutions: 1mM. Vitesse de balayage:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: calomel saturé (SCE).

- (A) Potentiel compris entre +0,1 V et -0,880 V.
- (B) Potentiel compris entre +0,1 V et -1,1 V.

L'intensité du premier courant de réduction de **{1a}** varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel comme le montre la Figure II-2. Cette linéarité indique que le voltammogramme représente un processus contrôlé par la diffusion.

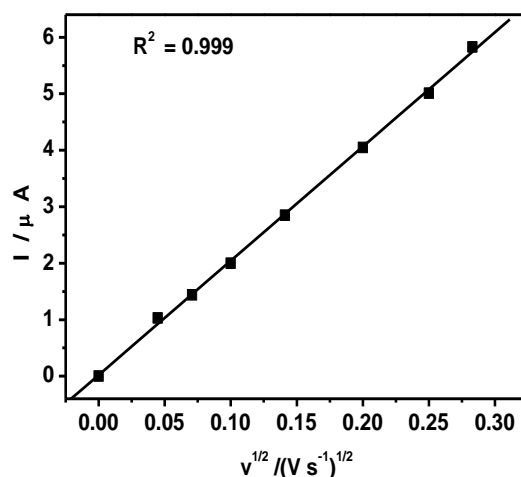


Figure II-2: Variations de l'intensité du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de **{2}** dans 0,5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 M Tris(hydroxyméthylaminométhane) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 7.

La même observation a été faite avec [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Hnta)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> dans les mêmes conditions expérimentales. Par ailleurs, le rapport des courants de pics de **{1a}** et de [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(nta)<sub>3</sub>]<sup>5-</sup> ( $I_{pc}^a / I_{pc}^b = 0,81$ ) est pratiquement égal au rapport  $((D^a/D^b)^{1/2})$  où D<sup>a</sup> et D<sup>b</sup> sont les coefficients de diffusion de **{1a}** et [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(nta)<sub>3</sub>]<sup>5-</sup> déterminés par RMN DOSY. La littérature rapporte que le voltammogramme cyclique de [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(nta)<sub>3</sub>]<sup>5-</sup> est constitué de trois processus monoélectroniques successifs en milieu alcalin (pH de 8 à 11,1) [11]. Cependant, des coulométries à potentiel contrôlé effectuées dans un milieu de pH = 7, avec le potentiel fixé à - 0,630 V vs. SCE, c'est-à-dire sur la première vague des composés, indiquent une consommation d'électrons supérieure à 1 aussi bien pour **{1a}** que pour [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Hnta)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. A titre d'exemple, la coulométrie a été stoppée après consommation de 88 % et 86 % du courant initial respectivement pour [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Hnta)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> et pour **{1a}**. Dans ces conditions, les consommations observées sont de 1,6 et 5,9 électrons par molécule de [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Hnta)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> et de **{1a}** respectivement. Il est intéressant de noter qu'il n'a pas été possible, en effectuant une réoxydation à un potentiel de + 0,1 V vs. SCE, de récupérer la totalité des électrons consommés. En réalité, on en récupère seulement environ 32 % et 14 % pour [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Hnta)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> et **{1a}** respectivement. Un tel comportement a déjà été observé pour d'autres polyanions [14], et peut être dû soit à des processus catalytiques, soit à des processus de décomposition. Cependant, différents voltammogrammes cycliques enregistrés à différents degrés d'avancement des électrolyses ont permis d'éliminer les possibilités de décomposition des complexes. D'un autre côté, la littérature rapporte que le

troisième stade de réduction de  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$  catalyse la réaction d'évolution de l'hydrogène en milieu alcalin [11]. Le dégagement d'hydrogène a été également observé avec des complexes à base de Mo-S [15] ou des surfaces d'électrodes modifiées par  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  [16] ou d'autres POMs dissous dans des milieux variés [17]. Nos observations en coulométrie à potentiel contrôlé pourraient donc s'expliquer essentiellement par des processus catalytiques analogues d'évolution de l'hydrogène promu soit par le noyau  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ , soit par le cycle  $\{\text{Mo}_{18}\}$ , soit par les deux.

A l'appui de ce schéma réactionnel, les vagues en voltammétrie sont graduellement recouvertes par la vague catalytique lorsque le pH diminue, soulignant ainsi le renforcement de la catalyse dans des milieux d'acidité plus élevée (Figure II-3). Dans ce travail, nous montrons qu'un tel processus est suffisamment efficace pour s'observer très tôt dès la vague monoélectronique (au-delà de  $-1$  V vs. SCE) en milieu neutre ou de pH légèrement acide.

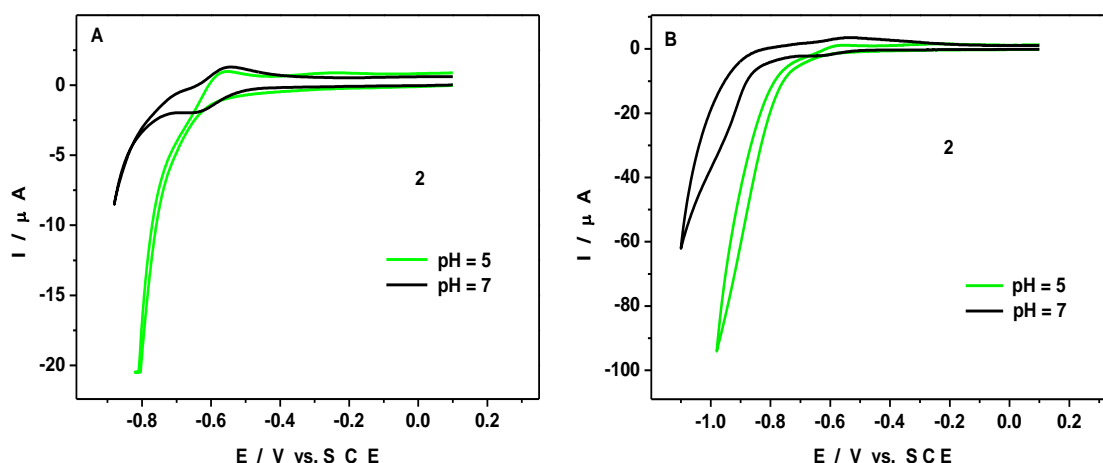


Figure II-3: Comparaison des voltammogrammes de {2} dans (1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ) pH 5 et (0,5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0,2$  M Tris (hydroxyméthylaminométhane) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pH 7. Concentrations des solutions 1mM. Vitesse de balayage: 10 mV s<sup>-1</sup>. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : calomel saturé.

- (A) Potentiel compris entre +0,1 V et -0,880 V.  
 (B) Potentiel compris entre +0,1 V et -1,1 V.

## II.1.2. Molécules nouvelles à géométrie de coordination imposée par l'accumulation de métaux d<sup>8</sup>

*Il existe un grand intérêt pour les complexes oxo des métaux de transition «tardifs» parce qu'ils constituent des modèles potentiels des soi-disant clusters sous-oxydes,  $\text{MO}_x$  proposés comme intermédiaires cruciaux dans les systèmes hétérogènes d'oxydation catalytique à base de métaux nobles [18-25]. De plus, les matériaux à base de métaux nobles sont d'importants catalyseurs dans de nombreux processus et dispositifs industriels, y compris dans les oxydations à basse température et environnementalement bénignes à base d'oxygène, les convertisseurs automobiles, et les piles à*

combustible [26-33]. Ce contexte justifie un effort pour obtenir et étudier des assemblages oxygénés de métaux de configuration  $d^8$ .

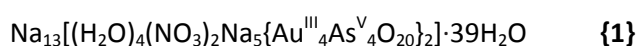
### II.1.2.1. Synthèse et caractérisation de POMs à base d'or ( $Au^{III}[Xe]5d^84f^{14}$ )

(Natalya V. Izarova, Nina Vankova, Thomas Heine, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Ulrich Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1886-1889.)

#### II.1.2.1.a. Synthèse

On dissout 0,210 g (0,618 mmol) de  $H[AuCl_4]$  dans 5 mL de NaOAc 2 M. Ensuite, le pH de la solution jaune qui en résulte est ajusté à 11,5 par addition de 6 M NaOH. Au cours de l'addition goutte à goutte de NaOH, la couleur du mélange réactionnel change de jaune vif à orange et ensuite à jaune clair. Après 15 minutes, on ajoute du  $AgNO_3$  (0,425 g, 2,50 mmol) sous forte agitation pour enlever les ions chlorures (le pH du milieu réactionnel doit être contrôlé par addition d'une solution de NaOH pendant l'addition de  $AgNO_3$  et la précipitation de AgCl). Le précipité blanc de AgCl obtenu et qui contient une petite quantité de  $Ag_2O \cdot nH_2O$  brun est enlevé par filtration. On obtient une solution jaune clair à laquelle on ajoute  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  (0,195 g, 0,625 mmol). Après dissolution de l'hydrogéoarsénate de sodium, le pH de la solution est soigneusement ajusté à 7,8 par addition goutte à goutte de  $HNO_3$  6 M. Pendant l'addition d'acide, la couleur du milieu réactionnel devient jaune foncé ou même orange. La solution obtenue est agitée pendant 40 minutes à température ambiante et est ensuite filtrée pour retirer une petite quantité de  $Au(OH)_3$  solide. Une lente évaporation du filtrat à température ambiante dans un récipient ouvert laisse déposer des blocs de cristaux jaunes au bout d'environ 6 semaines. Durant l'évaporation, on doit enlever de temps en temps par filtration de petites quantités de  $Au(OH)_3$  et de  $Au^0$  noir. Les cristaux obtenus sont recueillis par filtration et séchés à l'air. Rendement: 0,070 g (22 % basé sur Au). IR (pastilles de 2 % de KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3446 (ép.); 2220 (ép.); 1649 (F); 1384 (F); 882 (F); 781 (F); 667 (m); 570 (m); 537 (m). Analyse élémentaire: (%) calculés pour  $Na_{13}[(H_2O)_4(NO_3)_2Na_5\{Au^{III}_4As^V_4O_{20}\}_2] \cdot 39H_2O$ : Na, 10,03; Au, 38,2; As, 14,5; N, 0,68; H, 2,10; (%) trouvés: Na, 9,84; Au, 38,0; As, 14,3; N, 0,70; H, 2,20.

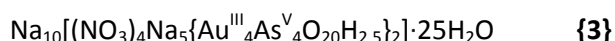
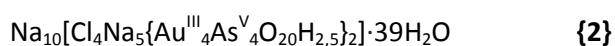
Trois composés appartenant à la même famille et ne différant que par les contre-ions ont été obtenus par une modification des conditions expérimentales.



Le composé **{1}** est obtenu par hydrolyse alcaline de  $H[AuCl_4]$ , suivi de la condensation du complexe tétrahydroxo-or(III) résultant,  $[Au(OH)_4]^-$ , avec l'ion arsénate en faisant décroître le pH du mélange réactionnel de 11,5 à 7,8. La formation attendue de précipité de  $Au(OH)_3$  au cours de l'acidification de  $[Au(OH)_4]^-$ , suivie de la formation de colloïdes après vieillissement, n'a pas lieu, sans doute à

cause d'une protection conférée par l'ion arsénate à  $Au_4As_4$ . Des conditions expérimentales assez strictes doivent être respectées: fortes concentrations de  $Au^{III}$  et  $AsO_4^{3-}$  (0,10 à 0,2 M), acidification soignée, assez lente et contrôle du pH final, température maintenue à moins de 50 °C, pureté de  $H[AuCl_4]$  qui doit contenir plus de 50 % de Au. La synthèse peut être effectuée dans l'eau. Cependant, dans ce cas, la cristallisation est très difficile à cause de la grande solubilité du polyaurate.

Les deux composés suivants ont également été synthétisés en changeant les conditions expérimentales (voir référence ci-dessus):



L'analyse cristallographique par rayons X du monocristal montre que le polyanion a une structure tétramérique avec quatre atomes coordonnés  $Au^{III}$  de géométrie plan carré reliés par quatre groupes oxo, et les ligands arsénates formant des ponts  $\mu_2$ .

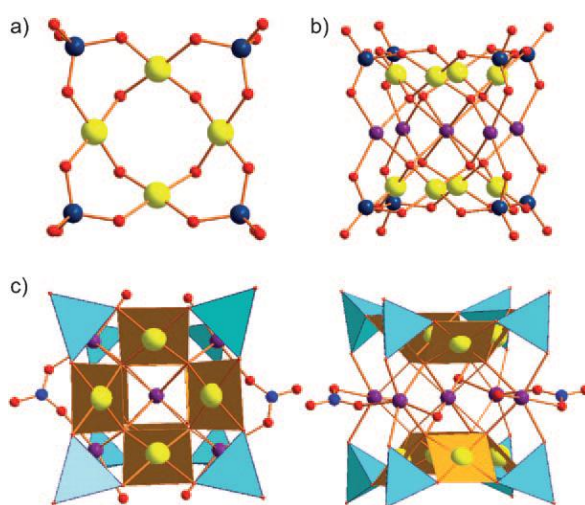


Schéma II-3: Représentation en boules et bâtons de: (a)  $Au_4As_4$  et (b) le fragment de  $Na_5Au_8As_8$ . (c) Représentation combinant les boules/bâtons et le polyèdre de l'assemblage dimérique de  $[(H_2O)_4(NO_3)_2Na_5Au_8As_8O_{40}]^{13-}$ : vue de sommet (à gauche) et vue de côté (à droite). Au en jaune, As en bleu foncé, O en rouge, Na en violet, N en bleu;  $\{AuO_4\}$  en carrés jaune foncé,  $\{AsO_4\}$  en tétraèdres turquoise.

Les quatre  $Au^{III}$  sont dans le même plan et forment un carré légèrement distordu. Les ligands oxo pontants se situent du même côté du plan  $[Au_4]$ , tandis que les ponts O-As-O se situent du côté opposé (Schéma II-3). Cet arrangement confère une forme de bol à ce POM. Dans le cristal, deux tétramères  $Au_4As_4$  sont reliés par une ceinture de cinq atomes de sodium, ce qui confère une forme cuboïde à l'ensemble  $Na_5Au_8As_8$ . Un des cinq atomes de sodium est situé au centre de la structure  $Na_5Au_8As_8$  et est coordonné par huit ligands oxo des deux tétramères  $Au_4As_4$ . Les quatre ions sodium

«externes» sont situés aux sommets d'un carré déformé entourant le  $\text{Na}^+$  central, formant un plan «pentasodium» séparant les deux unités  $\text{Au}_4\text{As}_4$ . Ils sont coordonnés à un ligand  $\mu_2$ -oxo et un atome d'oxygène d'arsénate de chacun des deux fragments  $\text{Au}_4\text{As}_4$ . Finalement, la coordination octaédrique est réalisée par deux ions nitrate pontants et quatre ligands aqua terminaux. Dans les structures **{2}** et **{3}**, ces ligands sont remplacés par quatre ponts  $\mu_2$  de chlorure ou de nitrate.

### II.1.2.1.b. Caractérisations électrochimiques

Nous avons entrepris l'étude électrochimique du composé **{1}** en solution. Comme prélude à cette caractérisation, la stabilité de **{1}** redissous dans une solution de  $\text{pH} = 7$ , a été étudiée par spectrométrie UV-visible. Les spectres, enregistrés à intervalles réguliers pendant dix heures, sont restés identiques à eux-mêmes en termes d'absorbance et de position des pics d'absorption, ce qui établit la stabilité de  $\text{Au}_4\text{As}_4$  en solution, du moins à cette échelle de temps, suffisante pour notre étude électrochimique. Par souci de clarté, les voltammogrammes cycliques décrivant la réduction puis la réoxydation de **{1}** sont présentés séparément. La Figure II-4A montre le tout premier tracé obtenu sur une électrode en carbone vitreux à une vitesse de balayage de  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . Le pic de réduction est situé à  $-0,542 \text{ V vs. SCE}$ . En changeant le sens du balayage des potentiels négatifs vers la direction positive, on observe un croisement de courant, preuve que ce courant continue à croître pendant ce changement de sens. Une telle observation doit être associée avec la formation et la croissance d'une nouvelle phase comportant une nucléation. Des phénomènes analogues sont communément observés durant les dépôts de films sur les électrodes. Au cours des tracés suivants, la forme du voltammogramme s'élargit, avec un déplacement graduel du potentiel de pic dans le sens positif. Le croisement disparaît. En résumé, la forme du pic et son potentiel peuvent être considérés comme stabilisés au bout du quatrième tracé, avec un déplacement effectif de  $0,076 \text{ V}$  par rapport à la position de départ (Figure 4B). Des électrolyses à potentiel contrôlé effectuées avec une plaque de carbone vitreux à un potentiel fixé à  $-0,500 \text{ V vs. SCE}$  indiquent une consommation de  $3,0 \pm 0,1$  électrons par centre  $\text{Au}^{\text{III}}$ . La Figure 4C montre le comportement redox du film obtenu au bout de six cycles de déposition.



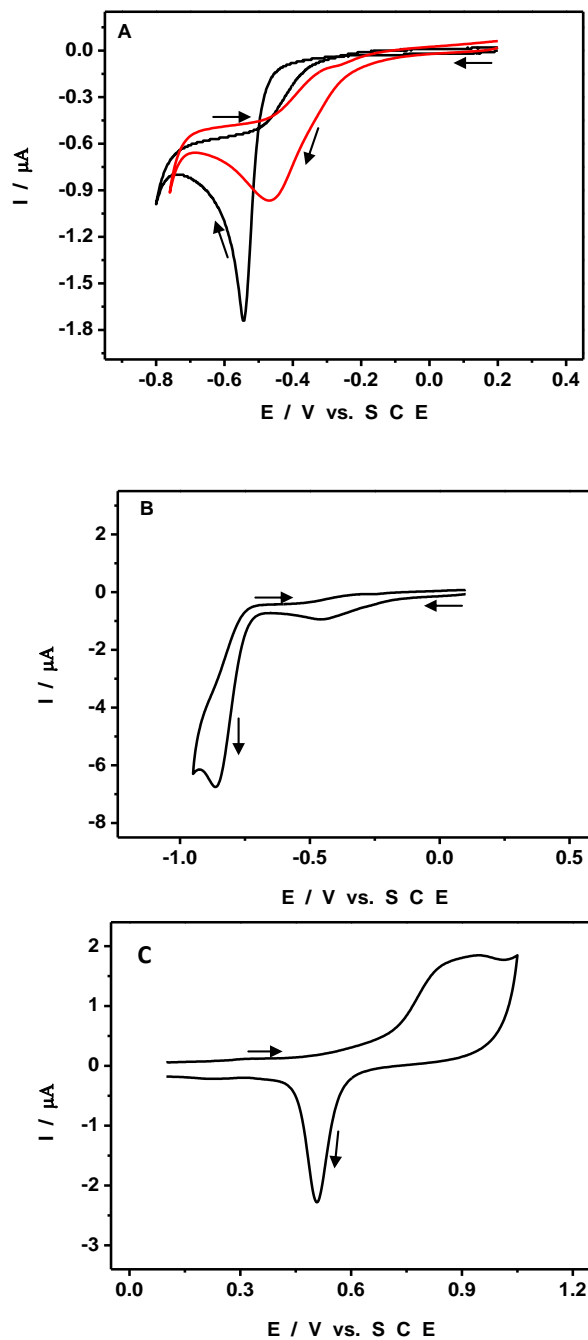


Figure II-4: Voltammogrammes cycliques de {1} dans 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  / 0,69 mM PHP phthalate / LiOH pH 7.  $[1] = 8 \times 10^{-5} \text{M}$ . Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: SCE. La vitesse de balayage est de  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . (A): premier et quatrième cycles. (B): schéma voltammétrique de {1} après stabilisation (branche cathodique), montrant l'activité de la surface pour réduction de proton. (C) Comportement Redox du film déposé.

Ces observations confirment la réduction en une étape de  $\text{Au}^{\text{III}}$  en  $\text{Au}^0$ , avec un processus de nucléation. Comme prévu, l'épaisseur du film et son courant d'oxydation augmentent avec le nombre de cycles de déposition. Ces films sont stables et peuvent être retirés du milieu de préparation. Ils conservent alors, en présence d'électrolyte support seul, les mêmes caractéristiques

que celles observées en présence de **{1}**. Il faut noter un très important déplacement, de l'ordre de 0,950 V observé pour la réduction de **{1}** en comparaison de la valeur obtenue pour la réduction de  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans le même milieu. Des déplacements de cette ampleur ne sont pas rares à la suite de la complexation de centres réductibles. Le dépôt d'or est suivi d'une vague irréversible de forte intensité ( $E_{pc} = -0,878$  V vs. SCE) attribuée au dégagement d'hydrogène (voir Figure II-4B).

### II.1.2.2. Synthèse et caractérisation des Hétéropoly-13-Palladates(II)

#### $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]^{6-}$ et $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{Se}^{\text{IV}}_8\text{O}_{32}]^{6-}$

(Natalya V. Izarova, Michael H. Dickman, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Vasanth Ramachandran, Naresh S. Dalal, Ulrich Kortz, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7504-7506.)

*Durant de nombreuses années, seuls étaient connus les POMs construits à partir des métaux des groupes 5 et 6 (V, Nb, Ta, Mo et W). La préparation réussie du premier POM à base d'ions  $\text{Pd}^{\text{II}}$   $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$  ( $\text{Pd}_{13}\text{As}_8$ ) par réaction de self-assemblage entre  $\text{PdCl}_2$  et  $\text{As}_2\text{O}_5$  [34] a conduit, pour la première fois, à un nanocube moléculaire. Ce composé a ouvert une voie vers une sous-classe de POMs constitués uniquement de métaux d<sup>8</sup>. En effet, tous les ions  $\text{Pd}^{\text{II}}$  de  $\text{Pd}_{13}\text{As}_8$  conservent une géométrie de coordination plan carrée, en contraste total avec les autres POMs connus, qui contiennent généralement des ions métalliques dans des environnements octaédriques. Les deux molécules décrites ci-après constituent une généralisation de ce travail pionnier vers d'autres dérivés de type  $\text{Pd}_{13}\text{L}_8$ .*

#### II.1.2.2.a. Synthèse des polyanions

La synthèse de  $\text{Na}_6[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  **{1}** est réalisée comme suit. On prépare une solution de 0,5 M NaOAc de pH = 6,9 par addition de NaOH solide à une solution 0,5 M de HOAc. On dissout dans 5 mL de cette solution 0,140 g (0,620 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  et 0,125 g (0,620 mmol)  $\text{PhAsO}_3\text{H}_2$  sous agitation et on chauffe à 80 °C pendant 90 min. La solution brune est alors refroidie à température ordinaire et filtrée pour enlever un petit précipité de Pd. Une évaporation lente à température ordinaire laisse déposer 0,035 g (rendement de 20 % basé sur le Pd) de cristaux octaédriques rougeâtres après 2-3 semaines. Les cristaux sont recueillis par filtration et séchés à l'air. IR (pastilles de 2 % de KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1622 (m), 1477 (w), 1437 (m), 1308(w), 1177 (w), 1161 (w), 1091 (m), 1065 (w), 1021 (w), 1000 (w), 805 (s), 743 (s), 694 (s), 656 (s), 614 (s), 532 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés pour  $\text{Na}_6[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ : Na, 3,7; Pd, 37,6; As, 16,3; C, 15,7; H, 2,4. (%) trouvés : Na, 3,7; Pd, 37,5; As, 16,2; C, 17,1; H, 2,3.

Synthèse de  $\text{Na}_6[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{Se}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  **{2}**: On dissout Pd(OAc) (0,140 g, 0,620 mmol) et  $\text{SeO}_2$  (0,070g, 0,630 mmol) dans une solution 0,5 M NaOAc (5 mL, pH = 6,9) sous agitation et on chauffe à 80°C. Un léger précipité brun commence à se déposer au bout d'environ 10 min. Après 30 min de chauffage, le pH est ajusté à 6,4 par addition de plusieurs gouttes d'une solution diluée de NaOH. Puis la solution est chauffée sous agitation pendant une heure. Le précipité, caractérisé par ailleurs comme étant  $[\text{Pd}_{13}\text{Se}_8\text{O}_{50}]^{10-}$ , est séparé par filtration et on laisse la solution se refroidir jusqu'à la température ordinaire. Le filtrat, gardé à température ordinaire pendant plusieurs jours, produit des cristaux rouge-sombre (plaquettes hexagonales) du composé  $\text{Na}_6[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{Se}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , qui sont récupérés par filtration et séchés à l'air. Rendement: 15 mg (basé sur le Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1618 (sh), 797 (s), 712 (s), 615 (s), 549 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés pour  $\text{Na}_6[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{Se}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : Na, 4,6; Pd, 48,9; Se, 22,3; H, 0,71. (%) trouvés: Na, 4,8; Pd, 48,7; Se, 22,3; H, 0,66.

Une forte concentration d'ions  $\text{Pd}^{2+}$  (minimum 0,1 M) et un pH situé entre 5 et 7 sont nécessaires à la synthèse de ces deux composés.

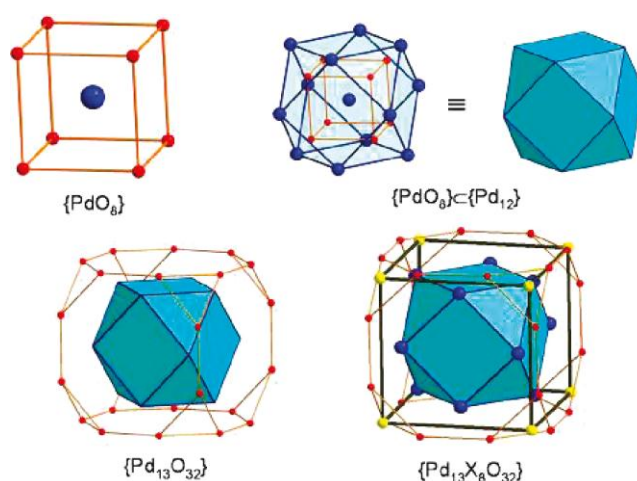


Schéma II-4: Représentation structurale de **{1}** en formes solides Platoniques et Archimédiens. Code couleur: Pd, bleu; As, jaune; O, rouge.

Dans le POM **{1}**,  $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]^{6-}$ , un des 13 ions  $\text{Pd}^{2+}$  est situé au centre de la molécule et est coordonné par 8 atomes d'oxygène situés aux sommets d'un cube (Schéma II-4). Toutes les 8 distances Pd-O sont cristallographiquement équivalentes. Les douze autres ions  $\text{Pd}^{2+}$  entourent le motif  $\text{PdO}_8$  pour former un cubo-octaèdre. Chaque atome d'oxygène «interne» du fragment  $\text{PdO}_8$  est lié à l'atome de Pd central et à trois palladiums «externes» situés sur une face triangulaire du cubo-octaèdre. Chacun des douze  $\text{Pd}^{2+}$  présente une géométrie de coordination plan carrée et se trouve coordonné à deux ligands  $\mu_4$ -O «internes» et à deux  $\mu_3$ -O externes (Schéma II-4). Les 24 atomes d'oxygène «externes» forment une enveloppe sous forme de cube tronqué, coiffé par 8 groupes

positivement chargés  $\text{AsPh}^{4+}$  (Schéma II-4). Les atomes As possèdent une géométrie de coordination tétraédrique et forment une enveloppe externe de forme cubique (Schéma II-4 et II-5a).

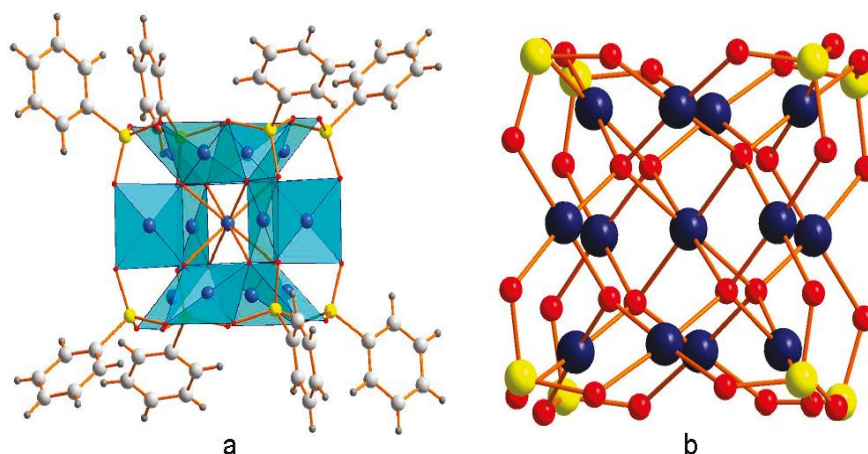


Schéma II-5: (a) Représentation combinée en forme de boules/bâtons et de polyèdres de **{1}**. (b) Structure en boules et bâtons de **{2}**. Code couleur: Pd, bleu; As et Se, jaune; O, rouge.

Le noyau de **{2}**,  $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{Se}_8\text{O}_{32}]^{6-}$ , ressemble de près à celui observé dans **{1}**, à la différence notable que l'ion central  $\text{Pd}^{2+}$  de **{2}** est hexacoordiné (octaèdre trigonalement comprimé) avec des liaisons Pd-O de 2,153(9) Å (Schéma II-5b). Cette sphère de coordination est bi-coiffée par deux autres atomes d'oxygène appartenant au groupe «interne» de l'enveloppe distordue de forme cubique à une distance de 2,602(15) Å. Chacun de ces deux atomes d'oxygène est coordiné par trois ions palladium de géométrie plan carrée, situés sur une face trigonale du cubo-octaèdre. L'enveloppe externe, ayant la forme d'un cube distordu, est formée par 8 ions  $\text{Se}^{\text{IV}}$ , qui présentent une géométrie trigonale-pyramidale.

Les nombres de coordination élevés de l'ion central  $\text{Pd}^{2+}$  est surprenant dans les deux molécules (8 et 6). Les calculs de sommes de valences de liaisons donnent 1,8 pour **{1}** et 2,2 pour **{2}** respectivement. Même s'il existe dans la littérature des centres  $\text{Pd}^{2+}$  hexacoordiné, les coordinations à 8 sont inconnues à ce jour pour  $\text{Pd}^{2+}$ . Pour vérifier que notre résultat n'est pas un artefact dû au désordre cristallographique, l'étude aux rayons X a été reprise sur un sel mixte sodium-potassium de **{1}**,  $\text{Na}_3\text{K}_3[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]$ . Ce sel cristallise dans le système triclinique, ce qui veut dire que ce noyau possède une symétrie moins élevée que dans la molécule **{1}** elle-même. Malgré cette différence, la coordination 8 est maintenue pour le  $\text{Pd}^{2+}$  central. Des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température donnent une valeur de spin  $S = 1$  pour l'état fondamental, en accord avec un complexe cubique de  $\text{Pd}^{2+}$ .

L'étude électrochimique de ces composés sera décrite au cours des applications aux problèmes d'énergie.

### II.1.2.3. Synthèse et caractérisation d'un Hétéropoly-15-palladate(II), $\text{Na}_{12}[\text{Pd}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}\text{H}_{6,6}]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (Na-Pd<sub>15</sub>)

(Natalya V. Izarova, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Maria Mifsud, Isabel W.C.E. Arends, Geoffrey B. Jameson, Ulrich Kortz, *Dalton Trans.*, **2009**, 9385-9387.)

*En essayant de remplacer l'hétéro-groupe tétraédrique  $\text{AsO}_4^{3-}$  par un groupe phosphate,  $\text{PO}_4^{3-}$ , dans  $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$  (Pd<sub>13</sub>), on obtient un nouveau polyoxo-15-palladate (II),  $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}\text{H}_{6,6}]^{12-}$  (Pd<sub>15</sub>), qui a une forme d'étoile.*

#### II.1.2.3.a. Synthèse

On chauffe une suspension de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0,140g, 0,620 mmol) dans 5 mL d'un tampon, 5 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH = 6,9) sous agitation à 80°C pendant 90 min.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  se dissout graduellement et la solution devient brun sombre. Puis on filtre et on laisse la solution se refroidir à température ambiante. Par évaporation lente, il se dépose des plaquettes orange sombre au bout d'environ un jour. Les cristaux sont recueillis par filtration et séchés à l'air. Rendement: 0,056 g (38 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1652 (sh), 1094 (s), 981 (s), 935 (s), 617 (s), 584 (sh), 497 (sh). Analyse élémentaire: (%) calculés pour  $\text{H}_{78,6}\text{Na}_{12,6}\text{O}_{86}\text{P}_{10}\text{Pd}_{15,4}$ : Na, 7,84; Pd, 44,37; P, 8,39; H, 2,14; (%) trouvés: Na, 7,93; Pd, 44,60; P, 8,34; H, 2,12. Le nombre de cations sodium est ajusté conformément à l'analyse élémentaire.

Le composé obtenu est stable à l'état solide à l'air et à la lumière. La structure idéalisée de Pd<sub>15</sub> présente une symétrie d'ordre 5 et contient 15 atomes de Pd et 10 atomes de P. Les 15 Pd<sup>II</sup> forment un prisme pentagonal couronné cinq fois (un prisme pentagonal avec chaque face carrée couronnée par un sommet supplémentaire) encapsulant un prisme pentagonal {O<sub>10</sub>}. Chaque oxygène du motif interne {O<sub>10</sub>} est relié à trois Pd formant une face trigonale du polyèdre Pd<sub>15</sub>. Chaque Pd est coordiné à deux atomes d'oxygène de ce type et les liaisons Pd-μ<sub>3</sub>-O tombent dans la fourchette 1,924(13) 2,048(16) Å. L'environnement plan carré des ions Pd<sup>II</sup> est complété par deux oxygène du groupement phosphate. Les dix atomes de phosphore de Pd<sub>15</sub> forment un prisme pentagonal externe déformé et chaque phosphore se termine par un atome d'oxygène terminal. Au total, la carcasse  $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$  a la forme d'une étoile double à cinq branches, avec un diamètre approximatif de 1,5 nm et une symétrie idéale  $D_{5h}$ .

Il existe une petite cavité interne à Pd<sub>15</sub>, limitée par dix atomes d'oxygène «internes» avec un diamètre moyen de 2,5 Å. Cette cavité est occupée soit par un ion sodium, soit par un ion palladium. Dans 55% des polyanions Na-Pd<sub>15</sub>, la cavité de l'enveloppe cyclique du polyoxopalladate est occupée par un ion sodium coordiné par cinq atomes d'oxygène de la même face pentagonale du polyèdre

«interne»  $\{O_{10}\}$  (Schéma II-6). Dans les autres 45 % des polyanions **Na-Pd<sub>15</sub>**, la cavité centrale est occupée par un ion Pd<sup>II</sup>. Contrairement au cas de l'ion sodium, l'ion Pd(II) est trop petit pour coordonner en même temps tous les cinq oxygènes appartenant à un seul sommet de la cavité. En conséquence, il est déplacé d'environ  $-0,5 \text{ \AA}$  par rapport à l'axe central  $C_5$  et conserve une coordination plan carré en se coordonnant à seulement quatre oxygènes de la face pentagonale du polyèdre interne  $\{O_{10}\}$ . La présence de cet ion central Pd<sup>II</sup> fait décroître la symétrie du polyanion Pd<sub>15</sub> à  $C_s$ , ce qui explique également l'apparition de plusieurs signaux dans le spectre RMN <sup>31</sup>P de **Na-Pd<sub>15</sub>** redissous en solution. Les calculs de sommes de valences de liaisons indiquent la protonation partielle des oxygènes terminaux du polyoxopalladate Pd<sub>15</sub>. Le nombre total de protons a été ajusté en fonction de l'analyse élémentaire et des considérations d'équilibre des charges ce qui conduit à la formulation suivante pour le polyanion  $[Pd_{0,4}Na_{0,6}Pd_{15}P_{10}O_{50}H_{6,6}]^{12-}$ .

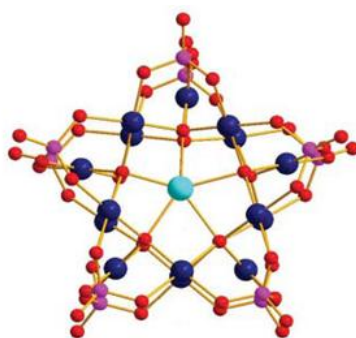


Schéma II-6: Représentation en boules et bâtons du polyanion  $[NaCPd_{15}P_{10}O_{50}]^{19-}$ . Code couleur: Pd, bleu, Na, turquoise, P, rose, O, rouge.

On peut facilement trouver des analogies entre la structure de Pd<sub>15</sub> et celles des dérivés de Pd<sub>13</sub>. Les deux types de structures sont constituées des mêmes briques  $\{Pd_3(XL)_2O_8\}$  où X représente un hétéroatome ( $P^V$  dans Pd<sub>15</sub> et  $As^V$  ou  $Se^{IV}$  dans Pd<sub>13</sub>) et L étant un ligand terminal attaché à X (O dans le cas de Pd<sub>15</sub> et soit O, Ph ou une paire d'électrons libre dans les dérivés de Pd<sub>13</sub>) (Schéma II-7). Deux ponts Pd-O et deux ponts X-O relient ces deux briques élémentaires pour former un cycle autour de l'axe de symétrie  $C_n$  ( $n = 4$  pour Pd<sub>13</sub> et 5 pour Pd<sub>15</sub>). La coquille de Pd<sub>15</sub> peut alors être décrite comme un pentamère de la brique élémentaire précédente, en utilisant la formulation générale  $[\{Pd_3(PO)_2O_8\}_5]^{20-}$ .

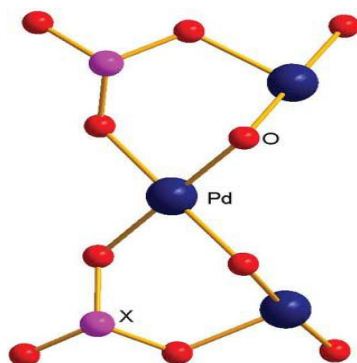


Schéma 11-7: Structure de  $\{Pd_3(XO)_2O_8\}$  des assemblages polyoxopalladates de type  $Pd_{13}$  et  $Pd_{15}$ .

Il n'y a pas de raison apparente interdisant l'assemblage de coquilles de polyoxopalladates avec  $n > 5$ ; mais il est alors probablement nécessaire d'avoir au centre de la structure des cations de taille plus grande que celle de  $Pd^{II}$ . Dans ce contexte, les gros ions de métaux de transition, des terres rares ou même de petits clusters pourraient jouer un rôle important en permettant des assemblages d'ordres plus élevés.

L'électrochimie de ce composé ainsi que des applications en électrocatalyse et en catalyse sont décrites dans le chapitre consacré aux problèmes énergétiques.

#### **II.1.2.4. Nouveaux Polyoxopalladates encapsulant des ions Yttrium et des ions Lanthanide, $[X^{III}Pd^{II}_{12}(AsPh)_8O_{32}]^{5-}$ ( $X=Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )**

(Maria Barsukova, Natalya V. Izarova, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Vasanth Ramachandran, Naresh S. Dalal, Nadya S. Antonova, Jorge J. Carbo, Josep M. Poblet, Ulrich Kortz, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 9076-9085.)

A la suite de la synthèse initiale du premier polyoxopalladate,  $[Pd^{II}_{13}As_8O_{34}(OH)_6]^{8-}$   $\{Pd_{13}As_8\}$ , deux autres dérivés de type  $Pd_{13}$  ont été obtenus par substitution des groupes coiffants  $AsO_4^{3-}$  par des groupes phénylarsonate(V) ou des groupements sélénite(IV) portant une paire libre d'électrons, donnant respectivement,  $[Pd^{II}_{13}(AsPh)_8O_{32}]^{6-}$  et  $[Pd^{II}_{13}Se_8O_{32}]^{6-}$ . Il est intéressant de remarquer que la nature des hétéro-groupes externes influence la géométrie de coordination de l'ion  $Pd^{II}$  central, ce qui conduit à des nombres de coordination inhabituels, tels que 6 pour  $[Pd^{II}_{13}Se_8O_{32}]^{6-}$  et 8 pour  $[Pd^{II}_{13}(AsPh)_8O_{32}]^{6-}$  (vide supra). Ces observations nous amènent à étudier plus avant la flexibilité et la stabilité structurales et électroniques de la charpente hétéropoly-12-palladate. En conséquence, nous

avons recherché les éléments du groupe principal, des métaux de transition ou des terres rares, susceptibles d'être placés au centre de la structure  $\{Pd_{12}L_8\}$ . Nous exposons ci-après les principaux résultats relatifs à la famille des hétéropolyoxopalladate de type  $Na_5[X^{III}Pd^{II}_{12}(As^VPh)_8O_{32}] \cdot yH_2O$ , encapsulant Y {1} et des ions lanthanide (X= Pr {2}, Nd {3}, Sm {4}, Eu {5}, Gd {6}, Tb {7}, Dy {8}, Ho {9}, Er {10}, Tm {11}, Yb {12}, Lu {13} ; y = 15-27).

### II.1.2.4.a. Synthèse des polyanions

La synthèse de  $Na_5[Y^{III}Pd^{II}_{12}(As^VPh)_8O_{32}] \cdot 21H_2O$  {1} servira d'exemple. On mélange  $P(AOc)_2$  (0,140 g, 0,625 mmol),  $PhAsO_3H_2$  (0,125 g, 0,619 mmol) et  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0,060 g, 0,156 mmol) dans 5 mL de solution 0,5 M NaOAc (pH = 6,9). La solution est chauffée à 80 °C pendant 90 min sous agitation. On la refroidit ensuite à température ambiante, on filtre et on la laisse cristalliser à température ordinaire. On obtient des cristaux rouge-brun sombre au bout de plusieurs jours. On filtre et on sèche à l'air. Rendement: 0,170 g (43 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 1629 (m), 1480 (w), 1439 (m), 1311 (w), 1179 (w), 1161 (w), 1094 (m), 1069 (w), 1024 (w), 1000 (w), 800 (s), 744 (s), 694 (s), 611 (s), 543 (s), 438 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,20; Y, 2,48; Pd, 35,60; As, 16,71; C, 16,07 ; H, 2,30. (%) trouvés: Na, 3,21; Y, 2,51; Pd, 35,50; As, 16,70; C, 15,80; H, 2,43.

Toutes les autres synthèses sont effectuées suivant la même procédure, mais en ajoutant les différents sels de lanthanides à la place du sel d'yttrium.

**$Na_5[PrPd^{II}_{12}(As^VPh)_8O_{32}] \cdot 19H_2O$  {2}**: le sel utilisé est  $Pr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (0,052 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,035 g (9 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 1631 (m); 1480 (w); 1440 (m); 1311 (w); 1179 (w); 1162 (w); 1094 (m); 1069 (w); 1025 (w); 1001 (w); 796 (s); 746 (s); 695 (s); 597 (s); 546 (s), 431 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,19; Pr, 3,91; Pd, 35,44; As, 16,63; C, 16,00; H, 2,18. (%) trouvés: Na, 3,31; Pr, 3,90; Pd, 35,30; As, 16,40; C, 15,80; H, 2,41.

**$Na_5[NdPd^{II}_{12}(As^VPh)_8O_{32}] \cdot 24H_2O$  {3}**: le sel utilisé est  $Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (0,053 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,100 g (26 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 1630 (m); 1479 (w); 1439 (m); 1310(w); 1178 (w); 1161 (w); 1093 (m); 1068 (w); 1025 (w); 1001 (w); 797 (s); 744 (s); 695 (s); 598 (s); 545 (s); 434 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,11; Nd, 3,90; Pd, 34,54; As, 16,21; C, 15,60; H, 2,40. (%) trouvés: Na, 3,15; Nd, 3,60; Pd, 34,30; As, 16,10; C, 15,30; H, 2,39.



**Na<sub>5</sub>[SmPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sub>2</sub>·18H<sub>2</sub>O {4}**: le sel utilisé est Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,069 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,090 g (23 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1630 (m); 1480 (w); 1440 (w); 1310 (w); 1179 (w); 1162 (w); 1094 (m); 1068 (w); 1025 (w); 1001 (w); 797 (s); 745 (s); 695 (s); 597 (s); 56 (s); 433 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,20; Sm, 4,18; Pd, 35,52; As, 16,67; C, 16,04; H, 2,13. (%) trouvés: Na, 3,24; Sm, 4,18; Pd, 35,30 ; As, 16,70; C, 16,10; H, 2,27.

**Na<sub>5</sub>[EuPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sub>2</sub>·21H<sub>2</sub>O {5}**: le sel utilisé est EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,057 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,120 g (32 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1629 (m); 1479 (w); 1439 (m); 1311 (w); 1180 (w); 1161 (w); 1093 (m); 1069 (w); 1024 (w); 1000 (w); 798 (s); 744 (s); 694 (s); 600 (s); 544 (s); 434 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,15; Eu, 4,16; Pd, 34,98; As, 16,42; C, 15,79; H, 2,26. (%) trouvés: Na, 3,15; Eu, 4,16; Pd, 34,90; As, 16,30; C, 15,80; H, 2,34.

**Na<sub>5</sub>[GdPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O {6}**: le sel utilisé est GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,058 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,130 g (34 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1630 (m); 1480 (w); 1438 (m); 1310 (w); 1179 (w); 1162 (w); 1094 (m); 1068 (w); 1025 (w); 1000 (w); 798 (s); 745 (s); 695 (s); 602 (s); 543 (s); 435 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,10; Gd, 4,24; Pd, 34,42; As, 16,16; C, 15,54; H, 2,39. (%) trouvés: Na, 3,14; Gd, 4,21; Pd, 34,30; As, 16,30; C, 15,60; H, 2,45.

**Na<sub>5</sub>[TbPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sub>2</sub>·22H<sub>2</sub>O {7}**: le sel utilisé est Tb(OAc)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,055 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,125 g (31 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1629 (m); 1480 (w); 1438 (m); 1310 (w); 1178 (w); 1162 (w); 1095 (m); 1069 (w) ; 1024 (w); 1000 (w); 798 (s); 746 (s); 696 (s); 607 (s); 542 (s); 434 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,13; Tb, 4,32; Pd, 34,75; As, 16,31; C, 15,69; H, 2,30. (%) trouvés: Na, 3,23; Tb, 4,30; Pd, 34,70; As, 16,10; C, 15,70; H, 2,41.

**Na<sub>5</sub>[DyPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sub>2</sub>·19H<sub>2</sub>O {8}**: le sel utilisé est DyCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,059 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,095 g (24 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1628 (m); 1479 (w); 1438 (m); 1311 (w); 1177 (w); 1161 (w); 1094 (m); 1068 (w); 1025 (w); 1000 (w); 799 (s); 745 (s); 696 (s); 608 (s); 544 (s); 435 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,17; Dy, 4,48; Pd, 35,23; As, 16,53; C, 15,90; H, 2,17. (%) trouvés: Na, 3,204; Dy, 4,47; Pd, 35,20; As, 16,30; C, 15,80; H, 2,24.

**Na<sub>5</sub>[HoPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]**·24H<sub>2</sub>O {9}**: le sel utilisé est HoCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,059 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,130 g (34 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1627 (m); 1480 (w); 1439 (m); 1310 (w); 1178 (w); 1162 (w); 1095 (m); 1069 (w); 1025 (w); 1000 (w); 800 (s); 745 (s); 694 (s); 609 (s); 543 (s); 436 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,22; Ho, 4,69; Pd, 35,74; As, 16,77; C, 16,13; H, 2,03. (%) trouvés: Na, 3,18; Ho, 4,71; Pd, 35,50; As, 16,70; C, 15,20; H, 2,45.**

**Na<sub>5</sub>[ErPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]**·27H<sub>2</sub>O {10}**: le sel utilisé est Er(OAC)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (0,057 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,155 g (40 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1626 (m); 1480 (w); 1439 (m); 1310 (w); 1178 (w); 1161 (w); 1094 (m); 1068 (w); 1025 (w); 1000 (w); 799 (s); 744 (s); 695 (s); 610 (s); 544 (s); 435 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,05; Er, 4,43; Pd, 33,84; As, 15,88; C, 15,28; H, 2,51. (%) trouvés: Na, 3,51; Er, 4,35; Pd, 33,70; As, 15,70; C, 15,90; H, 2,92.**

**Na<sub>5</sub>[TmPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]**·15H<sub>2</sub>O {11}**: le sel utilisé est TmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,060 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,085 g (23 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1623 (m); 1477 (w); 1439 (m); 1309 (w); 1176 (w); 1162 (w); 1095 (m); 1068 (w); 1024 (w); 1000 (w); 800 (s); 744 (s); 695 (s); 613 (s); 542 (s); 436 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,23; Tm, 4,75; Pd, 35,88; As, 16,84; C, 16,20; H, 1,98. (%) trouvés: Na, 2,99; Tm, 4,67; Pd, 35,90; As, 16,90; C, 16,40; H, 2,43.**

**Na<sub>5</sub>[YbPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]**·18H<sub>2</sub>O {12}**: le sel utilisé est Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,070 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,160 g (42 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1628 (m); 1480 (w); 1440 (m); 1311 (w); 1178 (w); 1161 (w); 1094 (m); 1066 (w); 1025 (w); 999 (w); 799 (s); 745 (s); 695 (s); 612 (s); 543 (s); 435 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,18; Yb, 4,78; Pd, 35,30; As, 16,57; C, 15,94; H, 2,12. (%) trouvés: Na, 2,97; Yb, 4,62; Pd, 35,30; As, 16,20; C, 16,10; H, 2,47.**

**Na<sub>5</sub>[LuPd<sup>II</sup><sub>12</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]**·16H<sub>2</sub>O {13}**: le sel utilisé est LuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,061 g, 0,156 mmol). On obtient des cristaux rouge-brun sombre. Rendement: 0,120 g (32 % basé sur Pd). IR (pastilles de 2 % de KBr, v/cm<sup>-1</sup>): 1624 (m); 1479 (w); 1439 (m); 1310 (w); 1178 (w); 1161 (w); 1095 (m); 1068 (w); 1025 (w); 1001 (w); 801 (s); 743 (s); 694 (s); 614 (s); 541 (s); 438 (s). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 3,21; Lu, 4,88; Pd, 35,64; As, 16,73; C, 16,09; H, 2,03. (%) trouvés: Na, 3,10; Lu, 4,30; Pd, 35,50; As, 16,20; C, 16,10; H, 2,20.**

A l'état solide, tous ces composés sont stables à l'air et à la lumière et peuvent être recristallisés plusieurs fois dans l'eau. Ils sont tous isomorphes et cristallisent dans le système cristallin tétragonal dans le groupe d'espace  $I_{4/m}$ . La structure du noyau  $[XPd_{12}(AsPh)_8O_{32}]$  est très semblable à celle publiée précédemment pour  $Pd_{13}$  et peut être décrite en termes de solides Platoniques et Archimédiens [35]. La principale différence est que l'ion central  $Pd^{II}$  de  $Pd_{13}$  peut être remplacé par un ion  $Ln^{III}$  ou  $Y^{III}$ .

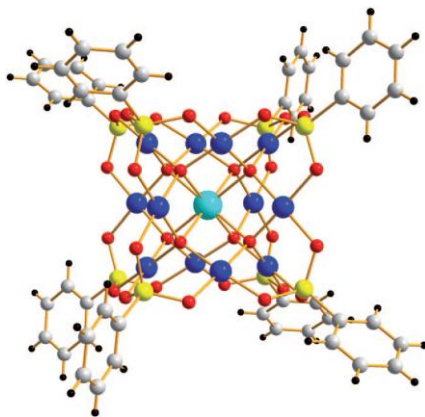


Schéma II-8: Représentation en boules et bâtons de  $[X^{III}Pd^{II}_{12}(AsPh)_8O_{32}]^{5+}$ . Code couleur: X, turquoise, Pd, bleu, As, jaune, O, rouge, C, gris, et H, noir.

L'ion yttrium ou lanthanide central est coordonné par huit atomes d'oxygène situés aux sommets d'un cube. Les douze ions  $Pd^{II}$  entourant le fragment central  $[XO_8]$  forment un cubo-octaèdre. Chaque atome d'oxygène du cube «interne»  $[XO_8]$  ( $\mu_4$ -O) est coordonné par l'ion lanthanide et par trois Pd situés sur la face trigonale du cubo-octaèdre. Chacun des douze ions Pd présente la coordination plan carré attendue à travers deux atomes  $\mu_4$ -O et deux atomes d'oxygène «externes» ( $\mu_2$ -O). Les 24 atomes d'oxygène «externes» forment une charpente de la forme d'un cube tronqué, couronné par huit groupements  $AsPh^+$  positivement chargés. Les huit atomes As possèdent une géométrie de coordination tétraédrique et forment en fait une enveloppe externe de forme cubique. Le Tableau II-1 donne quelques valeurs sélectionnées de longueurs de liaisons pour l'ensemble des composés **1-13**.

Tableau II-1 : Longueurs de liaisons (Å) sélectionnées pour les polyanions 1–13.

Polyanions	X-( $\mu_4$ -O)	Pd-( $\mu_4$ -O)	Pd-( $\mu$ -O)	As-( $\mu$ -O)	As-C
<b>1</b>	2,346(6)	1,994(6)	2,034(7)	1,689(7)	1,897(6)
<b>2</b>	2,431(4)	1,995(4)	2,022(5)	1,693(5)	1,883(3)
<b>3</b>	2,420(4)	1,996(4)	2,027(5)	1,693(5)	1,885(4)
<b>4</b>	2,386(9)	1,990(8)	2,016(10)	1,694(10)	1,899(13)
<b>5</b>	2,382(5)	1,991(5)	2,023(6)	1,694(6)	1,886(4)
<b>6</b>	2,379(8)	1,989(7)	2,022(8)	1,681(9)	1,880(6)
<b>7</b>	2,350(7)	2,000(7)	2,031(9)	1,695(9)	1,882(7)
<b>8</b>	2,349(8)	1,991(8)	2,024(10)	1,698(10)	1,885(16)
<b>9</b>	2,335(7)	1,992(7)	2,025(8)	1,700(8)	1,887(6)
<b>10</b>	2,332(11)	1,991(11)	2,028(12)	1,693(13)	1,89(2)
<b>11</b>	2,320(9)	1,994(9)	2,025(10)	1,697(11)	1,891(8)
<b>12</b>	2,329(7)	1,990(7)	2,029(8)	1,696(9)	1,882(6)
<b>13</b>	2,303(11)	1,994(10)	2,023(12)	1,703(12)	1,877(9)

Il apparaît ainsi que des ions lanthanide petits, moyens et gros peuvent être incorporés au centre de l'hétéropalladate  $[X^{III}Pd_{12}(AsPh)_8O_{32}]^{5-}$ . Les longueurs des liaisons X-O diminuent du composé **{2}** au composé **{13}**, en accord avec la tendance espérée dans la série des lanthanides. De plus, la distance Pd...Pd dans la carcasse hôte de métal noble  $[Pd^{II}_{12}O_{32}]$  augmente en même temps que la taille de l'hétérométal servant d'invité encapsulé. Cette particularité de l'enveloppe  $[Pd^{II}_{12}O_{32}]$  servant d'hôte pour l'encapsulation est intéressante et suggère une certaine «élasticité structurale» indiquant que la matrice hôte s'ajuste à la taille et aux exigences de coordination du cation invité incorporé.

A l'état solide, les polyanions **1-13** forment un réseau d'empilement hexagonal, avec des canaux le long de l'axe a (Schéma II-9). Ces canaux sont occupés par des molécules d'eau de cristallisation et les contre-ions sodium. Les polyanions voisins interagissent par de faibles liaisons hydrogène CH/ $\pi$ , dirigées selon les diagonales entre les axes b et c et les axes - b et - c. Il n'y a pas d'empilement par interactions  $\pi/\pi$  entre les groupes phényle, probablement à cause de l'encombrement stérique ou de la répulsion entre le noyau polyoxopalladate hydrophile et les groupements aromatiques hydrophobes.

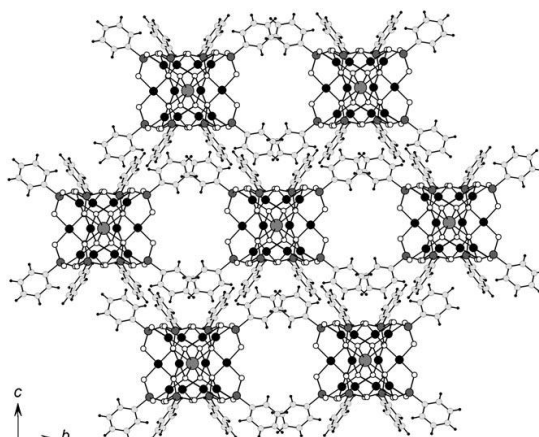


Schéma II-9: Réseau d'empilement hexagonal dans les polyanions 1-13 le long de l'axe a. les ions sodium et les molécules d'eau ont été omis pour plus de clarté. X, larges boules de couleur grises; Pd, boules noires; As, boules grises; O, boules blanches avec des bords noirs; C, boules blanches avec des bords gris; H, petites boules noires.

### II.1.2.4.b. Caractérisations électrochimiques

Il est connu que l'état trivalent est caractéristique pour tous les lanthanides et pour l'yttrium. On a pu établir l'existence de l'état divalent pour certains de ces éléments à la fois en solution et/ou à l'état solide, mais cet état est généralement instable. Finalement, le degré d'oxydation 4 est rare (excepté pour le  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ) [36]. Dès lors, en tenant compte des potentiels redox standard [36, 37], on peut, par anticipation, indiquer que toute interférence directe du comportement redox de l'ion yttrium ou des ions lanthanides dans l'électrochimie des composés **1-13** devrait impliquer leur réduction de l'état d'oxydation trois à deux [36] ou de l'état trivalent à l'état métallique [37]. Cependant, ces processus sont défavorables en milieux aqueux, car ils nécessitent des potentiels de réductions plus bas que celui du dégagement de l'hydrogène [37]. Par exemple, les deux potentiels standards les moins défavorables sont: - 0,582 V vs. SCE pour le couple  $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$  et - 1,422 V vs. SCE pour  $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Yb}^{\text{II}}$  [36]. La réduction à l'état métallique nécessite des valeurs de potentiel encore plus basses. Il est bon de citer quelques valeurs spécifiques: - 2,614 V vs. SCE pour  $\text{Y}^{3+} \rightleftharpoons \text{Y}$  [38] et de valeurs faiblement variables mais fortement négatives (de - 2,762 V vs. SCE pour  $\text{La}^{\text{III}}/\text{La}$  à - 2,492 V pour  $\text{Lu}^{\text{III}}/\text{Lu}$ ) sont connues dans la série des lanthanides [37]. De plus les potentiels expérimentaux pourraient se déplacer vers des valeurs encore plus négatives, ce déplacement dépendant des effets de stabilisation exercés par l'anion de l'électrolyte support. Il en résulte qu'en considérant le potentiel standard du couple redox  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$  ( $E^0 = + 0,709$  V vs. SCE [38]), l'électrochimie des présents complexes devrait être dominé par le comportement redox des centres  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . De même, on peut prévoir le dépôt de  $\text{Pd}^0$ , un phénomène qui va favoriser le dégagement d'hydrogène, et ainsi limiter les possibilités d'atteindre des potentiels très bas. Le composé **{3}** contenant du Nd a été choisi

comme exemple représentatif pour illustrer les études électrochimiques. Une raison complémentaire pour ce choix est que, dans la série des composés **1-13**, le composé **{3}** présente une des meilleures solubilités dans les tampons qui ont été testés. Le cas particulier du composé **{5}** a également été pris en considération, parce que les centres Pd<sup>II</sup> et Eu<sup>III</sup> sont tous deux électroactifs en milieu aqueux. La Figure II-5 montre l'évolution des voltammogrammes cycliques (CVs) enregistrés avec une solution  $4 \times 10^{-5}$  M de **{3}** dans une solution tampon 1 M (CH<sub>3</sub>COOLi/H<sup>+</sup>) de pH = 5,9, dans le domaine de potentiel allant de -0,100 V à -0,730 V vs. SCE. Durant le tout premier tracé démarré à -0,100 V vers les potentiels négatifs, on observe un pic large et mal défini autour de -0,650 V. Cette vague, attribuée à la réduction des centres Pd<sup>II</sup>, est suivie par un motif représentant la sorption-désorption de l'hydrogène et le dégagement d'hydrogène [34, 39-43]. En changeant le sens de balayage du potentiel, on observe que cette vague est chimiquement irréversible, mais le motif se complète par une boucle de croisement de courant, indiquant que le courant continue à augmenter durant le balayage de potentiel dans le sens positif. Une telle observation dans le CV de **{3}** doit être associée à la formation et à la croissance d'une nouvelle phase à la suite d'un processus de nucléation. Des phénomènes analogues sont couramment observés au cours des dépôts de films sur les surfaces d'électrodes. Au cours des tracés suivants, la forme de la vague s'affine avec un déplacement progressif du potentiel de pic dans la direction positive. La boucle de croisement persiste encore. Ces balayages entraînent la formation d'un film sur la surface de l'électrode. En accord avec les prévisions, l'épaisseur du film et, corrélativement, les intensités de courant associées augmentent avec le nombre de cycles de déposition.

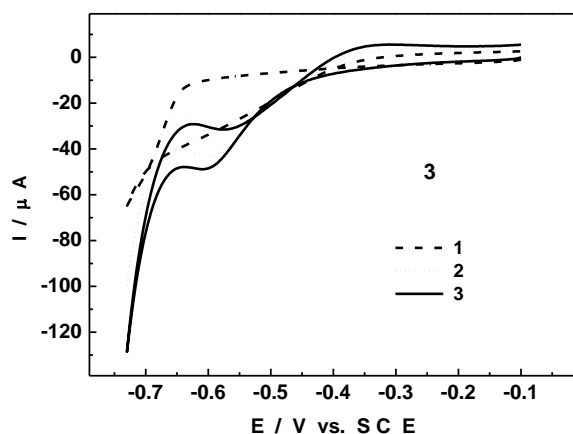


Figure II-5: Voltammogrammes cycliques répétés de **{3}** dans 1 M CH<sub>3</sub>COOLi/H<sup>+</sup> pH 5,9. Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: SCE. Vitesse de balayage:  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Le CV enregistré avec **{5}** dans les mêmes conditions expérimentales que **{3}** montre essentiellement la réduction des centres Pd<sup>II</sup> suivie par la sorption-désorption et finalement le dégagement de

l'hydrogène. Ces processus empêchent l'observation de la réduction de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  dans le complexe **{5}**. A l'appui de cette conclusion, nous avons vérifié que  $\text{EuCl}_3$  dissous dans le tampon 1 M ( $\text{CH}_3\text{COOLi}/\text{H}^+$ ) de pH = 5,9, se réduit à un potentiel d'environ 0,300 V plus négatif que le potentiel de réduction observé pour  $\text{Pd}^{\text{II}}$  dans le composé **{5}**. Par conséquent, la vague de réduction de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  est, au mieux, confondue avec les processus liés à l'hydrogène.

Les électrodes préparées aussi bien avec **{3}** qu'avec **{5}** peuvent être retirées de la solution de dépôt, soigneusement rincées avec de l'eau Millipore et ensuite étudiées dans l'électrolyte support pur de pH = 5,9. La Figure II-6 montre un exemple typique de CV observé sur une électrode préparée avec **{3}**. Cette Figure confirme qu'un film adhérent et électroactif s'est déposé sur la surface de l'électrode, comme cela a été précédemment décrit dans les cas de plusieurs autres POMs contenant des centres  $\text{Pd}^{\text{II}}$  [34, 39-42, 44, 45]. Il a été possible de déposer les mêmes films par électrolyse potentiostatique. Des électrolyses à potentiel contrôlé avec une plaque de carbone vitreux à un potentiel fixé à  $-0,600$  V vs. SCE pour le composé **{3}** (ou  $-0,500$  V vs. SCE pour le composé **{5}**) montre que tous les centres  $\text{Pd}^{\text{II}}$  sont réduits avec une consommation de  $2,0 \pm 0,1$  électrons par ion palladium.

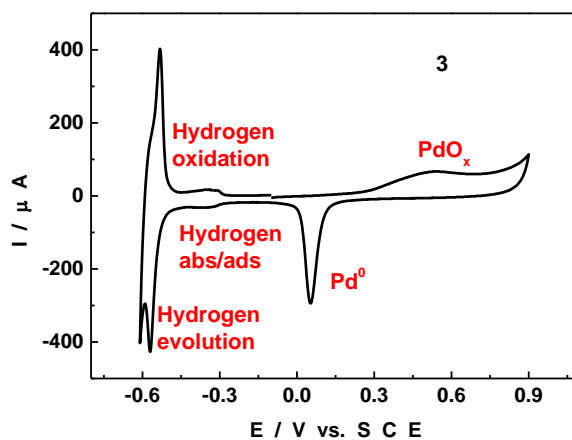


Figure II-6: Voltammogramme cyclique de **{3}** déposé à la surface d'une électrode dans 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}/\text{H}^+$  pH 5,9. Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. Vitesse de balayage:  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

L'ensemble de ces observations confirme la réduction en une étape des centres  $\text{Pd}^{\text{II}}$  de **{3}** et de **{5}** en  $\text{Pd}^0$ , y compris un processus de nucléation. L'analyse de la Figure II-6 confirme également cette conclusion. En bref, la Figure II-6 présente essentiellement les mêmes caractéristiques que celles observées pour un dépôt de  $\text{Pd}^0$  à partir de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  sur la surface d'une électrode de carbone vitreux. Spécifiquement, on peut diviser le CV de la Figure II-6 en deux domaines de potentiel à étudier successivement. Dans le domaine commençant à  $-0,100$  V et allant jusqu'à  $+0,900$  V dans le sens de balayage positif puis retour à  $-0,100$  V, on observe la vague d'oxydation composite bien connue de

la surface du dépôt de Pd<sup>0</sup>, avec un pic large situé à environ + 0,530 V, suivie, au cours du balayage retour, de la grande vague de réduction caractéristique de la réduction des oxydes de palladium, avec un pic autour de + 0,054 V. Comme espéré, le domaine entre – 0,100 V et – 0,600 V représente tous les motifs associés aux différents états de sorption-désorption de l'hydrogène. Ces conclusions sont en accord avec les résultats rassemblés à partir de la littérature pertinente [34, 39-43]. Pour le composé **{3}**, la principale vague de sorption-désorption de l'hydrogène présente une différence de potentiel entre le processus anodique et cathodique de  $\Delta E_p = 0,038$  V. Cette assez bonne symétrie entre les deux vagues présente un contraste avec la relative asymétrie du processus observé dans les mêmes conditions expérimentales en utilisant PdSO<sub>4</sub> pour effectuer le dépôt et pour lequel on trouve  $\Delta E_p = 0,087$  V [34]. On peut, à titre de suggestion, faire l'hypothèse que ces caractéristiques sont la preuve d'une cinétique plus rapide pour les réactions de dépôt de Pd<sup>0</sup> à partir des solutions de **{3}** et **{5}** (en comparaison aux solutions de PdSO<sub>4</sub>). Finalement, les films de Pd<sup>0</sup> déposés à partir des hétéropalladates montrent de meilleures caractéristiques que ceux déposés à partir de Pd<sup>II</sup> «libre» [34, 39-42].

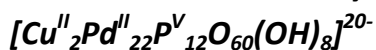
Un dernier paramètre concerne la durée de vie des électrodes modifiées. Elles peuvent être conservées dans l'atmosphère du laboratoire sans la moindre dégradation de leur comportement électrochimique lorsqu'on les plonge à nouveau dans une solution.

Le composé **Na-Pd<sub>13</sub>** décrit précédemment ne diffère formellement de **{3}** que par le remplacement de l'ion central Pd<sup>II</sup> par un ion Nd<sup>III</sup>. Il est donc intéressant de mettre en évidence d'éventuels comportements électrochimiques introduits par la présence du lanthanide. Qualitativement, les CVs correspondants aux deux polyanions montrent des vagues analogues, mais on observe que l'épaisseur du film augmente plus vite dans le cas du dépôt à partir de **{3}** qu'à partir de **Na-Pd<sub>13</sub>**. D'autres différences apparaissent essentiellement dans la forme et dans leurs localisations en potentiel des vagues. De petites variations dans les localisations en potentiel des vagues de réduction des oxydes de palladium ne peuvent être utilisées pour des comparaisons, dans la mesure où cette réduction est connue pour représenter un processus très complexe dépendant de plusieurs paramètres [46]. Bien qu'une vague chimiquement réversible soit observée pour **Na-Pd<sub>13</sub>** dans le milieu de déposition (pic de réduction  $E_p = -0,515$  V vs. SCE) juste avant le dégagement d'hydrogène (voir Figure S7 de la référence 47), sans aucune caractéristique visuelle d'un processus de déposition, la boucle de croisement de courant dans le cas de **{3}** est une indication claire de formation d'un film sur l'électrode. De plus, même si un déplacement progressif du pic vers les potentiels positifs est observé au cours du dépôt à partir de **{3}**, la valeur de ce potentiel reste plus négative que celle de **Na-Pd<sub>13</sub>**, du moins durant les premiers tracés. On se serait attendu au comportement inverse, compte tenu des cinq charges négatives de **{3}** en comparaison des six charges négatives de **Na-Pd<sub>13</sub>**,



si l'intervention des protons ne jouait aucun rôle durant les processus de réduction. En conséquence, on peut conclure que la présence de  $\text{Nd}^{\text{III}}$  dans **{3}** modifie de manière significative son processus de dépôt en comparaison de celui de **Na-Pd<sub>13</sub>**.

### II.1.2.5. Un nouveau Polyoxopalladate: un palladate(II)-22 contenant 2 Cu(II):



(Maria Barsukova-Stuckart, Natalya V. Izarova, Geoffrey B. Jameson, Vasanth Ramachandran, Zhenxing Wang, Johan van Tol, Naresh S. Dalal, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjjo, Ulrich Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(11), 2639-2642.)

*En poursuivant l'étude de la capacité de la charpente cubique  $\{\text{Pd}_{12}\text{L}_8\}$  à incorporer différents cations hôte M, et également des hétéro-groupes L, nous avons obtenu un nouveau polyoxo-palladate-22 contenant deux Cu(II) ayant une forme de double cuboïde  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$  **{Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>}**.*

#### II.1.2.5.a. Synthèse

Synthèse de  $\text{Na}_{20}[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8] \cdot 58\text{H}_2\text{O}$  **{Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>}**: on dissout  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$  (0,140 g, 0,208 mmol) et  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,021 g, 0,104 mmol) dans 5 mL de tampon 0,5 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH = 6,9). On chauffe à 80 °C sous agitation. Après dissolution de tous les réactifs, le pH du mélange réactionnel est ajusté à 6,9-7,0 par addition d'une solution 1 M NaOH. La solution obtenue est chauffée à 80 °C pendant une heure. Après refroidissement à température ambiante, on filtre, et on laisse cristalliser à température ordinaire dans un récipient ouvert. Des cristaux orange-rouge sous forme d'aiguilles sont obtenus au bout de plusieurs jours. Ils sont filtrés et séchés à l'air. Rendement: 0,033 g (21 % basé sur Pd). Analyse élémentaire: (%) calculés: Na, 8,45; Cu, 2,34; Pd, 43,03; P, 6,83. (%) trouvés: Na, 8,53; Cu, 2,29; Pd, 42,45; P, 6,99. IR (pastilles de 2 % de KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1634 (m), 1087 (s), 973 (s), 934 (s), 678 (sh), 614 (s), 580 (sh), 551 (m), 444 (m). UV-vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$ ): 250-254 et 396-400 nm.

Ce polyanion contient le plus grand nombre d'ions palladium connu à ce jour dans la chimie des polyoxométallates. Chaque ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  présente la très rare coordination avec huit groupement oxo. Le polyanion **Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** a été synthétisé dans un milieu tamponné à pH = 6,9. Il est stable à l'air et à la lumière à l'état solide, est soluble dans l'eau et peut être recristallisé de manière répétée à partir de solutions aqueuses. En particulier, le pH du milieu réactionnel est crucial pour la formation de **Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>**. Par exemple, à un pH légèrement inférieur (6,6-6,7), on observe la formation de cristaux octaédriques rouge-sombre d'un sel de sodium hydraté  $\{\text{CuPd}_{12}\text{P}_8\}$  dont la structure cristalline et les propriétés seront bientôt présentées en détail ailleurs (maille élémentaire: tétragonale; groupe d'espace  $P_{4/m}$ ,  $a = 14,9249(8)$  Å;  $c = 20,1530(9)$  Å;  $V = 4480,11(63)$  Å<sup>3</sup>;  $T = 173(2)$  K). Dans un domaine

de pH intermédiaire entre 6,7 et 6,9, on obtient un mélange des deux composés. En l'absence des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , une synthèse analogue conduit au POM de forme étoile  $\text{Pd}_{15}$  [44].

L'analyse par rayons X du monocristal montre que le polyanion  $\text{Pd}_{22}\text{Cu}_2\text{P}_{12}$  est constitué de deux fragments  $\{\text{CuPd}_{11}\text{P}_6\text{O}_{32}\}$  reliés par quatre ponts hydroxo. La structure de chaque brique élémentaire  $\{\text{CuPd}_{11}\text{P}_6\text{O}_{32}\}$  rappelle celle de  $\text{Pd}_{13}\text{L}_8$ , l'ion central  $\text{Pd}^{\text{II}}$  étant remplacé par  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , avec l'absence d'un côté  $\{\text{PdP}_2\text{O}_8\}$  du cube. On peut également considérer la structure du polyanion comme la fusion de deux unités lacunaires  $\{\text{CuPd}_{11}\text{P}_6\}$ . De même que pour toute la famille des  $\text{Pd}_{13}\text{L}_8$ , les deux ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  encapsulés dans  $\text{Pd}_{22}\text{Cu}_2\text{P}_{12}$  sont encapsulés dans un champ de ligands cubique distordu  $\{\text{O}_8\}$ . Compte tenu de la symétrie du polyanion  $\text{Pd}_{22}\text{Cu}_2\text{P}_{12}$ , le cube  $\{\text{O}_8\}$  est étiré de façon disproportionnée le long de l'un de ses plans diagonaux, le plan horizontal  $\text{O}_4$  du Schéma II-10. Ainsi les distances Cu-O sont très longues pour les deux oxygènes en position cis du plan diagonal ( $\text{O}_{89}$  et  $\text{O}_{011}$ , 2,759(6)-2,839(6) Å), quelque peu étiré pour les deux autres oxygènes du même plan (2,274(6)-2,290(6) Å) et sont dans la fourchette normale pour les quatre autres oxygènes restants du motif cuboïde  $\{\text{O}_8\}$ . La sphère de coordination des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de  $\text{Pd}_{22}\text{Cu}_2\text{P}_{12}$  peut être décrite comme un cube fortement distordu (avec un nombre de coordination de 8) ou, si l'on fait abstraction des très longues liaisons Cu-O, peut-être comme un prisme trigonal (nombre de coordination 6) avec les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  déplacés vers une des faces carrées (la distance  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\{\text{face } \text{O}_4\}$  est de 0,166(2) Å).

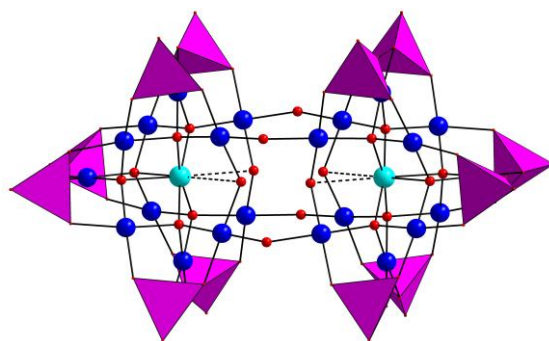


Schéma II-10: Représentation combinée boules/bâtons et polyèdre de  $\text{Pd}_{22}\text{Cu}_2\text{P}_{12}$ . Code de couleurs: Cu, turquoise; Pd, bleu; O, rouge;  $\{\text{PO}_4\}$ , tétraèdre violet.

En ce qui concerne les liaisons des ions  $\text{Pd}^{\text{II}}$  avec les oxygènes du cuboïde  $\{\text{O}_8\}$ , ce dernier peut être subdivisé en deux groupes: six oxygènes formant des ponts  $\mu_4$ , chacun étant coordonné par un ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et trois ions  $\text{Pd}^{\text{II}}$  (Pd-O 1,929(6) – 2,012(6) Å) et deux oxygènes formant des ponts  $\mu_2$  coordonnés par deux centres Pd (Pd-O 2,008(6) – 2,034(6) Å). Tous les ions  $\text{Pd}^{\text{II}}$  du fragment  $\{\text{CuPd}_{11}\text{P}_6\text{O}_{32}\}$  présentent la géométrie de coordination plan carrée attendue et sont coordonnés à deux oxygènes du motif interne  $\{\text{O}_8\}$ . Sept des onze ions  $\text{Pd}^{\text{II}}$  de chaque demie unité  $\{\text{Pd}_{11}\text{CuP}_6\}$  complète sa coordination plan carrée par des oxygènes de deux groupements phosphate tétraédriques voisins (Pd-O 2,005(6) –

2,070(6) Å ; P-O 1,53(6) – 1,573(7) Å). Les quatre centres Pd<sup>II</sup> restants complètent leur sphère de coordination plan carrée par un atome d'oxygène d'un hétéro-groupe phosphate (Pd-O 2,005(6) – 2,021(6) Å; P-O 1,547(6) – 1,568(7) Å) et par un atome d'oxygène formant un pont  $\mu_2$  et appartenant au groupe hydroxo (vide infra) reliant les deux fragments {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>} (Pd-O 2,026(6) – 2,035(6) Å). A l'état solide, les polyanions **Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** sont individuellement entourés par des contre-ions sodium et des molécules d'eau formant une charpente faite de solides liaisons hydrogène et d'interactions Na<sup>+</sup>...OH<sub>2</sub> et Na<sup>+</sup>...OPO<sub>3</sub>. L'analyse DRX et l'analyse élémentaire sont tous deux en accord avec la présence de 20 ions Na<sup>+</sup> dans **Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>**. Ceci nécessite l'ajout de huit protons pour neutraliser la charge négative du polyoxopalladate en question. En utilisant les calculs de sommes de liaisons de valence (BVS) [47], quatre des huit protons de la structure **Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** peuvent être associés sans équivoque avec les quatre oxygènes formant les ponts  $\mu_2$  et reliant les deux unités {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>O<sub>32</sub>} (voir Schéma II-10). Un proton supplémentaire est très probablement situé au centre d'inversion de **Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>**, entouré par un carré de quatre oxygènes (O89, O011 et ceux résultant de l'inversion), séparés l'un de l'autre par 2,53 et 2,69 Å. Cette interprétation est en accord avec l'observation d'une densité électronique au centre d'inversion dans la carte de différence de Fourier. Les trois protons restants sont répartis de manière désordonnée sur les dix oxygènes terminaux des douze groupes phosphates en couronnes (P-O 1,513(6) – 1,533(7) Å).

La présence des groupements hydroxo pontants dans **Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** est en parfait accord avec le rôle très important du pH dans l'auto-assemblage de ce polyanion. Le fait que des ions OH<sup>-</sup> soient disponibles semble conduire à la dimérisation apparente des motifs «lacunaires» {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>}, issus de l'espèce {CuPd<sub>12</sub>P<sub>8</sub>} caractérisée très récemment (maille élémentaire: tétragonale; groupe d'espace  $P_{4/m}$ ,  $a = 14,9249(8)$  Å;  $c = 20,1530(9)$  Å;  $V = 4480,11(63)$  Å<sup>3</sup>;  $T = 173(2)$  K). Bien entendu, des essais sont en cours pour essayer d'isoler et de caractériser l'intermédiaire {CuPd<sub>11</sub>P<sub>6</sub>}, car nous pensons que cet ion formellement «mono-lacunaire» pourrait avoir une chimie aussi riche et diverse que celle des ions mono-lacunaires {XW<sub>11</sub>} de Keggin.

Les caractérisations électrochimiques sont renvoyées au chapitre sur les applications liées à l'énergie.

### **II.1.2.6. Une nouvelle molécule dans la nouvelle et courte série des POMs à fortes nucléarités en groupes manganèse-oxo: [Mn<sub>19</sub>(OH)<sub>12</sub>(SiW<sub>10</sub>O<sub>37</sub>)<sub>6</sub>]<sup>34-</sup>**

(Bassem S. Bassil, Masooma Ibrahim, Rami Al-Oweini, Marie Asano, Zhenxing Wang, Johan van Tol, Naresh S. Dalal, Kwang-Yong Choi, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Ulrich Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011 sous presse)

A l'heure actuelle, on connaît peu de POMs contenant des groupes manganèse-oxo en grand nombre tels que {[XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sub>2</sub>[Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}<sup>12-</sup> (X = Si, Ge) [48] et [Mn<sup>III</sup><sub>13</sub>Mn<sup>II</sup><sub>12</sub>O<sub>12</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>4</sub>]<sup>31-</sup> [49].

Récemment, nous avons réussi à synthétiser le 60-tungsto-6-silicate contenant 19 Mn(II), que nous avons isolé sous la forme d'un sel de sodium hydraté,  $\text{Na}_{34}[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6] \cdot 115\text{H}_2\text{O}$  **{Na-1}**.

### II.1.2.6.a. Synthèse de $\text{Na}_{34}[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6] \cdot 115\text{H}_2\text{O}$ **{Na-1}**

On dissout  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,13 g, 0,63 mmol) dans 20 mL d'eau. Puis on ajoute  $\text{Na}_{10}[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$  [50] sous forme solide (0,50 g, 0,20 mmol) et on agite jusqu'à obtention d'une solution jaune clair. Le pH du mélange est ajusté à 8,0 avec 4 M NaOH. La solution trouble est agitée pendant 30 min à température ordinaire. Puis on ajoute  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (0,50 g, 3,0 mmol) solide par petites portions tout en maintenant le pH à 8 avec HCl aqueux. Le mélange est chauffé à 70 °C pendant une heure, on laisse refroidir jusqu'à la température ordinaire et on filtre. On laisse évaporer le filtrat à température ordinaire dans un récipient ouvert. Au bout de deux semaines, un produit cristallin brun commence à apparaître. On laisse l'évaporation continuer jusqu'à ce que le niveau de la solution descende presque à celui du solide. On recueille le produit par filtration et on sèche à l'air. Rendement: 0,040 g (6,5 %). IR (pastilles à 2 % KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 988 (f), 945 (m), 890 (F), 790 (F), 707 (m), 650 (m), 535 (m).

Analyse élémentaire pour **{Na-1}**: % calculés (trouvés): Na, 4,1 (4,2); Si, 0,89 (0,86); Mn, 5,54 (5,61); W, 58,5 (59,1).

La diffraction des Rayons X sur monocristal révèle que le polyanion **{1}** est composé par l'assemblage d'un groupement cationique  $\{\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}\}^{26+}$  ( $\text{Mn}_{19}$ ) stabilisé par six unités dilacunaires  $[\alpha\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37}]^{10-}$ , ce qui conduit à une structure de groupe de symétrie ponctuelle  $S_6$  (Schéma II-11a). A notre connaissance, **{1}** représente le POM de plus haute nucléarité en Mn connu à ce jour. Tous les 19 ions Mn(II) se trouvent dans le même plan, formant une structure hexagonale fondée sur des octaèdres  $\text{MnO}_6$  partageant des arêtes communes. Les ions Mn(II) de  $\text{Mn}_{19}$  sont reliés par un total de 12 ponts  $\mu_3$ -hydroxo, comme le montrent les calculs de sommes de liaisons de valence [47] (Tableau S1). La nanofeuille des 19 Mn discrets (Schéma II-11b) est tenue en place par six unités dilacunaires  $[\alpha\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37}]^{10-}$ , via des ponts  $\mu_4$ -,  $\mu_3$ -, et  $\mu_2$ -oxo. L'ion Mn(II) central de  $\text{Mn}_{19}$  est relié aux six ions Mn(II) voisins, ce qui donne un fragment de cœur  $\text{Mn}_7$  compact analogue à une structure de type Anderson-Evans [51]. Ce fragment comprend aussi la structure brucite hexagonale la plus compacte, avec les ions Mn(II) situés dans les trous octaédriques. Ce motif de base  $\text{Mn}_7$  a été observé dans plusieurs complexes de coordination [52,53].

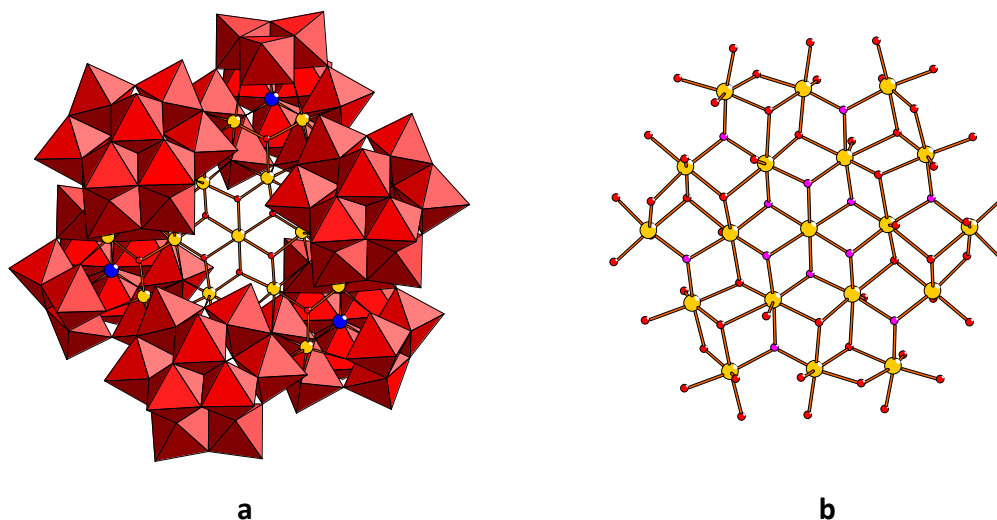


Schéma II-11: (a) Représentation combinée polyèdre/boules et batons de  $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$  {1}. (b) Représentation en boules et batons du Coeur  $\text{Mn}_{19}$ -oxo-hydroxo dans {1}. Oxygènes protonés en rose. Code couleur:  $\text{WO}_6$  octaèdres rouges, Si boules bleus, Mn boules jaunes, O boules rouges.

Il est intéressant de remarquer que les six Mn(II) externes sont tous sept fois coordonnés, chacun présentant quatre liaisons «normales» Mn-O (ca 2,1-2,2 Å) et trois liaisons longues Mn-O (ca 2,4-2,6 Å). Les calculs de sommes de liaisons de valence montrent la contribution combinée d'environ 1,5 liaisons de valence des quatre liaisons les plus courtes et 0,5 des trois liaisons longues, ce qui aboutit au total attendu de 2 pour chacun des six Mn(II) (Tableau II-2). La coordination 7 pour des ions Mn(II) n'est pas inhabituelle et a été observée précédemment en chimie de coordination [54]. Le noyau  $\text{Mn}_7$  lui-même est entouré d'un anneau de 12 ions Mn(II) qui sont tous hexacoordinés à la façon d'un octaèdre distordu avec des longueurs de liaisons Mn-O allant de 2,02(3) à 2,37(2) Å. Ces douze ions Mn(II) sont regroupés en six paires partageant des arêtes, chacun remplissant les sites vacants des six unités  $[\alpha\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37}]^{10-}$ . L'analyse thermogravimétrique effectuée sur {Na-1} donne 115 molécules d'eau de cristallisation, en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire.

Tableau II-2: Valeurs des sommes de liaisons de valence pour les atomes d'oxygène et de manganèse du noyau {Mn<sub>19</sub>} dans Na<sub>34</sub>[Mn<sub>19</sub>(OH)<sub>12</sub>(SiW<sub>10</sub>O<sub>37</sub>)<sub>6</sub>].115H<sub>2</sub>O {Na-1}.

$\mu_3$ -O (3Mn-O)	BVS value	Mn (6-coord.)	BVS value
O10M	1,17	Mn1	2,21
O27M	1,17	Mn2	2,17
O58M	1,15	Mn3	2,24
O70M	1,12	Mn4	2,26
O80M	1,13	Mn5	2,14
O79M	1,11	Mn6	2,10
$\mu_4$ -O (3Mn-O-W)	BVS value	Mn9	BVS value
O7A	2,04	Mn (7-coord.)	BVS value
O10A	2,06	Mn7	1,96
O17A	2,07	Mn8	1,96
O28A	2,04	Mn10	1,87
O29A	1,99		
$\mu_3$ -O (2Mn-O-W)	BVS value		
O8A	2,16		
O18A	1,91		
O19A	2,02		
O30A	2,02		

## II.2. Molécules utilisées pour des problèmes environnementaux

### II.2.1. Trois molécules anciennes pour de nouvelles applications

Parmi les molécules décrites dans cette rubrique, celles désignées dans la suite par (Co<sup>II</sup>)<sub>6</sub>, (Co<sup>II</sup>)<sub>7</sub> et (Ni<sup>II</sup>)<sub>6</sub> ont été synthétisées, caractérisées électrochimiquement et publiées avant le démarrage du présent travail. Nous en reprenons ici les synthèses et les grandes lignes des caractérisations, y compris la stabilité en solution, dans la mesure où les résultats peuvent éclairer et compléter les observations effectuées plus tard en photochimie sur ces composés. Toutes les autres espèces ont été synthétisées et caractérisées au cours de ce travail.

#### II.2.1.1. Un POM de nucléarité élevée en nickel: [Ni<sub>6</sub>As<sub>3</sub>W<sub>24</sub>O<sub>94</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>17-</sup>

(Israel M. Mbomekalle, Bineta Keita, Martine Nierlich, Ulrich Kortz, Patrick Berthet, Louis Nadj, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5143-5152.)

##### II.2.1.1.a. Synthèses

La première étape est la synthèse du précurseur Na<sub>9</sub>[ $\alpha$ -AsW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>].13H<sub>2</sub>O.

On ajoute 8,00 g (1,61 mmol) de  $K_7[H_4AsW_{18}O_{62}] \cdot 18H_2O$  (synthétisé suivant la procédure que nous avons récemment décrite) [55] dans 20 mL d'eau sous agitation et à température ambiante, suivis par l'addition de 8,00 g (57 mmol) de  $NaClO_4 \cdot H_2O$ . La solution est vigoureusement agitée, puis refroidie dans un bain de glace pendant 2 h environ. Le  $KClO_4$  solide formé est séparé par filtration, puis on ajoute environ 5 g de  $NaCl$  solide au filtrat jaune. A cette étape, on ajoute 25 mL de  $Na_2CO_3$  M, ce qui entraîne une décoloration lente de la solution. Après environ 15 min, un précipité blanc commence à apparaître, mais on continue à agiter la solution (pH = 8,5) pendant 15 min supplémentaires. Le précipité est ensuite séparé par filtration et lavé successivement avec 1 M  $NaCl$ , de l'éthanol et de l'éther diéthylique. Le solide est séché à l'air. On obtient 1,85 g de  $Na_9[\alpha-AsW_9O_{34}] \cdot 13H_2O$  en se fondant sur la spectroscopie IR et l'électrochimie, avec comme référence le produit obtenue par la méthode de la littérature [56]. IR pour  $Na_9[\alpha-AsW_9O_{34}] \cdot 13H_2O$  (pastilles de KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 948(s), 848 (s), 794(s), 703(s), 514(m).

Synthèse de  $Na_{16,5}Ni_{0,25}[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2] \cdot 54H_2O$  {Na-1}

et  $Na_{11}[Ni_3Na(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2] \cdot 30,5H_2O$  {Na-2}.

On ajoute 0,630 g (2,65 mmol) de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  dans 50 mL d'une solution de  $NaCl$  1 M sous agitation. Puis on ajoute 4,00 g (1,47 mmol) de  $Na_9[\alpha-AsW_9O_{34}] \cdot 13H_2O$  (synthétisé comme décrit ci-dessus) par petites portions sur une durée de 5 min. La solution est chauffée à 60 °C pendant 30 min environ dans un bain marie et ensuite filtrée. Le filtrat vert et limpide est placé dans un réfrigérateur (4°C). Après plusieurs mois, des cristaux jaune-vert se forment (0,30 g, rendement 8 %) correspondant au polyanion  $[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2]^{17-}$ . IR pour  $Na_{16,5}Ni_{0,25}[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2] \cdot 54H_2O$  (pastilles de KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 953 (s), 883 (s), 854 (sh), 754 (s), 704 (s), 514 (m). Analyse élémentaire: (%) Calculés (Trouvés) pour  $Na_{16,5}Ni_{0,25}[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2] \cdot 54H_2O$ : As 2,85 (2,87); W 55,9 (57,3); Ni 4,65 (4,53); Na 4,80 (5,16).

Après avoir recueilli par filtration le produit décrit ci-dessus, le filtrat est laissé à l'air. Un composé cristallin jaune (0,41 g, rendement 10 %) qui est le polyanion  $[Ni_3Na(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2]^{11-}$  est obtenu au bout de plusieurs jours. IR pour  $Na_{11}[Ni_3Na(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2] \cdot 30,5H_2O$  (pastilles de KBr,  $v/cm^{-1}$ ): 953 (s), 892 (s), 839 (sh), 726(s), 511 (m). Analyse élémentaire: (%) Calculés (Trouvés) pour  $Na_{11}[Ni_3Na(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2] \cdot 30,5H_2O$ : As 2,68 (2,75); W 59,26 (62,5); Ni 3,15 (3,37); Na 4,94 (5,53). Dans nos applications, nous nous intéresserons uniquement au polyanion  $[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2]^{17-}$  {1}. Il est constitué de deux entités de Keggin  $B-\alpha-(Ni_3AsW_9O_{40})$  reliées par un unique fragment  $AsW_6O_{16}$  (voir Schéma II-11).

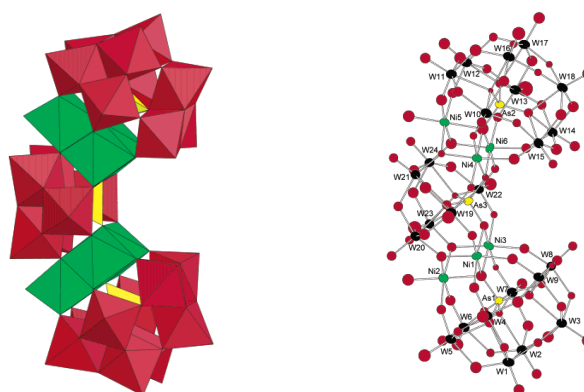


Schéma II-11: (A) Représentation polyédrale de {1}. Les polyèdres  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{WO}_6$  et  $\text{NiO}_6$  sont respectivement jaune, rouge et vert. (B) Représentation en boules et bâtons de {1}.

L'arrangement de tous ces fragments les uns par rapport aux autres conduit à une structure en forme de banane de symétrie idéalisée  $C_{2v}$ . Il est également possible de considérer ce polyanion comme une structure de sandwich double, ce qui insiste sur l'existence de deux triades distinctes  $\text{Ni}_3\text{O}_{13}$  formées par des octaèdres  $\text{NiO}_6$  ayant des arêtes communes. Les clusters trimériques nickel-oxo sont séparés l'un de l'autre par l'entité tungstoarsénate centrale  $\text{AsW}_6\text{O}_{16}$ . Cette architecture de polyanion a été rapportée pour la première fois par Coronado et al. dans le cas de tungstophosphate contenant du cobalt,  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  [57]. Cependant, dans ce cas, la position de l'atome central tétraédrique est occupée par un atome de cobalt supplémentaire et le fragment métal-oxo (de l'entourage) qui l'encapsule contient un atome de W supplémentaire. Les trois centres nickel de chaque triade de {1} ne sont pas équivalents, parce qu'un seul d'entre eux possède une molécule d'eau terminale. Ce fragment à trois nickel ressemble à celui du tungstophosphate récemment rapporté,  $[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$   $\{\text{Ni}_3\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ , avec une structure de type sandwich [58]. Cependant, dans ce polyanion, tous les deux fragments servant de couronnes sont composés d'entités de Keggin  $B\text{-PW}_9\text{O}_{34}$ , tandis que dans {1}, les deux fragments couronnes sont différents l'un de l'autre. En fait, le polyanion {1} peut être considéré comme un intermédiaire dans la formation de l'espèce trinickel «normale» de type sandwich,  $[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$  {2}; (voir Schéma II-12).



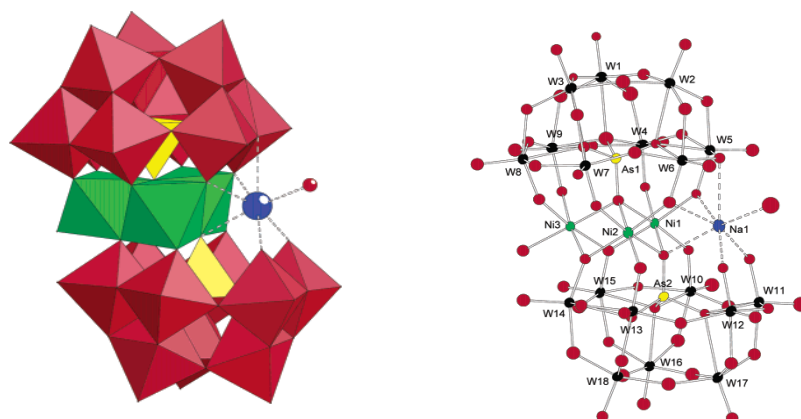


Schéma II-12: (A) Représentation en boules/bâtons et polyédrale de {2}. Les polyèdres  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{WO}_6$  et  $\text{NiO}_6$  sont respectivement jaune, rouge et vert. Na, boule bleu; la molécule d'eau terminale est en boule rouge. (B) Représentation en boules et bâtons de {2}.

Les deux clusters  $\text{Ni}_3\text{O}_{13}$  du polyanion {1} sont cristallographiquement indépendants parce que toute la molécule est présente dans l'unité asymétrique. Tous les centres Ni possèdent une coordination octaédrique, les distances nickel-oxygène sont celles attendues, (1,95-2,17(4) Å), ainsi que les longueurs de liaisons et les angles des structures tungstène-oxo. Les calculs de sommes de liaisons de valence confirment que les molécules d'eau terminales de  $\text{Ni}_2$  et  $\text{Ni}_5$  sont les seuls oxygènes protonés de {1} [47]. Ceci conduit à une charge de 17- pour {1}, qu'il faut neutraliser par le nombre approprié de contre-ions dans le réseau. Il n'a été possible de dénombrer que 9.5 ions sodium par diffraction des rayons X (XRD), ce à quoi l'on pouvait s'attendre compte tenu du désordre. Cependant, le XRD permet aussi d'identifier sans ambiguïté la présence d'une très petite quantité de nickel(II) comme contre-ion, de l'ordre de 25 % d'un ion nickel pour chaque polyanion. Cette observation a été confirmée et l'ensemble de tous les contre-ions dans le réseau de Na-1 (16,5 Na et 0,25  $\text{Ni}^{2+}$ ) a été établi par analyse élémentaire.

### II.2.1.1.b. Caractérisations électrochimiques

Dans la mesure où {1} et {2} se forment à partir du même bain, il est intéressant de chercher à les distinguer par électrochimie. Les CVs de la Figure II-7 montrent clairement que cette distinction est possible. En accord avec la différence des charges des deux polyanions, le plus fortement négatif, c'est-à-dire {1}, est légèrement plus difficile à réduire que {2}.

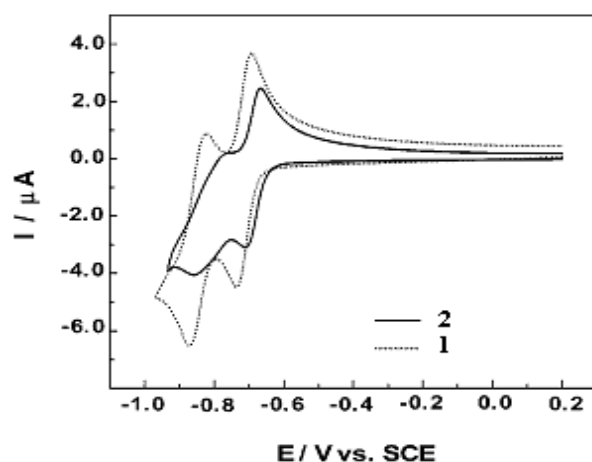


Figure II-7: Comparaison des voltammogrammes de {1} et {2}. Electrolyte: 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  pH = 3. Concentration:  $2 \times 10^{-4}$  M. Electrode de travail: Carbone vitreux. Electrode de reference: SCE.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

La coulométrie à potentiel contrôlé à  $-0,730 \text{ V}$  dans un milieu de pH = 3, indique la consommation de 4 électrons par molécule sur la première vague de {2}. Puisque les deux composés ont certainement des coefficients de diffusion différents, on ne peut se fonder sur la simple comparaison des intensités de courants de pics pour déterminer de manière précise le nombre d'électrons de {1}. On peut cependant conclure aisément que ce nombre d'électrons est plus élevé dans le cas de {1}. On trouve, en accord avec cette conclusion, qu'une coulométrie à potentiel contrôlé sur la première vague de {1} consomme 6 électrons par molécule. Les effets de pH ont également été étudiés. En effet, à l'exception de  $\text{Ni}_3\text{PW}_{18}$ , tous les complexes de type sandwich de la littérature possèdent des domaines étroits de stabilité en pH. Dans ce but, le spectre UV-vis de ce polyanion a été enregistré et comparé avec celui obtenu au bout de 24 h d'attente. A pH = 2, on trouve le maximum d'absorption de {1} à 255 nm. La position exacte du pic ainsi que la forme du spectre varient légèrement avec le pH du milieu. Finalement, on trouve que {1} est stable au moins entre pH = 1 à 7 et peut-être dans un domaine plus large. Comme prévu, les vagues de réduction des centres  $\text{W}^{\text{VI}}$  se déplacent en direction des potentiels négatifs, par exemple, lorsque le pH passe de 3 à 5 (pics de réduction à pH = 3: 0,736 V et 0,870 V; à pH = 5: 0,910 V et 1,026 V vs. SCE, sur une électrode en carbone vitreux, à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### II.2.1.2 Un POM de nucléarité élevée en cobalt: $[\{Co_3(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(B-\beta-SiW_8O_{29}(OH)_2)\}_2]^{22-} (Co^{II})_6$

(Bassem S. Bassil, Ulrich Kortz, Anca S. Tigan, Juan M. Clemente-Juan, Bineta Keita, Pedro de Oliveira, Louis Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9360-9368.)

#### II.2.1.2.a. Synthèse

##### Synthèse de $K_{10}Na_{12}[\{Co_3(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(B-\beta-SiW_8O_{29}(OH)_2)\}_2] \cdot 49H_2O$ {KNa-1}

On dissout 0,19 g de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,79 mmol) dans 20 mL d'un tampon acétate de pH = 4,8. Puis on ajoute 1,0 g (0,36 mmol)  $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]$ . La solution est ensuite maintenue sous agitation pendant 30 min à 50 °C. On la laisse ensuite revenir à température ambiante et on filtre. On ajoute au filtrat 1 mL d'une solution 1 M en KCl, puis on laisse la solution s'évaporer à température ambiante. Au bout d'environ 2 semaines, il se forme des cristaux violets convenables pour la diffraction des rayons X (rendement 0,17 g, 38 %). Il faut noter que même en l'absence de l'addition de la solution de KCl, des cristaux de **KNa-1** se forment. Cependant, ce processus peut être accéléré par l'addition d'ions potassium. De plus, le même anion **{1}** peut être obtenu si la réaction précédente est effectuée dans l'eau à pH = 4,8, toutes choses égales par ailleurs. En fait, nous avons découvert que **{1}** peut être synthétisé jusqu'à pH = 7, comme le montre le suivi par spectroscopie IR sur des précipités solides. IR pour **KNa-1** (pastilles de KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 989(sh), 945(m), 885(s), 847(s), 789(m), 723(s), 619(sh), 534(w), 493(w). Analyse élémentaire: (%) Calculés pour **KNa-1**: K, 3,8; Na, 2,7; W, 60,4; Co, 3,4; Si, 1,1. (%) trouvés: K, 3,7; Na, 3,0; W, 61,2; Co, 3,3; Si, 1,3.

Le polyanion **{1}** (Schéma II-13) est constitué de deux fragments sandwich équivalents disposés presque orthogonalement l'un à l'autre. Il est intéressant de remarquer que chaque fragment sandwich se compose de deux unités Keggin différentes. L'un d'eux est le fragment  $(B-\beta-SiW_8O_{34})$  observé pour la première fois très récemment dans un autre silicotungstate contenant  $Co^{2+}$  [59]. L'autre unité Keggin est le fragment  $(B-\beta-SiW_9O_{34})$  qui n'a jamais été observé dans la chimie des polyanions.

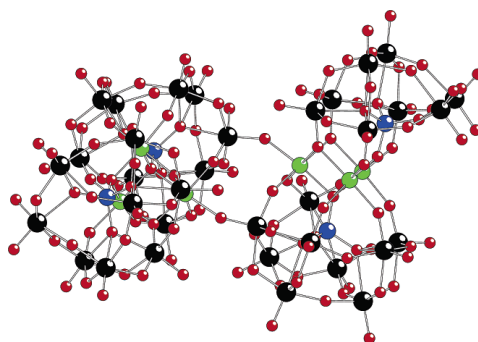


Schéma II-13: Présentation en boules et bâtonnets du dimère  $[\{Co_3(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(B-\beta-SiW_8O_{29}(OH)_2)\}_2]^{22-}$  {1}. Code couleur: W (noir), Co (vert), Si (bleu), et O (rouge).

Ces deux unités Keggin différentes sont retenues ensemble par trois ions cobalt, conduisant à une structure sandwich asymétrique (symétrie  $C_1$ ), de formule hypothétique  $[\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(B-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\beta\text{-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)]^{11-}$  **{1a}**, (voir Schéma II-14). La diffraction des rayons X sur monocristal montre, qu'à l'état solide, deux molécules **{1a}** sont reliées par deux liaisons équivalentes Co-O-W' conduisant au dimère **{1}**. L'ion cobalt «externe» d'un fragment sandwich est relié, via un pont oxo, à un atome de W de la couronne appartenant à une triade n'ayant pas subi de rotation de l'unité ( $B-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}$ ) de l'autre fragment sandwich. De manière intéressante dans le cas de **{1}**, deux énantiomères identiques de **{1a}** (*dd* et *ll*) sont toujours liés, ce qui donne un ensemble chiral de symétrie  $C_2$ . Cependant, comme les deux énantiomères sont présents en quantités égales à l'état solide, le polyanion cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique ( $P2_1/n$ , avec  $a = 19,9466(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 24,6607(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 34,0978(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,175(1)^\circ$ , et  $Z = 2$ ). Nous avons la preuve par chromatographie sur gel et par électrochimie que **{1}** existe même en solutions aqueuses après redissolution du matériau solide **KNa-1**.

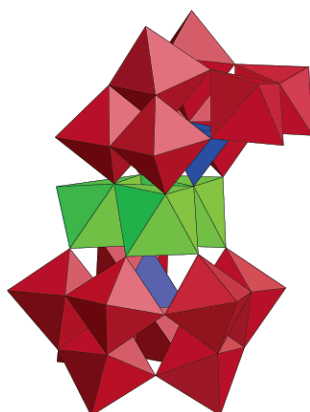


Schéma II-14: Présentation polyédrale de la sous-unité **{1}**. Code couleur:  $\text{WO}_6$  (rouge),  $\text{CoO}_6$  (vert), et  $\text{SiO}_4$  (bleu).

### II.2.1.2.b. Caractérisations électrochimiques

La stabilité de **{1}** a été évaluée grâce au suivi de son spectre UV-visible en fonction du pH sur une période d'au moins 24 h. Entre pH = 0 et 7, tous les spectres restent reproductibles en absorbance et en positions des pics d'absorption. Dans ce domaine, le spectre de **{1}** est caractérisé par deux pics relativement larges: le premier est toujours situé entre 340 et 350 nm et le second entre 360 et 370 nm. Ces pics sont mieux définis quand le pH diminue. Un recoupement de cette propriété est fourni par la voltammétrie cyclique: on peut conserver et utiliser la même solution pendant trois jours sans observer la moindre modification dans les caractéristiques voltamétriques du complexe. L'ensemble de ces observations suggère que **{1}** est stable en solution, comportement confirmé par l'estimation de sa masse moléculaire en solution par chromatographie sur gel.

La Figure II-8 montre le CV de **{1}** dans un milieu de pH = 5 (0,4 M CH<sub>3</sub>COONa + CH<sub>3</sub>COOH). Le panorama est restreint aux vagues réversibles observées dans le domaine d'électroactivité de l'électrolyte support. Deux groupes de vagues apparaissent sur la Figure II-8A, l'un dans le domaine des potentiels positifs et l'autre dans le domaine négatif vs. SCE. La vague observée dans le domaine de potentiel négatif ( $E_{pc} = -0,980$  V et  $E_{pa} = -0,710$  V vs. SCE) représente les processus redox des centres W<sup>VI</sup> et se trouve situé dans le domaine où sont observés des processus analogues pour les W des POMs à structure de type banane et ceux du type sandwich (On peut citer quelques références représentatives et les références incluses: [40, 60-68]). On observe deux couples redox réversibles dans le domaine de potentiel positif, avec  $E_{pa}^1 = +0,830$  V et  $E_{pc}^1 = +0,760$  V pour le premier et  $E_{pa}^2 = +1,016$  V et  $E_{pc}^2 = +0,946$  V pour le deuxième. Les deux systèmes sont attribués aux processus redox des centres Co<sup>2+</sup>. Il a été vérifié que les caractéristiques électrochimiques de ces couples redox sont indépendantes de la direction du balayage initial de potentiel. Par exemple, la Figure II-8B montre le panorama obtenu lorsque le programme de balayage de potentiel n'inclut jamais le domaine de réduction des centres W<sup>VI</sup>. L'importance de cette observation provient du fait qu'on aurait pu s'attendre à une possible analogie avec d'autres POMs. Il est, en effet, connu que la réduction de plusieurs anions de Keggin de structure  $\alpha$ ,  $[X^{n+}O_4W_{12}O_{36}]^{[8-n]-}$  ( $X = H_2^{2+}, B^{3+}, Si^{4+}$ ) par au moins six électrons, à des potentiels relativement négatifs, conduit à des «bruns»,  $[X^{n+}O_4(H_2O)_3W^IV_3W^VI_9O_{33}]^{[8-n]-}$ , qui, à la réoxydation, présente une vague d'oxydation irréversible à un potentiel notablement plus positif que le potentiel de formation [69]. Aucune observation de ce genre n'est faite ici. La Figure II-8B indique clairement que le panorama obtenu est indépendant des produits de réduction des centres W. Au passage, il faut noter que tous les CVs montrés sur la Figure II-8 (parties A et B) restent parfaitement reproductibles au cours des cyclages répétés.

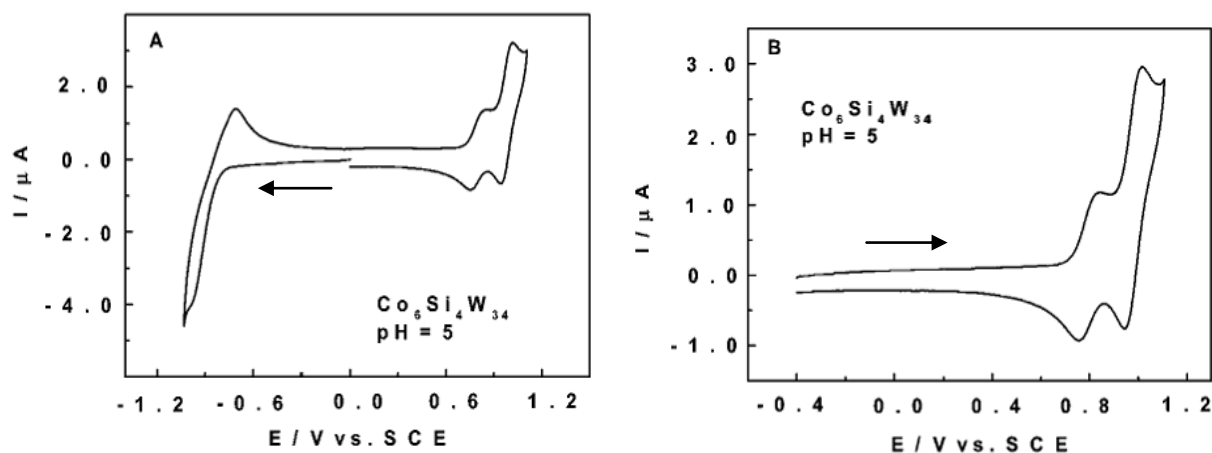


Figure II-8: Voltammogramme cyclique de **{1}** dans 0,4 M CH<sub>3</sub>COONa + CH<sub>3</sub>COOH pH = 5. Concentration:  $2 \times 10^{-4}$  M. Electrode de travail: Carbone vitreux. Electrode de référence: SCE.  $v = 10$  mV s<sup>-1</sup>. (A) Voltammogramme panoramique de **{1}**. (B) Voltammogramme restreint aux processus redox de Co<sup>2+</sup>.

La coulométrie à potentiel contrôlé a été utilisée pour confirmer que les vagues observées dans le domaine de potentiel positif sont relatives à l'oxydo-réduction des centres  $\text{Co}^{2+}$ . Dans ce but, une électrolyse initiale a été effectuée à + 0,85 V, potentiel juste légèrement plus positif que celui du pic de la première vague. L'oxydation consomme 2,02 électrons par molécule et la solution passe du rose à pêche pâle (ou pêche clair). Cette solution est stable sous atmosphère d'argon. Son CV, enregistré entre + 0,85 et + 1,20 V, indique que la seconde vague de  $\text{Co}^{2+}$  a conservé intactes ses caractéristiques voltammétriques. Ensuite, une seconde électrolyse a été effectuée à + 1,0 V sur la même solution (deuxième vague d'oxydation de la Figure II-8). La couleur de la solution reste la même mais devient de plus en plus sombre au fur et à mesure de l'avancement de l'électrolyse. Cette électrolyse consomme 4,1 électrons par molécule. Remarquons que ce résultat est en accord avec le rapport des intensités de courants qu'on pouvait déduire de la Figure II-8. L'ensemble de ces observations indique que tous les centres  $\text{Co}^{2+}$  sont oxydés à l'état  $\text{Co}^{3+}$ . La séparation de ce processus en deux vagues distinctes devrait être liée à la différence de nature des deux types de centres  $\text{Co}^{2+}$  présents dans la structure: ainsi, la première de ces vagues rencontrée dans la direction des potentiels positifs, devrait représenter le comportement redox des deux centres  $\text{Co}^{2+}$  structurellement identiques et correspondre à une vague à deux électrons; la seconde vague, avec ses quatre électrons, correspondrait aux quatre autres centres  $\text{Co}^{2+}$ . A l'époque, cette observation de vagues de  $\text{Co}^{2+}$  bien définies et réversibles dans des POMs à plusieurs centres cobalt n'avait pas de précédent. Un dernier point mérite d'être mentionné: La différence de potentiel de pic anodique – cathodique pour ces vagues multiélectroniques est de 0,070 V. En d'autres termes, les systèmes associés se comportent à peu près comme des systèmes à un électron, excepté les intensités de courant. Ces observations suggèrent que les ions  $\text{Co}^{2+}$  dans chacun des deux types d'environnement sont largement indépendants et sont réduits simultanément, un comportement qui rappelle celui rencontré avec les polymères et les dendrimères [69, 70].

### **II.2.1.3. Un deuxième POM de nucléarité élevée en cobalt: $[\{(B-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B}-\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]^{20-} (\text{Co}^{\text{II}})_7$**

(Laurent Lisnard, Pierre Mialane, Anne Dolbecq, Jérôme Marrot, Juan M. Clemente-Juan, Eugenio Coronado, Bineta Keita, Pedro de Oliveira, Louis Nadjo, Francis Sécheresse, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3525 – 3536.)

#### **II.2.1.3.a. Synthèse**

Synthèse de  $\text{K}_{20}[\{(B-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B}-\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 47\text{H}_2\text{O} \cdot \{1\}$

On dissout  $K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0,4 g, 0,13 mmol) et  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,067 g, 0,27 mmol) dans 10 mL d'eau. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 1h à température ambiante. Puis le pH est ajusté à 5 avec HCl (0,5 M) et maintenu à cette valeur pendant 15 min. On laisse la solution obtenue s'évaporer à température ambiante. Au bout d'une semaine, on obtient des cristaux parallélépipédiques, convenables pour la diffraction X. On filtre et on lave avec une solution de KCl (2 M). Rendement: 0,074 g (22 % basé sur W). IR (pastilles de KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 987 (sh), 946 (m), 893 (s), 845 (s), 798 (s), 720 (s), 629 (sh), 534 (w), 490 (w); analyse élémentaire: calculés (%) pour  $\text{H}_{112}\text{Co}_7\text{K}_{20}\text{O}_{183}\text{Si}_4\text{W}_{34}$ : W, 58,98; Co, 3,8; K, 7,39. (%) trouvés: W, 59,30; Co, 4,04; K, 6,93.

Le composé **{1}** (Schéma II-15) est constitué de deux fragments équivalents  $\{(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\}$  déjà décrits précédemment dans le composé de la même famille  $\{[(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})]_2\}^{22-}$  **{1a}** (*vide supra*) [71]. Dans chaque sous-unité, un cluster  $\{\text{Co}_3\}$  formant pratiquement un triangle équilatéral est encapsulé entre une unité  $[\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH})]^{9-}$  et un fragment  $[\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2]^{8-}$ . Les deux groupes  $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$  des fragments  $\{(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))\}$  constitutifs de **{1}** sont désordonnés sur deux positions reliées par une rotation de  $60^\circ$ . Pour **{1}** et **{1a}**, les deux groupes  $\{(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\}$  sont maintenus par des liaisons Co-O-W. Cependant, alors que dans le composé chiral **{1a}** la connexion entre les deux sous-unités a lieu à travers deux clusters trinocléaires  $\text{Co}^{\text{II}}$ , dans le composé centrosymétrique **{1}**, la connexion se fait à travers un groupe  $\{\text{CoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$  qui se trouve à un centre d'inversion. Il en résulte que, alors que dans **{1a}** les deux fragments sandwich équivalents sont presque orthogonaux l'un à l'autre, on trouve un arrangement parallèle des sous unités dans **{1}**. Le nombre de contre-ions potassium de **{1}** déterminé par analyse élémentaire, indique que ce complexe est hexaprotoné et, en accord avec les calculs effectués sur **{1a}** [71], les calculs de sommes de liaisons de valence [72] indiquent que les protons sont localisés sur les atomes d'oxygène formant des ponts  $\mu_2$ .

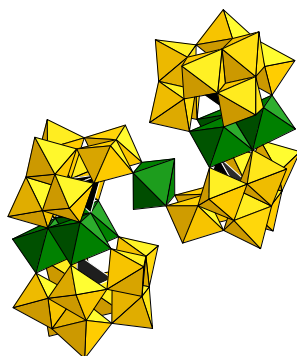


Schéma II-15: Présentation polyédrale de  $\{[(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{20-}$ . Code couleur:  $\text{WO}_6$  (jaune-orangé),  $\text{CoO}_6$  (vert), et  $\text{SiO}_4$  (noir).

### II.2.1.3.b. Caractérisations électrochimiques

La stabilité de **{1}** pour des pH de 0 à 7 a permis d'étudier son électrochimie en détail.

L'activité électrochimique des centres W et Co apparaissent dans des domaines de potentiel totalement différents. En conséquence, pour la clarté de l'exposé, les phénomènes observés dans les domaines négatif et positif (vs. SCE) seront décrits séparément. Les phénomènes observés dans un domaine ont une influence négligeable sur ceux observés dans l'autre domaine.

La spectrométrie UV-vis a montré que **{1}** est stable pendant au moins 24 h dans des milieux de pH 0 à 7. Les possibilités de rupture de **{1}** en deux monomères ou de départ d'un atome de Co de la structure principale du polyoxométallate ont été éliminées par chromatographie de filtration sur gel. Par exemple, pour illustrer la réduction des centre W, la Figure II-9 compare les deux voltammogrammes cycliques (CVs) obtenus respectivement à pH = 0,33 et pH = 5. A pH = 0,33, on observe quatre vagues chimiquement réversibles, avec des pics de réduction situés à: - 0,142, - 0,250, - 0,476 et - 0,604 V vs. SCE On peut considérer que les deux premières remplacent la vague unique obtenue à pH = 5. Ce phénomène remarquable confirme et amplifie la tendance au dédoublement de vague observée à pH = 3 (non montrée). Il est paradoxal d'observer plus souvent cette coalescence des vagues de W plutôt que leur dédoublement lorsque le pH décroît. Ce comportement inhabituel en fonction du pH a déjà été mentionné dans la littérature [73-77]. On peut rationaliser ce phénomène par l'inversion de plusieurs valeurs de pKa dans les formes réduites des POMs. L'inversion d'acidité a été démontrée pour diverses espèces réduites du 18-molybdo-2-arsenate [75]. Le même phénomène a été observé pour l'hétéropolyanion couronne,  $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$  [76] et le composé de forme satellite  $[Co_6(H_2O)_{30}\{Co_9Cl_2(OH)_3(H_2O)_9(b-SiW_8O_{31})_3\}]^{5-}$  [73]. L'inversion de pKa pourrait bien être l'explication générale de ce type de comportement en électrochimie.

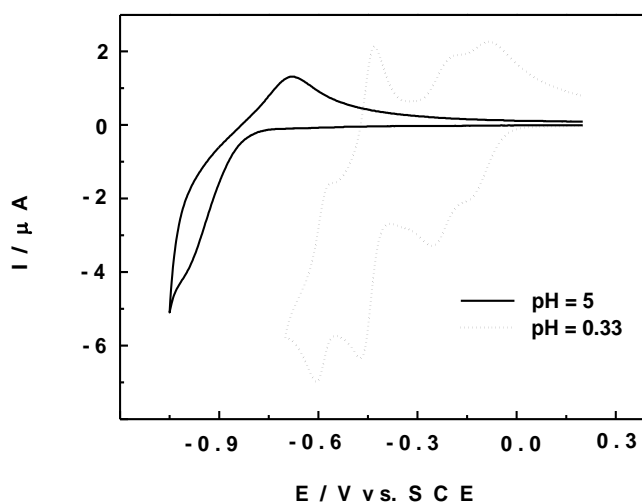


Figure II-9: Voltammogrammes de **{1}** à pH 0,33 et pH 5. Concentration:  $2 \times 10^{-4}$  M. Electrode de travail: Carbone vitreux. Electrode de référence: SCE.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



A pH = 5, on observe deux couples chimiquement réversibles sur le CV enregistré dans le domaine de potentiel positif par rapport à SCE (Figure II-10). Les pics anodiques ( $E_{pa}$ ) et cathodiques ( $E_{pc}$ ) de ces couples sont:  $E_{pa}^1 = +0,852$  V;  $E_{pc}^1 = +0,758$  V;  $E_{pa}^2 = +1,028$  V;  $E_{pc}^2 = +0,948$  V. Ces deux vagues sont attribuées aux processus impliquant les centres  $Co^{II}$  de **{1}**, comme le confirme une électrolyse à potentiel contrôlé. En effet, une première oxydation effectuée à  $+0,860$  V juste au-delà du pic d'oxydation du premier couple redox consomme  $2,0 \pm 0,1$  électrons par molécule et la couleur de la solution change de rose pâle à pêche. Cette solution est stable sous atmosphère d'argon, et en enregistrant son CV, seules les caractéristiques du second couple redox demeurent inchangées. En soumettant la solution à une deuxième électrolyse avec un potentiel fixé à  $+1,050$  V, valeur légèrement plus positive que le potentiel de pic d'oxydation de la seconde vague, la couleur pêche devient plus sombre au fur et à mesure de l'avancement du processus.. Cette oxydation consomme  $4,2 \pm 0,1$  électrons par molécule, résultat en accord avec le rapport des courants d'oxydation calculable à partir de la Figure 10.

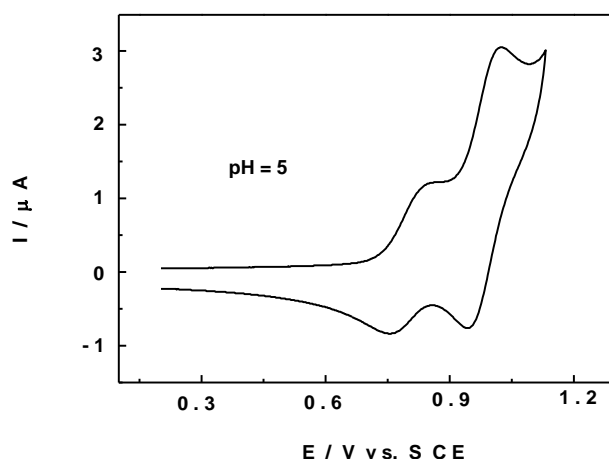


Figure II-10: Voltammogramme cyclique restreint aux processus redox de  $Co^{2+}$  du polyanion **{1}** dans pH = 5. Concentration:  $2 \times 10^{-4}$  M. Electrode de travail: Carbone vitreux. Electrode de référence: SCE.  $v = 10$  mV  $s^{-1}$ .

En soumettant la solution à des processus de re-réduction, le CV final reproduit exactement celui obtenu au début de l'expérience, les intensités de courants et les positions en potentiel étant identiques dans les deux cas. On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes: i) l'activité redox du septième  $Co^{II}$  n'a pas été détectée; ii) les six autres centres  $Co^{II}$  peuvent être oxydés à l'état d'oxydation  $Co^{III}$  en deux groupes distincts, par des étapes électroniques quasi-réversibles. Cette séparation en deux groupes différents doit être liée à l'existence de deux types de centres  $Co^{II}$  dans la structure. Ainsi la première vague observée lorsque le potentiel varie vers des valeurs positive est biélectronique et devrait représenter le comportement redox de deux centres  $Co^{II}$  structurellement

identiques. La deuxième vague qui implique quatre électrons doit être associée aux quatre atomes  $\text{Co}^{\text{II}}$ , également structurellement identiques. A notre connaissance, ces observations relatives au composé **{1}** constituent un deuxième exemple, après celui du composé  $[\{\text{Co}_3(\text{B}-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B}-\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2\}_2]^{22-}$  décrit précédemment [73] où des centres  $\text{Co}^{\text{II}}$  multiples d'un polyoxométallate montre un comportement électrochimique pratiquement réversible. En résumé, à partir de **{1}** désigné désormais par  $(\text{Co}^{\text{II}})_7$ , par souci de clarté, on obtient successivement les composés à valence mixte  $(\text{Co}^{\text{III}})_2(\text{Co}^{\text{II}})_5$  et  $(\text{Co}^{\text{III}})_6(\text{Co}^{\text{II}})$ . La spectroélectrochimie confirme que ces composés sont différents. Ces trois espèces sont suffisamment stables dans le milieu réactionnel pour être caractérisées par leurs spectres UV-vis (Figure II-11). Avant électrolyse, le spectre de  $(\text{Co}^{\text{II}})_7$  est caractérisé par une bande bien définie à 550 nm, suivie par un petit épaulement autour de 525 nm. Le spectre de  $(\text{Co}^{\text{III}})_6(\text{Co}^{\text{II}})$  présente également une bande bien définie mais à 725 nm, et dans le cas intermédiaire de la valence mixte  $(\text{Co}^{\text{III}})_2(\text{Co}^{\text{II}})_5$ , on observe des bandes à 725 et 550 nm avec l'épaulement mentionné ci-dessus à 525 nm. Une re-réduction complète à six électrons de  $(\text{Co}^{\text{III}})_6(\text{Co}^{\text{II}})$  à 0,0 V régénère un produit qui a le même spectre UV-vis que  $(\text{Co}^{\text{II}})_7$ . Pour mémoire, nous signalons que des expériences préliminaires indiquent que  $(\text{Co}^{\text{II}})_7$  catalyse la réduction du nitrite et de NO. On remarque également l'existence d'une interaction réversible avec NO et des espèces analogues.

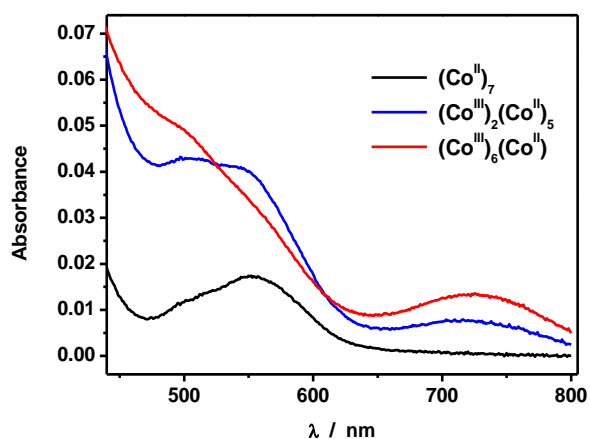


Figure II-11: Superposition des spectres UV-visible de  $(\text{Co}^{\text{II}})_7$ ,  $(\text{Co}^{\text{III}})_2(\text{Co}^{\text{II}})_5$  et  $(\text{Co}^{\text{III}})_6(\text{Co}^{\text{II}})$ .

## II.2.2. Des molécules nouvelles aux propriétés remarquables

### II.2.2.1. Le tungstophosphate en forme de roue $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) et le rôle de l'anion halogénure encapsulé

(Sib Sankar Mal, Bassem S. Bassil, Masooma Ibrahim, Saritha Nellutla, Johan van Tol, Naresh S. Dalal, Jorge A. Fernandez, Xavier Lopez, Josep M. Poblet, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Ulrich Kortz, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11636-11645.)

#### II.2.2.1.a. Synthèses

Le précurseur  $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$  est désormais bien connu et a été préparé en suivant la littérature [78]. Il est ensuite lavé avec une solution 2 M  $\text{KNO}_3$  pour enlever toute trace d'ions chlorure résiduelle résultant du procédé de synthèse du précurseur du POM.

#### Synthèse de $\text{K}_{12}\text{Li}_{13}[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ {1}.

On dissout un échantillon de  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,10 g, 0,60 mmol) dans 20 mL d'un tampon 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  à pH = 6, puis  $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$  (0,37 g, 0,025 mmol). La solution est chauffée à 80 °C pendant 1 h. Elle est filtrée après retour à la température ambiante. On laisse le filtrat s'évaporer à température ambiante dans un bécher ouvert à l'air. Au bout d'un à deux jours, un produit cristallin bleu commence à apparaître. On laisse l'évaporation continuer jusqu'à ce que le niveau de la solution atteigne celui du solide, puis on filtre et on sèche à l'air. Rendement: 0,11 g (30 %). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1137(sh), 1121(s), 1080(s), 1017(m), 979(sh), 951(sh), 932(s), 913(sh), 832(sh), 753(s), 681(s), 570(sh), 523(w), 470(w).

Analyse élémentaire: (%) calculés pour  $\text{K}_{12}\text{Li}_{13}[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ : K, 3,2; Li, 0,6; W, 59,2; Cu, 8,5; P, 1,7. (%) trouvés: K, 3,4; Li, 0,8; W, 58,8; Cu, 8,6; P, 1,6.

#### Synthèse de $\text{K}_{12}\text{Li}_{13}[\text{Cu}_{20}\text{Br}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$ {2}.

La même procédure est utilisée en remplaçant le chlorure de cuivre par  $\text{CuBr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,17 g, 0,66 mmol). La solution est filtrée à chaud. Les cristaux apparaissent au bout d'une journée. Rendement: 0,18 g (46 %). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1120, 1080, 1017, 951, 936, 904, 842, 752, 681, 523, 470. Analyse élémentaire: (%) calculés: K, 3,0; Li, 0,6; W, 56,5; Cu, 8,1; P, 1,6; Br, 0,51. (%) trouvés: K, 3,1; Li, 0,5; W, 57,9; Cu, 7,4; P, 1,6; Br, 0,47.

Synthèse de  $\text{K}_{12}\text{Li}_{13}[\text{Cu}_{20}\text{I}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$  **{3}**.

La même procédure est utilisée en démarrant avec  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,17 g, 0,66 mmol), puis on ajoute NaI (0,036 g, 0,24 mmol) avant de chauffer la solution. Les cristaux apparaissent au bout de 5-6 jours.

Rendement: 0,044 g (11 %). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1120, 1078, 1016, 948, 934, 904, 830, 752, 685, 527, 470.

Analyse élémentaire: (%) calculés: K, 3,0 ; Li, 0,6; W, 56,9; Cu, 8,2; P, 1,6; I, 0,82. (%) trouvés: K, 2,7; Li, 0,4; W, 57,0; Cu, 7,9; P, 1,6; I, 0,86.

Les trois composés cristallisent dans deux groupes d'espace tétraonaux différents :  $I_{4/m}$  pour **{1}** et **{3}**, et  $P_{4/m}$  pour **{2}**. Ces polyanions sont isostructuraux (Schéma II-16). Ils sont constitués du cluster  $\{\text{Cu}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}\}^{16+}$ , inséré dans la roue  $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ , ce qui conduit à un ensemble de symétrie  $D_{4h}$ .

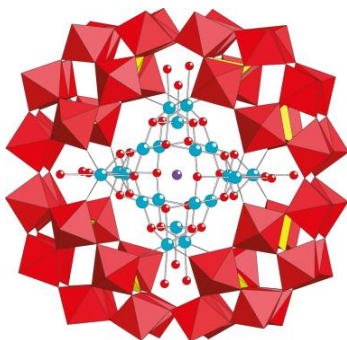


Schéma II-16: Forme polyédrique de la molécule de  $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ . Les polyèdres  $\text{WO}_6$  sont présentés en rouge,  $\text{PO}_4$  en jaune, Cu en turquoise, O en rouge et l'halogène en violet occupant le centre de la cavité.

La principale différence entre ces trois composés analogues réside dans l'identité de l'halogénure hôte inséré dans le cluster cuivre-hydroxo. Les plus courtes distances dans **{1}** (3,362(3)), **{2}** (3,369(2)), et **{3}** (3,383(3)) relatives aux huit ions  $\text{Cu}^{2+}$  à coordination plan carrée sont très similaires, ce qui indique que les différents halogénures,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  n'affectent pas de façon sensible les dimensions du cluster cuivre-hydroxo. Les déplacements chimiques du  $^{31}\text{P}$  en RMN pour des solutions de **{1}** (-29,3 ppm), **{2}** (-29,1 ppm), et **{3}** (-29,3 ppm), sont très semblables, ce qui indique que le remplacement d'un halogénure par un autre n'a pas d'effet significatif (voir Figure II-12).

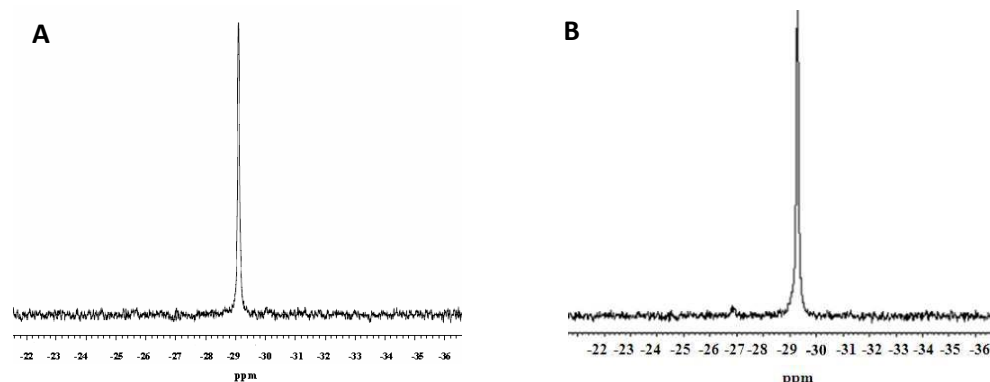


Figure II-12: (A) Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  du polyanion {2} dans  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante. (B) Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  du polyanion {3} dans  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante.

Les caractérisations électrochimiques sont renvoyées au chapitre sur les applications environnementales.

### II.2.2.2. Nouveaux dérivés du tungstophosphate en forme de roue: modification du tungsto-48-phosphate-8, $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ , par du cobalt, du manganèse, du nickel ou du vanadium

(Bassem S. Bassil, Masooma Ibrahim, Sib Sankar Mal, Andreas Suchopar, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Saritha Nellutla, Johan van Tol, Naresh S. Dalal, Ulrich Kortz, *Inorg. Chem.*, **2010**, 4949-4959.)

#### II.2.2.2.a. Synthèses

Le précurseur  $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$  est désormais bien connu et a été préparé en suivant la littérature [70]. Il est identifié par IR et par RMN  $^{31}\text{P}$ .

#### Synthèse de $\text{K}_{12}\text{Li}_{16}\text{Co}_2[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$ {KLi-1}.

On dissout un échantillon de  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,079 g, 0,33 mmol) dans 20 mL d'un tampon 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  à pH = 5,3 et on ajoute ensuite  $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$  (0,19 g, 0,013 mmol). La solution est chauffée à 80 °C pendant 1 h et filtrée à chaud. On laisse le filtrat s'évaporer à température ambiante dans un bécher ouvert. Après 4-5 jours, un produit cristallin rose sombre commence à apparaître. On laisse l'évaporation continuer à température ambiante pendant deux semaines supplémentaires jusqu'à ce que le niveau de la solution approche celui du solide. Le solide est alors recueilli par filtration et séché à l'air. Rendement: 0,13 g (70 %). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1136(s), 1083(s), 1017(m), 931 (sh), 911(sh), 793(s), 676(s), 525(w), 462(w). Analyse élémentaire: (%) calculés (trouvés): K, 3,28 (3,27); Li, 0,78 (0,63); W, 61,63 (61,95); Co, 2,47 (2,49); P, 1,73 (1,53).

### Synthèse de $\text{K}_{12}\text{Li}_{10}\text{Mn}_3[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2]\cdot 67\text{H}_2\text{O}$ {KLi-2}

On dissout un échantillon de  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,065 g, 0,33 mmol) dans 20 mL d'un tampon 2 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  à pH = 4,0 puis on ajoute  $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$  (0,19 g, 0,013 mmol). On ajoute 6-10 gouttes d'une solution à 30 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , puis on chauffe à 80 °C pendant 1 h et on filtre à chaud. On laisse le filtrat s'évaporer à température ambiante dans un bécher ouvert. Après 2-3 jours, un produit cristallin jaune commence à apparaître. On laisse l'évaporation continuer à température ambiante pendant deux semaines supplémentaires jusqu'à ce que le niveau de la solution approche celui du solide. Le solide est alors recueilli par filtration et séché à l'air. Rendement: 0,12 g (62 %). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1138(s), 1087(s), 1018(m), 982(sh), 930(sh), 920(sh), 800(s), 685(s), 572(w), 530(sh), 463(w). Analyse élémentaire: (%) calculés (trouvés): K, 3,14 (3,26); Li, 0,46 (0,43); Mn, 2,57 (2,51); W, 61,53 (61,73); P, 1,66 (1,55).

### Synthèse de $\text{K}_{14}\text{Li}_8\text{Ni}_3[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})(\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2]\cdot 44\text{H}_2\text{O}$ {KLi-3}

On dissout  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,078 g, 0,33 mmol) dans 20 mL d'un tampon 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  à pH = 4,0 et on ajoute ensuite  $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$  (0,19 g, 0,013 mmol). On ajoute 6-10 gouttes d'une solution à 30 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , puis on chauffe à 80 °C pendant 1 h et on filtre à chaud. On laisse le filtrat s'évaporer à température ambiante dans un bécher ouvert. Après 4-5 jours, un produit cristallin vert commence à apparaître. On laisse l'évaporation continuer à température ambiante pendant deux semaines supplémentaires jusqu'à ce que le niveau de la solution approche celui du solide. Le solide est alors recueilli par filtration et séché à l'air. Rendement: 0,13 g (69 %). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1139(s), 1088(s), 1020(m), 933(sh), 918(sh), 813(s), 685(s), 468(sh). Analyse élémentaire: (%) calculés (trouvés): K, 3,5 (3,80); Li, 0,38 (0,39); Ni, 2,81 (2,76); W, 62,90 (61,85); P, 1,70 (1,60).

### Synthèse de $\text{K}_{20}\text{Li}_{16}[(\text{VO}_2)_4(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]\cdot 48\text{H}_2\text{O}$ {KLi-4}

On dissout  $\text{VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,035 g, 0,14 mmol) dans 20 mL d'un tampon 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  à pH = 5,3 et on ajoute ensuite  $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$  (0,19 g, 0,013 mmol). La solution est chauffée à 80 °C pendant 1 h et filtrée à chaud. On laisse le filtrat s'évaporer à température ambiante dans un bécher ouvert. Après une semaine, un produit cristallin marron commence à apparaître. On laisse l'évaporation continuer à température ambiante pendant deux semaines supplémentaires jusqu'à ce que le niveau de la solution approche celui du solide. Le solide est alors recueilli par filtration et séché à l'air. Rendement: 0,13 g (71 %). IR (pastilles de KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1141(s), 1090(s), 1021(m), 985(sh), 956(sh), 934(sh), 915(sh), 799(s), 697(s), 573(w), 526(sh), 465(w). Analyse élémentaire: (%)

calculés (trouvés): K, 5,54 (5,36); Li, 0,79 (0,69); W, 62,56 (60,25); V, 1,44 (1,52); P, 1,76 (1,82).  
Données de RMN pour **{KLi-4}**, RMN  $^{31}\text{P}(\text{D}_2\text{O})$ :  $\delta$ -8,1 ppm ; RMN  $^{51}\text{V}(\text{D}_2\text{O})$ :  $\delta$ -559,4 ppm.

### II.2.2.2.b. Structures

La structure de **{1}** à l'état solide (voir Schéma II-17) révèle 4 ions  $\text{Co}^{2+}$  coordonnés au côté interne de la roue formée par le précurseur cyclique tungstophosphate.

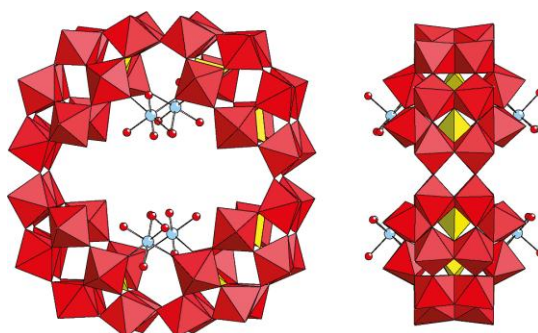


Schéma II-17: Vues de face (gauche) et de côté (droite) de  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{32-}$  **{1}**.  $\text{WO}_6$  (rouge);  $\text{PO}_4$  (jaune); Co (bleu clair); O (rouge).

Dans le détail, les sites d'ancrage sont, comme on s'y attend, les oxygènes terminaux des liaisons W-O pointant vers le centre du polyanion. Il est intéressant de remarquer que seule la moitié de ces sites est occupée (8 sur 16) par les quatre ions  $\text{Co}^{2+}$ , dont chacun est coordonné de manière cis à deux atomes O(W) appartenant à deux sous-unités adjacentes  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  avec une longueur moyenne de liaison de 2,05(2) Å. Les quatre autres sites de coordination restants sont occupés par des molécules d'eau comme ligands avec une longueur moyenne de liaison de 2,10(2) Å. Les quatre centres cobalt sont coplanaires et leur plan est orthogonal au plan principal du ligand hôte  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ , ce qui donne une symétrie de groupe ponctuel  $D_{2h}$  pour **{1}**. Ce polyanion est le second exemple de structure  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  contenant du cobalt. Le groupe de Cronin a décrit récemment la synthèse et la structure à l'état solide de deux dérivés de  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  contenant six  $\text{Co}^{2+}$  avec quatre  $\text{Co}^{2+}$  externes reliant des polyanions adjacents conduisant à des chaînes et à des réseaux [78]. Leurs polyanions ont des structures similaires à la nôtre, mais deux ions  $\text{Co}^{2+}$  supplémentaires sont désordonnés sur quatre positions équivalentes à l'intérieur de la roue  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ . La coordination dans notre polyanion **{1}** entraîne une légère distorsion «ovale» de l'ensemble  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ , comme cela se reflète dans une différence d'environ 1,6 Å entre la «longueur» (diamètre du polyanion de 18,5 Å entre les centres W opposés dans le plan des centres  $\text{Co}^{2+}$ ) et la «largeur» (16,9 Å de diamètre de polyanion entre les centres W opposés perpendiculaire au plan précédent). Ce type de distorsion a été également

observé dans le dérivé organométallique de  $P_8W_{48}$  décrit précédemment,  $[\{K(H_2O)\}_3\{Ru(p\text{-cymene})(H_2O)\}_4P_8W_{49}O_{186}(H_2O)_2\}]^{27-}$  [79]. En plus des quatre centres  $Co^{2+}$  coordonnés sur la face interne de la roue  $P_8W_{48}$ , nous avons trouvé également deux ions  $Co^{2+}$  reliant des polyanions voisins et formant une chaîne à l'état solide (Schéma II-18).

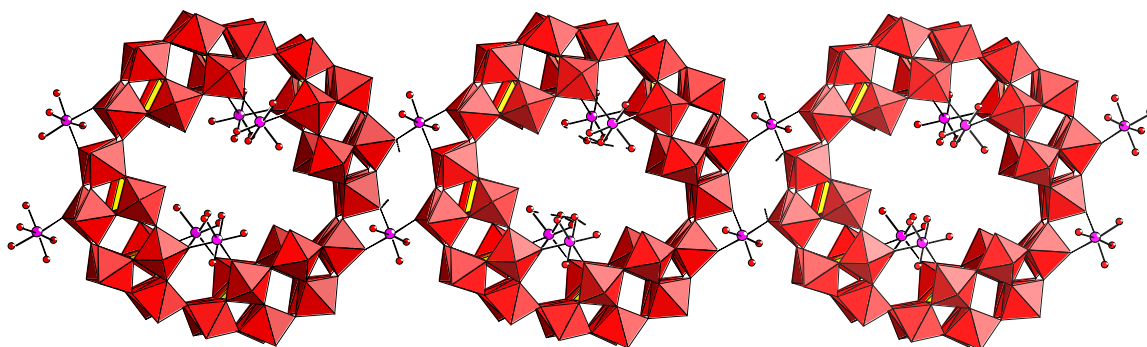


Schéma II-18: Arrangement de **{1}** à l'état solide indiquant que les deux  $Co^{2+}$  externes reliant les polyanions voisins forment une chaîne à l'état solide.

Le polyanion **{1}** cristallise sous forme de sel mixte de potassium et lithium,  $K_{12}Li_{16}Co_2[Co_4(H_2O)_{16}P_8W_{48}O_{184}] \cdot 60H_2O$  **{KLi-1}** dans le groupe d'espace triclinique  $P_1$ . Le nombre exact de potassium et de lithium a été vérifié par analyse élémentaire.

Au cours de la réalisation de la réaction précédente dans des conditions expérimentales similaires mais en remplaçant  $Co^{2+}$  par  $Mn^{2+}$  et en ajoutant quelques gouttes d'eau oxygénée pendant la synthèse, on obtient le nouveau polyanion  $[Mn_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2]^{28-}$  **{2}**; voir Schéma II-19. Un tel petit changement apparent dans la procédure de synthèse a un effet dramatique sur la structure du polyanion résultant. En plus des quatre ions  $Mn^{2+}$  qui sont liés au ligand  $P_8W_{48}$  de manière identique à celle observées pour les ions  $Co^{2+}$  de **{1}**, le polyanion **{2}** possède deux octaèdres  $WO_6$  supplémentaires, répartis de façon désordonnée sur les quatre positions identiques perpendiculaires au plan des ions  $Mn^{2+}$ . Nous avons ainsi découvert le nouveau tungstophosphate hôte  $\{P_8W_{50}\}$ .



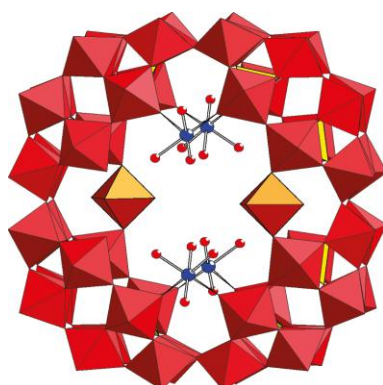


Schéma II-19: Vue de face de  $[M_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2]^{28-}$  ( $M = Mn$  {2},  $Ni$  {3}).  $WO_6$  (rouge);  $PO_4$  (jaune);  $Mn/Ni$  (bleu);  $O$  (rouge).

En réalisant la réaction avec  $Ni^{2+}$  à la place de  $Mn^{2+}$ , on obtient le polyanion isostructural  $[Ni_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2]^{28-}$  {3}. Les polyanions {2} et {3} possèdent tous deux la symétrie de groupe ponctuel  $C_{2h}$ . Les centres W «supplémentaires» de {2} et {3} sont coordonnés exactement aux mêmes types d'oxygènes de la roue  $P_8W_{48}$  que les ions  $Mn^{2+}/Ni^{2+}$ , mais de manière trans. Les quatre ligands équatoriaux terminaux constituent une paire cis-oxo et cis-aqua, le précédent pointant vers le centre du polyanion. Cette situation est analogue à celle de l'octaèdre supplémentaire doublement désordonné du fragment hôte  $\{P_8W_{49}\}$  dans notre composé  $\{K(H_2O)\}_3\{Ru(p\text{-cymene})(H_2O)_4P_8W_{49}O_{186}(H_2O)_2\}^{27-}$  [79]. La distorsion mentionnée plus haut pour la roue  $P_8W_{48}$  dans {1} est également observée dans {2} et {3}, mais à un degré moindre (18,3 vs. 17,1 Å pour les diamètres perpendiculaires du polyanion), probablement à cause de la coordination des atomes de W supplémentaires. Par comparaison avec le polyanion {1}, la distance moyenne M-O(W) pour les centres  $Mn^{2+}$  de {2} est 2,13(2) Å et 2,02(2) Å pour les centres  $Ni^{2+}$  de {3}. Les longueurs de liaison moyenne M-O(aqua) sont de 2,20(2) et 2,06(2) Å pour  $Mn^{2+}$  dans {2} et  $Ni^{2+}$  dans {3} respectivement. Comme mentionné plus haut, les polyanions {2} et {3} ne se forment pas sans addition d'eau oxygénée durant la synthèse; on peut considérer qu'il s'agit d'un agent «d'activation» pour  $P_8W_{48}$ , permettant la coordination de  $Mn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ , accompagnée par la fixation de deux équivalents de W. Les atomes de W supplémentaires proviennent probablement de la décomposition d'une petite quantité de  $P_8W_{48}$ . Il se pourrait bien que l'eau oxygénée initie ou assiste une telle décomposition, et, en même temps, active la roue  $P_8W_{48}$  en vue de la condensation des unités W supplémentaires. Cependant, en effectuant la synthèse de {1} en présence d'eau oxygénée, on n'observe pas la condensation d'ions W supplémentaires. Les polyanions {2} et {3} cristallisent sous forme de sels mixtes de potassium et lithium,  $K_{12}Li_{10}Mn_3[Mn_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2] \cdot 67H_2O$  {KLi-2} et  $K_{14}Li_8Ni_3[Ni_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2] \cdot 44H_2O$  {KLi-3}, respectivement, dans le groupe d'espace triclinique  $P_1$ . La présence de trois contre cations  $Mn^{2+}$  dans {KLi-2} et de trois contre

cations  $\text{Ni}^{2+}$  dans **{KLi-3}** a été identifiée par analyse élémentaire, mais non par DRX sur monocristal très probablement à cause du désordre.

Nous avons pu préparer également le dérivé tétravanadate,  $[(\text{VO}_2)_4(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{36-}$  **{4}**, (voir Schéma II-20) par la même procédure synthétique utilisée pour **{1}**, mais en remplaçant  $\text{Co}^{2+}$  par  $\text{VO}^{2+}$ . Les centres vanadium de **{4}** sont sans ambiguïté dans l'état d'oxydation +5 comme l'indiquent le calcul des sommes de valence de liaison (4,83) [61] et la composition chimique. Il apparaît que  $\text{V}^{4+}$  est oxydé en  $\text{V}^{5+}$  au cours de la réaction, très probablement à cause de l'oxydation par l'air. Le polyanion **{4}** est structurellement relié à **{1}**, sauf que les quatre groupements tétraédriques  $\text{VO}_4$  ((distances moyennes V-O: V-O(W) 1,65(2) Å et V-O(terminal) 1,84(1) Å) sont greffés sur l'intérieur de la roue  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ , à la place des centres  $\text{Co}^{2+}$  de coordination octaédrique. De plus, les positions respectives des centres  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{V}^{5+}$  ne sont pas les mêmes. Alors que tous les quatre  $\text{Co}^{2+}$  sont coplanaires, il n'en est pas de même pour les unités vanadiques. Ces dernières sont situées en quatre positions donneuses (d'électron) à l'intérieur de la roue  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  mutuellement orientées de manière tétraédrique l'une par rapport à l'autre, ou, en d'autres termes orientées alternativement vers le haut et vers le bas par rapport au plan des huit atomes de phosphore de **{4}**. A l'opposé de chaque ion vanadium par rapport à ce plan, on trouve un contre cation potassium. A l'état solide, ces quatre positions montrent un désordre de 50% vanadium/potassium sur l'ensemble des huit positions. Un tel désordre symétrique se reflète dans le groupe d'espace tétragonal  $P_{4/m}$  du sel de polyanion,  $\text{K}_{20}\text{Li}_{16}[(\text{VO}_2)_4(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]\cdot 48\text{H}_2\text{O}$  **{KLi-4}**. Nous avons également effectué des études de RMN multinoyaux sur **{KLi-4}** redissous dans l'eau. En RMN du  $^{31}\text{P}$ , on observe un singulet à - 8,1 ppm et un singulet à -559,4 ppm pour la RMN de  $^{51}\text{V}$ , deux résultats en accord avec la structure proposée pour **{4}**.

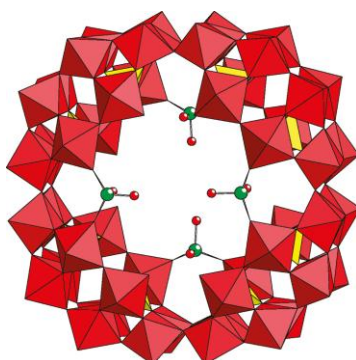


Schéma II-20: Vue de face de  $[(\text{VO}_2)_4(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{36-}$  **{4}**.  $\text{WO}_6$  (rouge);  $\text{PO}_4$  (jaune); V (vert); O (rouge).

Dans les composés **1-3**, les ions de métaux de transition incorporés sont isolés l'un de l'autre, ce qui est fortement en contraste avec les dérivés  $\text{Cu}_{20}$  et  $\text{Fe}_{16}$ ,  $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) et  $[\text{Fe}_{16}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{20-}$ , respectivement, qui tous deux montrent des assemblages complexes avec des coordinations esthétiques multinoyaux, avec des ions métalliques reliés par des ponts  $\mu_2$ -hydroxo/aqua. Il n'y a pas de raison évidente pour que des clusters similaires multi-cobalt(II)/ manganèse(II)/ nickel(II) ne puissent pas s'assembler à l'intérieur du de la charpente de  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ .

### II.2.2.2.c. Electrochimie

Notre travail précédent sur des POMs analogues nous fait anticiper le fait que des variations de pH pourraient se produire à la suite de la dissolution de quantités croissantes des présents polyanions en solution [73, 76, 80, 81]. Cette tendance s'est confirmée expérimentalement pour **{1}** (Figure II-13). En conséquence, des milieux de forte acidité comme un  $\text{pH} = 0,33$  et des tampons de fort pouvoir tampon comme  $1 \text{ M } \text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pH} 5$ ) ont été sélectionnés pour les études ultérieures des polyanions.

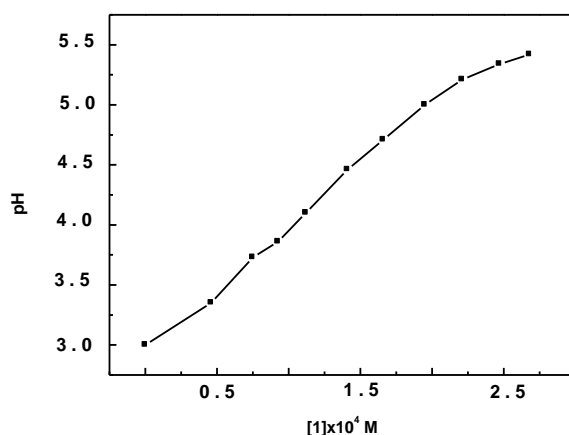


Figure II-13: Evolution du pH en fonction de la concentration du polyanion **{1}** dans  $1 \text{ M } \text{LiCl} + \text{HCl}$ .  $\text{pH}$  initial: 3.

Dans la suite, nous avons choisi **{1}** comme polyanion représentatif en vue d'une caractérisation électrochimique détaillée. Le domaine de potentiel est divisé en domaine positif et domaine négatif (vs.SCE), en vue d'une description en séquence des phénomènes observés, ce qui permet de séparer d'éventuelles caractéristiques spécifiquement liées à la présence des ions  $\text{Co}^{2+}$ . Dans le milieu de  $\text{pH} = 0,33$ , et dans le domaine de potentiel négatif, le CV de **{1}** se compose de cinq vagues de W comme le montre la Figure II-14A. Les quatre premières vagues sont chimiquement réversibles et la dernière est irréversible et proche de la limite de décharge de l'électrolyte. La première vague de W de **{1}** est contrôlée par la diffusion comme l'indique la bonne linéarité de la variation de son potentiel de pic

en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (voir l'encadré de la Figure II-14A). La valeur moyenne des différences de potentiels entre pics anodique et cathodique est de 70 mV pour des valeurs de vitesse de balayage variant de 2 à 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Il faut noter que l'ensemble du panorama sur la Figure II-14A ressemble qualitativement à celui associé au précurseur  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  dans le même électrolyte. En conséquence, les analogies et les différences entre les comportements électrochimiques de **{1}** et de son précurseur sont brièvement mises en évidence dans la suite. Comme illustration de ce comportement, la Figure II-14B montre le CV de **{1}** restreint à ces deux premières vagues de W en superposition avec les vagues correspondantes de  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ . Comme principale différence, les deux premières vagues de **{1}** apparaissent mieux séparées et sont situées à des potentiels légèrement plus négatifs que les vagues correspondantes de  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ . Ainsi, un processus de type Electrochimique-Chimique-Electrochimique (ECE) ou Electrochimique-Electrochimique-Chimique (EEC) est favorisé dans le cas de  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ . On doit en conclure que les formes réduites de **{1}** sont moins basiques que les formes correspondantes de  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  [82]. La même tendance est valable pour les deux vagues suivantes (non montrées). Pour une comparaison facile avec  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ , une coulométrie à potentiel contrôlé a été effectuée à  $-0,290$  V vs. SCE, potentiel qui permet une électrolyse simultanée sur les deux premières vagues de la Figure II-14B. Le résultat indique la consommation de  $8,01 \pm 0,05$  électrons par molécule de **{1}**, en complet accord avec la valeur obtenue par coulométrie sur  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  dans des conditions expérimentales identiques [76]. Après électrolyse exhaustive de **{1}** à  $-0,290$  V vs. SCE, la solution a pu être réoxydée quantitativement à  $+0,1$  V vs. SCE jusqu'à son état initial démontrant ainsi la stabilité à la fois des formes oxydées et réduites de ce polyanion dans le milieu de  $\text{pH} = 0,33$ .

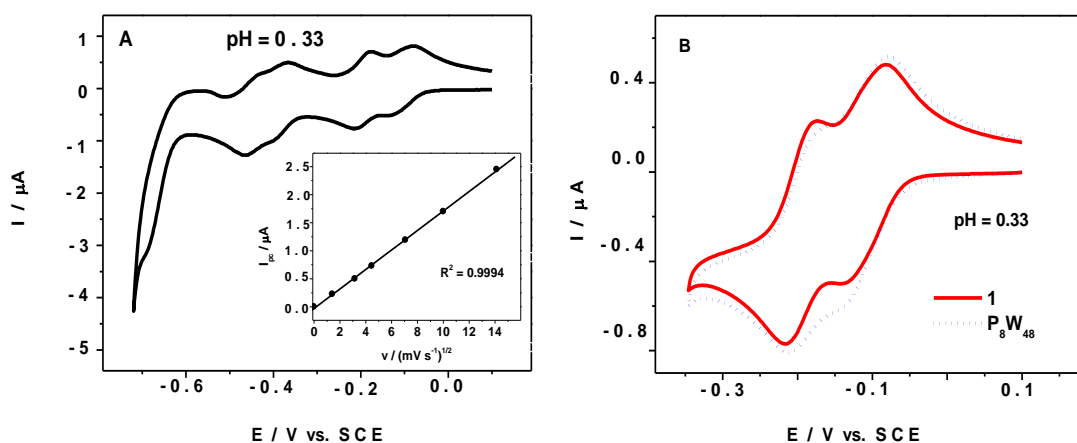


Figure II-14: (A) Voltammogramme cyclique du polyanion **{1}** dans  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$   $\text{pH} 0,33$ . Concentration:  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: SCE. Vitesse de balayage:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . En encadré: la variation de courant de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. (B) Superposition du CV de **{1}** et du précurseur  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ .

La Figure II-15 montre une comparaison des voltammogrammes cycliques de **{1}** à pH = 0,33 et pH = 5. Il est frappant de voir que le système de quatre vagues séparées à pH = 0,33 est remplacé par un système de deux vagues. Le courant de pic obtenu à pH = 5 reste pratiquement égal à la somme des intensités des courants de pics des deux premières vagues mesurées à pH = 0,33. La même observation est valable pour la seconde vague observée à pH = 5, et la somme des intensités des pics de courants pour la troisième et la quatrième vague de **{1}** à pH = 0,33. Une telle fusion de vagues quand le pH augmente est inhabituelle dans l'électrochimie des POMs, mais n'est pas sans précédent; elle correspond à une inversion des acidités parmi certaines des espèces réduites du POM en question [73, 74, 76]. Des observations analogues ont été faites pour  $P_8W_{48}$ , le 18-molybdo-2-phosphate [74], et le 18-molybdo-2-arsenate [75]. Par exemple, il a été démontré que la dixième acidité de l'espèce réduite à quatre électrons du 18-molybdo-2-arsenate est plus faible que la dixième acidité de l'espèce réduite à six électrons [75]. L'inversion des acidités, démontrée clairement dans cet exemple, pourrait constituer une justification générale de telles observations.

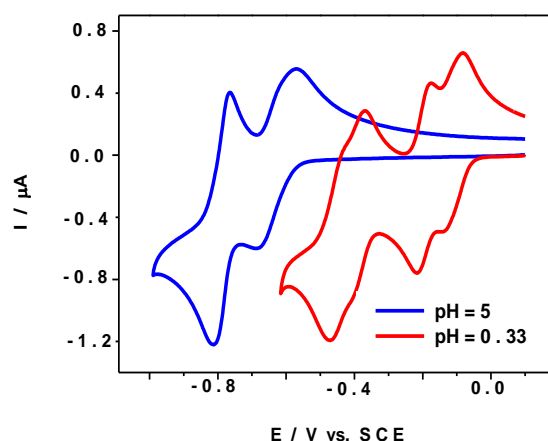


Figure II-15: Evolution du CV de **{1}** dans différents milieux: pH 0,33 (0.5 M  $H_2SO_4$ ) (courbe rouge) et pH 5 (1 M  $CH_3COOLi/CH_3COOH$ ) (courbe bleue). Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. Vitesse de balayage:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pour détecter les centres  $Co^{2+}$  de **{1}**, le potentiel est d'abord balayé vers les valeurs positives. Même dans les exemples réussis, ce problème difficile nécessite un choix approprié de l'électrolyte support et/ou un certain traitement de la surface de l'électrode. Dans le cas présent, une telle observation des ions  $Co^{2+}$  a été réussie à pH = 5 (Figure II-16) avec un panorama anodique chimiquement irréversible à deux étapes et des pics situés à environ + 0,975 V et + 1,200 V vs. SCE. Quoiqu'il en soit, le fait d'observer une électroactivité constitue en soi une satisfaction, car il est connu que la détection de  $Co^{2+}$  dans les POMs à multicentres cobalt est généralement infructueuse, à l'exception

de quelques récentes publications [71, 73, 83]. Auparavant, on avait pu montrer l'existence d'un centre  $\text{Co}^{2+}$  électroactif seulement dans les POMs monosubstitués et dans  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  [84].

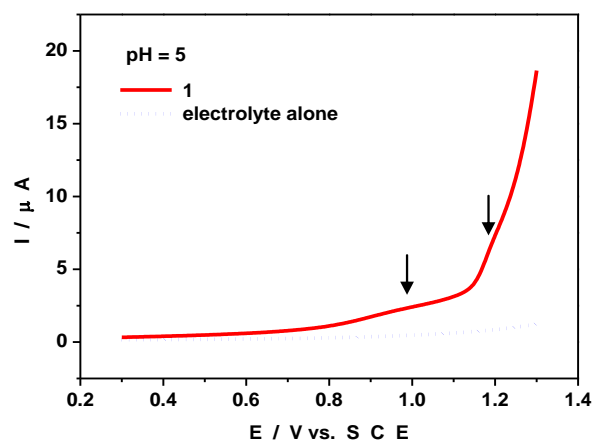


Figure II-16: CV de {1} restreint à la zone des vagues de  $\text{Co}^{2+}$  dans pH 0,33 (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) medium. Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. Vitesse de balayage:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Les comportements électrochimiques des polyanions {2} et {4} ont également été étudiés par CV. En résumé, de façon analogue au composé {1} contenant du cobalt(II), les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{V}^{5+}$  respectivement, modifient les propriétés acide-base du squelette W. En plus de la Figure 14B qui compare les CVs de {1} et  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ , la Figure II-17 montre les CVs de {2} et {4}. Ces influences dues à la substitution par des ions de métaux 3d se reflètent à la fois dans les localisations en potentiel et dans la séparation des vagues de W. Malgré leur faible intensité, ces paramètres permettent une évaluation qualitative de la basicité des polyanions réduits, ce qui aboutit à la séquence suivante : {2} >  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  > {1} > {4}. On peut obtenir des informations spécifiques par l'étude des hétéroatomes présents dans les polyanions.

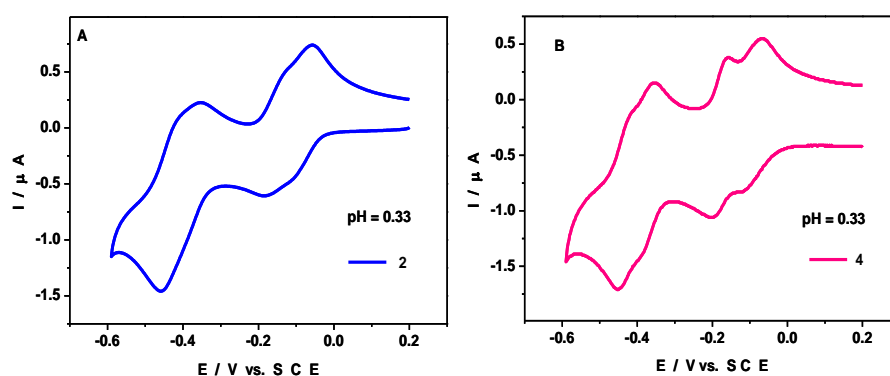


Figure II-17: Voltammogrammes cycliques des polyanions {2} et {4} dans pH 0,33 (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Concentration des polyanions:  $4 \times 10^{-5}$  M. Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: SCE. Vitesse de balayage:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pour les dérivés de Mn et V nous nous fixons essentiellement sur des milieux choisis dans lesquels les comportements sont les meilleurs. Comme d'habitude, la détection de centres Mn dans les POMs

substitués est un défi. Dans le cas présent, les ions  $Mn^{2+}$  associés au composé **{2}** ne sont pas détectés en voltammétrie à pH = 0. On obtient une amélioration progressive au fur et à mesure que le pH de la solution augmente, la meilleure détection étant observée à pH = 5.

La Figure II-18 résume le comportement des centres  $Mn^{2+}$ . Le CV est constitué par une vague unique quasi-réversible avec un pic d'oxydation relativement pointu et une vague de réduction large après changement de direction du potentiel. Le pic d'oxydation du premier CV est situé à + 0,830 V vs. SCE. A chaque cycle de potentiel suivant, le courant de pic d'oxydation continue à croître, tandis que le potentiel de pic correspondant se déplace vers les valeurs négatives. Un tel comportement indique un dépôt progressif de matériau électroactif sur l'électrode, avec une activation progressive de la surface d'électrode. Un comportement similaire de dépôt de film à l'issue de l'oxydation d'un centre  $Mn^{2+}$  a été rencontré précédemment au cours de l'étude de  $[(1),2,3-PMo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$  substitué par un ion  $Mn^{2+}$  [84] et au cours de l'électrodéposition de film électroactif d'oxyde métallique à partir de POMs [85]. La formation d'un tel dépôt empêche la détermination du nombre d'électrons impliqués dans le processus d'oxydation, et, en conséquence, empêche de compter le nombre d'ions  $Mn^{2+}$  électroactifs dans le composé. Dans l'avenir, il faudrait s'intéresser à la composition de ce film et à ses propriétés.

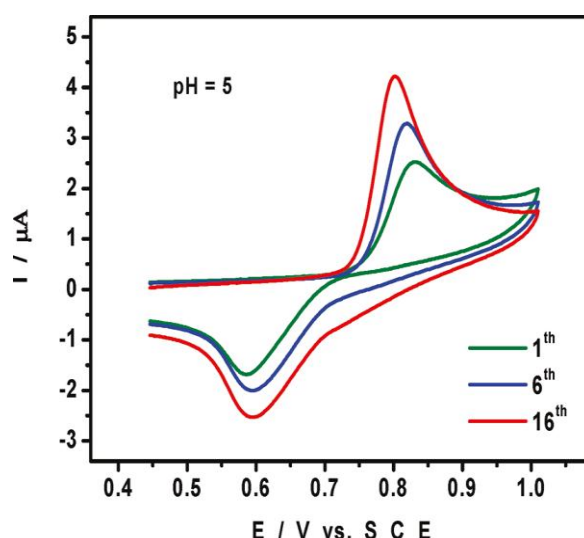


Figure II-18: Evolution du CV entre le 1<sup>er</sup>, le 6<sup>ème</sup> et le 16<sup>ème</sup> tracé de **{2}** dans pH 5 (1 M  $CH_3COOLi/CH_3COOH$ ). Concentration du polyanion:  $4 \times 10^{-5}$  M. Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: SCE. Vitesse de balayage:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Les centres vanadium présentent des propriétés (Figure II-19) qui dépendent de la vitesse de balayage. Par exemple, dans un milieu de pH = 0,33, le couple redox  $V^V/V^{IV}$  est faiblement réversible à faible vitesse de balayage. On retrouve une bonne réoxydation en augmentant la vitesse de balayage.

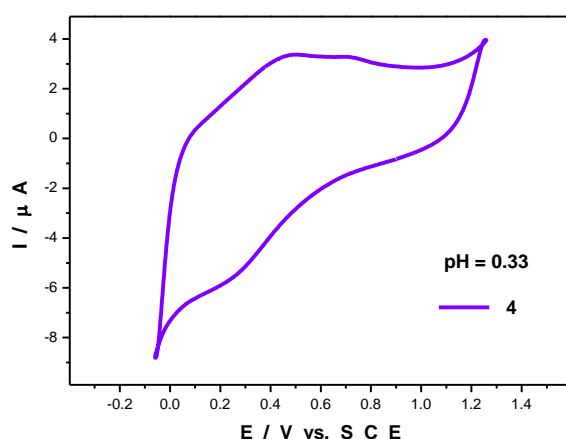


Figure II-19: Voltammogrammes cycliques du polyanion {4} dans pH 0,33 (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Concentration du polyanion: 4 x 10<sup>-5</sup> M. Electrode de travail: carbone vitreux. Electrode de référence: SCE. Vitesse de balayage: 10 mV s<sup>-1</sup>.

### II.2.2.3. Une incursion dans la synthèse hydrothermale: synthèses de Na<sub>14</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N)<sub>5</sub>[(Fe<sub>4</sub>W<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(FeW<sub>6</sub>O<sub>26</sub>)]·50H<sub>2</sub>O {1} et Na<sub>6</sub>[C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N]<sub>4</sub>[Fe<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(FeW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]·45H<sub>2</sub>O {2}

(Anna Giusti, Gaëlle Charron, Sandra Mazerat, Jean-Daniel Compain, Pierre Mialane, Anne Dolbecq, Eric Rivière, Wolfgang Wernsdorfer, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Arianna Filoramo, Jean-Philippe Bourgoïn, Talal Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4949-4952.)

#### II.2.2.3.a. Synthèse

Nous décrivons la synthèse des deux composés parce qu'ils sont recueillis à partir du même bain. Cependant notre travail ultérieur ne portera que sur le composé {2}.

On mélange sous agitation, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,800 g, 2,43 mmol), FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,340 g, 1,26 mmol), et du bromure de tétraméthyl-ammonium (0,400 g, 2,6 mmol) dans 5 mL d'eau, et le pH de la solution est ajusté à 7,0 par addition d'une solution aqueuse 2 M NaOH. Le mélange obtenu a été scellé dans un réacteur en acier inoxydable de 23 mL chemisé par du téflon, chauffé à 160 °C pendant 1 h, maintenu à cette température pendant 44 h puis ramené à la température ambiante sur une période de 44 h. Le mélange qui en résulte est filtré et on laisse le filtrat s'évaporer lentement. Au bout de deux jours, on recueille par filtration de larges cristaux orange de {1} (70 mg, 9 % basé sur W). Analyse élémentaire: (%) calculés pour Na<sub>14</sub>Fe<sub>9</sub>W<sub>24</sub>O<sub>146</sub>C<sub>12</sub>H<sub>140</sub>N<sub>3</sub>: W, 55,8; Fe, 6,36; Na, 4,07; C, 1,82; H, 1,79; N, 0,53. (%) trouvés: W, 55,0; Fe, 5,97; Na, 3,25; C, 1,72; H, 1,67; N, 0,48. Données cristallographiques (T=100 K) pour {1}: triclinique, P<sub>1</sub>, a = 13,4678(11), b = 15,1320(12), c = 15,3939(12) Å, α = 111,082(4), β = 98,785(4), γ = 104,592(3)°, V = 2728,0(4) Å<sup>3</sup>, Z = 1, ρ = 3,661 g·cm<sup>-3</sup>, μ = 19,814 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 2740, GOF = 1,177.



Le filtrat recueilli est laissé à nouveau à l'air, et conduit au bout de plusieurs jours à de petits cristaux jaunes de **{2}** (100 mg, 12 % basé sur W). Analyse élémentaire : (%) calculés pour  $\text{Na}_6\text{Fe}_6\text{W}_{18}\text{O}_{115}\text{C}_{16}\text{H}_{142}\text{N}_4$ : W, 55,0; Fe, 5,57; Na, 2,29; C, 3,20; H, 2,38; N 0,93. (%) trouvés: W, 55,7; Fe, 5,49; Na, 3,03; C, 3,11; H, 2,07; N, 0,86. Données cristallographiques (T=100 K) pour **{2}**: monoclinique,  $P2_1/n$ ,  $a = 22,444(6)$ ,  $b = 25,517(6)$ ,  $c = 23,629(6)$  Å,  $\beta = 100,079(13)^\circ$ ,  $V = 13,323(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 3,990$  g.cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 21,748$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 14516$ ,  $\text{GOF} = 1,169$ .

Il a été montré que la molécule  $\text{Na}_6[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_4[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$  **{2}** possède les propriétés d'un aimant molécule unique [86] Par ailleurs, compte tenu de sa stabilité chimique et de sa robustesse vis-à-vis des déformations, on peut penser que la bistabilité magnétique des molécules serait éventuellement maintenue à l'état de molécules isolées, spécialement lorsqu'elles sont électroniquement couplées à une surface. De plus, un autre problème important serait l'étude de la synergie entre le transport d'électron et les propriétés magnétiques de l'aimant molécule unique, ce qui pourrait être exploité pour l'adressage des molécules individuelles.

La molécule **{2}** a donc été greffée de manière non covalente sur des nanotubes de carbone simple paroi (SWNTs) simplement par sonication d'une suspension de SWNTs dans un tampon dichloroacétique contenant **{2}**. On obtient le système  $\text{Fe}_6@\text{NT}$ . Puis, il a fallu utiliser des techniques de caractérisation indépendantes pour s'assurer de l'efficacité du greffage et pour vérifier l'intégrité de la molécule. Il a été fait appel à la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM), à la spectroscopie Raman, à la microscopie à force atomique (AFM) et à l'électrochimie. Cependant, du fait de la faible quantité de POM fixée sur les nanotubes, l'apport de l'électrochimie a été décisif. Les résultats trouvés ont donné confiance pour poursuivre l'étude qui a conclu à la bistabilité de cette molécule greffée sur SWNTs (communiqué CNRS).

### II.2.2.3.b. Caractérisations électrochimiques

Nous décrivons plus en détail les études électrochimiques associées à ce travail. En voltammétrie cyclique (CV), les deux premières vagues relatives aux centres Fe sont très proches (Figure II-20), mais bien séparées de la troisième (avec un potentiel de pic situé à - 0,270 V pour une vitesse de balayage de 0,1 V s<sup>-1</sup>). Les deux dernières vagues (avec les pics de réduction situés à - 0,440 V et - 0,510 V, respectivement) sont attribuées à la réduction des centres W, en accord avec les attributions faites dans l'étude en solution de  $\text{Fe}_6\text{POM}$  [86]. Comme on s'y attend, les potentiels de ces vagues dépendent légèrement de l'épaisseur du film. Les CVs obtenus avec  $\text{Fe}_6@\text{NT}$  possèdent la forme symétrique classique représentant la réduction et l'oxydation réversibles de réactifs confinés sur une surface [87].

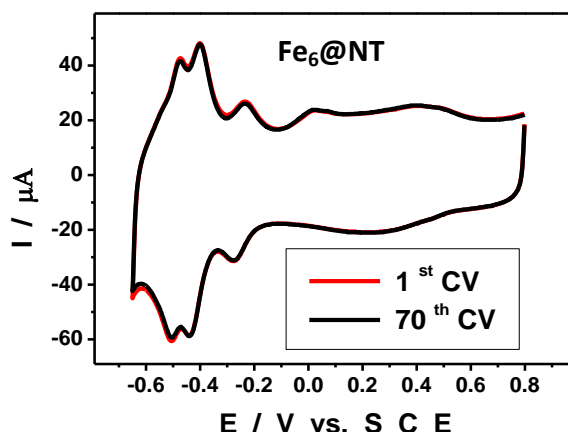


Figure II-20: Superposition du 1<sup>er</sup> et du 70<sup>ème</sup> cycle de l'électrode modifiée avec Fe<sub>6</sub>@NT à pH 1 (0,5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La vitesse de balayage est de 0,1 V s<sup>-1</sup>.

En résumé, la Figure II-21 montre le panorama redox complet de Fe<sub>6</sub>@NT. Les réductions par étapes constituent l'empreinte digitale des centres Fe des POMs de type sandwich à base de Fe [88]. A la fois la faible différence entre les potentiels de pics anodique et cathodique des vagues et la variation linéaire du courant de pic avec la vitesse de balayage attestent que Fe<sub>6</sub>POM est greffé sur les SWNTs [87]. Cette linéarité est observée au moins jusqu'à une vitesse de balayage de 1 V s<sup>-1</sup> avec un bon coefficient de corrélation (R = 0,997). La parfaite reproductibilité du CV au cours des cycles de potentiel répétés confirme la durabilité de l'électrode (Figure II-20). Cette observation indique que la surface de l'électrode ne subit pas de perte de matériau et qu'il n'y a pas de modification de ce matériau pendant le cyclage en potentiel.

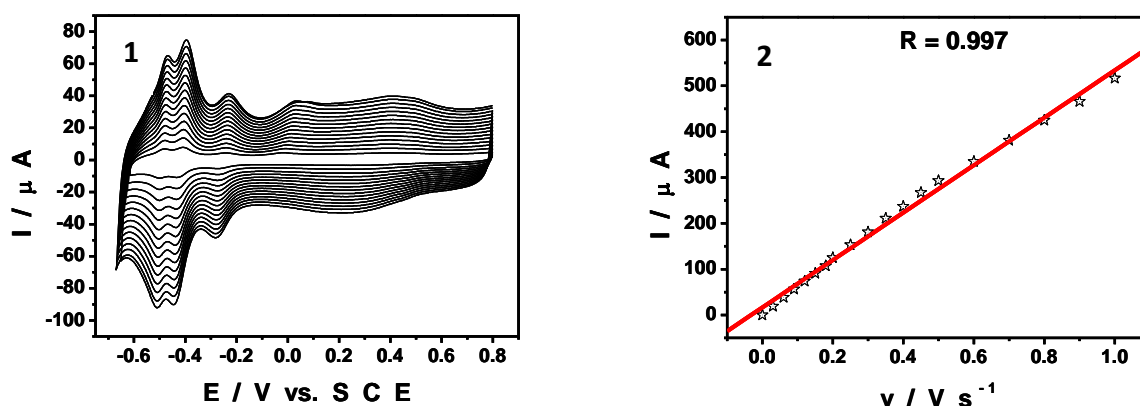


Figure II-21: (1) Voltammogrammes cycliques du système Fe<sub>6</sub>@NT en fonction de la vitesse de balayage (de 0,02V s<sup>-1</sup> à 0,160 V s<sup>-1</sup>) à pH 1 (0,5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). (2) Variation du courant de la deuxième vague de réduction des tungstènes en fonction de la vitesse de balayage.

Finalement, une comparaison a été faite entre deux types de supports, les SWNTs et le noir de carbone (Vulcan XC72). La Figure II-22 qui illustre cette comparaison est intéressante sous au moins deux aspects: i) on observe l'amélioration de la cinétique électrochimique espérée en passant du Vulcan aux SWNTs comme supports, ce qui se traduit dans les différences de potentiels de pics anodique et cathodique des vagues (par exemple, 70 mV vs. 42 mV pour le troisième couple du Fe à une vitesse de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ) [89]; ii) cette observation élimine une possible influence du carbone vitreux sous-jacent.

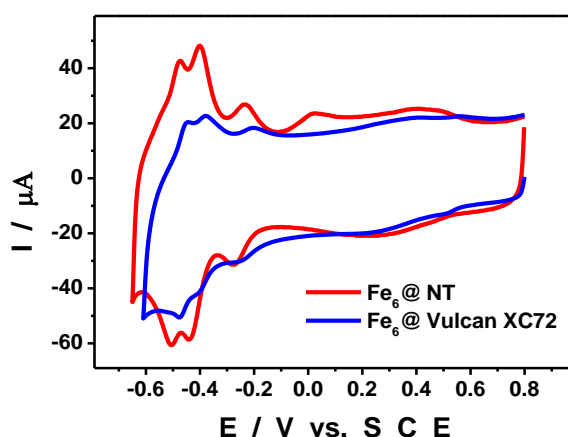


Figure II-22: Superposition des CVs de  $\text{Fe}_6@NT$  et de  $\text{Fe}_6@Vulcan XC72$  à pH 1 ( $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La vitesse de balayage est de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

L'ensemble de ces observations vont dans le sens d'une confirmation du greffage réussi de  $\text{Fe}_6\text{POM}$  sur SWNTs, de l'absence de tout POM (nano)crystallisé sur l'échantillon, en plein accord avec le procédé de greffage. Ce qui est encore plus important, ces observations démontrent l'intégrité de la molécule et la stabilité du matériau préparé.

### II.2.2.4. Une deuxième incursion dans la synthèse hydrothermale : la nouvelle structure zéolithique $[NBu_4]_3[PMo^V_8Mo^VI_4O_{36}(OH)_4Zn_4(BDC)_2] \cdot 2H_2O$ (Z-POMOF1).

(Marleny L. Rodriguez-Albelo, Rabdel A. Ruiz-Salvador, Alvaro Sampieri, Dewi D. Lewiw, Ariel Gomez, Brigitte Nohra, Pierre Mialane, Jérôme Marrot, Francis Sécheresse, Caroline Mellot-Drazniecks, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Anne Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16078-16087.)

Il s'agit d'une structure métal-organique de type zéolithique à base de benzène-dicarboxylate comme ligand et de POM de type Keggin de structure  $\epsilon$  comme brique élémentaire. Son intérêt majeur est qu'elle a pu être imaginée, simulée et synthétisée avec succès.

#### II.2.2.4.a. Synthèse

La synthèse hydrothermale de **Z-POMOF1** a été réalisée dans des récipients en acier inoxydable chemisés par du téflon sous pression autogène. Le récipient de 23 mL a été rempli à environ 40 % de sa capacité en volume. On utilise des réactifs commerciaux tels que reçus sans autre purification. Tous les réactifs sont brièvement agités avant chauffage.

**Z-POMOF1** a été préparé à partir d'un mélange de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (0,618 g, 3,50 mmol), d'une poudre de molybdène (pureté 99,99 %) (0,060 g, 0,62 mmol),  $H_3PO_3$  (0,020 g, 0,25 mmol),  $ZnCl_2$  (0,136 g, 1,00 mmol), d'acide 1,4 benzenedicarboxylique (0,166 g, 1,00 mmol), d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 40 wt % dans l'eau (160  $\mu$ L, 0,24 mmol), et de  $H_2O$  (9 mL). Le pH a été ajusté à 5 (pH<sub>i</sub>) avec HCl 2 M (pH<sub>f</sub> = 4,7). Le mélange est chauffé à 180 °C pendant 1 h, puis cette température est maintenue pour une période de 40 h et puis le mélange est refroidi à la température ambiante sur une durée de 80 h. Le produit est isolé par filtration et séparé d'une poudre brune amorphe et des cristaux blancs par décantation, puis lavé à l'éthanol. On recueille des cristaux hexagonaux rouge sombre, presque noirs, convenables pour la diffraction des rayons X (0,113 g, 14 % basé sur  $H_3PO_3$ ). Données de RMN pour **Z-POMOF1** (10 mg,  $3,1 \times 10^{-6}$  mol) dans 1 mL DMSO:  $^1H$  (ppm par rapport à  $Me_4Si$ ): (300 MHz, DMSO):  $\delta$  = 0,93 (t, 36H,  $^3J(H,H) = 7,2$  Hz,  $CH_3-CH_2$ ), 1,30 (m, 18H,  $^3J(H,H) = 7,2$  Hz,  $^3J(H,H) = 14,1$  Hz,  $CH_3-CH_2$ ), 1,56 (m, 18H,  $CH_3-CH_2-CH_2$ ), 3,16 (m, 18H,  $CH_2-N$ ), 8,03 (s, 8H,  $H_{ph}$ ). RMN  $^{31}P$  (référence: 85%  $H_3PO_4$ ) (300 MHz, DMSO):  $\delta$  = -2,60 (s, 1P). IR (pastilles de KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 2960 (s), 2932 (F), 2876 (F), 2623 (ép.), 2346 (m), 1962 (f), 1831 (f), 1743 (f), 1722 (f), 1573 (F), 1551 (ép.), 1502 (m), 1482 (m), 1464 (m), 1400 (ép.), 1383 (F), 1362 (F), 1209 (m), 1167 (f), 1144 (f), 1063 (f), 1020 (m), 1008 (m), 983 (F), 966 (F), 938 (F), 890 (m), 815 (F), 786 (F), 762 (ép.), 745 (F), 709 (F), 593 (F), 555 (F), 522 (m), 486 (m). Analyse élémentaire: (%) calculés (trouvés) pour  $C_{64}H_{124}Mo_{12}N_3O_{50}P$ : C, 24,18 (24,36); H, 3,93 (3,79); N, 1,32 (1,32); Mo, 36,21 (36,71); P, 0,97 (1,07); Zn, 8,23 (8,23).

Les caractérisations électrochimiques seront rapportées dans la partie dédiée aux applications environnementales.

### II.3. Références

1. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, C. Haut, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 978-983.
2. I. M. Mbomekalle, B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, N. Belai, M. T. Pope, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2, 276-285.
3. Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL. USA, 1985-**1986**; p. D-154.
4. B. Keita, T. Liu, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 19-33.
5. J. Zhang, B. Keita, L. Nadjo, I-M. Mbomekalle, T. Liu, *Langmuir*, **2008**, 24, 5277-5283.
6. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 207-216.
7. E. Ishikawa, T. Yamase, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **2000**, 73, 641-649.
8. E. Cadot, B. Salignac, S. Halut, F. Sécheresse, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 611.
9. E. Cadot, F. Sécheresse, *Chem. Commun.*, **2002**, 2189.
10. J.-F. Lemonnier, S. Floquet, J. Marrot, E. Terazzi, C. Piguet, P. Lesot, A. Pinto, E. Cadot, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3548.
11. T. Shibahara, M. Yamasaki, G. Sakane, K. Minami, T. Yabuki, A. Ichimura, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 640.
12. (a) E. Cadot, M. J. Pouet, C. R. Robert-Labarre, C. du Peloux, J. Marrot, F. Sécheresse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9127; (b) B. Salignac, S. Riedel, A. Dolbecq, F. Sécheresse, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10381.
13. S. Duval, S. Floquet, C. Simonnet-Jégat, J. Marrot, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, M, Haouas, F. Taulelle, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2069-2077.
14. (a) B. Keita, L. Nadjo In *Electrochemical Reactions on Modified Electrodes*; A. J. Bard, M. Stratmann Eds.; Encyclopedia of Electrochemistry, Vol 10; Wiley-VCH: New York, **2007**; p 685; (b) F. Hussain, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 761; (c) L. Lisnard, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, J.-M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, F. Sécheresse, *Chem.-Eur. J.*, **2007**, 13, 3525.
15. B. Keita, S. Floquet, J.-F. Lemonnier, E. Cadot, A. Kachmar, M. Bénard, M.-M. Rohmer, L. Nadjo, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 1109.
16. T. F. Jaramillo, J. Bonde, J. Zhang, B. L. Ooi, K. Andersson, J. Ulstrup, I. Chorkendorff, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 17492.
17. (a) E. N. Savinov, S. S. Saidkhanov, V. N. Parmon, K. I. Zammarev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1981**, 17, 407; (b) A. Ioannidis,; E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 439; (c) R. Akid,

- J. Darwent, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 395; (d) B. Keita, L. Nadjjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 217, 287.
18. J. C. Goloboy, W. G. Klemperer, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 3614 –3616; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3562 – 3564.
19. A. E. Martell, D. T. Sawyer, (Eds.) *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum, New York, **1988**.
20. R. J. Madix, J. T. Roberts in *Surface Reactions* (Eds.: R. J. Madix) Springer, New York, **1994**, pp.5–53.
21. R.J.Farrauto, C. H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic & Professional, New York, **1997**.
22. G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.*, **2000**, 33, 41– 50.
23. P. R. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 2647 – 2657.
24. M. Haruta, *Gold Bull.*, **2004**, 37, 27 – 36.
25. A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1546 – 1548.
26. G.-J. Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science*, **2000**, 287, 1636 – 1639.
27. I. A. Weinstock, E. M. G. Barbuzzi, M.W. Wemple, J. J. Cowan, R. S. Reiner, D. M. Sonnen, R. A. Heintz, J. S. Bond, C. L. Hill, *Nature*, **2001**, 414, 191 – 195.
28. R. Neumann in *Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis*, Vol. 2, 2nd ed. (Eds.: C. Bolm, M. Beller), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, pp. 415 – 426.
29. G. J. Hutchings, M. Haruta (Eds.) *Catalysis by Gold*, Vol. 291 Elsevier, New York, **2005**.
30. A. J. Appleby, F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, **1993**.
31. G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios, *Science*, **2004**, 303, 993 – 997.
32. W. B. Kim, T. Voithl, G. J. Rodriguez-Rivera, J. A. Dumesic, *Science*, 2004, 305, 1280 – 1283.
33. M. Shelef, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 209 – 225.
34. E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjjo, F. Miserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 9685 – 9689; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 9542 – 9546.
35. J. C. . Goloboy, W. G. Klemperer, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 3614 - 3616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3562 –3564.
36. N. B. Mikheev, S. A. Kulyukhin, I. V. Melikhov, *Radiochemistry*, **2007**, 49, 393 –406.
37. I. V. Martynov, *Russian J. Inorg. Chem.*, **2008**, 53, 579 –582.

38. R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed., CRC Press, Boca Raton, **1986**, pp. 153–155.
39. N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7504–7506.
40. L.-H. Bi, M. Reike, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, R. J. Clark, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3915–3920.
41. L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, L. Daniels, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3034–3041.
42. L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, H. Borrmann, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 8367–8372.
43. Articles représentatifs sur le dépôt du Pd<sup>0</sup> et son comportement électrochimique à partir des solutions de Pd<sup>II</sup>: (a) K.-H. Lubert, M. Guttmann, L. J. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *462*, 174–180; (b) K.-H. Lubert, M. Guttmann, L. Beyer, K. Kalcher, *Electrochem. Commun.*, **2001**, *3*, 102–106; (c) X.-G. Zhang, T. Arikawa, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 1889–1897; (d) M. J. Ball, C. A. Lucas, N. M. Markovic, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Surfactant Sci. Ser.*, **2002**, *518*, 201–209; (e) X. Q. Tong, M. Aindow, J. P. G. Farr, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *395*, 117–126; (f) N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nashimura, M. Suzuki, Y. Iwanaga, M. Watanabe, E. Enami, Y. Matsuda, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, **1991**, *36*, 1235–1240; (g) X.-G. Zhang, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 223–227; (h) N. M. Markovic, C. A. Lucas, V. Climent, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Surfactant Sci. Ser.*, **2000**, *465*, 103–114; (i) L.-J. Wan, T. Suzuki, K. Sashikata, J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *484*, 189–103; (j) A. M. El-Aziz, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 535–539; (k) M. Arenz, V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, K. Wandelt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Surfactant Sci. Ser.*, **2003**, *523*, 199–209.
44. N. V. Izarova, R. N. Biboum, B. Keita, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, G. B. Jameson, U. Kortz, *Dalton Trans.*, **2009**, 9385–9387.
45. M. Delferro, C. Graiff, L. Elviri, G. Predieri, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4479–4481.
46. C.-C. Hu, T.-C. Wen, *Electrochim. Acta*, **1996**, *41*, 1505–1514.
47. I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.*, **1985**, *B41*, 244–247.
48. C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y. Song, D. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kögerler, E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5691–5694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5609–5612.
49. Q. Wu, Y. Li, Y. Wang, E. Wang, Z. Zhang, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1606–1612.
50. *Inorganic Syntheses*, Vol. 27 (Ed.: A. P. Ginsberg), Wiley, New York, 1990, p. 87.
51. a) J. S. Anderson, *Nature* **1937**, *140*, 850; b) H. T. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291–1292; c) H. T. Evans, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 2095–2100.



52. Quelques exemples représentatifs récents: a) S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191–193; b) A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pierallill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491-2502; c) E. K. Brechin, S. G. Harris, A. Harrison, S. Parsons, A. G. Whittaker and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1997**, 653–654; d) M. Murugesu, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6836-6840 *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6678-6682; e) J. T. Brockman, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2616–2618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2506–2508.
53. a) W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3689–3693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3577–3581; b) J. C. Goodwin, S. J. Teat, S. L. Heath, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4129–4133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4037–4041.
54. Exemples récents: a) J. L. Atwood, P. C. Junk, *Polyhedron* **2000**, *19*, 85-91; b) K. R. Fewings, P. C. Junk, D. Georganopoulou, P. D. Prince, J. W. Steed *Polyhedron* **2001**, *20*, 643-649; c) X. Hao, M. A. Siegler, S. Parkin, C. P. Brock *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2225-2232; d) D. Braga, M. Gandolfi, M. Lusi, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 919-924.
55. I. M. Mbomekalle, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, N. Belai, M. T. Pope *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *342*, 219.
56. L.-H. Bi, R.-D. Huang, J. Peng, E.-B. Wang, Y.-H. Wang, C.-W. Hu *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 121.
57. (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia In *Polyoxometalate Chemistry: From Topology Via Self-Assembly to Applications*; (b) M. T. Pope, A. Müller, Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **2001**; p 231.
58. (a) U. Kortz, I. M. Mbomekalle, B. Keita, L. Nadjo, P. Berthet, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6412. (b) I. M. Mbomekalle, B. Keita, L. Nadjo, P. Berthet, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 435.
59. B. S. Bassil, S. Nellutla, U. Kortz, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2659.
60. L.-H. Bi, U. Kortz, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7961.
61. U. Kortz, S. Nellutla, A. C. Stowe, N. S. Dalal, U. Rauwald, W. Danquah, D. Ravot, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2308.
62. U. Kortz, S. Nellutla, A. C. Stowe, N. S. Dalal, J. van Tol, B. S. Bassil, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 144.
63. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3257.
64. M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 44.

- 65.E. M. Limanski, D. Drewes, B. Z. Krebs, *Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 523.
- 66.N. Laronze, J. Marrot, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5857.
- 67.F. Hussain, M. Reicke, V. Janowski, S. de Silva, J. Futuwi, U. Kortz *C. R. Chim.*, **2005**, 8, 1045.
- 68.D. Jabbour, B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, U. Kortz *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2036.
- 69.(a) M. T. Pope *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlin, **1983**; (b) J. P. J. Launay *Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38, 807; (c) G. Hervé *Ann.Chim.*, **1971**, 6, 287; (d) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4248; (e) T. W. Smith, J. E. Kuder, D. Wychick *J. Polym. Sci.*, **1976**, 14, 2433; (f) T. Saji, N. F. Pasch, S. E. Webber, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1101; (g) I. M. Mbomekalle, B. Keita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, L. Nadjo *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5143.
- 70.(a) M.R. Bryce, W. Devonport, L.M. Goldenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 945; (b)B. Alonzo, D. Astruc, J-C. Blais, S. Nlate, S. Rigaud, J. Ruiz, C. Valerio, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.*, **2001**, 4, 173.
- 71.B. S. Bassil, U. Kortz, A. S. Tigan, J. M. Clemente-Juan, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9360-9368.
- 72.N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1991**, 47, 192.
- 73.B. S. Bassil, S. Nellutla, U. Kortz, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2659.
- 74.E. Papaconstantinou, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1152.
- 75.R. Contant, J. M. Fruchart, *Rev. Chim. Minérale*, **1974**, 11, 123
- 76.B. Keita, Y.W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 720.
- 77.(a) R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4610; (b) R. Contant *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 110.
- 78.S. G. Mitchell, D. Gabb, C. Ritchie, N. Hazel, D. L. Long, L. Cronin, *CrystEngCommun*, **2009**, 11, 36.
- 79.S. S. Mal, N. H. Nsouli, M. H. Dickman, U. Kortz, *Dalton Trans.*, **2007**, 2627.
80. (a) B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2463. (b) B. S. Bassil, S. Nellutla, U. Kortz, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2659.
- 81.B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, U. Kortz, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5480.
- 82.B. Keita, I. M. Mbomekalle, Y. W. Lu, L. Nadjo, P. Berthet, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 17, 3462.
- 83.L. Lisnard, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, F. Sécheresse, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3527.

- 84.B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjjo, R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, M. J. Richet, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 477, 146.
- 85.B. Keita, E. Abdeljalil, F. Girard, S. Gerschwiler, L. Nadjjo, R. Contant, C. J. Haut, *Solid State Electrochem.*, **1999**, 3, 446.
- 86.J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. Mbomekalle, J. Marrot, F. Sécheresse, E. Rivière, G. Rogez, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 3123 – 3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3077 – 3081.
- 87.E. Laviron, dans A. J. Bard (Ed.) *Electroanalytical Chemistry Vol., 12*, Marcel Dekker, New-York, **1983**, pp. 53-157.
- 88.B. Keita, L. Nadjjo, Electrochemistry of Isopoly and Heteropoly Oxometalates *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 7 (Eds.: A. J. Bard, M. Stratmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, pp. 607 – 700.
- 89.A. T. Masheter, P. Abiman, G. G. Wildgoose, E. Wong, L. Xiao, N. V. Rees, R. Taylor, G. A. Attard, R. Baron, A. Crossley, J. H. Jones, R. G. Compton, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2616.

**CHAPITRE III:**  
**Les Matériaux**

## Résumé

Dans une première partie de ce chapitre, nous passons brièvement en revue les principales méthodes de mise en forme de molécules électroactives en vue d'études en électrochimie et en électrocatalyse. Dans cette partie sont donc décrites les méthodes générales de fabrication des électrodes chimiquement modifiées, allant de l'adsorption simple jusqu'aux matrices classiquement utilisées. Les principaux substrats servant comme matériaux d'électrode sont également cités.

La deuxième partie est consacrée aux matériaux «anciens» et nouveaux effectivement utilisés dans ce travail. Une part importante est faite aux matériaux carbonés à travers la description des électrodes à pâte de carbone (CPE) et les divers usages des nanotubes de carbone. Ce paragraphe est mis à profit pour revenir brièvement sur la nouvelle synthèse «verte» de nanostructures métalliques mise au point dans notre équipe et fondée sur des polyoxométallates réduits. L'immobilisation de telles nanostructures métalliques dans des films minces de Nafion permet leur caractérisation. Pour finir, nous décrivons des matrices «vertes». En effet, les tendances actuelles de la chimie amènent à se préoccuper du respect de l'environnement. Un aspect important de cette démarche consiste à prendre en compte les environnements au sein desquels sont réalisées les transformations chimiques, obéissant ainsi aux critères de la Chimie Verte. Une partie de notre travail se place résolument dans cette perspective. Dans ce contexte, nous avons testé le comportement en électrochimie de POMs incorporés dans un polymère biodégradable commercial, dans des liquides ioniques et polymères liquides ioniques synthétisés en collaboration avec le Dr Bénédicte LEPOITTEVIN (LCOM-ICMMO, Université Paris Sud 11). Le polymère biodégradable choisi est l'alcool polyvinylique (PVA). Le PVA est un polymère synthétique, transparent, hydrosoluble, biocompatible et biodégradable et dont il a été montré qu'il pouvait servir de matrice pour des études en électrochimie. Les liquides ioniques et leurs polymères constituent les autres matrices «vertes» de ce travail. En particulier, nous avons essayé de faire le point des connaissances actuelles sur le caractère «vert» des liquides ioniques et de leurs polymères. L'utilisation de ces matériaux en électrochimie fait son chemin. Le chapitre se termine par les synthèses de liquides ioniques et de leurs polymères que nous avons réalisés.

### ***III.1. Introduction***

Il est difficile de garder «propre» une électrode «nue», qui peut subir des phénomènes d'adsorption et qui, de surcroît, peut nécessiter une surtension accrue pour réaliser un processus électrochimique. Au contraire, l'immobilisation à la surface de l'électrode d'une espèce électroactive peut généralement engendrer une répartition tridimensionnelle des espèces avec certains avantages: augmentation de la concentration locale de l'espèce électroactive ou du catalyseur au voisinage direct de la source d'électrons, avec éventuellement une amélioration de la cinétique électrochimique, stabilisation de l'espèce immobilisée, séparation facile entre le catalyseur et les produits de la réaction, etc.

Dès lors, la mise en forme de molécules électroactives ou de catalyseurs d'intérêt par immobilisation sur des surfaces d'électrode est devenue une des voies privilégiées d'application de tels composés en électroanalyse et en électrocatalyse. On attend de cette électrode chimiquement modifiée, qu'elle acquiert, entièrement ou partiellement, les propriétés spécifiques, chimiques, électrochimiques, (électro)catalytiques, photochimiques, etc..., de l'espèce immobilisée à sa surface. L'objectif recherché est l'amélioration de la réactivité et de la sélectivité des processus électrochimiques [1, 2]. Les méthodes de modification sont en nombre relativement restreint et sont désormais bien établies à partir de 1973. Au contraire, les matrices utilisées sont très diverses, et leur nombre n'est probablement limité que par l'imagination ou les projets des chercheurs. Notre description de la situation n'a donc pas pour but d'être exhaustive, mais seulement de passer en revue les principes de base illustrés par quelques exemples. Une tendance forte apparaît cependant: l'exigence de respect de l'environnement pousse les chercheurs à envisager de plus en plus fréquemment le couplage entre les nécessités de la Chimie et les critères de la Chimie Verte. Une partie de notre travail se place résolument dans cette perspective. Nous allons donc, dans une première partie, décrire brièvement les principales méthodes d'immobilisation des molécules et catalyseurs sur les surfaces d'électrode ainsi que les matrices «classiques» dont certaines ont été utilisées dans la présente étude. Dans une deuxième partie, nous donnerons le détail des matériaux effectivement utilisés dans nos études, en insistant sur des matrices «vertes», dont quelques-unes ont été synthétisées au cours de ce travail.

### ***III.2. Les électrodes modifiées (chimiquement): généralités sur les méthodes de modification, les substrats et les matrices «classiques»***

La simple adsorption, en absence de toute autre matrice, constitue sans doute le procédé le plus direct d'immobilisation d'une espèce électroactive. D'abord utilisé par Lane et Hubbard [3] en 1973

pour fixer des dérivés éthyléniques sur une surface de platine, le concept fut repris et amplifié dans la littérature. Citons quelques exemples: immobilisation du dimère de la porphyrine de cobalt [4]; immobilisation de l'anion phosphomolybdique de structure Dawson [5, 6]. Malheureusement, ce procédé aboutit généralement à la fixation d'une seule monocouche. On ne peut alors augmenter la quantité d'espèce électroactive qu'en augmentant la surface de l'électrode ou en faisant appel à un matériau d'électrode sous forme tridimensionnelle comme la mousse de carbone. Cependant, la simplicité de la méthode fait que son usage continue. Ces molécules sont fixées sur divers matériaux conducteurs comme le platine [3], le carbone [4], l'or [7] et même le mercure [8] sur lesquels les groupements mercaptan s'adsorbent fortement.

L'électrodéposition sous potentiel contrôlé d'une espèce électroactive sur une surface d'électrode est une deuxième méthode dans laquelle aucune matrice n'est généralement nécessaire. Elle permet de déposer des couches successives. Il s'agit d'une technique favorite dans les dépôts métalliques. A titre d'exemple, on peut réaliser un électro-dépôt de Pt sur un substrat ordinaire comme le carbone. Le phénomène intéressant à remarquer dans un tel exemple est que le dépôt de la première couche est différent des autres. En effet, le dépôt de la première couche nécessite moins d'énergie que celui des couches suivantes, car sa formation fait intervenir des interactions coopératives entre deux matériaux distincts. Notre laboratoire a été le premier à appliquer avec succès cette technique pour le dépôt électrochimique de POMs sur les matériaux les plus divers [9-12]. Ces nouveaux matériaux «hybrides» présentent des comportements chimiques et électrochimiques remarquables, en particulier vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Ces comportements sont différents de ceux de chaque matériau pris séparément [13].

La complexité suivante réside dans le fait d'utiliser une matrice organique ou inorganique ou un mélange des deux pour immobiliser des espèces électroactives sur une surface d'électrode. Cette matrice doit être inerte chimiquement et aussi permettre à l'espèce incorporée de conserver ses propriétés électrocatalytiques. A ce groupe appartiennent les polymères redox comme la poly-(L-lysine) protonée [14], la polyvinylpyridine quaternisée (QPVP) [15], et des polymères conducteurs comme la polyaniline [15, 16], le polypyrrole [17, 18] et le poly-méthylpyrrole [18]. On peut y ajouter quelques exemples supplémentaires: le poly-3-hydroxybutyrate (PHB), le chitosan, le polyacrylamide (PAM), le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDDA) etc... Les polymères sont une classe importante de matériau. Leur activité en tant que matériau d'électrode a été exploitée pour promouvoir le transfert électronique direct entre des molécules ayant une propriété redox et l'électrode. Le champ d'applications possibles des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes: couches minces, matériaux poreux, plastiques, systèmes semi

conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont: les batteries à électrodes en polymères conducteurs, l'électrochromisme. Ces matériaux offrent de nombreux avantages dans le domaine des applications, en particulier en électrocatalyse [19]. Toutefois, il faut remarquer que de nombreux auteurs n'utilisent pas les polymères conducteurs dans leur domaine d'électroactivité, ce qui les ramène à se comporter comme des polymères redox. De plus, d'autres inconvénients existent: citons la relative solubilité dans des solvants aqueux, ou la réactivité photochimique qui conduit à la dégradation continue des matériaux dans le temps, ou la faible capacité d'échange ionique. Au contraire, les argiles qui sont les principales matrices minérales utilisées sont peu sensibles à la dégradation mais présentent des inconvénients autres que ceux des matrices organiques [20-23].

Toutes les méthodes précédentes font appel à l'adsorption et à des forces de nature électrostatique. On peut conférer une stabilité très grande aux électrodes modifiées en faisant un greffage par liaisons covalentes sur les surfaces [24, 25]. Il est clair que cette technique n'est pas toujours facile à mettre en œuvre.

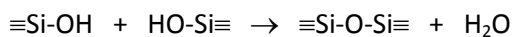
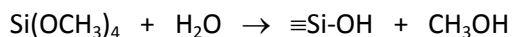
Des assemblages plus ordonnés peuvent être obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett (**LB**) [26-29]. Parmi les réalisations d'intérêt pour nous, citons l'exemple de la fabrication, par la technique **LB** [30-32], d'une monocouche du complexe  $[H_3Mo_5V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]^{21-}$  encapsulé dans la molécule de surfactant diméthylodioctadécylammonium (DODA). En résumé, la méthode **LB** consiste à dissoudre une certaine quantité de surfactant dans un solvant volatil non miscible à l'eau. Cette solution est mise au contact de l'eau contenue dans un dispositif de fabrication de couches de **LB**. Une plaque solide, qui fera office de surface d'électrode, par exemple, est plongée dans ce mélange. Lors de l'évaporation de solvant volatil, le surfactant se met à l'interface air-eau. En comprimant la barrière mobile qui se situe à la surface de l'eau, les molécules de surfactant de l'interface air-eau se déplacent sur le support solide en formant ainsi une monocouche. Cette méthode est réservée aux molécules qui possèdent en général de longues chaînes hydrocarbonées portant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Pour déposer une multitude de couches, il suffit de refaire le même processus plusieurs fois. La nature des interactions est beaucoup plus complexe que dans les exemples précédents. On y recense des liaisons de type hydrogène, des liaisons datives, des liaisons électrostatiques et même des attractions de type dipôle électrique – dipôle électrique.

Deux derniers procédés doivent être rattachés fondamentalement aux phénomènes d'adsorption, même si leurs pratiques sont relativement différentes: il s'agit du procédé dit «sol-gel» et du procédé dit «couche par couche (**LBL**)».

Dans le procédé sol-gel, on prépare un matériau céramique à température ambiante. Succinctement, la procédure consiste à hydrolyser un alcoxysilane en présence d'eau et d'un catalyseur chimique



comme l'acide chlorhydrique [33] et à condenser les groupements silanes pour former un réseau tridimensionnel Si-O-Si suivant le schéma réactionnel simplifié [34]:



Le regain d'intérêt récent pour ce procédé connu depuis plus d'une centaine d'années provient de la démonstration qu'il est possible d'incorporer diverses molécules organiques et des protéines actives dans des matrices de céramique poreuse de type sol-gel [35-37]. Pour nous en tenir spécifiquement à l'immobilisation des POMs dans de telles structures, citons les travaux de Cox et al. [38, 39], qui fixent des POMs contenant du vanadium et du silicium par la procédure sol-gel pour en faire un électrolyte solide en vue de la détection de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{CO}$  respectivement. Citons encore d'autres travaux [40] dans lesquels sont immobilisés des POMs comme  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  et  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$  pour construire des matériaux conducteurs ayant des propriétés électrochromes et photochromes.

On trouve peu d'études électrochimiques proprement dites utilisant des POMs comme substrats électroactifs. L'immobilisation de l'acide germanomolybdique ( $\alpha\text{-GeMo}_{12}$ ) et du POM de structure Dawson monosubstitué  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}^{7-}$  dans une matrice de sol-gel a permis de montrer une limitation du fonctionnement du film à de grands pH ainsi qu'au niveau des applications en électrocatalyse [41, 42]. Toutefois, on enregistre de bonnes propriétés de stabilité chimique et mécanique. La surface de l'électrode se renouvelle par simple polissage. Des résultats similaires [43] ont été obtenus en immobilisant l'acide phosphomolybdique ( $\text{PMo}_{12}$ ) dans une matrice de sol-gel. Devant cette situation, une thèse soutenue dans ce laboratoire [44] a étudié de manière systématique l'incorporation de POMs non substitués et substitués dans des supports de type matrice sol-gel et les caractéristiques électrochimiques de ces assemblages. En résumé, il a été constaté un phénomène intéressant en électrochimie et en électrocatalyse: il s'agit du phénomène de microenvironnement lié au fait que l'intérieur du film est plus basique que la solution d'étude. Cette différence d'acidité favorise la formation de vagues biélectroniques à partir de vagues monoélectroniques observées en solution [45].

Finalement, la technique dite de couche par couche (**LBL**) est d'application simple. Expérimentalement, on procède à des adsorptions alternées d'espèces de charges opposées préalablement dissoutes dans des solutions diluées. Comme polyélectrolytes, on fait appel à des polymères ou à des surfactants chargés. A titre d'exemple très simple, on obtient un film de type LBL en déposant sur un solide pouvant servir d'électrode, des couches successives de PSS (Poly-(4-styrenesulfonate)) et de PAH (chlorhydrate de Poly-(allylamine)). Ce solide est préalablement traité par une couche de 3-aminopropyltriéthoxysilane ou de PEI (Poly-(éthylèneimine)), étape qui permet

de déposer ensuite une couche chargée négativement à cause des fonctions sulfonate de PSS. Decher et al. ont été les premiers, il y a une vingtaine d'années, à développer ce procédé [46-49], qui a ensuite été très rapidement adopté par la communauté des chercheurs. La formation de film est fondée sur des interactions électrostatiques et des forces de type Van der Waals [46, 50, 51]. Ce procédé simple donne des films de grande qualité [46-49, 52]. Il a donc été appliqué dans la préparation d'une grande variété de films composites contenant diverses espèces de nature organique [53, 54], des macromolécules biologiques [55, 56] et des matériaux inorganiques comme les nanoparticules [57, 58].

L'application du procédé **LBL** à l'immobilisation des POMs commence à se développer [5, 59-63]. Cependant, peu d'études électrochimiques ont été consacrées à ces structures. En particulier, l'identification des espèces réellement incorporées et leurs propriétés électrocatalytiques semblent poser des problèmes [44]. Une étude a donc été reprise [44] et permet de fixer quelques limites claires à l'utilisation du procédé **LBL** à l'étude électrochimique des POMs [64, 65].

### **III.3. Les électrodes modifiées (chimiquement): matériaux anciens et nouveaux utilisés dans nos études**

*Une remarque préalable s'impose: elle concerne la difficulté à fabriquer des électrodes modifiées stables à base de polyoxométallates substitués. En effet, s'il existe de très nombreux assemblages POM/électrodes, force est de constater que les composés utilisés sont généralement saturés. Au contraire, les POMs substitués par des métaux de transition, et qui, pour cette raison présentent les propriétés catalytiques les plus riches, ont une forte tendance à perdre ce(s) substituant(s) lorsqu'ils sont enfermés dans une matrice cationique. Notre méthode d'étude étant essentiellement l'électrochimie, nous nous en tiendrons à des exemples où ce(s) substituant(s) est (sont) électroactif(s) et où cette technique démontre clairement leur expulsion de la structure du POM. Deux cas ont été recensés: l'électrochimie du POM en solution et l'électrochimie du POM encapsulé dans une matrice ionique. Les observations faites dans les deux cas semblent dépendre de paramètres analogues. Citons, dans le premier cas, la démétallation électrochimiquement induite de  $[ZnW_{11}Fe^{III}(H_2O)O_{39}]^{7-}$  [66] Un exemple décrit en détail concerne le comportement de sidérophore d'hétéropolytungstates de Wells-Dawson de type sandwich à base de Fer [67]. Huit complexes de type sandwich,  $(\alpha\alpha\alpha\alpha-Na_{16}[(NaOH)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2])$ ,  $\alpha\alpha\beta\alpha-Na_{14}[(NaOH)_2(Fe^{III}OH_2)(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2]$ ,  $\alpha\beta\beta\alpha-Na_{12}[(Fe^{III}OH_2)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2]$ , et  $\alpha\beta\beta\alpha-Na_{14}[(Mn^{II}OH_2)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2]$  (avec  $X = P(V)$  ou  $As(V)$ ) et deux complexes monomères  $(\alpha-Na_{11}[(P_2(Fe^{III}Cl)_2(Fe^{III}OH_2)W_{15}O_{59})])$  et  $\alpha-$*

$Na_{11}[(As_2(Fe^{III}Cl)_2Fe^{III}OH_2)W_{15}O_{59})]$  ont été étudiés par voltammétrie cyclique et par coulométrie à potentiel contrôlé. Tous ces complexes possèdent des vagues de Fe(III) bien séparées de l'activité redox des centres  $W^{VI}$ . A température ordinaire et dans des conditions douces, ces complexes libèrent du fer au cours de leur réduction. Cette libération est contrôlée par la force ionique du milieu, la nature et la concentration des anions présents dans l'électrolyte support et par le pH de la solution. Ce comportement est analogue à ceux décrits pour la plupart des sidérophores qui dépendent des mêmes paramètres.

Alternativement, une série de POMs substitués par des métaux de transition ont été déposés, par la technique dite de couche par couche (LBL), sur des électrodes de carbone par l'intermédiaire de multicouches de chlorhydrate de polyallylamine (PAH). Il s'agit de composés de type sandwich,  $[Fe^{III}_4(H_2O)_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$ ,  $[Co^{II}_4(H_2O)_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$  et  $[Mn^{II}_4(H_2O)_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$  et de deux composés monosubstitués de la série de Wells-Dawson,  $\alpha_1-[P_2W_{17}V^{IV}O_{62}]^{8-}$  et  $\alpha_2-[P_2W_{17}O_{61}(OH)_2Fe^{III}]^{7-}$ . Les électrodes modifiées ont été étudiées par voltammétrie cyclique et par spectroscopie UV-visible. Les résultats expérimentaux indiquent la dégradation des POMs substitués incorporés dans les multicouches de PAH, probablement à la suite des répulsions électrostatiques entre les cations métalliques chargés positivement du POM et les charges positives de PAH. La dégradation aboutit essentiellement à la formation de POMs lacunaires [64].

Ces exemples nous permettent de souligner les difficultés de fabrication d'électrodes modifiées à base de POMs. Il s'agit donc, pour nous de contourner ces difficultés à la fois par le choix des POMs et celui des matrices utilisées.

### III.3.1. Les structures "classiques"

**III.3.1.1. EPC:** les électrodes à pâte de carbone (Carbon Paste Electrode: CPE) ont été inventées par R. N. Adams, il y a une cinquantaine d'années [68]. On recense à l'heure actuelle environ 2000 publications originales avec diverses variantes de la découverte originale. Il existe d'excellentes revues [69, 70] et des applications diverses [71-77]. C'est dire que notre but ne peut être l'exhaustivité sur une technique aussi «universelle». Au contraire, nous nous attacherons à faire ressortir les aspects simples que nous avons utilisés dans notre travail. Typiquement, à titre d'exemple, nos électrodes à pâte de carbone sont préparées de la manière suivante: on mélange à fond à la main 150 mg de Vulcan XC-72, avec 100  $\mu$ L d'huile minérale (Nujol). Dans une deuxième préparation, on incorpore l'espèce à étudier. Une portion de ces deux pâtes est prélevée et tassée au fond d'un tube de verre de 4 mm de diamètre interne. La face interne de la pâte est connectée à un

fil de cuivre. La surface de l'électrode est lissée sur un papier brillant. Les électrodes fraîchement préparées sont soumises à quelques cycles en potentiel dans la solution d'électrolyte support. A la suite de ce traitement, on observe des voltammogrammes stables et reproductibles. De telles électrodes, protégées contre la poussière, restent stables durant plusieurs mois dans l'atmosphère du laboratoire. On peut également les polir de manière douce. Le Vulcan utilisé obéit aux principaux critères nécessaires pour la fabrication des CPEs: i) des tailles de particules de l'ordre du micromètre; ii) une distribution uniforme de ces particules; iii) une très bonne pureté chimique; iv) de faibles capacités d'adsorption. Les électrodes à pâte de carbone constituent la réponse à l'étude électrochimique des espèces insolubles dans les électrolytes communément utilisés en électrochimie. Cette technique a été utilisée dans l'étude électrochimique de  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$  [78] et de **Z-POMOF1** [79].

#### **III.3.1.2. Les Nanotubes de carbone**

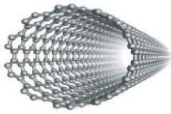
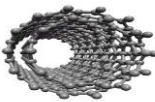
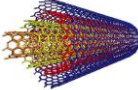
Les nanotubes de carbone, révélés à la suite de la publication pionnière de Iijima [80] constituent avec les fullerènes, la troisième forme cristalline du carbone. Leurs propriétés remarquables tant mécaniques qu'électroniques font espérer de multiples retombées technologiques dans de nombreuses disciplines. Citons, entre autres, l'électronique [81], la physique des matériaux [82], le stockage d'énergie [83, 84], la médecine [85], etc...Les nanotubes ont donné lieu à l'explosion de ce que l'on appelle aujourd'hui la nanotechnologie.

On peut rapprocher les usages récents des électrodes à base de nanotubes de carbone des électrodes à pâte de carbone dans la mesure où la littérature fait état d'électrodes à pâte de nanotube de carbone. En effet, dès la publication initiale [76], cette variété de carbone a connu une popularité fulgurante, en particulier dans des aspects qui nous intéressent ici [86-93].

Nous ferons un exposé succinct sur la structure des nanotubes de carbone, puis sur les différentes méthodes de fonctionnalisation et sur quelques propriétés.

##### **III.3.1.2.a. Structures**

Les nanotubes de carbone sont des molécules unidimensionnelles de taille nanométrique constituées d'un ou de plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes ou les uns autour des autres (nanotubes de carbone mono-, bi- ou multiparois). Ces molécules géantes peuvent-être métalliques ou semi-conductrices selon l'orientation du graphène replié par rapport à l'axe du nanotube. Il existe trois grandes familles de nanotubes de carbone.

Structures	Caractéristiques	Représentation schématique
<b>Monoparoi</b>	Feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. De diamètre de l'ordre du nanomètre, les nanotubes monoparoi ont l'habitude de s'assembler en faisceau.	 <p>Nanotube de carbone monoparoi mais pas fermé</p>
<b>Biparoi</b>	Se trouvant à la frontière entre les nanotubes de carbone monoparoi et les nanotubes de carbone multiparoi. Ils ont des propriétés à mi chemin entre celles des mono et celles des multiparoi. Ils ont un diamètre de quelques nanomètres.	 <p>Nanotube de carbone biparoi</p>
<b>Multiparoi</b>	Empilement concentrique de feuilles de graphène repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres. Les nanotubes multiparoi ont un diamètre de l'ordre de 10 à 100 nm.	 <p>Nanotube de carbone multiparoi</p>

### III.3.1.2.b. Propriétés

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche car leurs propriétés sont exceptionnelles.

Propriétés	
<b>Mécaniques</b>	Cent fois plus résistant en étant six fois plus léger que l'acier. Flexibles, Élastiques Module d'Young $\approx 10^3$ GPa Résistance à la rupture $\approx 50$ GPa Leur limite élastique peut atteindre 20 fois celle de l'acier.
<b>Electroniques</b>	Conducteurs ou semi-conducteurs, avec un "gap" semblable à celui du silicium. matériau de choix pour l'électronique. Les nanotubes de carbone ont la possibilité d'améliorer les propriétés de conduction des systèmes dans lesquels, ils sont incorporés. conductivité thermique (W/m.k) $> 3000$ , celle du cuivre est de 400, et elle est 70 fois supérieure à celle du silicium.
<b>Adsorption</b>	Utilisation de la surface externe: capteurs chimiques, support de synthèse, stockage de l'énergie. Utilisation de la cavité intérieure: stockage de gaz et molécules, creuset de synthèse.

	Possibilité de créations de nouvelles réactions chimiques à la surface de ces nanotubes. Liaison covalente C-C très forte anisotropie. La force des liaisons carbone-carbone confère aux nanotubes des propriétés mécaniques exceptionnelles.
--	--

### **Inconvénients**

Les nanotubes de carbone demeurent très chers de l'ordre de 100 € le gramme pour les nanotubes non purifiés et de 1000 € le gramme pour les nanotubes purifiés.

La toxicité des nanotubes vis-à-vis de l'humain est un sujet d'actualité. Leur taille nanométrique peut en faciliter l'inhalation, l'ingestion ou l'intégration dans le corps humain.

### **III.3.1.2.c. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone**

La fonctionnalisation permet d'améliorer considérablement la solubilité et la réactivité chimique des nanotubes et donne la possibilité de créer des sites d'ancrage de molécules chimiques ou biologiques. La plupart des procédés de synthèse de nanotubes de carbone génère des impuretés qui sont principalement enlevées par traitement oxydant. Ceci induit majoritairement la présence de fonctions acides carboxyliques aux extrémités des nanotubes ainsi que sur la surface au niveau des défauts.

Il existe plusieurs méthodes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone:

- Le greffage covalent de molécules pouvant réagir sur le squelette

Elles s'appuient sur les créations de liaisons C-C et les dérivations de fonctions acides carboxyliques.

- L'adsorption non covalente de molécules polyaromatiques, polymères, polymères liquides ioniques

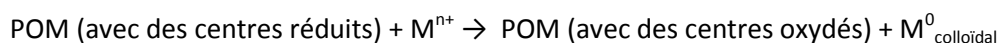
Elle est basée sur des interactions de Van der Waals entre la surface hydrophobe des nanotubes et des molécules présentant de longues chaînes aliphatiques ou aromatiques. Il est aussi possible de faire une fonctionnalisation reposant sur des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques.

Cette méthode a été utilisée pour le greffage non covalent de la molécule  $\text{Na}_6[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$  sur des nanotubes de carbone monoparoï par simple sonication dans une solution d'acide dichloroacétique [94]. Des vérifications importantes ont été menées. D'abord, la molécule de POM est parfaitement soluble dans le milieu acide utilisé et la sonication permet d'éviter la présence de tout cristal de POM dans le matériau final. Ainsi, la méthode de synthèse empêche la nanocrystallisation et assure que les molécules greffées s'assemblent sur la surface des nanotubes et ne sont pas piégées sous forme de nanocristaux entre les faisceaux de nanotubes. Ce résultat est confirmé par HRTEM et par électrochimie. De plus, la sonication est effectuée dans un bain de glace pour ne pas endommager les nanotubes. La spectroscopie Raman montre clairement que les nanotubes greffés restent d'excellente qualité.

### III.3.1.3. Nanostructures métalliques: synthèse et immobilisation sur une surface d'électrode dans des films minces d'un polymère inorganique

#### III.3.1.3.a. Une nouvelle méthode de synthèse

Il est reconnu que les structures de dimensions micrométriques ou nanométriques confèrent aux métaux, aux semiconducteurs et aux oxydes métalliques des propriétés chimiques et physiques remarquables, différentes de celles des éléments sous forme massive. En particulier, leurs propriétés physicochimiques dépendent beaucoup de leur taille, leur forme, et leur surface. De très nombreuses applications sont donc envisagées. Pour nous en tenir aux applications en électrocatalyse, les objets les plus attractifs couramment utilisés pour des processus redox sont fondés sur des nanostructures métalliques. Utilisées comme électrodes, elles fournissent une surface active plus grande, ce qui améliore le transfert d'électron entre la molécule et l'électrode, et permet d'améliorer la sensibilité et la limite de détection dans des applications électroanalytiques. La principale difficulté reste le développement de matériaux stables, bon marché et respectueux de l'environnement. La plupart des méthodes de synthèse utilisent des solvants organiques et/ou des conditions sévères de température (supérieure à 100°C) ou d'irradiation (UV ou rayons  $\gamma$ ). Au contraire, notre équipe a mis au point une synthèse de nanostructures métalliques dans des conditions proches de celles requises par la Chimie Verte, essentiellement en vue d'applications dans les piles à combustible. Pour cela, elle utilise les propriétés redox des POMs. Rappelons que les POMs sont des entités moléculaires dont les formes oxydées peuvent généralement accepter plusieurs électrons. Au contraire, leurs formes réduites, à cause de leur capacité à stocker et/ou à transférer des électrons et des protons, peuvent se comporter comme donneurs ou accepteurs de plusieurs électrons sans changement de structure. Cette capacité de transfert réversible de charge fait des POMs des candidats idéaux pour les réactions d'échange d'électron en phase homogène. Il en résulte la méthode de synthèse simple schématisée comme suit:



Dans cette transformation, le POM, judicieusement choisi, sert à la fois de réducteur et d'agent de stabilisation des nanostructures formées [95]. Nous réalisons ainsi une synthèse de type Chimie Verte. Dans les cas les plus favorables, on choisira des synthèses aboutissant à des POMs réduits ou on sélectionnera des POMs possédant déjà des centres réduits. Les nombreux avantages de cette procédure sont cités dans la revue correspondante [95]. Cette méthode a été utilisée dans la synthèse de nanostructures d'or de formes et de tailles différentes stabilisées par  $[\beta\text{-P}(\text{Mo}^{\text{V}})_4(\text{Mo}^{\text{VI}})_8]^{7-}$ , le POM a servi de réducteur et de stabilisant pour la nanoparticule [96].

Ces nano-objets sont ensuite recueillis, analysés et caractérisés par les techniques classiques dans ce domaine: microscopie électronique à transmission (MET), spectroscopie UV-visible proche IR, analyse XPS, analyse XRD, diffusion de la lumière (SLS, DLS), etc.

#### III.3.1.3.b. Immobilisation des nanostructures métalliques sur des surfaces d'électrode

Une électrode en carbone vitreux soigneusement polie sert de substrat dans ces expériences. Quelques microlitres d'une suspension de nanoparticules dans l'eau sont alors déposées sur cette surface. On laisse sécher à l'air à température ambiante. Puis la surface est recouverte en moyenne avec 3  $\mu\text{L}$  d'une solution à 5 % de Nafion. On laisse à nouveau sécher à l'air à la température ambiante. Nous avons utilisé cette technique à plusieurs reprises au cours de ce travail [96, 97].

Comme variante, il est possible d'ajouter la solution de Nafion à la suspension de nanoparticules avant son dépôt sur la surface de l'électrode.

Globalement, la technique s'apparente à l'usage des polymères redox. Dans les deux cas, la matrice sert de « colle », elle est chimiquement inerte et permet à l'espèce incorporée de conserver ses propriétés électrocatalytiques. Cependant, une optimisation de l'épaisseur de film apparaît plus nécessaire dans le cas présent que dans celui des films de polymères redox, de manière à leur maintenir une porosité suffisante.

### III.3.2. Les matrices "vertes"

*Les tendances actuelles de la chimie amènent à se préoccuper du respect de l'environnement. Un aspect important de cette démarche consiste à prendre en compte les milieux au sein desquels sont réalisées les transformations chimiques. Actuellement, on dispose d'un nombre croissant de solvants « verts » comme les liquides ioniques [98] et d'agents « verts » comme les polyphénols, les enzymes, l'acide citrique, des vitamines (B, C, D, K), des polymères biodégradables et la silice [99], pour n'en citer que quelques-uns, qui ne présentent pas d'effets nuisibles vis-à-vis de l'environnement et des biosystèmes. Pour ce qui nous concerne, nous allons rechercher des matrices les plus appropriées pour la fixation des POMs sur les surfaces d'électrodes parmi les liquides ioniques et les polymères biodégradables. Les polymères plus généralement utilisés sont les polylactides et les copolymères à blocs qui en dérivent, les polysaccharides, le dextran qui en est un polymère, la carboxyméthyl cellulose dérivé du polysaccharide cellulose, le chitosan, le polyéthylène glycol et les polymères à blocs correspondants, l'alcool polyvinylique.*



*Dans ce contexte, nous avons testé le comportement en électrochimie de POMs incorporés dans un polymère biodégradable commercial, dans des liquides ioniques et polymères liquides ioniques synthétisés par nos soins.*

#### **III.3.2.1. Un polymère biodégradable: l'alcool polyvinylique (PVA)**

Les polymères biodégradables sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un polymère se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement le convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse.

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de telles entités. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des polymères biodégradables: l'industrie chimique et les ressources renouvelables.

Les perspectives des matériaux à base de polymères biodégradables sont importantes dans un contexte de développement durable.

Bien que leur utilité et leurs performances actuelles soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès certains domaines de recherche. Les facteurs clés de ce succès résident dans le fait que les procédés de transformation de ces nouveaux polymères sont semblables aux procédés naturels dans de nombreuses mises en œuvre. Par ailleurs, certains produits répondent déjà aux performances techniques attendues.

Citons les principales propriétés des polymères biodégradables: l'hydrophobicité, l'inertie biologique, la faible densité, la déformabilité et la résistance mécanique.

Notre choix s'est porté sur l'**alcool polyvinylique** ou poly(vinylalcool) (en abrégé **PVA**). Le PVA est industriellement fabriqué par polymérisation de l'acétate de vinyle en acétate polyvinylique, suivie d'une hydrolyse alcaline en PVA avec élimination du groupement acétate. C'est un polymère polyhydroxylé soluble dans l'eau. Il possède une bonne thermostabilité, une bonne résistance chimique et des propriétés de barrière pour les gaz. L'alcool polyvinylique (PVA) a la capacité de produire des hydrogels et il est largement utilisé en biotechnologie et dans l'industrie pharmaceutique. Le PVA est un polymère synthétique, transparent, hydrosoluble, biocompatible et biodégradable. Il est non toxique et à ce titre, est utilisé dans l'alimentation. Aussi le retrouve-t-on

également dans un nombre important d'applications allant de la physicochimie pure aux applications biochimiques et biomédicales en passant par les biocapteurs [100, 101]. Parmi la pléthore de brevets et publications consacrés à ces applications, nous pouvons en retenir quelques-unes plus proches de nos préoccupations: la synthèse de nanomembranes géantes [102], la dégradation photocatalytique de polluants organiques par des POMs encapsulés dans du PVA [103], la modification électrochimique de nanofeuillets de graphite et de leur composite avec PVA [104], ou encore les électrolytes polymères PVA-hétéropolyacides utilisés dans les capacités électrochimiques [105].

Dans ce travail, nous nous sommes donc intéressés à l'élaboration et à la caractérisation électrochimique et photochimique de systèmes à base de polyoxométallates incorporés dans cette matrice de polymère biodégradable [79, 106].

#### ***III.3.2.2. Les liquides ioniques: généralités***

##### **III.3.2.2.a. Principales propriétés et applications des liquides ioniques**

Les liquides ioniques sont des sels où prédominent les interactions ioniques. Ils sont constitués d'un cation, le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique. Les cations sont généralement de type alkylimidazolium, alkylammonium, alkylphosphonium ou alkylpyridinium. Les anions sont de type tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, halogénure, mésylate, tosylate, ou triflate [107]. L'immense intérêt pour ces liquides ioniques doit être attribué à leurs propriétés particulières, très différentes de celles des solvants organiques classiques. Ils sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques et présentent une bonne tolérance aux acides forts. Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100°C et souvent même inférieure à la température ambiante. Certains de ces sels sont donc liquides à température ambiante et sont appelés des liquides ioniques à température ambiante (Room Temperature Ionic Liquids, RTILs) [108, 109]. Ces derniers ont des avantages pratiques vis-à-vis des liquides ioniques à haute température de fusion et sont donc les plus utilisés. Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, leur faible point de fusion, en font des milieux réactionnels très intéressants pour remplacer les solvants organiques volatils classiques [98, 105-111]. Les propriétés physiques et chimiques, notamment la température de fusion ou les propriétés de solubilité d'un liquide ionique dépendent à la fois du cation et de l'anion ou des substituants. En faisant varier le cation ou l'anion, il est possible d'obtenir un solvant avec les propriétés désirées. Les

liquides ioniques sont employés de plus en plus dans les réactions de catalyse, de synthèse chimique, dans la séparation chimique, en biotechnologie et, pour leurs propriétés électrolytiques, dans des réactions électrochimiques [112-117].

Après ce survol rapide de quelques propriétés, nous nous intéressons essentiellement aux caractéristiques de conduction et aux comportements des liquides ioniques en électrochimie.

Les liquides ioniques (composés entièrement de porteurs de charge), ont une grande conductivité intrinsèque permettant des expériences électrochimiques sans électrolyte support supplémentaire, ce qui simplifie la mise en place expérimentale et la réduction des déchets. Ils sont actuellement utilisés dans d'autres applications telles que la synthèse organique et inorganique, applications industrielles, catalyse, capteurs, cellules solaires, piles à combustible et les condensateurs [118-128].

Ils ont une large fenêtre électrochimique, de l'ordre de 4 à 6 volts. Ils peuvent donc servir comme matériau modifié pour des mesures électrochimiques. Maleki et coll. ont utilisé le N-octylpyridinium hexafluorophosphate (OPFP) comme liant pour fabriquer une électrode composite de carbone de haute performance. L'électrode de carbone obtenue avec le liquide ionique a montré un excellent comportement électrochimique et une augmentation remarquable de la vitesse de transfert d'électrons pour différentes substances électroactives organiques et inorganiques [129]. Li et ses collègues ont également fabriqué une électrode de pâte de carbone modifiée avec un liquide ionique de type imidazolium; dans cet exemple, la présence du liquide ionique a montré une augmentation de la sensibilité de la réponse vis-à-vis de la détection de l'ion nitrite [130]. Dong et coll. ont étudié les propriétés électriques et ioniques de RTILs et de matériaux de composites de carbone; ils mélangent ces RTILs soit avec des nanotubes de carbone multiparois ou des microbilles de mésocarbonate. Ces matériaux composites hybrides, étudiés par impédance, ont montré des mécanismes de conductivité différents et ont été utilisés dans l'électrochimie directe des protéines [131]. Une autre équipe a utilisé un mélange de chitosan et de RTIL pour préparer des électrodes sur lesquelles ont été observées l'électrochimie directe et l'électrocatalyse de l'hémoglobine [132]. Signalons, enfin, l'électrode à pâte de carbone contenant du 12-molybdovanadate(V) et un RTIL utilisée comme électrode bifonctionnelle et qui a servi à l'oxydation de la L-cystéine [133].

Pour finir, nous essayerons de cerner les caractéristiques qui font considérer les liquides ioniques comme des matrices «vertes», ainsi que les limites actuelles de ces considérations.

#### III.3.2.2.b. Les liquides ioniques comme matrices «vertes»

Les liquides ioniques sont généralement simples à préparer et leur synthèse se fait souvent avec conservation d'atomes, ce qui constitue un aspect important de la Chimie Verte. Dans la quête de nouveaux milieux pour remplacer les solvants organiques volatils classiques, quatre principales propriétés attribuées aux liquides ioniques sont mises en avant: leur très faible tension de vapeur [134-136], leur inflammabilité presque nulle [137], leur stabilité thermique [138] et l'interchangeabilité entre des milliers de cations et d'anions possibles, permettant de concevoir ces sels de façon modulable [139]. Devant ce constat et pour profiter au mieux de l'utilisation de ces milieux nouveaux dans les processus chimiques, de très nombreux travaux ont été entrepris sur les propriétés thermophysiques [140] des liquides ioniques, de leurs mélanges et de leurs solutions. Il apparaît actuellement que de telles études ont des incidences dans une grande variété de domaines, allant de la physique, des matériaux, de l'environnement aux sciences de la vie [141]. Compte tenu du nombre et de la diversité des liquides ioniques à étudier, il est clair qu'on ne peut se contenter de généralisations hasardeuses [142].

Il reste à se pencher plus explicitement sur le caractère «vert» des liquides ioniques. Remarquons d'abord que cette qualité leur est souvent attribuée en se fondant sur leur très faible volatilité, [134-136, 142a], un avantage important pour éviter les explosions et éventuellement l'inhalation. Cependant, ce serait oublier les autres règles de la Chimie Verte, y compris la synthèse même des liquides ioniques. Certes, obéir en tous points aux règles de la Chimie Verte peut être un défi, quelquefois insurmontable, mais du moins doit-on signaler clairement les processus réellement «verts» et ceux qui le sont partiellement. Donc, en plus de la synthèse sur des bases durables, le véritable caractère «vert» suppose une faible toxicité et une persistance limitée dans l'environnement (Principes 2, 3 et 10 de la Chimie Verte) [143, 144]. En fait, ces aspects restent encore à considérer de manière complète pour la majorité des liquides ioniques. Une revue récente résume l'état des connaissances dans ce domaine, y compris la biodégradabilité [145]. En résumé, la plupart des études toxicologiques et environnementales portent sur les liquides ioniques à base d'ion imidazolium, mais manquent de systématisation. On ne peut donc comparer les données, pourtant en nombres importants, et en tirer des conclusions générales, dans l'état actuel des recherches. La réglementation de la Communauté Européenne sur les produits chimiques et leur utilisation sûre - REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemical substances) [146]- a pour but d'accroître la sensibilisation de l'industrie aux dangers et à la gestion des risques [147]. Cette réglementation entrée en vigueur depuis 2007 pour toute espèce chimique produite à plus d'une tonne par an, n'a enregistré pour le moment, des données que pour quelques liquides ioniques d'usage industriel [148]. Ils ont alors été classés comme des sels, c'est-à-dire que dans l'eau ou le sol,

les cations et les anions se comportent comme des entités chimiques indépendantes, affichant une toxicité et un potentiel de biodégradabilité distincts. Malheureusement, il apparaît que la cytotoxicité des liquides ioniques ne peut pas être assimilée à la somme des effets indépendants du cation et de l'anion [149, 150]. Nous en sommes donc réduits à des résultats partiels sur des exemples précis. Donc, la toxicité des liquides ioniques est pour l'instant mal connue bien que de nombreuses études aient été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques. Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus «écotoxiques» que la chaîne alkyle est longue. Il a par contre été montré que les liquides ioniques étaient (difficilement) inflammables. Il faut souligner, cependant, que les liquides ioniques présentent, conceptuellement, toutes les caractéristiques pour en faire des matrices vertes et les études systématiques souhaitées vont sans doute être effectuées par diverses équipes [145].

#### III.3.2.2.c. Synthèses de monomères et de polymères de liquides ioniques

Nous avons décrit dans les pages précédentes les modifications d'électrodes par incorporation d'espèces électroactives dans des films polymères comme le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), le poly(4-vinylpyridine) (PVP), le chitosane, le polyacrylamide (PAM), la polyaniline (PANI), le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDDA) etc... Ces matrices confèrent un environnement favorable à l'étude de ces espèces tout en facilitant le transfert d'électron entre l'entité électroactive et l'électrode. Toutefois, pour répondre aux exigences de la Chimie Verte, il est nécessaire de travailler avec des polymères biodégradables ou des polymères de liquides ioniques obéissant aux conditions requises par la Chimie Verte.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'élaboration et à la caractérisation électrochimique et photochimique des systèmes à base de polyoxométallates incorporés dans des matrices liquides ioniques, polymères liquides ioniques (PILs), le cas des polymères biodégradables ayant déjà été abordé auparavant.

Les polymères liquides ioniques (PILs) sont des polyélectrolytes spéciaux contenant un motif IL dans chacun des motifs de répétition. Tirant bénéfice des études intensives sur les ILs dans les années passées, les PILs suscitent un intérêt grandissant dans le domaine de la chimie des polymères et de la science des matériaux, ceci afin de créer de nouvelles fonctions et propriétés de ces polyélectrolytes. En effet, les formes polymères des liquides ioniques constituent une nouvelle classe de matériaux polymères avec des caractéristiques exceptionnelles combinant les propriétés uniques des liquides ioniques et celles spécifiques des polymères. Les avantages principaux de l'emploi des PILs à la place des ILs, sont la forte stabilité mécanique, thermique, électrochimique et la durabilité. Les polymères liquides ioniques trouvent des applications dans des secteurs divers comme supports de catalyseurs,

surfactants polymères pour la construction de polymères poreux, la fabrication de résines pour l'absorption de CO<sub>2</sub>. Ils sont également utilisés dans les dispositifs électrochimiques [151-155]. Les PILs ayant le motif imidazolium dans chaque unité de répétition sont les plus étudiés [156, 157]. Généralement les trois squelettes principaux des PILs sont des chaînes de poly(méth)acrylate, de polystyrène, et de poly (1-vinylimidazolium) [158-160]. Ils sont principalement préparés par polymérisation radicalaire conventionnelle de monomères liquides ioniques.

#### III.3.2.2.d. Synthèses de différents liquides ioniques

Les liquides ioniques sont synthétisés suivant les méthodes de la littérature. La caractérisation des liquides ioniques synthétisés a été effectuée par la RMN du proton.

##### **Le chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-butylimidazolium (BIMCl) et le chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-méthylimidazolium (MIMCl) [161]**

8,6 mL de chlorure de 4-vinylbenzyl (0,055 mol) sont ajoutés à 6,2 g de *N*-butylimidazole ou de 1-méthylimidazole (0,05 mol). Le mélange est agité vigoureusement à 45 °C sous atmosphère inerte pendant 6 h. A la fin de la réaction, on obtient un liquide visqueux qui est lavé avec un excès de diéthyl éther et séché à température ambiante. Le produit purifié est jaune avec un rendement de 75 % pour le chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-butylimidazolium et de 78,5 % pour le chlorure de 1-(4-vinylbenzyl)-3-méthylimidazolium.

Le spectre RMN du proton pour **BIMCl**: (CDCl<sub>3</sub> + MeOD, ppm): 9,38 (1H, s, NCHN), 7,5-7,3 (6H, m, NCHCHN et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,68 (1H, dd, CH<sub>2</sub>CH), 5,75 (1H, d, CH<sub>2</sub>CH), 5,39 (1H, s, PhCH<sub>2</sub>N), 5,28 (1H, d, CH<sub>2</sub>CH), 4,20 (2H, t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,84 (2H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,33 (2H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,95 (3H, t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Le spectre RMN du proton pour **MIMCl**: (CDCl<sub>3</sub> + MeOD, ppm): 9,73 (1H, s, NCHN), 7,40-7,25 (6H, m, NCHCHN et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,63 (1H, dd, CH<sub>2</sub>CH), 5,7 (1H, d, CH<sub>2</sub>CH), 5,39 (2H, s, PhCH<sub>2</sub>N), 5,24 (1H, d, CH<sub>2</sub>CH), 3,94 (3H, s, NCH<sub>3</sub>).

##### **Le bromure de 1-vinyl-3-éthylimidazolium (VIMBr) [162]**

4,4 g de bromure d'éthyle (0,04 mol) sont ajoutés à une solution de 2,139 g de 1-vinylimidazole (0,023mol) dans de l'acétonitrile. Le mélange est agité à 30 °C pendant 18 h. Le liquide visqueux obtenu est lavé avec un excès de diéthyl éther et séché à température ambiante. Le produit purifié est obtenu avec un rendement de 75 %.

Le spectre RMN du proton pour **VIMBr**: (CDCl<sub>3</sub> + MeOD, ppm): 9,57 (1H, s, NCHN), 7,9 (1H, d, NCHCHN), 7,69 (1H, d, NCHCHN), 7,23 (1H, dd, CH<sub>2</sub>CH), 5,9 (1H, dd, CH<sub>2</sub>CH), 5,43 (1H, dd, CH<sub>2</sub>CH), 4,33 (2H, qd, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,58 (3H, tp, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### III.3.2.2.e. Synthèse de polymères liquides ioniques

Elle se fait par polymérisation radicalaire conventionnelle des monomères liquides ioniques.

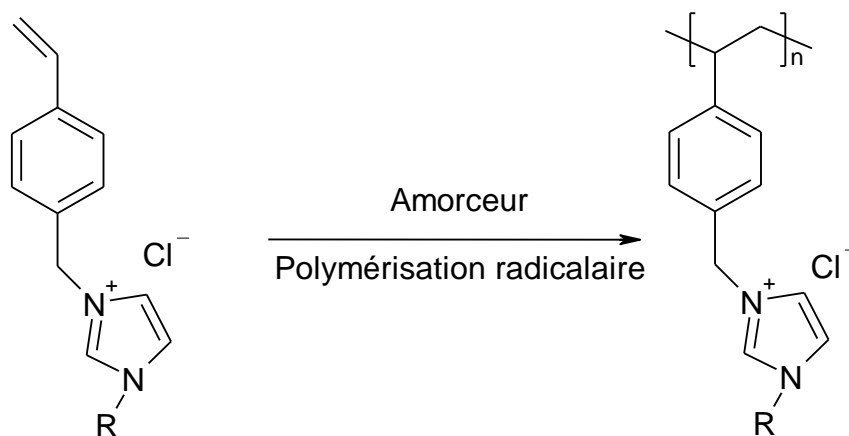


Schéma III-1: Schéma de synthèse des polymères liquides ioniques en présence d'AIBN comme donneur de radicaux. R = Méthyl ou Butyl.

**[PBIMCl]** ou **[PMIMCl]**: 1 g de monomère (**BIMCl** ou **MIMCl**) est dilué dans 2 mL de MeOH, ensuite 11 mg d'AIBN (2,2-azo-bis-isobutyronitrile) sont ajoutés. La solution est maintenue à 60 °C sous atmosphère inerte pendant 22 h. Le mélange résultant est précipité dans une large quantité d'acétate d'éthyle. Le précipité obtenu est ensuite lavé avec de l'acétate d'éthyle et séché à température ambiante sous vide. Le taux de conversion obtenue par RMN est de 89,3 % pour **PBIMCl** ( $M_w = 36410 \text{ g mol}^{-1}$ ) et de 56 % pour **PMIMCl** ( $M_w = 35630 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**[PVIMBr]**: 1 g de monomère (**VIMBr**) est dilué dans 2 mL de MeOH, ensuite 8,86 mg d'AIBN sont ajoutés. La solution est maintenue à 70 °C sous atmosphère inerte pendant 22 h. Le mélange résultant est précipité dans une large quantité d'acétate d'éthyle. Le précipité obtenu est ensuite lavé avec de l'acétate d'éthyle et séché à température ambiante sous vide. Taux de conversion en **PVIMBr**: 62 % ( $M_w = 16190 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**[PVBCl]**: 1 g de monomère chlorure de (4-vinylbenzyle) est ajouté à 19,9 mg d'AIBN et 2 mL de THF. La solution est maintenue à 60 °C sous atmosphère inerte pendant 13 h. Le mélange résultant est précipité dans une large quantité de méthanol. Le précipité obtenu est ensuite lavé avec de l'acétate d'éthyle et séché à température ambiante sous vide. Taux de conversion en **PVBCl**: 21 %. ( $M_w = 32420 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### III.4. Références

1. R. L. Faulkner, *Chem. Eng. News*, **1984**, 62, 28.
2. R. W. Murray dans A.J. Bard (Ed.) *Electroanalytical Chemistry*. Vol 13. Marcel Dekker. New-York., **1984**, 191-368.
3. R. F. Lane, A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 1401
4. J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Morocco, C. Koval. F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6027.
5. A. Kuhn, F. C. Anson, *Langmuir*, **1996**, 12, 5481-5488.
6. A. Kuhn, N. Mano, C. Vidal, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 462, 187-194.
7. J. W. Albery, M.J. Eddowes, H.A.O. Hill, A. R. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3904.
8. T. T. Tomi, H. Y. Liu, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1233.
9. B. Keita, R. Contant, E. Abdeljalil, F. Girard, L. Nadjo, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 295-300.
10. B. Keita, L. Nadjo, *Mater. Chem. Phys.*, **1989**, 22, 77.
11. B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 314, 345.
12. B. Keita, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 240, 325.
13. B. Keita. L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 247, 157.
14. F. C. Anson, J. M. Saveant, K. Shigehara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1096.
15. A. Mahmoud, B. Keita. L. Nadjo, O. Oung, R. Contant, S. Brown, Y. de Kouchkovsky, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 463, 129-145.
16. A. Mahmoud, B. Keita. L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 446, 211-225.
17. X. Xi, S. Dong, *J. Molecular Catalysis A: Chem.*, **1996**, 114, 257-265.
18. G. Bidan, E. M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 251, 297.
19. B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, R. Contant, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 381, 243-250.
20. B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 314 (1-2), 345-352.
21. B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 355 (1-2), 235-251.
22. T. Kwon, G. A. Tsigdinois, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chemical. Soc.*, **1988**, 110, 3653.
23. T. Kwon, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 381.
24. R. W. Murray, A. G. Ewing, R. A. Durst, *Anal. Chem.*, **1987**, 59 (5), 379A.
25. (a) P. R. Marcoux, P. Hapiot, P. Batail, J. Pinson, *New J. Chem.*, **2004**, 28 (2), 302-307; (b) M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5883.
26. M. Vandevyer, J. Richard, A. Barraud, A. Ruaudel-Teixier, *J. Chimie Phys.*, **1987**, 87 (11), 6754



27. H. Kuhn, D. Möbius, (**1993**) Monolayer Assemblies, in Physical Methods of Chemistry Series. Vol. IX. B. W. Rossiter, R. C. Baetzold. (eds.), John Wiley & Sons. 375-542.
28. J. S. Facci in R. W. Murray, (ed) *Molecular Design of electrodes surfaces*, Tech. Of Chem. Vol XXII, Wiley, NY, **1992**, 119.
29. L. M. Goldenberg, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 379, 3.
30. D. G .Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Colfen, J. M. Koop, A. Muller, A. Du Chesne, *Chem. A Eur. J.*, **2000**, 6 (2), 385-393.
31. D. G .Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, A. Muller, D. Schwahn, *Dalton*, **2000**, 21, 3989-3998.
32. D. G .Kurth, D. Volkmer, dans M. T. Pope, A. Mueller Editeur(s): *Polyoxometalate Chemistry*, **2001**, 301-318.
33. P. N. Deepa, M. Kanugo, G. Claycomb, P. M. A. Sherwood, M. M. Collinson, *Anal. Chem.*, **2003**, 75 (20), 5399-5405.
34. J. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science* Academic Press: New York. (**1989**).
35. K. Flora, J. D. Brennan, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 4505.
36. L. L Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
37. D. Avnir, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 328.
38. J. A. Cox, K. S. Alber, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, L126.
39. M. E. Tess. J. A. Cox, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 187.
40. P. Judeinstein. H. Schmidt, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **1994**, 3, 189.
41. P. Wang, Y. Yuan, Z. Han, G. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 549-553.
42. P. Wang, X. Wang, L. Bi, G. Zhu, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 495, 51-56.
43. W. Song, Y. Liu, N. Lu, H. Xu, C. Sun, *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1639-1644.
44. M. Ammam, *Thèse de l'Université Paris Sud 11*, **2005**.
45. M. Ammam, B. Keita, L. Nadjjo, I. M. Mbomekalle, J. Fransaer, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 3213-3222.
46. G. Decher, *Science*, **1997**, 277, 1232.
47. G. Decher, Y. Lvov. J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **1994**, 244, 985.
48. Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir*, **1993**, 9, 481.
49. G. Decher, J. D. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 46, 321.
50. N. A. Kotov, *Nanostruct. Mater.*, **1999**, 12, 789.
51. S. T. Dubas , J. B. Schlenoff, *Macromolecules*, **1999**, 32, 8153.
52. X. Zhang, J. Shen, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1139.
53. K. Ariga, Y. Lvov, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2224.
54. I. Moriguchi, Y. Teraoka, S. Kagawa, J. H. Fendler, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1603.

55. J. He, L. Samuelson, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Langmuir*, **1998**, 14, 1674.
56. Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir*, **1994**, 10, 4232.
57. N. A. Kotov, I. Dekany, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 13065.
58. J. Schmitt, G. Decher, R. E. Geer, R. Shashidhar, J. M. Calvert, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 61.
59. K. Bange, T. Gambke, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 10.
60. S. Liu, D. G. Kurth, B. Breidenkötter, D. Volkmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12279-12287.
61. L. Wang, M. Jiang, E. B. Wang, L. Y. Duan, N. Hao, Y. Lan, L. Xu, Z. Li, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 176, 13-17.
62. F. Caruso, D. G. Kurth, D. Volkmer, M. J. Koop, A. Müller, *Langmuir*, **1998**, 14, 3462.
63. S. Zhai, J. Liu, J. Jiang, S. Dong, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 1165-1170.
64. M. Ammam, B. Keita, L. Nadjó, I.-M. Mbomekalle, J. Fransaer, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, 645, 65-73.
65. M. Ammam, B. Keita, L. Nadjó, J. Fransaer, *Talanta*, **2010**, 80, 2132-2140.
66. L. Cheng, H. Sun, B. Liu, J. Liu, S. Dong, *Electrochem. Commun.*, **1999**, 155-158.
67. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjó, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3257-3263.
68. R. N. Adams, *Anal. Chem.*, **1958**, 30, 1576-1578.
69. K. Kalcher, I. Svancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius dans *The Encyclopedia of Sensors* (Eds: C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko) American Scientific, Stevenson Ranch, **2006**, pp. 283-430.
70. I. Svancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, *Electroanalysis*, **2009**, 21, 7-28.
71. L. S. Marcoux, K. B. Prater, B. G. Prater, R. N. Adams, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 1446-1447.
72. M. E. Rice, Z. Galus, R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **1983**, 143, 89-102.
73. J. Wang, N. Naser, L. Angnes, H. Wu, L. Chen, *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1285-1288.
74. K. H. Lubert, M. Guttmann, L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 642, 174-180.
75. G. Y. Kim, N. M. Cuong, S. H. Cho, J. Shim, J. J. Woo, S. H. Moon, *Talanta*, **2007**, 7, 129-135.
76. X. L. Wang, E. B. Wang, Y. Lan, C. W. Hu, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 1116-1121
77. B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjó, U. Kortz, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5480-5491.
78. M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson, V. Ramachandran, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjó, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 2639-2642.

79. L. M. Rodriguez-Albelo, A. R. Ruiz-Salvador, A. Sampieri, D. W. Lewis, A. Gomez, B. Nohra, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, C. Mellot-Draznieks, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, A. Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16078-16087.
80. S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
81. S. Tans, A. Verschueren, C. Dekker, *Nature (London)*, **1998**, 393, 49.
82. P. Zhang, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 5346,.
83. C. Liu, Y. Chen, C. Z. Wu, S. T. Xu, H. M. Cheng, *Carbon*, **2010**, 48, 452-455.
84. Y. L. Chen, B. Liu, J. Wu, Y. huang, H. Jiang, K. C. Hwang, *J. Mec. Phys. Solids*, **2008**, 56, 3224–3241.
85. R. Baughman, C. Cui, A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. Barisci G. Spinks, G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth et M. Kertesz, *Science*, **1999**, 284, page 1340.
86. Q. Zhao, Z. Gan, Q. Zhuang, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 1609-1613.
87. R. Antiochia, I. Lavagnini, F. Magno, F. Valentini, G. Palleschi, *Electroanalysis*, **2004**, 16, 1451.
88. N. S. Lawrence, S. P. Deo, J. Wang, *Talanta*, **2004**, 63, 443.
89. M. D. Rubianes, G. A. Rivas, *Electroanalysis*, **2005**, 17, 73.
90. M. Chicharro, E. Bermejo, M. Moreno, A. Sanchez, A. Zapardiel, G. A. Rivas, *Electroanalysis*, **2005**, 17, 476.
91. R. Antiochia, I. Lavagnini, F. Magno, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381, 1355.
92. G. L. Luque, N. F. Ferreyra, G. A. Rivas, *Microchim. Acta*, **2006**, 152, 277.
93. G. A. Rivas, M. D. Rubianes, M. L. Pedano, N. F. Ferreyra, G. L. Luque, M. C. Rodriguez, S. A. Miscoria, *Electroanalysis*, **2007**, 19, 823 – 831.
94. A. Giusti, G. Charron, S. Mazerat, J-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, W. Wernsdorfer, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, A. Filoramo, J-P. Bourgoïn, T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4949-4952.
95. B. Keita, T. Liu, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 19-33.; et références citées
96. G. Zhang, B. Keita, R. N. Biboum, F. Miserque, P. Berthet, A. Dolbecq, P. Mialane, L. Catala, L. Nadjo, *J Mater. Chem.*, **2009**, 19, 8639-8644.
97. R. N. Biboum, B. Keita, S. Franger, C. P. N. Njiki, G. Zhang, J. Zhang, T. Liu, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, *Materials*, **2010**, 3, 741-754.
98. M. J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391–1398.
99. J. Virkutyte, R. S. Varma, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 837–846.
100. M. Rsukada, G. Freddi, J. S. Crighiton, *J Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1994**, 32, 243.
101. I. Sakurada, *Poly(vinyl alcohol) Fibers*, Marcel Dekker, New York, **1985**.
102. H. Watanabe, R. Vendamme, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 433–440.

103. (a) Y. Li, X. Liu, C Feng, *Huaxue Tongbao*, **2010**, 73(7), 579-585; (b) M. Yoon, J. A. Chang, Y. Kim, J. R. Choi, K. Kim, S. J. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2539-2545
104. H. Hu, G. Chen, *Polymer Composites*, **2010**, 31, 1770-1775.
105. H. Gao, Q. Tian, K. Lian, *Solid State Ionics*, **2010**, 181, 874-876.
106. R. Ngo Biboum, C. P. Nansou Njiki, G. Zhang, U. Kortz, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. M bomekalle, L. Nadjo, B. Keita, *J. Mat. Chem.*, **2011**, 21, 645-650.
107. K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6299.
108. K. N. Marsh, A. Deer, A. C-T. Wu, E. Tran, A. Klamt, *Korean J. Chem. Eng.*, **2002**, 19, 357-362.
109. M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem.*, **2004**, 5, 1106-1120.
110. J. Duponta, C. S. Consortia, J. Spencer, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2000**, 11, 337-344.
111. J. H. Davis, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1072-1077
112. A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, H. Ohno, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1103-1107.
113. T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071-2083.
114. P. J. Dyson, *Transition Metal Chemistry*, **2002**, 27, 353-358.
115. Roger Sheldon, *Chem. Commun.*, **2001**, 2399-2407.
116. J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **1998**, 1765-1766.
117. A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10276-10277.
118. P. Wassercheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772-3789.
119. A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 997-1000.
120. I. Meracz, T. Oh, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 6465-6468.
121. H. Zhao, *Chem. Eng. Commun.*, **2006**, 193, 1660-1677
122. M. C. Buzzeo, C. Hardacre, R. G. Compton, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 4583-4588.
123. N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. BonhGte, H. Pettersson, A. Azam, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 3099-3108.
124. (a) A. Safavi, N. Maleki, F. Tajabadi, E. Farjami, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 1963-1968; (b) N. Maleki, A. Safavi, F. Tajabadi, *Electroanalysis*, **2007**, 19, 2247 - 2250.
125. M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, Yasuhiko Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, A499-A502.

126. T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 3603–3611.
127. W. He, D. S. Silvester, I. Streeter, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Org. Chem.*, **2009**, 22, 69–76.
128. A.R. Hajipour, F. Rafiee, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2009**, 6, 647–678.
129. N. Maleki, A. Safavi, F. Tajabadi, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 3820–3826.
130. H. Liu, P. He, Z. Li, C. Sun, L. Shi, Y. Liu, G. Zhu, J. Li, *Electrochem. Commun.*, **2005**, 7, 1357.
131. F. Zhao, X. Wu, M. Wang, Y. Liu, L. Gao, S. Dong, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 4960–4967.
132. X. Lu, J. Hu, X. Yao, Z. Wang, J. Li, *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 975.
133. H. Ji, L. Zhu, D. Liang, Y. Liu, L. Cai, S. Zhang, S. Liu, *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 7429–7434.
134. L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, E. Filipe, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 6040–6043.
135. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature*, **2006**, 439, 831–834.
136. J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55, 3–12.
137. M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Y. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2006**, 2554–2556.
138. (a) K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 145–147; (b) U. Domanska, *Thermochim. Acta*, **2006**, 448, 19–30.
139. J. F. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Prod. Processes*, **1999**, 1, 223–236.
140. C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, 49, 954–964.
141. *Ionic Liquids IIIA and IIIB*; R. D. Rogers, K. R. Seddon Eds.; American Chemical Society: Washington, D.C., **2005**.
142. (a) M. Deetlefs, K. R. Seddon, “Ionic liquids: Fact and fiction” *Chim. Oggi-Chem. Today* **2006**, 24, 16–23; (b) D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, Ionic liquids—Progress on the fundamental issues. *Aust. J. Chem.*, **2007**, 60, 3–5.
143. M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.*, **2010**, 12, 17–30.
144. P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 686–694.
145. M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, C. Silva Pereira, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1383–1403.

146. REACH—Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals, [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm).
147. T. Hartung, C. Rovida, *Nature*, **2009**, 460, 1080–1081.
148. Ionic Liquids from BASF—Solutions for Your Success, [http://ionmet.eu/fileadmin/ionmet/training/20090324\\_Munich/9\\_Vagt\\_REACH.pdf](http://ionmet.eu/fileadmin/ionmet/training/20090324_Munich/9_Vagt_REACH.pdf).
149. J. S. Torrecilla, J. Palomar, J. Lemus, F. Rodriguez, *Green Chem.*, **2010**, 12, 123–134.
150. J. Palomar, J. S. Torrecilla, J. Lemus, V. R. Ferro, F. Rodriguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 1991–2000.
151. J. Tang, W. Sun, H. Tang, M. Radosz, Y. Shen, *Macromolecules*, **2005**, 38, 2037–2039.
152. J. Yuan, C. Giordano, M. Antonietti, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 5003–5012.
153. R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2005**, 26, 1122–1126.
154. R. Marcilla, M. Curri, P. Cozzoli, M. Martinez, I. Loinaz, H. Grande, J. Pomposo, D. Mecerreyes, *Small*, **2006**, 2, 507–512.
155. R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J.A. Pomposo, D.J. Mecerreyes, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 42, 208–212.
156. H. Ohno, *Macromol. Symp.*, **2007**, 249–250, 551–556.
157. H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta*, **2004**, 50, 255–261.
158. S. Amajjahe, H. Ritter, *Macromolecules*, **2008**, 41, 716–718.
159. O. Jazkewitsch, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 1554–1558.
160. F. Yan, J. Texter, *Chem. Commun.*, **2006**, 2696–2698.
161. H. Tang, J. Tang, S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, Vol 43, 1432.
162. G. H. Min, T. Yim, H. Y. Lee, D. H. Huh, E. Lee, J. Mun, S. M. Oh, Y. G. Kim, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **2006**, 27(6), 847–852.

**CHAPITRE IV:**  
**Molécules et Matériaux Nanocomposites pour l'Énergie**

## Résumé

La catalyse et l'électrocatalyse sont les voies privilégiées, voire incontournables, pour intégrer au mieux les règles de la Chimie Verte dans les transformations chimiques. Le souci de placer notre travail dans ce cadre nous a amenés naturellement à évaluer les propriétés catalytiques et électrocatalytiques des molécules et matériaux étudiés sur quelques réactions fondamentales pour les applications. Nous avons donc choisi la réduction du dioxygène, la réduction du proton, l'oxydation de l'eau et l'oxydation des alcools comme processus représentatifs.

En dehors d'un composé à base de nanostructures d'or, toutes les espèces utilisées sont constituées de complexes et de nanostructures de palladium. En comparant les résultats concernant la réduction de l'oxygène, nous confirmons que l'or favorise plutôt la formation d'eau oxygénée au détriment de la formation directe de l'eau à quatre électrons. Cette électrode peut servir à détecter et quantifier l'eau oxygénée.

Cependant, une part essentielle du travail a consisté à se poser la question suivante: le palladium peut-il efficacement remplacer le platine tout en conduisant à des résultats équivalents dans les processus sélectionnés? En effet, le palladium est plus abondant que le platine dans la croûte terrestre. Si, par ailleurs, son efficacité en catalyse et électrocatalyse est suffisante, l'utilisation du palladium permettrait de réaliser des économies substantielles. Le palladium apparaîtrait alors, comme un candidat très prometteur dans la recherche mondiale des catalyseurs sans platine pour différentes applications, y compris les piles à combustible.

Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants. Un aspect important, hérité d'études plus anciennes, se retrouve implicitement dans nos résultats: les POMs se comportent comme des oxydes et freinent l'empoisonnement des catalyseurs par les polluants cationiques habituels.

Le composé  $\text{Na}_{12}[\text{Pd}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}\text{H}_{6,6}]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$  (**Na-Pd<sub>15</sub>**) permet une oxydation verte de l'alcool benzylique ou de l'hexan-2-ol en présence d'oxygène avec une sélectivité totale pour l'obtention d'aldéhyde ou de cétone. Sur un film de Pd<sup>0</sup> déposé à partir de cette molécule, on observe la réduction de l'oxygène ( $E_{\text{pic}} = + 0,120 \text{ V vs. SCE}$ ) avec une vague bien définie dans un milieu de pH = 7.

Lorsqu'un dépôt est réalisé à partir de l'hétéropoly-13-palladate(II),  $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{Se}^{\text{IV}}_8\text{O}_{32}]^{6-}$ , on observe, dans un milieu de pH = 5,9, le démarrage de l'oxydation de l'eau aux environs de + 0,940 V vs. SCE. Cette activité s'observe aussi bien à pH = 5,9 qu'à pH = 7. Au total, le résultat obtenu se compare favorablement aux meilleures valeurs de la littérature.



La réaction de réduction du proton conduit également à des résultats remarquables. Le dépôt obtenu à partir du palladate  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{P}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$  a été étudié dans un milieu de pH = 7,1. On trouve les paramètres de Tafel suivants ( $\eta = a + b \log i$ ), avec la densité de courant d'échange,  $i_0$ , exprimée en  $\text{A cm}^{-2}$  et  $b$  en mV, à pH = 7,1:  $\log i_0 = -4,1 \pm 0,1$ ;  $b = 65 \pm 5$  mV; coefficient de corrélation:  $R = 0,995$ . Ces valeurs se comparent très favorablement avec celles publiées récemment et obtenues dans un milieu de pH = 5, avec des nanoparticules de Pd synthétisées dans un mélange toxique (eau-toluène), puis confinées dans un film de Nafion. Finalement, nous avons testé l'assemblage  $\text{Pd}^0@[\text{H}_4\text{V}^{\text{V}}\text{PW}_{17}\text{O}_{62}]^{8-}$  (en abrégé **Pd<sup>0</sup>@POM**), vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène. Le milieu de caractérisation est relativement acide (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH = 0,30). Les paramètres correspondants de Tafel, avec la densité de courant d'échange  $i_0$  en  $\text{A cm}^{-2}$ , sont  $\log i_0$  entre -3,24 et -2,48 et  $b$  entre -52 mV et -83 mV. Les valeurs moyennes ( $\log i_0 = -2,86 \pm 0,38$ ) sont dans la gamme de celles obtenues pour les meilleures électrodes métalliques avec des pentes s'étendant de -30 à -120 mV, (par exemple,  $\log i_0$  est compris entre -3,50 à -2,60 pour le platine et entre -3,70 et -2,80 pour le palladium). Ainsi la densité de courant d'échange  $i_0$  mesurée avec **Pd<sup>0</sup>@POM** est 2 à 2,9 fois plus élevée que la valeur correspondante obtenue pour le palladium métal.

En résumé, le palladium semble parfaitement compétitif avec le platine, du moins pour les processus étudiés dans ce travail. De plus, les caractéristiques de l'électrode vis-à-vis de la production d'hydrogène restent stables après plusieurs mois d'utilisation.

L'électrooxydation de l'eau en oxygène constitue un autre résultat important de ce travail. A cet effet, nous avons utilisé le nouveau POM  $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$ , avec ses nombreux ponts hydroxo/oxo reliant les atomes de Mn adjacents. En comparaison avec les meilleurs résultats de la littérature récente, il apparaît que ce POM possède des paramètres cinétiques très compétitifs en ce qui concerne la réaction d'évolution de l'oxygène. De plus, ce catalyseur est très durable et peut être cyclé des centaines de fois sans désactivation. L'efficacité de notre composé pourrait être attribuée aux multiples ponts hydroxo/oxo reliant les centres métalliques adjacents par analogie avec le cluster  $\text{CaMn}_4\text{O}_4$  qu'utilise la Nature pour oxyder l'eau avec une faible surtension.

## IV.1. Introduction

Les questions d'énergie sont à l'ordre du jour. Il s'agit, grâce à des choix judicieux de catalyseurs et de leurs quantités, de favoriser des économies. En effet, de nombreux catalyseurs actuellement en usage sont constitués de métaux nobles qu'il faut économiser ou remplacer. Les nanostructures fabriquées au cours de notre travail remplissent donc un premier critère qui consiste à pouvoir utiliser de faibles quantités de catalyseurs. Il est donc nécessaire de vérifier que les résultats sont au moins aussi bons que ceux obtenus avec des métaux massifs. Le deuxième critère va également dans le sens de l'économie: Il est en effet souhaitable de pouvoir utiliser les métaux moins onéreux et éventuellement plus abondants dans la croûte terrestre. Ici encore s'impose la nécessité d'équivalence entre les résultats des nouveaux catalyseurs et ceux des catalyseurs à remplacer. S'appuyant sur ces idées, ce chapitre rassemble les résultats qui nous semblent prometteurs dans les deux directions citées. Les principaux processus sont ceux classiquement étudiés: la réduction du dioxygène, la réduction du proton, l'oxydation de l'eau et l'oxydation des alcools. Il s'agit, en réalité, de réactions parmi les plus importantes de l'électrochimie. Après la caractérisation électrochimique des systèmes sélectionnés, nous étudions donc ces processus électrocatalytiques, en les comparant à des résultats connus.

## IV.2. Molécules et Nanostructure ( $Pd^0@POM$ ) pour la production d'hydrogène

Dans ce paragraphe, le composé et la nanostructure étudiés sont aussi à base de palladium. Le palladium est relativement abondant dans la croûte terrestre. Il est moins cher que le platine et présente les propriétés catalytiques remarquables et équivalentes à celles du platine vis-à-vis de plusieurs processus. Par conséquent, le palladium apparaît comme un candidat très prometteur dans la recherche mondiale des catalyseurs sans platine pour différentes applications, y compris les piles à combustible [1]. Cependant, le défi consiste à pouvoir élaborer des nanostructures adéquates de  $Pd^0$  permettant une réduction effective des quantités de métal noble dans les catalyseurs.

### IV.2.1. Caractérisations électrochimiques du palladate(II)-22 contenant 2 Cu(II): $[Cu^{II}_2Pd^{II}_{22}P^{V}_{12}O_{60}(OH)_8]^{20-}$

(Maria Barsukova-Stuckart, Natalya V. Izarova, Geoffrey B. Jameson, Vasanth Ramachandran, Zhenxing Wang, Johan van Tol, Naresh S. Dalal, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Ulrich Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 2639-2642.)

### IV.2.1.1. Caractérisations électrochimiques

A cause de son insolubilité dans la plupart des électrolytes couramment utilisés, l'électrochimie de **Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** a été effectuée à l'état solide: pour cela, ce polyanion a été confiné dans un polymère perfluoré (Nafion), dans une électrode à pâte de carbone (EPC) ou dans un liquide ionique à température ambiante (BMImBF<sub>4</sub>). Ces matériaux sont très utilisés pour fabriquer des matériaux d'électrodes hybrides. Les préparations de ces électrodes modifiées sont décrites en détail dans le chapitre sur les Matériaux. En résumé, **Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** convient bien pour une élaboration très facile de tous ces films et les électrodes modifiées restent remarquablement stables même après des centaines de tracés en voltammétrie cyclique dans un large domaine de potentiel (depuis le dégagement de l'hydrogène jusqu'aux processus redox du Pd). La Figure IV-1 est représentative des voltammogrammes enregistrés dans un milieu de pH = 7,1. On observe un motif bien défini de sorption-désorption de l'hydrogène juste avant la réduction de l'électrolyte support. De façon spécifique, les deux pics d'oxydation bien définis associés à l'hydrogène absorbé et adsorbé à - 0,540 V et - 0,385 V (vs. SCE) représentent les empreintes digitales des nano-objets de palladium (Figure IV-1). Il faut souligner que des vagues aussi distinctes indiquent que les particules de Pd restent bien dispersées [2].

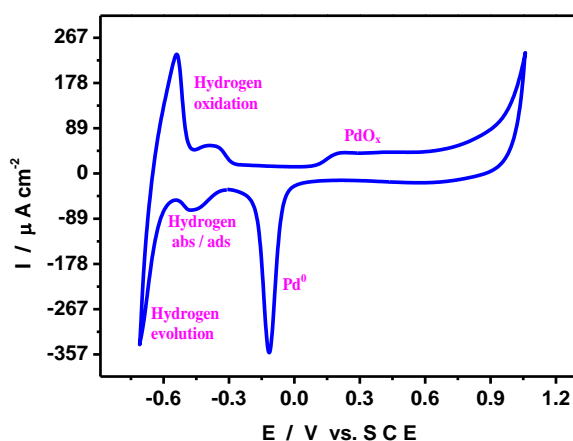


Figure IV-1: Voltammogramme cyclique de l'électrode modifiée par le système Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>@Nafion dans 0,4 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + NaOH (pH 7,1). Electrode de référence: SCE;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ainsi, **Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** ouvre la voie pour la fabrication de nanostructures de palladium distribuées de façon régulière dans diverses conditions. Cette observation est importante parce que les nanostructures de palladium et leurs composites sont parmi les (électro)catalyseurs les plus attractifs pour divers processus de réduction et d'oxydation aux électrodes. Cependant, le défi principal reste l'élaboration facile d'électrodes efficaces fondées sur des films fins de nano-objets de Pd. Les

électrodes modifiées à base de **Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>** répondent à ces exigences, probablement parce que ce précurseur est un oxyde discret, bien caractérisé et riche en Pd. Etant donné que les oxydes sont les supports favoris pour la plupart des catalyseurs hétérogènes, on peut penser que ces observations devraient permettre l'élaboration de bons électrocatalyseurs.

#### IV.2.1.2. Electrocatalyse de la réaction de dégagement de l'hydrogène

La réaction de dégagement de l'hydrogène (HER) a été sélectionnée pour étudier le comportement électrocatalytique des électrodes modifiées avec **Na-Pd<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>P<sub>12</sub>**. L'analyse de Tafel a été effectuée sur la vague de HER pour déterminer les paramètres cinétiques de cette réaction (Figure IV-2). On trouve les paramètres de Tafel suivants ( $\eta = a + b \log i$ ), avec la densité de courant d'échange,  $i_0$ , exprimée en  $A \text{ cm}^{-2}$  et  $b$  en mV: à pH = 7,1:  $\log i_0 = -4,1 \pm 0,1$ ;  $b = 65 \pm 5$  mV; coefficient de corrélation:  $R = 0,995$ . Ces valeurs se comparent très favorablement avec celles publiées récemment et obtenues dans un milieu de pH = 5, avec des nanoparticules de Pd synthétisées dans un mélange eau-toluène, puis confinées dans un film de Nafion [3]. La non-observation des processus redox de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est attribuée principalement aux raisons suivantes: i) la réduction de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est plus difficile que celle de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ; ii) son pourcentage est petit par rapport à celui de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ; iii) la vague du cuivre est masquée par l'efficacité de la réaction de dégagement de l'hydrogène en présence même d'une infime quantité de palladium.

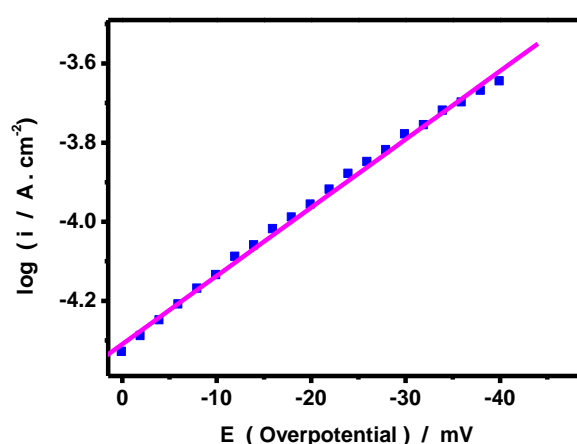
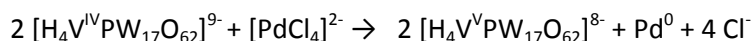


Figure IV-2: Courbe de polarisation de Tafel pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ ; l'électrode de référence est l'électrode au calomel saturé (SCE). La surface électrochimique active a été estimée par intégration de la charge passée au cours de l'enlèvement de l'oxyde de palladium à une vitesse de balayage de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  (avec le facteur de conversion de  $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ ).

## IV.2.2. Caractérisations électrochimiques des nanostructures Pd<sup>0</sup>@POM

(Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Sylvain Franger, Charles P. Nanseu Njiki, Guangjin Zhang, Jie Zhang, Tianbo Liu, Israel-Martyr Mbomekalle, Louis Nadjo, *Materials*, **2010**, 3, 741-754.)

Rappelons brièvement la synthèse de ces nanostructures par la réaction stœchiométrique suivante :



En réalité, il faut tenir compte de l'encapsulation des nanoparticules de palladium par HPV<sup>IV</sup> ou HPV<sup>V</sup>, d'où l'écriture adoptée **Pd<sup>0</sup>@POM**. En milieu légèrement acidifié pour éviter l'hydrolyse des nanostructures, il se forme, à la longue, même en solution diluée, des structures supramoléculaires de type «Blackberry», stables, de forme sphérique, creuse, simple paroi [4], détectées et caractérisées par diffusion statique et dynamique de la lumière et caractérisées par MET.

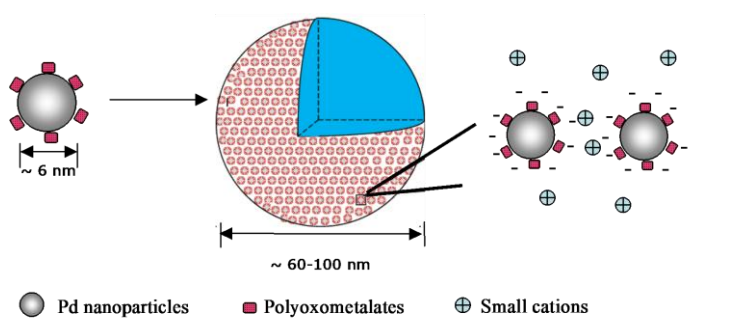


Schéma IV-1: Représentation schématique des suprastructures creuses des agrégats de palladium (Blackberry).

Dans ce qui suit, les nanostructures de Pd<sup>0</sup>@HPV assemblées sous forme de Blackberry sont caractérisées électrochimiquement et leur activité électrocatalytique a été évaluée pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.

Spécifiquement, les nanostructures de Pd<sup>0</sup>@POM ont montré des comportements remarquables dans la réaction de réduction de l'oxygène [5, 6] et la détection et la quantification de l'hydrazine [7]. Cependant, à notre connaissance, les comportements électrochimiques et électrocatalytiques de ces nanostructures Pd<sup>0</sup> entourées de POM vanadiques substitués n'ont pas été décrits.

Les études électrochimiques sont conduites essentiellement par voltammétrie cyclique.

### IV.2.2.1. Caractérisations électrochimiques de HPV

La Figure IV-3 représente le voltammogramme cyclique de HPV dans un milieu de pH = 5. Il montre des vagues bien séparées pour le centre vanadique et les centres tungstiques, ce qui facilitera l'étude

du centre vanadique. La détection du vanadium dans le système  $\text{Pd}^0\text{@POM}$  permettra d'indiquer la présence du POM ou d'un de ses éléments dans le système. Entre le pH = 0 et pH = 7, on observe un déplacement des vagues de W de 60 mV par unité de pH. En revanche, le potentiel formel du couple  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  est indépendant du pH pour des valeurs de pH > 2,5.

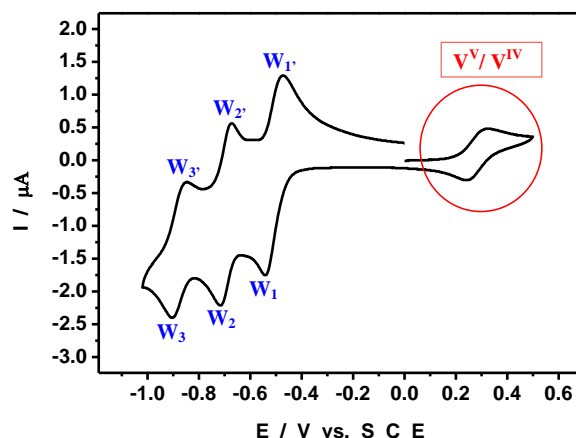
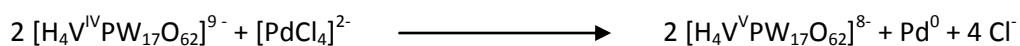


Figure IV-3: Voltammogramme cyclique de  $\text{HPV}^{\text{IV}}$  à pH 5 (1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).  $[\text{HPV}^{\text{IV}}] = 2 \times 10^{-4}$  M ;  $v = 2$  mV  $\text{S}^{-1}$ ; électrode de référence: SCE.

#### IV.2.2.2. Caractérisations électrochimiques de $\text{Pd}^0\text{@HPV}$

Les nanostructures de  $\text{Pd}^0\text{@POM}$  centrifugées et lavées dans l'eau, puis remises en suspension dans l'eau. Quelques microlitres de cette suspension sont déposés sur la surface propre d'une électrode de carbone vitreux. On laisse sécher à l'air à la température ambiante, puis on recouvre de quelques microlitres de Nafion et on laisse à nouveau sécher à l'air.

La Figure IV-4 montre le CV obtenu dans un milieu de pH = 5. Le domaine de potentiel a été sélectionné pour éviter l'oxydation des nanostructures  $\text{Pd}^0$ . L'activité redox du couple  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  est clairement identifiée par son potentiel formel à + 0,290 V. La forme du voltammogramme dans la zone du vanadium montre que tout le vanadium dans le système  $\text{Pd}^0\text{@POM}$  a été oxydé à l'état de  $\text{V}^{\text{V}}$ , en accord avec le processus de réduction proposé dans l'équation de synthèse des nanostructures de  $\text{Pd}^0$ .



La bonne séparation entre les vagues du couple  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  et les autres vagues redox permet une caractérisation électrochimique plus approfondie des centres vanadium (voir Figure IV-4).

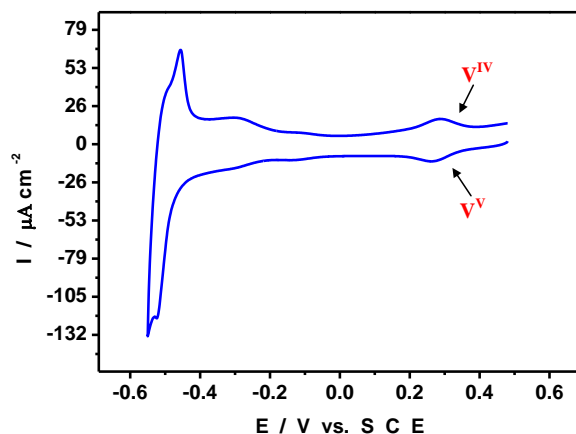


Figure IV-4: Voltammogramme cyclique de l'électrode modifiée par le système Pd<sup>0</sup>@HPV à pH 5 (0,4 M CH<sub>3</sub>COONa + CH<sub>3</sub>COOH);  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; électrode de référence: SCE.

La Figure IV-5A montre le CV limité au centre V de HPV<sup>V</sup>. Le courant de la vague de réduction augmente linéairement avec la vitesse de balayage comme il apparaît sur la Figure IV-5B. La bonne linéarité de cette variation indique que le système est contrôlé par un processus d'adsorption à la surface de l'électrode. Dans le domaine des potentiels négatifs (Figure IV-4), on observe la région d'adsorption et de désorption de l'hydrogène (entre  $-0,220 \text{ V}$  et  $-0,550 \text{ V}$ ) immédiatement suivi de l'évolution de l'hydrogène (non indiqué). En accord avec le potentiel de réduction mesuré sur la Figure IV-3 ( $-0,540 \text{ V}$ ), même la première vague de W est obscurcie par des processus de sorption-adsorption de l'hydrogène.

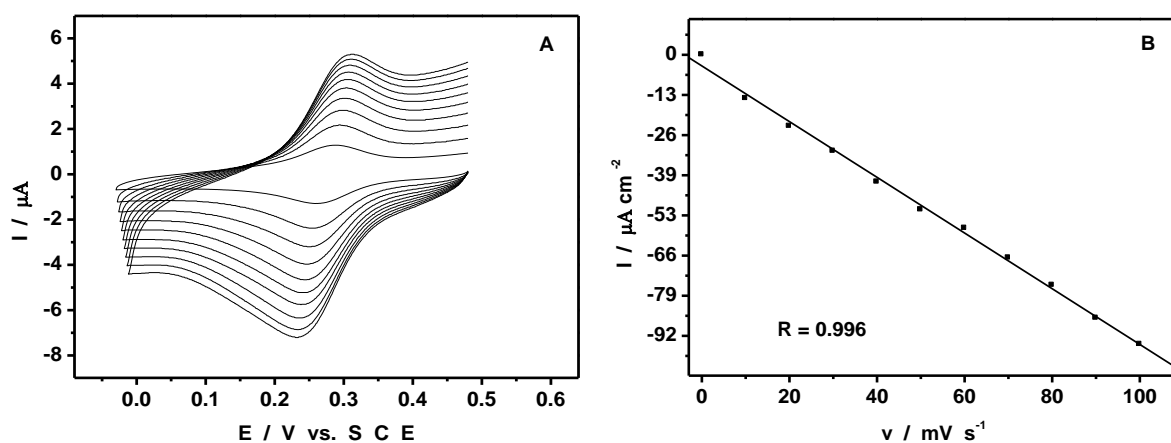


Figure 5: (A) Voltammogramme cyclique de l'électrode modifiée par le système Pd<sup>0</sup>@HPV à pH 5 (0,4 M CH<sub>3</sub>COONa + CH<sub>3</sub>COOH) en fonction de la vitesse de balayage (donner les vitesses). Le domaine de potentiel est limité à celui du couple V<sup>V</sup>/V<sup>IV</sup>. L'électrode de référence: SCE. (B) Dépendance du courant de pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage.

Pour confirmer ces résultats, la voltammétrie cyclique de la solution surnageante est réalisée dans les mêmes conditions. Ce surnageant contient une faible quantité de  $\text{Pd}^0\text{@POM}$ . Son CV montre de manière séparée la présence du couple  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  et les premiers couples redox de W. La vague réversible de W est proche des processus d'évolution de l'hydrogène qui obscurcissent l'autre vague de W, observable en absence des nanoparticules de palladium (Figure IV-6). Il s'avère que, même une faible quantité de  $\text{Pd}^0$  est assez efficace pour électrocatalyser la réaction d'évolution de l'hydrogène. La Figure IV-6 compare le voltammogramme cyclique de HPV pré-adsorbé sur l'électrode de carbone vitreux et de celui d'un film contenant très peu de  $\text{Pd}^0$ . Les propriétés redox de HPV ne sont pas changées par son adsorption sur l'électrode de carbone vitreux. Comme prévu, le CV indique les caractéristiques des processus contrôlés par l'adsorption à la surface de l'électrode.

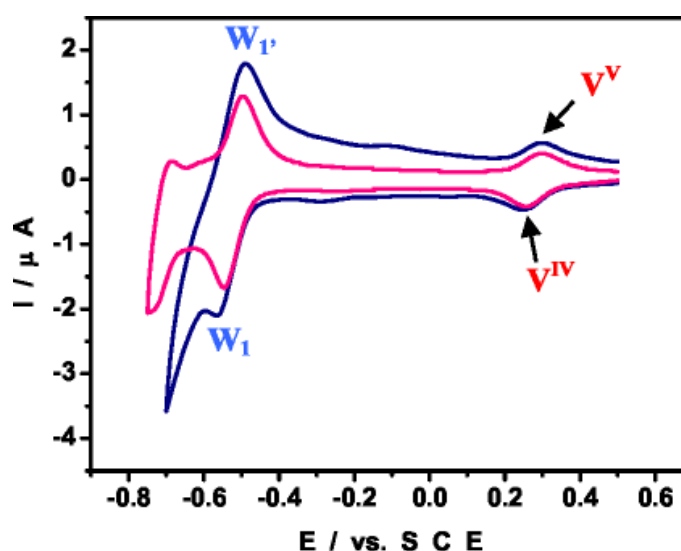


Figure IV-6: Comparaison des CVs de HPV directement adsorbé sur l'électrode (en rose) et de l'électrode modifié par le film de  $\text{Pd}^0\text{@HPV}$  (bleu marine) à pH 5 (0,4 M  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Pour mettre en évidence l'empreinte digitale des nanostructures de  $\text{Pd}^0$ , le domaine de potentiel est étendu vers des valeurs plus positives que dans la Figure IV-4. La Figure IV-7 montre le CV correspondant. En complément du schéma déjà observé dans la Figure IV-4, nous constatons la présence d'une large vague correspondant à l'oxydation de la surface de  $\text{Pd}^0$ , avant l'évolution de l'oxygène (non indiquée). Également la vague symétrique caractéristique de la réduction des oxydes de palladium ( $\text{PdO}_x$ ) est identifiée avec un pic de réduction situé à  $E_p = +0,08$  V, séparé du potentiel formel de  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  ( $E^0 = 0,290$  V). Une expérience complémentaire étaye les interprétations données pour la Figure IV-4. Par exemple, la réduction caractéristique d'oxydes de palladium n'est pas constatée si le potentiel n'est pas assez positif pour oxyder les nanostructures de  $\text{Pd}^0$ . En outre, les CVs sont utiles pour une évaluation approximative de la concentration relative de V et de palladium.



Le rapport a été obtenu par comparaison de la quantité de V avec la quantité d'oxyde de palladium dans la réaction. Plusieurs déterminations indépendantes ont mis ce rapport autour  $(8 \pm 1) \%$ . La détermination du contenu relatif de W et du palladium est défavorable, en raison de la dépendance en pH des vagues de W, et de la proximité des processus d'évolution de l'hydrogène.

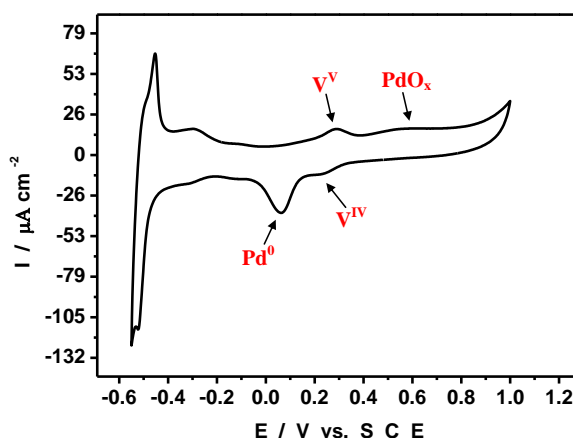


Figure IV-7: CV de l'électrode modifiée par le système Pd<sup>0</sup>@HPV à pH = 5 (0,4 M CH<sub>3</sub>COONa + CH<sub>3</sub>COOH).  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; électrode de référence: SCE.

Au moins deux raisons nous incitent à étudier l'électrode modifiée avec Pd<sup>0</sup>@POM dans différents milieux de pH. D'abord, nous avons précédemment indiqué que l'emplacement du potentiel du centre V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup> dépend de l'acidité de la solution pour les valeurs de pH inférieures à 2,5. La Figure IV-8 montre la superposition des CVs réalisés dans un pH = 1 et un pH = 5 respectivement. La comparaison confirme une dépendance en pH du couple redox de V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>. Les caractéristiques de ce couple sont proches de celles observées en solution du POM pour le même domaine de pH. Ces résultats confirment l'intégrité du POM encapsulant Pd<sup>0</sup>. En second lieu, les oxydes de palladium sont connus pour montrer des comportements compliqués, en fonction de leur degré d'hydratation et du pH de la solution [8]. Par conséquent, les localisations des potentiels du palladium et du vanadium pourraient ne pas toujours être aussi favorables que celles observées à pH = 5. Dans le travail actuel, les potentiels de réduction des oxydes de palladium ont été trouvés à + 0,08 V + 0,252 V et + 0,450 V respectivement à pH 5, 3,3 et 1. Cette tendance est prévue et les déplacements sont quantitativement proches de ceux précédemment observés avec les hétéropoly-13-palladates [9]. En conclusion, nous avons constaté que la variation  $\Delta E_p$  entre les potentiels de réduction des oxydes de palladium et le centre V est suffisamment grande à pH = 5 pour que les vagues soient bien séparées. Pour des valeurs de pH inférieures,  $\Delta E_p$  devient plus petit que 0,08 V et les deux vagues fusionnent en une large vague bien définie. Quel que soit le pH d'étude, l'électrode est très stable et les cycles sont reproductibles.

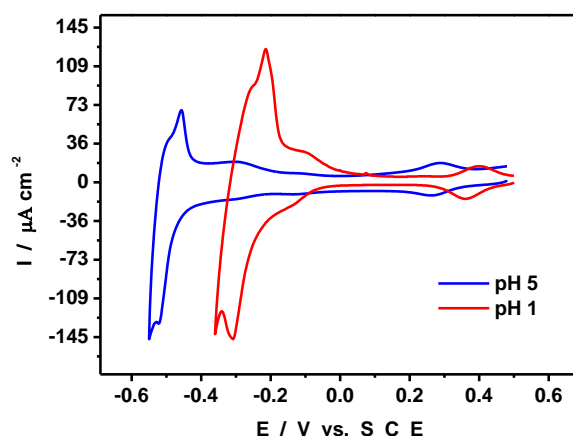


Figure IV-8: Comparaison des CVs de l'électrode modifiée par le film de Pd<sup>0</sup>@HPV;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 1 en rouge, pH 5 en bleu.

Ces résultats actuels ajoutent un nouvel exemple direct de la présence bien établie de POMs en tant qu'agents stabilisants des nanoparticules métalliques [4, 10-17].

Il faut rappeler que la solution mère contenant les nanostructures de Pd<sup>0</sup>@POM a été conservée pendant plus d'un an sans qu'aucune précipitation ne soit observée. Une dernière remarque doit également être soulignée. À notre connaissance, aucune étude électrochimique de HPV<sup>IV</sup> immobilisé sur une surface d'électrode n'a été réalisée, et il est remarquable de confirmer la présence des centres V dans la solution mère et dans le dépôt solide à la surface de l'électrode. Cette observation souligne la robustesse de la HPV.

#### IV.2.2.3. Electrocatalyse de la réaction d'évolution de l'hydrogène

La réaction d'évolution d'hydrogène (HER) est sélectionnée pour illustrer le comportement électrocatalytique des électrodes de carbone vitreux modifiées avec des nanostructures de Pd<sup>0</sup>@POM. On s'attend à ce que le POM renforce l'activation de l'électrode et protège la surface contre l'empoisonnement. Comme précédemment décrit dans la Figure IV-4, la forme du CV dans la région des potentiels négatifs est attribuée aux processus d'adsorption et de désorption de l'hydrogène juste avant l'évolution de l'hydrogène. Pour la caractérisation de la réaction d'évolution de l'hydrogène, le milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été sélectionné afin de réduire au minimum toute interférence des vagues de W avec le courant à analyser. La Figure IV-9 montre le CV correspondant, avec une échelle appropriée mettant en valeur l'évolution de l'hydrogène.

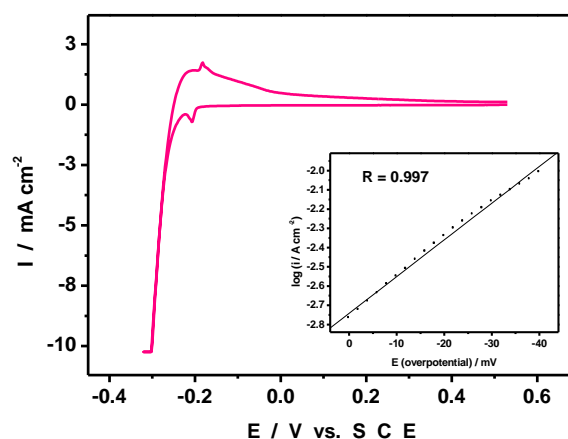


Figure IV-9: Voltammogramme cyclique montrant la vague d'évolution de l'hydrogène, dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 0,30), sur une électrode de carbone vitreux modifiée par  $\text{Pd}^0\text{@HPV}$ . Vitesse de balayage:  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de référence SCE. En encadré, Courbe de polarisation de Tafel pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.

Pendant la voltammétrie cyclique ou l'électrolyse sans agitation, des bulles sont observées dans le domaine de potentiel plus négatif que celui du processus d'adsorption d'hydrogène. L'analyse de Tafel a été réalisée sur la vague d'évolution de l'hydrogène (voir Figure IV-9) pour la détermination des paramètres cinétiques de cette réaction. On trouve les paramètres de Tafel suivants ( $\eta = a + b \log i$ , où  $\eta$  est la surtension appliquée,  $b$  la pente de Tafel), avec la densité de courant d'échange,  $i_0$ , exprimée en ampères par unité de la vraie surface de l'électrode. Cette surface électrochimiquement active des nanoparticules de palladium a été estimée en intégrant la quantité passée dans la réaction de réduction des oxydes de palladium à de faibles vitesses de balayage, d'après une procédure de la littérature [18]. La surtension a été obtenue pour chaque intensité de courant de la Figure IV-9. En outre, seul le domaine de faible surtension a été analysé. Une ligne droite a été obtenue à la suite d'un traitement des données par moindre carré. Une droite est obtenue avec un coefficient de corrélation de  $R = 0,997$ . L'encadré de la Figure IV-9 montre relativement les fortes densités de courant obtenues avec l'électrode modifiée par  $\text{Pd}^0\text{@POM}$ . Les paramètres correspondants de Tafel, avec la densité de courant d'échange  $i_0$  en  $\text{A cm}^{-2}$ , sont  $\log i_0$  entre - 3,24 et - 2,48 et  $b$  entre - 52 mV et - 83 mV. Les valeurs moyennes ( $\log i_0 = - 2,86 \pm 0,38$ ) sont dans la gamme de celles obtenues pour les meilleures électrodes métalliques avec des pentes s'étendant de - 30 à - 120 mV [19], (par exemple,  $\log i_0$  est compris entre - 3,50 à - 2,60 pour le platine et entre - 3,70 et - 2,80 pour le palladium [20]).

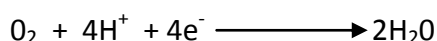
Ainsi la densité de courant d'échange  $i_0$  mesurée avec  $\text{Pd}^0\text{@POM}$  est 2 à 2,9 fois plus grande que la valeur correspondante obtenue pour le métal palladium. Le résultat important à retenir de la mesure de la densité de courant d'échange dans ce travail est la confirmation que la présence du POM exerce une influence bénéfique sur l'activation d'électrode comme on peut le prévoir à partir de

travaux récents sur POMs en absence de métal noble [21]. Il serait intéressant d'étudier l'influence de la morphologie des nanostructures de  $\text{Pd}^0@POM$  sur l'activité electrocatalytique de ce matériau vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène, puisque cette réaction est connue pour être extrêmement sensible à la structure des électrodes.

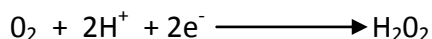
En résumé, compte tenu de la robustesse de l'électrode, l'ensemble de ce travail sur les solutions de Blackberry et sur les électrodes modifiées, revient aussi à une étude du vieillissement du catalyseur constitué par les nanostructures de  $\text{Pd}^0$  encapsulées par le POM,  $\text{Pd}^0@POM$ .

### IV.3. Molécules pour l'électroréduction de l'oxygène

Le travail entrepris ici consiste à évaluer l'activité electrocatalytique de différents systèmes pour la réduction de l'oxygène. De nombreux travaux sont consacrés à cette catalyse sur des électrodes modifiées par divers systèmes contenant des métaux nobles. L'un des objectifs visés est la catalyse de la réduction de l'oxygène par le mécanisme à quatre électrons :



Le mécanisme à deux électrons:



est moins intéressant du point de vue énergétique et de plus, la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'électrode n'est pas en général favorable à la stabilité des catalyseurs.

#### IV.3.1. Caractérisations électrochimiques de l'Hétéropoly-15-palladate(II), $\text{Na}_{12}[\text{Pd}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}\text{H}_{6,6}]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (Na-Pd<sub>15</sub>)

(Natalya V. Izarova, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Maria Mifsud, Isabel W.C.E. Arends, Geoffrey B. Jameson, Ulrich Kortz, *Dalton Trans.*, **2009**, 9385-9387.)

Avant des études complémentaires, nous nous sommes assurés de la stabilité de Na-Pd<sub>15</sub> en solution. Il est en effet connu que les POMs peuvent subir des transformations chimiques ou même se décomposer complètement suivant le pH de la solution où ils sont dissous.

Les spectres UV-visible de solutions contenant Na-Pd<sub>15</sub> ont été enregistrés entre 1200 et 200 nm sur une période d'au moins dix heures. Ce spectre se caractérise par des pics bien définis situés à 450 nm et 262 nm respectivement. Dans un milieu de pH = 7 (0,4 M ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$ )) choisi pour ce

travail, le spectre de **Na-Pd<sub>15</sub>** a été reproductible aussi bien au point de vue des absorbances que de la localisation des pics d'absorption.

### IV.3.1.1. Caractérisation électrochimique

La Figure IV-10 montre le tout premier voltammogramme cyclique (CV) enregistré entre + 0,050 V et - 0,850 V dans une solution de pH = 7 contenant **Na-Pd<sub>15</sub>**. On observe un croisement de courant du CV parce que le courant continue à augmenter, malgré le changement de direction du potentiel du négatif vers le positif, et devient finalement plus important que celui obtenu au cours du balayage négatif. Ce constat indique la formation et la croissance d'une nouvelle phase à la suite d'un processus de nucléation. Il représente le dépôt de Pd<sup>0</sup> à la surface de l'électrode. A partir du second tracé, l'électroréduction de **Na-Pd<sub>15</sub>** devient plus facile. Une vague composite commence à se développer entre - 0,250 V et - 0,680 V (Figure IV-10B). En particulier, une vague cathodique bien définie (située à - 0,658 V) avec une contrepartie anodique apparaît dans ce domaine. Au cours des balayages suivants, les courants de pics de ce système redox augmentent à chaque tracé. On obtient ainsi la formation de films de Pd<sup>0</sup> de plus en plus épais, en accord avec des observations faites précédemment [5, 22-24]. Alternativement, on peut réaliser un dépôt de film par électrolyse à potentiel contrôlé. Après dépôt de film sur la surface de carbone vitreux, l'électrode est sortie de la solution, copieusement rincée avec de l'eau Millipore, et est utilisée pour des tracés de CV dans l'électrolyte support (pH = 7).

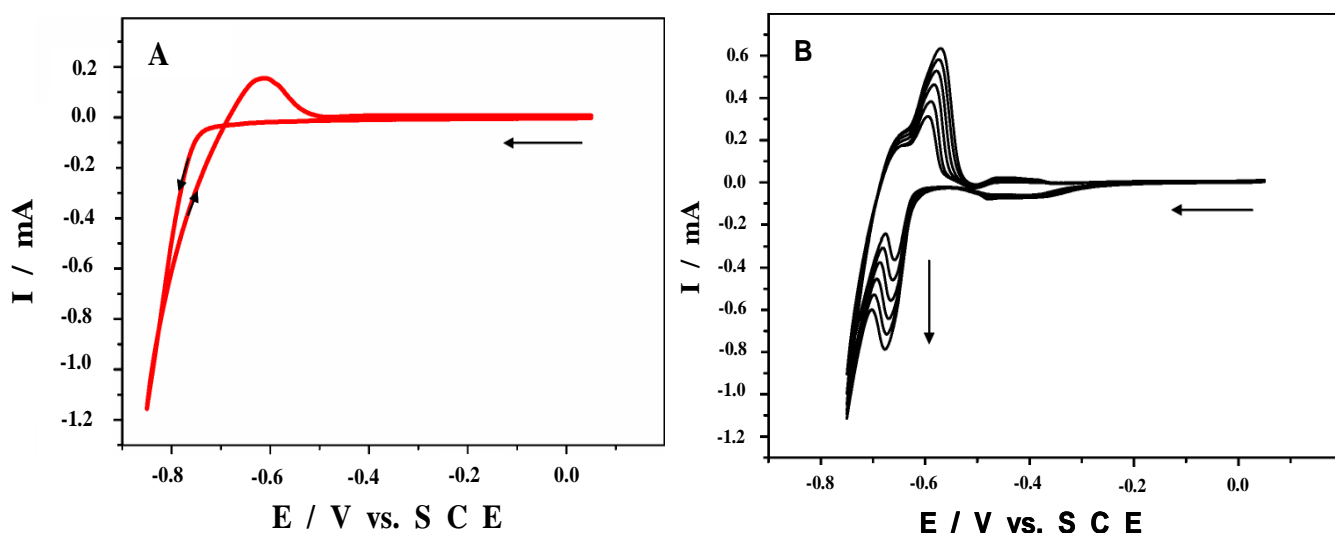


Figure IV-10: Caractérisations voltammétriques de **Na-Pd<sub>15</sub>** dans 0,4 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$  (pH 7).  $[\text{Na-Pd}_{15}] = 4 \times 10^{-5}$  M. Electrode de travail: plaque de carbone vitreux. Electrode de référence: SCE ;  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .

(A) Premier cycle montrant les différentes étapes du processus de dépôt.

(B) Évolution de voltammogrammes cycliques pendant quelques cycles (2ème au 8ème cycle); le dernier courant maximal cathodique augmente continuellement à chaque nouveau cycle.

La Figure IV-11 montre un exemple représentatif de CV enregistré qui a essentiellement les mêmes caractéristiques que celles observées à la suite d'un dépôt de Pd<sup>0</sup> sur la surface du carbone vitreux à partir d'une solution de Pd<sup>II</sup> non complexé [5, 22-24]. Par souci de clarté, les phénomènes observés dans les domaines de potentiels positifs et négatifs seront décrits séparément. Comme prévu, le schéma observé entre - 0,140 V et - 0,730 V (Figure IV-11A) montre les différents processus de sorption-désorption de l'hydrogène. Le pic cathodique pointu suivi d'une contrepartie anodique pointue et étroite contraste avec la relative asymétrie observée pour le même processus lorsque les ions Pd<sup>II</sup> ne sont pas complexés [5, 22-24]. On peut considérer que ces caractéristiques indiquent des réactions électrochimiques plus rapides sur les surfaces de Pd<sup>0</sup> déposées à partir de Pd<sub>15</sub>. Dans le domaine allant de - 0,140 V à + 0,830 V dans la direction positive puis retour à - 0,140 V, apparaissent les deux étapes d'oxydation de la surface de Pd déposé, suivie par la réduction de l'oxyde (Figure IV-11B).

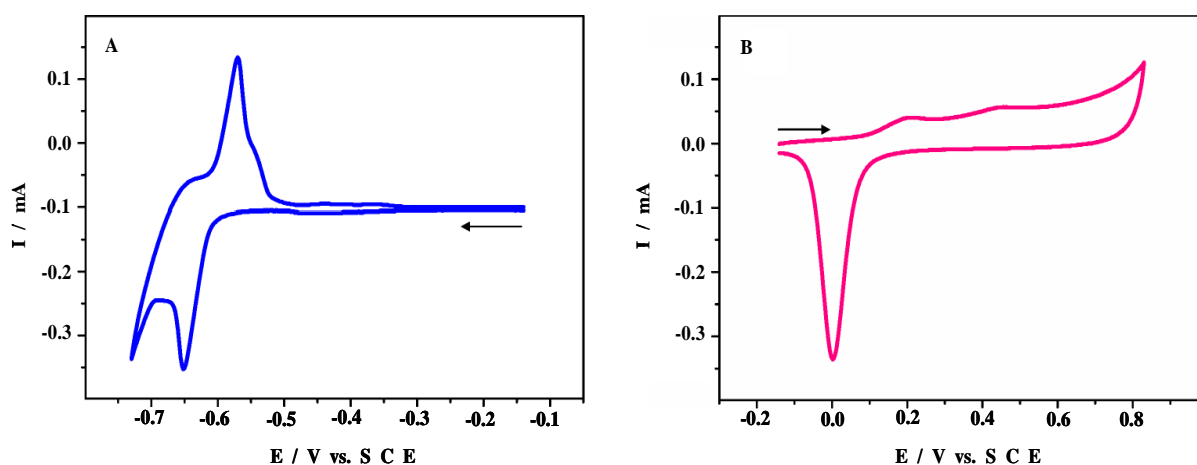


Figure IV-11: Caractérisations voltammétriques d'un film mince de Na-Pd<sub>15</sub> dans 0,4 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + NaOH (pH 7). [Na-Pd<sub>15</sub>] = 4 x 10<sup>-5</sup> M. Electrode de travail: plaque de carbone vitreux. Electrode de référence: SCE ; v = 2 mV s<sup>-1</sup>.

(A) Domaine de potentiel d'électrode exploré entre -0,140 V et -0,730.

(B) Domaine de potentiel d'électrode exploré entre -0,140 V et +0,730 V.

L'électrolyse à potentiel contrôlé de Pd<sub>15</sub> avec un potentiel fixé à - 0,650 V vs. SCE indique la consommation de 2,15 ± 0,5 électrons par centre Pd, confirmant ainsi que tous les Pd de Pd<sub>15</sub> sont au degré d'oxydation + 2.

### IV.3.1.2. Electrocatalyse de la réduction de l'oxygène

Le comportement en électrocatalyse d'une électrode modifiée par un film de palladium déposé à partir d'une solution de Na-Pd<sub>15</sub> a été testé vis-à-vis de la réduction de l'oxygène à pH = 7. La Figure IV-12 montre les caractéristiques des CVs enregistrés sur cette électrode en absence et en présence

d'oxygène. On remarque qu'aucune réduction d'oxygène ne se produit sur la surface du carbone vitreux dans le domaine de potentiel exploré [25]. Au contraire, une vague d'oxygène bien définie ( $E_{\text{pic}} = + 0,120 \text{ V vs. SCE}$ ) est observée sur la surface modifiée par du  $\text{Pd}^0$ . Du point de vue du potentiel de pic observé, l'activité de cette électrode se compare favorablement avec les meilleures valeurs de la littérature [26]. La réduction de l'oxygène apparaît contrôlée par la diffusion. Finalement, on remarque que ces électrodes sont stables et restent actives même après un cyclage prolongé en présence de dioxygène.

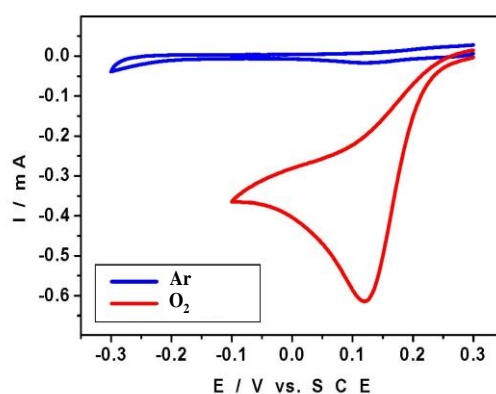


Figure IV-12: Voltammogrammes cycliques du film de  $\text{Pd}^0$  déposé sur une électrode de carbone vitreux dans  $0,4 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$  (pH 7) en présence d'argon et en présence d'oxygène. Electrode de référence: SCE;  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .

### IV.3.1.3. Oxydation «verte» des alcools

L'oxydation des alcools a été choisie comme autre réaction modèle pour étudier l'activité catalytique de  $\text{Pd}_{15}$ . Traditionnellement, les réactions d'oxydation sont effectuées en utilisant des quantités stœchiométriques d'oxydants inorganiques [27]. De nos jours ont été développées des méthodologies plus durables utilisant l'air comme oxydant [28]. Nous avons décrit récemment l'usage de  $\text{Pd}_{13}$  comme catalyseur dans l'oxydation par l'air des alcools dans l'eau [24]. Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant  $\text{Pd}_{15}$  comme catalyseur. Après 5h de réaction, 42% d'alcool benzylique ont été transformés sélectivement en benzaldéhyde. Lorsqu'un alcool secondaire moins réactif (hexan-2-ol) était oxydé dans les mêmes conditions expérimentales,  $100^\circ\text{C}$ , 50 bars, un rapport de conversion de 8 a été observé après 5 h de réaction comme il apparaît sur le Tableau IV-1. Ces résultats prouvent que  $\text{Pd}_{15}$  peut servir de catalyseur pour effectuer des oxydations «vertes» en utilisant l'oxygène comme oxydant et l'eau comme solvant.

Tableau IV-1: Oxydation d'alcools dans l'eau avec Pd<sub>15</sub> comme catalyseur<sup>a</sup>

Alcools	% mol Pd <sup>b</sup>	Durée (h)	Conversion (%)	Sélectivité cétone/aldéhyde (%) <sup>c</sup>
Alcool benzylique	0.5	5	42	100
Hexan-2-ol	0.5	5	4	100
Hexan-2-ol	1	5	7	100

<sup>a</sup> Conditions de réaction: 5 mmol alcool, 25 mL H<sub>2</sub>O, 50 bars de mélange O<sub>2</sub> (8%)/N<sub>2</sub>, 100°C.

<sup>b</sup> 0,5 mol% de Pd correspond à 0,033 mol% de Pd<sub>15</sub>.

<sup>c</sup> Sélectivité en aldéhyde ou cétone basée sur l'alcool converti.

## IV.4. Molécules pour l'électrooxydation de l'eau en oxygène

### IV.4.1. Caractérisations électrochimiques des Hétéropoly-13-Palladates(II) [Pd<sup>II</sup><sub>13</sub>(As<sup>V</sup>Ph)<sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sup>6-</sup> {1} et [Pd<sup>II</sup><sub>13</sub>Se<sup>IV</sup><sub>8</sub>O<sub>32</sub>]<sup>6-</sup> {2}

(Natalya V. Izarova, Michael H. Dickman, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Vasanth Ramachandran, Naresh S. Dalal, Ulrich Kortz, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7504-7506.)

Les voltammogrammes cycliques (CVs) de {1} et {2} ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s<sup>-1</sup> dans un tampon de pH = 5,9 (1 M CH<sub>3</sub>COOLi/H<sup>+</sup>) et superposés sur la Figure IV-13. Le domaine de potentiel exploré (vs. SCE) va de 0 V à 1,02 V puis jusqu'à - 0,73 V et retour à 0 V. En direction des potentiels positifs, le CV de {1} montre une vague bien définie représentant la première étape d'oxydation de la surface de Pd déposé (E<sub>pic</sub> = + 0,375 V) suivie par une vague large et de faible intensité aux environs de + 0,7 V. En changeant le sens de balayage du potentiel, une forte vague de réduction (E<sub>pic</sub> = 0,03 V) est attribuée à la réduction de l'oxyde. Finalement, une vague chimiquement réversible (E<sub>pic</sub> = - 0,515 V) est observée juste avant la réaction d'évolution de l'hydrogène. Le CV du composé {2} comporte deux vagues d'oxydation bien définies (E<sub>pic</sub> = + 0,625 V et E<sub>pic</sub> = + 0,890 V) et un doublet représentant les vagues de réduction des oxydes de palladium (E<sub>pic</sub> = + 0,095 V et - 0,080 V) et un motif redox très étiré juste avant le dégagement de l'hydrogène. La seconde vague d'oxydation de {2} pourrait représenter une oxydation supplémentaire des oxydes de palladium à l'état Pd<sup>IV</sup>. Il apparaît clairement que les CVs de {1} et {2} sont différents l'un de l'autre et qu'ils sont différents de celui de PdSO<sub>4</sub>. Les potentiels de réduction de {1} et {2} sont plus négatifs que celui de PdSO<sub>4</sub> dans des conditions expérimentales identiques. Une telle variation de potentiel a précédemment été observée avec [Pd<sup>II</sup><sub>13</sub>As<sub>8</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> (Pd<sub>13</sub>As<sub>8</sub>) [9]. De plus, la génération et la réduction électrochimique des oxydes de palladium sont connues pour être des processus très



complexes, ayant fait l'objet d'une étude détaillée dans la littérature [8]. D'un intérêt particulier dans ce contexte, on observe que les potentiels de pics des vagues dépendent des environnements des centres palladium, en plus de la dépendance avec le pH, de la dépendance avec l'hydratation, qui sont également liés au potentiel.

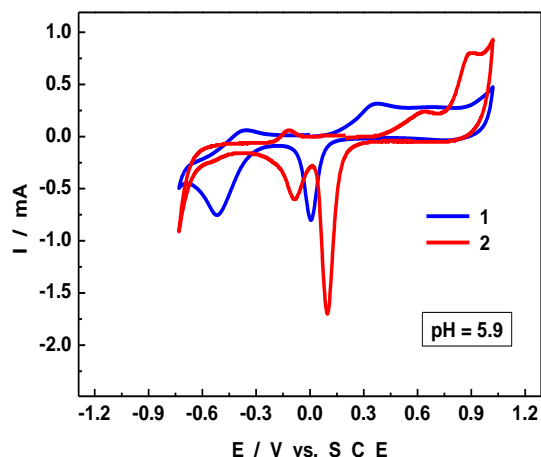


Figure IV-13: Caractérisations voltamétriques de {1} et {2} dans 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}/\text{CH}_3\text{COOH}$  (pH 5,9).  $[\text{POM}] = 2 \times 10^{-4}$  M. Electrode de référence: SCE ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

La Figure IV-14, sur l'exemple de {1}, illustre l'influence du potentiel de génération des oxydes sur leur potentiel de réduction. La Figure IV-14A, obtenue à pH = 5,9 et la Figure IV-14B enregistrée à pH = 7, confirment la généralité des processus.

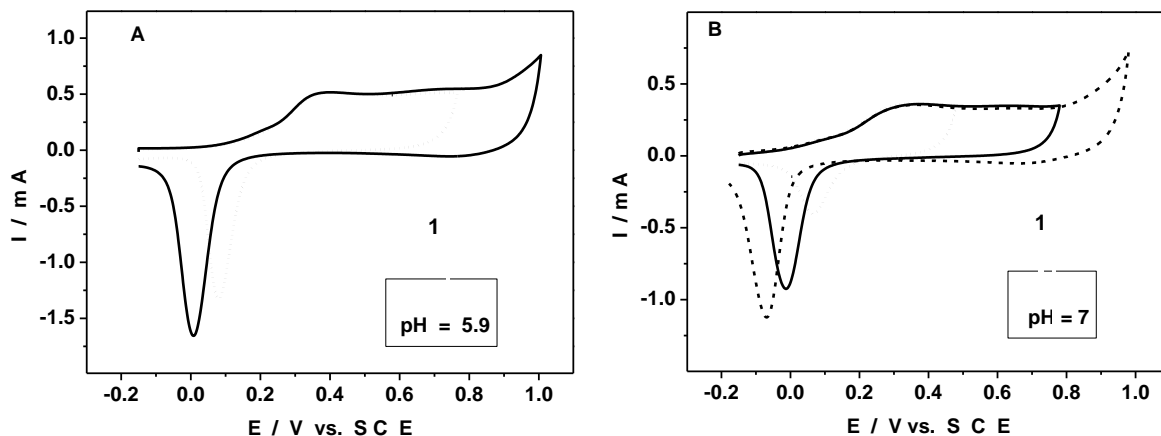


Figure IV-14: CVs de {1} limités à la zone de formation d'oxydes de palladium et de leur réduction. Concentration:  $2 \times 10^{-4}$  M. Electrode de référence: SCE ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Milieu acétate: (A) pH = 5,9; (B) pH = 7,0.

Des électrolyses exhaustives de **{1}** et **{2}** ont été réalisées à pH = 5,9, (à -0,650 V pour **{1}** et -0,570 V pour **{2}**). Les nombres d'électrons consommés par atome de Pd sont de  $2,0 \pm 0,1$  et  $2,1 \pm 0,2$  pour **{1}** et **{2}** respectivement. Des électrolyses effectuées à pH = 7 ont impliqué les mêmes nombres d'électrons. Ces résultats confirment que tous les treize palladiums de **{1}** et **{2}** sont dans l'état d'oxydation +2.

Sur la Figure IV-15, sont superposés pour **{2}** et pour l'électrolyte support, les CVs restreints au domaine des potentiels positifs. Cette Figure met en évidence un processus d'oxydation électrocatalytique important de l'eau sur un film fin de **{2}** sur une électrode de carbone vitreux: l'oxydation démarre autour de +0,940 V. En terme de potentiel de début d'oxydation faradique, l'activité observée est meilleure que celle obtenue sur une électrode modifiée par PdSO<sub>4</sub>. Cette activité s'observe aussi bien à pH = 5,9 qu'à pH = 7. Au total, le résultat obtenu se compare favorablement aux meilleures valeurs de la littérature [29].

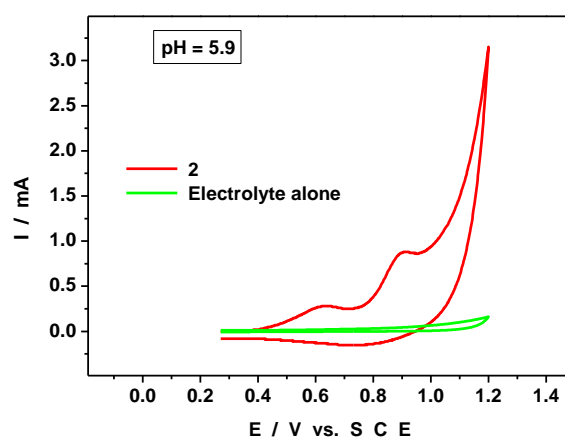


Figure IV-15: Superposition des CVs restreints aux processus anodiques de **{2}** et de l'électrolyte support dans 1 M CH<sub>3</sub>COOLi/CH<sub>3</sub>COOH (pH 5,9). Concentration:  $2 \times 10^{-4}$  M). Electrode de référence: SCE;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### IV.4.2. Caractérisations électrochimiques de $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$

(Bassem S. Bassil, Masooma Ibrahim, Rami Al-Oweini, Marie Asano, Zhenxing Wang, Johan van Tol, Naresh S. Dalal, Kwang-Yong Choi, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Ulrich Kortz *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011 sous presse)

#### IV.4.2.1. Electrochimie: vers un mime synthétique du cluster naturel d'oxydation de l'eau $\text{CaMn}_4\text{O}_4$ ?

Le comportement électrochimique de  $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$  **{1}** a été étudié dans l'eau à pH = 5 (1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ). Par souci de clarté, les processus observés dans les domaines de potentiel négatif et positif par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE) sont décrits séparément. Dans le domaine négatif, le voltammogramme cyclique (CV) de **{1}** présente deux vagues bien définies à -0,850 V et -0,960 V attribuées à la réduction des centres  $\text{W}^{\text{VI}}$  (Figure IV-16A). La dernière vague de W est irréversible et proche de la limite de décharge de l'électrolyte support. La Figure IV-16B montre le CV du premier processus redox des centres W en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. La variation du courant de pic de réduction du W en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage apparaît également en encart sur la Figure IV-16B. La bonne linéarité de cette courbe indique que la première vague de W de **{1}** est contrôlée par la diffusion. On observe une parfaite reproductibilité des CVs même après un cyclage prolongé. En absence d'oxygène, la coulométrie à potentiel contrôlé indique que la forme réduite associée à la première vague de W est déjà efficace pour faire du dégagement d'hydrogène. La réduction continue même après consommation de plus de 243 électrons par molécule. Cependant, les caractéristiques en voltammétrie cyclique de **{1}** sont préservées, preuve de la régénération électrocatalytique du système.

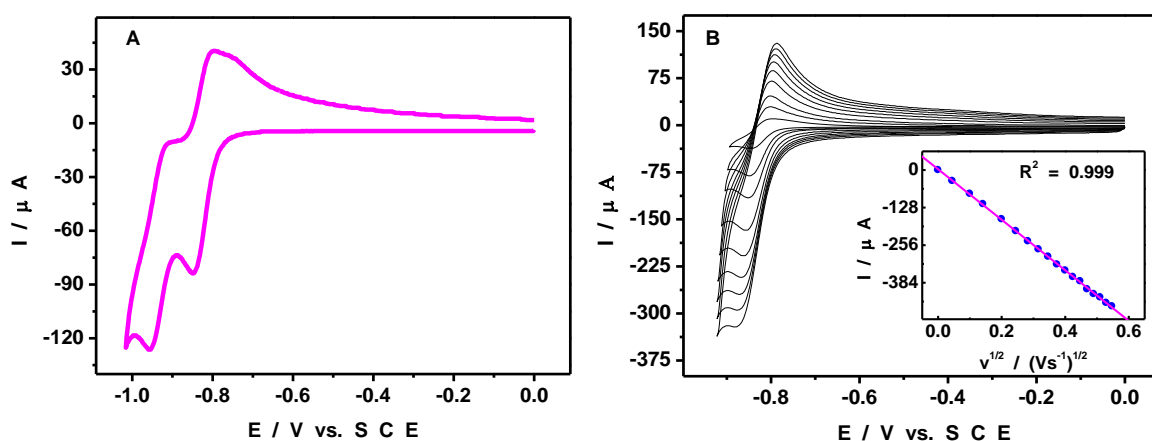


Figure IV-16: Voltammogrammes cycliques et variation de l'intensité du courant de pic de **{1}** dans 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}/\text{CH}_3\text{COOH}$  (pH = 5). Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. Electrode de référence: SCE. (A) CV des deux premières vagues de  $\text{W}^{\text{VI}}$ .  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) CV de la première vague de  $\text{W}^{\text{VI}}$  en fonction de la vitesse de balayage (2, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 et  $140 \text{ mV s}^{-1}$ ); (encart) variation du courant de pic cathodique de la première vague de  $\text{W}^{\text{VI}}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Les principales caractéristiques redox des centres Mn(II) entre -0,400 et +1,320 V vs SCE sont représentées sur la Figure IV-17. Sur cette Figure, le processus d'oxydation est constitué de deux

vagues chimiquement réversibles ayant des pics respectivement à environ + 0,500 V et + 0,740 V vs SCE suivies par une vague de grande intensité en courant. Les deux premières sont attribuées à l'oxydation par étapes des centres Mn(II) en Mn(IV) en passant par l'état Mn(III) en accord avec des résultats antérieurs de la littérature [30]. Une coulométrie à potentiel contrôlé effectuée à + 0,830 V vs SCE indique la consommation de  $2,00 \pm 0,05$  électrons par Mn, confirmant ainsi que tous les centres Mn de **{1}** sont électroactifs et sont dans l'état d'oxydation + 2. La troisième vague est essentiellement attribuée à l'oxydation de l'eau [30]. Le processus global s'écrit:

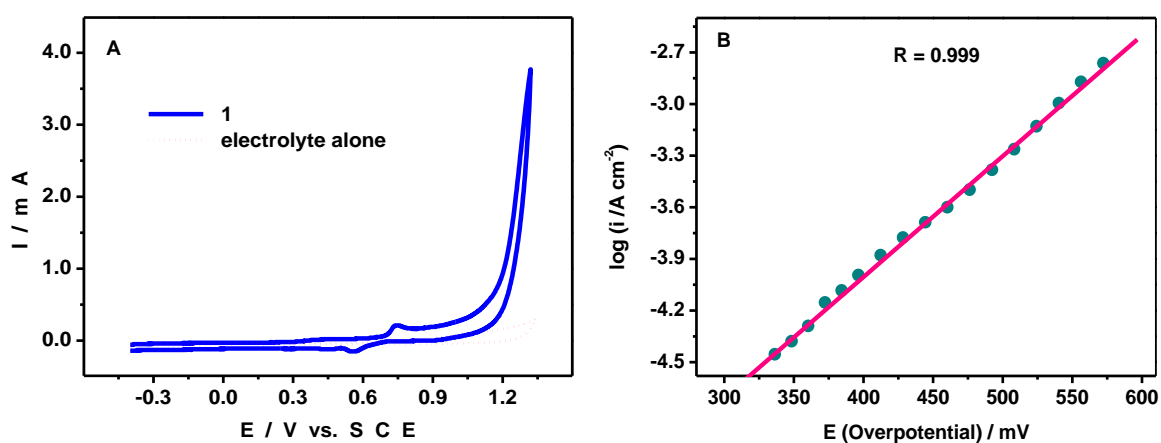


Figure IV-17: Activité redox des centres  $\text{Mn}^{2+}$  de **{1}** dans 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}/\text{CH}_3\text{COOH}$  (pH = 5). Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. Electrode de référence: SCE. (A) Pointillés roses: courant de fond; ligne bleu: CV de **{1}**.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Courbe de polarisation de Tafel pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER).  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . La densité de courant  $i$  dans l'équation de Tafel ( $\eta = a + b \log i$ , où  $\eta$  est la surtension appliquée,  $b$  la pente) est exprimée en ampère par unité de surface de l'électrode.

Nous avons mesuré la densité de courant d'oxydation de l'eau en fonction de la surtension. La Figure IV-17B montre l'analyse de Tafel établie pour une vitesse de balayage de  $2 \text{ mV s}^{-1}$ . Nous observons une bonne linéarité pour une surtension comprise entre 330 et 600 mV. En compulsant la littérature, il apparaît que les paramètres cinétiques présentés par **{1}** sont très compétitifs: la pente de Tafel est de  $(135 \pm 10) \text{ mV}$  par décade et la densité de courant d'échange, avec  $i_0$ , exprimé en  $\text{A cm}^{-2}$  est de  $(\log i_0 = -6,8 \pm 0,2)$ . En dehors d'une légère différence entre les pH des solutions à comparer (pH = 5 vs. pH = 7), le domaine de linéarité coïncide en gros avec deux résultats publiés récemment: le premier utilise des interfaces de nanotubes de carbone/ avec un POM contenant du Ru pour oxyder l'eau [31] ; le second porte sur un catalyseur d'évolution de l'oxygène contenant du phosphate et du  $\text{Co}^{2+}$  [32]. Par contre, la pente de Tafel dans notre cas se

situe entre ceux que nous avons pu estimer à partir des figures publiées dans ces deux articles: notre valeur, ( $135 \pm 10$  mV) est plutôt proche de la valeur de 83 mV par décade obtenue pour le catalyseur phosphate/ $\text{Co}^{2+}$  [32], mais est beaucoup plus faible que les 310 mV par décade observés avec un polyoxométallate déposé sur nanotube de carbone [31]. On peut tirer deux conclusions de cette comparaison: i) une pente de Tafel faible est associée avec des oxydes simples déposés sur les électrodes; ii) le POM du présent travail possède des caractéristiques cinétiques plus favorables pour la réaction d'évolution de l'oxygène que le POM contenant du Ru.

Pour faciliter les comparaisons avec la littérature, les potentiels mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE) ont été convertis dans l'échelle de l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la pratique, le potentiel nécessaire pour l'évolution de l'oxygène pour plusieurs densités de courant a été comparé avec les valeurs analogues tirées de la littérature: pour une densité de courant de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) la surtension nécessaire est de 445 mV, une valeur proche des 410 mV annoncés par Nocera *et al.* [22]; la valeur de potentiel extrapolée de 1800 mV dans cette publication pour  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , se trouve être de 1715 mV avec notre POM; finalement, pour une densité de courant de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , nos expériences donnent 1745 mV, à comparer avec la valeur de 1770 mV observée sur une électrode de disque tournant dans un milieu de 0,5 M KOH [33]. En résumé, compte tenu de la diversité des conditions expérimentales, le POM **{1}** possède des paramètres cinétiques très compétitifs en ce qui concerne la réaction d'évolution de l'oxygène. De plus, ce catalyseur est très durable et peut être cyclé des centaines de fois sans désactivation. Un film très mince se dépose sur la surface de l'électrode soit durant le cyclage en potentiel ou durant l'électrolyse, en accord avec des résultats antérieurs de la littérature [30].

L'efficacité de notre composé pourrait être attribuée aux multiples ponts hydroxo/oxo reliant les centres métalliques adjacents par analogie avec le cluster  $\text{CaMn}_4\text{O}_4$  qu'utilise la Nature pour oxyder l'eau avec une faible surtension.

## IV.5. Références

1. (a) S. P. Jiang, Y. Ye, T. He, S. B. Ho, *J. Power Sources*, **2008**, 185, 179–182; (b) E. N. Muhamad, T. Takeguchi, G. Wang, Y. Anzai, W. Ueda, *Inorg. Chem.*, **2009**, 56, B32–B37; (c) J. Chen, F. Liang, B. Chi, J. Pu, S. P. Jiang, L. Jian, *J. Power Sources*, **2009**, 194, 275–280; (d) S. Ohara, Y. Hatakeyama, M. Umetsu, K. Sato, T. Naka, T. Adschiri, *J. Power Sources*, **2009**, 193, 367–370.
2. C. Batchelor-McAuley, C. E. Banks, A. O. Simm, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 1081 – 1085.
3. F. Li, P. Bertoncello, I. Ciani, G. Mantovani, P. R. Unwin, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 1685 – 1693.
4. J. Zhang, B. Keita, L. Nadjo, I. M. Mbomekalle, T. Liu, *Langmuir*, **2008**, 24, 5277.
5. L. H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, L. Daniels, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3034.
6. N. V. Izarova R. N. Biboum, B. Keita, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, G.B. Jameson, U. Kortz, *Dalton Trans.*, **2009**, 43, 9385–9387.
7. E.V. Chubarova, M.H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Misfud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 9542-9546.
8. C. C. Hu, T. C. Wen, *Electrochimica Acta*, **1996**, 41, 1505.
9. N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7504-7506.
10. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, C. Haut, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 978.
11. B. Keita, G. Zhang, A. Dolbecq, P. Mialane, F. Sécheresse, F. Miserque, L. Nadjo, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 8145.
12. G. Zhang, B. Keita, A. Dolbecq, P. Mialane, F. Sécheresse, F. Miserque, L. Nadjo, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 5821.
13. B. Keita, R. N. Biboum, I. M. Mbomekalle, S. Floquet, C. Simonnet-Jégat, E. Cadot, F. Miserque, P. Berthet, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 3196.
14. B. Keita, T. Liu, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 19.
15. (a) A. Troupis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *C. R. Chim.*, **2006**, 9, 851–857. (b) E. Papaconstantinou, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1982**, 78, 2769–2772.
16. G. Zhang, B. Keita, R. N. Biboum, F. Miserque, P. Berthet, A. Dolbecq, P. Mialane, L. Catala, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 8639–8644.

17. (a) G. M. Maksimov, V. I. Zaikovskii, K. I. Matveev, V. A. Likholobov, *Kinet. Catal.*, **2000**, 41, 844–852; (b) G. M. Maksimova, A. L. Chuvilin, E.M. Moroz, V. A. Likholobov, K. I. Matveev, *Kinet. Catal.*, 2004, 45, 870–878.
18. D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 35, 209–218.
19. M. Enyo, B. E. Conway, J. Bockris, O'M. Comprehensive Treatise of Electrochemistry; E. Yeager, S. V. M. Khan, R. E. White, Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, **1983**, Vol. 7, p. 241.
20. (a) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 39, 163–184. 37; (b) J. K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, J23–J26.
21. B. Keita, U. Kortz, L. R. Brudna Holzle, S. Brown, L. Nadjo, *Langmuir*, **2007**, 23, 9531–9534.
22. (a) L.-H. Bi, M. Reicke, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, R.J. Clark, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3915; (b) L.-H. Bi, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo and H. Borrmann, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8367.
23. (a) T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K.O. Hodgson, K.I. Hardcastle, W.A. Neiwert, S. Wu, M.L. Kirk, S. Knottenbelt, E.C. Depperman, B. Keita, L. Nadjo, D.G. Musaev, K. Morokuma, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11948; (b) T.M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K.O. Hodgson, K.I. Hardcastle, W.A. Neiwert, S. Wu, M.L. Kirk, S. Knottenbelt, E.C. Depperman, B. Keita, L. Nadjo, D.G. Musaev, K. Morokuma, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2877.
24. E.V. Chubarova, M.H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Misfud, I.W.C.E. Arends, U. Kortz, *Angew Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 9542-9546.
25. B. Keita, M. Benaïssa, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2002**, 4, 663.
26. A. Safavi, N. Maleki, F. Tajabadi, E. Farjami, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 1963, et références citées.
27. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal catalysed oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
28. (a) G.-J. Brink, I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Science*, **2000**, 287, 1636; (b) G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, M. Hoogenraad, G. Verspui and R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 1341.
29. M.W. Kanan, D. G. Nocera, *Science*, **2008**, 3211, 1072.
30. B. Keita, P. Mialane, F. Sécheresse, P. de Oliveira, L. Nadjo, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 164-172.
31. F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, P. Parisse, C. Maccato, S. Rapino, B. R. Gonzalez, H. Amenitsch, T. Da Ros, L. Casalis, A. Goldoni, M. Marcaccio, G. Scorrano, G. Scoles, F. Paolucci, M. Prato, M. Bonchio, *Nature Chemistry*, **2010**, 2, 826-831.

32. M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science*, **2008**, 321, 1072-1075.
33. Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13612-13614.



## **CHAPITRE V:**

# **Caractérisations électrochimiques de polyanions et applications aux problèmes environnementaux**

## Résumé

Parmi les nombreux problèmes environnementaux auxquels le monde doit faire face, celui de la régénération des eaux usées est, sans doute, un des plus importants. Aussi, la recherche de systèmes catalytiques robustes, fiables, peu coûteux et d'élaboration simple reste à l'ordre du jour. Dans ce contexte et compte tenu de la richesse et de la diversité des propriétés des polyoxométallates (POMs), il nous a semblé intéressant d'explorer d'éventuelles capacités de ces oxydes moléculaires et de leurs composites à intervenir dans certains problèmes environnementaux. Nous avons choisi des cibles simples, ayant cependant un impact reconnu dans le traitement des eaux usées: la réduction électrocatalytique des nitrates, des bromates, puis la dégradation électro-photo-catalytique d'un colorant azoïque. Dans chacun de ces exemples, les POMs sélectionnés et leurs composites sont d'abord caractérisés électrochimiquement, photochimiquement ou par les deux techniques avant l'application à un problème particulier. Ainsi, ont été caractérisés des polyanions  $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ , (en abrégé **Cu<sub>20</sub>XP<sub>8</sub>W<sub>48</sub>**) (avec X = Cl, Br, I), et leurs composites **Cu<sub>20</sub>XP<sub>8</sub>W<sub>48</sub>@RTIL** avec un liquide ionique à température ambiante (RTIL). Comme application, il est montré que les électrodes modifiées avec **Cu<sub>20</sub>XP<sub>8</sub>W<sub>48</sub>** et un liquide ionique, (le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMImBF<sub>4</sub>)), réalisent une réduction efficace des nitrates. L'efficacité plus importante de ces POMs en comparaison avec d'autres POMs substitués par du cuivre est attribuée à la fois à l'accumulation des centres cuivre et à la possibilité de fabriquer des espèces hautement réduites avec les électrons accumulés par réduction de la charpente W du POM. Un deuxième exemple est fourni par des électrodes modifiées par une nouvelle structure métal-organique de type zéolitique à base de benzène-dicarboxylate comme ligand et de POM de type Keggin de structure  $\epsilon$  comme brique élémentaire. Dans cette structure désignée par **Z-POMOF1**, le POM conserve ses principaux comportements électrochimiques dans diverses configurations d'électrodes (adsorption simple sur électrode de carbone vitreux, électrodes à pâte de carbone, composite avec PVA). Ces électrodes réduisent très efficacement les ions bromate en bromure. On trouve une corrélation linéaire entre la concentration en bromate et le courant de pic, dans le domaine de concentration en bromate de 0,2 à 40 mM. Cette observation ouvre la voie à la détection, la quantification et la transformation de ce produit chimique par **Z-POMOFs**. Avec comme visée ultime l'utilisation de l'énergie solaire, une nouvelle approche est proposée et appliquée à la dégradation d'un colorant azoïque. Dans ce but, nous avons sélectionné des POMs de fortes nucléarités en atomes de nickel ou de cobalt et montré que ces éléments avaient la faculté de déplacer les spectres d'absorption de ces composés vers les longueurs d'onde visibles. Par ailleurs, il est bien connu que la photoactivité de TiO<sub>2</sub>, l'oxyde semiconducteur le plus populaire, est accentuée

en présence de nombreux POMs, à cause de la diminution de la recombinaison des charges. En effet, les POMs sont des accepteurs efficaces d'électrons, qui participent à des transferts multiélectroniques réversibles sans décomposition. A partir de ces idées, de nouveaux matériaux nanocomposites à base de POMs multisubstitués par du nickel ou par du cobalt, associés ou non avec du TiO<sub>2</sub> colloïdal et présentant une réponse sous irradiation visible ou sous irradiation solaire, ont été élaborés. Ils ont été caractérisés, principalement du point de vue de leurs comportements photochimiques. La synergie annoncée entre POM et TiO<sub>2</sub> colloïdal dans les associations **POM@TiO<sub>2</sub>** a pu être mise en évidence. La transformation photocatalytique de l'Acide Orange 7, polluant notoire des eaux usées, a été sélectionnée pour illustrer l'activité de ces nouveaux systèmes.

## **V.1. Introduction**

Avec le développement de l'urbanisation et de l'industrialisation, les différents rejets de produits d'origine chimique, bactériologique et humaine entraînent une augmentation grandissante des eaux usées. La lutte contre la pollution est d'autant plus difficile que les polluants dans l'eau sont généralement invisibles, et que certains toxiques infiltrés dans le sol ne produisent souvent leur effet qu'après une longue période. Le traitement des eaux usées a donc pour objectif de réduire la charge polluante qu'elles véhiculent afin de rendre au milieu naturel, une eau de qualité, respectueuse des équilibres naturels et de ses usages futurs.

La résolution de ces problèmes environnementaux exige la recherche continue de nouveaux catalyseurs pour traiter les eaux usées.

En effet, la plupart des matériaux catalytiques sont élaborés par des procédures complexes et leur efficacité n'est établie que dans un domaine restreint. Il est nécessaire de trouver des systèmes simples à élaborer, très stables et peu coûteux.

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des matériaux composites par confinement de POMs sélectionnés dans des matrices telles que les liquides ioniques (BMImBF<sub>4</sub>), les polymères biodégradables (PVA) et les semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>). La stabilité et le comportement redox de ces POMs en solution aqueuse ont été évalués par spectroscopie UV-Visible et par voltammétrie cyclique. Ensuite, nous avons évalué l'électroactivité des matériaux composites dans le domaine de la dépollution. Dans ce but, des études électrochimiques ont été faites sur les systèmes POM@IL, POM@Polymères ou POM@SC.

Le chapitre se termine par des études de photocatalyse et de photo-électro-catalyse, en solution aqueuse, de nouveaux systèmes à base de POMs et de semiconducteurs ou de liquides ioniques, avec application à la dégradation de colorants azoïques.

## **V.2. Caractérisations électrochimiques des polyanions**

### ***[Cu<sub>20</sub>X(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>(P<sub>8</sub>W<sub>48</sub>O<sub>184</sub>)]<sup>25-</sup>, (Cu<sub>20</sub>XP<sub>8</sub>W<sub>48</sub>) (avec X = Cl, Br, I), des systèmes Cu<sub>20</sub>XP<sub>8</sub>W<sub>48</sub>@RTIL et de leur activité pour l'électroréduction des nitrates***

(Sib Sankar Mal, Bassem S. Bassil, Masooma Ibrahim, Saritha Nellutla, Johan van Tol, Naresh S. Dalal, Jorge A. Fernandez, Xavier Lopez, Josep M. Poblet, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Ulrich Kortz, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11636-11645.)

La majorité des méthodes d'analyse de l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  se basent sur la détection de l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$  qui est beaucoup plus réactif et plus facilement détectable. Le nitrite obtenu peut-être ensuite être détecté par spectroscopie ou par électrochimie. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la méthode électrochimique.

Après la détection et la quantification des nitrates, se pose le problème du contrôle de leur concentration pour répondre aux normes imposées par nos besoins en eau potable et par la volonté de protéger l'environnement. Il existe différents procédés de dénitrification des eaux : des méthodes physicochimiques, telles que les membranes échangeuses d'ions, l'osmose inverse ou l'électrodialyse, ainsi que des procédés biologiques. Ces différents procédés conduisent à l'obtention de l'acide nitrique utilisable par les industriels ou au  $\text{N}_2$  qui est inoffensif pour l'environnement. Mais dans le cas d'une dénitrification incomplète, on obtient  $\text{NO}_2^-$  qui est source de contamination des eaux.

Une alternative pour l'élimination de l'ion nitrate par sa conversion en  $\text{N}_2$  est la réduction catalytique de  $\text{NO}_3^-$  en solution aqueuse, largement étudiée depuis plusieurs années. Le défi à relever dans ce domaine est la préparation d'un bon catalyseur, qui doit montrer une grande activité vis-à-vis de la réduction de ces oxydes d'azote. Les métaux nobles qui sont connus pour leurs propriétés catalytiques d'hydrogénation, se révèlent peu actifs pour la réduction de l'ion nitrate. Les travaux réalisés à ce sujet ont démontré que la réduction de  $\text{NO}_3^-$  ne pouvait se faire efficacement que sur des catalyseurs bimétalliques, composés d'un métal noble pour le contrôle de la sélectivité et d'un métal moins noble jouant le rôle de promoteur de la réaction.

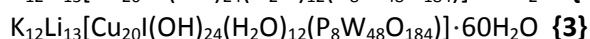
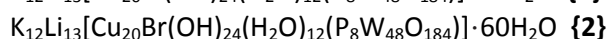
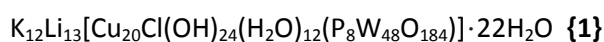
Dans des travaux antérieurs, il a été démontré que les POMs substitués par des centres  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  sont efficaces vis-à-vis de la réduction électrocatalytique des nitrates. Le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est reconnu comme un des meilleurs électrocatalyseurs pour la réduction des nitrates.

Dans la suite, nous montrons que les électrodes modifiées avec  $\text{Cu}_{20}\text{XP}_8\text{W}_{48}$  et un liquide ionique, (le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium), réalisent une réduction efficace des nitrates.

### **V.2.1. Comportement électrochimique en diffusion des polyanions**

#### **$[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ (X = Cl, Br, I)**

Nous rappelons brièvement les formules des composés numérotés respectivement **{1}**, **{2}** et **{3}**:



Avant l'étude des propriétés redox de ces composés, il était nécessaire de compléter l'étude de stabilité précédemment effectuée sur {1} par celles de {2} et {3}. Nous avons choisi de continuer la caractérisation à pH = 5 où la stabilité est bien assurée. La Figure V-1 montre le CV de {2} dans un milieu de pH = 5. On observe quatre vagues de réduction situées respectivement à -0,162, -0,211, -0,688 et -0,806 V vs.SCE.

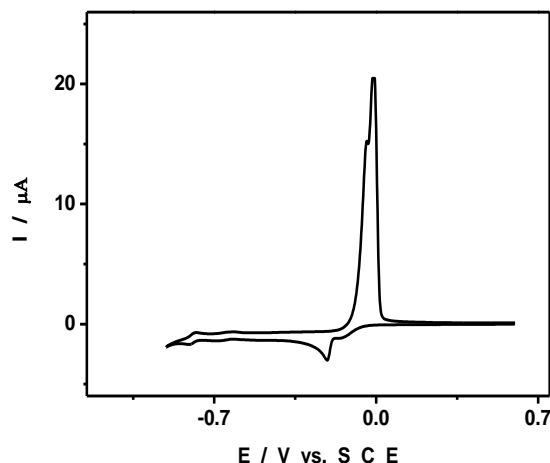


Figure V-1: Voltammogramme cyclique de {2} dans 1 M CH<sub>3</sub>COOLi + CH<sub>3</sub>COOH pH = 5. Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M.  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de travail: Carbone vitreux. Electrode de référence: SCE.

Grâce à un agrandissement de l'échelle de courant, la Figure V-2 met en évidence les deux dernières vagues de {2} qui sont réversibles et représentent la réduction des centres  $W^{VI}$ . Leurs caractéristiques voltammétriques sont proches de celles du précurseur  $\{P_8W_{48}\}$ . A ce pH, chacune des vagues de W correspond à la consommation de huit électrons par molécule [1]. Les deux premières vagues sont attribuées à la réduction en deux étapes de  $Cu^{2+}$  en  $Cu^0$  en passant par  $Cu^+$ . Ce comportement est en accord avec les observations faites dans les mêmes conditions expérimentales, sur {1} [2] et sur d'autres POMs substitués par  $Cu^{2+}$  [3-5]. Au cours du balayage dirigé vers les potentiels positifs, une grande vague d'oxydation désorptive observée à -0,015 V vs. SCE est caractéristique des espèces confinées à la surface et représente un recouvrement entre l'oxydation du  $Cu^0$  déposé et la réoxydation des centres  $Cu^+$ . Ces vagues d'oxydation sont seulement séparées par environ -0,065 V.

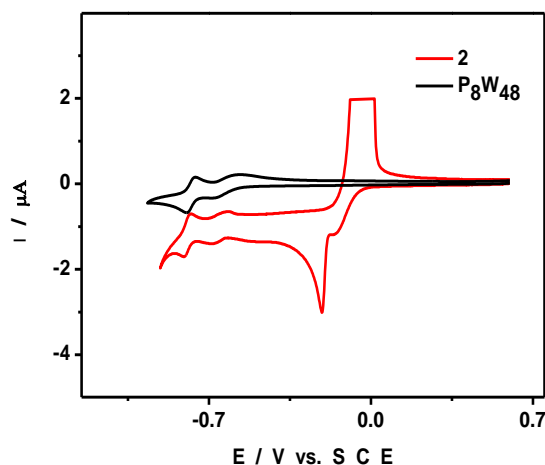


Figure V-2: Comparaison des voltammogrammes de {2} et de  $P_8W_{48}$  dans 1 M  $CH_3COOLi + CH_3COOH$  pH = 5. Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M ;  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de travail: Carbone vitreux. Electrode de référence: SCE.

La figure V-3A présente, en fonction de la vitesse de balayage du potentiel, les variations du CV de {2}, restreint au processus  $Cu^{2+} + 1 e^- \rightleftharpoons Cu^+$ ; il apparaît qu'on observe des CVs bien définis. Les variations de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sont également montrées sur la Figure V-3B. La bonne linéarité de cette courbe indique que le processus de transfert d'électron  $Cu^{2+}/Cu^+$  est principalement gouverné par un processus diffusionnel. Pris dans leur ensemble, ces résultats sont cohérents pour expliquer que le processus de diffusion  $Cu^+/Cu^{2+}$  soit beaucoup plus faible que le courant d'oxydation de  $Cu^0$ , qui représente un processus de surface. De plus, la comparaison des intensités des courants de pic de réduction de  $Cu^{2+}$  en  $Cu^+$  pour les composés {1}, {2} et {3} à l'intensité de courant de la première vague de W à huit électrons de la roue tungstophosphate  $\{P_8W_{48}\}$  indique que 20 électrons sont impliqués dans la première étape de réduction des centres  $Cu^{2+}$  (avec l'hypothèse que le coefficient de diffusion de  $\{P_8W_{48}\}$  et ceux des polyanions {1}, {2} et {3} sont similaires). En d'autres termes, tous les 20 centres  $Cu^{2+}$  des polyanions sont impliqués dans cette première étape. Ces observations démontrent une stabilisation de  $Cu^+$  par le ligand  $\{P_8W_{48}\}$  du moins à l'échelle de temps des tracés de voltammétrie cyclique. Des changements structuraux peuvent intervenir au cours de la réduction, mais une étude de tels processus est en dehors du but de ce travail. Aucune quantité significative de  $Cu^{2+}$  libre servant de contre ion n'a pu être détectée par CV.

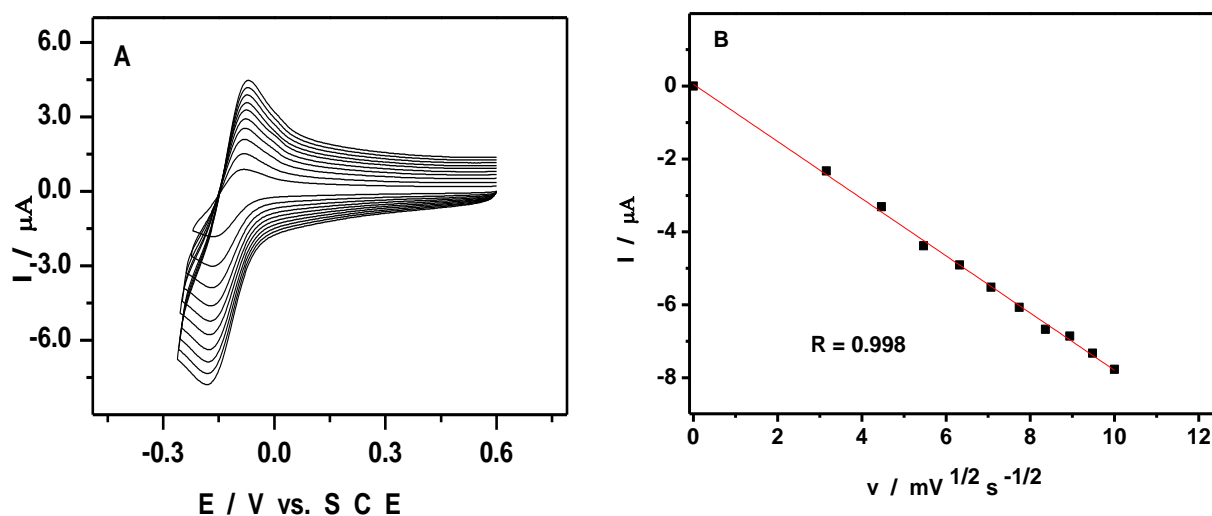


Figure V-3: (A) Voltammogrammes cycliques de {2} en fonction de la vitesse de balayage dans un tampon 1 M CH<sub>3</sub>COOLi + CH<sub>3</sub>COOH (pH 5). Les vitesses de balayages sont 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, et 100 mV s<sup>-1</sup>. (B) Variations du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Dans les mêmes conditions expérimentales, les formes des CVs de {1}, {2} et {3} sont similaires. La Table V-1 rassemble les principales caractéristiques des CVs de {1}, {2} et {3} dans un milieu de pH 5. Les positions en potentiel des vagues de Cu et de W de ces trois composés analogues ne dépendent pas de manière significative de l'identité de l'halogénure. Une comparaison des intensités de courants de pics pour la réduction de Cu<sup>2+</sup> en Cu<sup>+</sup> avec celui de CuSO<sub>4</sub> indique que le coefficient de diffusion de {1}, {2} et {3} est environ 6,3 fois plus faible que celui de CuSO<sub>4</sub>, démontrant ainsi que les ions Cu<sup>2+</sup> demeurent confinés dans le polyanion en solution. Ce résultat confirme la stabilité de {1}, {2} et {3} démontrée par spectroscopie UV-vis à pH = 5.

Tableau V-1: Potentiels de pic de réduction (E<sub>pc</sub>) / SCE et différences des potentiels de pics anodique et cathodique (ΔE<sub>p</sub>) des vagues enregistrées dans une solution 4 x 10<sup>-5</sup> M des trois POMs dans un milieu 1 M CH<sub>3</sub>COOLi + CH<sub>3</sub>COOH (pH 5). Vitesse de balayage: 2 mV s<sup>-1</sup>.

POMs	-E <sub>pc</sub> <sup>1</sup> /V	ΔE <sub>p</sub> <sup>1</sup> /V	-E <sub>pc</sub> <sup>2</sup> /V	ΔE <sub>p</sub> <sup>2</sup> /V	-E <sub>pc</sub> <sup>3</sup> /V	ΔE <sub>p</sub> <sup>3</sup> /V	-E <sub>pc</sub> <sup>4</sup> /V	ΔE <sub>p</sub> <sup>4</sup> /V
<b>1</b> <sup>(2)</sup>	0,162	0,085	0,252	0,244	0,698	0,084	0,800	0,032
<b>2</b>	0,162	0,082	0,211	0,196	0,688	0,070	0,806	0,028
<b>3</b>	0,160	0,095	0,231	0,205	0,703	0,089	0,802	0,033

Aussi bien pour {2} que pour {3}, on observe une cinquième vague de grande intensité en courant associée au dépôt de Cu<sup>0</sup> lorsque le balayage de potentiel est étendu au-delà des valeurs négatives où apparaît la dernière vague réversible de W. Cette grande vague irréversible représente la réaction



de dégagement de l'hydrogène, en totale conformité avec les observations faites précédemment dans le cas de **{1}** [2].

Des électrolyses exhaustives des polyanions ont été effectuées à pH = 5 (à - 0,550 V vs. SCE). Dans tous les cas, le nombre d'électrons consommés par le centre Cu est de  $2,0 \pm 0,1$ , ce qui indique que tous les centres cuivre sont réduits à deux électrons. Lorsque le potentiel fixé est plus négatif que - 0,6 V vs.SCE, la réduction des centres W déclenche une électrocatalyse de la réduction du solvant bien plus forte que celle observée avec le précurseur  $\{P_8W_{48}\}$ .

Certaines caractéristiques des données électrochimiques des composés **{1}**, **{2}** et **{3}** peuvent être analysées à partir des structures électroniques de ces polyanions. La première orbitale de **{1}** susceptible d'accepter un électron se trouve située à - 4,07 eV, localisée sur le fragment  $Cu_{20}$ . En dehors des autres orbitales vides de type Cu se trouvant à des énergies légèrement supérieures, les premières orbitales vides relatives au W apparaissent à - 2,86 eV. Cette assez large séparation en énergie entre les types d'orbitales vides centrées sur Cu et sur W respectivement est en accord avec l'importante séparation observée entre les vagues de réduction de Cu et W. Les énergies des orbitales frontières sont indépendantes de l'halogénure central: en effet, les vagues de réduction observées dans les CVs restent pratiquement invariables dans les trois composés étudiés.

Le fragment isolé  $\{P_8W_{48}O_{184}\}^{40-}$  a également fait l'objet d'un calcul avec le solvant. On trouve des énergies d'orbitales de - 4,72 et - 2,81 eV pour les plus hautes orbitales oxo et les plus basses orbitales de W respectivement. On obtient en gros les mêmes valeurs en DFT pour **{1}** (- 4,73 et - 2,86 eV, respectivement). La différence d'énergie entre les deux bandes reste la même,  $\sim 1,9$  eV. Ce résultat est en accord avec les CVs à pH = 5, où la première vague de réduction de  $\{P_8W_{48}\}$  (vague de W) se trouve pratiquement au même potentiel que la vague de W de **{1}**. Ceci suggère que le fragment  $Cu_{20}$  remplace juste les contre-ions présents dans la cavité du fragment  $\{P_8W_{48}\}$ , sans modifier sa structure électronique. Par comparaison, lorsque la même méthode de calcul est appliquée à l'anion de Preyssler  $\{NaP_5W_{30}O_{110}\}^{14-}$ , un gros POM avec des caractéristiques analogues, on trouve une LUMO à - 4,0 eV en solution, beaucoup plus stable que celle de  $\{P_8W_{48}O_{184}\}^{40-}$ . On peut comprendre ce résultat en considérant la charge totale de chaque système, et en prenant en compte le nombre d'atomes métalliques supportant cette charge [6]. Dans la mesure où le nombre d'atomes de W surpasse largement la charge dans l'anion de Preyssler, la LUMO est très stable. Par ailleurs, comme les 48 W sont un nombre proche de la charge négative (40) de  $\{P_8W_{48}\}$ , les orbitales moléculaires sont fortement déstabilisées. Le lecteur doit prendre conscience du fait que l'énergie finale de la LUMO et par conséquent les propriétés redox de l'anion dépendent également du degré de protonation, qui est relié au pH de la solution.

## V.2.2. Comportement électrochimique des électrodes modifiées basées sur le $K_{12}Li_{13}[Cu_{20}Br(OH)_{24}(H_2O)_{12}(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 60H_2O$ {2} et un liquide ionique à température ambiante (le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMImBF<sub>4</sub>) (2@BMImBF<sub>4</sub>) et leur comportement électrochimique en présence de nitrates

### V.2.2.1. Comportement électrochimique de 2@BMImBF<sub>4</sub>

Les électrodes modifiées par {2} ont été préparées grâce à une solution de {2} dans BMImBF<sub>4</sub> (2@BMImBF<sub>4</sub>). Leurs CVs enregistrés à pH = 5 montrent qu'aussi bien les centres Cu que les centres W restent électroactifs. La Figure V-4A montre les variations des CVs, restreints au processus  $Cu^{2+} + 1 e^- \rightleftharpoons Cu^+$  pour plusieurs valeurs de la vitesse de balayage de potentiel. La Figure V-4B montre la dépendance linéaire de l'intensité du courant de pic avec la vitesse de balayage, preuve d'un processus électrochimique contrôlé par la surface. Une parfaite reproductibilité des CVs durant les cyclages en potentiel sur de longues périodes atteste que les électrodes sont durables. L'étude des paramètres opérationnels de la fabrication de ces électrodes modifiées (concentration de POM, épaisseur de film, etc..) sera effectuée sur un plus grand nombre de RTILs.

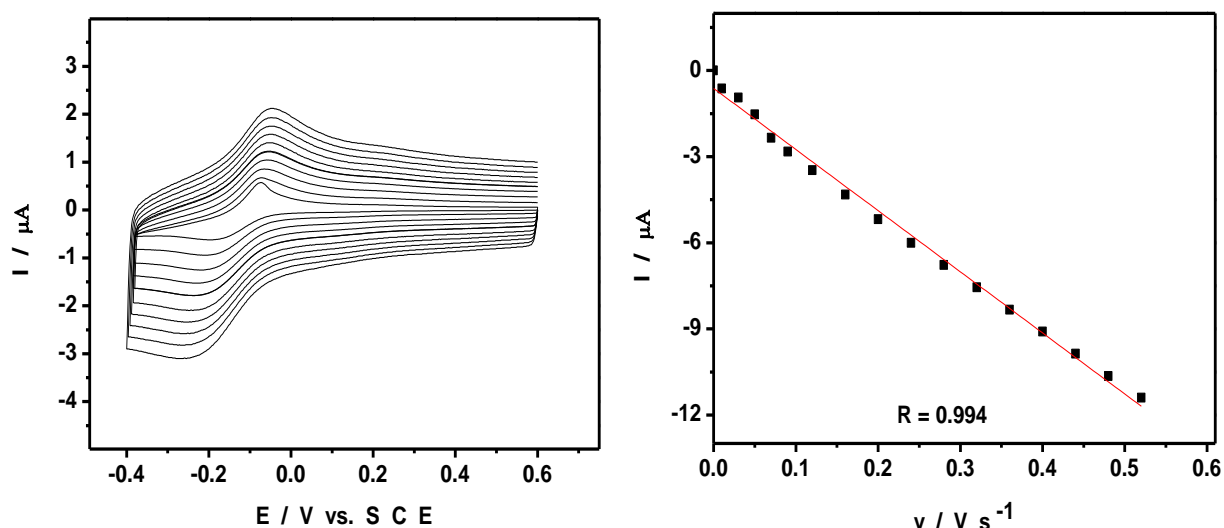
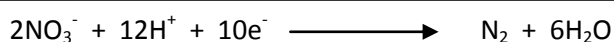


Figure V-4: (A) Voltammogrammes cycliques de 2@BMImBF<sub>4</sub> en fonction de la vitesse de balayage dans 1 M CH<sub>3</sub>COOLi + CH<sub>3</sub>COOH (pH 5). Les vitesses de balayages sont 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 240, 280, 320, 360, 400, 440, 480, 520 mV s<sup>-1</sup>. (B) Variations du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage. L'électrode de travail est une plaque d'ITO et la référence est une électrode au calomel saturé.

### V.2.2.2. Electrocatalyse de la réduction des ions nitrate.

L'électrocatalyse de la transformation des ions nitrate en composés inoffensifs pour l'environnement ou même en composés énergétiquement intéressants reste un défi parce que ces processus nécessitent plusieurs «électrons» pour se faire. Parmi les rares exemples d'électrocatalyseurs à base de POMs pour la réduction du nitrate, les POMs multisubstitués par du cuivre sont les plus efficaces [2,7]. Le polyanion **{2}** a été choisi pour l'étude des possibilités électrocatalytiques des électrodes modifiées par **{2}** et le liquide ionique BMImBF<sub>4</sub>. Les liquides ioniques à température ambiante (RTILs) sont des électrolytes très utilisés pour la fabrication de matériaux et pour la modification des électrodes avec divers composés comme cela fut proposé dans le travail pionnier de Wadhawan et al. [8]. Les avantages des liquides ioniques (RTILs) pour la préparation des électrodes modifiées à base de POMs ont été également décrites [9]. Huang et al. ont montré que des électrodes en carbone vitreux modifiées par H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et BMImBF<sub>4</sub> présente une bonne électroactivité [10]. Ils ont également démontré que l'immobilisation réussie des anions [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> est principalement due à l'interaction électrostatique avec les cations BMIm<sup>+</sup> adsorbés sur l'électrode de carbone vitreux. Cependant, à notre connaissance, il n'y a pas de publication décrivant la réduction électrocatalytique des ions nitrate par un POM enfermé dans un RTIL.

L'électroactivité de **{2}** dissous dans un milieu de pH 5 a été testée pour la réduction des ions nitrate avant l'étude des électrodes modifiées basées sur **{2}** pour cette réaction. La Figure V-5 montre les CVs enregistrés en absence et en présence de nitrate. Le processus électrocatalytique démarre au potentiel de la première vague de W. En augmentant la concentration de nitrate, le courant catalytique augmente, même pour des valeurs modestes du paramètre d'excès  $\gamma$  ( $\gamma$  est défini ici par  $\gamma = C_{\text{NO}_3^-}^0 / C_{\text{{2}}}^0$ ). Comme attendu, on trouve que dans les mêmes conditions expérimentales, **{2}** et son analogue **{1}** [2] présentent des activités comparables vis-à-vis de la réduction du nitrate, en accord avec leurs propriétés redox similaires décrites plus haut. De plus, **{2}** réduit les nitrates au-delà du stade nitrite parce que la réduction du nitrite par **{2}** est beaucoup plus facile que celle du nitrate (Figure V-5). Par conséquent, le produit du processus électrocatalytique est N<sub>2</sub>O, mais peut-être également des composés plus réduits. Il est probable que **{2}** réduit les ions nitrate au-delà du stade N<sub>2</sub>O parce qu'un nombre important d'électrons est impliqué dans la zone de potentiel où la réduction se produit. Processus global de la réaction:



Une électrolyse complète à grande échelle couplée avec d'autres techniques telles que la chromatographie sont nécessaires pour déterminer le (ou les) produit(s) du processus électrocatalytique, y compris les aspects quantitatifs. L'efficacité supérieure de ces POMs en comparaison avec d'autres POMs substitués par du cuivre est attribuée [2] à la fois à l'accumulation des centres cuivre et à la possibilité de fabriquer des espèces hautement réduites avec les électrons accumulés par réduction de la charpente W du POM.

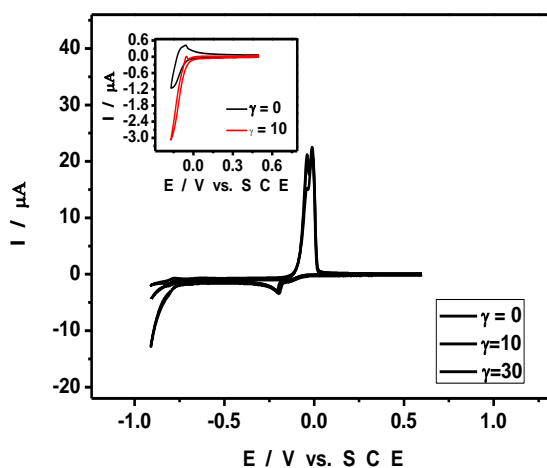


Figure V-5: Voltammogrammes cycliques de l'électroréduction des nitrates par {2}. Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. (En encadré) Voltammogrammes cycliques de l'électroréduction des nitrites par {2}. Concentration:  $4 \times 10^{-5}$  M. Electrolyte : 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , pH 5 ;  $\gamma = C^0_{(\text{nitrate ou nitrite})}/C^0_{(2)}$ ;  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , l'électrode de travail est une électrode en carbone vitreux de diamètre 3 mm et la référence est une électrode au calomel saturé.

La Figure V-6A illustre la capacité de l'électrode modifiée,  $2@BMImBF_4$ , à électrocatalyser la réduction des nitrates. Dans le domaine de potentiel exploré, une électrode en carbone vitreux ou une électrode ITO modifiée uniquement par  $BMImBF_4$  ne montre aucune activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du nitrate. En accord avec les prévisions [2], le processus catalytique démarre au potentiel de la première vague de W. La Figure V-6B montre une croissance linéaire du courant catalytique avec la concentration en nitrate. Il faut noter que les électrodes modifiées sont très efficaces puisqu'une aussi bonne linéarité est obtenue même pour de très faibles concentrations de nitrate, de  $9,0 \times 10^{-6}$  M à  $100 \times 10^{-6}$  M. La réduction du nitrate est contrôlée par la diffusion. Ces observations ouvrent la voie vers la détection, la quantification et les transformations de cette espèce chimique par des POMs substitués de façon multiple par des atomes de cuivre.

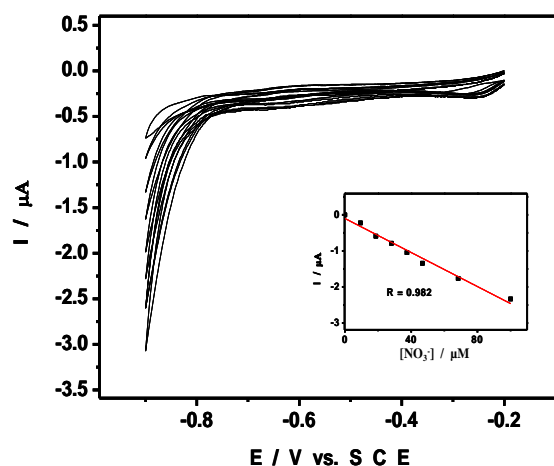
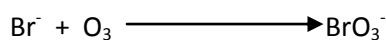


Figure V-6: (A) Voltammogrammes cycliques de 2@BMImBF<sub>4</sub> en absence et en présence de nitrates dans 1 M CH<sub>3</sub>COOLi + CH<sub>3</sub>COOH (pH5). (En encadré) Variations du courant catalytique en fonction de la concentration de nitrates.

### V.3. Caractérisations électrochimiques de [NBu<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[PMo<sup>V</sup><sub>8</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>4</sub>O<sub>36</sub>(OH)<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>(BDC)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (Z-POMOF1) et des différents systèmes: électroréduction des bromates

(L. Marleny Rodriguez-Albelo, A. Rabdel Ruiz-Salvador, Alvaro Sampieri, Dewi W. Lewis, Ariel Gomez, Brigitte Nohra, Pierre Mialane, Jérôme Marrot, Francis Sécheresse, Caroline Mellot-Draznieks, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo, Anne Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16078-16087.).

La présence de certains halogénates (XO<sub>3</sub><sup>-</sup> avec X = Cl, Br, I) dans les eaux potables est un problème crucial dans l'industrie de l'eau. Parmi ces halogénates, les plus importants sont les anions bromate. Les bromates (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sont formés quand l'ozone (employé pour désinfecter l'eau potable) réagit avec du bromure naturel trouvé dans l'eau de source [11-14] selon la réaction suivante :



ou par réaction des hypochlorites en présence de bromure:



Le bromate peut agir en tant que carcinogène, il est extrêmement toxique et peut entraîner l'insuffisance rénale, la surdité et même la mort.

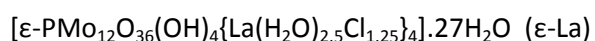
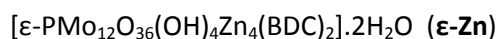
Les approches analytiques à la détermination des bromates impliquent les techniques de chromatographies ioniques [11, 15, 16]; elles sont rapides, sensibles et sélectives mais exigent souvent des prétraitements compliqués d'échantillon. Au contraire, les méthodes électrochimiques

de détermination des bromates sont simples, peu coûteuses ; mais il faut rappeler que l'électroréduction des bromates se fait à des potentiels relativement négatifs et met en jeu un grand nombre d'électrons. Parmi les électrocatalyseurs potentiels, les polyoxométallates de type Keggin et Dawson [17-21], typiquement, ceux à base de molybdène et de tungstène [22], se sont montrés efficaces vis-à-vis de la réduction des bromates [22-24].

Dans ce travail, nous montrons la forte activité électrocatalytique du système formé par **Z-POMOF1@PVAE** vis-à-vis de la réduction des bromates. En prévision de cette étude, nous avons caractérisé électrochimiquement le polyanion dans diverses matrices.

### **V.3.1. Comportement électrochimique de Z-POMOF1**

Les composés de référence utilisés au cours de ce travail sont:



Avant toute étude des propriétés redox de  $\epsilon\text{-Zn}$  dans **Z-POMOF1** et de  $\epsilon\text{-La}$  dans  $\epsilon\text{-LaCl}$ , il a été nécessaire de déterminer leurs domaines de stabilité en pH. En fait, il est connu que les POMs peuvent subir des transformations chimiques ou même se décomposer complètement suivant le pH de la solution dans laquelle ils sont dissous. En conséquence, les tests de solubilité et de stabilité de **Z-POMOF1** et de  $\epsilon\text{-LaCl}$  ont été effectués dans les divers milieux suivants : pH 0: HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; pH 2: 1 M LiCl + HCl ou 0,5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; pH 3: 1 M LiCl + 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  +  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  ou 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  +  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ; pH 4: 1 M LiCl + 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ; pH 5,3: 1 M LiCl ou 1 M  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Dans tous les milieux aqueux,  $\epsilon\text{-LaCl}$  est plus ou moins soluble, alors que **Z-POMOF1** est insoluble. Pour les tests de stabilité, les spectres UV-visible des solutions contenant les POMs ont été enregistrés entre 1200 et 200 nm en fonction du temps sur une période d'au moins 24 h. Entre pH = 5,3 et pH = 2, tous les spectres de  $\epsilon\text{-LaCl}$  sont reproductibles au point de vue absorbances et longueurs d'onde, tant que des ions chlorure sont présents dans le milieu. Par exemple à pH = 5,3, le spectre de  $\epsilon\text{-LaCl}$  est caractérisé par des pics bien définis situés à 430 et 290 nm respectivement; ces caractéristiques varient légèrement avec le pH. Au contraire, en milieu sulfate, la couleur rouge caractéristique des solutions diluées de  $\epsilon\text{-LaCl}$  tourne graduellement au bleu quel que soit le pH. Par exemple, dans un milieu 0,5 M ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (pH = 2), cette transformation est complète en dix heures.

Le comportement de **Z-POMOF1** en voltammétrie cyclique a été étudié à l'état solide dans des électrolytes aqueux en raison de son insolubilité en milieu aqueux. Ses caractéristiques

électrochimiques sont comparées à celles de la brique inorganique parente  $\epsilon$ -La, disponible sous la forme de chlorure  $\epsilon$ -LaCl, lequel est relativement insoluble dans ce milieu. L'étude à l'état solide a été effectuée en enfermant les POMs dans des électrodes à pâte de carbone (CPE) [25-32] ou dans de l'alcool polyvinylique (PVA). L'alcool polyvinylique est une matrice adéquate très utilisée pour la fabrication de matériaux d'électrode hybrides avec divers POMs comme il a été proposé dans le travail pionnier de Wu *et al.* [33]; ce matériau présente une excellente résistance chimique [34].

La Figure V-7 montre des CVs représentatifs enregistrés à une vitesse de balayage de  $200 \text{ mV s}^{-1}$  avec **Z-POMOF1** et  $\epsilon$ -LaCl immobilisés dans des électrodes à pâte de carbone plongeant dans une solution de pH = 2. Le domaine de potentiel exploré est restreint à celui des vagues réversibles des centres Mo(VI) et Mo(V). Les trois couples redox de  $\epsilon$ -La sont bien connus pour les polyoxomolybdates de structure Keggin ou Dawson [35]. Ils représentent trois processus électroniques successifs qui sont biélectroniques à pH = 2. Les systèmes de vagues des POMs  $\epsilon$ -Zn et  $\epsilon$ -La présentent différentes caractéristiques en termes de positions de potentiels de pics et de morphologies. L'observation frappante est le dédoublement de la troisième vague de  $\epsilon$ -Zn en deux vagues d'intensité plus petite que celle de la vague correspondante de  $\epsilon$ -La. La séparation en deux de cette vague doit être associée avec les propriétés acide-base des espèces réduites de  $\epsilon$ -Zn. Ainsi des processus du type Electrochimique-Chimique-Electrochimique (ECE) ou Electrochimique-Electrochimique-Chimique (EEC) entraînant la fusion des vagues semblent favorisés dans le cas de  $\epsilon$ -La en milieu pH = 2.

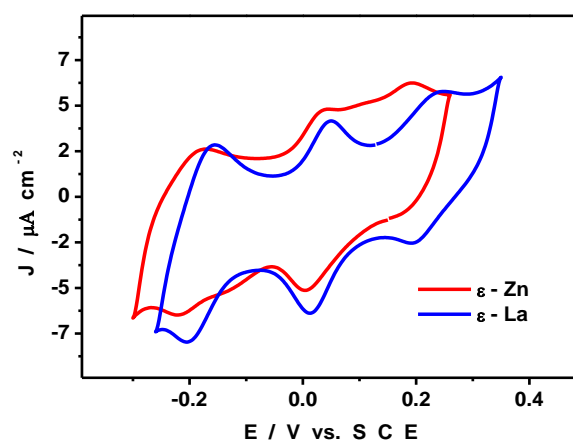


Figure V-7: Comparaison des voltammogrammes cycliques de Z-POMOF1 et  $\epsilon$ -LaCl dans 1 M LiCl/HCl pH 2.  $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de référence: SCE.

Le tableau V-2 rassemble les valeurs des potentiels de pic de réduction. Une quatrième vague de forte intensité en courant et proche de la décharge de l'électrolyte est observée avec les deux composés lorsque le potentiel balayé devient plus négatif que le domaine d'apparition de la troisième vague. Ce processus de réduction multiélectronique est la combinaison de deux vagues

très proches en potentiel. Des phénomènes de dépôt en réduction sont associés à cette quatrième vague. Ces phénomènes sont connus et on été décrits pour un grand nombre de POMs [36-38]. Les phénomènes complexes associés à cette réduction multiélectronique ne sont pas étudiés plus en détail dans ce travail.

Tableau V-2: Potentiels des pics de réduction et d'oxydation ( $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ ) mesurés pour  $\epsilon$ -Zn dans Z-POMOF1 et  $\epsilon$ -La dans  $\epsilon$ -LaCl de la Figure 7.  $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de référence: SCE.

Complexes	$E_{pc}^1/V$	$E_{pa}^1/V$	$E_{pc}^2/V$	$E_{pa}^2/V$	$E_{pc}^3/V$	$E_{pa}^3/V$	$E_{pc}^4/V$
$\epsilon$ -Zn	0,172	0,191	0,005	0,048	-0,130	-0,173	-0,221
$\epsilon$ -La	0,193	0,254	0,013	0,050	-0,205	-0,156	-

Les centres Mo(V) de **Z-POMOF1** sont également électroactifs. Ils sont associés à une vague d'oxydation pluriélectronique large et irréversible (Figure V-7) en accord avec des observations précédentes en voltammétrie cyclique sur  $\epsilon$ -LaCl [39] et plusieurs polyoxomolybdates contenant des centres Mo(V) [40]. Après oxydation des centres Mo(V), on observe un CV stable et de forme simple. La Figure V-8 montre les variations de ce CV pour plusieurs vitesses de balayage. Les variations du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage apparaissent sur la Figure V-8B (montrées pour la troisième vague). La bonne linéarité de cette courbe indique que le CV représente un processus contrôlé par la surface. La même observation a été faite avec  $\epsilon$ -La. Cependant, les caractéristiques des CVs des deux composés restent différentes.

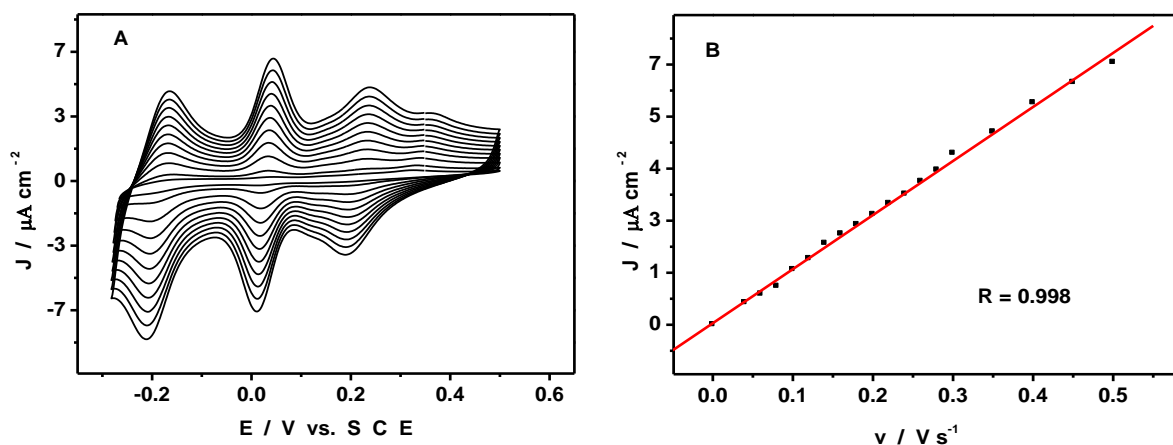


Figure V-8: Voltammogrammes cycliques et variations de l'intensité du courant de pic de  $\epsilon$ -Zn-CPE dans 1 M LiCl/HCl pH 2. Electrode de référence: SCE.

A) CVs en fonction de la vitesse de balayage (40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 350, 400, 450, 500  $\text{mV s}^{-1}$ ).

B) Variations du courant de pic de la troisième vague de réduction en fonction de la vitesse de balayage.

On a pu également adsorber avec succès **Z-POMOF1** directement sur la surface du carbone vitreux (non montré) ou l'immobiliser dans un film fin de PVA réticulé (Figure V-9). Avec les trois méthodes



utilisées pour construire des ensembles de **Z-POMOF1** à l'état solide, la parfaite reproductibilité des CVs au cours de cycles prolongés attestent que les électrodes sont durables.

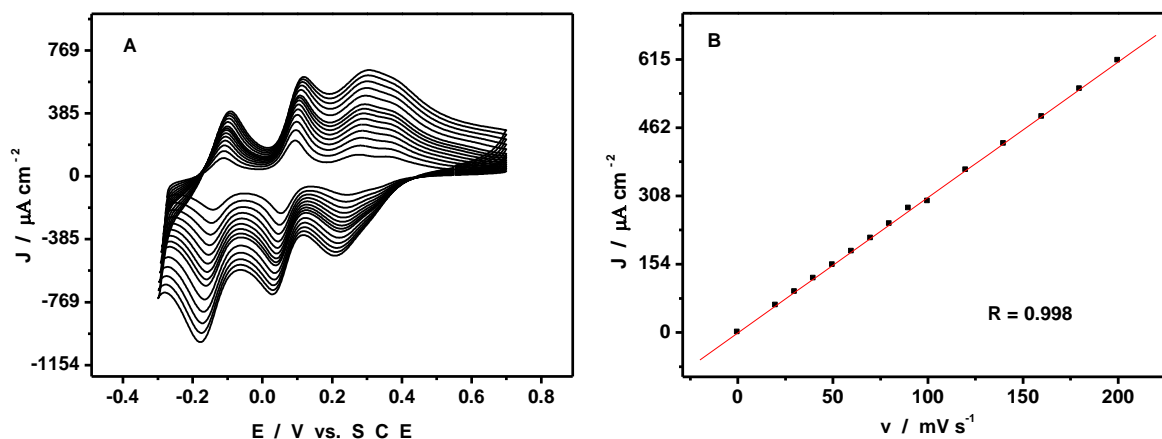


Figure V-9: Voltammogrammes cycliques et variations de l'intensité du courant de pic de Z-POMOF1-PVAE dans 1 M LiCl/HCl pH 2. Electrode de référence: SCE.

(A) CVs en fonction de la vitesse de balayage (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180 et 200  $\text{mV s}^{-1}$ ).

(B) Variations du courant de pic de la troisième vague de réduction en fonction de la vitesse de balayage.

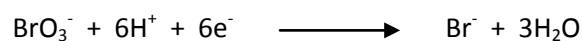
Enfin, les résultats mettent en évidence une importante différence dans les comportements de **Z-POMOF1** et  $\epsilon$ -LaCl. La solubilité de  $\epsilon$ -LaCl signifie que la durée de vie des électrodes est courte; l'insolubilité de la charpente de **Z-POMOF1** permet la fabrication d'électrodes hybrides plus durables. De plus, ces électrodes peuvent être utilisées dans différents électrolytes, y compris dans les milieux sulfate où la brique  $\epsilon$ -La est instable.

En résumé, l'activité électrochimique de la brique élémentaire  $\epsilon$ - $\text{PMo}_{12}$  à l'intérieur de **Z-POMF1** est maintenue, mais avec une influence claire de son incorporation dans le matériau POMOF.

Ainsi, les électrodes modifiées par **Z-POMOF1** sont de bons candidats pour des applications en électroanalyse et en électrocatalyse. Pour illustrer ce point, nous considérons la réduction du bromate qui a déjà fait l'objet d'études avec les POMs [7a, 41]. Le suivi de cette espèce ou son élimination a de l'intérêt parce qu'il est présent dans l'eau de boisson en tant que produit secondaire de la désinfection par l'ozone et il est souvent utilisé comme additif alimentaire. Cependant, on le soupçonne d'être un cancérigène pour l'homme [42-44]. Nous avons trouvé que les électrodes à base de **Z-POMOF** (**Z-POMOF-CPE** pour l'électrode à pâte de carbone et **Z-POMOF-PVAE** pour l'électrode avec de l'alcool polyvinylique) sont actives pour la réduction électrocatalytique du bromate. Dans la suite, cependant, notre discussion est restreinte aux électrodes PVAEs. Même si la fabrication de **Z-POMOF-CPE** est simple, les PVAEs présentent des avantages supplémentaires, y compris la possibilité d'élaborer des électrodes de grandes surfaces avec divers matériaux.

### V.3.2. Electrocatalyse de la réduction des ions bromate.

La Figure V-10 illustre la capacité de **Z-POMOF-PVAE** à électrocatalyser la réduction du bromate. Dans le domaine de potentiel exploré, le carbone vitreux modifié uniquement par PVA ne montre aucune activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du bromate. Le démarrage du processus catalytique se situe à environ 0,130 V par rapport à SCE et est déclenché par la seconde vague de  $\epsilon$ -Zn (Figure V-10A). En augmentant la concentration de bromate, le courant cathodique de la seconde vague de réduction augmente et le courant anodique correspondant diminue graduellement. Cette réaction a été décrite avec d'autres POMs dans la littérature comme un processus à six électrons produisant du bromure [45]. Processus global de la réaction:



Le potentiel de départ observé se compare favorablement aux valeurs rapportées dans la littérature. Comme attendu, le potentiel de démarrage se déplace vers les valeurs positives quand le pH de l'électrolyte décroît. On trouve une corrélation linéaire entre la concentration en bromate et le courant de pic (Figure V-10B), dans le domaine de concentration en bromate de 0,2 à 40 mM. Cette observation ouvre la voie à la détection, la quantification et la transformation de ce produit chimique par **Z-POMOFs**. On observe une décroissance brutale de l'activité pour des valeurs de pH inférieures à 1,5 avec le POM  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  sur une électrode d'amino-3-propyltriméthoxysilane [46]. Au contraire, il est bon de noter que **Z-POMOF-PVAE** montre une forte activité même à pH = 2.

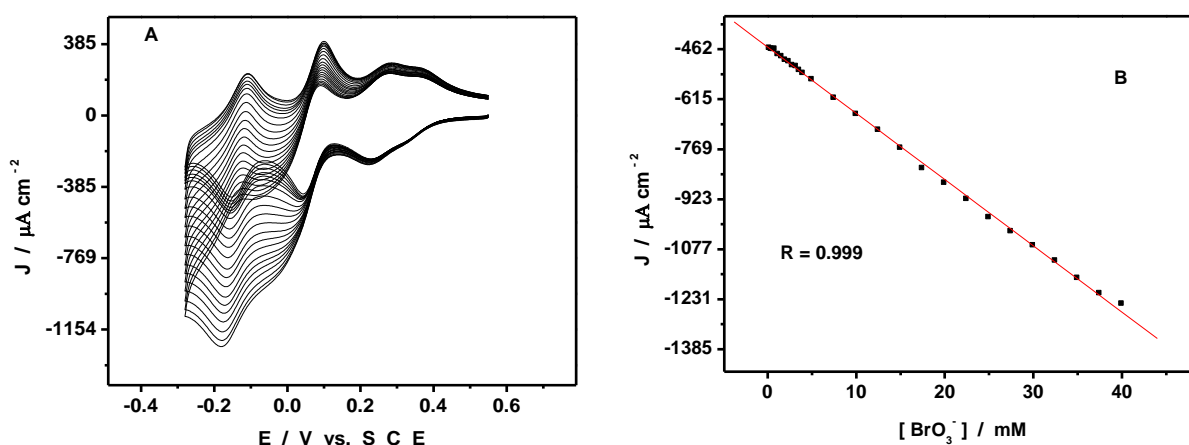


Figure V-10: (A) CVs de Z-POMOF1-PVAE dans 1 M LiCl/HCl pH 2 en absence et en présence de bromate. (B) Variation de l'intensité du courant de pic de la troisième vague de réduction en fonction de la concentration en bromate;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de référence: SCE.

Compte tenu de tels résultats prometteurs, l'immobilisation de **Z-POMOFs** sur différents substrats, y compris les nanotubes de carbone, est envisagée. D'autres processus électrocatalytiques difficiles comme la réduction du chlorate, de l'iodate, de l'eau oxygénée et des NO<sub>x</sub> seront explorés. De plus, on peut espérer que de nouveaux **Z-POMOFs** avec des compositions appropriées vont permettre d'étendre les domaines d'application.

#### ***V.4. Photo-électro-catalyse de nouveaux systèmes à base de POMs et de semi-conducteurs ou de liquides ioniques: application à la réduction d'un colorant azoïque***

Depuis de nombreuses années, les polyoxométallates font l'objet d'une attention soutenue car ils interviennent dans des processus industriels importants. Ils sont utilisés également dans plusieurs domaines, y compris en analyse chimique dans la détermination colorimétrique de certains éléments. Leur capacité à accepter, puis à rendre des électrons sans changer de structure, en fait des candidats de choix pour des applications photochimiques.

Ce paragraphe est consacré aux propriétés photochimiques de POMs sélectionnés à cet effet.

Les réactions photocatalytiques homogènes et hétérogènes de composés inorganiques et organiques jouent un rôle important dans les nombreuses études de processus de conversion photochimique de l'énergie solaire. Les photocatalyseurs hétérogènes les plus largement étudiés sont basés sur les oxydes semi-conducteurs. Parmi eux, les photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> se sont avérés des matériaux appropriés pour des applications photocatalytiques dans le domaine de l'UV. [47]

Les polyoxométallates (POMs) sont une autre classe de matériaux [48] photoactifs utilisés dans des processus homogènes ou des processus hétérogènes quand ils sont immobilisés sur divers supports. Les POMs sont des complexes métal-oxygène de métaux de la première série de transition, avec une grande diversité de structures et de propriétés [35, 49-52]. Ils présentent généralement des propriétés analogues à celles d'un semi-conducteur car ils ont les mêmes caractéristiques électroniques (énergie de bande interdite pour les semi-conducteurs et transition HOMO-LUMO pour les POMs).

Par exemple, l'excitation avec de la lumière UV de la bande de transfert de charge oxygène- métal (OMCT) des POMs tungstiques entraîne un transfert de charge de l'ion O<sup>2-</sup> à l'ion W<sup>6+</sup> au niveau des liaisons W-O-W avec pour résultat la formation d'une paire de trou (O<sup>·-</sup>) et d'un électron piégé (W<sup>5+</sup>). L'utilité d'une nucléarité forte de certains POMs dans des processus électrocatalytiques a été mise en évidence dans plusieurs exemples où il s'avère que ces composés peuvent subir des processus multiélectroniques réversibles et rapides sans décomposition [7a].

Ces propriétés sont aussi parmi les conditions préalables les plus importantes pour des systèmes photocatalytiques performants quand on essaye de contourner la difficulté consistant à réaliser des réactions multiélectroniques à partir de processus photo-induits intrinsèquement monoélectroniques.  $\text{TiO}_2$  et les POM sont considérés comme des photocatalyseurs verts et présentent en commun une forte stabilité. Il est bien connu que la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  est accentuée en présence de nombreux POMs, à cause de la diminution de la recombinaison des charges. En effet, les POMs sont des accepteurs efficaces d'électrons, qui participent à des transferts multiélectroniques réversibles sans décomposition. L'effet de synergie entre POM et  $\text{TiO}_2$  a été également décrit pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques tels que les colorants [53].

Le défi, cependant, est d'élaborer de nouveaux POMs ou de nouveaux matériaux composites à base de POMs et de  $\text{TiO}_2$  (en abrégé **POM@TiO<sub>2</sub>**) présentant des activités photocatalytiques améliorées sous irradiation visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ), avec comme visée, l'utilisation efficace de l'énergie solaire.

Dans ce paragraphe, nous présentons la formation, sous irradiation visible ou sous irradiation solaire, de nouveaux matériaux nanocomposites à base de POMs multi-substitués par du nickel ou par du cobalt, associés ou non avec du  $\text{TiO}_2$  colloïdal. La transformation photocatalytique de l'acide Orange 7 a été sélectionnée pour illustrer l'activité de ces nouveaux systèmes.

La présentation des molécules utilisées a été rapportée dans le chapitre consacré aux molécules. Ici, nous nous intéresserons uniquement au comportement photochimique de ces molécules.

#### **V.4.1. Réactions photocatalytiques homogènes**

(R. Ngo Biboum, C. P. Nansu Njiki, G. Zhang, U. Kortz, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. M. Bomekalle, L. Nadjo, B. Keita, *J. Mat. Chem.*, **2011**, 21, 645-650.)

##### **V.4.1.1. Caractérisation spectroscopique de POMs et des systèmes POMs@TiO<sub>2</sub>**

Les POMs suivants ont été choisis pour cette étude:  $\text{K}_{10}\text{Na}_{12}[\{\text{Co}_3(\text{B}-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B}-\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\}_2] \cdot 49\text{H}_2\text{O}$  **{1}**,  $\text{K}_{20}[\{\text{B}-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{33}(\text{OH}))(\text{B}-\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{29}(\text{OH})_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 47\text{H}_2\text{O}$  **{2}** et  $\text{Na}_{17}[\text{Ni}_6\text{As}_3\text{W}_{24}\text{O}_{94}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$  **{3}**. Leurs synthèses et leurs caractérisations électrochimiques ont été rapportées dans la partie dédiée aux molécules.

En premier lieu, il est nécessaire d'analyser les comportements spectroscopiques de ces POMs et des systèmes **POM@TiO<sub>2</sub>**.

La Figure V-11 montre les spectres d'absorption UV-visible des POMs non réduits. Un milieu de pH 1 a été employé en raison de l'instabilité de  $PW_{12}$  à des pH >1,2; les autres POMs sont, au minimum, stables jusqu'à pH 7. Dans le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 400 nm, on observe des bandes d'absorption intenses pour **{1}**, **{2}**, **{3}** mais moins intense pour  $PW_{12}$  qui est aussi le plus simple des POMs utilisés dans ce travail (Figure V-11).

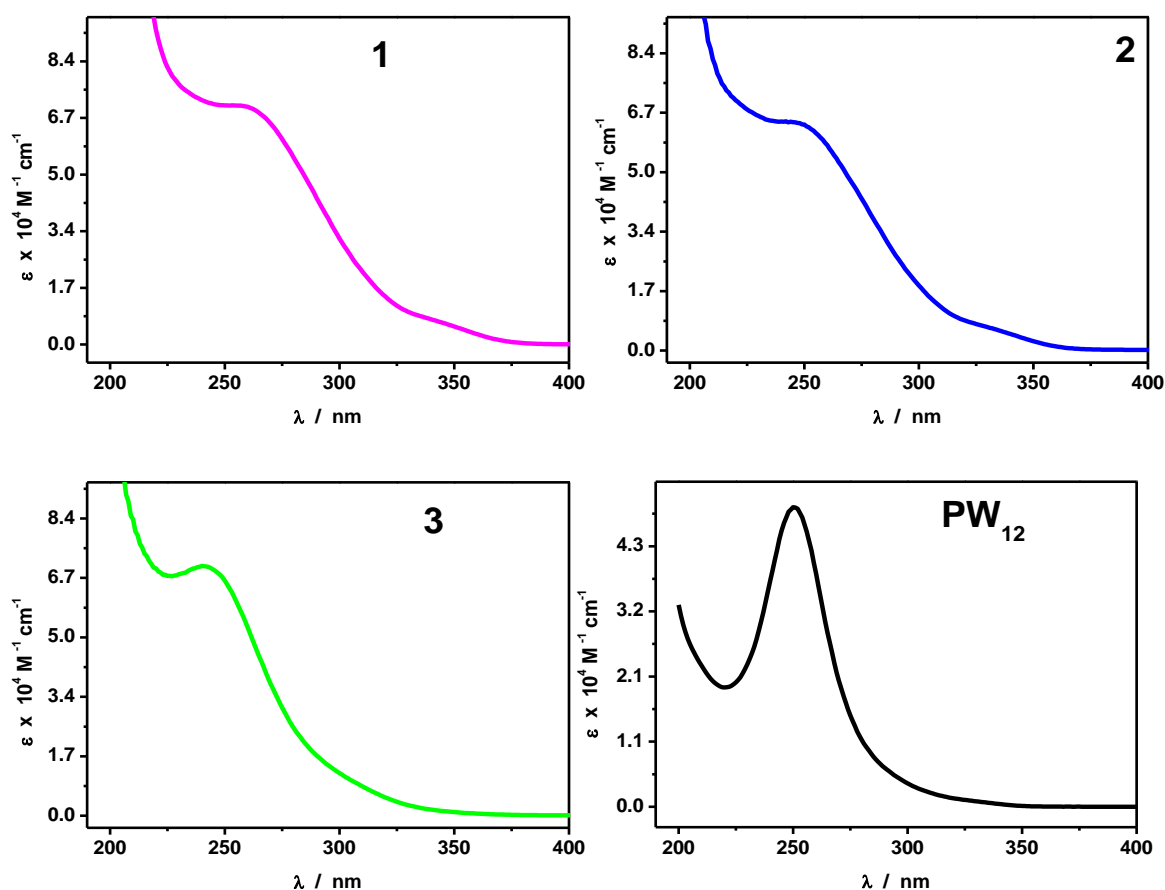


Figure V-11: Spectres d'absorption UV-proche visible des POMs dans HCl (pH 1).

Le seuil d'absorption des spectres est également fonction de la taille du POM [54]. En dehors de quelques exceptions, plus la taille du POM est petite, plus le seuil en longueur d'onde est petit. Dans le domaine exploré, tous spectres sont caractérisés par une bande d'absorption située entre 240 et 270 nm suivis d'une large bande autour de 350 nm pour **{1}** et **{2}** (Figure V-11). Ces bandes d'absorption sont dues à la transition de transfert de charge des oxygènes vers les tungstènes [35, 49]. Dans la région visible, les spectres de **{1}**, **{2}**, **{3}** présentent des bandes d'absorption attribuées respectivement aux centres cobalt et nickel (Figure V-12).

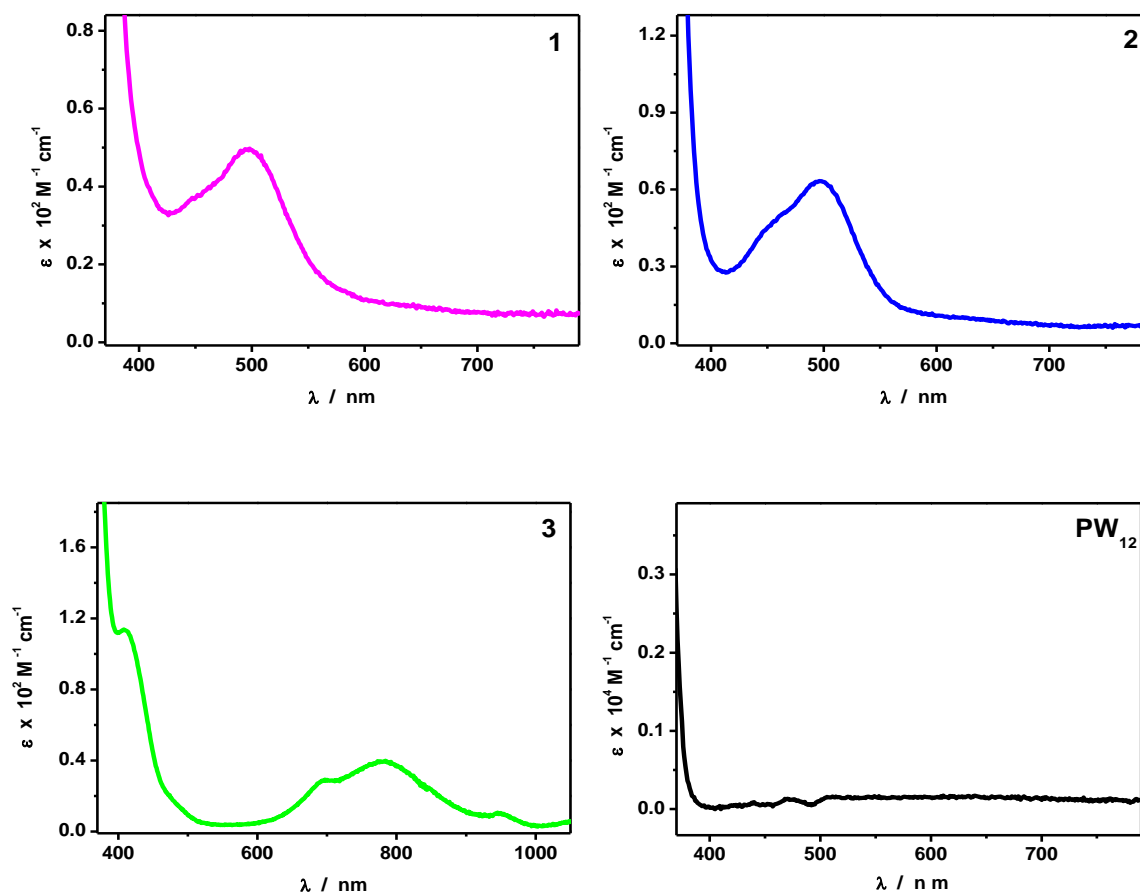


Figure V-12: Spectres d'absorption UV-proche visible des POMs dans HCl (pH 1).

Les caractéristiques principales des spectres d'absorption des POMs non réduits sont données dans le Tableau V-3. Selon le POM, les caractéristiques des spectres d'absorption changent plus ou moins avec le pH.

Tableau V-3: Caractéristiques des spectres UV-visible proche IR des POMs en milieu aqueux 0,1 M HCl pH 1.

POMs	$\lambda_1$ /nm ( $\epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_2$ /nm ( $\epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_3$ /nm ( $\epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_4$ /nm ( $\epsilon / M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	253 (70900)	346 (6215)	449 (36)	497 (49)
<b>2</b>	243 (64550)	333 (5987)	450 (45)	497 (63)
<b>3</b>	241 (70475)	409 (113)	698 (29)	780 (39)
<b>PW<sub>12</sub></b>	261 (49280)	-	-	-

Les spectres de réflexion diffuse des POMs ont été enregistrés pour compléter cette observation. Les données correspondantes, converties en spectres d'absorption en employant la fonction de Kubelka-Munk ont permis de déterminer les énergies limites d'absorption des POMs (Figure V-13 et Tableau V-4).

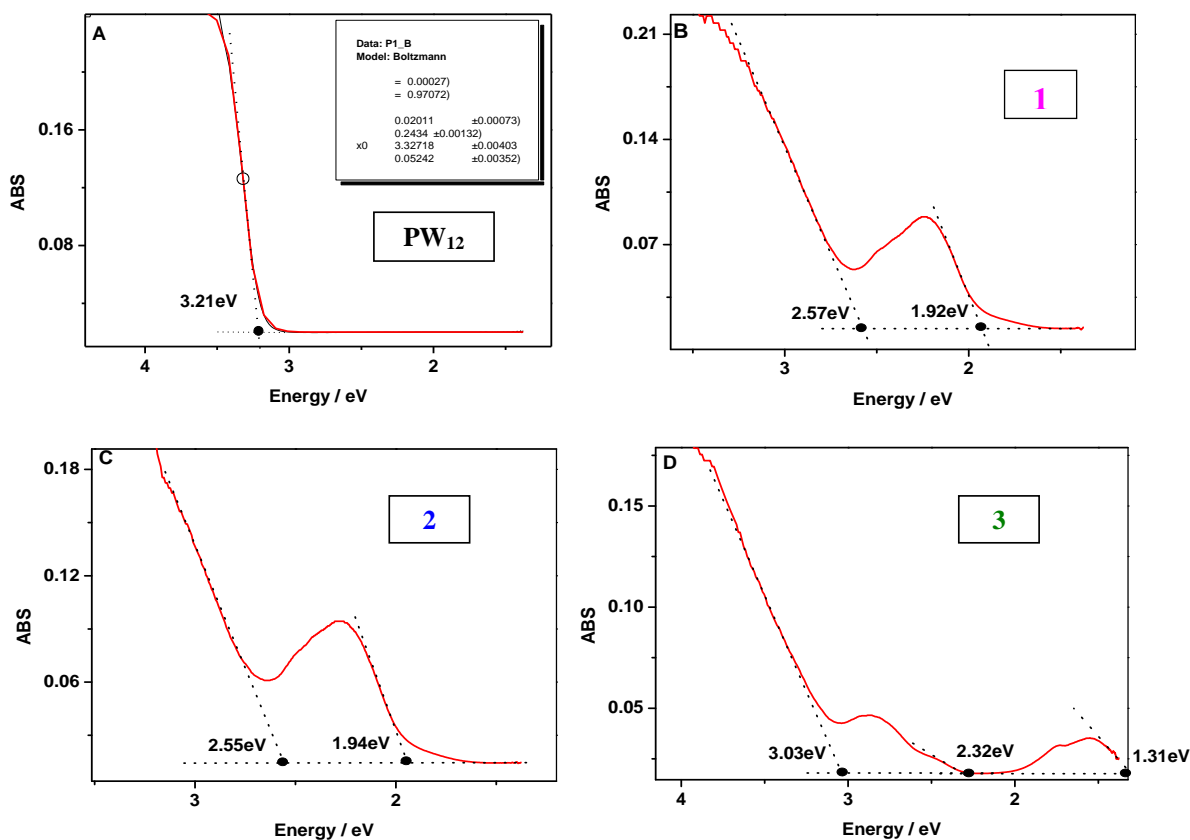


Figure V-13: Spectres de réflexion diffuse UV-vis- proche IR des POMs.

Tableau V-4: Longueur d'onde ( $\lambda$ ) des POMs et leur correspondance en énergie (E). Les valeurs sont restreintes à la transition de charge de  $O^{2-}$  vers  $W^{6+}$ .

POM	Solution $\lambda$ /nm	Solid $\lambda$ /nm	Solution E/eV	Solid E/eV
<b>1</b>	469	482	2,64	2,57
<b>2</b>	464	486	2,67	2,55
<b>3</b>	395	409	3,14	3,03
<b>PW<sub>12</sub></b>	363	386	3,42	3,21

Il est à noter que ces valeurs de DRS sont plus élevées que celles obtenues à partir des spectres UV-visible en solution; cette observation est en accord avec celles décrites dans la littérature pour une série de POMs de type Keggin [55].

#### V.4.1.2. Electrochimie des POMs réduits

Nous avons déjà décrit les propriétés électrochimiques des trois composés dans le chapitre «MOLECULES» [56-58] et celles de  $PW_{12}$  sont bien connues. Cependant, à notre connaissance, les propriétés spectroscopiques des produits réduits de **{1}**, **{2}** et **{3}** n'ont pas été rapportées. Dans notre milieu d'étude, seuls les centres  $W^{VI}$  sont électro-réductibles par des processus multiélectroniques dépendant du pH [56-58]. Les CVs de **{1}** et **{2}** présentent deux vagues biélectroniques réversibles de réduction des centres W suivies par des vagues multiélectroniques que nous n'étudierons pas plus en détail ici. Les caractéristiques des CVs de **{1}** et **{2}** sont semblables; leurs deux vagues biélectroniques de réduction des W sont situées respectivement à -0,160 V et -0,300 V. Il est plus difficile réduire les centres W de **{3}**. En effet la première vague de réduction de **{3}** est située à -0,570 V. Dans la suite, notre étude est restreinte à cette vague qui représente un processus réversible à six électrons [58]. Le CV de  $PW_{12}$  montre deux vagues monélectroniques et une vague biélectronique de réduction des centres W situées respectivement à -0,068V, -0,344V et -0,704V.

La spectroélectrochimie a été utilisée pour la détermination des produits réduits des POMs afin de les comparer aux espèces photoréduites. La Figure V-14 présente les spectres UV-visible-proche IR obtenus avec **{1}** à pH 1 pendant des coulométries à potentiels contrôlés avec des potentiels fixés, respectivement, à deux valeurs choisies. Les électrolyses avec un potentiel fixé à -0,160 V/SCE (première vague de réduction à deux 2 électrons, Figure V-14A) et puis -0,330 V/SCE (deuxième vague de réduction à deux électrons, Figure V-14B) consomment respectivement deux et quatre faradays par mole. La Figure V-14C résume les trois étapes principales (**1**, **1** (2e-) et **1** (4e-)) des électrolyses.

Pendant ces électrolyses, la solution **{1}** vire progressivement vers le bleu, produisant les soi-disant bleus d'hétéropolyanions, dont la couleur est généralement attribuée aux transitions d-d et au transfert de charge d'intervalence W(V)/W(VI) [35, 49]. Le point isosbestique net observé pendant la transformation de **{1}** en ses espèces réduites à 2e<sup>-</sup> ou à 4e<sup>-</sup> indique une conversion propre d'une forme en une autre sans passage par des espèces intermédiaires. Comme prévu, l'augmentation de la densité optique augmente avec le nombre d'électrons et les caractéristiques des spectres d'absorption dépendent également du degré d'avancement de la réduction. Ainsi, le spectre de **{1}** (2e<sup>-</sup>) montre une bande située à 844 nm ( $\epsilon_{\text{maximum}} = 6,85 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) suivi d'épaulements dans le domaine situé entre 400 et 750 nm, tandis que le spectre de **{1}** (4e<sup>-</sup>) est caractérisé par deux bandes bien définies à 950 nm ( $\epsilon_{\text{maximum}} = 1,74 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et 620 nm ( $\epsilon_{\text{maximum}} = 1,66 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) respectivement. Pendant les processus de réduction les intensités des bandes de transfert de charge des oxygènes vers le métal (OMCT) diminuent (Figure V-14).



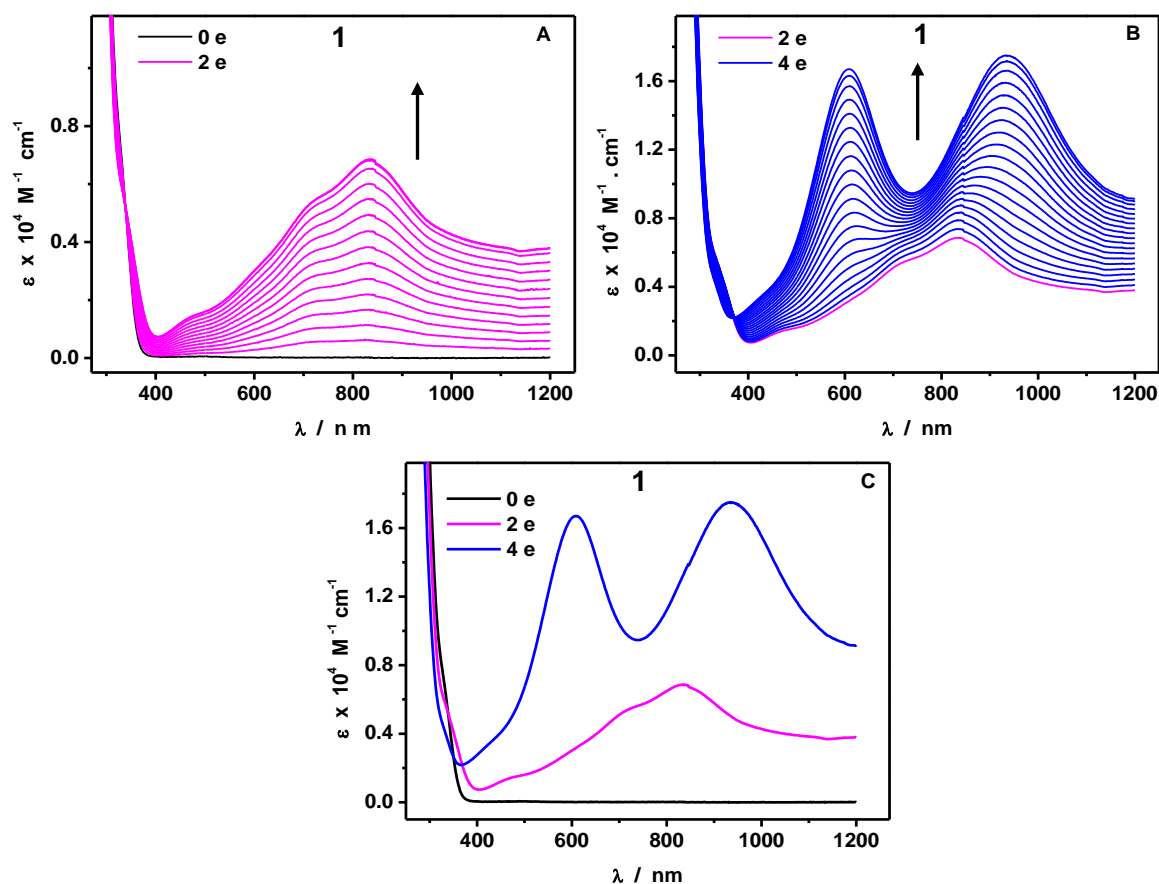


Figure V-14: Spectres UV-visible-proche IR correspondant à la réduction électrochimique de {1} dans HCl (pH 1). Concentration: 0,05mM. (A) Le potentiel de réduction est fixé à -0,160 V (première vague), obtention des espèces réduites à deux électrons. (B) Après la réduction à deux électrons, le potentiel de réduction est fixé à -0,330 V (deuxième vague), obtention de l'espèce réduite à quatre électrons. (C) Superposition des spectres fins UV-visible-proche IR des espèces oxydée (noir), réduites à deux (rose) et quatre électrons (bleu) de {1}.

Les CVs enregistrés après réoxydation de {1} (2e-) ou {1} (4e-), prouvent que les caractéristiques électrochimiques de {1} demeurent inchangées. D'ailleurs, une série de réduction et de réoxydation a été effectuée avec succès sans décomposition de {1}. Ces résultats indiquent que les deux formes réduites de {1} sont stables sous atmosphère d'argon. De plus, les potentiels utilisés pour générer ces espèces réduites à plusieurs électrons sont parmi les moins négatifs reportés pour des POMs tungstiques. Par exemple, l'espèce {1} (4e-) est produite avec un gain en potentiel d'environ 0,545 V par rapport à la valeur nécessaire pour générer  $\text{PW}_{12}(4e-)$ ; de même,  $\text{PW}_{12}(2e-)$  est légèrement plus difficile à obtenir que {1} (4e-). Des résultats analogues sont obtenus pour {2} (Figure V-15) et pour {3} [58].

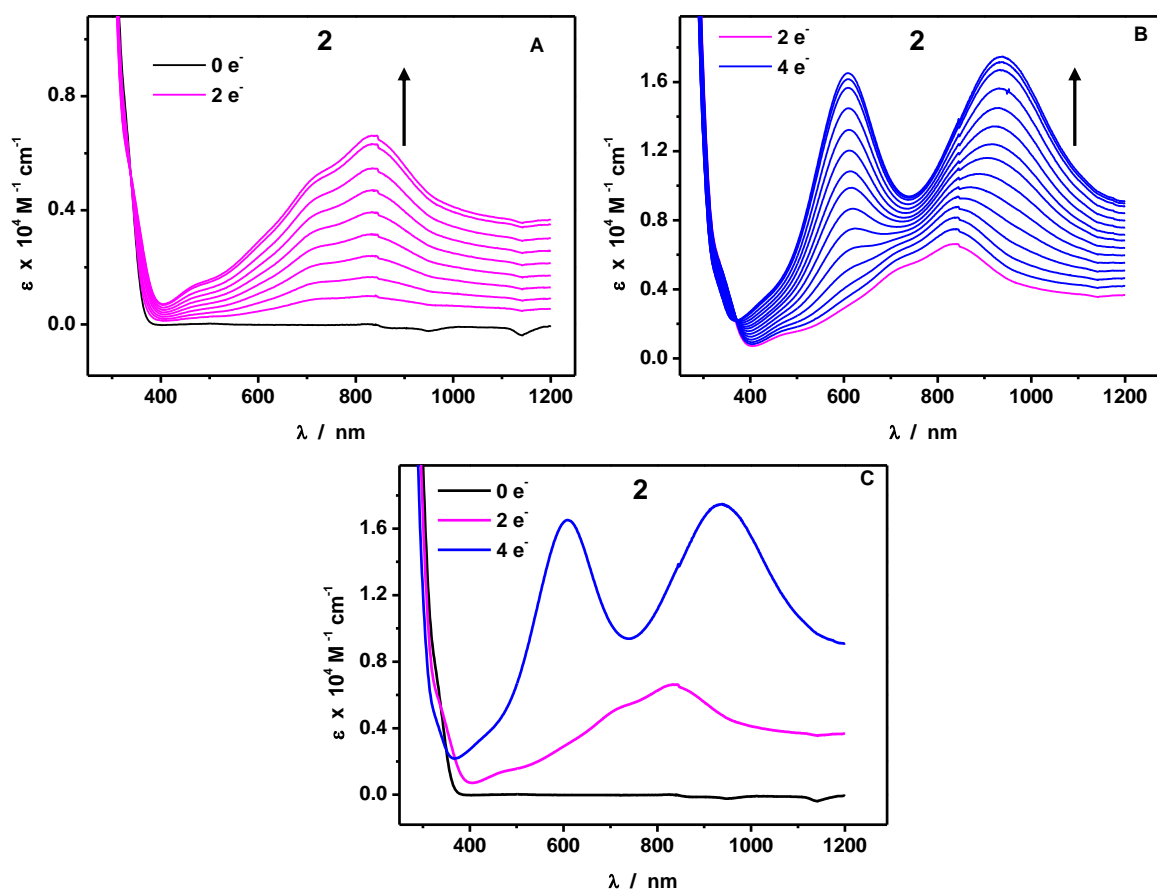


Figure V-15: Spectres UV-visible-proche IR correspondant à la réduction électrochimique de {2} dans HCl (pH 1). Concentration: 0,05mM. (A) Le potentiel de réduction est fixé sur la première vague, obtention des espèces réduites à deux électrons. (B) Après la réduction à deux électrons, le potentiel de réduction est fixé la deuxième vague, obtention de l'espèce réduite à quatre électrons. (C) Superposition des spectres finaux UV-visible-proche IR des espèces oxydée (noir), réduites à deux (rose) et quatre électrons (bleu) de {2}.

#### V.4.1.3. Photochimie

La photochimie de  $\text{PW}_{12}$  est connue depuis plusieurs décades [59], mais à notre connaissance c'est la première description de la réduction photochimique de {1}, {2} et {3}. Nous avons employé l'isopropanol ou l'alcool polyvinylique (PVA) comme donneur sacrificiel d'électrons dans l'étude du comportement photochimique des POMs ou des systèmes  $\text{POM@TiO}_2$ . Le degré de photoréduction des POMs est suivi par spectroscopie UV-visible-proche IR en fonction du temps. La Figure V-16 montre les principales caractéristiques spectrales observées pendant la photoréduction de {1}, choisi comme représentant des POMs, sous irradiation visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) en milieu aqueux désoxygéné, pH 1, en présence d'isopropanol. Sous irradiations, les solutions de POMs virent graduellement au bleu, conduisant à des POMs réduits. Les évolutions des caractéristiques des spectres en fonction des

différentes durées d'irradiation reproduisent les étapes distinctes des réductions électrochimiques décrites ci-dessus.

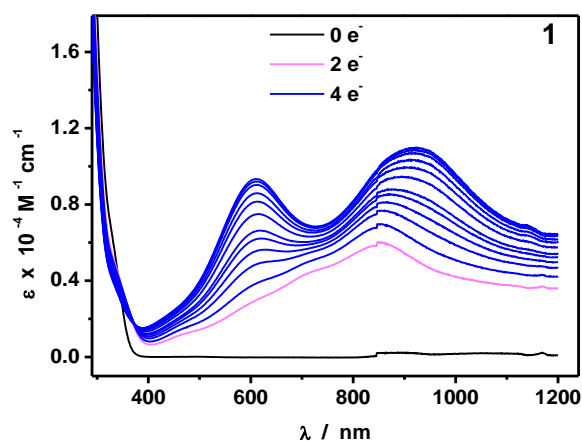
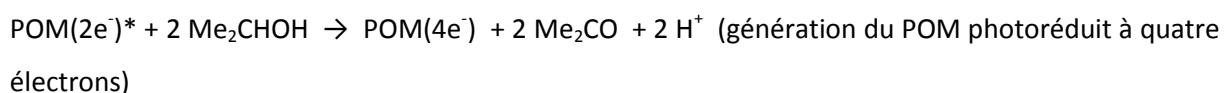
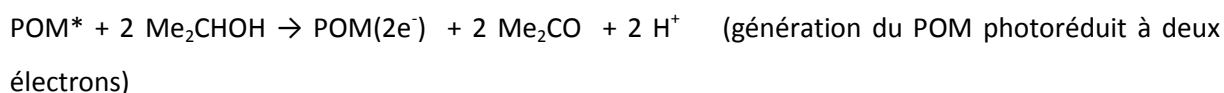
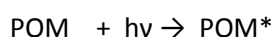


Figure V-16: Spectre UV-visible de l'espèce photoréduite {1} en milieu aqueux 0,1 M HCl (pH 1) à différents temps d'irradiation (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 min). [IprOH] = 0,5 M, [1] 0,05 mM.  $\lambda > 400$  nm.

Au début de l'irradiation, l'espèce photoréduite {1} ( $2e^-$ ) est clairement identifiée par ses bandes d'absorption. Puis, ce spectre d'absorption disparaît pour laisser place à l'empreinte digitale spectrale bien définie de l'espèce photoréduite {1} ( $4e^-$ ) qui continue à augmenter. Il est bien connu que la photoréduction des POMs se produit de manière concomitante à l'oxydation de l'isopropanol. [49]. En tenant compte des observations expérimentales, les processus globaux peuvent être récapitulés comme suit, sans se préoccuper des espèces réactives intermédiaires et de leurs états de protonation.

Schéma V-1: Mécanisme de la réaction induite par irradiation de {1} et  $Me_2CHOH$ .



La Figure V-17 montre l'influence de la nature du POM sur les vitesses relatives de formation des espèces photoréduites. Clairement, les photosensibilités de {3} et  $PW_{12}$  sous irradiation visible ( $\lambda > 400$  nm) sont très faibles. Les photosensibilités des POMs diminuent suivant cet ordre {1} > {2}  $\gg$   $PW_{12}$  > {3}. Cet ordre ne varie pas de manière parallèle aux potentiels formels des POMs ( $E^0 / SCE, POM$ ) qui diminuent comme suit ( $-0,030$  V,  $PW_{12}$ ) > ( $\sim -0,120$  V, {1} et {2})  $\gg$  ( $-0,545$  V, {3}). En

effet, si on se base sur les potentiels formels, la cinétique de photoréduction de **{1}** et **{2}** devrait être similaire, contrairement à ce que nous observons. D'autres paramètres tels que la force d'interaction entre le POM et l'isopropanol pourraient contribuer à ce comportement. Fox et al. [55] en utilisant des méthodes spectroscopiques, ont montré que sous irradiation UV, l'efficacité de l'oxydation photocatalytique des alcools par plusieurs POMs tungstiques augmentait avec la solidité de leur précomplexation avec le POM. Ils ont prouvé que l'efficacité du transfert d'électron photoinduit dépendait fortement de la structure du POM. En outre, la taille et les centres Co de **{1}** et de **{2}** sont bénéfiques parce qu'ils étendent l'absorption des POMs vers la région visible. Ainsi, en dépit du potentiel formel plus positif de  $PW_{12}$ , sa cinétique de photoréduction est lente comparée à celles de **{1}** et **{2}**.

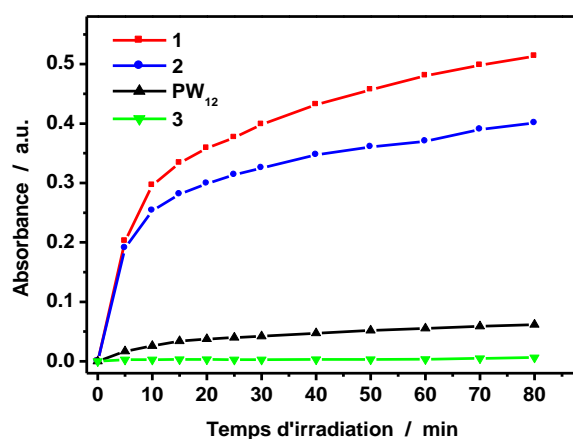


Figure V-17: Photoréduction des POMs dans une solution aqueuse HCl pH 1. Augmentation de l'absorbance à 839 nm pour **{1}** et **{2}**, 700 nm pour **{3}** et 624 nm pour  $PW_{12}$  en fonction du temps d'irradiation. Conditions: [POM] = 0,05 mM, i-prOH 0,5 M,  $\lambda > 400$  nm.

La photosensibilité du POMs a été également examinée dans des conditions rapportées par Yoon et al. [53] pour le composite  $PW_{12}@TiO_2$  qui se comporte comme un analogue intéressant des systèmes photosynthétiques des plantes. Ils ont montré que l'association de  $TiO_2$  colloïdal avec  $PW_{12}$  induit une augmentation du transfert d'électron photoinduit par un mécanisme semblable à celui des systèmes photosynthétiques des plantes, basé sur deux réactions photochimiques et connu sous le nom de «schéma Z». La spectroscopie UV-visible proche IR a permis de montrer que les POMs sélectionnés s'adsorbent facilement sur la surface de  $TiO_2$  colloïdal chargée positivement [53], générant le complexe  $POM@TiO_2$ . Ce dernier présente une absorption plus forte que le POM seul aux longueurs d'onde élevées (Figure V-18). Dans ce cas-ci, pour mettre en évidence l'effet bénéfique de la présence du colloïde, les décalages  $\Delta E$  des seuils d'énergies d'absorption entre la solution de POM pur et le composite  $POM@TiO_2$  ont été calculés en utilisant les spectres UV-visible

correspondants. Les valeurs s'avèrent confirmer le déplacement vers le rouge de tous les spectres des systèmes **POM@TiO<sub>2</sub>** comparés à ceux des POMs seuls.

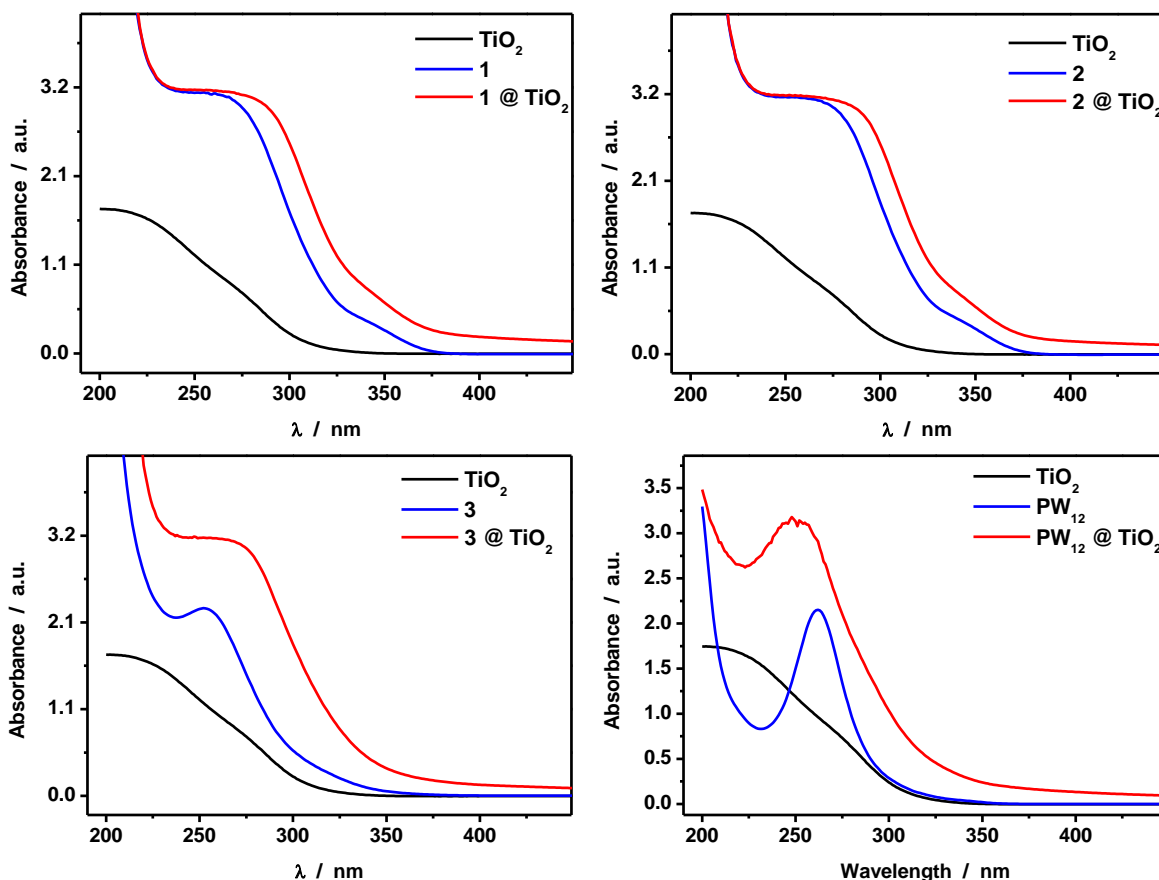


Figure V-18: Comparaison des spectres UV des POMs en absence et en présence de TiO<sub>2</sub> dans 0,1 M HCl (pH 1). Le spectre de TiO<sub>2</sub> est ajouté pour comparaison. [POM] = 0,05 mM, [TiO<sub>2</sub>] = 0,38 mM.

La photoréduction des POMs a été réalisée sous irradiation UV-proche visible ( $\lambda > 320\text{nm}$ ) ou irradiation visible ( $\lambda > 400\text{nm}$ ) en milieu aqueux anaérobique de pH 1 en présence de TiO<sub>2</sub> et/ou de PVA. Dans toutes ces conditions expérimentales, les processus de photoréduction de **{1}** et **{2}** s'achèvent également par la génération des produits photoréduits à quatre électrons. La Figure V-19A montre que la photoréduction de **{1}** sous irradiation UV-proche visible est remarquablement augmentée en présence de TiO<sub>2</sub>. Les réactions globales sont données dans le schéma V-2:

Schéma V-2: Mécanisme de la réaction induite par irradiation de POM@TiO<sub>2</sub>/HPVA.

$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^-_c) + \text{TiO}_2 (h^+_v)$  avec  $e^-_c$  (électron de la bande de conduction) and  $h^+_v$  (trou de la bande de valence)

$\text{POM} + h\nu \rightarrow \text{POM}^*$

$2 e^-_c + \text{POM} \rightarrow \text{POM}(2e^-)$  (génération du POM photoréduit à deux électrons)

$2 h^+_v + 2\text{HPVA} \rightarrow 2 \text{PVA} + 2\text{H}^+$



Les réductions à quatre électrons suivent.

D'autres voies mécanistiques potentielles impliquant le semi-conducteur et l'état excité du POM peuvent être proposées, mais sont considérées marginales.

Dans ce cas-ci (voir Schéma V-2), deux réactions photochimiques se produisent comme dans le système photosynthétique des plantes c'est-à-dire que la photoréduction de **{1}** passe par un état excité de **{1}** en même temps qu'un transfert d'électron de la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  vers l'état fondamental de **{1}**, en accord avec les résultats rapportés par Yoon et autres pour le  $\text{PW}_{12}@\text{TiO}_2$  [53]. En fait,  $\text{PW}_{12}@\text{TiO}_2$  est environ 5 fois moins photosensible que  $\mathbf{1}@\text{TiO}_2$  (Figure V-19B). Ainsi le rapport d'efficacité par électron du produit photoréduit final de  $\mathbf{1}@\text{TiO}_2$  à celui de  $\text{PW}_{12}@\text{TiO}_2$  est égal à 2.5 parce que les nombres d'électrons associés à ces espèces réduites sont quatre et deux respectivement pour  $\mathbf{1}@\text{TiO}_2$  et  $\text{PW}_{12}@\text{TiO}_2$ . Sous irradiation par la lumière visible ( $\lambda > 400\text{nm}$ ), la photoréduction du POMs dans une solution contenant du PVA est également améliorée par l'effet de synergie entre le POM et  $\text{TiO}_2$ . Bien que  $\text{TiO}_2$  ne soit pas photosensible à l'irradiation visible, ces résultats indiquent que la présence de ce semi-conducteur colloïdal augmente la cinétique de la réaction entre les espèces adsorbées. Dans une autre approche, on pourrait proposer un chemin mécanistique associant le semiconducteur colloïdal et l'état excité du POM mais cette démarche exige une détermination précise des valeurs relatives des niveaux d'énergie, ce qui dépasse le cadre de notre travail.

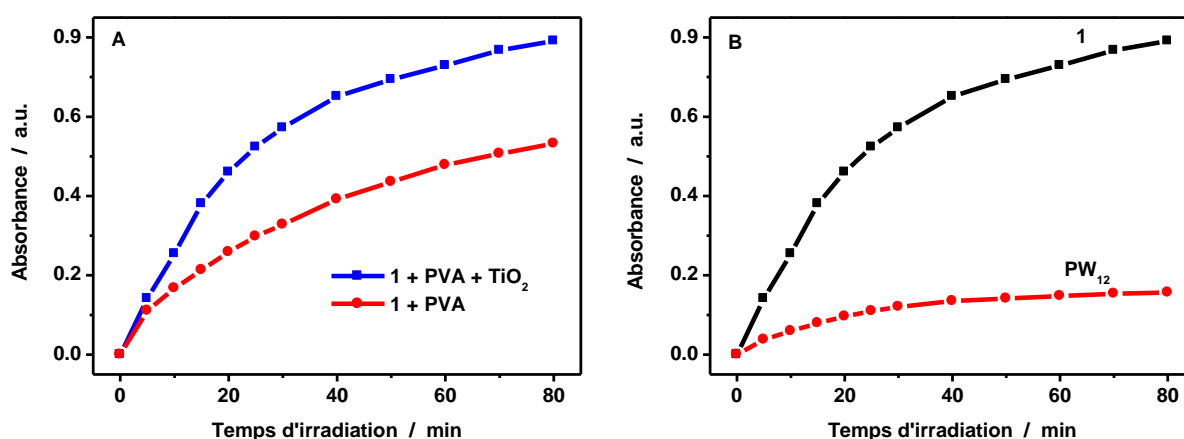
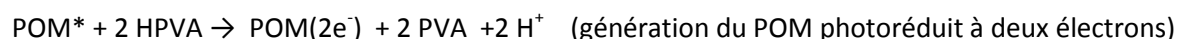
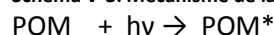


Figure V-19: (A) Photoreduction of **{1}** dans une solution aqueuse de PVA en absence et en présence de  $\text{TiO}_2$  colloïdal, augmentation de l'absorbance à 608 nm en fonction du temps d'irradiation. (B) Comparaison de **{1}** et  $\text{PW}_{12}$  dans une solution aqueuse de PVA en présence de  $\text{TiO}_2$ , augmentation de l'absorbance à 608 nm pour **{1}** et 624 nm pour  $\text{PW}_{12}$  en fonction du temps d'irradiation. [POM] = 0,05 mM, PVA 2 mg/mL,  $[\text{TiO}_2] = 0,38$  mM, HCl (pH 1);  $\lambda > 320$  nm.

La Figure V-20A montre l'exemple de la photoréduction de **{1}** sous irradiation visible qui conduit à la formation successive de **{1}** ( $2e^-$ ) et **{1}** ( $4e^-$ ). Dans ces conditions, on obtient les mêmes résultats que pour **{2}**. La Figure V-20B prouve que la photosensibilité du POMs diminue dans l'ordre suivant **{1}** > **{2}** > **3**  $\gg$   $PW_{12}$ . L'effet bénéfique le plus important de  $TiO_2$  sur la photosensibilité des POMs a été observé avec **{3}** sous irradiation par la lumière visible. Dans ces conditions, le rendement de photoréduction de **{3}** est huit fois plus élevé que celui mesuré en présence de PVA en absence de  $TiO_2$ . Ces observations mettent en évidence les rôles clés des systèmes  $POM@TiO_2$  dans l'amélioration des processus de transfert d'électron photoinduits. Certes, en se fondant sur les potentiels formels des quatre POMs, on prévoit que **{3}** est de loin le plus difficile à photoréduire. Les réactions globales sont présentées dans le schéma V-3.

Schéma V-3: Mécanisme de la réaction induite par irradiation visible de  $POM@TiO_2/HPVA$ .



Les réductions à quatre électrons suivent.

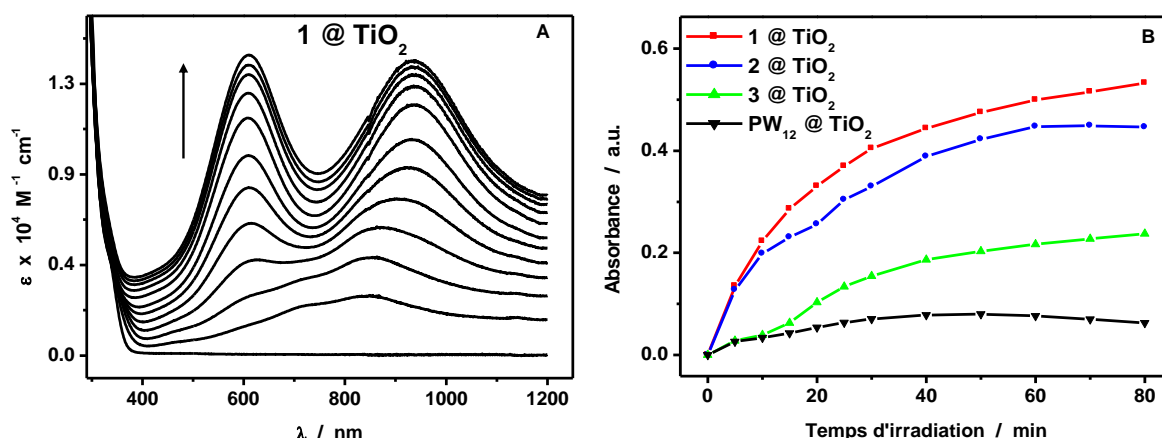


Figure V-20: (A) Spectres UV-visible de l'espèce photoréduite **{1}** en milieu aqueux 0.1 M HCl (pH 1) à différents temps d'irradiation (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 min). (B) Photoréduction de **{1}** dans une solution aqueuse HCl pH 1. Augmentation de l'absorbance à 839 nm pour **{1}** et **{2}**, 700 nm pour **{3}** et 624 nm pour  $PW_{12}$  en fonction du temps d'irradiation. Conditions:  $[POM] = 0,05$  mM, PVA 2 mg/mL,  $[TiO_2] = 0,38$  mM, HCl (pH 1),  $\lambda > 400$  nm.

#### V.4.1.4. Photocatalyse

Les colorants sont résistants à la lumière du soleil, à l'eau, et à diverses conditions drastiques rendant difficile le traitement des eaux usées dans lesquelles ils se retrouvent. Dans la catégorie des colorants synthétiques pour textiles, les teintures azotées constituent plus de la moitié de la production globale (700,000 tonnes par an), et pendant les procédures de teinture, environ 15 % de ces

colorants se retrouvent dans les eaux usées [60]. Parmi ces colorants azoïques, l'Acide Orange 7 (AO7) est l'un des plus toxiques; cependant il est très utilisé dans des applications liées à la papeterie, la tannerie, le textile, l'alimentation et les cosmétiques. Le traitement des effluents de colorants azoïques suscite donc une attention croissante. Les méthodes physiques et/ou chimiques traditionnelles telles que la floculation et l'adsorption, transfèrent simplement les polluants à une autre phase sans les détruire [61]. D'autres méthodes, telles que les méthodes électrochimiques, photochimiques et biologiques ont été utilisées. La destruction d'AO7 par les POMs sous l'irradiation UV-proche visible a été déjà décrite dans la littérature. [62, 63]. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas d'exemple de décoloration ou de dégradation efficace d'AO7 induite par les POMs sous irradiation visible ou solaire. Les activités de **{1}**, **{2}** et **{3}** vis-à-vis de cette réaction ont été comparées à celle de  $H_3PW_{12}O_{40}$  ( $PW_{12}$ ) qui est connu comme le POM le plus efficace pour la décoloration/dégradation photocatalytique d'AO7 en milieu acide sous irradiation UV [63].

L'activité photocatalytique des POMs et des systèmes **POM@TiO<sub>2</sub>** a été évaluée pour la dégradation d'AO7 sous irradiation visible ( $\lambda > 400\text{nm}$ ) en milieu aqueux, pH 1, en présence d'isopropanol ou de  $TiO_2$  et/ou de PVA. Dans tous ces milieux, les expériences à blanc sans le moindre photocatalyseur, ont prouvé que la photodégradation d'AO7 était insignifiante. La Figure V-21 présente les spectres d'absorption d'une solution anaérobique (HCl, pH 1) contenant **{1}** et AO7 en présence de  $TiO_2$  et de PVA enregistrés en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible ( $\lambda > 400\text{nm}$ ). Au début de l'irradiation, l'intensité de la bande d'absorption caractéristique de la liaison azoïque d'AO7 à 480 nm diminue avec le temps. De tels changements spectraux s'accompagnent de la disparition progressive de la couleur orange d'AO7. On observe un blanchiment total pour **{1}** au bout d'environ 8 minutes; suivi, lorsqu'on continue l'irradiation, d'une coloration bleue caractéristique du produit réduit de **{1}**. (Figure V-21A). Ceci est en accord avec le mécanisme précédemment suggéré (Schéma V-4) où le processus de décoloration est dû à la coupure réductrice de la liaison azoïque d'AO7 par le POM photoréduit pour donner l'acide sulfanilique et le 1-amino-2-naphtol, à travers un mécanisme à  $4e^-/4H^+$ : [63]

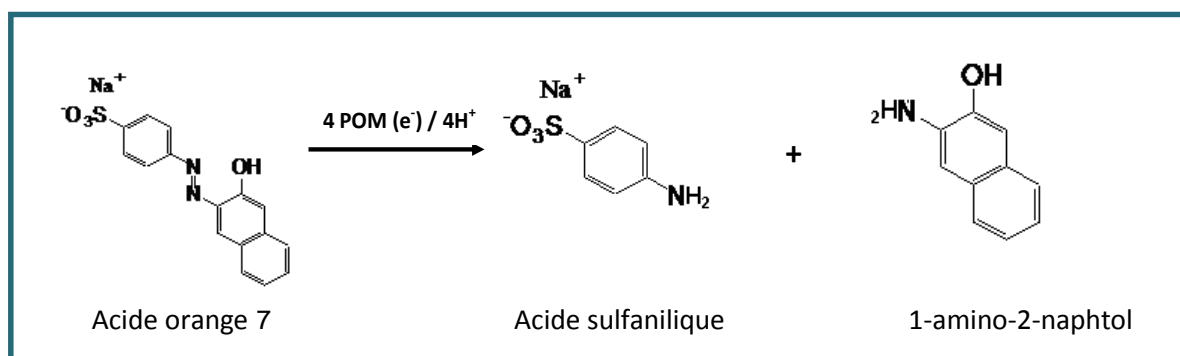


Schéma V-4: Mécanisme de la dégradation photoréductive d'AO en présence de POM.



L'influence de la nature du POM sur les taux de dégradation de AO7 est montrée dans la Figure V-21B où la photoréduction d'AO7 en absence de POM est ajoutée pour comparaison. Sans POM, la photodécomposition est très faible (16 % de décoloration au bout de 8 minutes) par rapport à celui du système **POM@TiO<sub>2</sub>**; par exemple avec **1@TiO<sub>2</sub>**, on observe une décoloration totale au bout de 8 mn.

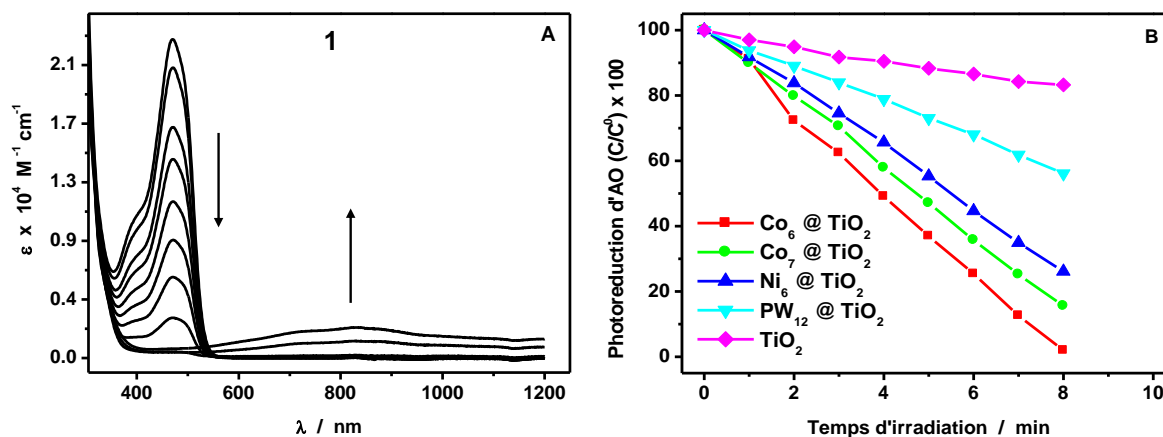


Figure V-21: (A) Décomposition réductive: spectres UV-visible proche IR d'une solution aqueuse (HCl, pH 1) contenant [1] = 0.05 mM, [AO7] = 0,05 mM, [TiO<sub>2</sub>] = 0,38 mM, [PVA] = 2 mg mL<sup>-1</sup>, pour différents temps d'irradiation (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 minutes). (B) Décomposition réductive: influence du POM sur la vitesse de décoloration photocatalytique d'AO7. [POM] = 0,05 mM, [AO7] = 0,05 mM, [TiO<sub>2</sub>] = 0,38 mM, [PVA] = 2 mg mL<sup>-1</sup>, HCl pH 1;  $\lambda > 400\text{nm}$ .

La Figure V-22 montre l'influence du POM sur la vitesse de la diminution de la concentration d'AO7 en fonction du temps d'irradiation. Il s'avère ainsi que la cinétique de photodégradation augmente avec la photosensibilité des POMs, en d'autres termes l'efficacité de la réaction de décoloration et l'augmentation de la photoréduction des POMs varient dans le même ordre c'est-à-dire **{1}> {2}> 3 > PW<sub>12</sub>**.

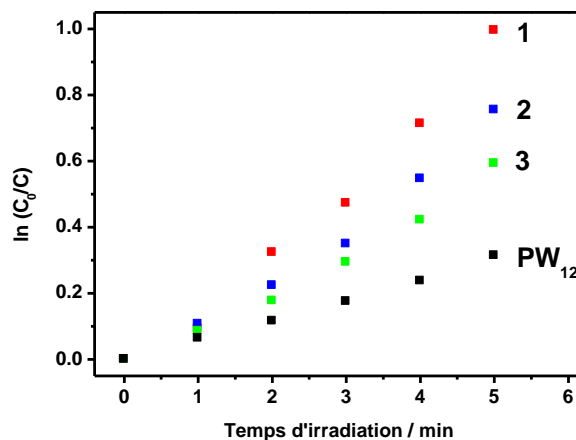


Figure V-22: Décomposition réductive: influence du POM sur la vitesse de décoloration photocatalytique d'AO7. [AO7] = 0,05 mM, [TiO<sub>2</sub>] = 0,38 mM, [PVA] = 2 mg mL<sup>-1</sup>, HCl pH 1. Traitée par une cinétique du premier ordre,  $\ln(C_0/C) = f(\text{temps d'irradiation})$  avec  $C_0 = 0,05 \text{ mM}$ ;  $\lambda > 400\text{nm}$ .

En conséquence, les constantes de vitesse de décomposition d'AO7 par **{1}**, **{2}** et **3** sont respectivement 3,3, 2,3 et 2,0 fois plus élevées que celle par PW<sub>12</sub> (Tableau V-5). La présence de TiO<sub>2</sub> induit une amélioration significative de l'efficacité de la photodégradation. Par exemple, l'efficacité de **1@TiO<sub>2</sub>** est environ 3 fois plus élevée que celle de **{1}**, en accord avec l'effet de synergie entre le POM et le TiO<sub>2</sub> comme mentionné précédemment.

Tableau V-5: constante cinétique de la vitesse de la réaction de dégradation d'AO7 sous irradiation visible en présence de POM ou du système POM@TiO<sub>2</sub>. [POM] = 0,05 m M, [AO7] = 0,05 m M, 2mg/mL PVA, 0,38 m M TiO<sub>2</sub>, HCl pH 1, chemin optique = 1 cm, λ > 400 nm.

Systèmes	k (min <sup>-1</sup> )	R*
<b>1</b>	0,060	0,991
<b>1@ TiO<sub>2</sub></b>	0,20	0,998
<b>2 @TiO<sub>2</sub></b>	0,14	0,991
<b>3@TiO<sub>2</sub></b>	0,12	0,991
<b>PW<sub>12</sub> @TiO<sub>2</sub></b>	0,060	0,998
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,024	0,995

\* Coefficient de corrélation

En présence d'Isopropanol sous irradiation visible, les activités photocatalytiques de ces systèmes varient aussi parallèlement à leurs photosensibilités. La décoloration d'AO7 par les POMs a été également effectuée en présence de TiO<sub>2</sub> et de PVA mais sous irradiation proche UV (λ > 320 nm). Même dans ces conditions, où PW<sub>12</sub> a une bonne photosensibilité, sa constante de vitesse est inférieure à celle de **{1}** et de **{2}**.

En milieu oxygéné, nous avons pu réaliser la photodécoloration d'AO7 par les POMs ou les systèmes **POM@TiO<sub>2</sub>**, quoiqu'avec une constante de vitesse plus lente que dans des milieux dépourvus d'oxygène, ceci à cause de la compétition entre l'AO7 et l'oxygène pour la réoxydation du POM réduit. Par exemple, avec les systèmes **POM@TiO<sub>2</sub>**, on obtient 82% de décoloration après 20 minutes d'irradiation respectivement pour **1@TiO<sub>2</sub>** et **2@TiO<sub>2</sub>** dans une solution aérobie contenant du PVA, alors qu'en l'absence d'oxygène, la décoloration totale était obtenue au bout de 8 minutes pour **1@TiO<sub>2</sub>**. Bien que le processus de dégradation soit relativement lent dans ces conditions, il est important d'observer la destruction d'AO7 en présence d'oxygène, car ceci conduirait à une minéralisation d'AO7 par le POM par décomposition oxydative.

On peut noter que dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, on a pu réaliser, avec succès, plusieurs processus consécutifs de blanchiment (jusqu'à 30), avec **{1}**, **{2}**, **1@TiO<sub>2</sub>** ou **2@TiO<sub>2</sub>**.

Pour finir, des décompositions de solutions d'AO7 par **{1}**, **{2}**, **1@TiO<sub>2</sub>** ou **2@TiO<sub>2</sub>** ont été réalisées sous irradiation par la lumière solaire dans diverses conditions expérimentales. Avec des solutions oxygénées de PVA (pH = 1), un blanchiment total a été obtenu en moins de 4 min avec **1@TiO<sub>2</sub>** ou **2@TiO<sub>2</sub>**. Même si la comparaison de ce résultat avec ceux obtenus sous irradiation UV ou visible est qualitative, on observe également un effet de synergie sous irradiation solaire, c'est-à-dire que les photoactivités relatives des ensembles **POM@TiO<sub>2</sub>** sont de 1,6 à 2 fois plus élevées que celles obtenues respectivement avec les POMs purs. Dans tous ces milieux, on a pu réaliser une série de processus de blanchiment, ce qui permet d'établir la stabilité des POMs et des assemblages **POM@TiO<sub>2</sub>**.

Dans ce travail, nous avons pu développer des photocatalyseurs efficaces dans le domaine du visible. Nous avons montré que ces systèmes avaient une forte activité vis-à-vis de la photoréduction de l'Acide Orange 7.

Dans la suite de ce travail, nous avons été amenés à élaborer de nouveaux matériaux avec des systèmes **POM@IL** ou **POM@PIL**. Grâce à cette nouvelle méthode, nous obtenons des systèmes insolubles en milieu aqueux. Les tests préliminaires ont montré que ces systèmes sont également des candidats prometteurs pour la photocatalyse sous irradiation visible en milieu aqueux en présence ou absence de donneur sacrificiel d'électrons comme l'Isopropanol.

## ***V.5. Conclusion***

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer prouve que nos systèmes présentent de fortes activités dans le domaine de la dépollution. Ces systèmes sont très stables.

- L'électrode modifiée par le système **POM@BMImBF<sub>4</sub>** a montré une activité électrocatalytique pour la réduction des nitrates en milieu pas trop acide (pH 5). Ce travail nous a donné l'opportunité de réaliser le premier exemple de confinement d'une supermolécule dans un liquide ionique. Le système obtenu se trouvant être un grand réservoir d'électrons, a permis la transformation totale des nitrates en azote.

- L'électrode modifiée par le système **Z-POMOF@PVA** est la première électrode modifiée par une structure zéolithique à base de POM dans un polymère biodégradable. L'électrode modifiée par ce système s'est montrée efficace vis-à-vis de la réduction des bromates en milieu pas très acide (pH 2) et dans un large domaine de concentration en bromate.

- De nouveaux systèmes **POM@TiO<sub>2</sub>**, très robustes ont montré une efficacité dans la

dégradation photoréductive de polluants sous lumière visible, avec un effet de synergie entre  $\text{TiO}_2$  colloïdal et les POMs.

## V.6. Références

1. B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjó, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 720.
2. D. Jabbour, B. Keita, L. Nadjó, U. Körtz, S. S. Mal, *Electrochem. Commun.*, **2005**, 7, 841.
3. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjó, R. Contant, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, 267.
4. S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, L. H. Bi, U. Körtz, B. Keita, L. Nadjó, G. A. Khitrov, A. G. Marshall, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9795.
5. C. Pichon, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, B. Keita, L. Nadjó, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5292.
6. X. Lopez, J. A. Fernandez, J. M. Poblet, *Dalton Trans.*, **2006**, 1162.
7. (a) B. Keita, L. Nadjó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 190; (b) Z. Zhang, Y. Qi, C. Qin, Y. Li, E. Wang, X. Wang, Z. Su, L. Xu, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8162.
8. J. D. Wadhawan, U. Schröder, A. Neudeck, S. J. Wilkins, R. G. Compton, F. Marken, C. S. Consorti, R. F. De Souza, J. Dupont, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 493, 75.
9. H. Liu, P. He, Z. Li, C. Sun, L. Shi, Y. Liu, G. Zhu, J. Li, *Electrochem. Commun.*, **2005**, 7, 1357.
10. B. Q. Huang, L. Wang, K. Shi, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 615, 19.
11. S. A. Snyder, B. J. Vanderford, D. J. Rexing, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 4586.
12. H. S. Weinberg, C.A. Delcomyn, V. Unnan, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 3104.
13. K. M. Crofton, *Toxicology*, **2006**, 221, 212.
14. H. P. Wagner, B. V. Pepich, D. P. Hautman, D. J. Munch, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 956, 93.
15. S. Cavalli, S. Polesello, S. Valsecchi, *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1085, 42.
16. T. Eickhorst, A. Seubert, *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1050, 103.
17. P. Wang, X. Wang, G. Zhu, *Electroanalysis*, **2000**, 12, 1493.
18. M. Barth, M. Lapowski, S. Lefrant, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 2117.
19. N. Fay, E. Dempsey, T. McCormac, *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, 574, 359.
20. A. Papadakis, A. Souliotis, E. Papaconstantinou, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 435, 17.
21. Z. Tang, S. Liu, E. Wang, S. Dong, E. Wang, *Langmuir*, **2000**, 16, 5806.
22. D. Ingersoll, P. J. Kulesza, L. R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 140.

23. A. Kuhn, F. C. Anson, *Langmuir*, **1996**, 12, 5481.
24. M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 219.
25. R. N. Adams, *Anal. Chem.*, **1958**, 30, 1576-1578.
26. L. S. Marcoux, K. B. Prater, B. G. Prater, R. N. Adams, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 1446-1447.
27. M. E. Rice, Z. Galus, R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **1983**, 143, 89-102.
28. J. Wang, N. Naser, L. Angnes, H. Wu, L. Chen, *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1285-1288.
29. K. H. Lubert, M. Guttmann, L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 642, 174-180.
30. G. Y. Kim, N. M. Cuong, S. H. Cho, J. Shim, J. J. Woo, S. H. Moon, *Talanta*, **2007**, 7, 129-135.
31. X. L. Wang, E. B. Wang, Y. Lan, C. W. Hu, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 1116-1121
32. B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, U. Kortz, *Chem-Eur. J.*, **2007**, 13, 5480-5491.
33. Q. Wu, H. Wang, C. Yin, G. Meng, *Mater.Lett.*, **2001**, 50, 61, 61-65.
34. J. S. Park, J. W. Park, E. Ruckenstein, *Polymer*, **2001**, 42, 4271-4280.
35. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1983**, 106-107.
36. B. Keita, L. Nadjo, *Mater. Chem. Phys.*, **1989**, 22, 77.
37. B. Keita, E. Abdeljalil, F. Girard, S. Gerschwiler, L. Nadjo, R. Contant, *J. Solid State Electrochem.*, **1999**, 3, 446-456.
38. B. Keita, R. Contant, E. Abdeljalil, F. Girard, L. Nadjo, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 295-300.
39. B. Keita, G. Zhang, A. Dolbecq, P. Mialane, F. Sécheresse, F. Miserque, L. Nadjo, *J. Phys. Chem C.*, **2007**, 111, 8145-8148.
40. A. Dolbecq, J. D. Compain, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, B. Keita, L. R. B. Holzle, F. Miserque, L. Nadjo, *Chem.-Eur. J.*, **2009**, 15, 733-741.
41. B. Keita, L. Nadjo, *Electrochemistry of Isopoly and Heteropoly Oxometalates*. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Bard, A. J., Stratmann, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2006**; Vol. 7, pp 607-700.
42. Z. Do-Quang, I. Baudin, *IWA Publishing: London, UK*, **2008**.
43. M. M. Moore, T. Chen, *Toxicology*, **2006**, 221, 190-196.
44. T. P. Bonacquisti, *Toxicology*, **2006**, 221, 145-148.

45. C. L. Hill, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1–389.
46. Md. A. Rahman, M. S. Won, P.-H. Wei, Y.-B. Shim, *Electroanalysis*, **2006**, 18, 993–1000 .
47. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, 63, 515–582.
48. Y. Guo, C. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 136–148.
49. Guest Ed. C. L. Hill, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1–389.
50. (a) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2315–2327; (b) *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 34, issue dedicated to polyoxometalates, Guest Ed. U. Kortz.
51. D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 1736–1758.
52. A. Dolbecq, E. Dumas, C. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6009–6048.
53. M. Yoon, J. A. Chang, Y. Kim, J. R. Choi, K. Kim, S. J. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2539–2545.
54. A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 62-69.
55. M. A. Fox, R. Cardona, E. Gaillard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6347-6354.
56. B. S. Bassil, U. Kortz, A. S.Tigan, J. M. Clemente-Juan, B. Keita, P. De Oliveira, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9360-9368.
57. L. Lisnard, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, F. Sécheresse, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3525-3536.
58. I. M. Mbomekalle, B. Keita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5143-5152.
59. (a) M. Rindl, *S. Afr. J. Sci.*, **1916**, 11, 362–366; (b) L. Chalkley, *J. Phys. Chem.*, **1952**, 56, 1084–1086.
60. H. Park, W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2003**, 159, 241–247.
61. K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.*, **2001**, 84, 57–71.
62. I. Arslan-Alaton, J. L. Ferry, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2002**, 152, 175–181
63. A. Troupis, T. M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Appl. Catal., B*, **2009**, 86, 98–107.

***Conclusion Générale***



L'objectif affiché au début de cette thèse consiste en la recherche de «Molécules et Matériaux Nanostructurés pour l'Energie et l'Environnement». Ce souci nous a amenés à inscrire notre travail, au moins partiellement, dans le cadre de la Chimie Verte. Notre pratique s'appuie sur les polyoxométallates (POMs), oxydes moléculaires aux propriétés nombreuses et variées, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Ils sont connus comme de formidables catalyseurs, qui ont prouvé leur efficacité dans de nombreuses réactions. Ces composés, entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants, ce qui permet de les considérer comme une matière première renouvelable. Au moment du bilan, et compte tenu des résultats exposés dans cette thèse, on peut considérer que l'objectif que nous nous sommes assigné est atteint.

Comme matière première, nous avons étudié trente-quatre POMs. Un premier groupe est constitué de fragments reconnaissables de structures de Keggin ou de structures Dawson assemblés de façon complexe ou d'enchaînements simples comme dans la supermolécule  $\{\text{Mo}_{18}\text{O}_{18}\text{S}_{18}(\text{OH})_{18}\} + [\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ . Signalons aussi les dérivés du composé lacunaire  $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$  qui a longtemps été considéré comme inerte vis-à-vis de la substitution. Une deuxième série de POMs nouveaux présentent une géométrie de coordination imposée par l'accumulation de métaux d<sup>8</sup>:  $[\text{Cu}_2\text{Pd}_{22}\text{P}_{12}\text{O}_{60}(\text{OH})_8]^{20-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}(\text{As}^{\text{V}}\text{Ph})_8\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{13}\text{Se}^{\text{IV}}_8\text{O}_{32}]^{6-}$ ;  $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$ ;  $[\text{X}^{\text{III}}\text{Pd}^{\text{II}}_{12}(\text{AsPh})_8\text{O}_{32}]^{5-}$  (X = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu);  $[\text{Au}^{\text{III}}_4\text{As}^{\text{V}}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ . Dans cette série, une molécule nouvelle,  $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$ , a été synthétisée. Elle présente des analogies structurales avec le centre actif du photosystème II des plantes et a montré une forte activité pour l'électrooxydation de l'eau. Finalement, citons aussi la synthèse d'une structure métal-organique de type zéolitique à base de benzène-dicarboxylate comme ligand et de POM de type Keggin de structure  $\epsilon$  comme brique élémentaire.

Ces molécules sont étudiées en solution ou à l'état solide par électrochimie ou par irradiation par la lumière visible. Ces deux techniques présentent, incontestablement, des aspects qui permettent de les ranger parmi les méthodes «vertes» comme nous l'avons explicité précédemment.

L'étape suivante a consisté à développer des procédés de mise en forme de certaines des molécules précédentes pour en faire des **matériaux** nanostructurés, soit pour l'électrocatalyse, soit pour la photocatalyse. Il est apporté un soin particulier au choix de «matrices vertes» et à la caractérisation des assemblages ainsi constitués. Ainsi, nous avons sélectionné l'alcool polyvinylique comme polymère biodégradable. De même, nous avons synthétisé et utilisé des liquides ioniques ou des polymères de liquides ioniques.

Ces «Molécules et Matériaux», dûment caractérisés sur le plan électrochimique ou photochimique, ont ensuite été appliqués à quelques réactions simples mais fondamentales en chimie. Du côté de la

catalyse et de l'électrocatalyse, nous avons montré que la réduction du dioxygène, la réduction du proton, l'oxydation de l'eau et l'oxydation des alcools, choisies comme processus représentatifs pour l'énergie, pouvaient être réalisées dans des conditions au moins aussi favorables, et souvent meilleures, que celles décrites dans la littérature. Une conclusion importante tirée de ces résultats est que le palladium, dont la plus grande abondance par rapport au platine est reconnue, présente un comportement catalytique parfaitement compétitif avec ce dernier, du moins pour les processus étudiés dans ce travail. Les paramètres déterminés pour l'électrocatalyse de l'oxydation de l'eau par  $[\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_6]^{34-}$  classe cette molécule parmi les meilleurs systèmes récemment publiés. Pour ce qui concerne les processus d'intérêt pour les problèmes environnementaux, nos études ont porté sur des réductions électrocatalytiques du nitrate au moins jusqu'au stade  $\text{N}_2$ , et du bromate en bromure. Puis, avec comme visée ultime l'utilisation de l'énergie solaire, une nouvelle approche est proposée et appliquée, avec succès, à la dégradation d'un colorant azoïque. En effet, grâce à la photoréductibilité sous irradiation par la lumière visible des POMs sélectionnés et à la synergie entre POM et  $\text{TiO}_2$  colloïdal dans les associations **POM@TiO<sub>2</sub>**, nous avons pu réaliser la transformation photocatalytique de l'Acide Orange 7, polluant notoire des eaux usées.

Les résultats exposés dans cette thèse peuvent être analysés sous des angles variés. Par exemple, ils mettent en évidence de nouvelles structures de POMs, confirmant ainsi l'extrême variété de ces structures. Les propriétés catalytiques, électrocatalytiques et électro-photo-catalytiques de ces composés méritent d'être étudiées en vue du meilleur choix des processus à catalyser. Notre travail ouvre donc des perspectives dans plusieurs directions. Sur le plan fondamental, les observations actuelles peuvent être complétées par des études de cinétique rapide (radiolyse pulsée et Elyse disponibles au sein de notre Laboratoire) pour élucider les mécanismes des processus catalytiques. Une avancée dans ce domaine serait bénéfique pour les études de composés biomimétiques du centre actif du photosystème II. Sur le plan des applications, l'effort doit être continué pour synthétiser des catalyseurs, présentant un comportement biomimétique. Des électrocatalyses préparatives, suivies d'analyses quantitatives, et des fabrications de capteurs sont également parmi les suites prévues à notre travail.

***Annexes***

## ***Annexe I: Synthèse et caractérisation de nanostructures métalliques***

*Il a été fait appel à des synthèses de type Chimie Verte pour fabriquer des nanostructures métalliques  $M^0$  encapsulées par un POM ( $M^0@POM$ ).*

*Les formes réduites des POMs peuvent participer à des réactions de transferts électroniques en tant que donneurs ou accepteurs d'électrons sans changement de structure. Un tel comportement réversible dans le transfert électronique fait des POMs des candidats idéaux pour des processus d'échanges d'électrons. Des POMs réduits ont donc été sélectionnés, par notre équipe, pour servir d'agents réducteurs de cations métalliques. Ces POMs servent simultanément de stabilisants des nanostructures métalliques ainsi formées.*

*En résumé, il a été montré, dans notre groupe, que les propriétés de réducteurs et de stabilisants des POMs ouvraient la voie vers des synthèses de type Chimie Verte de nanostructures métalliques colloïdales [1-6]. Les raisons qui justifient cette qualification ont été indiquées plus haut.*

### **Annexe I.1: Synthèse et caractérisation de nanostructures d'or**

*Synthèse de type Chimie «Verte» de différentes nanostructures de  $Au^0@β_4$  avec un POM simple en absence d'agent tensioactif. La synthèse est réalisée dans l'eau à température ambiante en une étape (économie d'énergie et de réactifs) dans le respect des règles de la Chimie Verte.*

#### **A.I.1.1. Synthèse et caractérisation de nanostructures d'or**

Le POM choisi pour cette synthèse est le  $β_4$  synthétisé électrochimiquement comme cela a été présenté dans le chapitre **MOLECULES**. Les analyses préliminaires ont montré que ce POM peut facilement réagir avec  $HAuCl_4$  à la température ambiante et donner des nanostructures d'or de formes différentes. Les paramètres opérationnels utilisés sont essentiellement la concentration initiale du POM ( $C_{POM}^0$ ) et le rapport molaire ( $\gamma$ ):  $\gamma = [Au^{3+}] / [POM]$ .

La concentration de POM est entre 0,1 et 2 mM, et les valeurs de  $\gamma$  sont comprises entre 0,1 et 10. Les deux solutions de POM et de sel métallique sont mélangées afin d'obtenir un rapport molaire choisi et on observe un changement de coloration vers du rouge-rosâtre ou bleu clair en moins d'une minute. Le solide obtenu est centrifugé, lavé à l'eau puis redispersé dans de l'eau pour analyse.

Dans une première série d'expériences, la concentration initiale de POM est maintenue à 1 mM, et des valeurs de  $\gamma$  ont été changées de 0,1 à 5. La Figure AI-1 montre trois spectres de résonance de

plasmon des nanostructures d'or synthétisées. Pour  $\gamma = 1$ , on observe une large bande de plasmon centrée à 590 nm, liée aux nanoparticules d'or sphériques ou quasi-sphériques [7, 8].

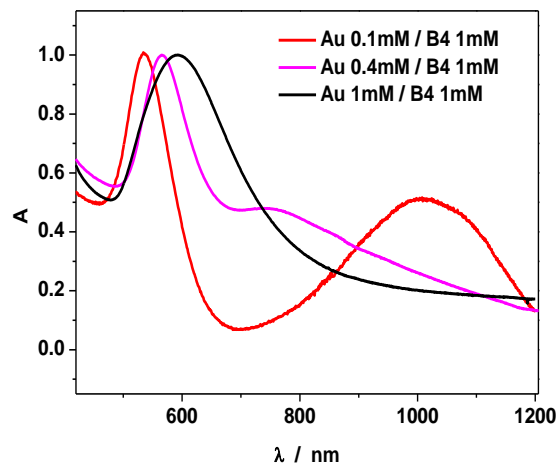


Figure AI-1: Spectres de nanostructures d'or à différentes valeurs  $\gamma$  ( $\gamma = [\text{Au}^{3+}] / [\beta_4]$ ).  $\gamma = 0,1, 0,4$  et  $1$ .

Les Figures AI-2a et b sont des images MET associées aux spectres ci-dessus et enregistrées à deux grossissements différents. En accord avec les spectres de plasmon, les nanoparticules ont une forme sphérique avec un diamètre  $\sim 110$  nm et une distribution non uniforme des tailles de ces objets. L'augmentation de  $\gamma$  de 1 à 5 n'a aucune influence significative sur la forme ou la taille des nanoparticules. Les changements intéressants se produisent quand  $\gamma$  est en-dessous de 1.

Quand  $\gamma = 0,4$ , la couleur de la solution vire du bleu au violet, le spectre plasmon montre deux bandes, une bande étroite déplacée vers le bleu à 560 nm et une large bande comprise entre 700-1100 nm (Figure AI-1). Ceci est en accord avec l'image MET (Figure AI-2c). Cette image montre des nanoparticules quasi-monodisperses avec un diamètre d'environ 70 nm, accompagnées de nombreuses nanoplaques triangulaires et hexagonales. La diminution du contraste observé pour les polygones suggère qu'ils sont plats, à la différence des autres nanostructures qui les entourent. A son tour, la bande plasmon avec un pic à 560 nm devrait donc être associée à des nanoparticules sphériques, alors que la large bande couvrant le domaine de 700-1100 nm correspond aux nanostructures polygonales.

Quand  $\gamma = 0,1$ , la couleur de la solution devient bleue. Une des bandes du spectre plasmon continue à se déplacer vers le bleu et se situe à 530 nm, tandis qu'une autre bande correspondant à des dipôles dans le plan subit un déplacement important vers le rouge, se sépare mieux de l'autre bande avec une intensité mieux définie. Pour  $\gamma = 0,1$ , l'image MET (Figure AI-2d) est dominée par des nanostructures polygonales formées de triangles, d'hexagones et de quelques nanoplaques.

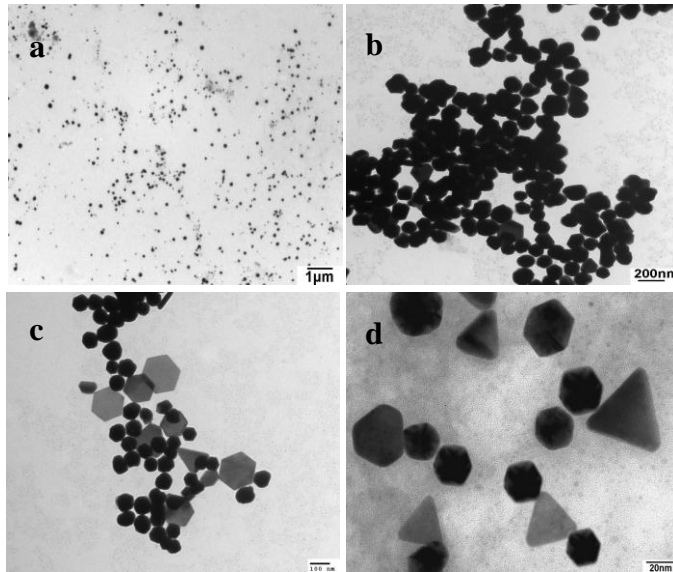


Figure AI-2: Images MET de nanoparticules d'or synthétisées par réduction de  $\text{HAuCl}_4$  avec  $\beta_4$ .  $\gamma = [\text{HAuCl}_4] / (\beta_4)$  est de: a) et b) 1, c) 0,4 et d) 0,1.  $C_{\beta_4}^0 = 1 \text{ mM}$ .

Les analyses XPS confirment bien l'obtention de nanoparticules d'or (Figure AI-3). Cette technique nous a permis de mettre également en évidence la présence d'atomes de phosphore et de molybdène, indiquant que des éléments constitutifs du POM sont bien présents à la surface des nanoparticules. La présence de POMs entourant les nanoparticules d'or a été également confirmée par électrochimie.

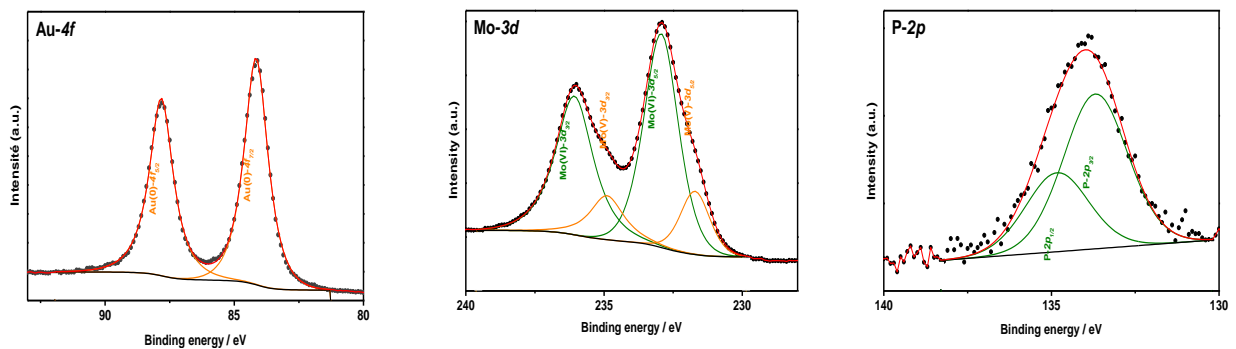


Figure AI-3: Spectres de déconvolution de la forme métallique de l'or, et des éléments constitutifs de  $\beta_4$ . Conditions de synthèse:  $C_{\beta_4}^0 = 1 \text{ mM}$ ,  $\gamma = 1$ .

L'analyse XRD a été faite pour identifier la cristallinité des nanostructures. Les spectres XRD pour les échantillons  $\gamma = 0,1$  et  $\gamma = 1$  sont montrés sur la Figure AI-4. Tous les pics correspondent à la structure cristallographique FCC de l'or [9]. Le rapport des intensités des pics de diffraction (111) et (200) dépend de la valeur de  $\gamma$ . Pour  $\gamma = 1$ , le rapport d'intensité (1,91) est presque le même que celui de l'or polycristallin (1,89), indiquant leur nature polycristalline et l'absence d'une surface prédominante dans les nanoparticules. Pour  $\gamma = 0,1$ , le rapport d'intensité des pics de diffraction

(111) et (200) est beaucoup plus grand, atteignant 5,15, indiquant que les surfaces (111) prédominent dans les nanoparticules. Ces observations sont en bon accord avec ceux rapportées au sujet de la prédominance des surfaces cristallines [10].

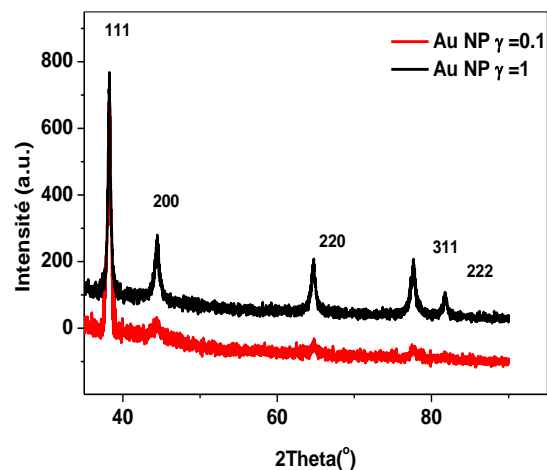


Figure AI-4: Spectres XRD des nanoparticules d'or.

Une deuxième série d'expériences a été faite en changeant la concentration initiale en POM et le rapport molaire. En conservant  $\gamma = 1$ , la concentration initiale de POM est maintenant comprise entre 0,1 et 2 mM. Pour une concentration de POM égale à 2 mM, la réaction est trop rapide pour une observation visuelle. Une grande quantité de précipité noir est formée en moins de 10 s après le mélange des réactifs. Après plusieurs jours de vieillissement de la solution, quelques flocons dorés sont observés à la surface du mélange.

On observe une cinétique plus lente quand la concentration initiale en POM diminue. Avec  $\gamma = 1$ , il faut environ 5 minutes pour  $C_{\text{POM}}^0 = 0,5$  mM et presque 10 minutes pour la solution initiale de concentration 0,1 mM pour arriver à la fin de la réaction. La Figure AI-5 montre les images MET et les spectres plasmons correspondant à ces deux concentrations initiales avec  $\gamma = 1$ . Le spectre obtenu pour  $C_{\text{POM}}^0 = 1$  mM et  $\gamma = 1$  est ajouté pour comparaison. La taille des nanoparticules observées a diminué nettement avec la diminution de la concentration initiale en POM comme cela est confirmé par les mesures de taille (pour  $\gamma = 1$ ): 110 nm ( $C_{\text{POM}}^0 = 1$  mM), 60 nm ( $C_{\text{POM}}^0 = 0,5$  mM) et moins de 10 nm ( $C_{\text{POM}}^0 = 0,1$  mM). Le spectre plasmon correspondant présente un déplacement continu vers le bleu quand la concentration initiale en POM diminue: on observe les pics respectivement à 590 nm pour  $C_{\text{POM}}^0 = 1$  mM, 540 nm pour  $C_{\text{POM}}^0 = 0,5$  mM et 520 nm pour  $C_{\text{POM}}^0 = 0,1$  mM. Ces observations sont conformes aux prévisions théoriques basées sur l'évolution des tailles de nanoparticules [7, 8] et avec des résultats expérimentaux sur les systèmes analogues [10, 11].

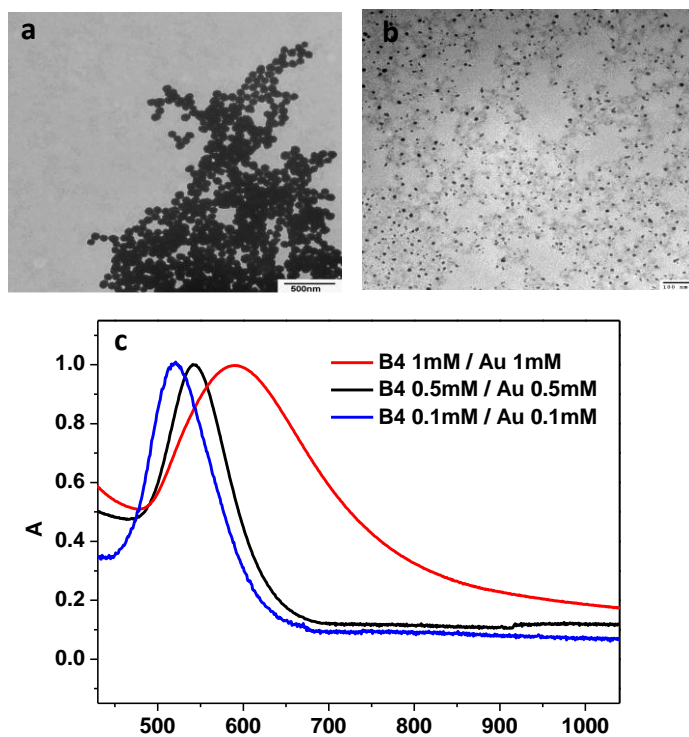


Figure AI-5: Image MET de nanoparticules d'or. Conditions:  $\gamma = 1$ , (a)  $C_{\beta 4}^0 = 0,5 \text{ mM}$  et (b)  $C_{\beta 4}^0 = 0,1 \text{ mM}$ . (c) Spectres de nanoparticules d'or synthétisées dans des conditions différentes.

À 0,1 mM de concentration initiale en POM, on observe une dépendance frappante des nanostructures d'or avec le rapport molaire  $\gamma$ . Avec  $C_{\text{POM}}^0 = 0,1 \text{ mM}$  et  $\gamma = 4$ , la couleur de solution tourne vers le bleu-clair, approximativement 5 minutes après le mélange des réactifs. L'analyse MET a indiqué une présence importante de nanofils torsadés. Ces nanofils sont reliés entre eux et forment une structure en réseau comme le montre la Figure AI-6a. Ce réseau 2-D de nanofils d'or s'étend sur une surface de plusieurs  $\mu\text{m}^2$ . Le diamètre moyen des nanofils est approximativement de 10 nm. La diffraction d'électron est constituée par des points dispersés correspondant à des nanoparticules aléatoires et indépendantes, une indication de la nature polycristalline des nanofils (Figure AI-6b).



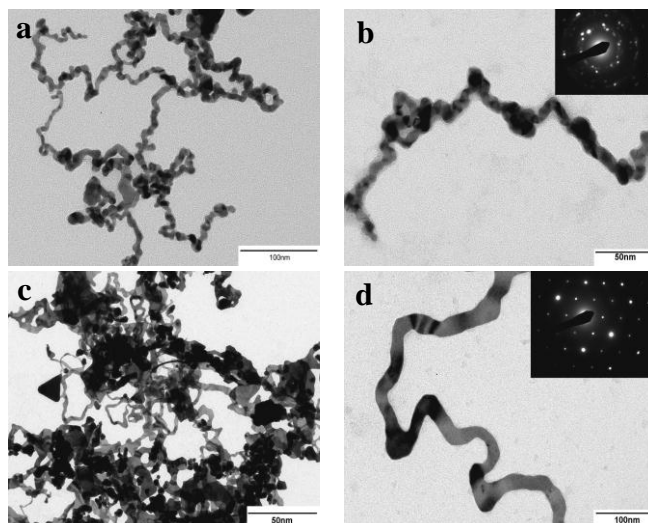


Figure AI-6: Images MET de nanostructures d'or.  $C_{\beta 4}^0 = 0,1 \text{ mM}$ ; (a) et (b)  $\gamma = 4$ ; (c) et (d)  $\gamma = 0,2$ .

Le spectre plasmon des nanofils apparaît sur la Figure AI-7. La courbe d'absorbance est presque-plate avec une large bande s'étendant d'environ 500 nm à 1200 nm.

Alternativement, avec  $C_{\text{POM}}^0 = 0,1 \text{ mM}$ , un autre effet significatif est observé pour  $\gamma = 0,2$ . La couleur de la solution colloïdale devient d'un bleu profond et son spectre plasmon présente une très grande et large bande s'étendant du proche IR jusque dans tout le visible (Figure AI-7). Il faut noter que l'absorbance continue à augmenter de 500 nm à 1200 nm, qui est la limite supérieure du domaine spectral qu'il est possible d'explorer en toute sécurité dans l'eau avec notre spectromètre d'UV-visible-proche IR. Les images MET associées représentées sur les Figures AI-6c et AI-6d, sont constituées par quelques nano-objets irréguliers comprenant des formes allongées, des nanoplaques et des nanorubans, sans la moindre nanoparticule visible. La diffraction électronique indique la nature polycristalline de ces nanostructures.

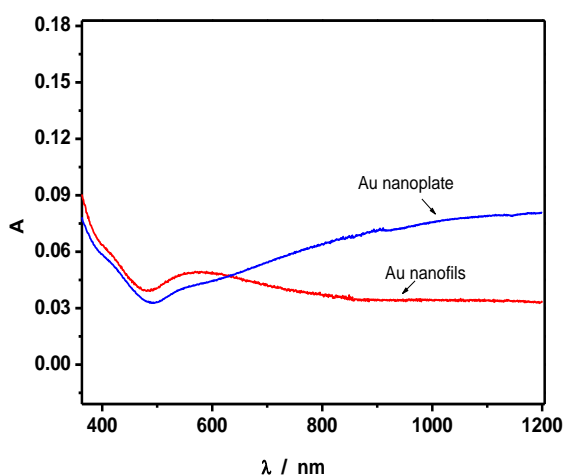


Figure AI-7: Spectres de nanoparticules d'or synthétisées dans des conditions différentes. (nanofils d'or)  $C_{\beta 4}^0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $\gamma = 4$ ; (nanoplaques d'or)  $C_{\beta 4}^0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $\gamma = 0,2$ .

L'analyse XPS de ces deux matériaux de morphologies subtilement différentes confirme qu'ils sont en effet constitués par des nanostructures Au<sup>0</sup> (voir la Figure AI-8).

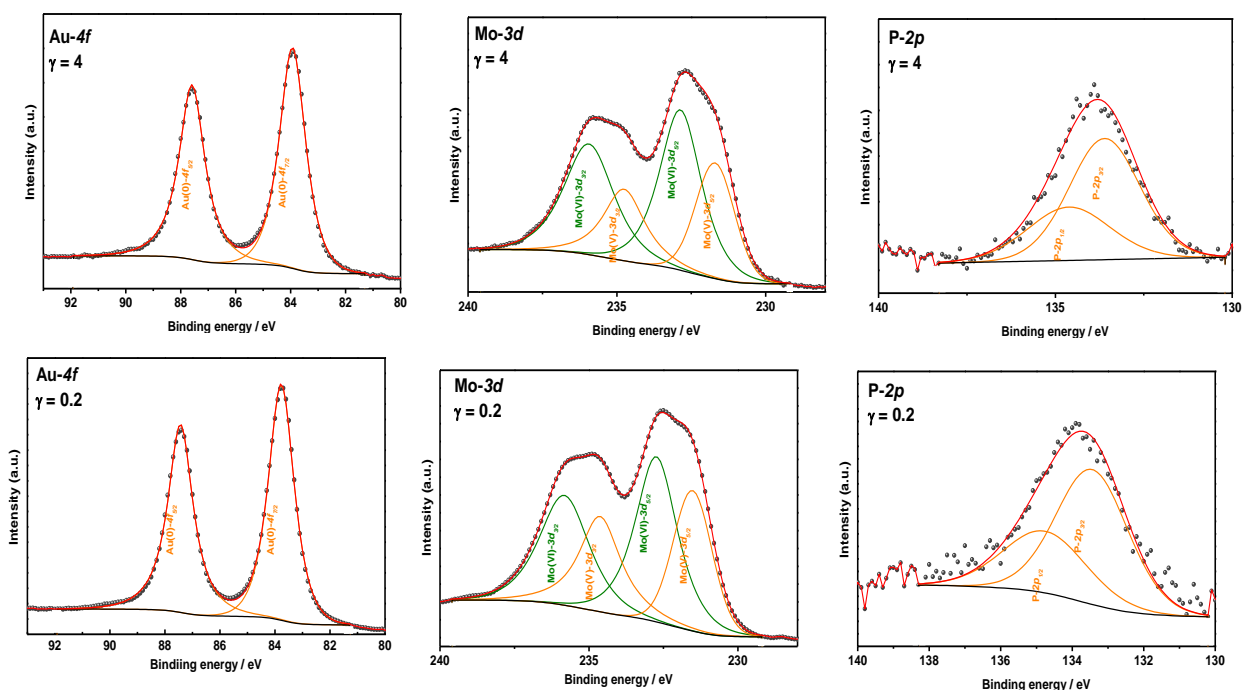


Figure AI-8: Spectres de déconvolution de la forme métallique de l'or, et des éléments constitutifs de  $\beta_4$ . Conditions de synthèse:  $C_{\beta_4}^0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $\gamma = 4$ ;  $C_{\beta_4}^0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $\gamma = 0,2$ .

Le Schéma AI-1 résume les possibilités morphologiques pendant la synthèse de nanostructures d'or par  $\beta_4$  et suggère une certaine régénération du POM.

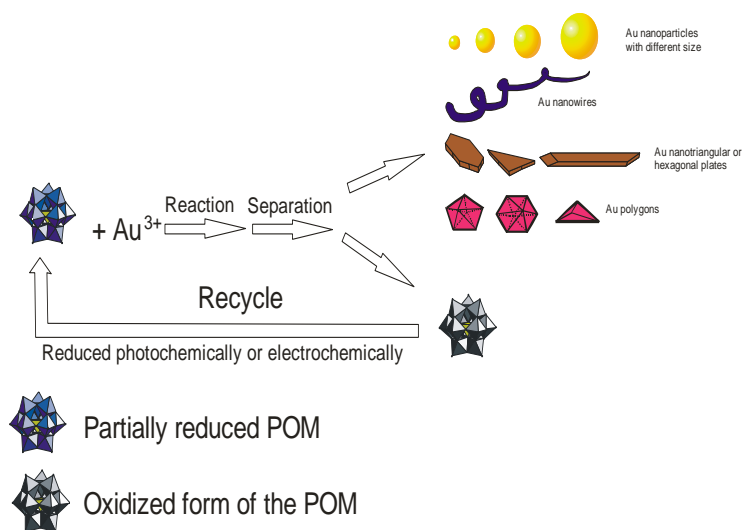


Schéma AI-1: Représentation schématique de la synthèse de nanostructures d'or dans l'eau et à température ambiante.  $\beta_4$  [ $\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}^{\text{V}})_4(\text{Mo}^{\text{VI}})_8\text{O}_{40}]^{3-}$  sert à la fois de réducteur et de stabilisant des nanostructures.

## A.I.1.2. Caractérisations et activité électrocatalytique

### A.I.1.2.a Caractérisations électrochimiques

La caractérisation et l'étude de la réactivité des nanostructures d'or ( $\text{Au}^0@ \beta_4$ ) ont été effectuées par voltammétrie cyclique. Quelques  $\mu\text{L}$  de suspension de nanostructures d'or sont déposés sur une surface d'électrode de carbone vitreux, qu'on laisse sécher à l'air à la température ambiante. Puis on recouvre par quelques  $\mu\text{L}$  de Nafion, et on laisse à nouveau sécher à l'air [6].

La Figure AI-9 montre le voltammogramme de  $\text{Au}^0@ \beta_4$  enregistré à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 0,3$ ). Dans ces conditions, on observe simultanément les caractéristiques des électrodes d'or et également les systèmes redox correspondant à ceux du  $\beta_4$ . Cette observation constitue une nouvelle confirmation [2-5, 12, 13] que les POMs restent attachés à la surface des nanostructures synthétisées en leur présence (Figure AI-9). Cette observation est confirmée par la spectroscopie UV-visible et l'analyse XPS des nanoparticules d'or. Dans le domaine de potentiel allant de  $0,5 \text{ V}$  à  $-0,3 \text{ V}$ , on observe 4 vagues de réduction réversibles; caractéristiques des vagues redox de  $\beta_4$ . De  $+1 \text{ V}$  à  $+1,5 \text{ V}$ , on observe une large vague d'oxydation composite avec un maximum à  $+1,38 \text{ V}$  qui est associée à une vague de réduction située à  $+0,882 \text{ V}$ .

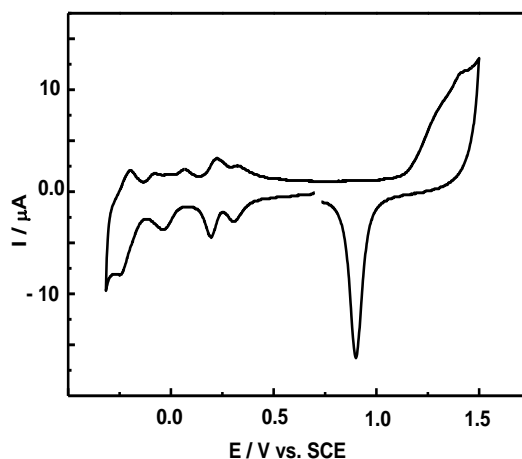


Figure AI-9: Voltammogramme de l'électrode modifiée par le système  $\text{Au}^0@ \beta_4$ . Solution:  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 0,3$ ). Conditions de préparation des nanoparticules  $C_{\text{POM}}^0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $\gamma = 1$  (sel métallique/POM).  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### A.I.1.2.b. Electrocatalyse de la réduction de l'oxygène

L'activité catalytique de  $\text{Au}^0@ \beta_4$  pour la réduction de l'oxygène a été étudiée. Les NPs d'or synthétisées montrent une réponse vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (Figure AI-10) dans  $0,4 \text{ M PBS}$  ( $\text{pH} = 7$ ). La Figure AI-10 donne le CV obtenu pour la réduction d' $\text{O}_2$  avec une électrode de carbone vitreux modifiée par des nanoparticules d'or dans  $0,4 \text{ M PBS}$  ( $\text{pH} = 7$ ). Cette figure

comporte deux processus catalytiques: la première vague à  $-0,31$  V correspond à la réduction de l'oxygène en eau oxygénée nécessitant 2 électrons. La seconde vague à  $-0,68$  V conduit à la formation de l'eau via la réduction de l'eau oxygénée [14, 15]. Ce résultat est conforme à la littérature [14, 15] et traduit le fait que la formation d'eau oxygénée est favorisée sur électrode d'or.

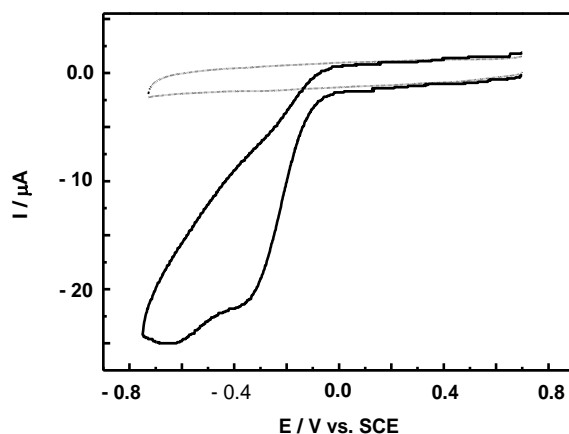


Figure Al-10: Courbes de voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux modifiée par  $\text{Au}^0@β_4$  dans 0,4 M PBS (pH 7) en absence et en présence d'oxygène;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

En outre, le courant pour la réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans PBS (Figure Al-11) montre une augmentation linéaire dans la gamme de concentration de  $5 \mu\text{M}$  à  $10 \text{ mM}$ , qui rend l'électrode modifiée attrayante pour des applications en biodétection.

De cette observation, on peut tirer deux conclusions: i) la nature du matériau d'électrode est importante pour le produit majoritaire observé; ii) malgré ce résultat négatif pour la réduction directe de l'oxygène en eau, cette électrode peut présenter une utilité dans la détection de l'eau oxygénée.

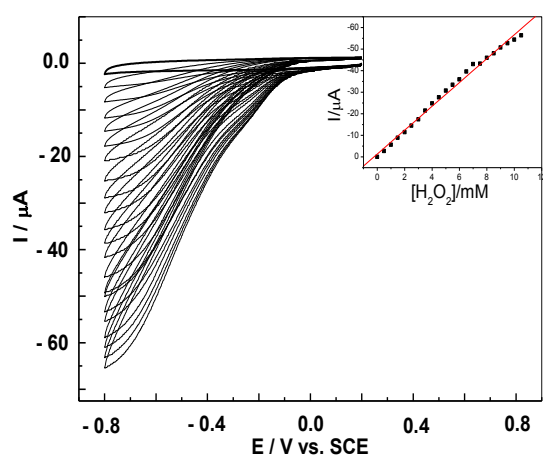


Figure Al-11: Voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone vitreux modifiée avec les nanoparticules  $\text{Au}^0@β_4$  en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Solution: 0,4 M PBS (pH = 7). En encadré, variation de l'intensité du courant de pic de réduction en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrode de référence: SCE.

## Annexe I.2: Synthèse et caractérisation de nanostructures de palladium

(Bineta Keita, Israël M. Mbomekalle, Louis Nadjo, C. Haut, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 978-983.

Jie Zhang, Bineta Keita, Louis Nadjo, Israël M. Mbomekalle, Tianbo Liu, *Langmuir*, **2008**, 24, 5277-5283. Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Sylvain Franger, Charles P. Nanseu Njiki, Guangjin Zhang, Jie Zhang, Tianbo Liu, Israël M. Mbomekalle, Louis Nadjo, *Materials*, **2010**, 3, 741-754.)

### A.I.2.1. Synthèse de nanostructures de palladium

Le sel de palladium sélectionné pour la synthèse est  $K_2PdCl_4$  qui a un potentiel formel apparent  $E^0 (Pd^0/[PdCl_4]^{2-}) = 0,350 \text{ V} / \text{SCE}$  [16]. Plusieurs conditions doivent être remplies dans le choix du POM pour une synthèse type Chimie Verte, en une étape, de nanostructures de  $Pd^0@POM$  [17-19]. Parmi ces exigences, on peut citer la disponibilité et la stabilité des formes oxydées et réduites du POM en conditions aérobies, et également le potentiel formel. Les structures entièrement polytungstiques bien connues de type Keggin ou Dawson ne répondent pas à toutes ces exigences. Parmi les POMs synthétisés,  $HPV^{IV}$  est le plus efficace pour la synthèse prévue, en accord avec le potentiel formel apparent de son couple redox  $V^{IV}/V^V$  ( $E^0 = 0,290 \text{ V} / \text{SCE}$ ) [18, 20]. Plusieurs analyses montrent que la synthèse suit la thermodynamique.

La préparation des nanoparticules  $Pd^0$  en réduisant  $[PdCl_4]^{2-}$  par l'intermédiaire de  $K_9[H_4V^{IV}PW_{17}O_{62}]$ , constitue un exemple d'illustration dont les principales caractéristiques font de cette synthèse un procédé vert [18]: la réaction est faite en milieu aqueux, à la température ambiante; le POM sélectionné est stable de pH = 0 à pH = 7, même en présence d'oxygène; dans ces conditions de pH, le POM sélectionné est stable en solution quelle que soit la forme de son centre  $V^{IV}$  ou  $V^V$ ; enfin, la stœchiométrie de la réaction est simple.

On ajoute 0,5 mM de  $HPV^{IV}$  et du  $K_2PdCl_4$  dans une solution aqueuse HCl (pH 1,5). La concentration finale de  $K_2PdCl_4$  est de 0,9 mM de  $K_2PdCl_4$  dans le mélange. La couleur bleue de la solution de POM vire immédiatement vers le brun sombre. La synthèse est contrôlée essentiellement par spectroscopie UV-vis proche IR et par microscopie électronique à transmission. Des modifications importantes du spectre initial ont été constatées, on observe une augmentation significative d'absorption dans la région du visible. Cette modification est attribuée à l'absorbance des nanoparticules  $Pd^0$ .

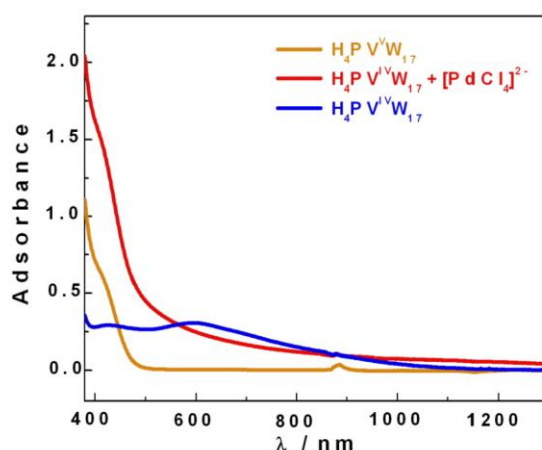


Figure AI-12: Spectre de la solution contenant  $\text{Pd}^{2+}$  et  $\text{HPV}^{4-}$ , les spectres des solutions de  $\text{HPV}^{4-}$  et  $\text{HPV}^{4-}$  sont ajoutés pour comparaison.

L'image MET de la Figure AI-13 confirme la formation des nanoparticules de palladium de taille de l'ordre de 3 nm. Aucune précipitation des nanoparticules n'est obtenue au bout de cinq mois, ce qui démontre la stabilisation de ces nanoparticules par les POMs.

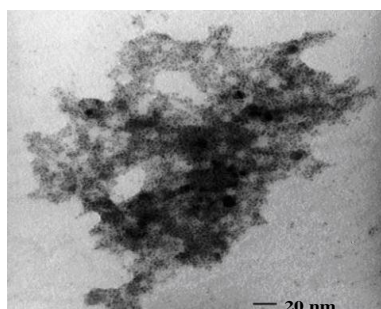


Figure AI-13: Image MET de nanoparticules de palladium.

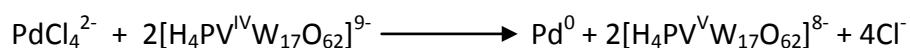
#### A.I.2.2. Synthèse de nanostructures de palladium de type Blackberry

La nanoparticule de palladium neutre peut adsorber une couche de HPV ( $\text{HPV}^{4-}$  ou  $\text{HPV}^{4-}$ ) à sa surface, donnant à la nanoparticule une charge globale négative avec une surface relativement hydrophile. Le comportement en solution de telles nanoparticules enrobées de POMs n'était pas connu. Il serait donc très intéressant de l'étudier parce que les nanoparticules de palladium enrobées de POMs peuvent être traitées comme des macroanions hydrophiles. En effet, des auteurs ont montré récemment que des macroions hydrophiles peuvent subir une auto-association en solution. Beaucoup de POMs géants sont hydrophiles et très solubles dans les solvants polaires en raison de leurs charges négatives et de la présence de molécules d'eau comme ligands collés chimiquement à leur surface externe [21-31]. À la différence des petits ions inorganiques ordinaires qui existent en

tant qu'ions discrets dans les solutions aqueuses, de tels macroanions hydrophiles tendent à s'assembler en structure de type Blackberry («mûre»), sphérique, creuse, simple paroi, même dans des solutions diluées [21, 27-29, 31]. La formation de Blackberry diffère de l'agrégation des colloïdes hydrophobes (en raison des forces de van der Waals), qui mène à une séparation de phase et à la formation de structures de micelles/vésicules par des surfactants amphiphiles (en raison des interactions hydrophobes). Au contraire, la solution de Blackberry est thermodynamiquement stable. La taille du Blackberry peut être réglée avec précision grâce à la qualité du solvant et/ou la densité de charge des macroions. L'attraction orchestrée par les contre-ions et les liaisons hydrogène spéciales formées entre les POMs sont très probablement responsables de la formation du Blackberry. La condition critique pour la formation de Blackberry est la disparité de taille entre les anions et les cations, qui induit l'association de cations autour des macroanions. Une question très importante est de savoir si la formation de Blackberry est un phénomène unique pour des macroions très solubles de POM ou un phénomène plus général avec d'autres types de nanoparticules hydrophiles avec des tailles et des charges appropriées. Dans les solutions très diluées, les nanoparticules de Pd<sup>0</sup> enrobées de POM peuvent être employées comme un bon système modèle pour cette étude. Les nanoparticules de Pd<sup>0</sup> purs sont des particules colloïdales hydrophobes qui peuvent former des suspensions seulement dans les solutions aqueuses et tendent à s'agglomérer et finalement précipiter dans la solution. Cependant, les nanoparticules de Pd<sup>0</sup> enrobées par les POMs sont très stables en solution, montrant des similitudes avec des macroanions de POM. Une différence importante est que les nanoparticules enrobées de POM ont une masse beaucoup plus élevée, et la surface hydrophobe de palladium n'est pas totalement couverte par les anions de HPV. En ajustant le rapport molaire (défini comme  $\gamma$ ) entre le sel de Pd(II) et le POM avant la réaction, la structure supramoléculaire des nanoparticules Pd<sup>0</sup> pourrait être contrôlée.

#### **A.1.2.2.a. Préparation**

Pour la préparation des nanostructures de type Blackberry, le pH du milieu de synthèse est légèrement modifié pour éviter l'hydrolyse durant la synthèse de Pd<sup>0</sup>@POM. Par exemple, une solution de K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 2 mM dans l'eau (pH = 3,54) est acidifiée par du HCl pH 1,5 pour éviter son hydrolyse. Un volume approprié de cette solution (0,05 à 0,75 mL) est mélangé par la suite à 10 mL d'une solution à 0,1 mM de HPV<sup>IV</sup> dans l'eau, ce qui permet de jouer sur le rapport molaire  $\gamma$  du sel de palladium et du polyoxométallate. Le mélange est agité vigoureusement pendant quelques minutes avant d'être filtré à l'aide de filtres Millipore de porosité 0,1  $\mu$ m dans de cellules exemptes de poussière. Après quelques heures, la couleur de la solution passe du bleu au jaune. Le changement de coloration est dû à l'oxydation de HPV<sup>IV</sup> en HPV<sup>V</sup> et par conséquent, Pd(II) est réduit en Pd<sup>0</sup> selon la réaction suivante:



Le déroulement de la réaction est suivi par des techniques de diffusion de la lumière en statique et en dynamique (SLS et DLS), tout au long de la longue période nécessaire pour la formation du Blackberry. Les études par diffusion laser et par MET montrent que, dans un milieu de pH = 1,5, des nanoparticules de Pd, initialement de 3 nm de rayon, hydrophiles et enrobées de POM, s'associent en structures de type Blackberry, même en solution diluée. Ces structures sont stables, creuses, sphériques, de grand diamètre (30 à 50 nm de diamètre), et à simple paroi.

Dans ce qui suit, il a été trouvé que le rayon hydrodynamique moyen de ces assemblages variait avec le rapport  $\gamma$ . Pour  $\gamma < 0,6$ , la Figure A1-13a montre l'image MET des nanocristaux de Pd avec des rayons hydrodynamiques compris entre 15 et 25 nm. La Figure A1-13b montre l'image MET en haute résolution indiquant que ces nanoparticules sont des cristaux simples avec un espacement de 0,191 nm le long du plan (200).

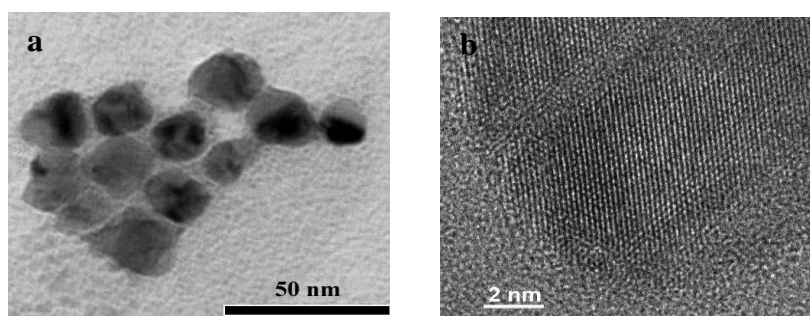


Figure A1-13: Image MET à gauche et image HRMET à droite des nanocristaux de palladium pour un rapport molaire de 0,5 ( $\gamma = 0,5$ ).

Au contraire, pour  $\gamma > 0,6$ , le rayon hydrodynamique moyen des assemblages est de l'ordre de 40 nm. La Figure A1-14 montre l'image MET de ces assemblages. Les structures obtenues sont sphériques avec un diamètre compris entre 50 et 100 nm. Les assemblages de palladium sont composés de petites particules de 3 nm environ de rayon, attribuées aux nanoparticules de palladium enrobées de POMs.



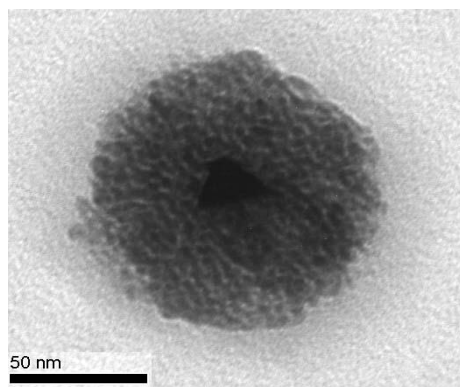


Figure AI-14: Image MET de la structure supramoléculaire formée par les nanoparticules de palladium enrobées par du HPV pour  $\gamma = 1$ .

L'espace observé entre les nanoparticules simples de palladium dans ces assemblages indique que les nanoparticules interagissent faiblement les unes avec les autres en raison de la répulsion électrostatique due au HPV anionique adsorbé. La structure creuse est plus stable que les nanoparticules simples de palladium en solution. L'adsorption de POM sur les nanoparticules de palladium crée une couche électrique qui se traduit par une force électrostatique répulsive entre les différentes nanoparticules. La surface des nanoparticules de palladium est modifiée pour être (au moins partiellement) hydrophile en raison de la présence de HPV adsorbé. Cependant, les parties de nanoparticules Pd<sup>0</sup> non enrobées par HPV sont encore hydrophobes. Considérant que l'interaction hydrophobe est une interaction à courte portée, nous constatons qu'il existe une distance (qui pourrait être comprise entre 1 et 2 nm ou plus élevée, mais ne peut être exactement déterminée sur la base des expériences actuelles) entre les nanoparticules de palladium adjacentes dans leurs assemblages (la Figure AI-14). Nous pouvons dire que l'interaction hydrophobe est peu susceptible d'être responsable de l'organisation des nanoparticules de palladium. La structure type Blackberry diffère de l'agrégation des colloïdes hydrophobes (en raison des forces de van der Waals) qui conduit à la séparation de phases. Les solutions Pd<sup>0</sup> sont transparentes et thermodynamiquement stables, sans aucune séparation de phase. L'équipe a déjà démontré que les macroanions hydrophiles de POM de 2-6 nm peuvent s'auto-assembler en une structure unique, creuse, sphérique de type Blackberry en raison de l'attraction des contre-ions et des liaisons hydrogène [25, 27, 29, 31]. Les contributions d'interactions hydrophobes et des forces de van der Waals ont été exclues. La présence d'un nombre modéré de charges sur les complexes de POM est critique pour la formation de Blackberry. Les petites nanoparticules Pd<sup>0</sup> ont des tailles et des densités de charge comparables aux complexes de POM, et il est intéressant de voir qu'elles peuvent également former des structures supramoléculaires sphériques et similairement creuses en solution. Bien que la surface partiellement hydrophobe des nanoparticules Pd<sup>0</sup> les rende légèrement différentes des complexes de POM,

l'interaction hydrophobe n'est pas la force d'entraînement dominante comme nous l'avons mentionné ci-dessus. Le mécanisme d'organisation des nanoparticules de palladium est probablement semblable à celui des complexes de POM, c'est-à-dire, une attraction orchestrée par les contre-ions, ce qui est typique des macroanions de POM. La présence de ces contre-ions associés peut surgir avant la formation de la structure creuse, et ils construisent un pont entre les nanoparticules Pd<sup>0</sup> chargés négativement, comme il est représenté dans le Schéma AI-2.

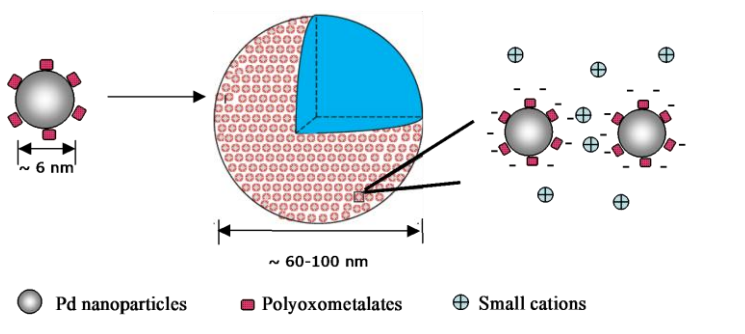


Schéma AI-2: Représentation schématique des suprastructures creuses des agrégats de palladium.

La Figure AI-15 présente les spectres XPS obtenus avec la poudre de nanostructures. Les énergies de liaison dues à Pd 5d<sub>3/2</sub> et à W 4f<sub>7/2</sub> sont situées respectivement à 335,6 eV et 35,7 eV.

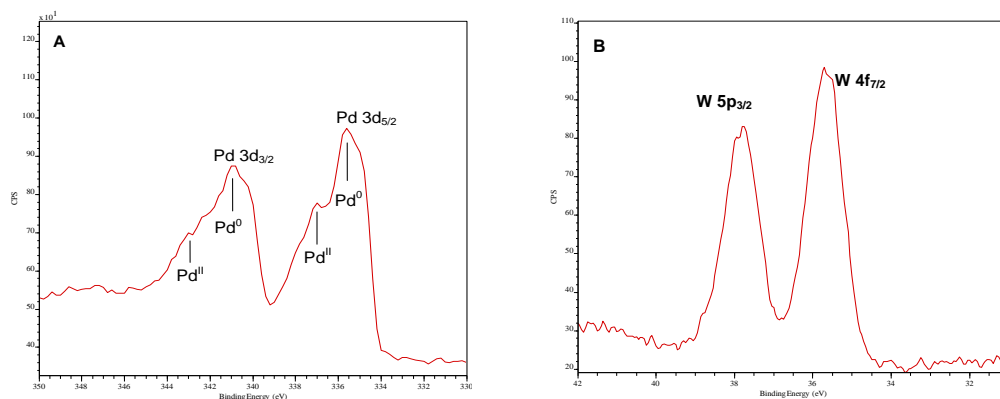


Figure AI-15: Spectres XPS de nanoparticules de Pd<sup>0</sup>: (A) Palladium dans le cœur de la nanoparticule; (B) Tungstène à la surface.

Les spectres XPS confirment que les anions HPV sont absorbés à la surface des nanoparticules de Pd<sup>0</sup>. On observe sur ces spectres, une faible quantité de palladium (II) qui peut-être due à l'oxydation du palladium (0) lors du séchage à l'air. La quantité de vanadium est trop petite pour être mesurée par XPS; donc, il n'a pas été possible de déterminer l'état de valence de V dans les anions adsorbés de HPV. A cause de cette incertitude (HPV<sup>IV</sup> ou HPV<sup>V</sup>), il est difficile d'estimer les charges négatives pour chaque nanoparticule de Pd<sup>0</sup>.

### A.I.3. Références

1. B. Keita, T. Liu, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 19–33.
2. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, C. Haut, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 978–983.
3. B. Keita, G. Zhang, A. Dolbecq, P. Mialane, F. Sécheresse, F. Miserque, L. Nadjo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8145–8148.
4. G. Zhang, B. Keita, A. Dolbecq, P. Mialane, F. Sécheresse, F. Miserque, L. Nadjo, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5821–5823.
5. B. Keita, R. Ngo Biboum, I. M. Mbomekalle, S. Floquet, C. Simonnet-Jegat, E. Cadot, F. Miserque, P. Berthet, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3196–3199.
6. J. Zhang, B. Keita, L. Nadjo, I. M. Mbomekalle, T. Liu, *Langmuir* **2008**, *24*, 5277–5283.
7. S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4212.
8. K. Lance Kelly, E. Coronado, L. Lin Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 668.
9. JCPDS file no. 04-0487.
10. S. Navaladian, C. M. Janet, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, R. P. Viswanath, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 14150.
11. B. Lim, P. H. C. Camargo, Y. Xia, *Langmuir*, **2008**, *24*, 10437.
12. A. Dolbecq, J.-D. Compain, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, B. Keita, L. R. B. Holzle, F. Miserque, L. Nadjo, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 733.
13. B. Keita, T. Liu, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 19.
14. M. S. El-Deab, T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 288.
15. M. Mirdamadi-Esfahani, M. Mostafavi, B. Keita, L. Nadjo, P. Kooyman, A. Etcheberry, M. Imperor, H. Remita, *Gold Bull.*, **2008**, *41*, 98.
16. *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, USA, 1985–**1986**; p. D-154.
17. B. Keita, T. Liu, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 19–33.
18. B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, C. Haut, *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*, 978–983.
19. J. Zhang, B. Keita, L. Nadjo, I. M. Mbomekalle, T. Liu, *Langmuir*, **2008**, *24*, 5277–5283.
20. I. M. Mbomekalle, B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, N. Belai, M. T. Pope, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *2*, 276–285.
21. (a) T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10942; (b) T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 312.

22. (a) G. Liu, Y. Cai, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16690; (b) G. Liu, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6942; (c) G. Liu, T. Liu, *Langmuir*, **2005**, 21, 2713.
23. T. Liu, B. Imber, E. Diemann, G. Liu, K. Cokleski, H. Li, Z. Chen, A. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15914.
24. Y. Zhu, A. Cammers-Goodwin, B. Zhao, A. Dozier, E. C. Dickey, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 2041.
25. B. Chen, H. Jiang, Y. Zhu, A. Cammers, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4166.
26. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 3360.
27. (a) M. L. Kistler, A. Bhatt, G. Liu, D. Casa, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6453. (b) G. Liu, M. L. Kistler, T. Li, A. Bhatt, T. Liu, *J. Cluster Sci.*, **2006**, 17, 427.
28. A. Müller, E. Diemann, C. Kuhlmann, W. Eimer, C. Serain, T. Tak, A. Knöchel, P. K. Pranzas, *Chem. Commun.*, **2001**, 19, 1928.
29. T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. Dress, A. Müller, *Nature*, **2003**, 426, 59.
30. (a) A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Z. Hauptfleisch, *Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1187. (b) A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, *Inorganic Syntheses*; Shapley, J. R., Ed.; Wiley: New York, **2004**; Vol. 34, p 191.
31. G. Liu, T. Liu, S. S. Mal, U. Kortz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10103.

## ***Annexe II: Partie expérimentale du chapitre V***

### **A.II.1. Produits chimiques**

Le POM  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , l'acide orange 7 (85 %), l'alcool polyvinylique (99 %; Mw: 85000-124000), le tétraisopropoxyde de titane (IV) (98+ %), le N, N-diméthylformamide (99,99+ %) et le propan-2-ol sont commercialisés par Aldrich.

De l'argon extra pur est utilisé pour désoxygéner les solutions.

Le tétrafluoroborate de butyl-1-méthyl-3-imidazolium, l'acide chlorhydrique sont commercialisés par Acros.

### **A.II.2. Préparation du catalyseur $Cu_{20}BrP_8W_{48}@BMImBF_4$**

La méthode de modification d'électrode est celle décrite dans la littérature [1]. On prépare une solution 0,4 mM de  $Cu_{20}BrP_8W_{48}$  dans  $BMImBF_4$ ; le mélange est agité pendant 2 h. Une plaque d'ITO ou de carbone vitreux est plongée dans le mélange pendant une minute. L'électrode est ensuite maintenue à 80 °C pendant 2 h.

### **A.II.3. Préparation du catalyseur Z-POMOF@PVAE**

Le catalyseur **Z-POMOF@PVA** est préparé suivant une méthode décrite dans la littérature avec quelques petites modifications [2]. 50  $\mu$ L d'une solution aqueuse de **PVA** (0,5 mg/mL) sont déposés sur une plaque de carbone vitreux. La plaque est mise à sécher pendant 48 h à 100 °C pour enlever l'eau et permettre la réticulation du polymère. 2,5 mM de **Z-POMOF** sont solubilisés dans du DMF, 50  $\mu$ L de cette mixture sont déposés sur l'électrode modifiée par le **PVA**. L'électrode est ensuite séchée à 35 °C pendant 24 h. L'ensemble formé est recouvert avec 20  $\mu$ L d'une solution de Nafion à 5 % et séché à l'air à température ambiante.

### **A.II.4. Photochimie**

#### **A.II.4.1. Synthèse du $TiO_2$ colloïdal**

Le  $TiO_2$  colloïdal est préparé suivant la méthode décrite par Yoon et al. [3]. 0,25 mL de tétraisopropoxyde de titane (IV) sont dilués dans 4,75 mL de propan-2-ol. 2 mL de ce mélange sont ajoutés goutte à goutte à 20 mL d'une solution acidifiée de HCl (pH = 1,5) sous agitation forte. Une

solution transparente de particules colloïdales de  $\text{TiO}_2$  est obtenue au bout de 48 heures avec 2,36 mg/mL de  $\text{TiO}_2$ .

#### **A.II.4.2. Appareil photochimique**

Pour l'étude photochimique, la solution à irradier est placée dans une cuve en quartz. L'ensemble est irradié avec une lampe au Xénon de 500 W sans ozone (Oriental Research) équipée d'un filtre à eau (Oriental Research) et de filtres coupant à 320 nm ou à 400 nm.

Les expériences au soleil se déroulent pendant la période estivale.

Nous suivons par spectroscopie UV-visible proche IR la décroissance de l'absorbance à 284 nm dans le cas de la photodégradation de l'acide orange 7, ou une augmentation de l'absorbance dans le domaine du visible correspondant à la photoréduction des POMs accompagnée de la diminution d'absorbance dans le domaine de l'UV.

### A.II.5. Références

1. B. Q. Huang, L. Wang, K. Shi, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 615, 19.
2. G. Yang, J. Gong, R. Yang, H. Guo, Y. Wang, B. Liu, S. Dong, *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8, 790-796.
3. M. Yoon, J. A. Chang, Y. Kim, J. R. Choi, K. Kim, S. J. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2539-2545.

## Annexe III: Techniques de caractérisation

### A.III.1. Techniques électrochimiques

#### A.III.1.1. Voltammétrie cyclique à variation de potentiel linéaire

##### A.III.1.1.a. Principe de la méthode

La voltammétrie cyclique est une méthode d'étude de la cinétique électrochimique des entités électroactives [A. J. BARD et L. R. FAULKNER, Electrochimie: Principes, Méthodes et applications, Masson, 1983]. Cette méthode permet d'enregistrer au cours d'une seule expérience la courbe d'intensité en fonction du temps, sachant que le temps est lié au potentiel par une relation linéaire selon la relation :

$$E = E_i \pm vt$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (V)

$E_i$ : Potentiel initial appliqué à l'électrode (V)

v: Vitesse de balayage,  $v = dE/dt$  (V/s)

t: Temps (s)

Lorsque le processus de réduction étudié est de la forme:  $A + e^- \rightarrow A^{\bullet}$  ; le voltammogramme correspondant présente un pic à un potentiel  $E_p$  (Figure AIII-1a). En effet, si le potentiel est suffisamment positif ( $E_i > E^{\circ}$ ), on observe uniquement le courant résiduel. Lorsque le potentiel diminue, la vitesse de réduction de A augmente, d'où l'accroissement du courant cathodique. Si la vitesse de disparition de A devient trop grande, alors la concentration à l'électrode s'annule (Figure AIII-1b). A partir de ce moment, seul intervient le courant de diffusion qui varie en  $1/(\pi Dt)^{1/2}$  en supposant la diffusion linéaire. Il s'ensuit alors une décroissance du courant cathodique avec le temps, donc avec le potentiel E.

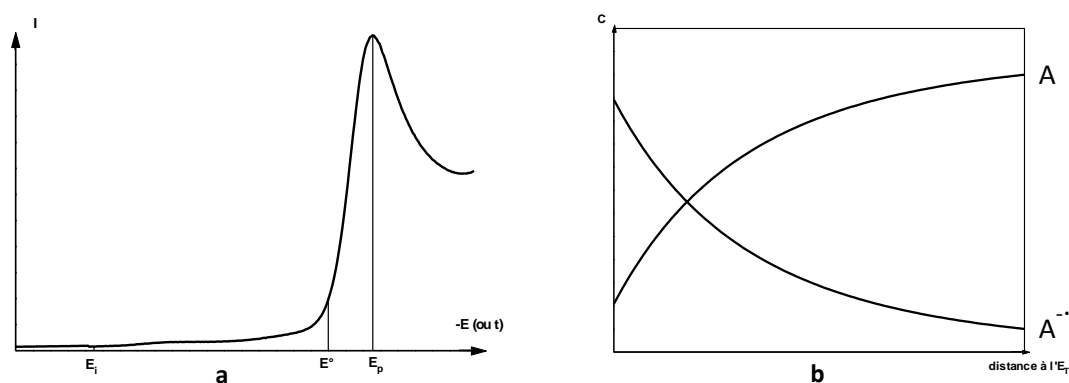


Figure AIII-1: (a) courbe intensité-potential; (b) profil des concentrations de A et  $A^{\bullet}$  pour des potentiels inférieurs à  $E_p$ .

A un potentiel E plus négatif que le potentiel du pic, on peut inverser le sens de balayage du potentiel. On observe ainsi un courant anodique et la courbe  $I = f(E)$  correspondant à l'oxydation de  $A^{\bullet}$  en A possède la



même allure que la courbe aller (Figure AIII-2). L'ensemble de cette technique est appelé voltammétrie cyclique.

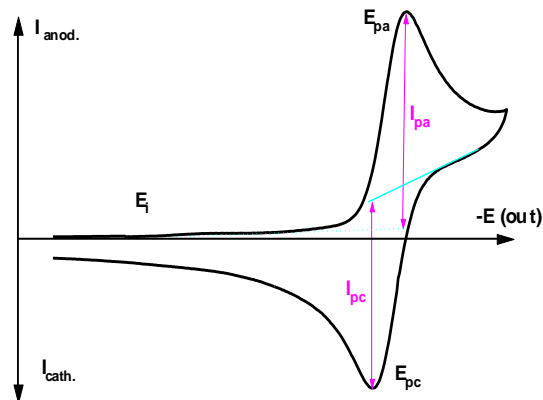


Figure AIII-2: L'allure générale de la courbe de voltammétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

$I_{pa}$ : Courant de pic anodique (A)  
 $I_{pc}$ : Courant de pic cathodique (A)  
 $E_{pa}$ : Potentiel de pic anodique (V)  
 $E_{pc}$ : Potentiel de pic cathodique (V)  
 $\Delta E_p$ : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  (V)

- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible), l'intensité du pic est donné par l'expression:

$$I_p = -2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot D_A^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_A$$

$$E_{pc} = E^0 - 0,029/n \text{ en V à } 25 \text{ °C}$$

$$E_{pa} = E^0 + 0,029/n \text{ en V à } 25 \text{ °C}$$

$$\Delta E_p = 0,058/n$$

$D_A$ : Coefficient de diffusion de l'espèce A ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$C_A$ : Concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte ( $\text{mole}/\text{cm}^3$ )

$v$ : Vitesse de balayage du potentiel (V/s)

$S$ : Surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$n$ : Nombre d'électrons par molécule oxydée ou réduite

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(\log(v))$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite, la réaction est un transfert de charge contrôlé par la

diffusion.

○ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagnée d'une adsorption.

#### **A.III.1.1.b. Avantage de la méthode**

La technique d'analyse électrochimique (voltammétrie cyclique) peut-être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

#### **A.III.1.2. La coulométrie à potentiel contrôlé**

La coulométrie est une méthode d'électrolyse qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant du nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100 %.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance  $Q_T$ . La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation:

$$Q_T = Q_M + Q_R$$

Où

$Q_M$ : Quantité d'électricité dépensée pour la molécule.

$Q_R$ : Quantité d'électricité résiduelle.

#### **A.III.1.2.1. Principe de la méthode**

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday:

$$m = (A \cdot Q) / nF$$

Avec

A: le poids atomique de l'élément à doser.

n: le nombre d'électrons mis en jeu.

F: la constante de Faraday.

La mesure de Q permet d'atteindre l'un des trois paramètres m, A ou n (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés (n) en opérant sur une masse connue de substrat.
- la masse du substrat (m) si le nombre d'électrons échangés est connu.

### **A.III.1.3. Electrocatalyse**

Avant de parler de l'électrocatalyse, il est nécessaire de la distinguer de la catalyse. En catalyse, l'élément catalytique est en solution, en électrocatalyse, cet élément est immobilisé à la surface d'une électrode, les mêmes distinctions peuvent être faites entre la photocatalyse et la photoélectrocatalyse.

L'électrocatalyse peut être définie comme étant l'accélération d'une réaction d'électrode par une substance adsorbée qui n'est pas consommée.

L'électrocatalyse se caractérise par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques et par les propriétés du système à la surface de l'électrode.

L'électrocatalyse est classée dans la catalyse hétérogène car au moins une étape de la réaction électrochimique se passe à l'interface électrode-solution.

On attend d'un électrocatalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension faible donnée, une forte activité pour la réaction considérée.

Une activité catalytique importante est observée si le catalyseur possède une grande surface active accessible.

Par extension, on désigne quelquefois par le terme «électrocatalyse» une catalyse homogène électro-assistée dont le résultat est un échange d'électrons en solution entre l'élément catalytique et le substrat avec régénération du catalyseur à la fin de la réaction.

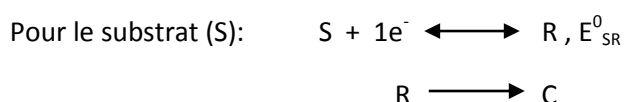
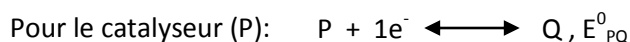
#### **Mécanisme:**

De manière générale, le gain ou la perte d'électrons par une molécule s'effectue par une succession de plusieurs étapes réactionnelles élémentaires électrochimiques et chimiques. L'étude théorique de phénomènes catalytiques repose sur l'adoption de tels schémas réactionnels simplifiés. En

électrochimie moléculaire, les réductions électrochimiques peuvent dans ce contexte se résumer par les schémas réactionnels suivants:

L'électrocatalyseur réduit (Q) réagit avec un ou plusieurs substrats (S) pour donner un intermédiaire, qui donne le produit de la réaction (C) tout en régénérant le catalyseur.

En électrochimie, les réductions électrochimiques peuvent se résumer par les schémas réactionnels suivants:



L'effet catalytique traduit l'interaction entre le substrat et le catalyseur réduit avec régénération du catalyseur.

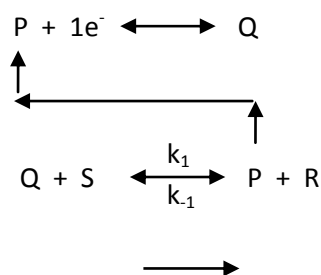


Pour que cette réaction soit thermodynamiquement possible (dans le sens de la gauche vers la droite), l'enthalpie libre molaire standard de la réaction doit être négative. Cette condition s'exprime par l'inéquation:

$$E_{PQ}^0 < E_{SC}^0, E_{SC}^0 \text{ étant le potentiel standard du couple S/C.}$$

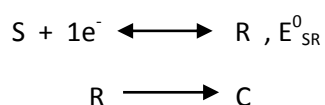
La réaction globale peut se traduire par une succession de deux réactions élémentaires: le premier repose sur la possibilité d'existence de transferts électroniques en solution et le second sur la formation de composés d'addition.

Le premier peut se représenter sous cette forme:



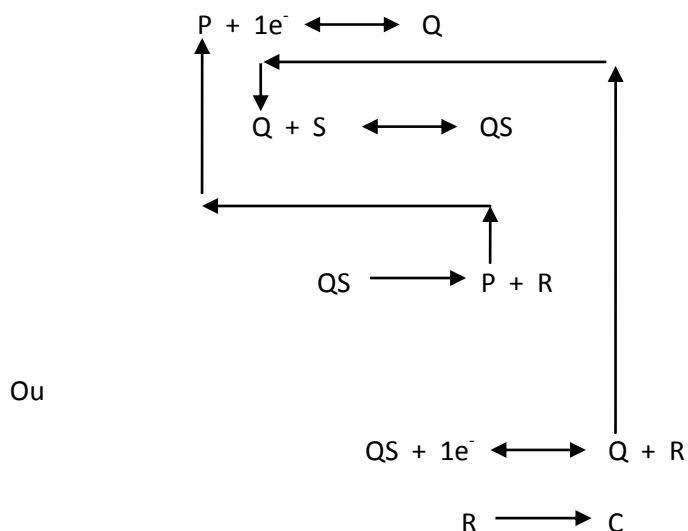
Avec  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k$ , les vitesses des réactions

La réduction du substrat s'effectue selon les réactions suivantes:



Dans ces réactions, le catalyseur joue le rôle d'un relais d'électrons entre l'électrode et la solution où il échange un électron avec un substrat au cours d'une réaction directe d'oxydoréduction. Ce type de catalyse est appelé **catalyse redox**.

Le deuxième schéma réactionnel s'écrit :



La forme réduite du catalyseur forme avec le substrat un intermédiaire réactionnel QS qui relativement instable se décompose après avoir été réduit à l'électrode ou en solution, en régénérant la forme oxydée P du catalyseur, ou la forme réduite Q du catalyseur. Quant à la réduction du substrat, elle s'effectue selon le mécanisme électrochimique-chimique (EC), précédemment indiqué. Une catalyse de ce type est qualifiée de catalyse chimique.

#### **Avantages de l'électrocatalyse:**

Forte activité ; économie du catalyseur ; pas de problème de séparation entre le catalyseur et les produits formés en fin de réaction ; caractère 3D du film déposé qui permet d'avoir une surface active grande ; augmentation de la cinétique de la réaction.

Le défi majeur de l'électrocatalyse est de trouver des systèmes qui permettent de faire des transferts d'électrons et de protons multiples tout en gardant leur efficacité.

### **A.III.1.4. Appareillage**

#### **A.III.1.4.a. La cellule électrochimique**

La cellule électrochimique de forme conique permet de faire plonger trois électrodes dans l'électrolyte support. Ces trois électrodes sont :

- L'électrode de travail fixe: disque de carbone vitreux, plaque de carbone vitreux, plaque d'ITO.

- L'électrode de référence: électrode au calomel saturé SCE.
- La contre-électrode: plaque ou fil de platine.

L'électrode de référence se trouve dans un compartiment contenant l'électrolyte-support et séparé du compartiment de la solution à étudier par un fritté de faible porosité.

La contre-électrode plonge dans l'électrolyte-support et peut-être séparée du compartiment principal par un fritté de porosité moyenne.

#### **A.III.1.4.b. Le potentiostat**

L'appareillage électronique proprement dit, se compose d'un potentiostat EG & G 273A et d'un générateur de tension qui permettent d'imposer la différence de potentiel voulue entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (on fait varier le potentiel de l'électrode de travail tout en maintenant celui de l'électrode de référence stable)

Il est à noter, que le courant ne circule pas entre ces deux électrodes mais entre l'électrode de travail et la contre-électrode, évitant ainsi la polarisation de l'électrode de référence.

Grâce au logiciel M270 (relié au potentiostat par un ordinateur), on peut faire varier le potentiel entre une valeur initiale  $E_i$  (généralement choisie de telle sorte qu'aucune substance de la solution ne soit électroactive) et une valeur finale  $E_f$  en passant par un point appelé vertex (ou potentiel d'inversion) où le sens de balayage des potentiels est inversé. Il est aussi possible de régler la vitesse de balayage (exprimée en  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ou de cycler plusieurs fois sur la même plage de potentiel.

### **A.III.2. Divers**

#### **A.III.2.1. Caractérisations spectroscopiques UV-visible proche IR**

Le principe de la spectroscopie UV Visible repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par un rayonnement électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme dans ce cas de photon.

Dans l'état fondamental, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont répartis sur des orbitales atomiques de plus basse énergie avec pas plus de deux électrons par orbitale.

Le principe du spectromètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible:

Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).

Lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible).

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Par passage d'un rayonnement UV ou visible, au travers d'une substance, on peut obtenir une courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde. L'absorption est exprimée par la loi de Beer-

Lambert:

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

Avec

A: absorption ou densité optique sans unité.

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

C: concentration de la substance en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

l: longueur du trajet optique en cm

#### **A.III.2.2. La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectroscopy: XPS)**

Le principe de la spectroscopie photoélectronique X repose sur l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques et peu énergétiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Les atomes de surface émettent des photoélectrons dont l'énergie cinétique est reliée à leur énergie de liaison, avant éjection, sur leurs orbitales atomiques de cœur ou de valence. Comme cette énergie varie avec la nature, l'environnement chimique et le degré d'oxydation de l'atome émetteur, l'analyse spectrale à haute résolution de l'émission photoélectrique constitue une analyse élémentaire décrivant la forme chimique des atomes de surface.

L'appareil utilisé est un Thermo Electron ESCALAB 220i XL avec une source de rayon X non monochromatique (Al  $K\alpha$  = 1486,6 eV en énergie d'incident) et très énergétique à cause des faibles quantités en échantillons. La puissance des rayons X est de 300 W (20 mA x 15 kV). La bande passante de l'analyseur électronique est de 20 eV.

#### **A.III.2.3. Microscopie électronique en transmission**

La microscopie **électronique en transmission** (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de x 5 000 000.

Le microscope électronique en transmission (MET) fonctionne selon le principe d'un microscope optique: un faisceau de particules est observé après avoir traversé et interagi avec un échantillon. Pour le microscope optique, le faisceau incident est composé de photons et pour le MET d'électrons. L'utilisation d'un faisceau d'électrons conduit à l'utilisation au sein du MET de lentilles électromagnétiques (et non pas de lentilles traditionnelles comme pour le microscope optique) et d'un vide secondaire nécessaire à cause des interactions fortes entre les électrons et la matière.

Le MET est composé de trois éléments principaux: la colonne électronique, le système de vide et les éléments électroniques (lentilles de focalisation et de déflexion du faisceau, générateur à haute tension d'électrons).

L'analyse microscopique des échantillons est faite sur un microscope électronique à transmission JEOL 100CXII avec un voltage de 100 kV.

#### **A.III.2.4. Analyse dispersive en énergie**

L'analyse dispersive en énergie (EDX) permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon à partir de la mesure par une diode Si(Li) des énergies des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.

Le fonctionnement est très simple: L'excitation des atomes s'effectue à l'aide d'électrons incidents dans un microscope électronique à transmission. Une sonde focalisée est balayée sur l'échantillon, à chaque point, le signal X est récolté et analysé par le système de détection.

#### **A.III.2.5. Diffraction des rayons X**

##### **Principe:**

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule dite loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Avec

$d_{hkl}$ : distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques).

$\theta$ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X.



L'analyse cristallographique des différents échantillons a été effectuée en réflexion à l'aide d'un diffractomètre Panalytical PW 3040/60 X'Pert Pro et d'une radiation Cu  $K\alpha_1$  dont le rôle consiste à irradier l'échantillon sous forme de poudre placé sur la surface plane d'un porte échantillon.

## ***Annexe IV: Piles à combustible***

La pile à combustible fut découverte en 1806 par Sir Humphry Davy mais ne fut réalisée qu'en 1839 par Sir William Grove. Elle refait son apparition dans les années 1960 dans le domaine de l'aérospatial notamment pour les projets Gemini et Apollo. Avec le choc pétrolier, une prise de conscience liée à la pénurie de pétrole et aux problèmes écologiques ouvre la voie vers la recherche de nouvelles sources énergétiques. La pile à combustible prend son envol pour résoudre ces nouveaux problèmes.

Il existe six grands types de piles à combustible parmi lesquelles, les PACs alcalines (AFC : *Alkaline Fuel Cell*) et les PACs à membranes électrolytes en polymère (PEMFC : *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*). Dans cette étude, nous ne nous intéressons qu'aux piles à combustibles PEMFC.

### **Principe**

La pile à combustible est un générateur électrochimique d'énergie permettant de transformer l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique.

Le fonctionnement est basé sur une réaction chimique qui a pour but de produire de l'énergie sans rejets de polluants.

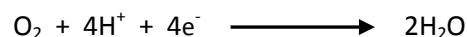
Voici le schéma de principe d'une pile à combustible hydrogène/oxygène. Une pile à combustible est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte (qui bloque le passage des électrons):

- l'anode chargée en hydrogène (provenant d'un réservoir), et qui est le centre de l'oxydation de l'hydrogène en protons  $H^+$  qui diffusent à travers l'électrolyte. Les électrons sont captés par l'anode et les ions  $H^+$  sont transportés à travers l'électrolyte vers la cathode. A l'anode, on obtient donc une demi-réaction redox avec le couple  $H^+/H_2$ :



Les électrons circulent par le circuit externe.

- la cathode chargée en oxygène (provenant de l'air), centre de réduction de l'oxygène. Les ions  $H^+$ , des électrons et de l'oxygène se combinent pour former l'eau suivant cette réaction:



La réaction produit également de la chaleur qui peut-être récupérée.

Le fonctionnement d'une pile à combustible Oxygène/Hydrogène est particulièrement propre puisqu'il ne produit que de l'eau et consomme uniquement des gaz. Mais, la fabrication de ces piles est très coûteuse, notamment à cause de la quantité non négligeable de platine nécessaire. Il est

donc souhaitable de trouver des catalyseurs moins coûteux que le platine et abondants dans la nature.

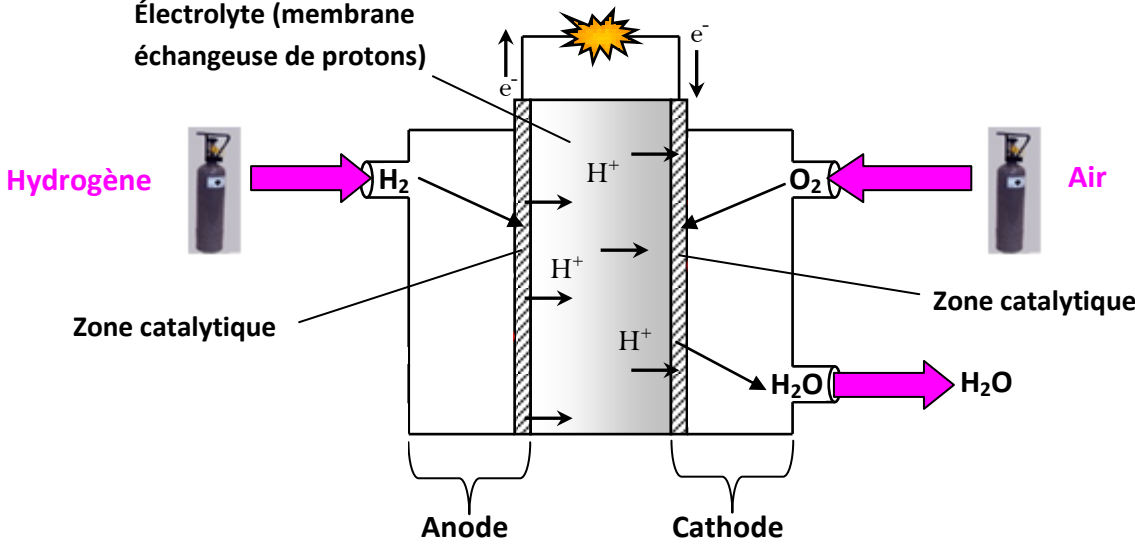


Schéma IV-1: Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible.