



HAL
open science

Application des dérivés métalliques des polyoxométallates pour la catalyse d'électroréduction de CO₂

Marcelo Girardi

► **To cite this version:**

Marcelo Girardi. Application des dérivés métalliques des polyoxométallates pour la catalyse d'électroréduction de CO₂. Catalyse. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066265 . tel-01445572

HAL Id: tel-01445572

<https://theses.hal.science/tel-01445572>

Submitted on 25 Jan 2017

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.



Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie
Ecole doctorale de Chimie Moléculaire de Paris Centre – ED 406

Présentée par

Marcelo GIRARDI

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Application des dérivés métalliques des Polyoxométallates pour la catalyse d'électroréduction de CO₂

Présentée et soutenue publiquement le 7 Octobre 2016

Pr. Ally AUKAULOO	Université d'Orsay	Rapporteur
Pr. Laurent RUHLMANN	Université de Strasbourg	Rapporteur
Pr. Bernold HASENKNOPF	Université Pierre et Marie Curie	Président du Jury
Dr. Virginie LAIR	Chimie Paristech	Examinatrice
Dr. Fethi BEDIQUI	Chimie Paristech	Examineur, co-directeur de thèse
Dr. Sébastien BLANCHARD	Université Pierre et Marie Curie	Examineur, co-encadrant
Pr. Anna PROUST	Université Pierre et Marie Curie	Co-directeur de thèse
Dr. Sophie GRIVEAU	Chimie Paristech	Co-encadrante

Sommaire

Sommaire	i
Liste des abréviations	i
Introduction.....	1
A. Contexte global	1
B. Recyclage de CO ₂ pour la production de carburants synthétiques.....	3
C. Intérêt pour les complexes polyoxométallates substitués aux métaux de transition	8
D. Vers l'électroréduction de CO ₂ par les TMS-POM.....	11
Premier chapitre : Électroréduction de CO ₂ catalysée par (TOA) ₆ [α-SiW ₁₁ O ₃₉ Co] en milieu organique non coordonnant.....	13
A. Contexte et délimitations de l'étude.....	13
B. Synthèse de (TOA) ₆ [α-SiW ₁₁ O ₃₉ Co]	16
C. Analyses électrochimiques : étude de la solution verte de (TOA) ₆ [α-SiW ₁₁ O ₃₉ Co]	18
D. Réactivité vis-à-vis de CO ₂	21
E. Analyse électrochimique des effets liés aux ajouts d'eau et de TBAHSO ₄	25
F. Réduction de CO ₂ catalysé par (TOA) ₆ [α-SiW ₁₁ O ₃₉ Co] acidifié.....	32
G. Interactions entre (TOA) ₆ [α-SiW ₁₁ O ₃₉ Co] et les produits de la réduction de CO ₂	42
H. Conclusion	46
Second chapitre : Synthèse de polyoxométallates polysubstitués pour la réduction de CO ₂ en milieu aqueux.....	47
A. Introduction.....	47
B. Synthèse du Na _x K _y [H ₂ (Fe ^{III} ₂ M ^{II} SiW ₉ O ₃₇) ₂ O ₃].nH ₂ O	51
C. Evaluation de la réactivité pour la réduction de CO ₂ et des protons.....	69
D. Essais de l'électroréduction de CO ₂ dans l'eau	75
E. Conclusion sur l'utilisation des POM polysubstitués	77
Troisième chapitre : L'anion [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ comme alternative à la bipyridine dans les complexes de rhodium pour l'électroréduction de CO ₂	79
A. Introduction.....	79
B. Synthèse de (TBA) ₃ [H ₂ PW ₁₁ O ₃₉ {RhCp*}].....	85
C. Réactivité des complexes de rhodium vis-à-vis de la réduction des protons	106
D. Réactivité vis-à-vis de CO ₂	113
E. Conclusion sur l'utilisation du POM lacunaire, [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ , en tant que ligand pour catalyseur d'électroréduction de CO ₂	119

Conclusion	121
Perspectives	125
Partie expérimentale.....	127
A. Produits chimiques.....	127
B. Synthèse de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(_)]$	128
C. Synthèse des TMS-POM Polysubstitués.....	128
D. Synthèse de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*]$	130
E. Caractérisation des produits de synthèse.....	131
F. Traitement à la colonne échangeuse d'ions.....	132
G. Dosage colorimétrique du fer	132
H. Analyse électrochimique (Voltampérométries Cyclique et hydrodynamique).....	134
I. Electrolyses.....	136
J. Protocole du transfert sous vide	137
K. Analyse des produits d'électrolyse.....	138
Annexes	143
A. Voltampérométrie de la solution électrolytique au dichlorométhane.....	143
B. Electrolyse de la solution électrolytique au dichlorométhane	143
C. Essai d'électrolyse de CO_2 avec $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ dans le dichloroéthane	144
D. Voltampérométrie de la solution électrolytique à l'ACN+ H_2O	145
E. Voltampérométrie de la solution électrolytique à l'ACN+TFA.....	146
Références.....	149

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Anna Proust et Fethi Bedioui pour m'avoir accepté pour intégrer le projet CarBioRed, ainsi qu'à tous les membres du projet pour leur support sans faille et à différents niveaux. J'ai eu l'opportunité de travailler non seulement au sein de l'équipe POM, devenue E-POM à l'UPMC et au sein de l'UTCBS à Chimie Paris, mais on m'a laissé également rejoindre le laboratoire CPB de Marc Fontecave au Collège de France. J'avais mes quotidiens partagés essentiellement entre ces trois laboratoires, avec à la clef l'occasion de rencontrer plusieurs personnes admirables et également d'innombrables allers-retours. Mais je ne peux pas remercier Vincent Artero qui nous a fourni les premières cellules d'électrolyse, qui m'ont accompagné directement dans le front des manips. Je souhaite également remercier Laurent Ruhlmann, Ally Aukauloo et Virginie Lair pour accepter de faire partie des membres du jury, ainsi que pour leurs remarques et suggestions pertinentes.

Je voudrai remercier tous les membres de l'équipe E-POM et à tous les membres de l'ex-4^{ème} étage, des anciens locaux du bâtiment F, pour leur bonne humeur au quotidien. Un grand merci à Sébastien Blanchard. Son encadrement dans la bonne humeur et son jeu de mimiques faciales inépuisables me restera ancrés dans la mémoire. Un grand merci pour son écoute en toutes circonstances (« Séb ! Attention, j'ai une idée saugrenue... » → facies "préparation à l'impact"). Merci aussi à Richard pour ses conseils et pour m'avoir passé une partie sa réserve de produits, à Pierre et Guillaume pour leurs conseils et à Séverine pour son aide. Je remercie également Geoffrey et Aurélie pour leurs conseils et support en RMN. Un autre merci pour Geoffrey pour m'avoir fourni de belles images des structures de mes POMs, ainsi que pour l'analyse de mes cristaux avec Lise-Marie.

Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé au laboratoire à Chimie Paris. Je tiens à remercier Fethi et Sophie pour leur encadrement, leur disponibilité et leur écoute. J'ai une pensée particulière pour Sophie, que j'ai également eu l'occasion d'avoir comme encadrante en TP à l'école et je lui souhaite bonne chance à la direction des études ;) Un très grand merci à Abdelilah pour sa grande sympathie, bonne humeur, sa disponibilité pour m'apporter de l'aide et pour toutes ces superbes blagues ^^ je te souhaite de trouver le bonheur au Maroc et que ton association se porte bien ! Merci également à Eva et Laura pour avoir partagé le labo. J'ai également adoré les nombreuses discussions passionnées sur l'électrochimie et différents thèmes de la science avec Mathieu.

Je tiens à remercier tous les "grands" thésards, que j'ai pu connaître, qui m'ont épaulé à mes débuts et qui sont actuellement docteurs. Un merci pour Corentin et Vincent à l'équipe E-POM. Plus particulièrement, Vincent, ton soutien depuis Okinawa avant, pendant et après ma rédaction a été très apprécié avec tes messages de soutien (« tu vas voir !! », « toujours vivant ? » et « et c'est pas fini ! »), ainsi que tes photos illustrant ton "calvaire" quotidien ;p Un grand merci à la fois pour Noémie et Jean-Philippe, au Collègue de France, avec qui j'ai pu passer beaucoup de temps lors de mes essais de catalyse et que j'ai pu croiser également à Jussieu et à Chimie Paris. Vos conseils et nos discussions m'ont été précieux en début de thèse. Je tiens à remercier également Camille et Amandine à Chimie Paris. Je tiens également à remercier les différents post-docs que j'ai côtoyé, notamment Vincent avec qui on a tenté d'optimiser les essais d'électrolyse.

Une pensée très forte à mes compagnons de thèse avec qui on a démarré nos thèses la même année, Qirong, Jérémy, Pierre et Abed ! Ce furent trois années riches à vivre plus au moins au même rythme. Un grand merci à Abed et sa constante bonne humeur, à nos nombreuses discussions et à ces soirées barbecue à la maison du Liban !

Au tour de ceux qui sont encore en plein dans la thèse : bonne chance/good luck ^^ it was a pleasure for me to share the desk which you, Rania. Thanks for our friendly talks (stealthy glances with small smile → something to say)! Then, Teng came and together, we get a wholly foreign desk! Teng, I enjoyed our discussions. Un grand merci pour le duo Mad-Max pour leur très grande sympathie et pour les discussions intéressantes que l'on a eu. Profitez bien tous les quatre des nouveaux bureaux et laboratoires ! Une pensée très forte pour FX et Ludo, surtout FX que j'ai dû choquer par mon ignorance accrue du foot, malgré mon origine :D. Ce fut un plaisir également de vous connaître, Caro, Xia et Thibault !

J'aimerais saluer tous les anciens élèves de Chimie Paris que j'ai croisé au cours de leurs thèses, notamment Jérémy que j'ai régulièrement croisée au fil de ses questionnements sur la RPE :p et merci pour prendre part aux discussions avec Séb (« Tu devrais prendre des vacances Marcelo ! » → Séb, yeux ouverts, bouche serré). Je tiens à noter la forte proportion de membres du club théâtre, parmi ceux que j'ai croisée aux congrès, dans les couloirs ou dans les labos. De bons souvenirs revenait à chaque fois, merci !

Gostaria de agradecer a os meus colegas brasileiros que conheci no laboratório na Chimie Paris. Vitor, obrigado por compartilhar várias ideias e pelas nossas discussões otimistas sobre o quão grande o Brasil poderia ser. Gostaria de agradecer também Mateus pelas conversas que tivemos e desejo a ele de aproveitar bem do período da Chimie Paris.

Quero dedicar esta tese para a minha família, especialmente meus pais, sem quem eu nunca chegaria onde estou. Vocês são com certeza pessoas maravilhosas, que me deram e dão o amor e apoio suficiente para que eu atinga objetivos quada vez maiores. Obrigado por me transmitirem os valores de esforço e da família. Obrigado também por terem me escutado e tentar entender quando descrevia minhas experiências químicas.

Je veux te remercier Emma d'être à mes côtés depuis plus de quatre ans déjà et pour m'avoir accompagné tout le long de cette thèse. Mon quotidien n'aurait pas été aussi passionnant sans ta compagnie. J'ai pu découvrir en toi quelqu'un de formidable et tu m'as surpris positivement, quand t'as commencé à partager avec moi des idées d'entrepreneariat... Merci d'ailleurs de m'avoir devancé ^^ Je suis confiant pour notre avenir tous les deux.

Liste des abréviations

ACN : Acétonitrile	KCl : chlorure de potassium
ATD-ATG : Analyse thermogravimétrique-thermodifférentielle	MeOH : Méthanol
bpy : 2,2'-bipyridine	MOF : Métal-Organic Framework
CO : Monoxyde de carbone	NEt ₃ : Triéthylamine
CO ₂ : Dioxyde de carbone	NOx : Oxydes d'azote
Cp : Cyclopentadienyl	O ₂ : Dioxygène
Cp* : Pentaméthylcyclopentadienyl	pH : potentiel hydrogène
CPG : Chromatographie phase gazeuse	POM : Polyoxométallate
DCM : Dichlorométhane	py : pyridine
DFT : Density functional theory	Q : Charge électrique consommée lors d'électrolyses
$\Delta G^\circ_{H^-}$: Caractère donneur d'hydrure	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
DRX : Diffraction des Rayons X	RPE : Résonance Paramagnétique électronique
E : Potentiel appliqué à l'électrode	TBA : tétrabutylammonium
E° : Potentiel d'équilibre d'un couple redox	TBABF ₄ : tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
E ₀ : Potentiel standard	TCD : Différence de conductivité thermique
E _{1/2} : Potentiel à mi-hauteur de la vague/pic	TFA : Acide trifluoroacétique
ENH : Electrode normale à l'hydrogène	THA : tetrahexylammonium
E _{pa} : Potentiel au sommet du pic anodique	TMS-POM : Polyoxométallates substitués aux métaux de transition
E _{pc} : Potentiel au sommet du pic cathodique	TOA : tétraoctylammonium
FID : Détecteur à ionisateur de flamme	TOF : Turn-over frequency
FT : Transformé de Fourier	TON : Turn-over number
H ₂ : Dihydrogène	UV : ultra-violet
HCHO : Formaldéhyde	
HCOOH : Acide formique	
IR : Infra-rouge	

Introduction

A. *Contexte global*

Ces dernières décennies, nos sociétés ont connu de nombreuses mutations, parmi lesquelles le fort accroissement démographique, associé à un besoin croissant en énergie. Ces développements ont été accompagnés par un changement nécessaire de matières premières extraites et consommées. De l'extraction de la biomasse, comme le bois pour la construction ou le chauffage et autres matières organiques pour la chimie, nos sociétés se sont orientées vers des matières minérales, comme les ciments pour la construction, le charbon, le gaz et le pétrole, contenant une densité énergétique plus importante, pour la chimie et divers autres secteurs (automobile, énergie, etc.). Néanmoins, cela mène à un accroissement du rejet de divers polluants, notamment le dioxyde de carbone, CO₂. Quel que soit l'effet de CO₂ sur le climat au cours des prochaines décennies, sa concentration atmosphérique croît fortement.¹

Différentes technologies sont disponibles et fournissent plusieurs options afin de stabiliser les rejets de CO₂ dans l'atmosphère, sans qu'aucune de ces options ne puisse correspondre à une solution unique.² Plusieurs de ces options correspondent à des investissements viables sur le long terme, n'altérant pas profondément les secteurs industriels concernés, comme le renouvellement ou la rénovation dans le secteur de la construction avec des isolations thermiques performantes. Les secteurs de l'automobile et de l'énergie sont sujets à l'amélioration des rendements énergétiques et à une meilleure gestion du transport humain et matériel. Une gestion de la biomasse optimisée, avec le traitement des déchets agraires/forestiers et le développement des énergies bio-sourcées, comme le bioéthanol issu de la canne à sucre, permettent également de limiter indirectement les rejets de CO₂ anthropique. Cette dernière nécessite d'être associée à une optimisation de l'utilisation des zones agraires existantes et de celles peu ou mal exploitées, ainsi qu'à une meilleure gestion des ressources alimentaires.³

Plusieurs options pour limiter les rejets de CO₂ anthropique dans l'atmosphère reposent sur des technologies de capture de CO₂. Celles-ci sont adaptées pour les centres de rejets concentrant de fortes productions de CO₂, notamment les centrales thermoélectriques. Différentes technologies de capture de CO₂ existent et sont généralement divisées en quatre catégories :⁴

- La précombustion consiste à reformer le combustible carboné, d'origine minérale ou biosourcé, avec de l'eau, afin de produire H₂ et CO₂. Le dioxyde de carbone est ainsi facilement séparé de H₂ et ce dernier sert de matière combustible. Dans ce cas, le processus d'extraction de CO₂ est simplifié, mais l'utilisation de H₂ nécessite une adaptation des équipements présents ou le développement de piles à combustibles.
- La postcombustion consiste à extraire le dioxyde de carbone contenu dans les rejets gazeux après combustion de la matière carbonée à l'air atmosphérique. Le procédé nécessite peu d'adaptation des installations existantes, mais nécessite l'extraction de CO₂ dilué, demandant un apport énergétique plus important.

- L'oxycombustion consiste à utiliser de l'oxygène pur au lieu de l'air comme comburant. Le gaz obtenu étant alors essentiellement composé d'eau et de CO₂, dépourvu de NO_x. Le dioxyde de carbone est ainsi facilement extrait par condensation de l'eau. Néanmoins pour le moment, l'oxygène pur est obtenu par le processus très énergivore de cryodistillation et les processus d'oxydation de l'eau ne sont pas suffisamment mis au point.
- La combustion chimique consiste à utiliser un vecteur chimique, comme le couple Fe/Fe₂O₃ intermédiaire lors du processus de combustion. Ce vecteur chimique s'oxyde en présence d'air, puis est réduit en présence de carburant et réintroduit dans la boucle. L'approche est comparable à l'oxycombustion car l'oxygène est extrait de l'air, donnant de l'air appauvri en O₂ et la combustion entraîne un flux de CO₂ et d'eau facilement séparables, dépourvus de NO_x. Cette méthode évite ainsi des processus de cryodistillation.

Etant donné le fort développement des processus d'extraction de CO₂, ce gaz qui est pour le moment considéré comme un polluant majeur, devient largement disponible sous forme concentré et à différents niveaux de pureté. Une première approche de la gestion de ce produit consiste à le stocker par différents moyens, tels l'enfouissement géologique, le piégeage dans les profondeurs de l'océan ou le stockage sous compression. Cette approche permet ainsi une diminution directe des rejets de CO₂ anthropique. Des réserves subsistent quant à la pérennité de ces moyens de stockage, mais des subventions importantes ont été attribuées à la capture de CO₂ puis son stockage.

Néanmoins, plusieurs voix s'élèvent afin de faire du dioxyde de carbone une matière première.⁵ Cette approche favorise la création d'une économie jugée plus pérenne, permettant de gérer les subventions plus efficacement afin de stabiliser les rejets de CO₂ anthropiques, en favorisant une diminution indirecte de rejets. En effet, plusieurs applications existent pour le dioxyde de carbone en tant que tel, notamment son utilisation directe comme solvant supercritique par exemple.⁶

Plusieurs technologies visent également à utiliser le dioxyde de carbone en tant que matière première, en le faisant réagir avec des molécules plus réactives, afin d'obtenir des produits d'intérêt comme des solvants ou des matières plastiques.⁷ Un intérêt important est porté sur la formation de carbonates et de polycarbonates à partir d'époxydes. Des études ont également été menées pour la formation de produits dérivés d'amines tels les carbamates et l'urée ou en associant des agents réducteurs comme H₂, menant à une large variété de composés à haute valeur ajoutée, habituellement issus de la pétrochimie.⁸

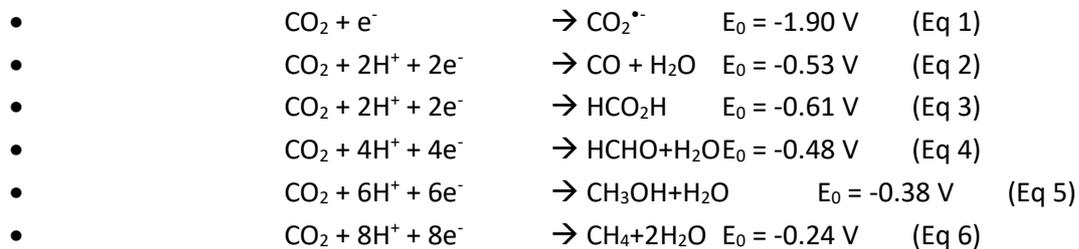
Plusieurs options permettent ainsi de stabiliser les rejets anthropiques de CO₂, au travers d'actions à la fois en amont et en aval de l'utilisation de matières carbonées. Néanmoins, d'autres leviers comme la production de carburants synthétiques à partir de CO₂ sont envisagés. Un cycle fermé du carbone pourrait ainsi être obtenu par le recyclage de ce dernier. C'est vers cette option que nous nous intéresserons dans le cadre de cette thèse.

B. Recyclage de CO₂ pour la production de carburants synthétiques

Réduction de CO₂

Le dioxyde de carbone peut être considéré comme une matière permettant de stocker l'énergie sous différentes formes. En effet, l'énergie électrique disponible en période creuse de consommation peut être valorisée afin de produire des dérivés réduits de CO₂, par son électroréduction directe⁹ ou indirectement par son hydrogénation¹⁰ obtenue via l'électrolyse de l'eau. La même approche peut être adoptée en conjuguant la récupération de l'énergie solaire directement par la photoréduction de CO₂.¹¹ Divers donneurs d'hydrures, tels les silanes et boranes, peuvent également servir pour réduire CO₂, mais ces derniers sont difficilement recyclables et énergivores. L'électroréduction directe de CO₂ est ainsi intéressante car l'énergie électrique peut provenir de différentes sources (photovoltaïque, éolien, diverses énergies hydraulique et nucléaire), contrairement à l'énergie solaire, et permet d'éviter les réactions d'hydrogénation, nécessitant souvent l'emploi de hautes pressions. Divers combustibles synthétiques, considérés neutres en carbone, peuvent ainsi être obtenus, permettant de réduire l'impact des infrastructures existantes consommant des combustibles carbonés.¹²

Les équations suivantes correspondent aux différentes réactions de réduction d'une molécule de CO₂, avec leurs potentiels standards (vs. ENH, à 25°C, à pression ambiante et une concentration de 1 M pour les produits dissous).¹³ Le potentiel à appliquer pour la réduction de CO₂ doit ainsi être inférieur aux potentiels standard, afin de favoriser thermodynamiquement la réaction et la surtension appliquée ($\eta = |E - E_0|$), représentative de la perte d'énergie associée au processus de réduction étudié.



Le processus d'électroréduction le plus simple de CO₂ consiste en sa réduction monoélectronique. Celle-ci est particulièrement énergivore, comme l'atteste son potentiel standard très bas ($E_0 = -1.90 \text{ V}$, Eq 1), étant donnée la réorganisation importante de la molécule (initialement de structure linéaire avec deux liaisons C=O). Ce processus a lieu directement à la surface d'électrodes inertes, comme le mercure. D'autres électrodes, produites à partir de différents métaux, de semi-métaux ou à base de carbone ont été développées et permettent l'électrocatalyse de CO₂ adsorbé. Celles-ci donnent accès à des produits faisant intervenir une à plusieurs molécules de CO₂ et de protons, donnant des produits plusieurs fois réduits¹⁴ (Figure 1). Différents systèmes sélectifs pour la réduction de CO₂ en CO et HCOOH peuvent ainsi être obtenus, notamment des systèmes à base de cuivre, pouvant conduire à des hydrocarbures supérieurs.

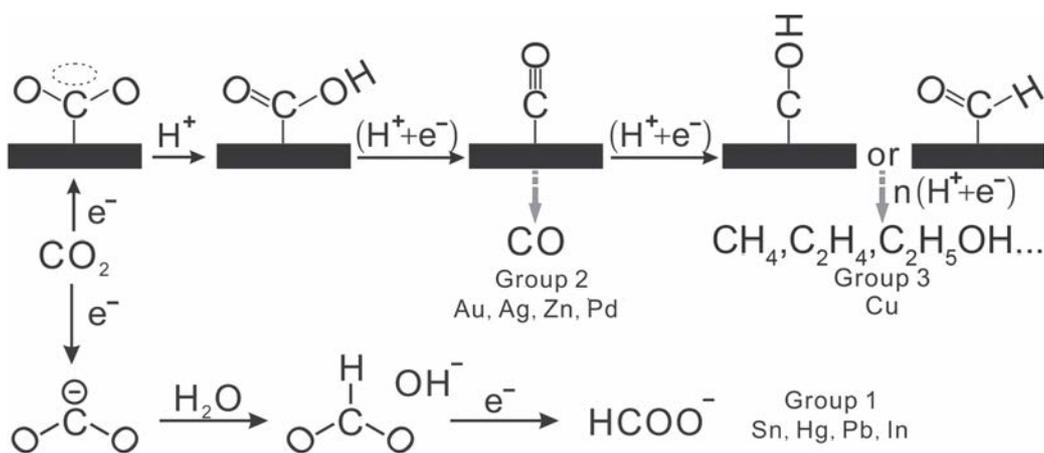


Figure 1 Vue globale des processus d'électroréduction de CO_2 à la surface d'électrodes métalliques¹⁴

Un intérêt s'est également porté au développement de systèmes homogènes pour l'électrocatalyse de CO_2 ,^{13,15-18} dans lequel un catalyseur et son équivalent réduit (Figure 2, le couple $\text{Cat}^{n+}/\text{Cat}$) sert de relais entre l'électrode et CO_2 (Figure 2) au sein de la couche de diffusion à la surface de l'électrode.¹⁶ En effet, malgré les problèmes liés à la recyclabilité des systèmes homogènes et à leur durée de vie, le site actif de ces derniers peut facilement être modifié, permettant de mener des suivis mécanistiques et plusieurs optimisations. Des surtensions plus faibles sont également attendues, en visant des mécanismes plus favorables que la réduction monoélectronique simple de CO_2 .

L'équipe de Savéant propose une approche basée sur l'étude par voltampérométrie cyclique pour la comparaison des différentes études d'électrocatalyse publiées, malgré les différentes conditions expérimentales choisies (différents solvants et mélanges de solvant).¹⁶ Cette approche nécessite une bonne compréhension des processus électrochimiques mis en jeu et s'applique aux systèmes dont le processus électrocatalytique a lieu à la couche de diffusion proche de l'électrode (Figure 2). Une valeur plus précise qualifiant la vitesse de la réaction (TOF, turn-over frequency), en fonction de la surtension (η), et de la vitesse de la réaction à $\eta = 0$, TOF^0 peuvent être obtenues. Il est ainsi possible de comparer différents complexes en utilisant ces paramètres.

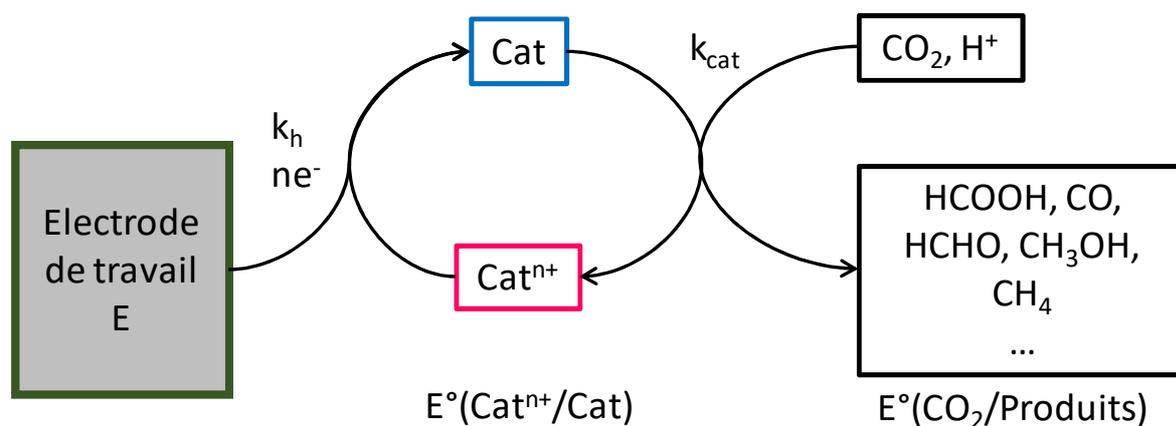


Figure 2 Vue schématique des processus de diffusion et électrochimiques aient lieu à différents niveaux par rapport à la surface de l'électrode. $\text{Cat}^{n+}/\text{Cat}$: couple redox correspondant au catalyseur.

Nous nous intéresserons ainsi aux complexes métalliques pouvant servir de relais électrochimique pour la réduction électroassistée de CO₂. Ces derniers pouvant être analysés en détail par électrochimie, plusieurs systèmes pour l'électroréduction de CO₂ ont été décrits, permettant de tester plusieurs voies d'optimisation ultérieures.

Complexes réduisant CO₂ en CO

La plupart des systèmes actifs pour l'électroréduction de CO₂ font intervenir des processus à deux électrons conduisant sélectivement au monoxyde de carbone. Ce produit est valorisable avec H₂ selon le procédé Fischer-Tröpsch,¹⁹ afin d'obtenir des hydrocarbures, servant de combustibles neutres en carbone.

Une première approche consiste à travailler avec des composés du groupe du platine, connus pour mener facilement à des processus multiélectroniques. Plusieurs complexes à base de palladium-triphosphine,²⁰⁻²⁵ de ruthénium-polypyridine²⁶⁻³⁰ et rhénium-bipyridine-carbonyles³¹⁻³⁹ (également sous forme supportée⁴⁰) ont été développés (Figure 3).

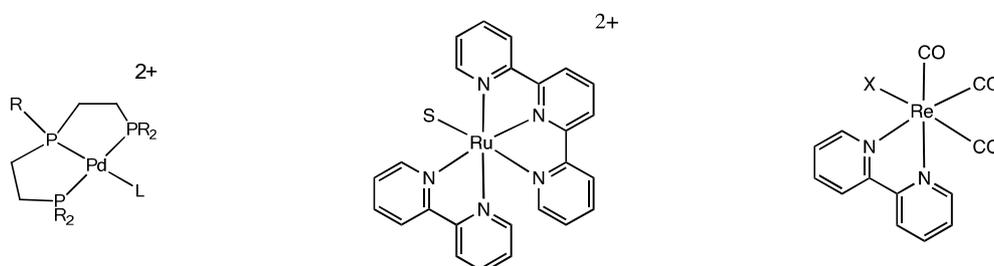


Figure 3 De gauche à droite : exemple de complexe de palladium-phosphine,¹⁵ complexes de ruthénium-polypyridine²⁶ et de rhénium-bipyridine-carbonyle³⁵

Néanmoins, les métaux du groupe du platine sont des éléments peu abondants et donc onéreux. Plusieurs complexes à base de métaux de transition de la première ligne du bloc d ont été évalués et ont montré une activité pour la réduction de CO₂ en CO. Parmi ces systèmes le complexe manganèse-bipyridine-carbonyl⁴¹⁻⁴⁵ représente une alternative crédible à son équivalent au rhénium (Figure 4 à gauche). Le dérivé au nickel du complexe palladium-phosphine ne montre pas d'activité pour la réduction de CO₂.²⁰ Par ailleurs, les complexes fer-porphyrine (Figure 4 au centre) et ses dérivés,⁴⁶⁻⁵⁸ similaires au site actif de l'hémoglobine (capable de coordiner CO₂), ont été amplement développés. Plusieurs autres complexes métal-macrocycles,⁵⁹ comme le nickel-cyclam⁶⁰⁻⁶⁴ (Figure 4 à droite) et cobalt-porphyrine⁶⁵⁻⁶⁷ ont été également étudiés.

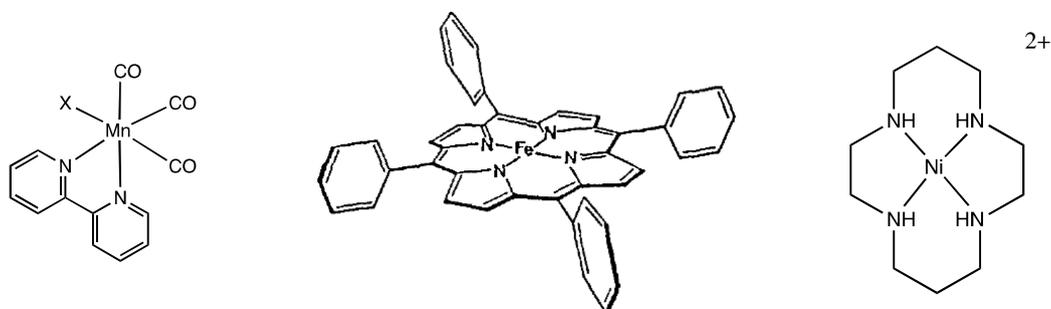


Figure 4 De gauche à droite : exemples de complexe de manganèse-bipyridine-carbonyl,⁴¹ de complexe de fer-porphyrine⁴⁶ et de nickel-cyclam⁶¹

Des travaux ultérieurs se sont focalisés sur l'étude de différents effets de coopérativité. Ainsi, l'effet de donneurs de protons (amines, alcools et phénols) a été réalisé pour le complexe fer-porphyrine :^{48,50} ils favorisent considérablement les processus de réduction de CO₂. Des études portant sur l'effet d'acides de Lewis, autre que CO₂ ou les protons, métaux alcalins et alcalino terreux,^{47,49} ont été également menées et montrent un effet de coopérativité de ces cations pour la dissociation de la liaison C=O.

Des progrès significatifs ont ainsi été accomplis par la fonctionnalisation directe des complexes fer-porphyrine avec des groupements donneurs de protons (phénol) proches du site actif (Figure 5, en haut à gauche) ou avec des groupements cationiques, permettant au catalyseur d'opérer dans l'eau (Figure 5, en haut au centre).⁴⁶⁻⁵⁸ Le même phénomène n'est pas observé pour les complexes palladium-phosphine (Figure 5, en bas au centre).^{21,22,24} Néanmoins, un groupement phosphinium semble avoir un effet favorable (Figure 5, en bas à gauche). La formation de complexes bimétalliques^{23,25,36,58} a également permis un accroissement de l'activité catalytique, montrant l'effet de coopérativité entre centres métalliques (Figure 5, à droite).

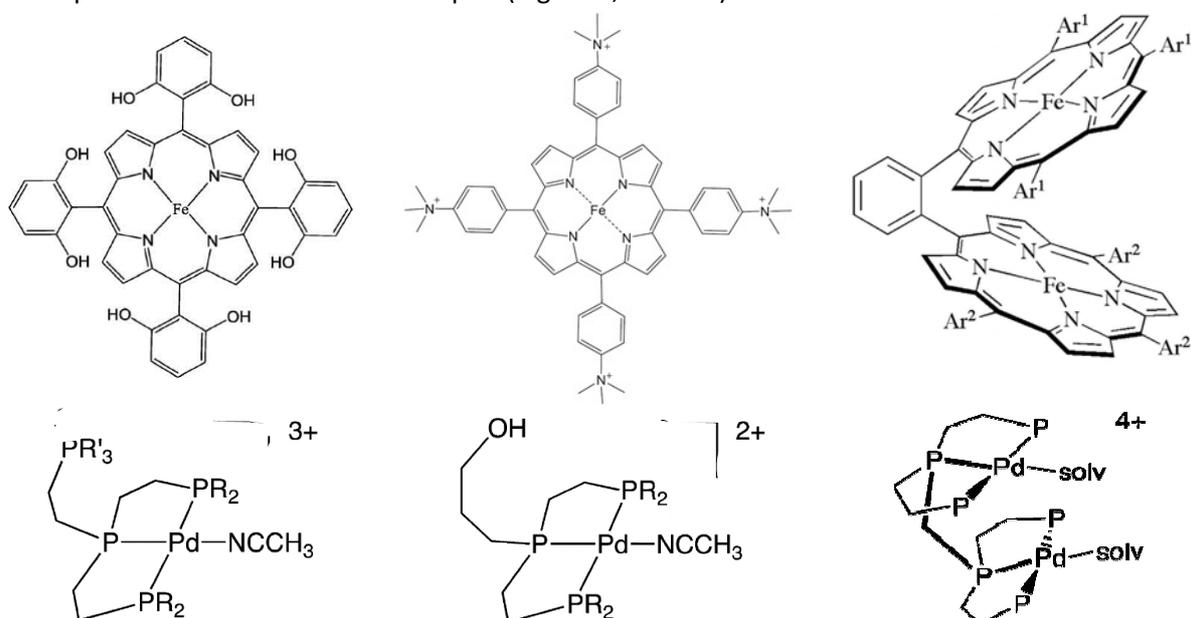


Figure 5 En haut, complexes dérivés de fer-porphyrine substitués⁴⁶⁻⁵⁸ et bimétallique.⁵⁸ En Bas, complexes dérivés de palladium-phosphine substitués^{21,22,24} et bimétallique.^{23,25}

Récemment, plusieurs études se sont intéressées à de nouvelles structures de complexes par modification du ligand (Figure 6). Des complexes à base de terpyridine,⁶⁸⁻⁷⁰ nickel-CNC (biscarbène-pyridine),⁷¹ ont ainsi été étudiés. De nouveaux complexes manganèse-carbonyl ont été développés à partir de différents ligands bidentes et tridentes, puis comparé à leur homologue à base de bipyridine.^{72,73}

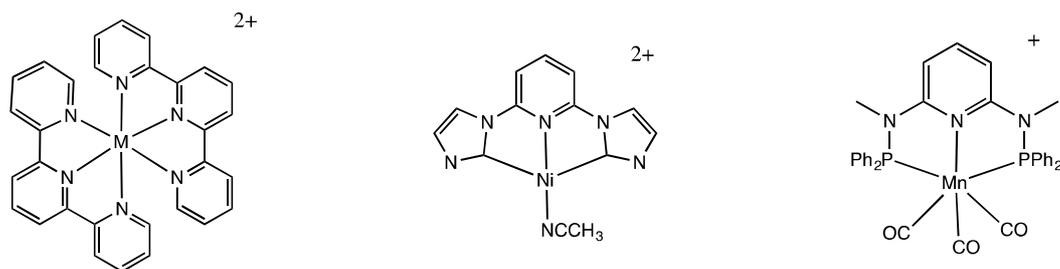


Figure 6 Exemple de systèmes récemment testés pour l'électroréduction de CO₂

Plusieurs systèmes semblent ainsi actifs pour l'électroréduction de CO₂ en CO. Les effets de coopérativité semblent essentiels afin de favoriser la dissociation de la liaison C=O, donnant accès au monoxyde de carbone. Cet effet peut être également obtenu par une grande diversité d'acides de Lewis, parmi lesquels les donneurs de protons, les métaux alcalins et alcalino terreux et même CO₂.

Systèmes réduisant CO₂ en HCOOH et autres produits

L'électroréduction de CO₂ en formate peut être obtenue en faibles proportions avec H₂ lors de l'ajout d'acides aux systèmes précédents catalysant la réduction de CO₂ en CO. Néanmoins, peu de systèmes semblent sélectifs pour la réduction de CO₂ en HCOOH. Il est vraisemblable que la formation de complexes métal-hydrure soit à l'origine de la formation de formate par réaction avec le carbone électrophile de CO₂, comme lors des réactions d'hydrogénation de CO₂,⁷⁴⁻⁷⁶ tandis que la formation de CO serait associée à la coordination préalable de CO₂ au site actif.^{13,16,77}

Des systèmes favorisant la formation de complexes métal-hydrure, essentiellement à base de métaux nobles (trois premiers complexes à partir de la gauche, Figure 7), ont ainsi montré leur capacité à réduire CO₂ en formate, avec le dihydrogène comme principal sous-produit de la réaction. Divers complexes à base d'iridium⁷⁸⁻⁸³ (également sous forme supporté⁸⁴), mais également à base de ruthénium⁸⁵⁻⁹⁰ et de rhodium^{82,91-93} ont ainsi été développés. Seuls des complexes polymétalliques à base de fer se sont montrés actifs pour la réduction de CO₂ en formate sans employer de métaux nobles (Figure 7, à droite).⁹⁴⁻⁹⁷

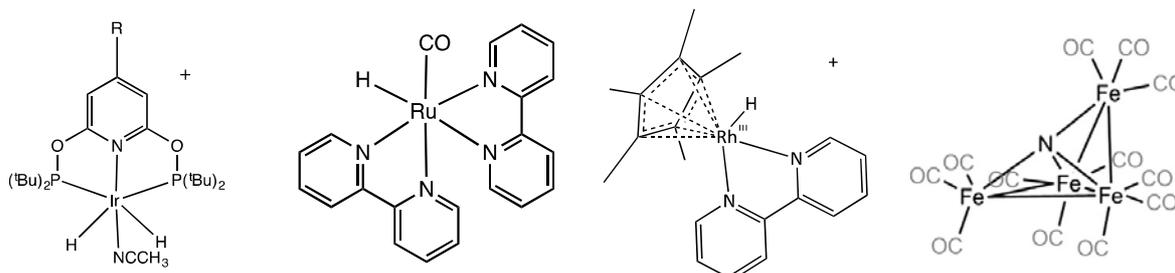


Figure 7 De gauche à droite, exemples de complexes actifs pour l'électroréduction de CO₂ en formate : complexes à base d'iridium,⁷⁸⁻⁸³ de ruthénium,⁸⁵⁻⁹⁰ de rhodium^{82,91-93} et de fer.⁹⁴⁻⁹⁷

Le caractère donneur d'hydrure $\Delta G^{\circ}_{H^-}$ de ces complexes peut être évaluée et est à différentier de l'acidité correspondant au caractère donneur de proton du complexe.¹⁵ La réduction de CO₂ en formate peut ainsi être comparée à un transfert d'hydrure entre le complexe hydrure intermédiaire et CO₂. Le complexe hydrure intermédiaire doit ainsi avoir $\Delta G^{\circ}_{H^-}$ supérieur à celui de l'acide formique. Néanmoins, si $\Delta G^{\circ}_{H^-}$ est trop élevé, la formation de dihydrogène est favorisée par réaction avec des protons au détriment de la réaction avec CO₂. Il serait ainsi possible de moduler la sélectivité des complexes hydrures pour la réduction de CO₂ en formate, en ajustant leurs caractères donneurs d'hydrure.

A l'exception de certains systèmes efficaces pour la réduction de CO₂ en oxalate, peu de systèmes homogènes ont montré une activité pour l'électroréduction de CO₂ en d'autres produits plus complexes (éthylène, éthanol, éthane, etc.). Des systèmes permettant de réduire CO₂ en des produits de degrés de réduction supérieurs à CO et HCOO⁻ (formaldéhyde,^{98,99} méthanol,¹⁰⁰ méthane¹⁰¹) sont également rares. La formation de produits plus complexes (comme l'acétone) a pu être observée pour des systèmes réduisant CO₂ en CO et en présence du cation NMe₄⁺, agissant comme agent méthylant.^{102,103} Mais ces réactions nécessitent la régénération de l'ammonium quaternaire.

Plusieurs études se sont focalisées sur la formation d'électrodes modifiées, notamment par l'électropolymérisation de complexes terpyridines sur carbone vitreux, montrant une activité pour la réduction de CO₂ en CO et formaldéhyde.⁹⁹ Un système élaboré formé par dépôt de plusieurs couches de complexe polycationique métal-porphyrine fonctionnalisé avec quatre fragments {Ru(py)(bpy)₂Cl}²⁺ et d'espèce polyanionique [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻, montre une activité pour la photo et/ou électroréduction de CO₂ en plusieurs produits, notamment du formaldéhyde et du méthanol.¹⁰⁴

Ainsi, l'électroréduction de CO₂ en d'autres produits que CO et le formate semble bien moins maîtrisée. De nouveaux systèmes doivent être développés pour permettre des études comparatives ultérieures, donnant accès à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu.

C'est dans ce contexte que nous avons voulu tester la réactivité de dérivés métalliques des polyoxométallates, POMs.

C. Intérêt pour les complexes polyoxométallates substitués aux métaux de transition

Introduction sur les polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) forment une classe de polyanions inorganiques connus et étudiés depuis plusieurs décennies.^{105,106} Ces molécules sont constituées de clusters de métaux de transition des colonnes 6 (Cr, W, Mo) et 5 (V, Nb et Ta), à leur plus haut degré d'oxydation, liés par plusieurs ligands oxo et/ou hydroxo. Ainsi, de manière générale, les POMs présentent diverses propriétés : ils peuvent être réduits à plusieurs électrons, protonés plusieurs fois (étant donné leur caractère polyanionique), ce sont des bases de Lewis (grâce aux ligands oxo externes) et des acides de Lewis (grâce aux métaux de transition possédant plusieurs orbitales vides).

Ces composés cristallisent facilement, permettant d'identifier une grande diversité structurale par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal. On distingue plusieurs structures formées uniquement à partir de métaux de transition (iso-POM, voir premier complexe à gauche, Figure 8) de celles contenant un hétéroatome central (hétéro-POM, voir les trois complexes à droite, Figure 8).

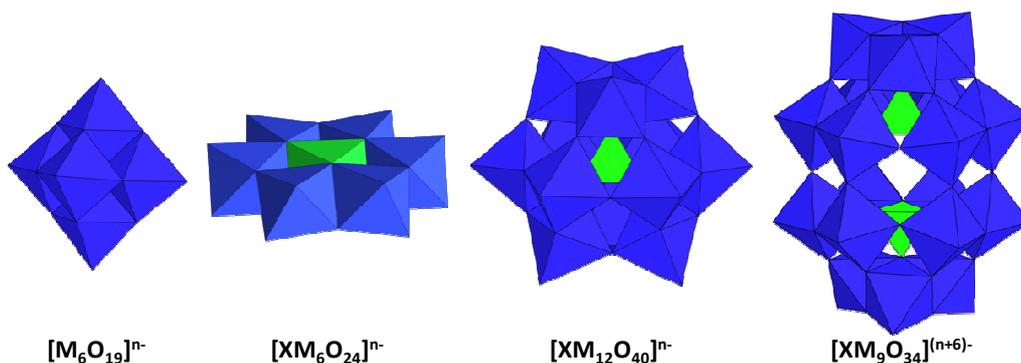


Figure 8 Exemple de structures de POM courantes.¹⁰⁶

La structure dite de Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (Figure 8) est constituée d'un assemblage de quatre triades $\{(M^{VI}O)_3(\mu-O)_3\}^{6+}$ chacune liée à un ligand oxo de l'hétéroatome central et liées entre elles par deux ligands oxo pontants entre chaque triade. Chaque triade contient ainsi trois métaux de transition en configuration pseudo-octaédriques se partageant chacun une arête. Les quatre triades sont ainsi reliées entre elles par les sommets ou les arêtes des octaèdres. Plusieurs isomères structurels peuvent être obtenus par la rotation de ces triades autour de leurs axes centraux. (Ces isomères sont indiquées par les lettres α , β , γ , δ et ϵ , dans l'ordre croissant du nombre de triades tournées de 60°).

Il est possible d'obtenir différents POMs lacunaires à partir de $[\alpha-XM_{12}O_{40}]^{n-}$, en enlevant un fragment $\{M^{VI}O\}^{4+}$, donnant un POM monolacunaire $[\alpha-XM_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$, en enlevant trois fragments $\{M^{VI}O\}^{4+}$ adjacents de trois triades différentes (et les trois ligands oxo pontants associés), donnant un POM trilacunaire noté $[A-\alpha-XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$, ou en enlevant une triade, donnant un POM trilacunaire $[B-\alpha-XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$ (Figure 9).

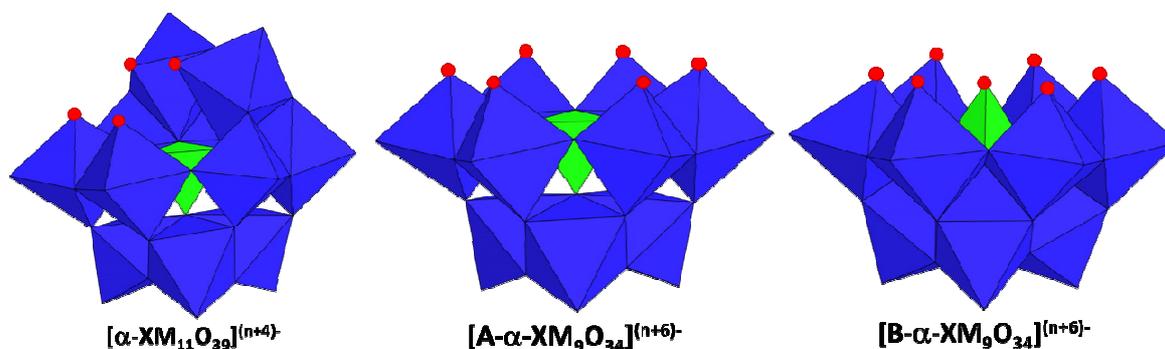


Figure 9 Illustration du POM monolacunaire $[\alpha-XM_{12}O_{40}]^{n-}$ et des POMs trilacunaires $[\alpha-XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$ et $[B-XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$.¹⁰⁶

L'ensemble de ces structures présentent des atomes d'oxygène coordinativement insaturés capables d'interagir avec une grande variété de cations. Des métaux de transition autre que ceux constituant les POMs complets peuvent conduire à des POM substitués aux métaux de transition ou TMS-POMs. De plus, la solubilité et l'acidité des POMs dépendent des contre cations (protons, métaux alcalins, métaux alcalino terreux, métaux de transition, complexes cationiques, cations organiques, etc.). Ainsi, associée à ces nombreuses propriétés, la possibilité de pouvoir modifier à souhait les POM en fait d'eux des candidats sérieux pour l'application dans de nombreux domaines¹⁰⁵ et pour répondre aux défis environnementaux actuels.

Valorisation de CO₂ par les TMS-POMs

Les TMS-POMs ont été étudiés dans le cadre de la transformation chimique de CO₂ par interaction avec des époxydes. Cette réaction étant menée habituellement en présence de sels d'halogénure de tetraalkylammonium comme catalyseur en milieu organique, des sels de tetraalkylammonium de TMS-POMs ont été employés.

Le premier TMS-POM catalysant la cycloaddition de CO₂ et des époxydes en carbonates est Na₁₂[WZn₃(H₂O)₂(ZnW₉O₃₄)₂],¹⁰⁷ nécessitant l'utilisation d'amino-pyridine comme cocatalyseur. Un TMS-POM à base de cobalt a également été proposé en tant que cocatalyseur pour TBABr, (TBA)₉[P₂W₁₇O₆₁Co(Br)].¹⁰⁸ Par la suite plusieurs sels de tetraalkylammonium de TMS-POM du type [XW₁₁O₃₉M]ⁿ⁻ (X = Si ou Ge avec n = 5 pour M = Fe^{III} et n = 6 pour M = Co^{II}, Mn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}; X=P, avec n = 5 pour M = Co^{II})¹⁰⁹⁻¹¹¹ à base d'autres métaux de transition ont été testés et ont montré la capacité de catalyser la réaction sans cocatalyseur ou autre additif en milieu organique.

De manière générale, ces études montrent l'importance de travailler avec des TMS-POMs, plutôt que des POMs complets ou lacunaires équivalents et d'avoir des cations tetraalkylammonium, notamment ceux à chaînes alkyles longues, plutôt que des cations alcalins. Une étude par DFT montre que le mécanisme réactionnel semble privilégier l'activation de l'époxyde dans un premier temps formant une espèce radicalaire, suivi d'une réaction avec CO₂.¹¹¹

Une étude plus complète sur le potentiel catalytique des sels de tetraalkylammonium de TMS-POMs¹¹² montre que ces derniers présentent un effet coopératif avec les sels d'halogénure. Il a également été montré que ces sels de TMS-POMs ou leurs mélanges avec les sels d'halogénure peuvent facilement être séparés du reste du milieu réactionnel en augmentant la pression, donnant du dioxyde de carbone supercritique, ce qui permet le recyclage du système catalytique.

Par la suite, d'autres types de TMS-POM, à base de cobalt¹¹³ et de rhénium carbonyl,^{114,115} ont également été testés pour la formation de divers carbonates.

Synthèse de carburants neutres en carbone par les POMs

La synthèse de carburants neutres en carbone comme les biocarburants de seconde génération a été envisagée avec les POMs. Les POMs, sous leur forme acide, sont ainsi étudiés pour la transformation de la biomasse.¹¹⁶

La fabrication de carburants synthétiques décarbonés comme le dihydrogène est également envisagée avec les POMs, par la photo/électrolyse de l'eau. Dans ce cadre, les POMs sont étudiés à la fois pour le processus d'oxydation et pour les processus de réduction de l'eau. En effet, le processus d'électrooxydation est complémentaire à celui de l'électroréduction et représente également une source de dépense énergétique. Il est important de noter que la production d'oxygène pur en grande quantité rend les procédés d'oxycombustion plus viables. Les processus d'oxydation de l'eau à partir des POMs ont tout d'abord été développés à partir de TMS-POMs à base de ruthénium, donnant de bonnes performances à la fois pour la photo-oxydation en présence de [Ru(bpy)₃]²⁺ de l'eau et pour son électrooxydation.^{117,118} Par la suite, plusieurs TMS-POMs à base de métaux plus abondants ont été développés pour l'électrooxydation de l'eau, notamment des TMS-POMs à base de cobalt et au manganèse.¹¹⁹⁻¹²³ Ces derniers représentent de vraies alternatives aux TMS-POM à base de ruthénium.

La capacité des POMs à réagir avec différents donneurs de protons et d'électrons comme de simples alcools a depuis longtemps été observée et exploitée pour des réactions d'oxydation, menant à la formation de dihydrogène.^{124,125} En effet, tout comme les matériaux oxyde utilisés en photochimie, les POMs peuvent adsorber les rayons UV, menant à un transfert des charges des ligands oxo aux métaux de transition.¹⁰⁵ Vis-à-vis de l'électroréduction des protons, des TMS-POM à base de cuivre et d'argent ont montré de bonnes performances pour l'électroréduction des protons.¹²⁶ Des électrodes modifiées au MOF (Metal-Organic Framework) contenant des TMS-POM à base de zinc ont montré des performances comparables aux électrodes de platine.¹²⁷

D. Vers l'électroréduction de CO₂ par les TMS-POM

Les TMS-POMs montrent ainsi à la fois leur capacité à transformer CO₂ et à mener des processus électrochimiques, notamment pour la production de dihydrogène. Nous nous proposons dans le cadre de cette thèse de tester différentes structures accessibles de TMS-POMs, pour des applications en électroréduction de CO₂. Les différentes propriétés des POMs, notamment leur capacité à stocker plusieurs électrons et protons peuvent en effet jouer un rôle favorable pour les processus d'électroréduction de CO₂. Trois différentes structures de TMS-POMs, obtenues à partir de POMs lacunaires de type Keggin seront évaluées. Ces études seront suivies par des analyses électrochimiques afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes ayant lieu lors de ces processus d'électroréduction.

Le premier chapitre de ce manuscrit de thèse se consacre ainsi à l'étude du POM monosubstitué [SiW₁₁O₃₉Co]⁶⁻ en solvant organique peu coordonnant, le dichlorométhane. Ces travaux s'inscrivent à la suite de travaux menés au sein de l'équipe et des travaux entrepris par l'équipe de Kozik. Ainsi, l'étude vise essentiellement une compréhension approfondie des processus électrochimiques mis en jeu lors de la réduction de CO₂ en présence du TMS-POM. Une partie importante de l'étude est également consacrée aux essais d'électroréduction de CO₂ et de ces dérivés.

Le second chapitre se consacre à l'étude de POMs polysubstitués hétérométalliques en milieux aqueux. L'étude est menée avec une approche orientée vers la biomimétique, avec l'ambition d'obtenir des complexes présentant des effets de coopérativité entre métaux de nature différente. Différentes approches pour l'obtention de TMS-POM polyhétérométalliques décrites dans la littérature ont été étudiées. Des essais de synthèse de plusieurs TMS-POMs sont ainsi entrepris, suivant l'une des approches choisies. Enfin, une étude électrochimique et une évaluation du potentiel de ces TMS-POM pour la catalyse de l'électroréduction de CO₂ sont également décrites.

Le troisième chapitre s'oriente vers la fonctionnalisation du POM lacunaire [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ par un complexe organométallique présentant des propriétés d'électroréduction dans l'acétonitrile. La synthèse de ce composé est étudiée en milieu organique, afin d'obtenir un composé initialement soluble dans l'acétonitrile. Des protocoles de synthèse et de purification originale ont pu être obtenus. Une partie importante de ce chapitre est consacrée à la comparaison par électrochimie entre le TMS-POM obtenu et le complexe organométallique équivalent. La capacité à catalyser l'électroréduction de CO₂ a également été évaluée, permettant d'avoir des indices importants sur l'effet apporté par le ligand POM lacunaire au complexe organométallique choisi.

Premier chapitre : Électroréduction de CO₂ catalysée par (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] en milieu organique non coordonnant

A. Contexte et délimitations de l'étude

1. Propriétés des TMS-POMs en milieu organique

Dans le cadre de la réduction de CO₂, différents complexes métalliques sont exploités en tant que catalyseurs moléculaires.^{13,18,75,128} Le principal avantage de ces catalyseurs homogènes est de permettre un meilleur contrôle de la réaction d'électro/photoréduction de CO₂, en passant notamment par l'activation de la molécule de CO₂ par activation au centre métallique. Dans ce cadre, les complexes de type métal-porphyrine ont largement été étudiés^{46-58,65-67,129-131} et permettent la réduction de CO₂ en CO.

Les polyoxométallates (POMs) lacunaires peuvent servir de ligands polydentes à des centres métalliques, formant des polyoxométallates substitués par des métaux de transition (TMS-POMs), connus pour leurs propriétés électrocatalytiques.¹³² Plus particulièrement, les POMs monolacunaires sont des ligands de structure similaire à celle des porphyrines.^{106,133,134} En effet, il s'agit d'un ligand pentadente (Figure 10), avec lequel le centre métallique interagit, comme dans le cas de la porphyrine, avec 4 ligands L coplanaires. Les positions axiales sont occupées, d'une part, par un ligand oxo interne au POM lacunaire et, d'autre part, par un sixième ligand labile, pouvant servir d'éventuel site actif (Figure 10). Les POMs monosubstitués ont ainsi une structure similaire à celle des complexes métal-porphyrine, devenant des candidats potentiels pour la réduction de CO₂.

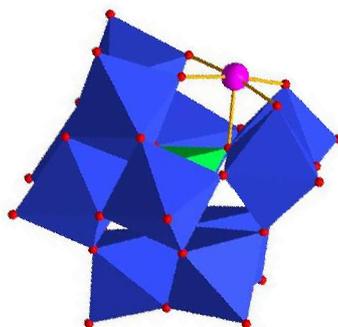
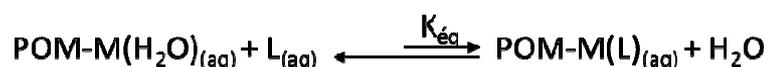


Figure 10 Représentation polyédrique d'un POM monosubstitué de structure Keggin. Les ligands oxo sont représentés en rouge et le métal de transition en rose, coordonné par cinq ligands oxo du POM lacunaire.

Antérieurement, plusieurs études ont été menées sur l'interaction entre les POMs monosubstitués et divers ligands (pyridine, pyrazine, NH₃, H₂O, SCN⁻, etc.).¹³⁵⁻¹³⁷ Ces études ont été menées dans l'eau et les TMS-POMs étudiés contenaient ainsi une molécule d'eau liée au métal de transition. L'un des objectifs consistait donc à substituer le ligand labile H₂O par d'autres ligands. En fonction de la nature du ligand, la constante d'équilibre n'était pas optimale due à la forte compétition avec l'eau (voir équation ci-dessous). L'effet de cosolvants organiques et la dissolution des sels de lithium des TMS-POMs dans des solvants organiques ont toutefois été analysés.¹³⁶



C'est par un transfert de phase de ces TMS-POMs vers des solvants organiques, par l'ajout de sels de tétraalkylammonium, que la molécule d'eau liante peut être complètement éliminée, laissant un métal de transition coordinativement insaturé.¹³⁸ Ce processus permet d'obtenir des TMS-POMs possédant des sites vacants capables de se lier facilement à une grande variété de ligands (voir équation ci-dessous). Plusieurs études en oxydation et en réduction ont ainsi été décrites avec les TMS-POMs en solvant organique.¹³⁹⁻¹⁴¹ Néanmoins, peu d'exemples d'application pour la réduction de CO₂ existent.



2. Activation de CO₂ par des TMS-POM

Un premier exemple de réduction de CO₂ catalysé par un TMS-POM est montré par une étude de photolyse en présence de K₇[PW₁₀Ti₂O₄₀].¹⁴² Les essais de photolyse sont menés dans un mélange eau-méthanol (méthanol à 2,5 M), le méthanol servant de donneur sacrificiel de protons et d'électrons, dissociant en HCHO. La réduction de CO₂ est démontrée par des essais de photolyse comparative : dans un cas, la photolyse est menée en atmosphère inerte, produisant majoritairement H₂ et une faible fraction de méthane, provenant probablement de la réduction du méthanol. Dans le second cas, l'étude est menée dans un milieu saturé en CO₂ et le H₂ devient un produit minoritaire face à la forte production de méthane. La présence de CO₂ induit la formation de méthane, suggérant la réduction à 6 électrons de CO₂.

Des essais de photoréduction de CO₂ ont été menés avec un sel de tétrahexylammonium de POM monosubstitué au ruthénium, (THA)₅[α-SiW₁₁O₃₉Ru].¹⁴³ En présence d'un donneur de protons et d'électrons sacrificiels (la triéthylamine permettant d'obtenir les meilleures performances), sous irradiation et sous CO₂, CO est produit en quantité catalytique. Le système est désactivé en cours de photolyse. Néanmoins, cette étude démontre qu'il est possible de réduire CO₂ grâce aux sels de tétraalkylammonium des silicotungstates de structure Keggin monosubstitué (NR₄)₆[α-SiW₁₁O₃₉M]. La modélisation du mode de coordination de CO₂ au métal de transition de [α-SiW₁₁O₃₉Ru]⁵⁻ suggère que l'un des atomes d'oxygène de CO₂ se coordine à l'atome de ruthénium (Figure 11, à gauche).¹⁴³

Par ailleurs, des essais de cristallisation de sels d'imidazolium de TMS-POMs similaires, A- α silico- et phosphomolybdates monosubstitués au cobalt, interagissant avec CO₂ dans l'eau ont été réalisés.¹⁴⁴ Il a été possible d'obtenir des structures cristallines formées par des chaînes polymériques linéaires du type [XMo₁₁CoO₃₈(CO₂)_n], dans lesquelles la molécule de CO₂ est liée par les deux atomes d'oxygène au métal de transition, le cobalt, et au molybdène (à la place d'un ligand oxo terminal) qui lui sont opposé (Figure 11, à droite).

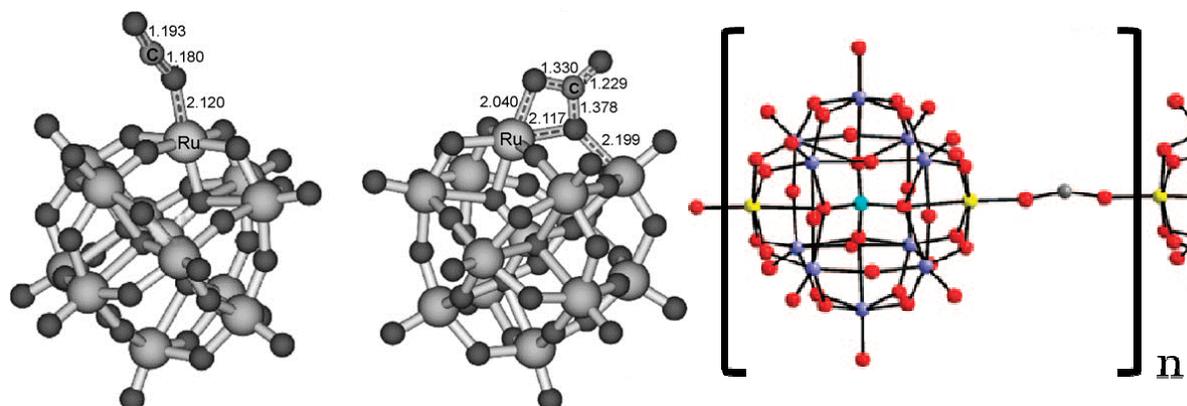
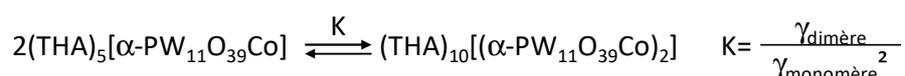


Figure 11 A gauche, modes de coordination stables obtenus par modélisation de l'interaction entre CO₂ et [α -SiW₁₁O₃₉Ru]⁵⁻. A droite, structure résolue par DRX des cristaux de sels d'imidazolium de A- α hétéromolybdates monosubstitués au cobalt. En bleu, l'hétéroatome. En rouge, les atomes d'oxygène. En noir, l'atome de carbone de CO₂. En jaune, l'atome de cobalt et l'atome de molybdène opposé, qui ne sont pas discernables. En violet, les autres atomes de molybdène du POM lacunaire.

Une étude sur l'interaction de CO₂ avec une large gamme d'hétérotungstates substitués par des cations métalliques (Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{III} et Mn^{II}) est menée par l'équipe de Kozik.¹⁴⁵ L'étude montre que les cations métalliques Mn^{III} et Cu^{II} ne sont pas favorables pour l'interaction avec CO₂. De même, les isomères α_1 des phosphotungstates à structure Wells-Dawson monosubstitués [α_{1-2} -P₂W₁₇O₆₁M]ⁿ⁻ semblent moins favoriser l'interaction avec CO₂, par rapport aux isomères α_2 . Certains hétérotungstates de structure Keggin monosubstitués [α -XW₁₁O₃₉M]ⁿ⁻, notamment les dérivés au silicium et au germanium, monosubstitués par des cations métalliques Co^{II}, Ni^{II} ou Mn^{II}, semblent interagir avec CO₂. L'étude par spectroscopie et marquage isotopique suggère que c'est l'atome de carbone de CO₂ qui interagît avec le métal de transition inclus dans la lacune du POM. L'étude montre également l'aptitude de l'eau à stabiliser cette réaction, probablement par liaisons hydrogène.

Le cas du α -phosphotungstate monosubstitué au cobalt [α -PW₁₁O₃₉Co]⁵⁻ est plus complexe. Une étude récente,¹⁴⁶ des mêmes auteurs, montre que la coordination de CO₂ est empêchée par la dimérisation du [α -PW₁₁O₃₉Co]⁵⁻ (voir équation ci-dessous). La coordination de CO₂ n'est permise qu'après augmentation de la force ionique de la solution par l'ajout de (THA)₆[α -SiW₁₁O₃₉Zn], défavorisant la formation du dimère par la baisse du coefficient d'activité ($\gamma_{\text{monomère}}$) du [α -PW₁₁O₃₉Co]⁵⁻.



[α -PW₁₁O₃₉Co]⁵⁻ pourrait ainsi également servir pour la réduction de CO₂, mais son utilisation impliquerait des conditions opératoires plus complexes par rapport aux dérivés au silicium et au germanium.

La capacité de ces composés à réduire CO₂ a ensuite été évaluée par deux études de l'équipe de Kozik. L'interaction de CO₂ a été étudiée avec des sels de tetraheptylammonium de POMs monosubstitués réduits en solvant organique. La première étude¹⁴⁷ montre que le transfert de phase d'un TMS-POM préalablement électroréduit dans une solution aqueuse tamponnée, K₆[α-H₂SiW₁₁O₃₉Co], dans le toluène est possible. Dans la seconde étude,¹⁴⁸ le TMS-POM (THA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Ni], est directement réduit dans le solvant organique par photolyse en présence de donneurs d'électron et de protons sacrificiel (éthanol et phénol). Dans les deux cas, le site initialement vacant du métal de transition reste accessible pour la coordination de CO₂, permettant aux TMS-POMs réduits d'interagir avec CO₂ et de se réoxyder. Le dioxyde de carbone semble ainsi être réduit, bien que la nature des produits formés n'ait pas été identifiée.

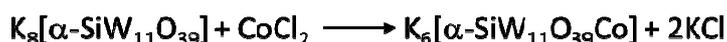
[α-SiW₁₁O₃₉Co]⁶⁻ semble ainsi être un catalyseur potentiel pour l'électroréduction de CO₂.¹⁴⁷ Nous nous proposons ainsi, dans ce chapitre, d'évaluer le potentiel du sel de tetraoctylammonium équivalent, (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co], pour l'électroréduction de CO₂. Le solvant organique choisi pour cette étude est le dichlorométhane, étant donné son caractère non coordinant et sa capacité à dissoudre plusieurs électrolytes et (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co]. L'utilisation de solvants aromatiques, malgré leur caractère également inerte et peu coordinant, est limitée par la faible solubilisation d'électrolytes tels que TBABF₄, empêchant de mener à bien des essais d'électrolyse.¹⁴⁹ L'utilisation d'un mélange toluène-TBABF₄ (1/3 mol/mol) permettrait d'obtenir une conductivité suffisante, ainsi qu'une fenêtre électrochimique large,¹⁵⁰ mais cela impliquerait une forte consommation en TBABF₄.

B. Synthèse de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co]

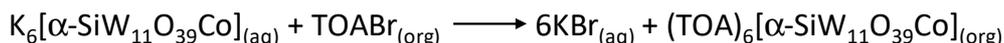
1. Synthèse

Un protocole de synthèse similaire à celui employé pour préparer (THA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co(H₂O)] a été suivi.¹⁴⁵

Le POM monosubstitué [α-SiW₁₁O₃₉Co]⁶⁻ est premièrement obtenu sous la forme d'un sel de potassium par réaction directe entre le POM lacunaire K₈[α-SiW₁₁O₃₉] et le cation métallique Co^{II}. L'équipe de Pope¹⁵¹ effectue cette synthèse en milieu tampon acétate de lithium à température ambiante, puis précipite le produit par l'ajout de KCl. K₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] est alors purifié par recristallisation à l'eau distillée. Afin de limiter au milieu les contaminations à l'acétate, nous menons la réaction entre K₈[α-SiW₁₁O₃₉] et CoCl₂ dans un minimum d'eau à 70°C. La réaction entraîne la substitution du POM lacunaire par Co^{II}, donnant deux équivalents de KCl en solution (voir équation bilan ci-dessous). La solution étant concentrée en potassium, des cristaux rouges de K₆[α-SiW₁₁O₃₉Co(H₂O)].15H₂O sont directement obtenus en revenant à température ambiante et par évaporation lente.



Comme pour $(\text{THA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$, le sel de tetraoctylammonium du TMS-POM est obtenu par transfert de phase¹⁴⁵ de l'anion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$. Le sel de potassium du TMS-POM obtenu $\text{K}_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})].15\text{H}_2\text{O}$ est dissous à l'eau et donne une solution rouge. Celle-ci est mélangée avec une solution incolore de TOABr (6 équivalents par rapport au TMS-POM) dans le toluène. La phase aqueuse devient incolore et la phase organique devient rouge, indiquant l'échange d'un équivalent de $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ pour 6 équivalents de Br^- entre les deux phases (voir équation ci-dessous). Une solution de toluène contenant essentiellement $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ est ainsi obtenue et permet d'éliminer la molécule d'eau coordonnée sur le cobalt en concentrant la solution sous vide ou sous flux d'air comprimé. Un produit vert est ainsi obtenu.



2. Propriétés d'absorption dans le visible

L'étude de la réactivité des POMs monosubstitués au Co^{II} , notamment $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$, est facilitée car ces composés absorbent la lumière visible. Un suivi à l'œil nu suffit pour observer le changement de l'état du TMS-POM.

En effet, l'atome de Co^{II} est simultanément lié à cinq ligands oxo de la structure du POM lacunaire $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ et un sixième site de coordination reste disponible pour fixer de petites molécules (l'eau ou CO_2 par exemple). Ainsi, lorsque le sixième site de Co^{II} est occupé par un ligand, ce TMS-POM acquiert une coloration rouge, liée à la configuration pseudo-octaédrique de Co^{II} (Figure 12). D'un autre côté, lorsque le sixième site de Co^{II} reste vacant, le TMS-POM acquiert une coloration verte, liée à la configuration pyramide à base carré du Co^{II} .¹³⁸

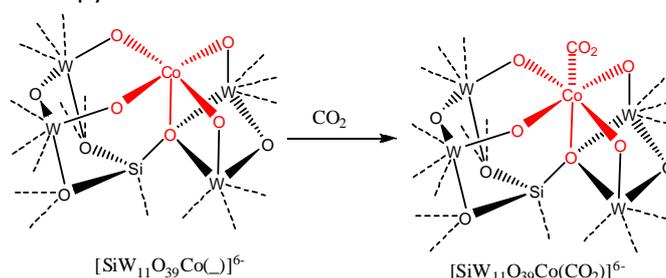


Figure 12 Représentation de l'environnement proche du métal de transition Co^{II} inclus dans la lacune du POM contenant un site vacant (pentacoordiné en configuration pyramide à base carrée) et après coordination de CO_2 (hexacoordiné en configuration pseudo-octaédrique).

De plus, les hétéropolytungstates de structure Keggin et Well-Dawson sont connus pour prendre une coloration bleu intense en se réduisant, liée aux de transfert de charge $\text{W}^{\text{V}}\text{-W}^{\text{VI}}$. Le ligand POM lacunaire de $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$ induit ainsi une coloration supplémentaire lors des études électrochimiques. Ce phénomène est observé pour un grand nombre d'autres hétérotungstates,¹⁵² notamment pour le TMS-POM équivalent réduit $[\alpha\text{-H}_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$.¹⁴⁷

Ainsi, $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ et $(\text{THA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ présentent les mêmes changements de couleur en fonction des cas :

- Du rouge au vert : lorsque la solution de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ est rendue anhydre, en évaporant le toluène lors de la synthèse.
- Du vert au rouge : lors d'une contamination ou lors d'ajout d'eau, d'acide ou de CO_2 .
- Lorsque la solution devient bleue : $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ est réduit.
- Du bleu vers la coloration initiale : $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ réduit est réoxydé.

C. Analyses électrochimiques : étude de la solution verte de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$

L'étude de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ commence par l'analyse de son comportement électrochimique dans la solution électrolytique (dichlorométhane + 0,1 M en TBABF_4). Ces conditions d'étude sont similaires à celles menées par l'équipe de Kozik et permettent de comparer les résultats obtenus avec ceux de $(\text{THA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$.¹⁴⁷ Tous les potentiels sont reportés par rapport à l'électrode de référence au calomel dans une solution de LiCl à 1 M.

1. Voltampérométrie de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ sous Argon

Des études par voltampérométries sur électrode d'amalgame Au/Hg ont ainsi été menées sur une solution de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$.

En voltampérométrie cyclique (Figure 13), une réduction quasi-réversible à $E^\circ ((E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2) = -1,47$ V (pics cathodiques à -1,55 V et anodique à -1,39 V) est observée. Cette observation correspond à celle précédemment décrite par l'équipe de Kozik.¹⁴⁷ Il est intéressant de souligner que l'intensité des pics de réduction du TMS-POM est du même ordre de grandeur que celui de la réduction de la trace d'oxygène.

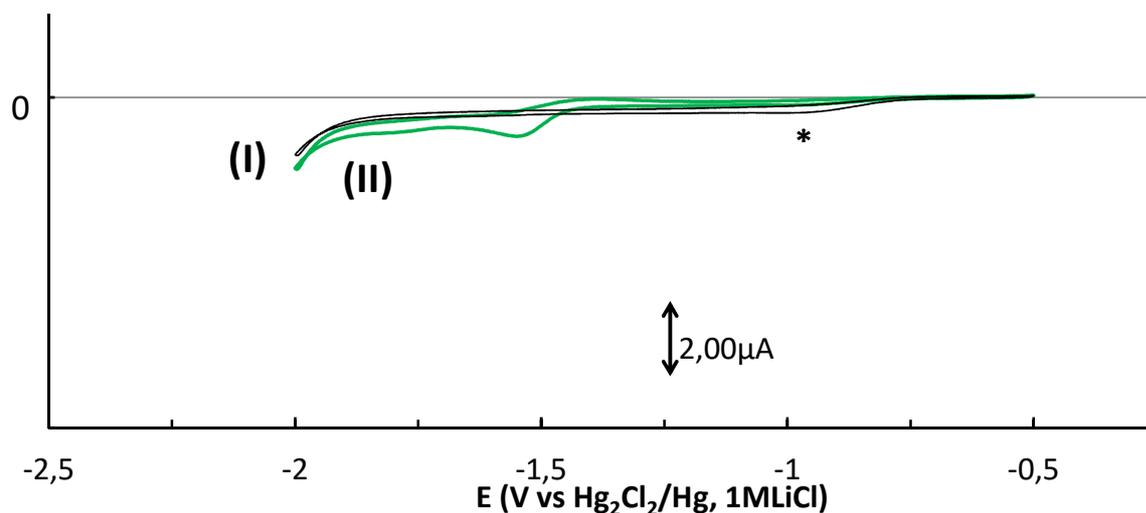


Figure 13 Comparaison des voltampérométries cycliques, à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode d'amalgame Au/Hg , dichlorométhane + 0,1 M de TBABF_4 sous argon (courbe I, en noir) en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe II, en vert). (* : réduction liée à des traces d'oxygène)

En voltampérométrie hydrodynamique (Figure 14), il est également possible d'observer une réduction à $E_{1/2} = -1,59$ V sous la forme d'une vague. Le second processus de réduction n'est pas observable, dû à sa faible intensité.

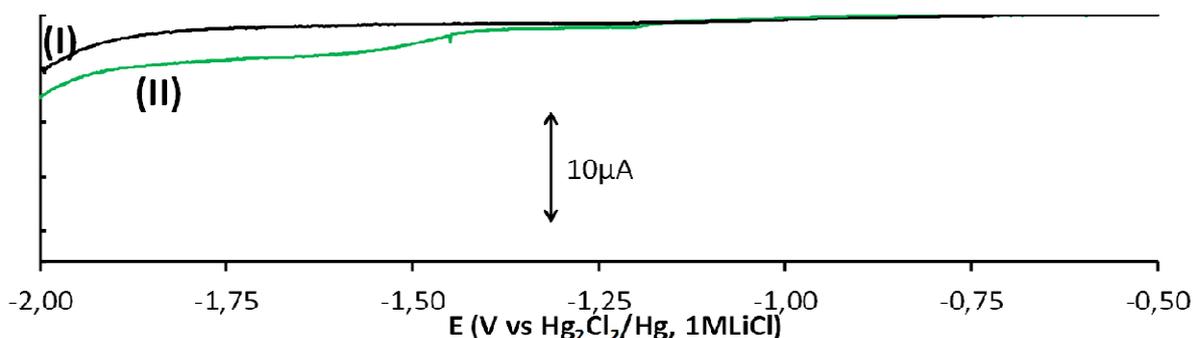


Figure 14 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à 10 mV.s^{-1} et $1000 \text{ tours.min}^{-1}$, électrode tournante d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1 \text{ M}$ de TBABF_4 sous argon (courbe I, en noir) en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe II, en vert).

2. Réduction de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ sous Argon :

Dans son étude, l'équipe de Kozik effectue la réduction préalable $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$ dans une solution aqueuse tamponnée à l'acétate ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOLi}$ à $0,1 \text{ M}$),¹⁴⁷ avant transfert de phase du TMS-POM réduit. Après lavage à l'eau, une solution de TMS-POM réduit protoné $(\text{THA})_6[\alpha\text{-H}_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ dans le toluène est obtenue.

Des essais d'électrolyse de la solution $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ dans la solution électrolytique ont ainsi été réalisés aux potentiels de $-1,5 \text{ V}$, $-1,7 \text{ V}$ et $-1,8 \text{ V}$. L'objectif était d'obtenir son équivalent n réduit non protoné, $(\text{TOA})_6(\text{TBA})_n[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$. Les conditions sont répertoriées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 Surface de la nappe de mercure et potentiel appliqué à celle-ci pour différents essais d'électrolyse, ainsi que les courants paliers atteints après 10 minutes d'électrolyse et la coloration initiale et finale de la solution de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ à $1 \text{ mM} + 0,1 \text{ M TBABF}_4$ dans le dichlorométhane dégazé à l'argon.

Essai	Surface WE (cm^2)	Potentiel appliqué (V)	Courant palier (mA)	Coloration initiale	Coloration finale
1	1,5	-1,5	-0,1	Vert	Vert
1 (suite)	1,5	-1,7	-0,1	Vert	Vert
2	2,5	-1,7	-0,1	Vert	Vert
2 (suite)	2,5	-1,8	-0,6	Vert	Vert

Pour l'ensemble des électrolyses, les solutions initialement vertes n'ont pas changé de couleur vers le bleu (Tableau 1).

De plus, les courants de réduction obtenus sont proches de ceux observés lors de l'électrolyse sans TMS-POM (environ $100 \mu\text{A}$ contre $50 \mu\text{A}$ pour le blanc, à l'exception de l'électrolyse à $-1,8 \text{ V}$). La Figure 15 illustre l'évolution faible du courant de réduction et de la charge électrique consommée par le système, proche de l'évolution obtenue lors des essais sans TMS-POM.

L'ensemble de ces éléments suggère que $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ n'est pas réduit dans ces conditions.

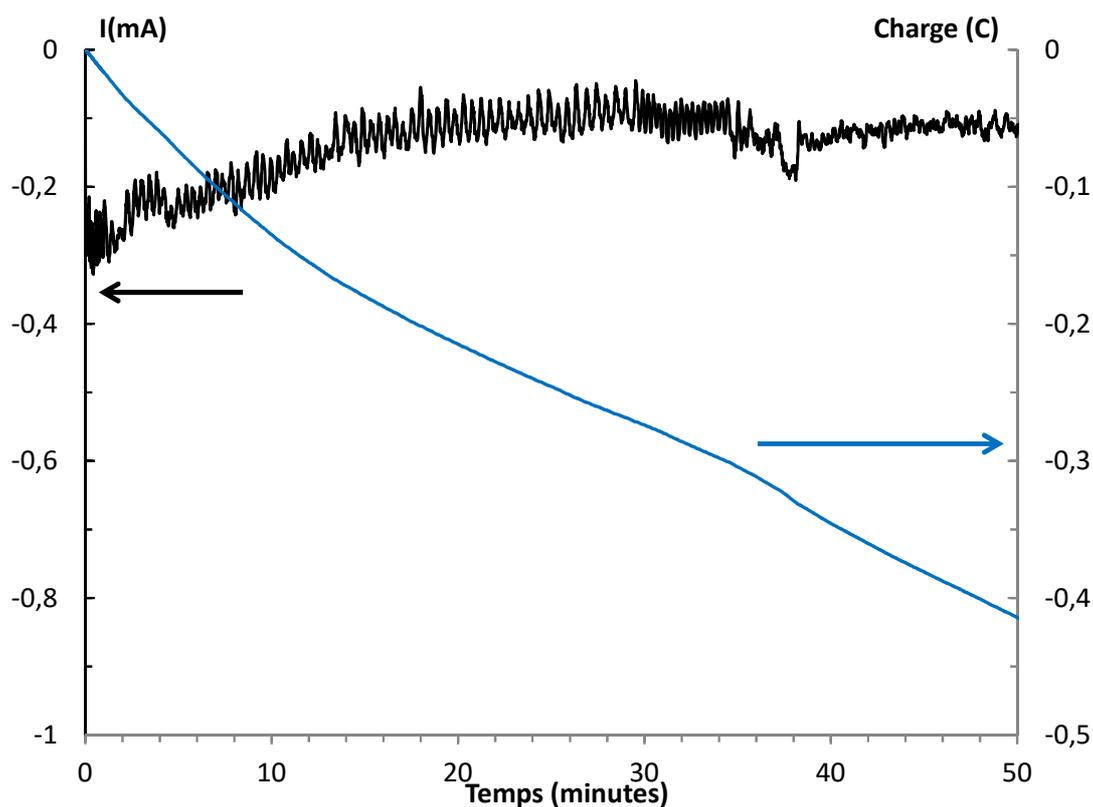


Figure 15 Electrolyse (Tableau 1, essai 1) d'une solution électrolytique (dichlorométhane + 0,1 M de TBABF₄) sous argon en présence de (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co] à 1 mM au potentiel de -1,7V sur une nappe de mercure (ϕ=2,5cm). En noir, le suivi du courant de réduction au cours du temps. En bleu, le suivi de la charge consommée au cours du temps.

3. Interprétation

Les essais d'électrolyse montrent clairement que (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] n'est pas réduit à des potentiels allant jusqu'à -1,8 V dans la solution électrolytique. Les faibles courants de réduction observés par voltampérométrie ne peuvent donc pas être associés à la réduction de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co]. Nous pouvons donc nous questionner sur la présence et les effets de contaminants dans la solution d'étude.

Lors des travaux sur le TMS-POM (THA)₅[α-PW₁₁O₃₉Co],^{147,145} des analyses par spectroscopie RMN ³¹P ont mis en évidence différents dérivés de (THA)₅[α-PW₁₁O₃₉Co]. En effet, ce TMS-POM est susceptible d'interagir avec différentes molécules présentes dans la solution et également de se dimériser. Parmi les différents dérivés observés, l'un d'entre eux est attribué à l'interaction de [α-PW₁₁O₃₉Co]⁵⁻ avec un contaminant issu du transfert de phase, l'ion bromure, formant [α-PW₁₁O₃₉Co(Br)]⁶⁻.

Comme pour la formation de (THA)₅[α-PW₁₁O₃₉Co], il est envisageable que lors du transfert de phase de K₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] avec TOABr, des ions bromures contaminent l'échantillon de TMS-POM. Cette contamination aux ions bromure est effectivement observée lors des études en voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (Figure 16). Plusieurs processus d'oxydation sont en effet observés à des potentiels positifs, entre 0,5 V et 1,57 V, pouvant correspondre à l'oxydation d'ions bromure et du métal de transition Co^{II}.

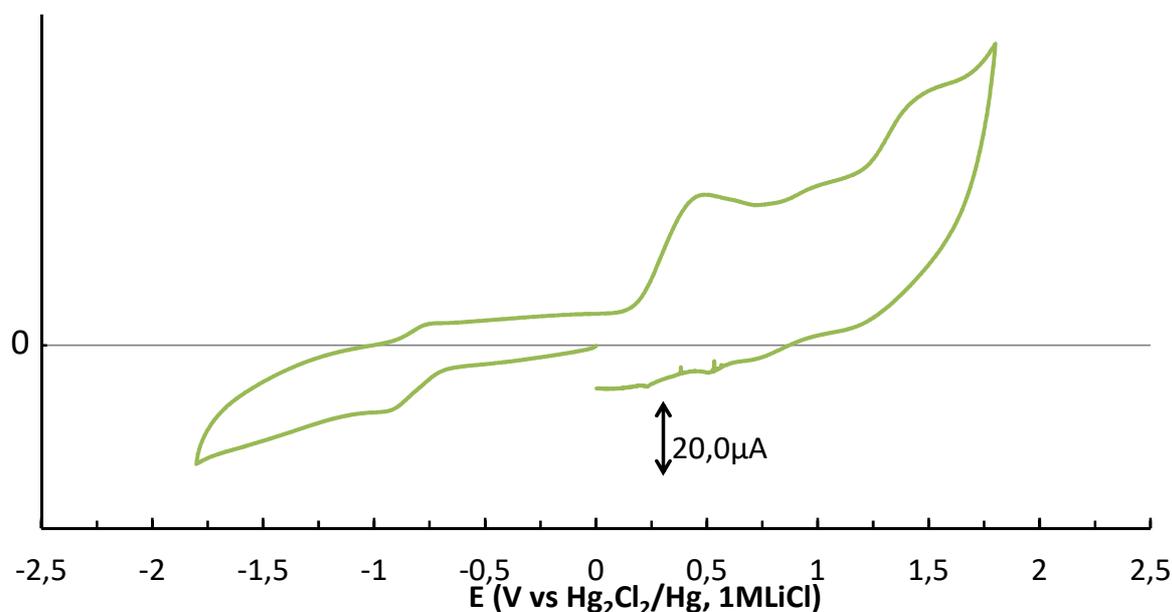


Figure 16 Voltampérogramme cyclique, à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, dichlorométhane + $0,1 \text{ M}$ de TBABF_4 sous argon en présence de 5 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$

En plus des ions bromure, des contre cations contaminent également l'échantillon de TMS-POM. Dans notre cas d'étude, contrairement aux résultats obtenus par l'équipe de Kozik,¹⁴⁷ des analyses par spectroscopie de flamme écartent la possibilité d'une contamination au potassium. En revanche, des analyses en RPE-hyScore et des dosages acido-basique avec TBAOH montrent que les échantillons de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ contiennent environ $0,1$ équivalent de proton par TMS-POM.¹⁵³ Ces résultats vont également dans le sens des observations faites par l'équipe de Finke sur la protonation et la contamination par les ions bromure dans les échantillons de TMS-POM qui ont subi un transfert de phase.¹⁴¹

La solution verte de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ peut ainsi contenir en faibles proportions des espèces protonées (liées à un anion bromure ou pas) comme $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-HSiW}_{11}\text{O}_{39}\text{CoBr}]$ et/ou $(\text{TOA})_5[\alpha\text{-HSiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$. Or, il est connu que la présence d'acide facilite aussi bien la réduction des hétéropolytungstates,^{154,155} que d'autres types de POM.¹⁵⁶⁻¹⁵⁹ Ainsi, $[\alpha\text{-H}_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$ peut être généré en milieu tampon¹⁴⁷ et les faibles proportions d'espèces protonées seraient à l'origine du signal observé au voltampérogramme, Figure 13.

D. Réactivité vis-à-vis de CO_2

A une solution de $(\text{THA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$, il a été montré que la saturation de la solution en CO_2 induit une exaltation du courant de réduction obtenue en voltampérométrie cyclique.¹⁴⁷ Nous avons ainsi choisi d'étudier en détail l'interaction entre CO_2 et $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$. Des études antérieures prouvent l'interaction entre $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$ et CO_2 , provoquant un changement de couleur du vert au rouge, suivi par spectrométrie UV-visible,¹⁴⁵ et modifiant les bandes de vibration de CO_2 , suivi par spectrométrie IR.¹⁶⁰ La majorité du TMS-POM se trouve ainsi sous la forme $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{CO}_2)]$, sous CO_2 .

1. Voltampérométrie de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ sous CO_2

Nous commençons par mener une analyse par voltampérométrie de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ sous CO_2 , similaire à celle réalisée avec $(\text{THA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$,¹⁴⁷ afin de vérifier l'interaction entre ce TMS-POM et CO_2 .

La voltampérométrie cyclique sur électrode d'amalgame Au/Hg de la solution de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{CO}_2)]$ sous CO_2 montre des pics de réduction à -1,64 V et -1,92 V (Figure 17). Le premier pic est environ 6 fois plus intense que sous atmosphère d'argon (Figure 13). De même, le pic retour à -1,34 V, lié à la réduction à -1,64 V, s'intensifie. Enfin, un nouveau pic retour plus important apparaît à -1,08 V et est lié au pic de réduction à -1,92 V.

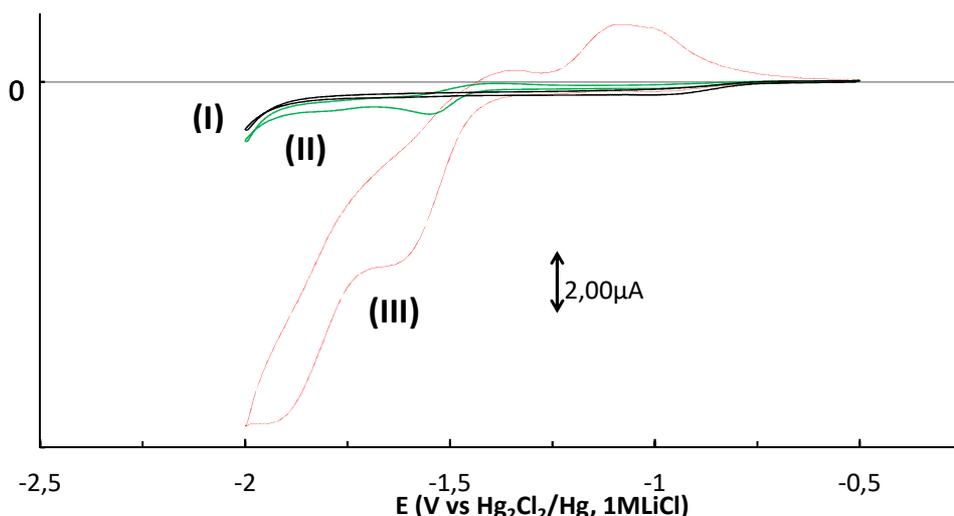


Figure 17 Comparaison des voltampérométries cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sur électrode d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + 0,1M de TBABF_4 sous argon (courbe I, en noir) en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe II, en vert) et sous CO_2 en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe III, en rouge).

De même, par voltampérométrie hydrodynamique (Figure 18), sous CO_2 , il est possible d'observer une vague de réduction mal définie à $E_{1/2} = -1,67$ V avec un pied de vague apparemment proche de celui observé sous argon. Une seconde vague de réduction vers -1,9 V est identifiable par un léger changement de pente au cours du balayage.

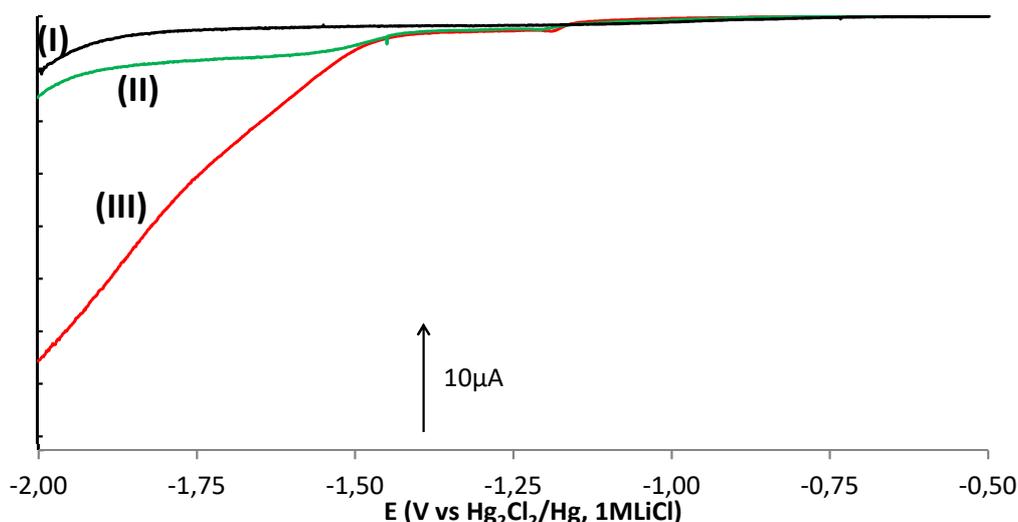


Figure 18 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 1000 tours. min^{-1} , électrode tournante d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + 0,1 M de TBABF_4 sous argon (courbe I, en noir) en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe II, en vert) et sous CO_2 en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe III, en rouge).

2. Essai d'électrolyse de CO₂ avec (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co]

En présence de CO₂, les courants de réduction sont ainsi exaltés pour les potentiels inférieurs à -1,4 V. Un nouveau pic retour apparaît, mais les réactions de réduction observées restent irréversibles. Afin de mieux comprendre l'origine de ces exaltations, des électrolyses exploratoires sont menées sous différentes conditions.

Au cours des électrolyses, de forts courants sont observés en début d'électrolyse, puis un courant palier est atteint. C'est notamment avant d'atteindre ce palier que la solution bleuit fortement. Dans le cas de l'essai 1, l'intensité du courant observé était particulièrement élevée étant donné la plus grande surface de la nappe de mercure (Tableau 2, quantité de charge consommée).

Des augmentations du courant de réduction ont été observées, ainsi que des changements de couleur du bleu au rouge, mais elles sont a priori corrélées à des contaminations à l'air (lors de l'essai 1, la solution devient rouge en 2h d'électrolyse). En effet, lors de ces études exploratoires, l'étanchéité n'a pas été assurée par les septums une fois percés. Pour la suite des études, les échanges de gaz seront davantage limités par l'ajout de graisse aux régions percés.

Les résultats obtenus lors de ces essais d'électrolyses montrent que CO₂ est sélectivement réduit en CO. Le Tableau 2 reporte les suivis de production de CO menés. Un rendement faradique de 18% pour la production de CO, pour une charge totale consommée de 3,7C (équivalent à 6,9 μmol d'électrons), a été obtenu en 1h20. Néanmoins peu de CO a pu être formé (3,5.10⁻⁶mol, pour 1.10⁻⁴mol de POM, soit TON=0,035 mol_{CO}/mol_{POM} et TOF=0,027 mol_{CO}/mol_{POM}.h⁻¹) et un temps de latence semble nécessaire avant la formation de CO (de 0,1 μmol_{CO} en 50 min à 3,5 μmol_{CO} en 1h20).

Tableau 2 Quantité de CO (analyse par CPG-FID de la phase gazeuse), charge consommée, rendements faradiques et TON mesurés pendant différents temps d'électrolyses. Conditions : Electrolyse au potentiel de -1,5 V sur une nappe de mercure (Ø≈ 1,5 cm pour l'essai 2 et 2,5 cm pour l'essai 1) d'une solution de 10 mL pour l'essai 2 et 20 mL pour l'essai 1 de (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co] (2 mM pour l'essai 2 et 5 mM pour l'essai 1) + 0.1 M TBABF₄ dans le dichlorométhane saturé en CO₂. Pour l'essai 1, la solution bleuit rapidement, puis devient rose au bout de 2h d'électrolyse, suggérant une contamination à l'air. Pour l'essai 2, plusieurs traces d'air ont été détectées par CPG-FID

Essai	Durée	CO produit (μmol)	TON (mol _{CO} /mol _{POM})	Charge transférée (C)	Equivalents d'électrons (μmol)	Rendement Faradique (%)
1	50min	0,10	0,00	2,5	26	0,7
1	1h20	3,5	0,04	3,7	38	18
2	15min	0	0,00	0,12	1,2	0,0
2	30mn	0	0,00	0,25	2,6	0,0
2	1h00	0,14	0,01	0,51	5,3	5,1
2	1h40	0,20	0,01	0,76	7,9	5,1

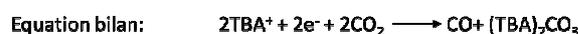
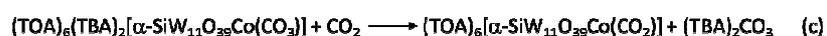
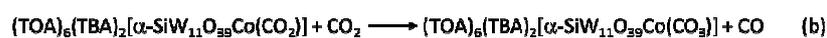
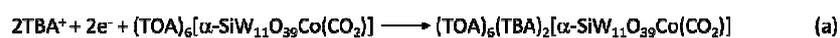
3. Interprétation

Contrairement aux électrolyses de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] sous gaz inerte, sous CO₂ le changement de la couleur initiale du rouge au bleu montre clairement que le TMS-POM sous la forme (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co(CO₂)] a été réduit. Cette réduction a ainsi été permise par la coordination de CO₂ sur le cobalt : le caractère π-accepteur de CO₂ permettrait alors une délocalisation des charges supplémentaires injectées sur le POM, facilitant sa réduction.

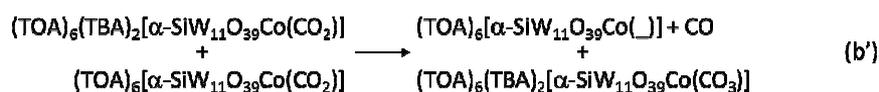
Les deux processus de réduction observés en voltampérométries cyclique et hydrodynamique, bien que proches en potentiel de ceux obtenus sous argon, correspondent donc à deux processus de réduction de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{CO}_2)]$ et ne sont pas liés aux impuretés détectées sous argon.

Il est à noter que les processus électrochimiques ont lieu à différentes échelles de temps entre les études par voltampérométrie cyclique et par électrolyse. Ainsi, l'accroissement et l'irréversibilité des pics de réduction observés en voltampérométrie cyclique (Figure 17) sont peu influencés par le processus d'électroréduction de CO_2 en CO (fréquence associée aux balayages = 120 h^{-1} contre $\text{TOF} = 0,027 \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{POM}}\cdot\text{h}^{-1}$). Le TMS-POM $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{CO}_2)]$ se réduirait ainsi plus vite qu'il n'est réoxydé par interaction avec CO_2 . Ceci est en adéquation avec la coloration progressive et intense de la solution vers le bleu en cours d'électrolyse et avec le temps de latence observé pour la production de CO , liée à l'accumulation du TMS-POM réduit $(\text{TOA})_6(\text{TBA})_2[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{CO}_2)]$ avant la formation lente de CO .

Nous pouvons ainsi supposer, comme l'ont également fait d'autres auteurs précédemment,^{25,102,161} que CO_2 est réduit en CO par réduction dissociative, générant des carbonates. Ceci correspondrait à une dissociation réductrice de CO_2 :



Une alternative à l'équation (b) est celle où la molécule de CO_2 réagissant avec $(\text{TOA})_6(\text{TBA})_2[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{CO}_2)]$ soit coordonnée avec le POM :



L'ensemble de ces mécanismes intègre à la fois la faible affinité observée de $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$ avec le CO (*vide infra*) et aussi la faible affinité du sel de carbonate $(\text{TBA})_2\text{CO}_3$ avec $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$.¹⁴⁵ L'équation (c) intègre le fait que, sous barbotage en continu de CO_2 , la solution de TMS-POM réduit $(\text{TOA})_6(\text{TBA})_2[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{CO}_2)]$ se réoxyde complètement plus vite. Néanmoins, l'équation (b') reste envisageable, car le TMS-POM permet indirectement de solubiliser CO_2 en interagissant avec. Enfin, l'équation (b) et/ou (b') seraient les étapes cinétiquement limitantes du mécanisme proposé.

Il est important de noter, qu'étant donné la faible production de CO , les 0,1 équivalents de protons par TMS-POM suffisent pour justifier la réduction à deux électrons et deux protons de CO_2 . Nous pouvons néanmoins considérer que l'effet des protons est minimisé par la formation ultérieure de sel de bicarbonate TBAHCO_3 .

E. Analyse électrochimique des effets liés aux ajouts d'eau et de TBAHSO₄

Puisque la réduction de CO₂ en molécules plus complexes (comme l'acide formique, le formate ou le formaldéhyde par exemple) nécessite l'apport de protons, différents additifs doivent être testés. Une première approche consiste à tester l'ajout d'acides de Brønsted faibles, notamment l'eau. L'addition de différents acides faibles, jusqu'à plusieurs fois molaires, ont permis d'améliorer les performances de plusieurs systèmes en réduction catalytique de CO₂ en CO, sans compromettre la sélectivité de la réaction (en gardant une faible réduction des protons).^{33,50,162}

L'étude précédente montre ainsi une faible activité pour l'électroréduction de CO₂ en CO. Ceci vient de la faible activité de (TOA)₆(TBA)₂[α-SiW₁₁O₃₉Co(CO₂)] pour la dissociation réductrice de CO₂. Néanmoins, le TMS-POM réduit et biprotoné équivalent (THA)₆[α-H₂SiW₁₁O₃₉Co] s'est également avéré réactif vis-à-vis de CO₂. Il est ainsi intéressant de tester l'ajout de sources de protons, afin de vérifier si des produits autres que CO sont obtenus.

Dans le cas de notre étude, nous pouvons également nous attendre à ce que l'ajout d'eau soit bénéfique pour la réduction de CO₂. En effet, l'eau en petite quantité tend à stabiliser CO₂ coordonné sur (THA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] au lieu de le substituer.¹⁴⁵

1. Influence de l'eau

Il est tout d'abord important de noter que l'eau n'est pas miscible dans le dichlorométhane. Néanmoins, dans la mesure où (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] y est dissous, nous pouvons nous attendre à pouvoir hydrater le POM contenu dans le DCM. En effet, à l'ajout d'un équivalent d'eau par rapport au TMS-POM, une molécule de H₂O se coordine au métal de transition Co^{II}, formant (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co(H₂O)] et donnant à la solution une coloration rouge caractéristique. Puis, les ligands oxo à la surface du TMS-POM permettent d'attirer des molécules d'eau par liaison hydrogène. La saturation n'est atteinte qu'au bout de 100 équivalents ajoutés (pour 1 mM du TMS-POM, soit 100 mM d'eau en tout).

L'influence de l'eau est alors évaluée à partir des variations observées par voltampérométries cyclique et hydrodynamique par ajouts successifs d'eau.

Des études préliminaires par voltampérométrie cyclique sur électrode au carbone vitreux ont montré qu'à l'ajout progressif d'eau (de 0 mM à 100 mM) dans la solution verte de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co], aucune modification de la réponse électrochimique n'est observée. Tout comme pour (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co], (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co(H₂O)].xH₂O n'est pas réduit pour des potentiels appliqués à la cathode allant jusqu'à -2,0V vs. Hg₂Cl₂/Hg (LiCl 1M). Nous avons donc étudié l'influence de l'eau en présence de CO₂.

Pour l'ensemble des voltampérométries cycliques effectuées sur électrode d'amalgame Au/Hg en solution de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co], sous une atmosphère de CO₂ et avec des concentrations en eau allant de 0 mM à 100 mM, des allures similaires sont obtenues (Figure 19). De même, en voltampérométrie hydrodynamique (Figure 20), l'allure des vagues est similaire quel que soit la quantité d'eau ajoutée.

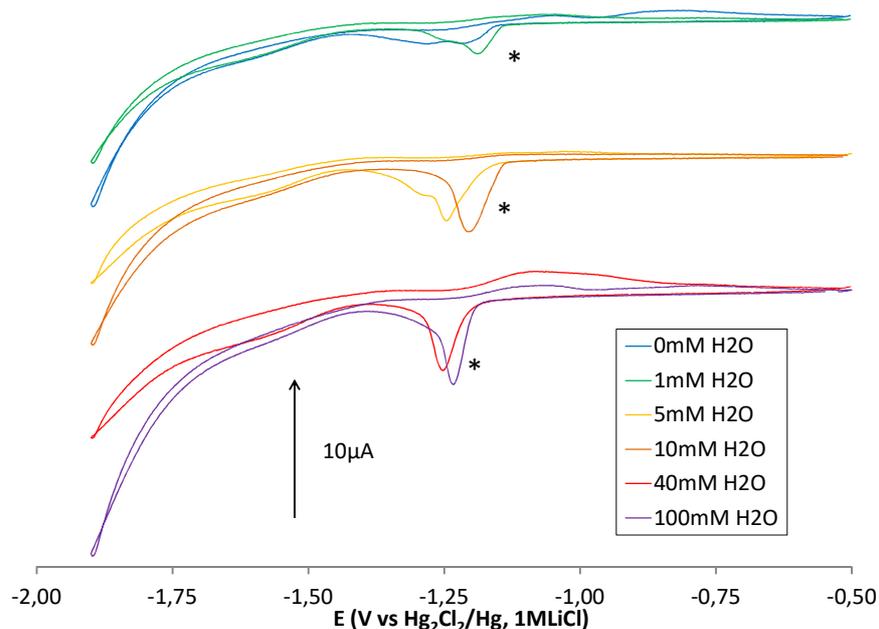


Figure 19 Comparaison des voltampérométries cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sur électrode d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + 0,1 M de TBABF_4 sous CO_2 en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ + 0 mM (en bleu), 1 mM (en vert), 5 mM (en jaune), 10 mM (en orange), 40 mM (en rouge) et 100 mM (en violet) d'eau. (* : malgré les balayages préliminaires, des pics de désorptions subsistent).

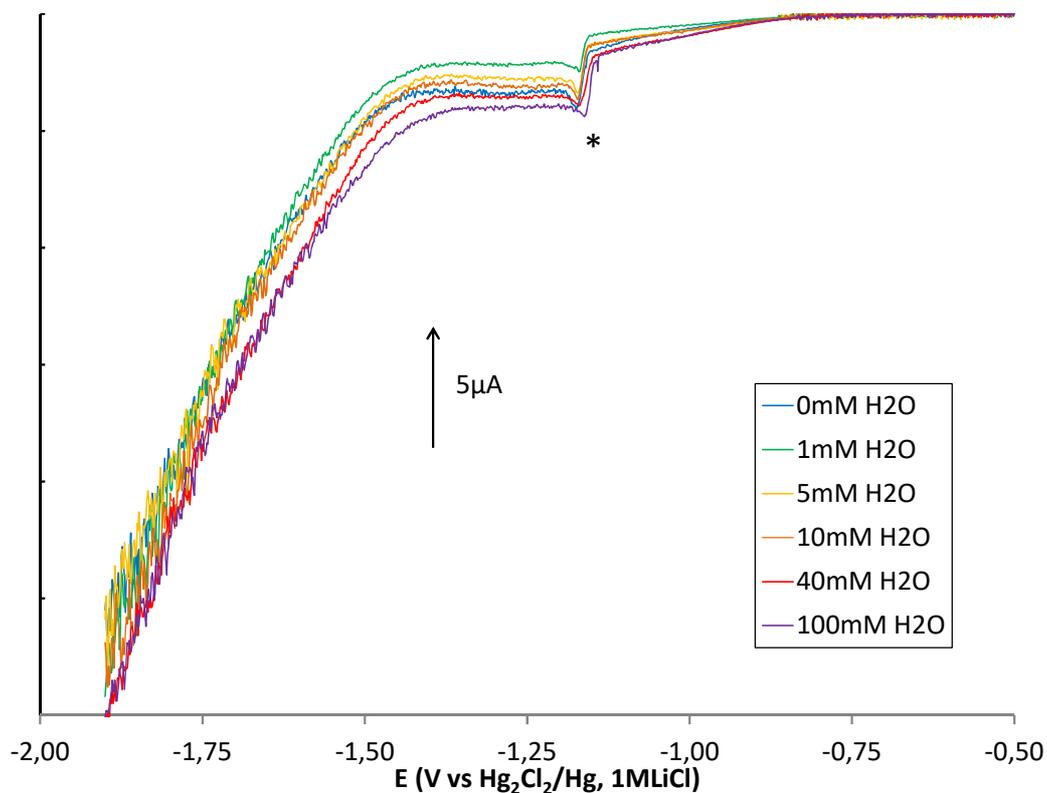


Figure 20 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 1000 tours. min^{-1} , sur électrode tournante d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + 0,1M de TBABF_4 sous CO_2 en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ + 0 mM (en bleu), 1 mM (en vert), 5 mM (en jaune), 10 mM (en orange), 40 mM (en rouge) et 100 mM (en violet) d'eau. (* : malgré les balayages préliminaires, des pics de désorptions subsistent).

Ces études montrent que l'ajout de faibles quantités d'eau n'a que peu d'influence sur la réduction de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ en présence d'argon ou de CO_2 .

Nous avons alors fixé une valeur arbitraire de 40 équivalents d'eau par rapport au POM. Plusieurs aspects justifient cet ajout d'eau :

- Travailler dans des conditions moins contraignantes (barbotage préalable des gaz dans du DCM sorti de bouteille au lieu du DCM distillé et séché).
- Meilleure reproductibilité (la solution de POM dans la solution de DCM + TBABF_4 est particulièrement hygroscopique : le captage de l'eau contenue dans l'air ambiant s'observe à l'œil, par le changement de couleur du vert au rouge).
- L'ajout d'un large excès permet de fixer la concentration en eau dans la solution en cours d'électrolyse. L'eau étant le principal coproduit de la réduction de CO_2 en présence de protons.
- L'ajout d'un excès d'eau ne semble pas affecter significativement la coordination de CO_2 par le TMS-POM

2. Influence de l'acide TBAHSO_4 sous gaz inerte

Afin de favoriser la réduction de CO_2 , l'une des possibilités est d'ajouter TBAHSO_4 dans le milieu réactionnel. L'avantage de ce sel est d'être soluble dans le dichlorométhane et de posséder le même cation que le sel de fond.

Une étude préliminaire, en absence de CO_2 , est ainsi menée afin d'évaluer son influence sur la réponse électrochimique du TMS-POM, en variant la concentration en TBAHSO_4 de 0 à 20 mM (avec l'ajout préalable de 40 mM d'eau). Il en ressort qu'à l'ajout progressif de TBAHSO_4 , le courant de réduction du TMS-POM tend à augmenter jusqu'à 10 mM d'acide ajouté. Au-delà, aucune évolution supplémentaire n'est observée.

La voltampérométrie hydrodynamique (Figure 22) montre qu'en présence de 10 équivalents de TBAHSO_4 , l'intensité du courant de réduction est augmentée d'environ 10 fois par rapport à la solution non acidifiée. Cette augmentation est également observée par voltampérométrie cyclique (Figure 21). Deux pics semblent se distinguer : le premier à -1,45 V apparaît comme un épaulement à mi-hauteur d'un second à -1,64 V vs. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (LiCl 1M). Un pic retour intense à -1,03 V apparaît également et est associé à la formation du second pic à -1,64V.

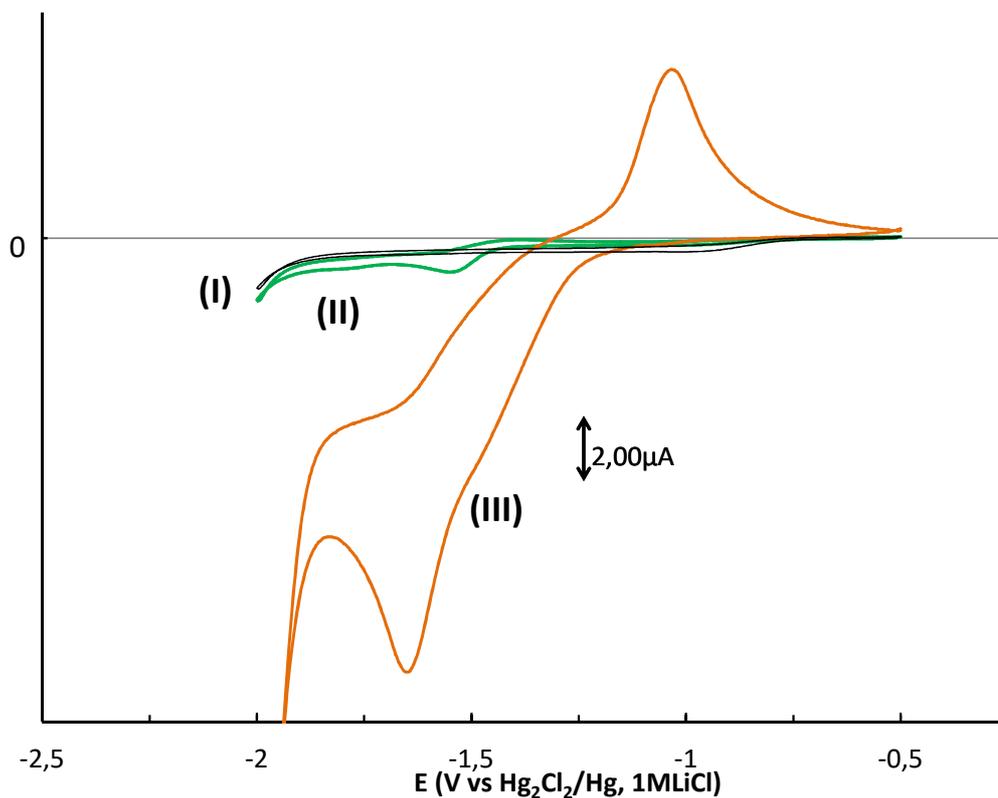


Figure 21 Comparaison des voltampérométries cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sur électrode d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1\text{M}$ de TBAF_4 sous argon (courbe I, en noir) en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe II, en vert) + 10 mM de TBAHSO_4 (courbe III, en orange).

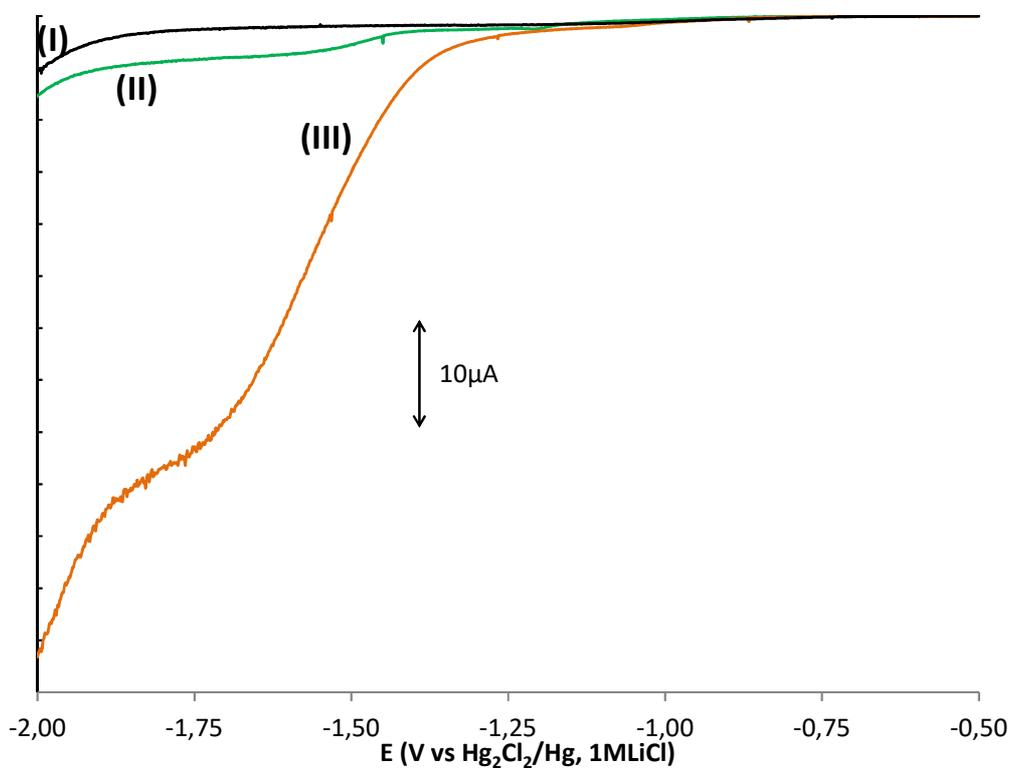


Figure 22 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1000\text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$, électrode tournante d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1\text{M}$ de TBAF_4 sous argon (courbe I, en noir) en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (courbe II, en vert) + 10 mM de TBAHSO_4 (courbe III, en orange).

Dans cette étude nous retrouvons l'effet typique des acides sur la réponse électrochimique des POM.¹⁵⁴⁻¹⁵⁹ Le potentiel du processus d'électroréduction de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ devient moins négatif et devient accessible dans la fenêtre d'étude électrochimique.

Nous pouvons remarquer une certaine similitude des effets de TBAHSO_4 et de CO_2 sur $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$: dans les deux cas, le courant de réduction de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ est augmenté (six fois dans le cas de CO_2 et dix fois dans le cas de TBAHSO_4). L'augmentation modérée du courant de réduction suggère que le processus d'électroréduction des protons doit être limité., en présence de TBAHSO_4 . TBAHSO_4 est ainsi acide potentiel pour améliorer les performances de la réduction électroassisté de CO_2 par $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$.

3. Effets simultanés de l'addition de TBAHSO_4 et de CO_2

A l'ajout de TBAHSO_4 , la réponse électrochimique de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ est fortement modifiée et de nouveaux états réduits vraisemblablement protonés deviennent accessibles. Il devient ainsi intéressant d'étudier son comportement en présence de CO_2 .

Nous pouvons tout d'abord observer, que ce soit pour les voltampérométries cycliques (Figure 23) ou hydrodynamiques (Figure 24) sous CO_2 , que lors de l'ajout de TBAHSO_4 , de 0 à 10 mM, les courants de réduction et de réoxydation augmentent progressivement. Le pied des pics et vagues de réduction évoluent également vers des potentiels moins négatifs. Enfin, le pic initialement à -1,64 V, semble se dédoubler à partir de 10 mM d'acide. Un premier pic à -1,45 V apparaît comme un épaulement à mi-hauteur du second pic à -1,64 V. Puis au-delà de 10 mM de TBAHSO_4 , l'allure des voltampérométries cesse d'évoluer.

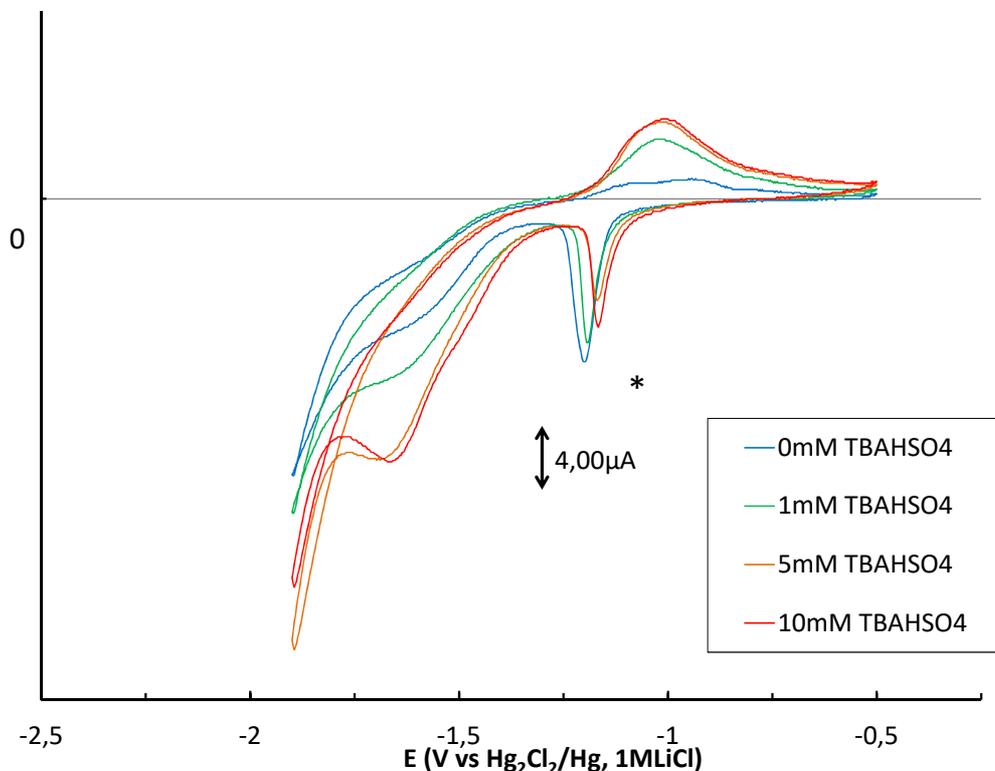


Figure 23 Comparaison des voltampérométries cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous CO_2 en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}] + 40\text{ mM H}_2\text{O} + 0\text{ mM}$ (en bleu), 1 mM (en vert), 5 mM (en orange) et 10 mM (en rouge) de TBAHSO_4 . (* : malgré les scans préliminaires, des pics de désorption subsistent).

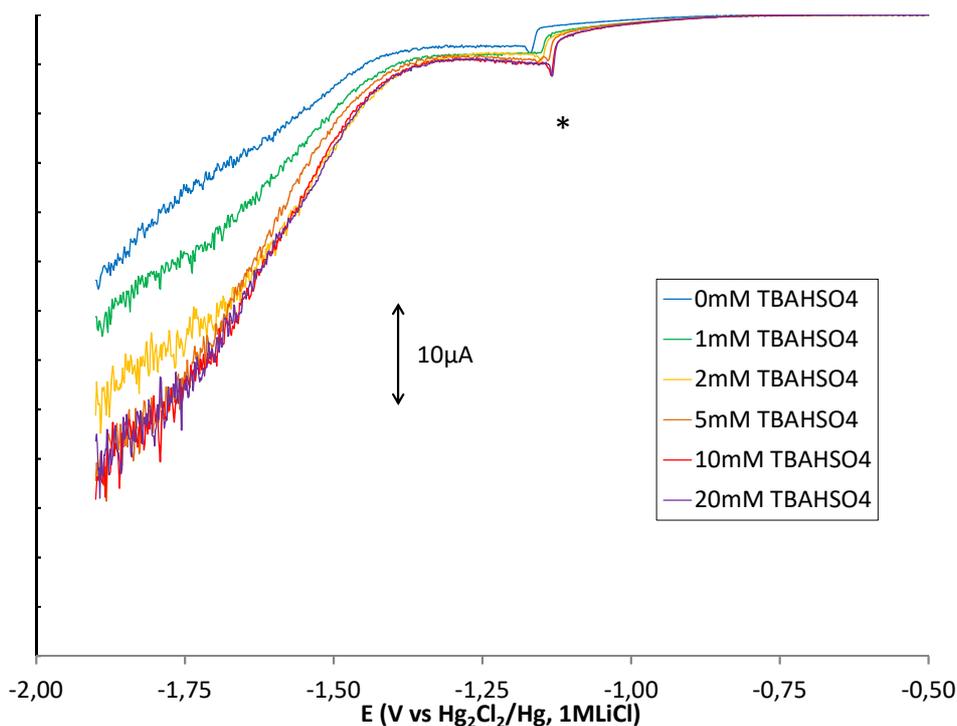


Figure 24 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à 10 mV.s^{-1} et $1000 \text{ tours.min}^{-1}$, électrode tournante d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1 \text{ M}$ de TBAF_4 sous CO_2 en présence de 1 mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ + 40 mM H_2O + 0 mM (en bleu), 1 mM (en vert), 5 mM (en orange) et 10 mM (en rouge) de TBAHSO_4 . (* : malgré les scans préliminaires, des pics de désorptions subsistent).

Ainsi, comme lors de l'étude d'ajout de TBAHO_4 sous gaz inerte, les courants de réduction augmentent progressivement, ainsi que les potentiels associés. Néanmoins, la réponse électrochimique de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ en présence de TBAHSO_4 et de CO_2 devient similaire à celle en présence d'acide et sous gaz inerte (épaulement du pic de réduction et pic retour d'oxydation similaire). Il est aussi intéressant de comparer le comportement d'une solution préalablement acidifiée sous barbotage de CO_2 .

Que ce soit par voltampérométrie cyclique (Figure 25) ou hydrodynamique (Figure 26), des résultats similaires sont observés : le barbotage de CO_2 dans une solution contenant initialement $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ acidifié par TBAHSO_4 ne provoque que peu de changements (des courbes orange aux courbes bleue), que ce soit en termes d'intensité ou de potentiel des pics de réduction. Seul le pic retour en voltampérométrie cyclique semble de manière reproductible affecté par le barbotage au CO_2 . Celui-ci est élargi et décalé vers les potentiels positifs à $-0,99 \text{ V}$.

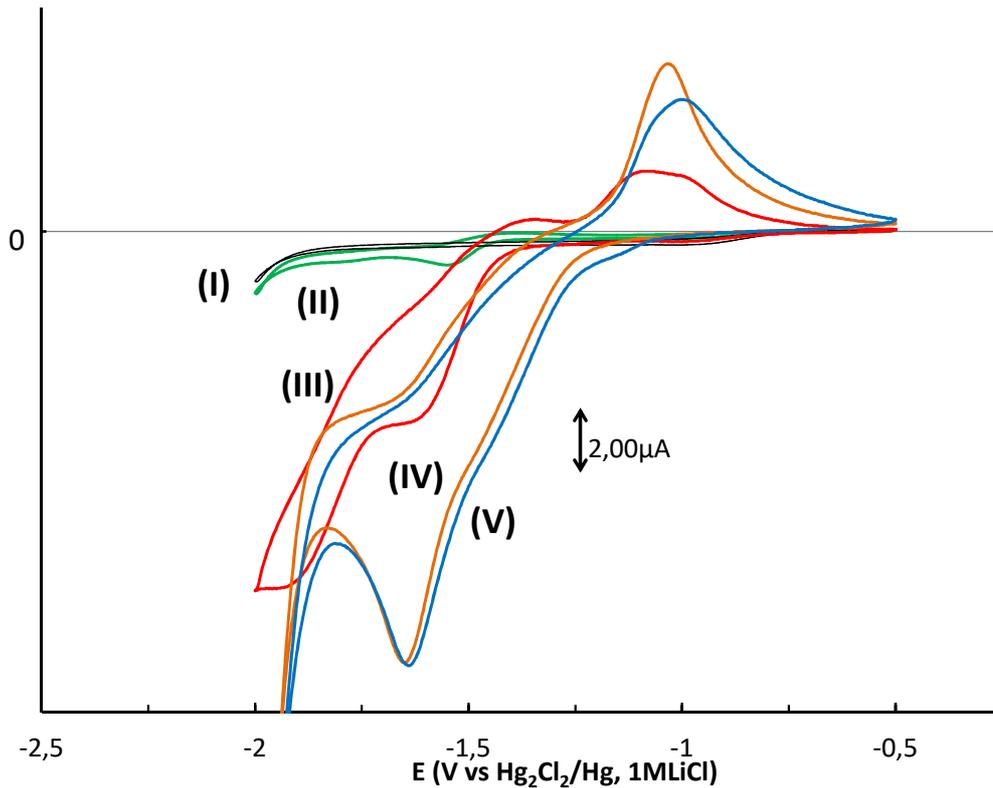


Figure 25 Comparaison des voltampérométries cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 (courbe I, en noir) en présence de 1mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ sous argon (courbe II, en vert) et sous CO_2 (courbe III, en rouge) puis en présence de 10mM de TBAHSO_4 sous argon (courbe IV, en orange) et sous CO_2 (courbe V, en bleu).

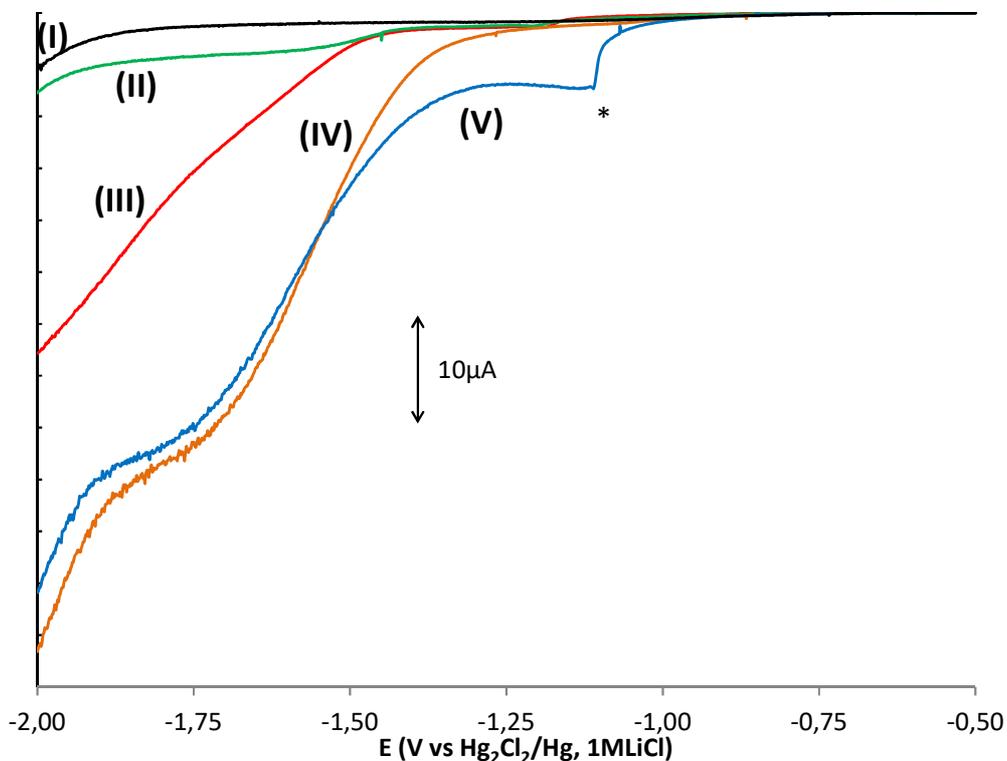


Figure 26 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1000\text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$, électrode tournante d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 (courbe I, en noir) en présence de 1mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ sous argon (courbe II, en vert) et sous CO_2 (courbe III, en rouge) puis en présence de 10mM de TBAHSO_4 sous argon (courbe IV, en orange) et sous CO_2 (courbe V, en bleu).

Ainsi, en présence de 10 équivalents de TBAHSO₄ par rapport à (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co], le barbotage de CO₂ n'a que très peu d'effet sur la réponse électrochimique du TMS-POM. Ceci montre que TBAHSO₄ a un effet sur le TMS-POM qui est plus fort que le caractère π-accepteur de CO₂. Cet effet est sans doute lié au caractère acide de Brønsted, permettant de réduire la charge globale du POM et donc facilitant sa réduction.

De plus, l'ajout de CO₂ ne provoquant pas une exaltation importante du courant de réduction, nous pouvons nous attendre, au mieux, à une réduction lente de CO₂ (dont le TOF est nettement inférieur à la vitesse de balayage de la voltampérométrie).

Néanmoins, l'ajout de CO₂ agit sur le pic retour, en l'élargissant légèrement, montrant que le TMS-POM réduit interagit avec CO₂ dans ces conditions. Il est ainsi probable que TBAHSO₄ n'inhibe pas un éventuel processus d'électroréduction de CO₂ en empêchant sa coordination sur le métal de transition.

De plus, des essais de réduction de CO₂ par une solution de TMS-POM préalablement réduite (barbotage de CO₂ dans une solution de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] acidifié à l'eau et au TBAHSO₄, préalablement réduite sous argon à -1,5 V), montre que le POM est bien réoxydé par CO₂ au bout de 15 minutes (changement de couleur du bleu intense au rouge). Ainsi, la réactivité de ce système au CO₂ est bien maintenue lors de l'ajout de TBAHSO₄ mais reste lente.

F. Réduction de CO₂ catalysée par (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] acidifié

Nous pouvons retenir des études préliminaires que le comportement électrochimique de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] est altéré par l'ajout de TBAHSO₄, mais que la vitesse de la réduction de CO₂ reste très faible. Néanmoins, des essais préliminaires d'électrolyse de CO₂ en présence de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co], de 40 équivalents d'eau et de 10 équivalents de TBAHSO₄, menés en parallèle des analyses en voltampérométrie, montrent non seulement que la production de CO est maintenue, mais que HCHO est également obtenu. L'ajout de TBAHSO₄ a ainsi permis d'obtenir un changement de sélectivité, menant à la réduction à 4 électrons et 4 protons de CO₂, rarement observé.^{99,104,163-166}

Une étude de l'électroréduction de CO₂ a ainsi été menée en présence de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] et de ces deux sources de protons.

1. Réponse de la solution de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] en cours d'électrolyse

Comme lors de l'électrolyse blanc (en annexe) et de l'électrolyse en milieu non protoné, de fortes intensités ont été observées en début d'électrolyse, puis un courant palier était atteint. Là aussi, c'est pendant que le palier est atteint que la solution bleuit fortement. Il a été possible de conserver le palier sur plusieurs jours lors que les conditions opératoires étaient bien maintenues, suggérant une bonne stabilité du système.

2. Production de CO

Tout d'abord, l'électroréduction de CO₂ est évaluée par un suivi de la production de CO. La cinétique de cette réaction étant lente, il a été nécessaire de mener un suivi sur plusieurs heures et sur différentes électrolyses.

La production de CO a été suivie lors de plusieurs électrolyses (Tableau 3) et est illustrée à la Figure 27. Le monoxyde de carbone n'est détecté au-dessus du seuil de détection qu'à partir de 2h15 d'électrolyse et sa production s'accélère au cours de l'électrolyse. La réaction reste néanmoins lente avec $TOF_{max} = 0,056 \text{ mol}_{CO} \cdot \text{mol}_{POM}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, comparable à celui observé en l'absence d'acide.

Tableau 3 Quantité de CO, charge consommée, rendements faradiques et TON mesurés après différentes d'électrolyses. Conditions : électrolyse au potentiel de -1,5 V sur une nappe de mercure ($\varnothing \approx 1,5 \text{ cm}$) d'une solution de 1 mM $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$ + 40 mM H_2O + 10 mM $TBAHSO_4$ + 0.1 M $TBABF_4$ dans le dichlorométhane saturé en CO_2 (essais de 1 à 4) et dégazé à l'azote (Blanc)

Essai	Durée	CO produit (μmol)	TON ($\text{mol}_{CO}/\text{mol}_{POM}$)	Charge transférée (C)	Equivalents d'électrons (μmol)	Rendement Faradique (%)
1	1h25	0	0			
1	2h15	0,13	0,01			
1	3h15	0,29	0,03			
2	6h25	1,3	0,12	5,2	54	4,6%
2	23h40	6,6	0,66	12	120	11%
3	66h	24	2,4	47	490	9,7%
4	66h	37	3,7	52	540	14%
Blanc	66h	0	0	29	300	0,0%

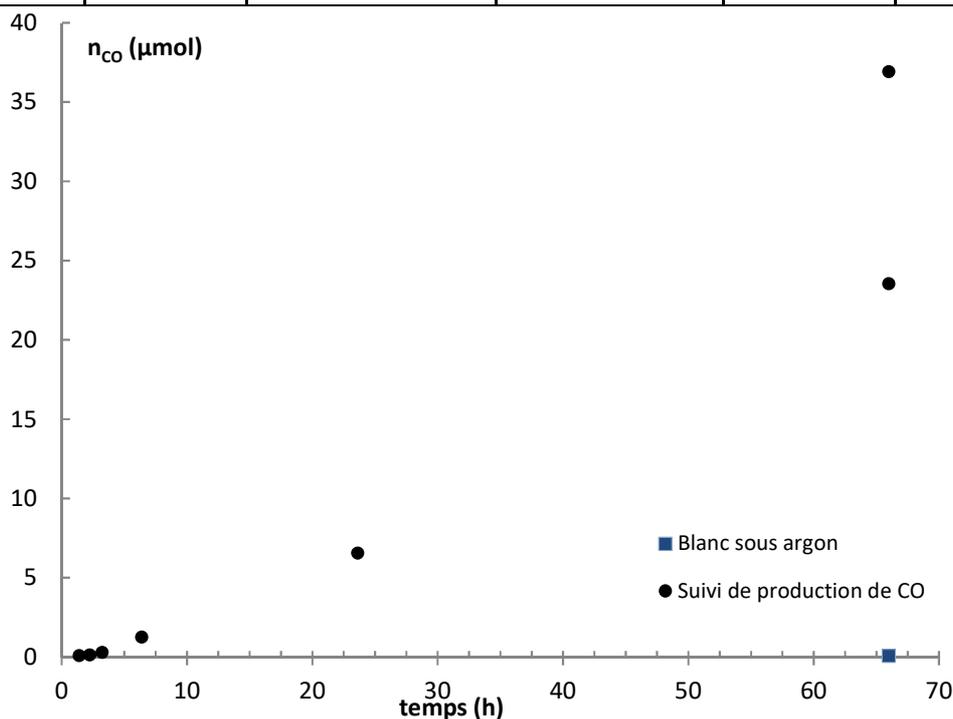


Figure 27 Suivi de la production de CO en fonction du temps d'électrolyse. Conditions : électrolyse au potentiel de -1,5V sur une nappe de mercure ($\varnothing \approx 1,5 \text{ cm}$) d'une solution de 1 mM $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$ + 40 mM H_2O + 10 mM $TBAHSO_4$ + 0.1 M $TBABF_4$ dans le dichlorométhane saturé en CO_2 (ronds noirs) et sous argon (carré bleu)

Au bout de 66h d'électrolyse, la quantité de CO produit atteint 2,35 et 3,69 TON, montrant que $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$ catalyse bien la réduction de CO_2 en CO. L'écart dans la quantité de CO mesuré sur de longues durées d'électrolyse provient probablement des fuites de gaz qui peuvent devenir importantes sur cette durée.

3. Production de HCHO : temps courts d'électrolyse

Tout d'abord, le suivi de production de formaldéhyde doit tenir compte de plusieurs difficultés. La première concerne la méthode de quantification du formaldéhyde. En effet, en fonction du mode de préparation des échantillons issus des électrolyses, une partie plus ou moins importante de formaldéhyde est identifiée (voir partie expérimentale, p 140). Afin de s'assurer d'une série de mesures homogènes, l'ensemble des mesures présenté est issu d'un protocole de préparation des échantillons identique. Il a été montré ultérieurement que les mesures obtenues sous estiment les vraies quantités de formaldéhyde formé (en moyenne 50% de formaldéhyde en plus peut-être détecté par d'autres techniques d'extraction).

De plus, un manque de reproductibilité pour la production de HCHO est observé aussi bien pour les électrolyses de courte durée que pour celles à longue durée. Un suivi sur des temps courts d'électrolyse est donc d'abord mené.

Tableau 4 Quantité de formaldéhyde (analyse Nash), charge consommée, rendements faradiques et TON mesurés après différentes d'électrolyses de 4h30. Conditions : électrolyse au potentiel de -1,5 V sur une nappe de mercure ($\varnothing \approx 1,5\text{cm}$) d'une solution de 1 mM $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}] + 40 \text{ mM H}_2\text{O} + 10 \text{ mM TBAHSO}_4 + 0.1 \text{ M TBABF}_4$ dans le dichlorométhane saturé en CO_2

Essai	Quantité de HCHO (μmol)	TON ($\text{mol}_{\text{HCHO}}/\text{mol}_{\text{POM}}$)	Charge transférée (C)	Equivalents d'électrons (μmol)	Rendement Faradique (%)
1	0,69	0,07	5,2	54	5,2%
2	2,2	0,22	3,4	35	25%
3	0,93	0,09	7,6	7,9	4,7%
4	1,1	0,11	5,5	57	7,6%
5	0,21	0,02	11	110	0,8%
6	1,7	0,17	3,6	37	18%
7	1,3	0,13	4,8	50	10%
Blanc	0,36	0,04	4,0	42	3,5%

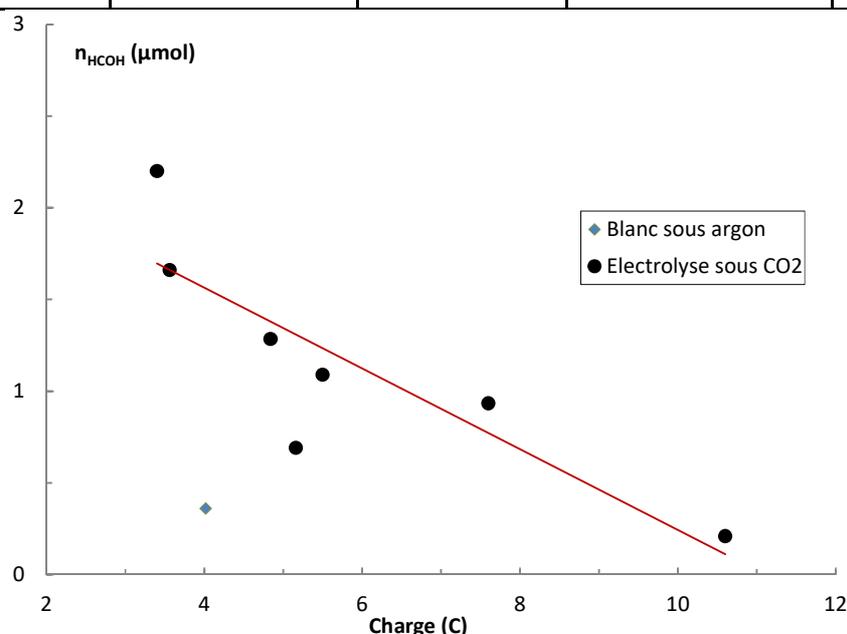


Figure 28 Production de HCHO (analyse Nash) en fonction de la charge consommée lors de 8 essais de 4h30 d'électrolyse. Conditions : électrolyse au potentiel de -1,5V sur une nappe de mercure ($\varnothing \approx 1,5\text{cm}$) d'une solution de 1 mM $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}] + 40 \text{ mM H}_2\text{O} + 10 \text{ mM TBAHSO}_4 + 0.1 \text{ M TBABF}_4$ dans le dichlorométhane saturé en CO_2 (ronds noir, 7 premiers essais décrits au Tableau 4) et sous argon (losange bleu, essai blanc décrit au Tableau 4).

Comme illustré à la Figure 28, montrant la production de formaldéhyde en fonction de la charge consommé d'une série de 7 électrolyses sous CO₂ de 4h30, la reproductibilité des essais est mauvaise. La tendance, illustrée par la droite rouge, selon laquelle plus de charge est consommée et moins de formaldéhyde est produit suggère fortement la présence de réactions secondaires.

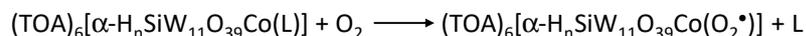
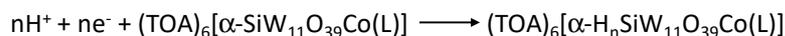
De plus, le test blanc sous argon montre de manière surprenante que l'électrolyse consomme jusqu'à 4,8C en charge et qu'une faible quantité de HCHO est néanmoins produite. Ceci confirme l'idée de réactions secondaires diminuant le rendement des réactions.

4. Réaction secondaire liée au dichlorométhane

Ainsi, plusieurs électrolyses sous gaz inerte ont été menées à -1,5V vs. Hg₂Cl₂/Hg (LiCl 1M), en présence de 1 mM de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] et de 10 mM de TBAHSO₄, afin d'identifier une éventuelle réaction secondaire.

Le seul produit carboné détecté est le formaldéhyde en faibles proportions. Or la seule source de carbone disponible dans ces conditions n'est autre que le dichlorométhane.

Des exemples existent dans la littérature de réactions de déhalogénéation de solvants chlorés par des POM réduits en présence d'air et d'acide.^{167,168} Le formaldéhyde est ainsi vraisemblablement formé lors de l'ouverture à l'air de la cellule d'électrolyse : le TMS-POM réduit et acidifié interagirait ainsi avec le dioxygène et permettrait la déhalogénéation du dichlorométhane en formaldéhyde, via la formation d'un superoxyde :



Il est possible que l'ajout de TBAHSO₄ favorise la réaction de déhalogénéation, puisque le phénomène n'a pas été observé en présence de CO₂ ou seul. Le TMS-POM (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] aurait ainsi atteint un état réduit propice à la formation du superoxyde. Puis, une faible fraction de ce superoxyde interagit avec le dichlorométhane, au lieu de se décomposer en eau, et formerait du formaldéhyde et des ions chlorures. Ces derniers ont été ultérieurement identifiés en proportions anormalement élevés en parallèle des analyses du formate et de l'oxalate (voir partie expérimentale, p 139), sans être quantifié.

Le HCHO peut donc provenir du dichlorométhane. Ainsi, même si les proportions formées sont faibles, il est nécessaire de prouver que CO₂ est bien électroréduit en HCHO.

5. Essais de marquage isotopique au ^{13}C

Afin de prouver que CO_2 est bien réduit en HCHO , nous avons cherché à détecter, soit par spectroscopie RMN ou par CPG-MS, le produit HCHO marqué au ^{13}C obtenu lors d'essais d'électrolyse sous $^{13}\text{CO}_2$.

L'analyse des produits issus des essais d'électrolyse est rendue difficile par la présence des constituants initiaux de la solution avant électrolyse. En effet, afin de mener à bien l'essai, il est nécessaire d'ajouter à la solution d'étude, non seulement le sel de TMS-POM (sels d'alkylammonium), mais aussi l'électrolyte support. Ainsi, il est indispensable de traiter au préalable les solutions brutes d'électrolyse avant analyse (les cations alkylammonium et les TMS-POM paramagnétiques perturbent l'étude RMN et tous les sels sont néfastes pour les colonnes de CPG). Un protocole de transfert sous vide du solvant et des produits volatiles a donc été mis en place (voir partie expérimentale, p 137).

a) Détection par RMN

Des échantillons dans D_2O ont été préparés par transfert sous vide de solutions brutes d'électrolyse, marquées ou non au ^{13}C . Leur analyse directe par RMN ^1H et ^{13}C n'a pas permis de détecter de formaldéhyde, étant donné que les signaux de ces différentes dérivés sont élargis et moins intenses (liée aux différents équilibres en jeu) et que la concentration initiale en formaldéhyde est faible. En effet, le formaldéhyde peut s'oligomériser et réagir de façon diverse avec les éléments présents dans le milieu, notamment l'eau. Une multitude de produits est ainsi attendue (Figure 29).

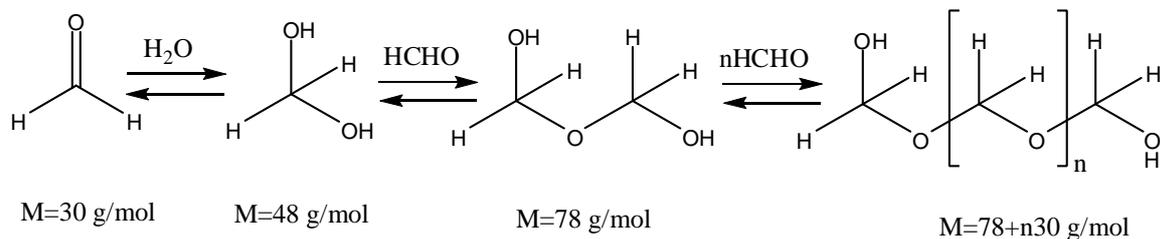
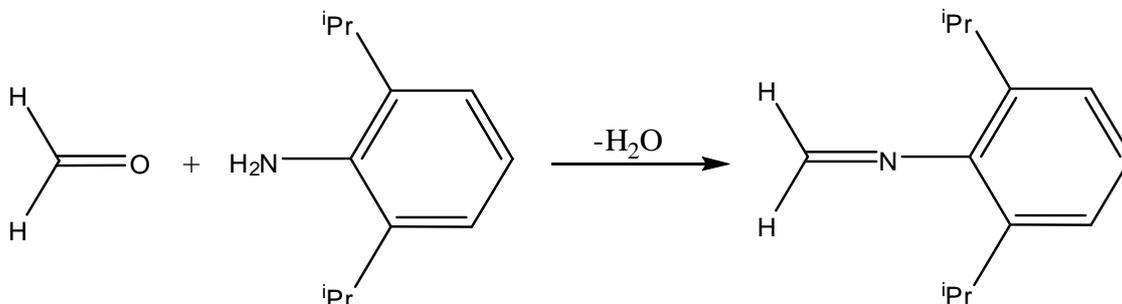


Figure 29 Réactions d'oligomérisation du formaldéhyde à partir du formol et masses molaires associées.

Une solution serait de faire réagir le formaldéhyde afin de l'identifier sous une forme unique en solution. Ainsi, le formaldéhyde pourrait réagir avec des anilines, notamment la 2,6-di(isopropyl)-aniline, et former des imines facilement identifiables (Figure 30).¹⁶³



Des échantillons préparés par transfert sous vide dans une solution de 2,6-di(isopropyl)-aniline dans le dichlorométhane anhydre ont été préparés. Néanmoins, malgré l'utilisation d'un tamis moléculaire, aucun résultat exploitable par RMN ^1H et ^{13}C n'a été obtenu.

Selon la même approche, 5mL de solution brute d'électrolyse sont mis à réagir avec le minimum de réactif de Nash nécessaire pour consommer tout le formaldéhyde. A 51°C, une forte coloration jaune montre que le dérivé de Nash est bien formé (Figure 31).

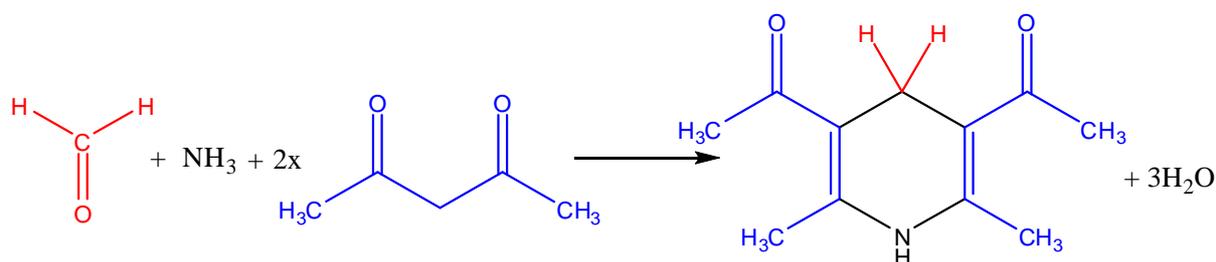


Figure 31 Réaction du formaldéhyde avec l'ammoniaque et le 2,4-pentadione, contenus dans le réactif de Nash. Le dérivé obtenu possède une forte absorption à 412nm dans l'eau, donnant une coloration jaune intense.

Le mélange est concentré par chauffage à 51°C sous vide et les huiles résultantes sont diluées dans le DMSO-D₆. Or, étant donnée l'instabilité du dérivé issu de la réaction de Nash, peu de résultats concluants ont été obtenus.

b) Détection par CPG-MS

L'analyse directe des échantillons, issus du transfert sous vide des solutions d'électrolyse dans l'eau, a été menée par CPG-MS. Ces échantillons sont censés contenir du formaldéhyde, du méthylène glycol et d'autres oligomères (Figure 29). Les signaux attendus pour un échantillon ne contenant pas de H¹³CHO devraient être identifiés à 31, 61, 91, etc. m/z (par la perte d'un groupement OH⁻), avec une périodicité de 30 m/z, correspondant à l'ajout d'une molécule de formaldéhyde supplémentaire à l'oligomère. De même, les signaux issus d'un échantillon contenant H¹³CHO devraient être identifiés à 32, 63, 94, etc. m/z, avec une périodicité de 31 m/z.

Les mêmes échantillons ont ensuite été traités en ajoutant 2-3 gouttes de méthanol pour favoriser la formation de hémiformal et autres oligomères. Les signaux attendus pour un échantillon ne contenant pas de H¹³CHO devraient être identifiés à 45, 75, 105, etc. m/z (par la perte d'un groupement OH⁻), avec une périodicité de 30 m/z. De même, les signaux d'un échantillon contenant H¹³CHO devraient être identifiés à 46, 77, 105, etc. m/z, avec une périodicité de 31 m/z.

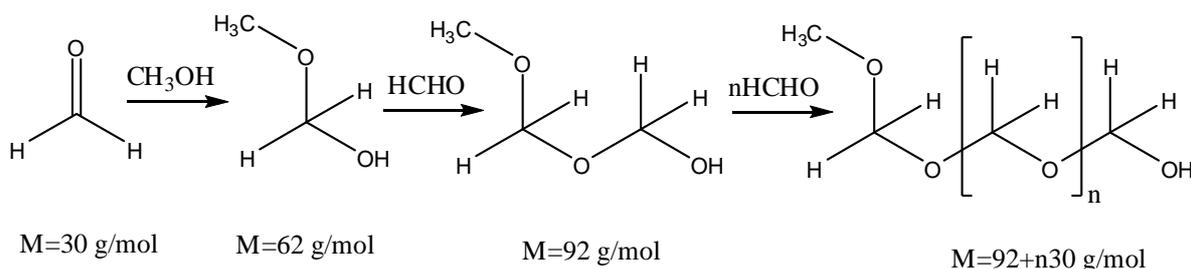


Figure 32 Réactions d'oligomérisation du formaldéhyde à partir du hémiformal et masses molaires associés.

Etant donné la faible concentration initiale en formaldéhyde, ni H¹²CHO, H¹³CHO ou un dérivé de ces molécules n'ont pu être détectés. Néanmoins, il a été possible de détecter du toluène résiduel issu du transfert de phase de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co] et des traces de tributylamine (probablement issus de la dégradation de TBA⁺ par chauffage à 150°C).

Comme pour la RMN, l'analyse par CPG-MS est ainsi également limitée par la multiplicité des dérivés du formaldéhyde, diminuant l'intensité des signaux.

c) *Bilan sur le marquage isotopique*

L'ensemble de ces essais souligne les difficultés liées à la détection du formaldéhyde. D'un côté, la concentration du produit doit être suffisamment élevée afin d'être détectée par MS ou RMN. D'un autre côté, la forte réactivité du formaldéhyde nécessite de le transformer chimiquement en une espèce unique, mieux définie. Le marquage isotopique est ainsi peu adapté pour la détermination du formaldéhyde.

6. Electrolyses comparatives

Etant donné que le marquage isotopique n'avait pas été concluant, il était nécessaire de mener des études comparatives en changeant le protocole d'électrolyse. L'objectif était de limiter la réaction secondaire impliquant le dichlorométhane et l'air, précédemment décrite.

Un essai remplaçant le dichlorométhane par le 1,2-dichloroéthane a été mené, mais le résultat s'est avéré non concluant car le formaldéhyde ne peut pas être extrait facilement du 1,2-dichloroéthane pour analyse (Voir annexe p 144).

Nous pouvons aussi simplement limiter davantage le contact entre la solution d'électrolyse et l'air, notamment en réoxydant le TMS-POM réduit par CO₂, avant ouverture de la cellule à l'air. Nous pouvons nous attendre dans ce cas à une augmentation du rendement faradique de la réaction et un faible rendement lors de l'ouverture de la cellule à l'air de la solution bleue de TMS-POM acidifié et réduit.

Le Tableau 5 compare des électrolyses menées dans les conditions usuelles ou avec dix fois plus de TBAHSO₄. Les solutions obtenues en fin d'électrolyse ont été fractionnées en deux pour subir un traitement distinct. Le premier traitement, l'exposition à l'air, correspond à celui du mode opératoire usuel. Le second, consiste à maintenir la solution sous CO₂ afin de permettre au restant du TMS-POM réduit d'interagir avec CO₂.

Tableau 5 Concentration en formaldéhyde, charge consommée et rendement faradiques mesurés après 4h30 d'électrolyse. Conditions : électrolyse au potentiel de -1,5 V sur une nappe de mercure (Ø=1,5 cm) d'une solution de 1 mM (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co] + 40 mM H₂O+ 0.1 M TBABF₄ dans le dichlorométhane saturé en CO₂, en variant la concentration en TBAHSO₄ (10 et 100 mM) et les traitements en fin d'électrolyse

Essai	Avec 10 mM TBAHSO ₄		Avec 100 mM TBAHSO ₄	
Charge	4,8C		6,5C	
Traitement en fin d'électrolyse	Exposition à l'air	Maintient sous CO ₂ pendant 12h	Exposition à l'air	Maintient sous CO ₂ pendant 12h
[HCHO] (mM)	0,13	0,26	0,10	0,28
Rendement Faradique	10,2%	20,7%	5,9%	16,9%

Il en ressort que les rendements ont plus que doublés lorsque la totalité du TMS-POM réduit interagit avec CO₂. Ceci tend fortement à prouver que la majorité du formaldéhyde est issu de la réduction de CO₂.

7. Production de HCHO : temps long d'électrolyse

Etant donné que le formaldéhyde est majoritairement obtenu par la réduction de CO₂, le suivi de la production de HCHO sur des durées d'électrolyse plus longues a été mené. Lors de ce suivi, l'ensemble des solutions a été exposé à l'air en fin d'essai.

Tableau 6 Quantité de formaldéhyde (analyse Nash), charge consommée, rendement faradique et TON mesuré après différentes d'électrolyses. Conditions : électrolyse au potentiel de -1,5V sur une nappe de mercure ($\varnothing \approx 1,5\text{cm}$) d'une solution de 1 mM (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co] + 40 mM H₂O + 10 mM TBAHSO₄ + 0.1 M TBABF₄ dans le dichlorométhane saturé en CO₂.

Essai	Durée	Quantité de HCHO (μmol)	TON (mol _{HCHO} /mol _{POM})	Charge transféré (C)	Equivalents d'électrons (μmol)	Rendement Faradique (%)
8	7h30	2,7	0,27	5,7	59	18%
9	7h30	4,1	0,41	6,3	65	25%
10	13h	3,9	0,39	11	110	13%
11	23h	18	1,8	16	170	42%
12	23h40	6,2	0,62	11	110	20%

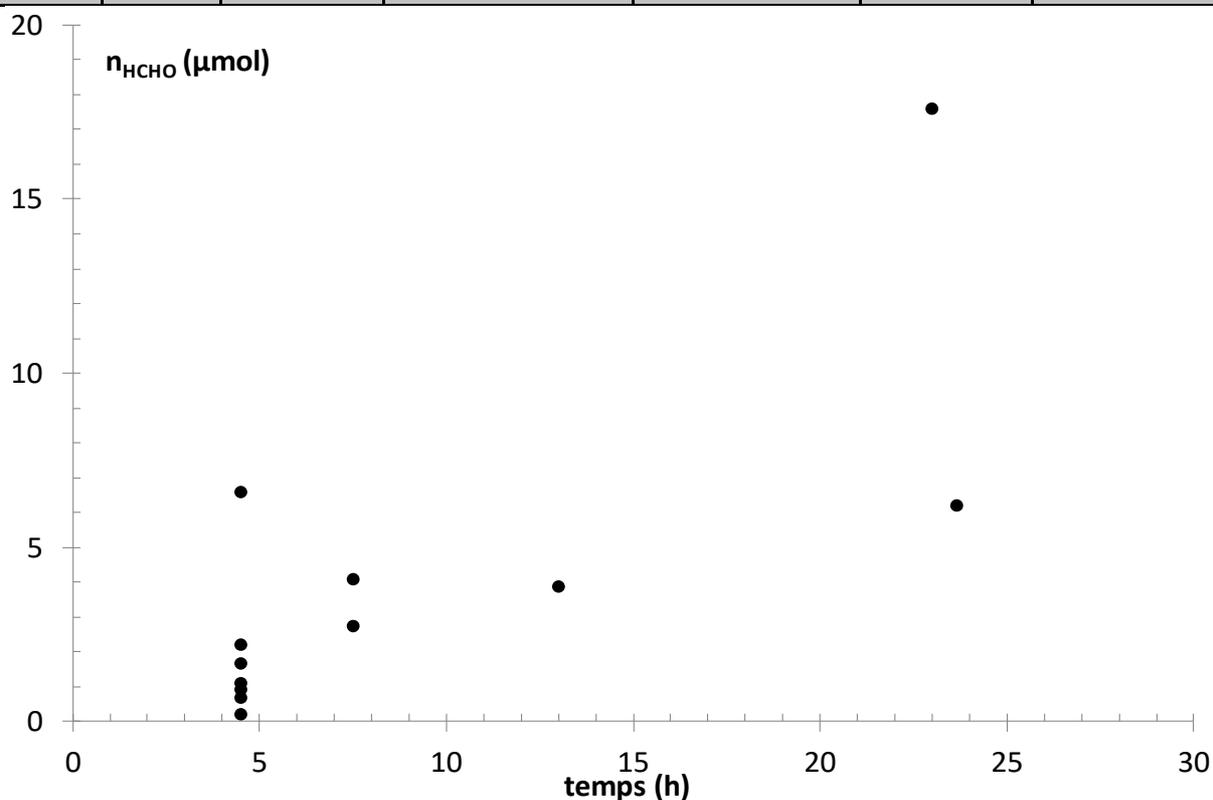


Figure 33 Suivi de la production de HCHO (analyse Nash) en fonction du temps d'électrolyse (voir tableaux 4 et 6). Conditions : électrolyse au potentiel de -1,5 V sur une nappe de mercure ($\varnothing \approx 1,5\text{cm}$) d'une solution de 1 mM (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co] + 40 mM H₂O + 10 mM TBAHSO₄ + 0.1 M TBABF₄ dans le dichlorométhane saturé en CO₂.

Le suivi de production de HCHO par plusieurs électrolyses (Tableau 6) semble montrer, malgré les problèmes liés à la reproductibilité des essais, que la quantité de HCHO augmente jusqu'à 23h d'électrolyse (Figure 33). La quantité de HCHO formée a nettement dépassé, dans le meilleur des cas, un équivalent par rapport au POM (TON > 1), montrant que cette production est catalytique et nettement supérieure à la production de CO. Ainsi, au bout de 23h d'électrolyse, 18 μmol de HCHO a été formé, avec un rendement faradique de 42,2 % (soit $\text{TON} = 1,8 \text{ mol}_{\text{HCHO}}/\text{mol}_{\text{POM}} = 7,0 \text{ mol}_{\text{e}^-}/\text{mol}_{\text{POM}}$ et $\text{TOF} = 0,077 \text{ mol}_{\text{HCHO}}/\text{mol}_{\text{POM}} \cdot \text{h}^{-1} = 0,31 \text{ mol}_{\text{e}^-}/\text{mol}_{\text{POM}} \cdot \text{h}^{-1}$).

8. Autres produits

Les analyses par chromatographies en phase gazeuse et échangeuses d'ions n'ont pas permis de détecter H_2 et $HCOOH$ au-dessus de la limite de détection que sur de longues durées d'électrolyse (1,8 μmol de formate/acide formique à 40h ; 2,8 μmol de H_2 et 3,1 μmol de formate/acide formique à 66h).

H_2 est probablement un produit minoritaire qui n'est détecté que lorsqu'il s'est suffisamment accumulé dans la cellule d'électrochimie. L'interaction entre le TMS-POM et CO_2 n'a pas d'effet sur sa production, étant donné que les essais d'électrolyse sous azote donnent un résultat similaire (2,8 μmol de H_2 à 66h).

De même, $HCOOH$ peut être un produit minoritaire ou sa production peut provenir d'un changement dans le milieu réactionnel. En effet, comme il a été mentionné précédemment, à l'inverse de $HCHO$, la diminution de la quantité de protons disponible dans le milieu, la contamination à O_2 ou d'autres dégradations (transferts partiels des solutions d'un compartiment à un autre) pourraient changer la sélectivité de la réduction de CO_2 en fin d'électrolyse.

9. Bilan

Malgré les difficultés liées à la détermination de l'origine du formaldéhyde produit et de sa quantification, les résultats obtenus montrent que CO_2 est sélectivement électroréduit en CO et $HCHO$. Les sources de protons employés (eau et $TBAHSO_4$) semblent fortement impacter les processus électrochimiques en jeu. En effet, en fonction de l'avancement de la réaction et de la consommation des protons (aux temps longs d'électrolyse), la sélectivité pour la réduction de CO_2 en CO est favorisée. Ceci est en adéquation avec les mécanismes proposés pour la formation de CO , ne faisant intervenir des protons.

G. Interactions entre $(TOA)_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co]$ et les produits de la réduction de CO_2

Nous avons étudié l'interaction du TMS-POM avec les différents produits susceptibles d'être formés en solution, en plus de l'eau (peu influente). L'objectif est d'avoir une meilleure idée des réactions ayant lieu au cours de l'électrolyse. Plusieurs cas de figure peuvent être proposés : HCHO peut être formé par réduction directe à 4 électrons/4 protons ou être formé par réduction successive, via la réduction de HCOOH ou de CO par exemple.

1. Réduction de HCOOH en présence de $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$ acidifié

a) Réduction de HCOOH seule sur électrode de mercure

Une première étape de l'étude consiste ainsi à vérifier si l'acide formique HCOOH est réduit à la surface du mercure, notamment en HCHO.

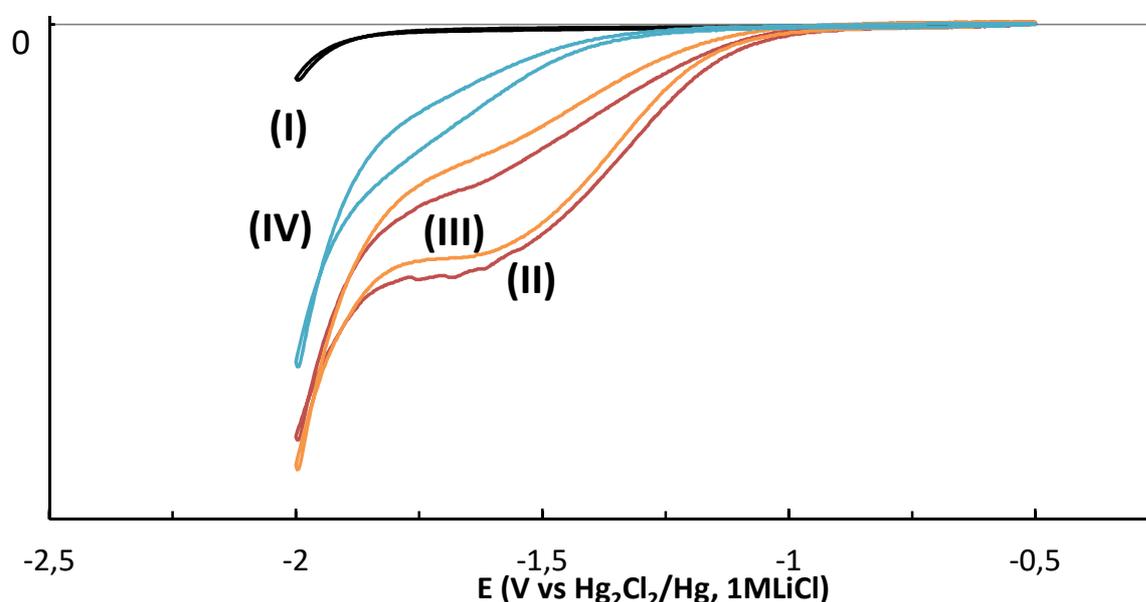


Figure 34 Comparaison des voltampérométries cycliques, à 100 mV.s^{-1} , électrode d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1 \text{ M}$ de $TBAF_4$ sous argon (courbe I, en noir) en présence $7,45 \text{ mM}$ de HCOOH (courbe II, en bleu) et saturée en eau (courbe III, orange) + 10 mM de $TBAHSO_4$ (courbe IV, rouge). Echelle arbitraire (la surface de l'électrode était mal définie).

Les voltampérogrammes cycliques de la solution électrolytique (Figure 34) montrent qu'une réduction irréversible démarrante vers $-1,0 \text{ V}$ est obtenue à l'ajout de 5 mM de HCOOH dans la solution électrolytique. A l'ajout d'eau, un mélange biphasique est obtenu et l'allure du voltampérogramme n'est pas modifiée significativement. L'ajout de $TBAHSO_4$ (équivalent à 10 mM dans le mélange biphasique) diminue le courant de réduction et le décale vers des potentiels plus négatifs à environ $-1,5 \text{ V}$.

Une électrolyse exploratoire sur nappe de mercure ($\varnothing = 1,5 \text{ cm}$) de la solution électrolytique sous argon, en présence de 5 mM de HCOOH, saturée en eau et avec 10 mM de $TBAHSO_4$ a été menée au potentiel de $-1,5 \text{ V}$ sur 18 h . De faibles courants de réduction et une faible quantité de formaldéhyde ($1,3 \text{ } \mu\text{mol}$) ont été obtenus.

b) Réduction de HCOOH en présence du $(TOA)_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co]$

Les voltampérométries cycliques (Figure 35) montrent qu'à l'ajout de HCOOH à une solution de $(TOA)_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co]$, l'intensité du courant des processus d'électroréduction est comparable à celle obtenue à l'ajout de TBAHSO₄, mais leurs potentiels deviennent moins négatifs. De plus, le dédoublement du pic de réduction devient plus net et deux processus de réduction quasi-réversibles peuvent être observés (Figure 36 illustre l'association entre les pics de réduction avec les deux pics retour). Ces processus de réduction sont ainsi aux potentiels de $E^\circ ((E_{pa}+E_{pc})/2) = -0,86$ V et de $E^\circ = -1,03$ V.

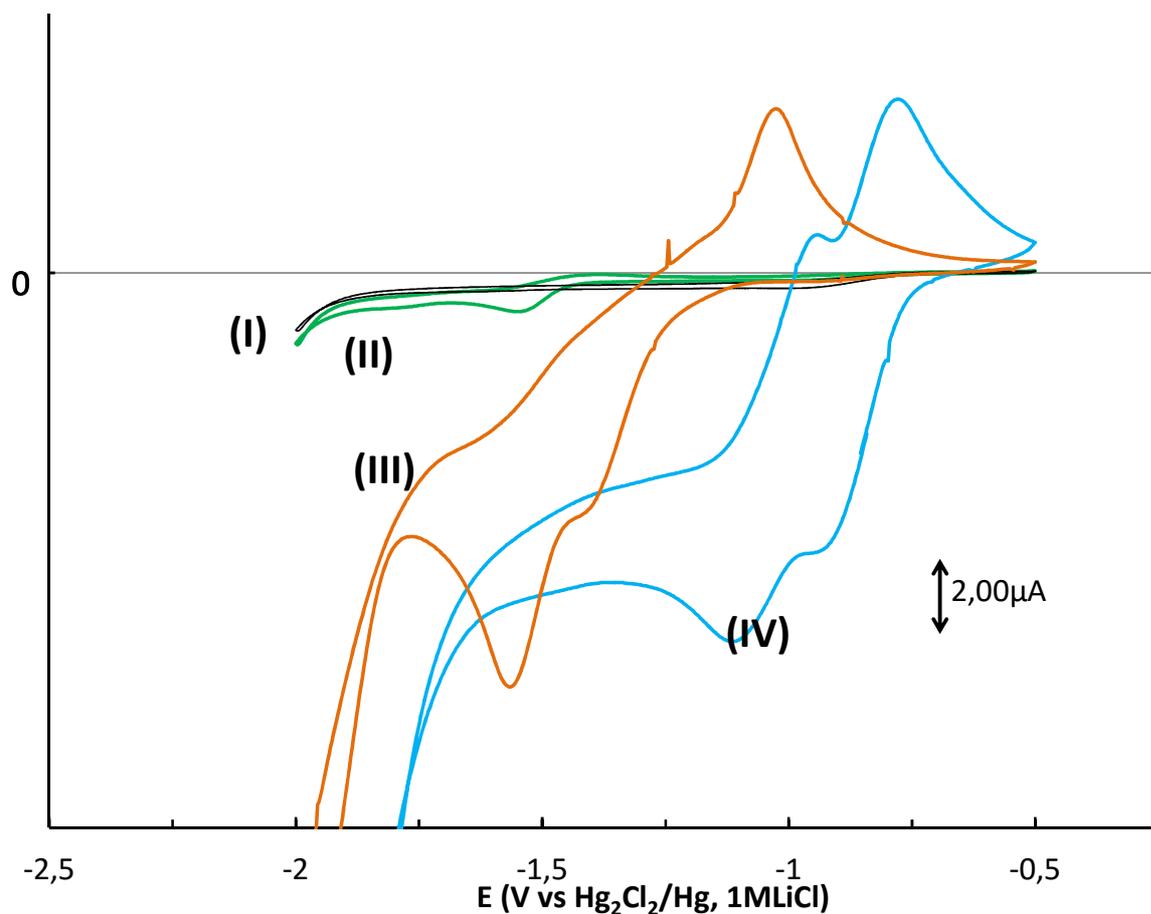


Figure 35 Comparaison des voltampérométries cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1\text{M}$ de TBAF₄ sous argon (courbe I, en noir) en présence de 1mM de $(TOA)_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co]$ (courbe II, en vert) avec 40mM d'eau + 10mM de TBAHSO₄ (courbe III, en orange) et avec $7,45\text{mM}$ de HCOOH (courbe IV, en bleu). Echelle arbitraire (la surface de l'électrode était mal définie).

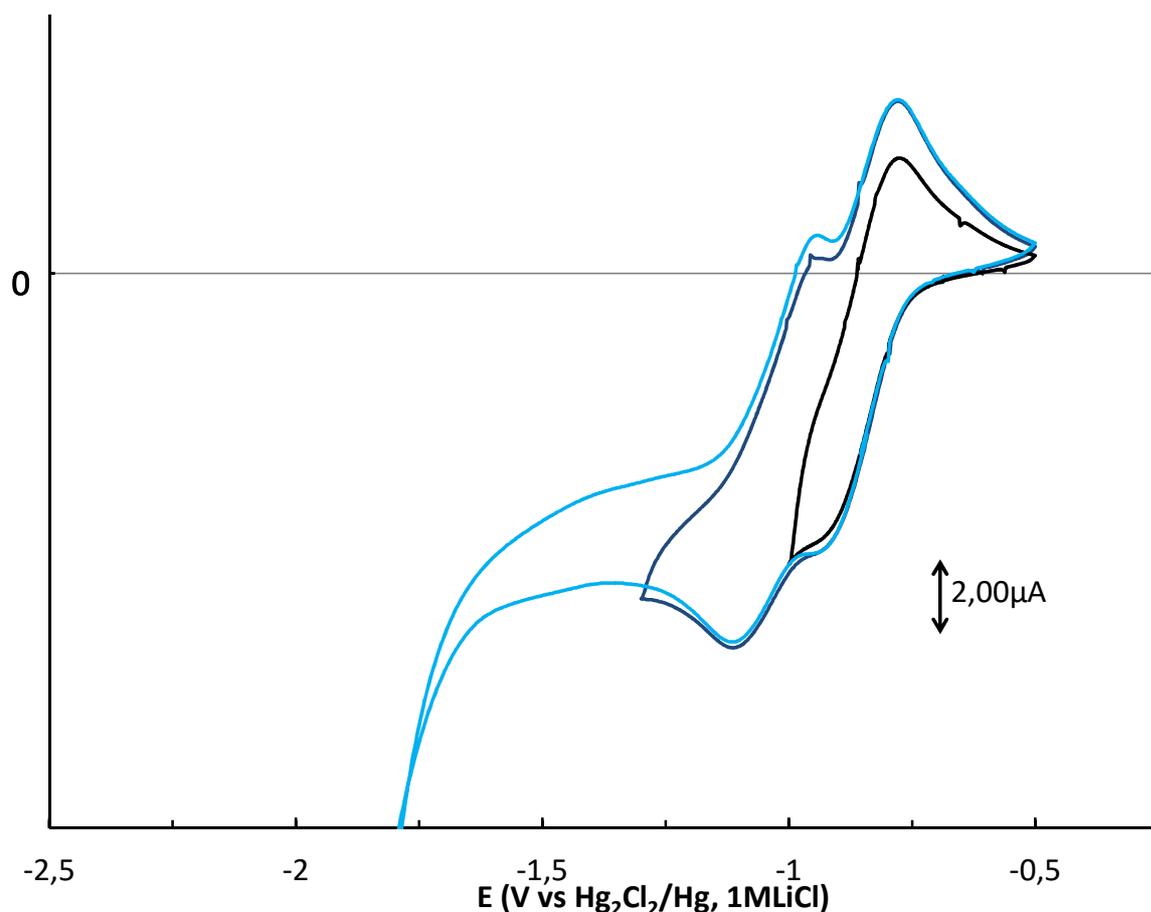


Figure 36 Voltampérogrammes cycliques sur différents domaines de balayage, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, dichlorométhane + $0,1\text{M}$ de TBAF_4 sous argon en présence de 1mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ + 40mM d'eau + 10mM de TBAHSO_4 + $7,45\text{mM}$ de HCOOH sous argon. Echelle arbitraire (la surface de l'électrode était mal définie).

Une électrolyse exploratoire sur nappe de mercure ($\varnothing=1,5\text{ cm}$) de la solution électrolytique en présence de 1mM de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$, 5mM de HCOOH , en présence d'eau (une fraction d'eau non miscible subsiste) et avec 10mM de TBAHSO_4 a été menée sous argon au potentiel de $-1,5\text{ V}$ sur 18h . Une charge totale de $14,4\text{ C}$ a été consommée, pour $9,8\text{ }\mu\text{mol}$ de HCHO formé (soit un rendement faradique de $13,6\%$, un TOF de $0,054\text{ h}^{-1}$ et un TON de $0,98$). Contrairement aux essais d'électrolyse de CO_2 , la solution noircit avant électrolyse, puis prend la coloration bleutée habituelle et un précipité blanchâtre apparaît en fin d'électrolyse. Aucune contamination à l'air n'est relevée et aucun autre produit n'est observé.

c) **Bilan**

Les voltampérométries cycliques et l'essai d'électrolyse de HCOOH , en présence des sources de proton habituelles et en absence de TMS-POM, suggèrent que HCOOH est bien électroréduit en HCHO . Néanmoins, ce processus reste lent (seulement $1,3\text{ }\mu\text{mol}$ en 18h , alors qu'une production similaire peut être obtenue en $4\text{h}30$ d'électrolyse de CO_2 en présence de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$).

A l'ajout de HCOOH à une solution de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ acidifié au TBAHSO₄, les courants des processus d'électroréduction en voltampérométrie ne sont pas exaltés. Ceci est en adéquation avec la faible conversion de HCOOH en HCHO obtenue lors de l'essai l'électrolyse en présence du TMS-POM acidifié. Ainsi, s'il y a production de HCOOH lors des essais d'électrolyse de CO₂, elle est très faible car sa réduction en HCHO est lente et ne permet pas d'expliquer la quasi-absence de ce composé lors des essais d'électroréduction de CO₂.

La réduction de CO₂ en HCHO par le $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ semble ainsi majoritairement directe, bien que HCOOH puisse être réduit en HCHO. En effet, la vitesse de formation de HCHO à partir de CO₂ (TOF= 0,077, mesuré au bout de 23h d'électrolyse) est plus importante que la vitesse de formation de HCHO à partir de HCOOH à 5mM (TOF= 0,054, mesuré au bout de 18h d'électrolyse). De plus, le HCOOH étant présent en faibles proportions dans la solution d'électrolyse, sa réduction en HCHO est très limitée.

Néanmoins, l'ajout de HCOOH a un effet sur les potentiels de réduction du $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$. Ceux-ci tendent vers des valeurs moins négatives, permettant éventuellement de réduire davantage la surcharge appliquée lors des électrolyses de CO₂. Cela met en évidence la possibilité de moduler le processus d'électroréduction de CO₂ à partir de ce TMS-POM, en fonction de la nature des sources de proton et de leur concentration.

2. Réactivité des produits CO et HCHO

Le monoxyde de carbone étant l'un des principaux produits de la réduction de CO₂ en présence de $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$, il est essentiel d'évaluer son effet sur le comportement électrochimique de $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$.

On a fait ainsi barboté CO dans une solution verte de $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ dans le dichlorométhane et dans une solution bleu d'électrolyse de $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ dans les conditions d'électrolyse habituelle sous argon. Dans les deux cas, aucun changement de couleur n'est observé, indiquant que le CO n'interagit pas avec $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ et n'est pas réduit par l'équivalent réduit du TMS-POM dans les conditions d'électrolyse choisies précédemment. Ainsi, le monoxyde de carbone produit en cours d'électrolyse de CO₂ n'est pas consommé et intervient peu dans les processus électrochimiques mis en jeu.

Lors de l'étude de la réduction de CO₂ en HCHO, catalysée par $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$, peu d'éléments ont suggéré une transformation de HCHO formé. En effet, la concentration en HCHO dans les échantillons bruts de solution d'électrolyse reste stable après plus d'un mois de conservation à froid. De plus, aucune trace de produit de réduction supérieur (méthanol ou méthane) n'a été identifiée.

Les produits majoritaires obtenus par l'électrolyse de CO₂ en présence de $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$, CO et HCHO, semblent ainsi ne pas interagir avec le TMS-POM. Etant donné que les essais d'électrolyses sont stables sur plusieurs heures avant dégradation des conditions opératoires (fuites de gaz ou contaminations à l'air), ces produits ne semblent pas influencer significativement les processus électrochimiques mis en jeu.

H. Conclusion

Nous pouvons conclure de cette étude que $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ catalyse la réduction de CO_2 au potentiel de -1,5 V en étant dans un milieu organique non coordinant. Quelles que soient les conditions d'études choisies et les additifs (ligands, acides...) testés, cette réduction catalytique reste lente. Les processus d'électroréduction de CO_2 n'ont ainsi pas lieu au sein de la couche de diffusion de l'électrode de travail, mais sur l'ensemble du volume de la solution bleue de TMS-POM réduit. Ces processus ne peuvent donc pas être analysés par les techniques de voltampérométrie classique, donnant des éléments de comparaison avec d'autres systèmes.¹⁶ En absence de source de protons ajoutés au milieu, CO_2 est réduit sélectivement en CO. Mais dès l'ajout de protons (40 équivalents d'eau et 10 équivalents de TBAHSO_4), la sélectivité de la réaction change, menant à une production catalytique simultanée de CO et de HCHO.

La formation de HCHO résulte majoritairement d'une réduction directe à 4 électrons/4 protons de CO_2 . Bien qu'il soit possible de réduire HCOOH en HCHO, la faible production de HCOOH limite la part potentielle de HCHO produit par la réduction successive à 2 électrons/2 protons de CO_2 . De plus, étant donné que les dérivés réduits de CO_2 , CO et HCHO, influent peu sur les processus électrochimiques mis en jeu, l'électroréduction de CO_2 en CO et en HCHO semble suivre deux chemins réactionnels indépendants.

Il est possible de modifier les propriétés électrochimiques de $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ à l'ajout de différents ligands (CO_2) et/ou acides de Brønsted (les contaminations à HBr, eau, TBAHSO_4 et HCOOH). L'additif le moins influant est l'eau. Puis, dans l'ordre, CO_2 , TBAHSO_4 et HCOOH augmentent les potentiels de réduction du TMS-POM. Ces effets sur la réponse électrochimique sont similaires à ceux d'autres POM¹⁵⁴⁻¹⁵⁹ et permettent à l'électrolyse de CO_2 , catalysée par $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$, d'avoir lieu à moins de -1,8 V.

Des réactions secondaires ont été mises en évidence en présence de protons, impliquant une réaction de déhalogénéation du dichlorométhane en HCHO, en présence de dioxygène. Mais celle-ci ne compromet pas l'origine catalytique du HCHO produit. Le dichlorométhane s'avère ainsi être un solvant inadapté pour l'étude du processus de réduction catalysé par les POM.

L'étude menée sur $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ démontre ainsi la capacité des TMS-POM à moduler leurs propriétés de catalyse, permettant le transfert de plusieurs électrons et plusieurs protons du ligand POM lacunaire vers CO_2 et donnant accès à des composés d'intérêt, tels que le CO et le HCHO.

Second chapitre : Synthèse de polyoxométallates polysubstitués pour la réduction de CO₂ en milieu aqueux

A. Introduction

Dans le chapitre précédent, l'activité de (TOA)₆[α -SiW₁₁O₃₉Co] en catalyse de la réduction électroassistée de CO₂ a été démontrée.¹⁶⁹ Il s'agit donc d'une preuve de concept, suggérant que les TMS-POMs (polyoxométallates substitués aux métaux de transitions) peuvent servir non seulement de catalyseurs pour la photoréduction de CO₂ (avec [α -SiW₁₁O₃₉Ru]⁵⁻),¹⁴³ mais également pour son électroréduction.

Il est important de noter que l'interaction entre ces TMS-POMs et CO₂ est fortement conditionnée par le milieu d'étude choisi. En effet, la coordination de CO₂ par (TOA)₆[α -SiW₁₁O₃₉Co] et (THA)₅[α -SiW₁₁O₃₉Ru] n'a été mise en évidence que lors de l'utilisation d'un solvant non coordinant (dichlorométhane et toluène). Or, il est préférable de s'orienter vers des solvants moins toxiques et plus usuels en électrochimie, tels que l'acétonitrile et idéalement l'eau. De plus, il est possible d'obtenir différentes solubilités pour un même POM, en jouant sur ses contre cations (le passage en sel de tetraoctylammonium permet la solubilisation de [α -SiW₁₁O₃₉Co]⁶⁻ dans le dichlorométhane).^{138,170} Ainsi, il est possible d'étudier un même TMS-POM dans différents milieux réactionnels, les sels alcalins de TMS-POMs étant les mieux adaptés pour travailler en milieu aqueux.

En milieu coordinant, notamment en milieu aqueux, le caractère compétitif du solvant pour la coordination aux sites actifs défavorise la fixation de ligands comme CO₂. Néanmoins, les systèmes naturels s'avèrent être de bons catalyseurs en milieux aqueux (connus pour engendrer de bons rendements et de bonnes sélectivités, malgré l'omniprésence de l'eau), notamment la CO-déshydrogénase.¹⁷¹⁻¹⁷³ Cette dernière possède plusieurs atouts vis-à-vis des systèmes classiques étudiés pour la fixation des molécules de CO₂ (Figure 37, à gauche). En effet, dans la première sphère de coordination, l'enzyme possède un centre métallique (à base de nickel) fixant et réduisant l'atome de carbone de CO₂ un second centre métallique agissant en tant qu'acide de Lewis (à base de fer) fixant l'un des atomes d'oxygène de CO₂. Dans la seconde sphère de coordination, les deux atomes d'oxygène de CO₂ sont simultanément stabilisés par des acides de Brønsted (acides aminés histidine et lysine), à l'intérieur d'une cavité hydrophobe. Le site actif de l'enzyme CO-déshydrogénase permet ainsi une fixation sélective de CO₂, ainsi que sa conversion en CO et HO⁻, notamment par l'effet de coopérativité entre les atomes de fer et de nickel. Cet effet de coopérativité entre différents centres métalliques est également recherché pour les systèmes artificiels pour la réduction de CO₂. Quelques systèmes bimétalliques actifs pour l'électroréduction de CO₂ montrant un effet de synergie entre les centres métalliques ont été développés et sont essentiellement des complexes homométalliques (Figure 37, au centre et à droite).^{23,58}

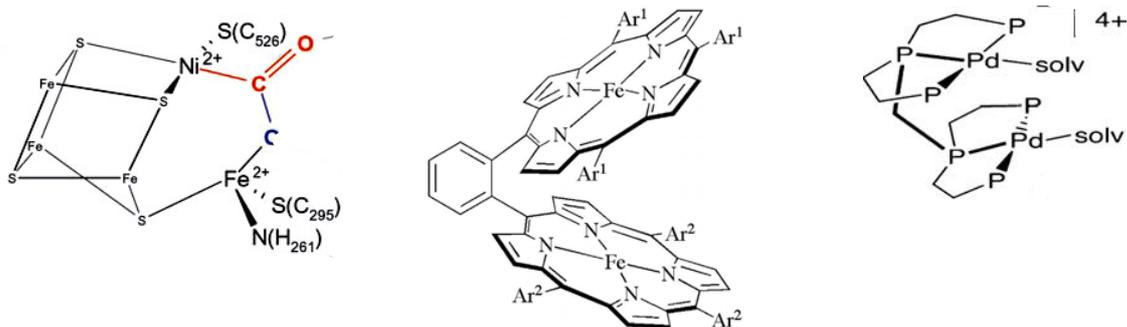


Figure 37 A gauche, CO_2 fixé sur le site actif de la CO -déshydrogénase.¹⁷¹⁻¹⁷³ Au centre⁵⁸ et à droite,^{23,25} complexes homobimétalliques actifs pour l'électroréduction de CO_2 en CO .

Il est ainsi intéressant de s'orienter vers des complexes polymétalliques, afin d'obtenir des complexes actifs pour l'activation de CO_2 en milieu peu favorable. Peu de systèmes hétérométalliques ont été conçus et leurs interactions avec CO_2 ont été étudiées essentiellement en milieu peu coordinant (tetrahydrofurane, benzène, etc.).¹⁷⁴⁻¹⁸⁰

Lors de l'étude de complexes organométalliques classiques, de nouveaux ligands polydents doivent être développés afin d'obtenir des complexes bimétalliques. Or une grande variété de complexes polymétalliques à base de POM sont connus, correspondant à des ligands polydents (Figure 38).¹⁰⁶ En effet, la synthèse d'un nombre important de structures et d'isomères de POMs lacunaires sont disponibles.¹⁸¹ Ceux-ci peuvent posséder un nombre important de ligands oxo susceptible de fixer plusieurs centres métalliques (en rouge, Figure 38), donnant des POMs polysubstitués.

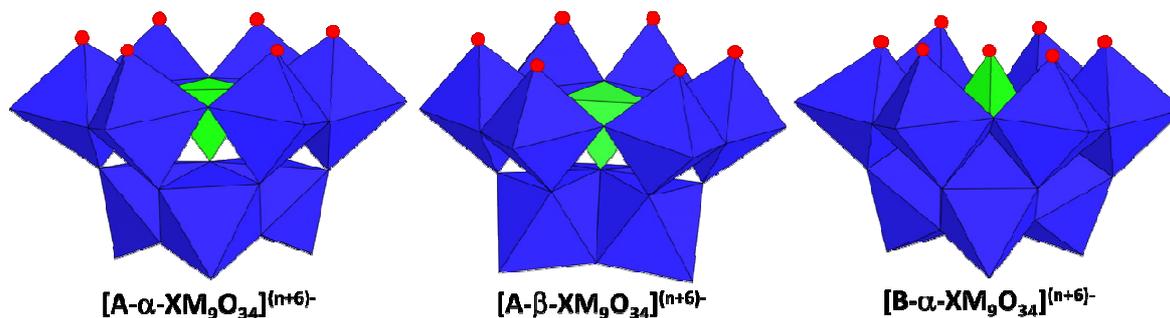


Figure 38 Illustration de POMs trilacunaires $[\text{A-}\alpha\text{-XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$, $[\text{A-}\beta\text{-XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$ et $[\text{B-}\alpha\text{-XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$. Plusieurs ligands oxo (représentés par des ronds rouges) susceptibles de chélater différents centres métalliques sont accessibles dans les lacunes de ces POM.¹⁰⁶

Peu d'exemples existent de TMS-POMs hétérométalliques utilisés comme catalyseur homogène. Une première approche pour obtenir des TMS-POMs hétérométalliques consiste à partir d'un TMS-POM de type sandwich lacunaire, constitué de deux ligands à base de POM trilacunaires de structure Well-Dawson incorporant deux centres métalliques. Ce composé est l'intermédiaire pour la formation de son équivalent possédant quatre centres métalliques (Figure 39).^{182,183} En menant l'isolation préalable de ce précurseur bisubstitué, il est possible de remplacer les cations alcalins stabilisant les lacunes par un ou deux hétéroatomes. Il a ainsi été possible d'aboutir à une grande variété de TMS-POM tetrahétérométallique du type $[(\text{M}'\text{OH}_2)_2(\text{M})_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ et $[(\text{M}'\text{OH}_2)(\text{MOH}_2)(\text{M})_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ (avec $\text{X} = \text{P}$ ou As et M et M' des métaux de transition, parmi Fe , Ni , Co , Mn , Cr , Cu et Zn).¹⁸²⁻¹⁹⁵ Peu d'autres exemples existent de TMS-POM polyhétérométalliques obtenus de manière contrôlé, par étapes successives de substitution.¹⁹⁶

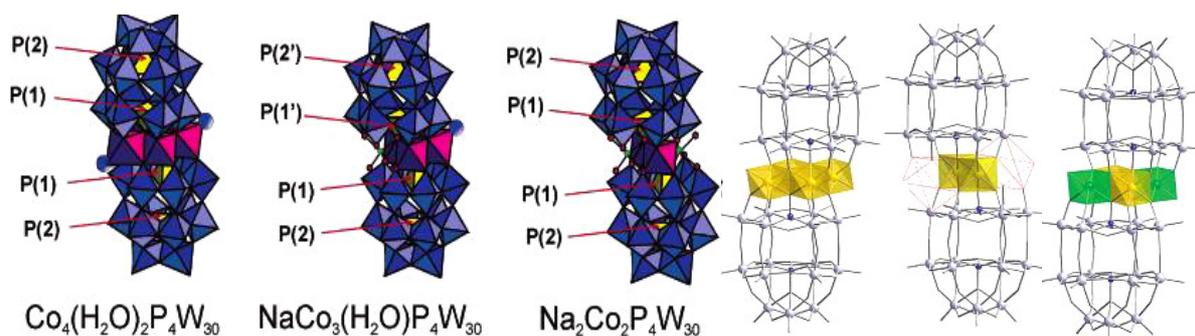


Figure 39 A gauche, exemples de TMS-POMs de type sandwich complets, mono et bilacunaires, à base de cobalt.¹⁸² A droite, exemple de TMS-POMs complet et bilacunaires à base de fer, ainsi que son homologue bisubstitué au nickel.¹⁹⁴

Il en ressort notamment que le POM polysubstitué aux cations Fe^{III} et Mn^{II} est plus stable après réduction, par rapport à son homologue homométallique au fer. La substitution mixte permet ainsi de minimiser le relargage des cations Fe^{II} formés par électroréduction. Mais aucun effet de coopérativité n'a été montré entre Fe^{III} et Mn^{II} .¹⁹¹ De même, les TMS-POMs hétérométalliques incorporant les cations métalliques Fe^{III} et Ni^{II} n'ont pas permis de mettre en évidence des effets de coopérativité. Seul des différences de stabilité des complexes, ainsi que des effets électrochimiques, liés aux changements de charge, ont été observés.¹⁹⁷ Ceci est lié à la faible coopérativité entre les métaux centraux et externes. En effet, les centres métalliques centraux, en configuration pseudo-octaédrique, se trouvent liés à six ligands oxo propres aux lacunes du POM et ne présentent aucun ligand échangeable (Figure 40, cations métalliques en bleu). Ainsi, les centres Fe^{III} centraux, moins accessibles, se sont révélés moins actifs pour la réduction des nitrites que les Fe^{III} externes (Figure 40, cations métalliques en vert, liées à une molécule d'eau labile).¹⁸⁴

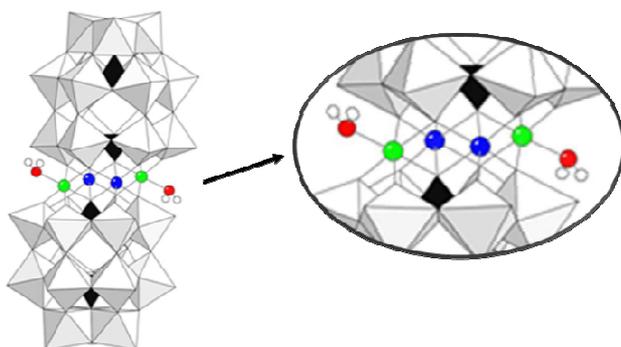


Figure 40 Illustration de l'environnement proche des cations métalliques coordonnés par les POM lacunaires. En bleu, les cations métalliques dits centraux, coordonnées par six ligands oxo chacun. En vert, les cations métalliques dits externes, coordonnées par cinq ligands oxo chacun et à un ligand H_2O labile.

Une autre approche de synthèse consiste à faire interagir un complexe polymétallique préformé à base de métaux de transition avec un POM lacunaire, afin de mieux contrôler la structure du complexe obtenu. Ainsi, différents complexes hétérométalliques à base de Mn et Ce ont pu être greffés à des POM lacunaires^{198,199} tout en conservant leurs structures initiales (exemple Figure 41, à gauche). Cette approche a également été suivie par l'équipe de Ali²⁰⁰ afin d'obtenir un complexe trinucéaire à valence mixte, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(2\text{-Chlorobenzoate})_6(\text{py})_3]$, greffé au POM trilacunaire $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ (Figure 41, à droite). Le précurseur est dans ce cas un complexe trinucéaire, formé par six ligands à base de carbonate et un ligand oxo ternaire central.

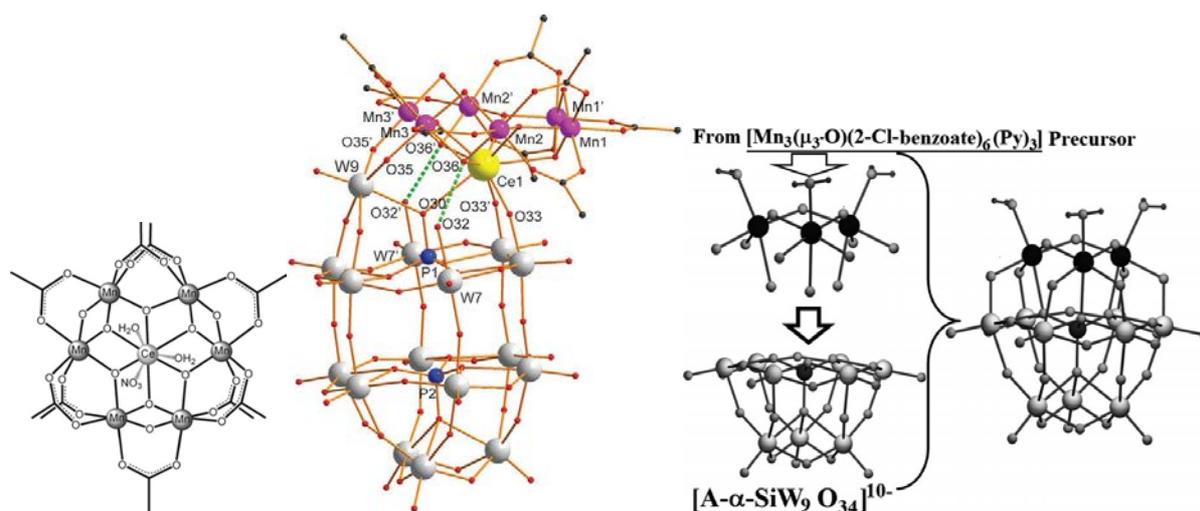


Figure 41 A gauche, le complexe polymétallique précurseur²⁰¹ $[\text{CeMn}_6]$ a été greffé sur un POM lacunaire de type Well-Dawson¹⁹⁸ (formé in situ). Le POM lacunaire agit en tant que ligand pentadente à la place de trois ligands H_2O coordonnés sur l'atome de césium et d'un ligand acétate pontant entre deux atomes de manganèse. A droite, assemblage proposé par l'équipe d'Ali entre un complexe trimétallique $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{2-Chlorobenzoate})_6(\text{py})_3]$ ²⁰² et un POM trilacunaire de type Keggin.²⁰⁰

Cette dernière approche est particulièrement prometteuse car elle permet d'avoir un bon contrôle de la structure et de la composition du complexe polymétallique, par l'utilisation de précurseurs polymétalliques. Ainsi, la formation de complexes hétérométalliques, possédant des sites métalliques accessibles et propices à des effets de coopérativité peut être obtenue.

Comme pour la synthèse du TMS-POM à base de manganèse à valence mixte, l'utilisation de complexes d'acétate hétérotrimétalliques en tant que précurseurs est envisageable. Ces précurseurs sont d'autant plus intéressants qu'un grand nombre est connu dans la littérature,²⁰³⁻²⁰⁸ donnant accès potentiellement à une variété importante de TMS-POMs trisubstitués à partir d'un même POM lacunaire. De plus, des ligands labiles (tel les acétates) peuvent favoriser l'accès aux sites métalliques et la proximité de ces derniers entre eux doit favoriser des effets de coopérativité. Ce chapitre présente les études menées sur la synthèse entre plusieurs complexes d'acétate trimétalliques $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]$ (avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ et Co^{II}) et le POM trilacunaire $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ (Figure 42), notés dérivés [POM-Fe/M]. Celle-ci sera comparée à la synthèse de leur dérivés homométalliques, noté dérivé [POM-Fe]. Les propriétés électrochimiques, ainsi que leurs interactions avec CO_2 seront évaluées

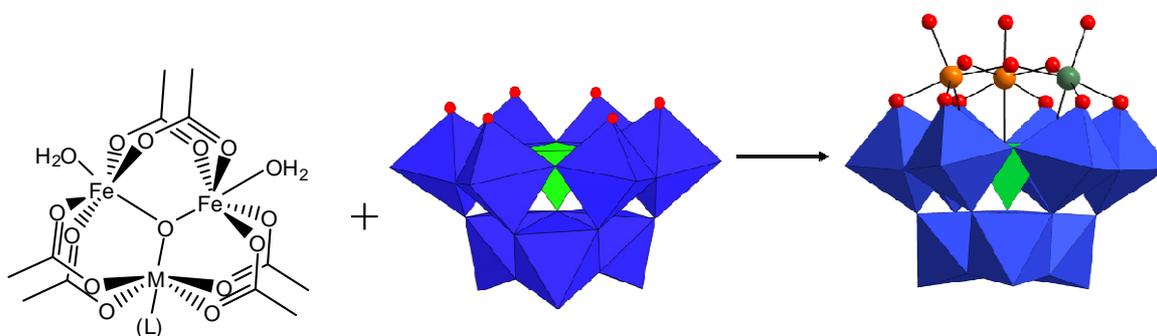


Figure 42 Approche synthétique suivie lors de ce chapitre

B. Synthèse du $\text{Na}_x\text{K}_y[\text{H}_z(\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SiW}_9\text{O}_{37})_2\text{O}_3].n\text{H}_2\text{O}$

1. Synthèse

a) Comparaison entre greffage et synthèse one-pot

Une première étude comparative est menée entre le greffage du complexe polymétallique $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{2-Chlorobenzoate})_6(\text{py})_3]$ et les réactions one-pot à partir de sels métalliques, menant à la trisubstitution par des métaux de transition de POMs lacunaires du type $[\text{A-}\alpha/\beta\text{-XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ (les isomères structuraux α/β sont obtenus par la rotation de 60° de la triade complète opposé aux trois sites vacants du POM et donnent des TMS-POM similaires avec une triade en position différente ; voir Figure 38 et Figure 43 à droite).

$[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{37}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^{8-}$ a été synthétisé par addition d'une quantité équimolaire du POM lacunaire, $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$, à une solution du complexe trimétallique préformé $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{2-Chlorobenzoate})_6(\text{py})_3]$.²⁰⁰ Cette réaction est menée en milieu mixte à base de tampon acétate et d'acétonitrile et à température ambiante.

Plusieurs complexes homométalliques à base de fer ou de chrome, $[\text{A-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{37}\text{Fe}^{\text{III}}_3]^{7-}$ et $[\text{A-}\alpha/\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{37}\text{Cr}^{\text{III}}_3]^{7-}$, ont également pu être synthétisés à partir de complexes acétate trimétalliques similaires²⁰⁹ $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{HO})_2\text{Cl}]$ et $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ respectivement dans une solution d'acétate de sodium. Différents autres complexes homométalliques à base de fer sont obtenus par l'ajout de sel de fer en milieu aqueux concentré en acétate de sodium, à différents niveaux de pH. D'un côté, le TMS-POM monomérique $[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{37}\text{Fe}^{\text{III}}_3]^{7-}$ est obtenu à pH inférieur à 6.²⁰⁹ De l'autre, les équipes de Nadjo et Hill ont obtenus les TMS-POMs dimériques $[(\text{A-}\alpha/\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{OH})_3)_2(\text{OH})_3]^{11-}$ sous forme cristalline, à la fois à pH d'environ 6 et à pH inférieur (en partant d'une solution initialement tamponnée pH 4,6).²¹⁰⁻²¹² Il est à noter qu'une synthèse similaire dans l'eau en absence d'acétate de sodium mène également à la formation d'un POM trisubstitué au fer $\text{K}_2\text{Na}_6[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}(\text{OH})_3]_2$ (dans ces conditions, le nitrate de fer acidifie fortement le milieu réactionnel à pH 1).²¹⁰

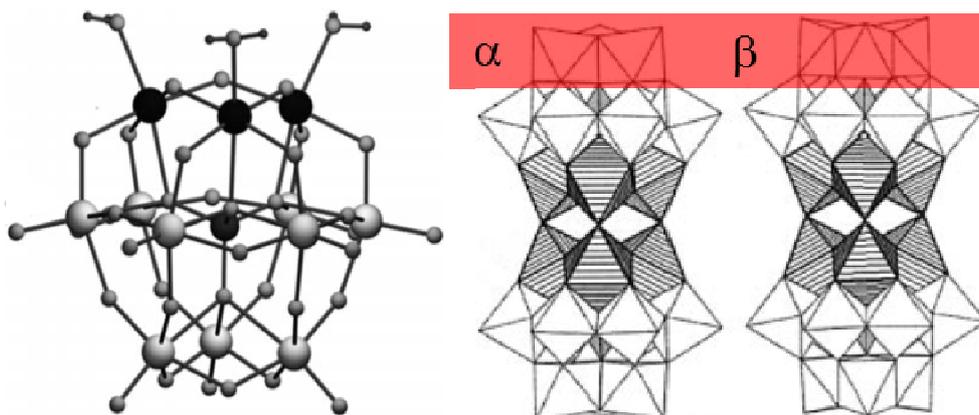


Figure 43 A gauche, structure du POM trisubstitué monomérique $[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{37}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^{8-}$.²⁰⁰ Chacun des trois centres métalliques sont coordonnés par trois ligands oxo distinct de la lacune du POM, remplaçant trois ligands acétate pontant et le ligand oxo central du complexe trimétallique initial. Les trois ligands acétate restants sont également remplacés par des ligands oxo pontants. A droite, les deux isomères structuraux des TMS-POM dimériques $[(\text{A-}\alpha/\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{OH})_3)_2(\text{OH})_3]^{11-}$, obtenus à partir des POM lacunaires $[\text{A-}\alpha/\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ correspondant.²¹¹ Ces deux isomères se distinguent par la rotation de la triade opposée aux sites substitués (encadrée en rouge sur l'un des deux motifs du dimère).

Similairement, l'équipe de Mizuno,^{213,214} a décrit l'obtention du TMS-POM hétérométallique $[\text{PW}_9\text{O}_{37}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{9-}$ par réaction entre un mélange de sels de Fe^{III} et Ni^{II} dans une solution d'acétate de sodium, avant ajout et réaction avec un POM lacunaire $[\text{A-PW}_9\text{O}_{37}]^{9-}$. Dans ces conditions, le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{NiO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ est vraisemblablement formée *in situ*²⁰³ avant ajout du POM lacunaire. Néanmoins, cette procédure mène à un mélange de composés, notamment avec la formation des dérivés homométalliques à base de fer. Ceci montre que les cations métalliques libres affectent la sélectivité de la réaction.

La plupart des synthèses sont menés à haute température (entre 50°C et 80°C), à l'exception de la synthèse menée par l'équipe de Mizuno, des synthèses engageant les POM lacunaires de type $[\text{A-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ et de celles donnant les complexes $\text{K}_2\text{Na}_6[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}(\text{OH})_3]_2$ et $[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{37}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^{8-}$.

Ainsi, nous proposons de faire réagir différents complexes acétate trimétalliques $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]$ avec le POM lacunaire $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ à température ambiante et en présence de tampon acétate concentré. Dans ces conditions l'interaction entre le POM lacunaire et le complexe trimétallique précurseur semble favorable par rapport aux cations métalliques libres. Ces derniers sont peu présents grâce à une isolation au préalable du complexe trimétallique et en évitant sa dissociation.

b) Synthèse du dérivé homométallique [POM-Fe]

Le protocole de synthèse de $\text{K}_4\text{Na}_7[(\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{OH})_3)_2(\text{OH})_3]$ décrit par Hill a été reproduit, à titre de comparaison.²¹⁰

Trois équivalents par rapport au POM lacunaire en nitrate de fer sont ajoutés à une solution d'acétate de sodium. A l'ajout, le pH de la solution, initialement à pH 6,5, diminue légèrement entre 5 et 6 et un fin précipité marron se forme abondamment et reste en suspension. Puis, à l'ajout lent du POM lacunaire et à 70°C, le précipité marron est consommé jusqu'à aboutir à une solution rouge limpide. La solution est alors filtrée sur celite et le produit est précipité par l'ajout de KCl, puis purifié par cristallisation à l'eau.

La formation d'un précipité marron dans ces conditions de travail montre clairement que, contrairement à la synthèse de $\text{K}_2\text{Na}_6[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}(\text{FeOH}_2)_2\text{Fe}(\text{OH})_3]_2$ dans l'eau, le cation métallique Fe^{III} n'est pas uniquement présent sous la forme libre $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dans le milieu réactionnel. Or cette évolution est similaire à celle observé lors de la synthèse des précurseurs trimétalliques $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ en milieu concentré en acétate de sodium. De plus, l'aspect et la solubilité de l'ensemble de ces précipités sont également similaires. Ceci suggère que des complexes acétate/hydroxo peu solubles à base de fer se forment avant ajout du POM lacunaire. Ainsi, il est raisonnable de proposer que des complexes solubles du type $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ soient formés *in situ* et interviennent lors de la synthèse des TMS-POMs homométalliques à base de fer précédemment décrits.

c) Synthèse du dérivé hétérométallique [POM-Fe/Co] : Comparaison entre synthèse en milieu mixte ou aqueux

Deux essais comparatifs ont été menés, l'un engageant le complexe trimétallique²⁰³ $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$ dans l'acétonitrile et l'autre engageant le complexe trimétallique²⁰³ $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ dans le tampon acétate 1 M (un même lot de $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ est engagée pour cette étude, une partie étant recristallisée à chaud dans la pyridine, donnant des cristaux de $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$). Due à la faible solubilité de ces complexes trimétalliques, des suspensions sont préparées et sont ajoutées à un volume égal de solution de $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ lacunaire dans le tampon acétate à température ambiante.

Lorsqu'une solution du complexe trimétallique $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$ dans l'acétonitrile est ajouté avec 11,6 équivalents de KCl à la solution aqueuse de POM lacunaire, une précipitation instantanée est observée. Ceci est lié au fait que les produits sont solubles dans l'eau, mais que l'apport d'un autre solvant moins polaire provoque leur précipitation. La solution passe alors par un état trouble, pour aboutir à un dépôt huileux, puis, au bout d'une dizaine heures, à une solution limpide. A ce dernier stade, une partie importante de l'acétonitrile est évaporé, entraînant une redissolution des produits présents.

Lorsque le complexe trimétallique $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ est directement engagé dans le milieu réactionnel aqueux tamponné, une évolution similaire à celle obtenue lors de la synthèse du dérivé [POM-Fe] est observée. La solution initialement trouble devient limpide au fur et à mesure que le complexe trinucéaire réagit. 11,6 équivalents de KCl sont ajoutés ultérieurement à une fraction de la solution, sans précipitation immédiate.

Les deux voies de synthèse aboutissent ainsi à des solutions orangées limpides similaires. Ce changement de couleur indiquant la formation d'un nouveau produit et la consommation des complexes trimétalliques précurseurs peu solubles. L'ensemble des échantillons contiennent 11,6 équivalents de KCl et des mélanges similaires de cristaux sont obtenus par diffusion de solvants organiques, notamment l'éthanol. Les filtrats incolores résultants ne contiennent plus de POM, indiquant que l'ensemble des espèces formés cristallisent. Lors des deux essais de synthèse, des cristaux bruns sont majoritairement obtenus. La résolution de la structure par la DRX de ces cristaux montre l'obtention de sels mixtes sodium/potassium de TMS-POMs de type sandwich, de structure similaire contenant six centres métalliques entre deux POM lacunaires $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}^{10-}$ (Figure 44). Les paramètres de maille obtenus dans les deux cas sont distincts, montrant que le produit cristallise différemment selon le protocole (groupe d'espace R-3c en milieu aqueux et groupe d'espace P 21/n en milieu mixte).

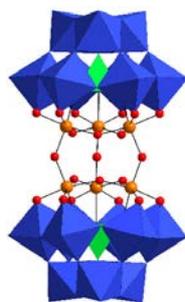


Figure 44 Structure DRX des cristaux majoritairement obtenus lors des deux essais de synthèse (en milieu aqueux et mixte). Les métaux de transition Fe^{III} et Co^{II} inclus ne sont pas distinguables entre eux et sont représentés par les sphères orange. Les cations alcalins Na^+ et K^+ ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Les deux approches semblent donc mener à la trisubstitution du POM lacunaire, à température ambiante, mais sous forme d'une structure dimérique. La synthèse de ces composés peut ainsi être simplement réalisée en milieu aqueux et à partir de complexes trimétalliques du type $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (dorénavant notées $[\text{Fe}_2\text{M}]$). Une optimisation des conditions de synthèse doit être effectuée afin d'obtenir des lots propres de TMS-POM de type sandwich.

d) Synthèse du dérivé hétérométallique [POM-Fe/Ni] : Etude de la réaction en milieu aqueux

Trois essais de synthèse (reportés au Tableau 7), avec suivi du pH, sont menés sur le rapport molaire entre le POM lacunaire et le complexe trimétallique $[\text{Fe}_2\text{Ni}]$ (la synthèse de ce produit a pu être menée en grande quantité). Une évaluation de la quantité de KCl nécessaire pour récupérer le produit sous sa forme solide a été réalisée.

Tableau 7 Essais de synthèse à température ambiante, en fonction des proportions engagées (concentration et nombre d'équivalents) de chaque réactif.

Essai	$\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]$		$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{MeCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$		$\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$		KCl	
	C (mol/L)	éq	C (mol/L)	Eq	C (mol/L)	éq	C (mol/L)	éq
1	0,072	1,0	0,077	1,1	1,0	13,9	3,35	46,6
2	0,072	1,0	0,152	2,1	1,0	13,9	3,35	46,6
3	0,072	1,0	0,085	1,2	1,0	13,9	1,35	18,7

Dans le cas de l'essai 1, une solution limpide de $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ dans une solution initialement tamponnée à l'acétate 1 M est préparée. A la dissolution du POM lacunaire, le pH passe de 4,6 à 6,8. Puis, cette solution est ajoutée sous agitation à une suspension contenant un peu plus d'un équivalent de $[\text{Fe}_2\text{Ni}]$ dans un tampon acétate 1M. Une évolution similaire à celle observée lors de la synthèse des dérivés $[\text{POM-Fe}]$ et $[\text{Fe/Co}]$ en milieux aqueux est observée, avec l'obtention d'une solution orange quasi-limpide en moins de 30 minutes. Après filtration, l'ajout d'un large excès de KCl à la solution provoque la précipitation d'une première fraction de produit de couleur orange-jaune. L'ajout de KCl supplémentaire au filtrat jaune résultant n'entraîne pas de précipitation supplémentaire. Une deuxième fraction de produit est obtenue par ajout d'éthanol. La phase liquide est ainsi incolore et le précipité obtenu donne un spectre FT-IR mal défini distinct de la première fraction de produit.

En engageant environ deux équivalents de $[\text{Fe}_2\text{Ni}]$ par POM lacunaire (essai 2), le mélange obtenu reste brun opaque. Par filtration sur membrane, près de 90% en masse du complexe trimétallique précurseur est récupéré quasi-pur (après comparaison des spectres FT-IR). Un filtrat orange limpide similaire à celui obtenu à l'essai 1 est obtenu. Deux fractions peuvent également être obtenues par ajout d'excès de KCl puis ajout d'éthanol, présentant des spectres FT-IR identiques à ceux obtenus lors de l'essai 1.

Ainsi, lorsque l'on ajoute un excès du complexe trimétallique, celui-ci reste en saturation dans le milieu et ne semble ni dégradé, ni altéré. Une simple filtration permet de retirer l'excès du complexe qui reste en suspension. Puis, étant donnée l'insolubilité du produit final dans l'éthanol, un rinçage à l'éthanol permet d'éliminer d'éventuelles traces du complexe trimétallique. Un léger excès du complexe trinuécléaire précurseur (1,2 équivalents) suffit ainsi à assurer la consommation de l'intégralité du POM lacunaire. De plus, le maintien de la saturation du milieu réactionnel en complexe trinuécléaire précurseur doit favoriser la réaction de greffage attendue.

Un essai plus important est ainsi mené en engageant 1,2 équivalents du complexe trimétallique précurseur par rapport au POM lacunaire. Après réaction et élimination de l'excès du complexe trimétallique précurseur (environ 50% en masse de l'excès ajouté), des ajouts progressifs de KCl à la solution orange induisant l'apparition d'un précipité. A environ 19 équivalents, le produit précipite et une seconde fraction de produit ne peut être obtenue par ajout de KCl supplémentaire au filtrat résultant. L'ajout de moindres proportions de KCl et le travail en conditions plus dilués, suivi d'évaporations lentes ou de diminution de température induisent des précipitations plus lentes. Néanmoins, seuls des mélanges de précipités et de cristaux rouges mal définis sont obtenus. Ces derniers ne sont pas de qualité suffisante pour mener une étude par DRX.

L'étude du cas où le POM lacunaire était en excès par rapport au complexe trimétallique n'a pas été effectuée. En effet, en présence d'un excès de POM lacunaire, les chances d'obtenir un produit final contaminé par d'autres espèces de POM est importante. Or, il est connu dans la chimie des POM que la séparation d'un mélange de POM n'est pas triviale.

e) **Purification**

De nombreux essais de cristallisation et de purification ont été menés sur les produits bruts, obtenus par précipitation au KCl de la réaction entre le POM lacunaire et le complexe trimétallique [Fe₂Ni] (précipités jaunes-orange et occasionnellement des cristaux rouges). Or, il est important de souligner que le produit brut obtenu évolue au fil des lavages.

Le précipité initialement jaune-orange tend à prendre une couleur verte, après plusieurs reprécipitation à l'eau et à l'éthanol. Cette évolution est suivie par FT-IR et indique la perte de groupements acétate

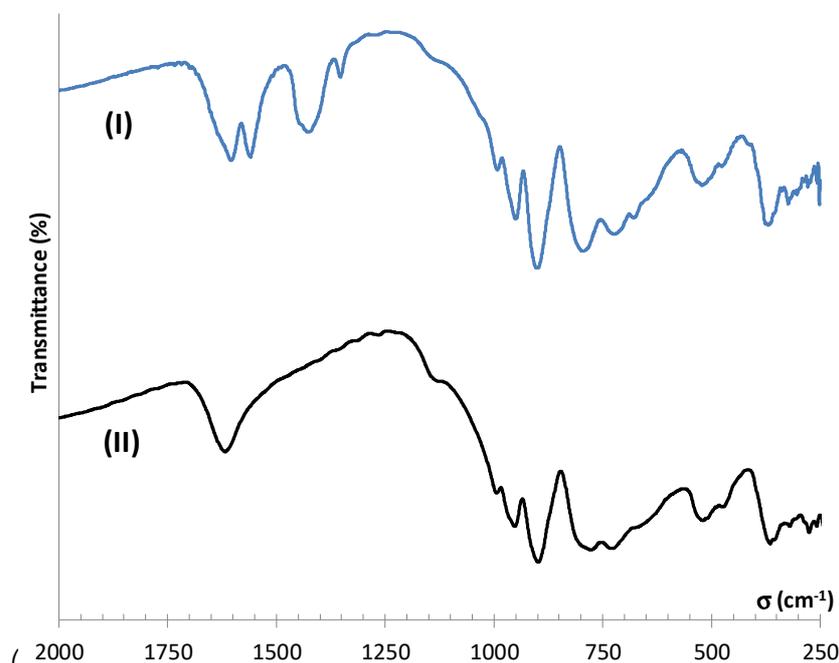


Figure 45). De même, la recristallisation dans l'eau conduit à des cristaux verts, donnant des spectres FT-IR similaires et dont la maille est similaire à celle des TMS-POM précédemment obtenus entre [Fe₂Co] et Na₁₀[SiW₉O₃₄] en milieu aqueux (groupe d'espace R-3c, avec a=b= 1,319 et c= 11,090 contre a=b= 1,225 nm et c= 11,171 nm pour des dérivés au cobalt).

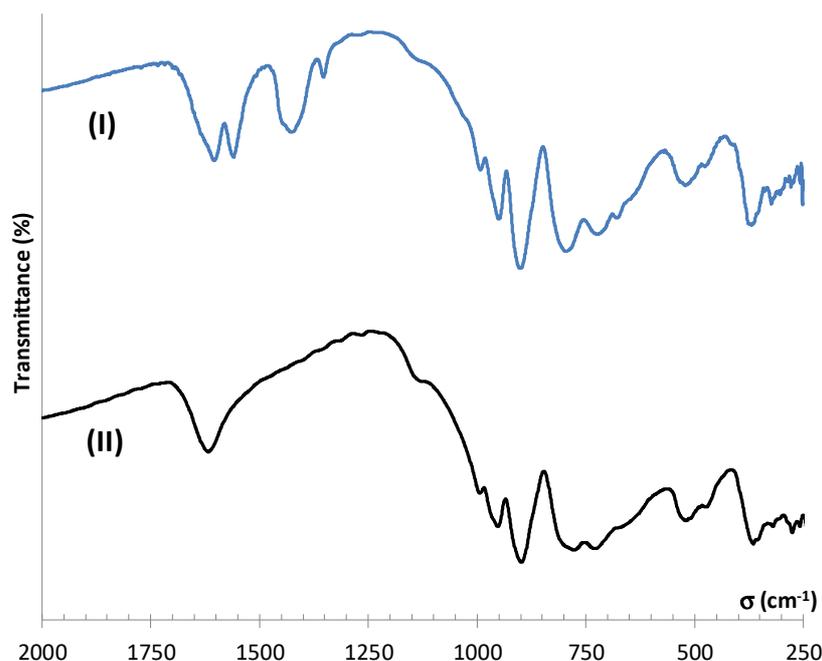


Figure 45 Spectres FT-IR sur pastille KBr. En haut (I), spectre représentatif du produit brut, rincé avec un minimum de solution tampon acétate diluée et avec un minimum d'éthanol. En bas (II), spectre représentatif des produits finaux recristallisés à l'eau distillée.

La solution du précipité dans l'eau distillée (pH 5-6) évolue progressivement d'une couleur jaune à une couleur verte. D'un autre côté, une solution en tampon acétate garde une coloration jaune.

L'ensemble de ces évolutions suggèrent que le TMS-POM initialement formé peut perdre des ligands acétate pour former la structure dimérique précédemment identifiée. Ainsi, aucun essai de cristallisation ou de purification de l'espèce contenant des acétates n'a pu être mené de manière reproductible. Nous décidons donc de poursuivre l'étude sur les TMS-POM de type sandwich obtenus après plusieurs recristallisations successives à l'eau, étant mieux définis. Ces dérivés seront dorénavant notés [POM-Fe/M].

f) **Synthèse des dérivés hétérométalliques [POM-Fe/M]**

Le greffage sur $\text{Na}_{10}[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ a ainsi été généralisé pour l'ensemble des complexes trimétalliques précurseurs $[\text{Fe}_2\text{M}]$ (avec $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ et Mn^{II}).

1,2 équivalent par rapport au POM lacunaire en complexes trimétalliques précurseurs est mis en suspension dans une solution tamponnée à l'acétate de sodium 1 M. Puis, le POM lacunaire y est ajouté et un équivalent du complexe trimétallique est consommé. L'excès de complexe trimétallique est filtré et une solution limpide orange est récupérée quel que soit le complexe trimétallique précurseur choisi. Le produit est ensuite précipité par l'ajout de KCl et purifié par recristallisations successives à l'eau. Par rapport aux dérivés [POM-Fe/Ni] et [POM-Fe/Co], le dérivé [POM-Fe/Mn] perd plus facilement les ligands acétates lors des recristallisations (après suivi IR lors de la première recristallisation).

2. Caractérisation

a) FT-IR

Les spectres FT-IR des différents TMS-POM obtenus sont enregistrés et comparés à celui du POM lacunaire. Sur la Figure 46 sont comparés les spectres des dérivés [POM-Fe] et [POM-Fe/Ni]. La fréquence des bandes de l'ensemble des TMS-POMs synthétisés, ainsi que celles du POM lacunaire et du POM complet équivalent sont reportés au Tableau 8.

Tableau 8 Récapitulatif des fréquences observés pour le spectre FT-IR de différents TMS-POM dimères synthétisés, ainsi que ceux du POM lacunaire¹⁸¹ et du POM complet équivalent.²¹⁵

	[POM-Fe/Ni]	[POM-Fe/Mn]	[POM-Fe/Co]	[POM-Fe]	[SiW ₉ O ₃₄] ⁻¹⁰	[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁻⁴
v(Si-O)	993 (w)	993 (w)	993 (w)	993 (w)		1020 (w) 999 (sh)
v(W=O _t)	953 (m)	951 (m)	951 (m)	951 (m)	985 940 (sh)	980 (s) 940 (sh)
v(W-O-Si)	899 (s)	898 (s)	898 (s)	900 (s)	930	925 (vs)
v(W-O-W)	850 (sh) 800 (sh) 779 (s)	850 (sh) 800 (sh) 777 (s)	850 (sh) 800 (sh) 778 (s)	850 (sh) 800 (sh) 779 (s)	865 848 (sh) 808	894 (m) 878 (m) 780 (vs)
v(M-O)	732 (m) 672(sh, m)	735 (m) 673(sh, m)	729 (m) 670(sh, m)	732 (m) 668 (sh, m)	712	
	524 (m) 473 (m) 367	521 (m) 478 (m) 367	516 (m) 470 (m) 365	521 (m) 478 (m) 366	552 530 490 (sh) 435 373	550 (sh) 530 (m) 474 (w) 413 (w) 373 (s)

L'ensemble des dérivés hétérométalliques [POM-Fe/M] ont des spectres FT-IR similaires au dérivé homométallique [POM-Fe]. Ces TMS-POM se distinguent des POMs lacunaire et complet par les bandes v(M-O) à 735-729 cm⁻¹ et à 673-668 cm⁻¹, tandis que le POM lacunaire se distingue de l'ensemble de ces POMs par une bande à 712 cm⁻¹. L'ensemble des TMS-POM présente les bandes caractéristiques des POMs, déplacés vers des fréquences plus basses. Par ailleurs, ces bandes sont moins dédoublés par rapport à leur homologue complet et au POM lacunaire précurseur.

Avec les variations notées pour les bandes caractéristiques des POMs (disparition de la bande à 712 cm⁻¹ et l'apparition de nouvelles entre 750 et 650 cm⁻¹), la formation de TMS-POM est très plausible. Cela correspondrait à l'inclusion de métaux de transition dans les lacunes de [SiW₉O₃₄]⁻¹⁰. Le gain en symétrie associé au comblement des lacunes peut également être corrélé à une multiplicité moins importante entre le POM lacunaire et les TMS-POMs (bandes dédoublées pour le POM lacunaire).

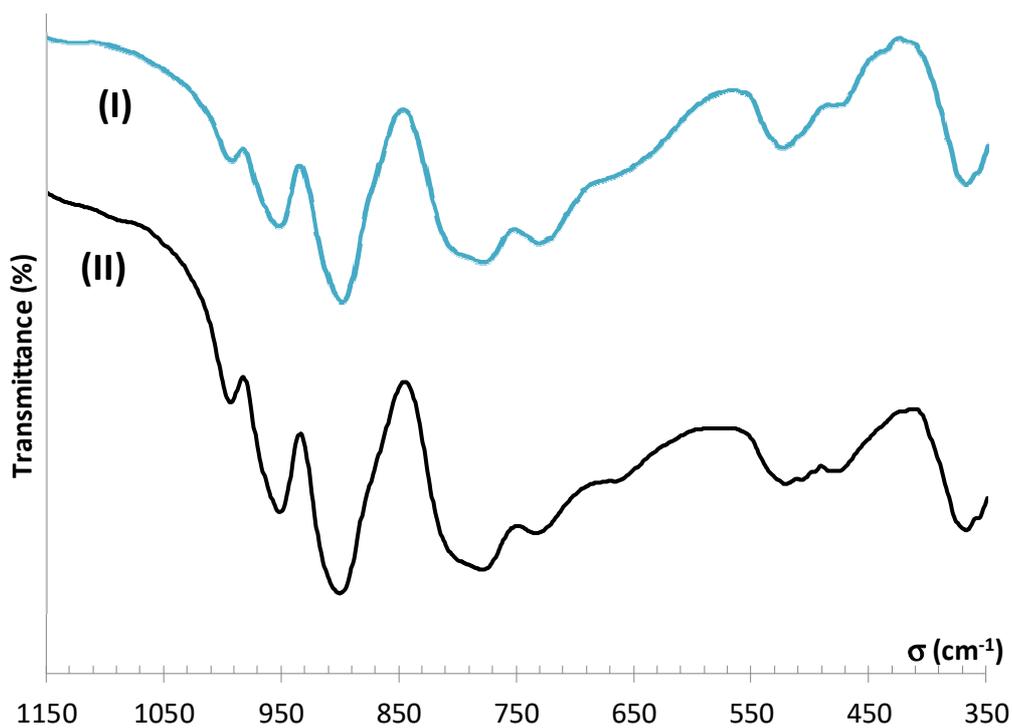


Figure 46 Spectres FT-IR typiques des TMS-POM dimères synthétisés. En haut (en bleu), le spectre FT-IR du TMS-POM dimère dérivé [POM-Fe/Ni]. En bas (en noir), le spectre du dérivé [POM-Fe].

b) UV-vis

Les spectres UV-vis des dérivés hétérométalliques synthétisés sont enregistrés dans l'eau et comparés aux données de la littérature. Le spectre du dérivé [POM-Fe/Ni] est représenté Figure 47. Il convient de noter que les dérivés [POM-Fe/M] présentent des spectres très proches. Les solutions obtenues ont ainsi une coloration vertes/vert-jaunes (en fonction de la concentration). L'ensemble des dérivés hétérométalliques présentent des bandes intenses d'absorptions vers 258 nm ($\epsilon_{(258 \text{ nm})}$ entre 90000 et 95000 L/cm.mol) et présentent des bandes moins intenses distinctes, comparées aux données de la littérature (Tableau 9).

Tableau 9 Comparaison des coefficients d'extinction molaire des dérivés [POM-Fe/M] synthétisés et de TMS-POM décrits dans la littérature.^{209,210}

[POM-Fe/Ni]	$\epsilon_{(436 \text{ nm})} = 200$	$\epsilon_{(637 \text{ nm})} = 16$		$\epsilon_{(905 \text{ nm})} = 8,3$
[POM-Fe/Mn]	$\epsilon_{(436 \text{ nm})} = 250$	$\epsilon_{(625 \text{ nm})} = 20$		$\epsilon_{(887 \text{ nm})} = 8,4$
[POM-Fe/Co]	$\epsilon_{(436 \text{ nm})} = 160$	$\epsilon_{(621 \text{ nm})} = 15$		$\epsilon_{(919 \text{ nm})} = 7,4$
$K_4Na_7[(A-\alpha-SiW_9O_{34}Fe^{III}_3(OH)_3)_2(OH)_3]$	$\epsilon_{(436 \text{ nm})} = 150$			
$[A-\alpha-SiW_9O_{37}Fe^{III}_3]^{7-}$				$\epsilon_{(900 \text{ nm})} = 170$
$[A-\alpha-SiW_9O_{37}Ni^{II}_3]^{10-}$	$\epsilon_{(400 \text{ nm})} = 200$	$\epsilon_{(690 \text{ nm})} = 16$	$\epsilon_{(760 \text{ nm})} = 14$	$\epsilon_{(1160 \text{ nm})} = 9,1$
$[A-\alpha-SiW_9O_{37}Co^{II}_3]^{10-}$		$\epsilon_{(490 \text{ nm})} = 61$	$\epsilon_{(512 \text{ nm})} = 70$	$\epsilon_{(535 \text{ nm})} = 64$

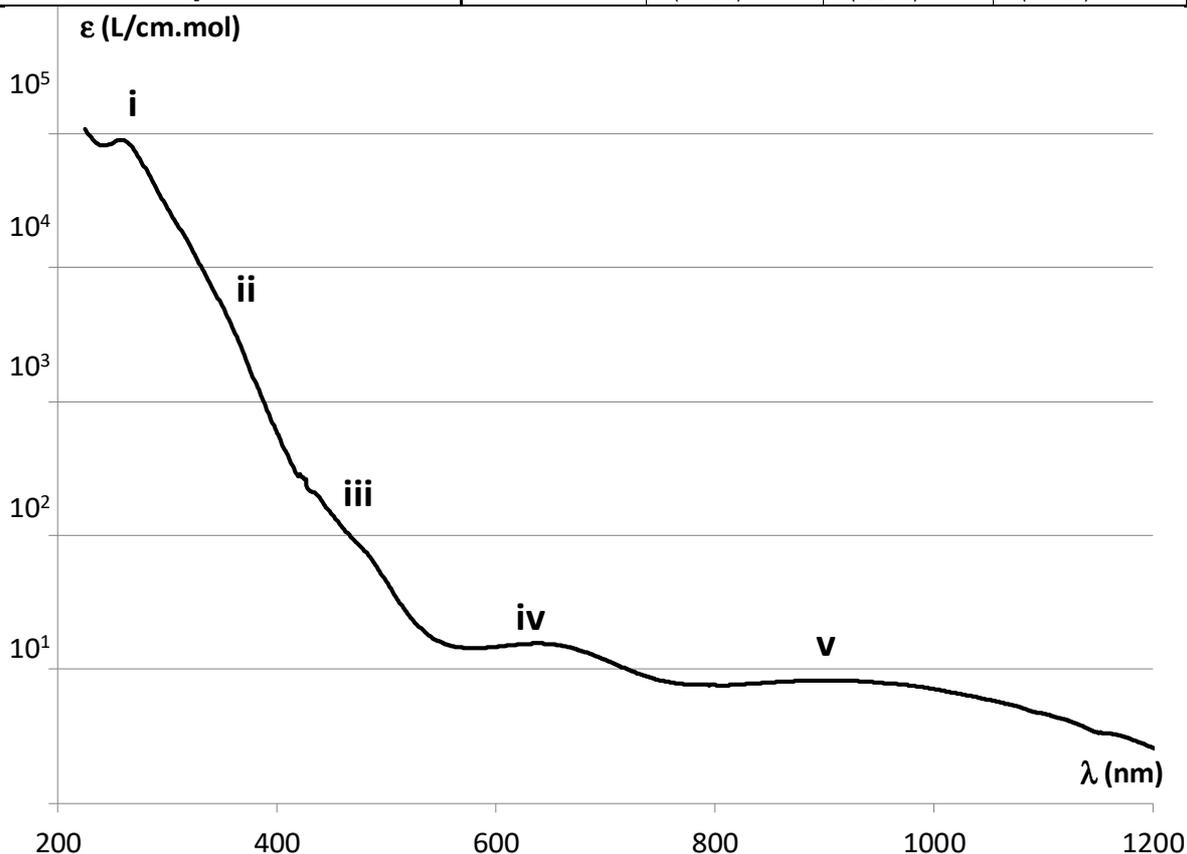


Figure 47 Spectres UV-vis du dérivé [POM-Fe/Ni] dans l'eau en tant que fonction de l'extinction molaire par rapport à la longueur d'onde en repère semi-logarithmique.

Une absorption à faible longueur d'onde semble apparaître sous la forme d'un léger épaulement vers 350 nm (ii) pour l'ensemble des dérivés [POM-Fe/M] et n'est pas mentionnée dans la littérature. Un second épaulement vers 436 nm (iii) observé pour l'ensemble des dérivés hétérométalliques est similaire à celui observé par l'équipe de Hill pour le TMS-POM dimérique $K_4Na_7[(A-\alpha-SiW_9Fe_3O_{34}(OH)_3)_2(OH)_3]$.²¹⁰ L'ensemble de ces épaulements vers 436 nm ont un coefficient d'extinction molaire avec le même ordre de grandeur (entre 250 et 150 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). Des bandes d'absorption d'intensité comparables sont observés pour les TMS-POM monomériques $[A-\alpha-SiW_9O_{37}Fe^{III}_3]^{7-}$ (à 900 nm) et $[A-\alpha-SiW_9O_{37}Ni^{II}_3]^{10-}$ (à 400 nm) et n'est pas observé pour $[A-\alpha-SiW_9O_{37}Co^{II}_3]^{10-}$. Il est à noter que des bandes d'absorption de plus faibles intensités (iv et v) distinctes entre elles sont observés pour l'ensemble des dérivés hétérométalliques. Des bandes de faible intensité sont également observées pour les TMS-POM monomériques $[A-\alpha-SiW_9O_{37}M^{II}_3]^{10-}$ avec M = Ni et Co et sont absentes pour les TMS-POMs homométalliques à base de fer $K_4Na_7[(A-\alpha-SiW_9Fe_3O_{34}(OH)_3)_2(OH)_3]$ et $[A-\alpha-SiW_9O_{37}Fe^{III}_3]^{7-}$.

Tout d'abord, les bandes d'absorptions à faible longueur d'onde (i), observée pour l'ensemble des dérivés hétérométalliques, correspondent vraisemblablement à un transfert de charge $O^{2-} \rightarrow W^{VI}$, au sein de la structure $[SiW_9O_{34}]^{10-}$. L'épaulement vers 350 nm (ii) peut être associé à des transferts de charge impliquant les métaux de transition inclus. Puis les bandes d'absorption distinctes moins intenses à des longueurs d'onde plus hautes (iii, iv et v) suggère que les dérivés [POM-Fe/M] sont distincts des TMS-POM homométalliques décrits dans la littérature. Ces dernières semblent correspondre aux transitions d-d associés aux métaux de transition inclus dans la lacune des POMs.

La similitude observée pour les épaulements vers 436 nm (iii) entre les dérivés [POM-Fe/M] et $K_4Na_7[(A-\alpha-SiW_9Fe_3O_{34}(OH)_3)_2(OH)_3]$ suggère que ces différents composés possèdent des centres métalliques similaires, distincts du TMS-POM monomérique $[A-\alpha-SiW_9O_{37}Fe^{III}_3]^{7-}$. Les nombreuses bandes de plus faible intensités identifiées (iv et v) pour l'ensemble des dérivés [POM-Fe/M] et TMS-POM $[A-\alpha-SiW_9O_{37}M^{II}_3]^{10-}$ avec M = Ni et Co, semblent correspondre à des transitions d-d autres que celles des TMS-POM homométalliques à base de fer. Ainsi, ces éléments suggèrent à la fois que les dérivés [POM-Fe/M] possèdent des cations métalliques Fe^{III} associés à une structure dimérique et des cations métalliques distincts de Fe^{III} .

Par la suite, la stabilité du dérivé [POM-Fe/Ni] est évaluée en solution concentré et en tampon acétate 1M. La solution initialement de couleur vert vif (I) prend une coloration jaune après plusieurs jours (II). Cette évolution est suivie par spectroscopie, dans la gamme du visible (Figure 48).

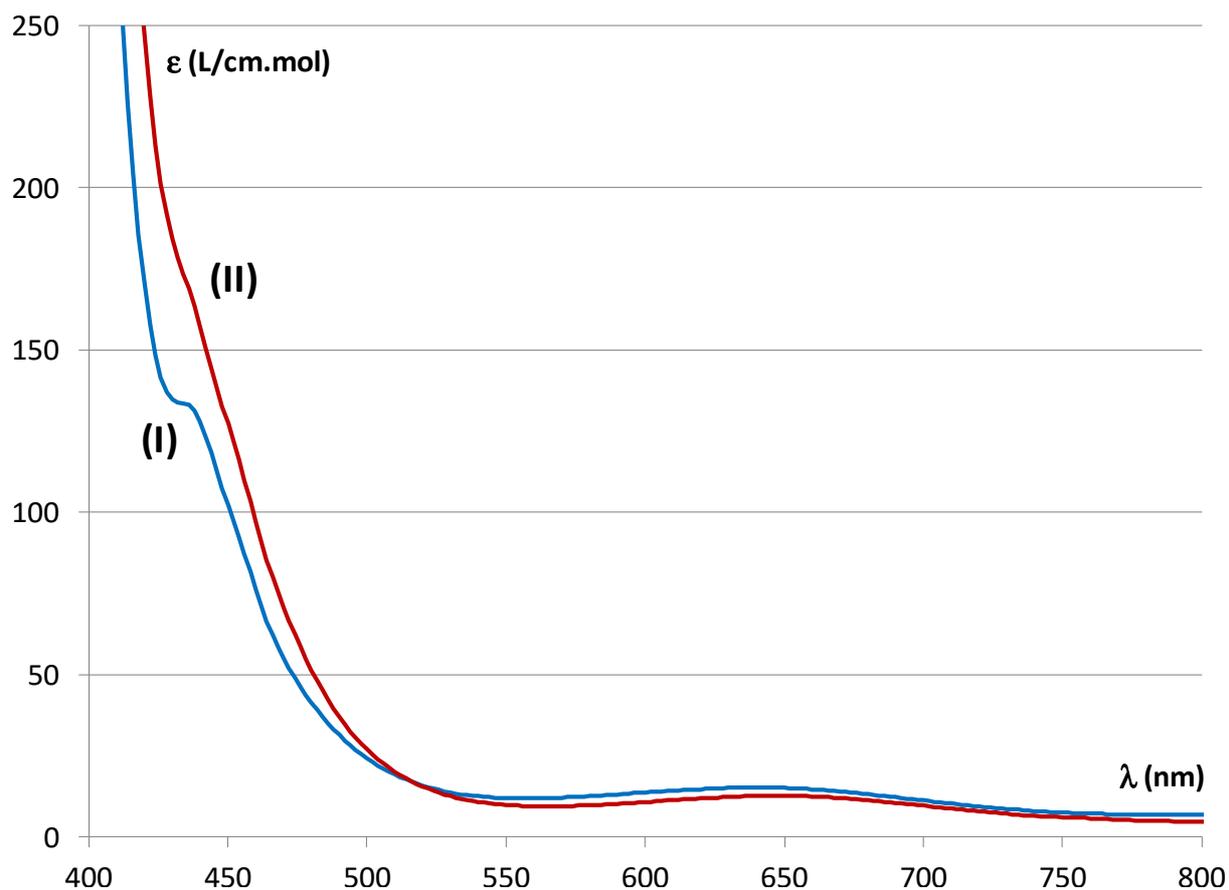


Figure 48 Spectres UV-vis du dérivé [POM-Fe/Ni] dans un tampon acétate 1 M (en bleu, I) et après trois jours (en rouge, II). Le suivi sur des durées plus longues montre peu de changements après trois jours.

Par rapport aux spectres enregistrés dans l'eau, en tampon acétate (pH 4,6) l'épaulement vers 436 nm (iii) est mieux défini (avec $\epsilon_{(436 \text{ nm})} = 133$). Cela est dû à un effet hypsochrome sur la bande d'absorption à plus faible longueur d'onde (ii). Après trois jours, ces bandes d'absorption subissent un effet bathochrome. La bande d'absorption vers 636 nm (iv) semble peu impactée par la nature du milieu d'étude et semble stable sur trois jours.

La nature du milieu d'étude semble influencer sur la position de la bande d'absorption mal définie observé vers 350 nm dans l'eau (ii). Il est à noter que la coloration de la solution du dérivé [POM-Fe/Ni] en tampon acétate 1 M s'approche de celle obtenue pour ce dérivé avant la perte des ligands acétate (épaulement vers 450 nm). Ceci suggère que le dimère se dissocie doucement à pH 4,6, comme observé par l'équipe de Hill avec le dimère $\text{K}_4\text{Na}_7[(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{Fe}^{\text{III}})_3(\text{OH})_3]_2(\text{OH})_3$.²¹⁰ Le milieu d'étude et notamment son pH semble ainsi fortement influencer sur la structure de ces TMS-POMs.

c) **Electrochimie**

Afin de mieux décrire les propriétés électrochimiques des dérivés [POM-Fe/M] synthétisés, une étude par voltampérométrie est réalisée sur l'ensemble des complexes trimétalliques précurseurs [Fe₂M] en tampon acétate 1 M. L'ensemble de ces complexes présentent un processus de réduction entre -0,12 V et -0,22 V, associés à une réoxydation entre 0,30 V et 0,35 V. A quelques écarts près, l'ensemble de ces complexes donnent des voltampérogrammes identiques (Figure 49), à l'exception du complexe [Fe₂Mn] pour lequel un processus redox supplémentaire d'intensité deux fois moins forte ressort à plus haut potentiel (oxydation vers 1,17 V et réduction vers 1,02 V).

Le processus de réduction présent pour l'ensemble de ces complexes semble ainsi associé à la réduction à deux électrons des cations métalliques Fe^{III} et semble peu influencé par la nature du troisième cation métallique. Les processus électrochimiques de ces derniers ne sont pas observables dans la fenêtre d'étude, à l'exception du processus d'oxydation réversible de Mn^{II}.

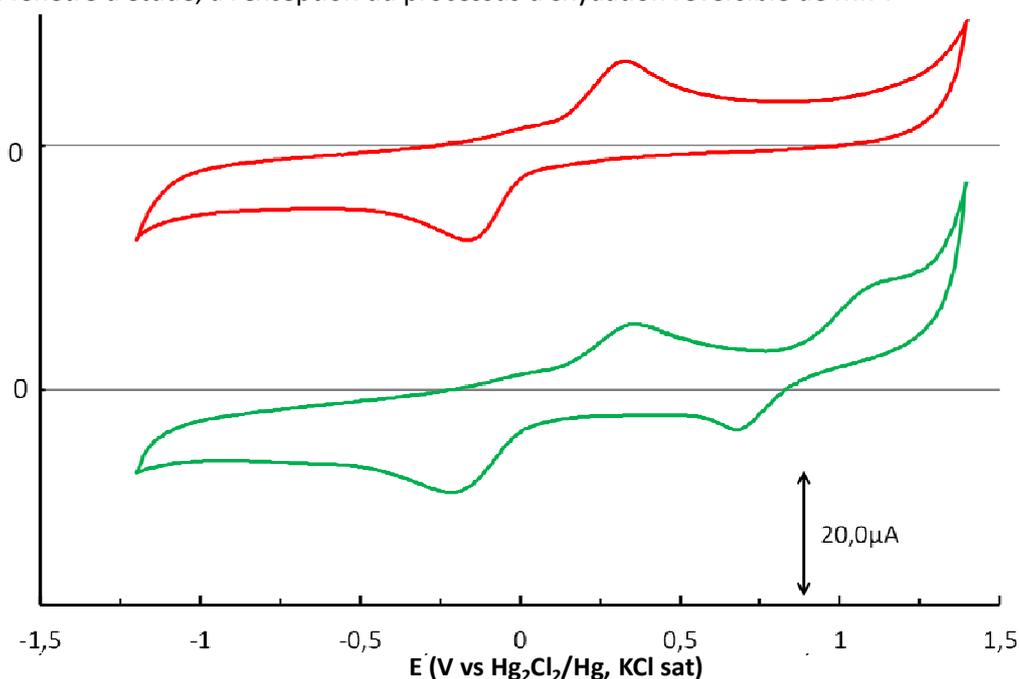


Figure 49 Voltampérogrammes cycliques, à 100mV.s⁻¹, électrode de carbone vitreux, tampon acétate 1M sous argon en présence de 1 mM du complexe trimétallique précurseur [Fe₂Ni] (en rouge, en haut) et en présence de 1 mM du complexe trimétallique précurseur [Fe₂Mn] (en vert, en bas).

Les dérivés [POM-Fe/M] sont ainsi comparés par voltampérométrie cyclique à l'ensemble de leurs précurseurs associés, ainsi qu'au dérivé [POM-Fe], dans les mêmes conditions d'étude. Le potentiel associé aux différents processus de réduction et d'oxydation sont reportés Tableau 10. Contrairement aux complexes trimétalliques précurseurs, une comparaison précise des différents voltampérogrammes des TMS-POMs n'a pas pu être obtenue avec des électrodes de carbone vitreux. En effet, en fonction de la surface de l'électrode, les potentiels associés aux processus électrochimiques des dérivés [POM-Fe/M] et [POM-Fe] varie significativement (voir potentiels mesurés pour le dérivé [POM-Fe/Ni] lors de deux séries de mesures, Tableau 10).

Tableau 10 Trois séries d'études indépendantes par voltampérométrie cyclique. Une première étude est menée sur les complexes trinucéaires précurseurs. La seconde étude (étude sur le $\text{SiW}_9 + \text{Fe}_2\text{Ni}$, Fe_2Co et Fe_2Mg) montre une meilleure réversibilité des processus de réduction par rapport à la troisième étude (étude sur le SiW_9 seul, + Fe_2Ni et Fe_2Mn), dû à une différence de polissage. (*): les signaux associés à Mn^{II} sont moins intenses que les précédents et plus proches du mur du solvant, ainsi les potentiels à mi-hauteur sont exceptionnellement indiqués. (**): signal mal défini.

	Réd Fe^{III}	Ox Fe^{II}	Réd W^{VI}	Ox W^{IV}	Ox W^{IV}	Ox M^{II} (*)	Réd M^{III} (*)
[Fe_2Co]	-0,16 V	0,33 V	/	/	/	/	/
[Fe_2Ni]	-0,12 V	0,30 V	/	/	/	/	/
[Fe_2Mn]	-0,22 V	0,35 V	/	/	/	1,17 V	1,02 V
[$\text{SiW}_9\text{O}_{34}$] ¹⁰⁻	/	/	-1,03V	/	-0,39 V		
[POM-Fe]	-0,73 V(**)	0,53 V	-0,91 V	-0,71 V	-0,35 V	/	/
[POM-Fe/Co]	-0,68 V	0,44 V	-0,90 V -0,97 V	-0,69 V	-0,40 V	/	/
[POM-Fe/Ni]	-0,56 V	0,56 V	-0,89 V	-0,69 V	-0,39 V	/	/
[POM-Fe/Ni] bis	-0,78 V	0,52 V	-1,05 V	-0,66 V	-0,38 V	/	/
[POM-Fe/Mn]	-0,80 V	0,52 V	-1,02 V	-0,64 V	-0,41 V	0,97 V	0,83 V

Les différents dérivés [POM-Fe/M] étudiés présentent des processus de réduction similaires, néanmoins distincts des complexes précurseurs trimétalliques. Les voltampérogrammes (exemple Figure 50) obtenus sont similaires à celui décrit pour le TMS-POM dimère $\text{K}_4\text{Na}_7[(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{OH})_3)_2(\text{OH})_3]$.²¹⁰ Le potentiel des processus électrochimiques sont par ailleurs proches mais distinct du dérivé [POM-Fe]. Ainsi, les processus de réduction observés entre -0,56 V et -0,80 V semblent associés à la réduction des centres métalliques Fe^{III} en Fe^{II} (réoxydation entre 0,44 V et 0,56 V). L'ensemble des dérivés [POM-Fe/M] présentent un signal unique de réduction environ deux fois plus intense des W^{VI} , à l'exception du dérivé [POM-Fe/Co] présentant un léger dédoublement de ce signal. Ces processus de réduction sont par ailleurs bien comparables à celui du POM lacunaire, mais le processus de réoxydation associé semble altéré par l'inclusion de métaux de transition dans la lacune du POM.

Il est à noter que le voltampérogramme de l'ensemble des dérivés [POM-Fe/M] présente des processus électrochimiques comparables à ceux observés pour les complexes trinucéaires précurseurs [Fe_2M] associés (processus liés aux cations Fe^{III} ou au troisième cation métallique Mn^{II} , le cas échéant). Le pic large de réduction des cations Fe^{III} des dérivés [POM-Fe/M] semble être décalé à plus bas potentiel par rapport aux précurseurs [Fe_2M]. Tandis que le potentiel de réoxydation du Fe^{II} associé est déplacé vers des potentiels plus positifs. Ceci peut être lié au caractère ligand polydente anionique du POM lacunaire, défavorisant la réduction de ces centres métalliques.

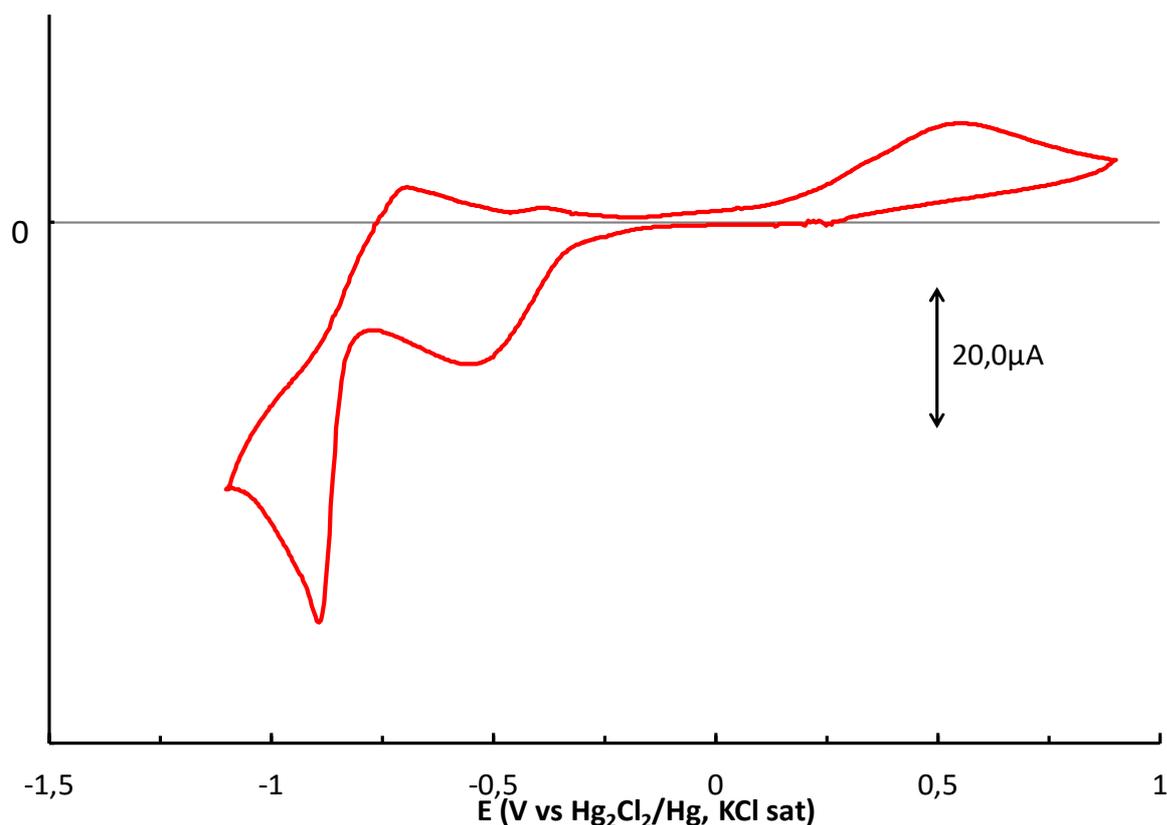


Figure 50 Exemple de voltampérométrie cyclique, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, tampon acétate 1M sous argon en présence de $0,5\text{ mM}$ du dérivé [POM-Fe/Ni] (en rouge, en haut).

Ces analyses suggèrent que l'ensemble des dérivés [POM-Fe/M] synthétisés possèdent des propriétés électrochimiques proches de celle de TMS-POM dimère $\text{K}_4\text{Na}_7[(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{OH})_3)_2(\text{OH})_3]$, liés à des structures similaires. L'absence de signaux associés aux processus électrochimiques des précurseurs $[\text{Fe}_2\text{M}]$ suggèrent que le processus de purification permet de bien éliminer ces complexes trimétalliques engagés en excès. La présence d'autres contaminants, tels les cations métalliques libres semble négligeable. Comme pour les complexes trimétalliques précurseurs, les cations métalliques Ni^{II} , Co^{II} et Mn^{II} semblent influencer faiblement les processus électrochimiques associés au Fe^{III} . Enfin, les processus électrochimiques associés à l'oxydation cation métallique Mn^{II} ont pu être observés pour le dérivé [POM-Fe/Mn]. Ces résultats sont ainsi en adéquation avec un greffage des complexes trimétalliques sur les lacunes de $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$.

d) **ATD-ATG et analyse élémentaire**

L'analyse ATD-ATG a été effectuée sur deux dérivés [POM-Fe/Ni] et [POM-Fe/Mn]. Les pertes de masse enregistrées correspondent essentiellement à la perte de molécules d'eau (11,48% en masse pour [POM-Fe/Ni] et 9,15% pour [POM-Fe/Mn]) jusqu'à 300°C . De faibles variations sont observées, néanmoins, en fin d'analyse à 600°C , les échantillons présentent des spectres FT-IR nettement altérés suggérant que la structure initiale de ces TMS-POM est altérée.

Des analyses élémentaires ont été menées sur ces dérivés et les teneurs en différents cations métalliques sont comparées par rapport au fragment $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}^{10-}$ (Tableau 11).

Tableau 11 Récapitulatif des fractions massiques mesurées par analyse élémentaire pour les dérivés [POM-Fe/Ni] et [POM-Fe/Mn]. Les rapports molaires entre les métaux inclus Fe^{III}, Ni^{II} et Mn^{II} par rapport à SiW₉ sont obtenues par la relation $n_A/n_B=(m_A/m_B) \times (M_B/M_A)$.

[POM-Fe/Ni]		[POM-Fe/Mn]	
m _W /m _{total}	55,2-56,3%	m _W /m _{total}	57,1-57,9%
m _{Si} /m _{total}	0,92-0,93%	m _{Si} /m _{total}	0,95-0,97%
m _{SiW₉} /m _{total}	56,1-57,2%	m _{SiW₉} /m _{total}	58,1-58,9%
m _{Fe} /m _{total}	5,13-5,16%	m _{Fe} /m _{total}	5,62-5,78%
m _{Ni} /m _{total}	1,47-1,52%	m _{Mn} /m _{total}	729-784 ppm
n _{Fe} /n _{SiW₉}	~2,75	n _{Fe} /n _{SiW₉}	~3
n _{Ni} /n _{SiW₉}	~0,75	n _{Mn} /n _{SiW₉}	négligeable

L'analyse élémentaire montre clairement que pour l'ensemble des dérivés [POM-Fe/M] analysés (avec M = Ni et Mn), un rapport n_W/n_{Si} d'environ 9/1 est obtenu. La structure du POM lacunaire précurseur semble ainsi conservée. Néanmoins, les produits attendus ne sont pas obtenus. En effet, des rapports n_{Fe}/n_{Si} élevés sont obtenus, d'environ de 2,75 pour le dérivé au Fe₂Ni et de 3 pour le Fe₂Mn. Enfin, les hétéroatomes Ni et Mn sont présents en différentes proportions dans ces échantillons avec un rapport de n_{Ni}/n_{Si} d'environ 0,75 et m_{Mn}/m_{total} de moins de 800 ppm.

Les teneurs en fer obtenues ont par la suite été confirmées par dosage colorimétrique (voir partie expérimentale, Dosage colorimétrique du fer) et semblent reproductibles sur plusieurs lots du dérivé [POM-Fe/Ni]. Par ailleurs, le dosage colorimétrique du dérivé homométallique [POM-Fe] montre un large excès de fer par TMS-POM (7 équivalents par fragment {SiW₉O₃₄}¹⁰⁻).

Le dérivé [POM-Fe/Mn] semble avoir une composition comparable au K₄Na₇[(SiW₉Fe₃O₃₄(OH)₃)₂(OH)₃].30H₂O, dont les faibles écarts observés seraient associés à des contaminants contenant le cation métallique Mn^{II}. En ce qui concerne les dérivés [POM-Fe/Ni], un excès de cation métallique par rapport à la structure de TMS-POM sandwich attendue est observé, avec n_{Ni+Fe}/n_{Si₂W₁₈} d'environ 7. Il est ainsi vraisemblable qu'au moins un cation métallique agisse en tant de contre cation au produit étudié.

e) **Résolution de structure par DRX**

L'ensemble des cristaux obtenus par recristallisation des dérivés [POM-Fe/M] possèdent des paramètres de maille proches (groupe d'espace R-3c).

L'ensemble de ces dérivés montre une structure de type POM sandwich, constituée d'un cluster du type (M₃(OH)₃)(OH)₃(M₃(OH)₃), soit deux cycles (M₃(OH)₃) reliés entre eux par trois ligands hydroxo/oxo pontant (voir structure du TMS-POM obtenu pour le dérivé [POM-Fe/Ni] à titre d'exemple, Figure 51). Cette même structure a été décrite pour des complexes homométalliques équivalents à base de fer^{210,212} [(A-α-SiW₉Fe₃O₃₄(OH)₃)₂(OH)₃]¹¹⁻.

Dans le cas du dérivé [POM-Fe/Ni], une résolution plus poussée de la structure permet de faire ressortir un cation métallique, entouré par des ligands oxo ou aqua, en position octaédrique. Ce dernier agit en tant que contre cation.

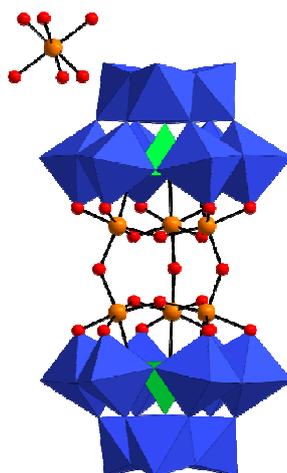


Figure 51 Structure DRX du cristal obtenu à partir du dérivé [POM-Fe/Ni]. Les métaux de transition Fe^{III} et Ni^{II} ne sont pas distinguables entre eux et sont représentés par les sphères orange (l'un de ces 7 cations métalliques est localisé en contre cation). Les cations alcalins Na^+ et K^+ ne sont pas représentés pour plus de clarté. Les ligands oxo/hydroxo/aqua coordonnés sur les cations métalliques Fe^{III} et Ni^{II} sont représentés par des sphères rouges.

f) **Interprétation**

Tout d'abord, plusieurs éléments tendent à suggérer que le greffage des complexes trimétalliques précurseurs $[Fe_2M]$ sur les lacunes de $[SiW_9O_{34}]^{10-}$ a été obtenu, donnant des TMS-POM dimériques de type sandwich. L'ensemble des analyses par spectrométrie IR et UV-vis montrent que les différents dérivés [POM-Fe/M] ont des spectres similaires, mais présentant de faibles différences. De même, par analyse électrochimique, les différents dérivés [POM-Fe/M] ont présenté des processus d'électroréduction associés aux centres métalliques Fe^{III} et aux fragments $\{SiW_9O_{34}\}^{10-}$ similaires, mais présentant de faibles différences. Par ailleurs, les analyses électrochimiques suggèrent l'absence de divers types de contaminants comme des cations métalliques libres, notamment Fe^{III} .

Néanmoins, l'analyse élémentaire montre que la composition attendue des TMS-POM n'a pas été obtenue. Pour le cas du dérivé [POM-Fe/Ni], l'excès de cations métalliques implique la présence de contre-ions métalliques. Ceci est vérifié par la résolution de la structure par DRX, localisant un cation métallique en dehors de la structure du TMS-POM sandwich.

Les résultats des analyses spectrométriques IR et UV-vis peuvent ainsi être interprétés différemment. Les faibles variations observées entre les spectres peuvent être dues à de faibles différences de composition entre les dérivés synthétisés. Diverses teneurs aux cations métalliques divalents Ni^{II} , Mn^{II} et Co^{II} seraient à l'origine de ces écarts et permettraient d'observer leurs processus électrochimiques associés (oxydation de Mn^{II} pour [POM-Fe/Mn]).

Ainsi, malgré les conditions de synthèse choisies (saturation en complexe trimétallique précurseur, large excès en acétate, température ambiante), la synthèse contrôlée de TMS-POM hétérométallique n'a pas pu être obtenue. Des conditions expérimentales plus complexes (tel les milieux mixtes eau-acétonitrile employés pour la synthèse de $[A-\alpha-SiW_9O_{37}Mn^{III}_2Mn^{II}]^{8-}$)²⁰⁰ pourraient permettre au greffage d'avoir lieu, tout en limitant la dissociation des complexes trimétalliques précurseur. Néanmoins, les essais de synthèse menant au dérivé [POM-Fe/Ni] semblent reproductibles et donnent accès à un sel de TMS-POM contenant à la fois les cations métalliques Fe^{III} et Ni^{II} .

Des essais de purification des contre ions sont ainsi menés. Une analyse par électrochimie de la contamination en fer est également réalisée afin d'évaluer la teneur en fer.

3. Purification des contre ions

a) Echange de cations

Des essais afin d'obtenir des sels de TMS-POM dimères, contenant exclusivement des contre cations alcalins ou des protons, ont été menés. L'approche a consisté à piéger les contre cations métalliques à l'aide de résines échangeuses d'ions. Celles-ci sont préalablement saturées en sodium (Figure 52). Afin de ne pas dégrader les TMS-POM synthétisés, un lavage à l'eau distillée est systématiquement effectué.

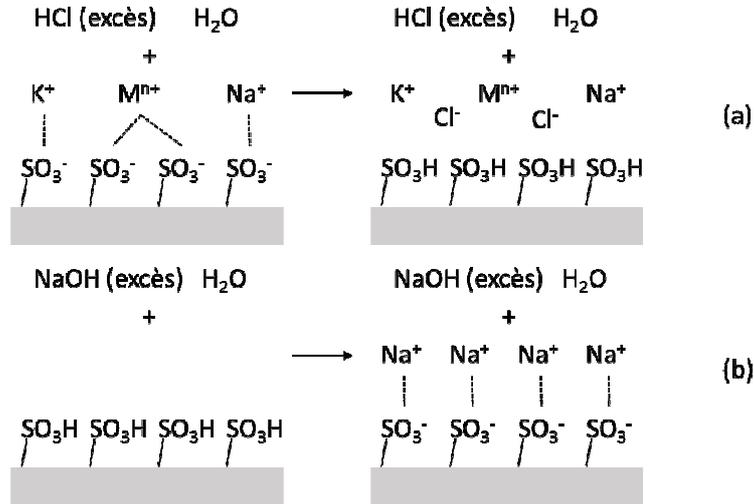


Figure 52 Préparation de résine échangeuse de sodium en deux étapes : (a) élimination de tout cation métallique ou alcalin par rinçage à la solution concentré de HCl, protonant les sites anioniques de la résine. (b) déprotonation et saturation au sodium des sites anioniques par rinçage à la solution concentré de NaOH.

L'échange de cations d'échantillons de dérivés [POM-Fe/Ni] et [POM-Fe] est mené par la dissolution de ces sels dans l'eau, suivi par le passage par une colonne remplie de la résine échangeuse de cations (Figure 53a). Des solutions vertes contenant les TMS-POM chargés en sodium sont récupérées et ces derniers s'avèrent étonnamment solubles (l'ajout d'une quantité importante de solvant organique éthanol ou acétonitrile ne permet pas de précipiter ces sels de sodium). Il est ainsi nécessaire de reprécipiter ces TMS-POM par ajout d'un excès de KCl (Figure 53b).

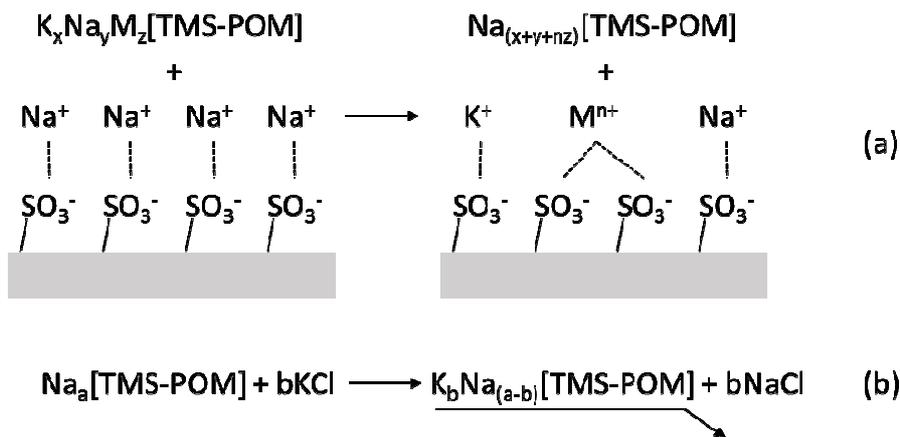


Figure 53 Principe suivi pour éliminer des contre cations métalliques des échantillons de TMS-POM : (a) échange de cations entre le polyanion $[\text{TMS-POM}]^-$ (avec $a = x+y+nz$) et l'excès de résine chargée en sodium, donnant un sel de sodium du TMS-POM. (b) précipitation du sel de sodium du TMS-POM par ajout de KCl en solution.

Le dosage colorimétrique du fer (voir partie expérimentale, Dosage colorimétrique du fer) montre que le dérivé [POM-Fe/Ni] contient une teneur en fer de 5,7 % en masse après ce traitement à la résine échangeuse de cations, correspondant à 6 équivalents de fer par dimère. Le produit garde un spectre FT-IR peu altéré après traitement, suggérant que la structure du composé est maintenue. Des traitements ultérieurs à la résine échangeuse de sodium, suivi de précipitations au KCl, ne changent pas significativement la teneur en fer et le spectre FT-IR du produit.

Le traitement à la résine échangeuse de sodium du dérivé [POM-Fe], fortement contaminée au fer, donne des résultats peu cohérents. En effet, au fil des traitements, des proportions variables de fer sont mesurées par dosage colorimétrique, indiquant systématiquement un large excès de fer (entre 8,5 % et 14,3 % en masse).

Les essais d'élimination des excès de fer avec des résines échangeuses de cation n'ont pas permis de diminuer au niveau espéré la teneur en fer des deux dérivés analysés. L'obtention d'un produit contenant l'équivalent de 6 cations Fe^{III} par dimère suggère que le TMS-POM du type $[(\text{SiW}_9\text{Fe}_3\text{O}_{34}(\text{OH})_3)_2(\text{OH})_3]^{11-}$ est préférentiellement récupéré. Les fractions variables de fer contenu dans les échantillons traités du dérivé [POM-Fe] s'expliquent difficilement. Ces TMS-POM semblent ainsi interagir fortement avec les cations métalliques Fe^{III} , empêchant leur élimination par la résine échangeuse de cation.

b) Ajout de sels de fer

Un essai d'ajout de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à la solution du dérivé [POM-Fe/Ni], avec suivi par voltampérométrie cyclique, a été mené afin d'identifier les signaux correspondant au cation métallique Fe^{III} libre. L'évolution observée est similaire à celle obtenue avec le dérivé [POM-Fe]. Les voltampérogrammes sont comparés à ceux obtenus par l'ajout de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dans le même milieu, en absence de TMS-POM (Figure 54).

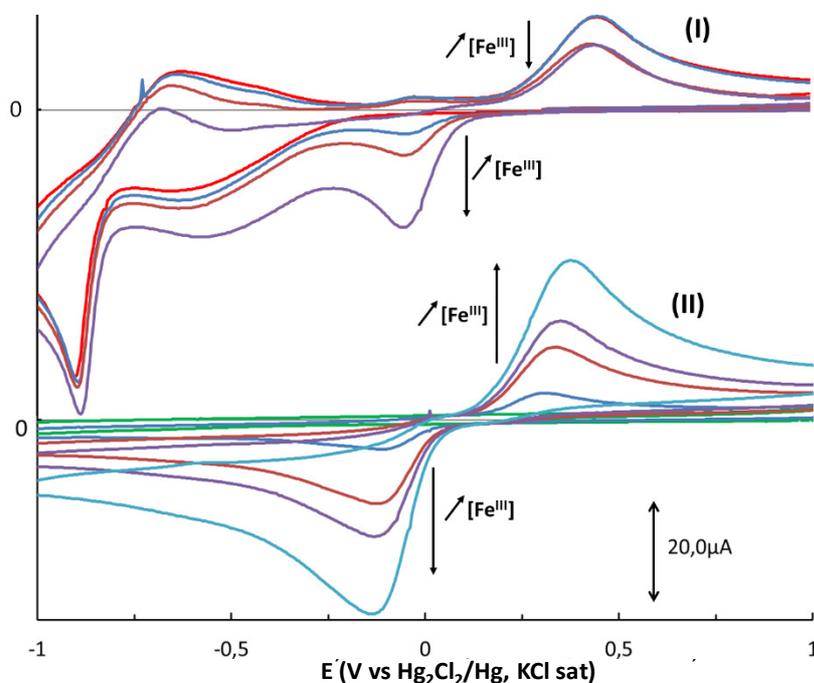


Figure 54 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, tampon acétate 1 M sous argon. En haut (I) en présence de 0,5 mM du dérivé [POM-Fe/Ni], avec 1, 2 et 5 mM de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ajoutés. En bas (II) avec 0,9 mM, 2,9 mM, 4,1 mM et 7,1 mM de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ajoutés.

A l'ajout successif de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, la solution d'acétate de sodium prends progressivement une coloration rouge-rose, caractéristique des complexes formés entre le Fe^{III} et l'acétate. Par voltampérométrie cyclique, cela est accompagné par l'apparition d'un pic de réduction vers 0,11 V ($E_{\text{pc}} = 0,37$ V et $E_{\text{pa}} = -0,14$ V, mesurés à 7,1 mM en Fe^{III}) dont l'intensité augmente avec la concentration du sel en solution (II, Figure 54).

En présence de [POM-Fe/Ni], l'ajout progressif de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ entraîne l'apparition et l'intensification d'un pic anodique qui se superpose au voltampérogramme cyclique du TMS-POM. Néanmoins, ce pic semble distinct de celui observé en absence de TMS-POM. Par ailleurs, une diminution du pic de réoxydation associé à la réduction des cations Fe^{III} inclus dans le POM est observée. Il est à noter qu'aucun processus de réoxydation supplémentaire n'est observé après l'ajout et la réduction du sel de fer ajouté. Ainsi, en présence de [POM-Fe/Ni], l'ajout supplémentaire Fe^{III} semble défavoriser la réoxydation de ces cations métalliques, une fois réduits. Il est ainsi envisageable que le TMS-POM tende à stabiliser fortement les cations divalents Fe^{II} formés.

Les TMS-POMs étudiés semblent ainsi fortement altérer les propriétés électrochimiques des cations métalliques libres en solution. Ceci pourrait justifier en partie pourquoi les contre cations métalliques Fe^{III} n'ont pas été détectés lors de l'étude par voltampérométrie cyclique initiale.

c) Interprétation

Suite à ces essais, il est difficile à décrire précisément l'interaction entre les cations métalliques $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ en solution et les TMS-POMs étudiés. En effet, les cations métalliques Fe^{III} semblent avoir une meilleure affinité pour ces TMS-POM par rapport aux résines échangeuses de cations. Ces TMS-POMs influent également sur les propriétés électrochimiques du cation Fe^{III} et semble fortement stabiliser les cations Fe^{II} . L'interaction entre ces TMS-POMs et les cations métalliques $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ peut être liée au caractère sidérophore des POM lacunaires.^{183,216,217}

Ceci souligne ainsi les interactions complexes qui ont lieu entre les cations métalliques et les POM lacunaires. Etant donné le nombre important de paramètres influençant la réaction de greffage, l'optimisation de cette réaction constitue un travail important. L'étude se focalise ainsi sur l'étude du dérivé [POM-Fe/Ni], ainsi que du dérivé homométallique [POM-Fe], afin d'évaluer l'effet l'association entre les atomes de fer et de nickel sur l'interaction avec CO_2 .

C. Evaluation de la réactivité pour la réduction de CO_2 et des protons

A la suite de la synthèse des différents TMS-POM, le potentiel catalytique pour la réduction des protons et/ou de CO_2 a été brièvement évalué. Un milieu aqueux contenant une concentration totale de 0,1 M en sel de phosphate est utilisé afin de garantir un effet tamponnant sur une large gamme de pH. L'étude n'étant plus menée à des potentiels positifs, une électrode d'amalgame Au/Hg est utilisée afin d'obtenir une surface d'électrode mieux définie et dont les propriétés sont proches de la nappe de mercure employés lors des essais d'électrolyse.

1. Evaluation par voltampérométrie cyclique

Une étude par voltampérométrie cyclique sous argon est premièrement menée à des potentiels allant jusqu'à $-1,2$ V, afin de ne pas favoriser la réduction des protons à l'électrode. L'étude est réalisée à différents pH de 4,4 à 10, par l'ajout de NaOH 1 M successif à la solution étudiée sous agitation. L'allure des voltampérogrammes évolue progressivement avec l'augmentation du pH (Figure 55). Un suivi des potentiels associés aux processus de réduction de cations métalliques Fe^{III} et W^{VI} est mené (Figure 56).

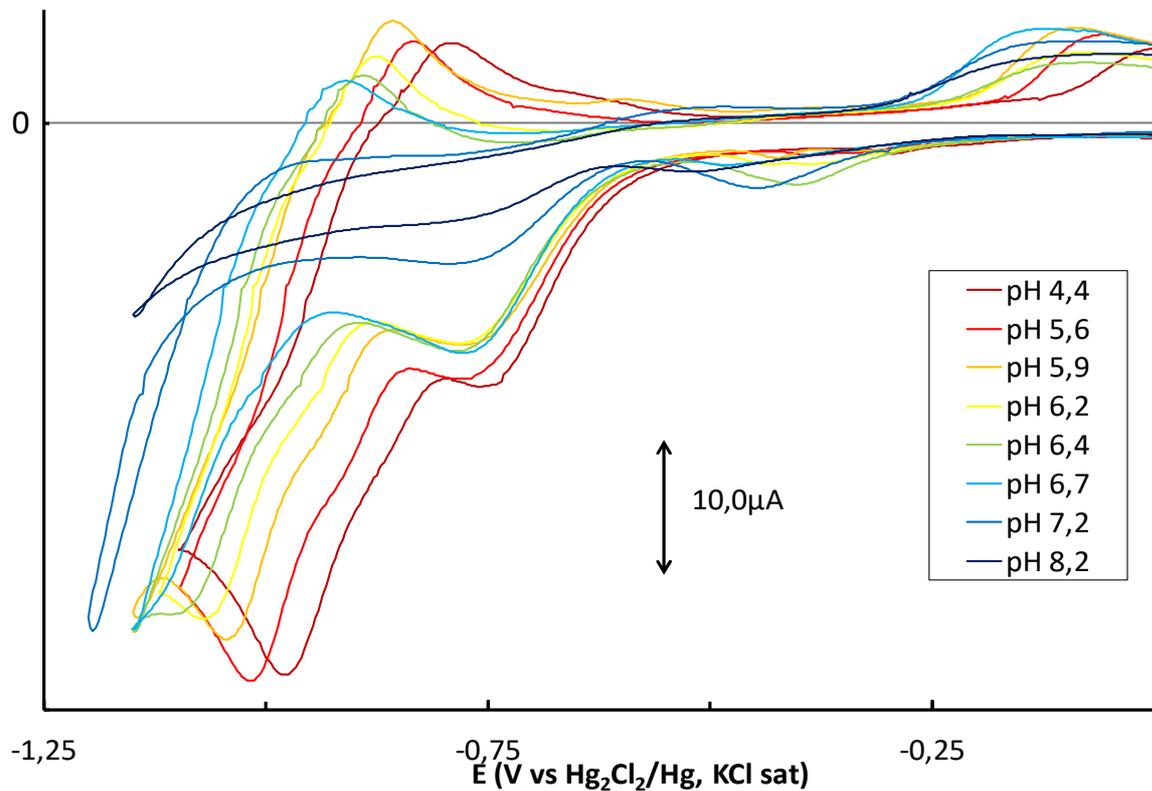


Figure 55 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, milieux aqueux tamponné aux sels de phosphate $0,1$ M, à différents pH, sous argon en présence de $0,5$ mM du dérivé [POM-Fe/Ni].

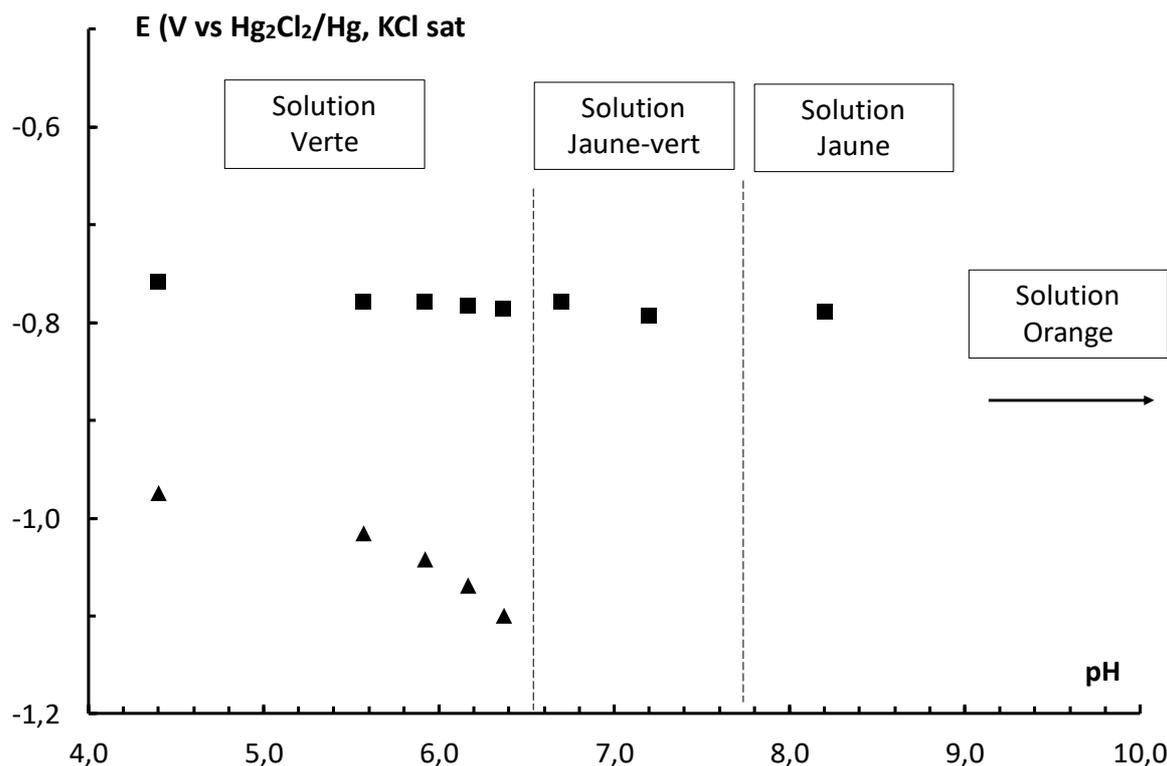


Figure 56 Suivi des potentiels associés aux processus d'électroréduction des cations Fe^{III} (carrés) et W^{VI} (triangles) en fonction du pH. La coloration de la solution en fonction du pH est également indiquée.

Sous atmosphère d'argon, en milieu tampon phosphate pH 4,4 et avec une électrode d'Au-Hg, le voltampérogramme du dérivé [POM-Fe/Ni] est similaire à celui obtenu en tampon acétate. Un processus supplémentaire de réduction vers -0,5 V est observé (pouvant correspondre à des phénomènes de désorption de l'électrode d'amalgame Au/Hg),^{200,212} le pic de réduction des W^{VI} présente un épaulement et semble ainsi dédoublé. Les propriétés électrochimiques du TMS-POM sont ainsi globalement retrouvées dans les deux conditions opératoires.

Le pH est augmenté de 4,4 à 10, par l'ajout de NaOH 1 M successif sous agitation. La solution est initialement de couleur verte à pH 4,4, puis tend vers le jaune jusqu'à pH 8,2 et prend une couleur orange à pH 10. L'intensité du pic correspondant à la réduction des cations Fe^{III} diminue peu en passant de pH 4,4 à pH 5,9, puis varie peu jusqu'à pH 6,7. L'intensité de ce pic décline ensuite en passant d'un pH 6,7 à pH 8,2 et n'est plus détecté à plus haut pH. Le potentiel associé à ce processus de réduction est par ailleurs peu influencé par l'augmentation du pH, suggérant que ce processus n'est pas couplé à des étapes de protonation. L'intensité du pic correspondant à la réduction des fragments $\{SiW_9O_{34}\}^{10-}$ diminue également faiblement en passant de pH 4,4 à pH 5,9, puis varie peu. Le potentiel associé à ce processus de réduction est fortement influencé par le pH. En effet, avec l'augmentation du pH, le potentiel de ce pic est décalé vers des valeurs négatives et cette variation est accentuée à plus haut pH. Cela suggère que ce processus électrochimique fait intervenir autant de protons que d'électrons transféré à faible pH, puis fait intervenir davantage protons par électron avec l'augmentation du pH. A pH 6,7, ce pic de réduction n'est plus distinguable.

A pH 10, les signaux associés au dérivé [POM-Fe/Ni] ne sont plus détectés par voltampérométrie cyclique. Néanmoins, par réacidification du milieu par ajout d'une solution de HCl, un voltampérogramme similaire à ceux obtenus à plus faible pH est récupéré. Ceci suggère que les processus électrochimiques de [POM-Fe/Ni] sont régénérés et que le TMS-POM n'est pas dégradé.

Les variations de couleur observées ainsi que le changement des processus d'électroréduction des fragments $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}^{10-}$ en fonction du pH suggèrent que différents états de protonation de [POM-Fe/Ni] sont atteints. Il est tentant de proposer un mécanisme de déprotonation progressive des ponts hydroxo entre les cations Fe^{III} . Ces changements induiraient des déplacements des bandes d'absorption comparables à celles obtenues pour le dérivé [POM-Fe/Ni] en présence ou pas de ligand acétate (voir analyse UV-vis). Nous pouvons également nous attendre à ce que la réduction des Fe^{III} entraîne la protonation des ponts hydroxo, permettant au dimère de se dissocier. Mais ce processus semble avoir lieu lors de la réduction des fragments $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}^{10-}$, favorisant davantage la dissociation du dimère et nécessitant un apport de protons.

Des effets similaires en fonction du pH sont également observés pour les dérivés [POM-Fe/Mn] et [POM-Fe]. Les processus électrochimiques de l'ensemble de ces TMS-POMs peuvent ainsi être fortement modulés en variant le pH en milieu aqueux. Néanmoins, sous CO_2 et en présence de HCO_3^- , aucune exaltation de courant de réduction n'a été détectée de pH 4,6 à 7,2 et jusqu'au potentiel de -1,2 V. Les activités d'électroréduction à des potentiels plus bas sont ainsi évaluées par voltampérométrie hydrodynamique, afin de déterminer un effet de CO_2 et de HCO_3^- .

2. Effets du pH sur la réduction des protons

L'activité du dérivé [POM-Fe/Ni] pour la réduction des protons a été évaluée par voltampérométrie hydrodynamique en milieu tamponné au phosphate de pH 4,6 à 7,4, sous azote. Les voltampérogrammes obtenus sont comparés à ceux en absence de TMS-POM (Figure 57).

Tout d'abord, les voltampérogrammes obtenus en absence de TMS-POM montrent un courant de réduction n'excédant pas 0,5 mA à -1,5 V à pH 4,6. A potentiel inférieur à -1,6 V, les courants de réduction mesurés deviennent davantage perturbés par la formation de dihydrogène. Plus le pH du milieu d'étude est élevé, moins le courant de réduction est intense et perturbé par la formation de gaz. Ceci correspond clairement à l'écartement du mur du solvant vers des potentiels moins positifs, au fur et à mesure que le pH augmente.

L'évolution contraire est observée en présence du TMS-POM, donnant un courant de réduction à -1,5 V d'environ 0,53 mA à pH 4,6 et des courants plus élevés à pH plus élevés, avec environ 0,83 mA à -1,5 V et pH 6,7. A pH 7,4, le courant de réduction semble augmenter significativement à partir d'un potentiel plus négatif.

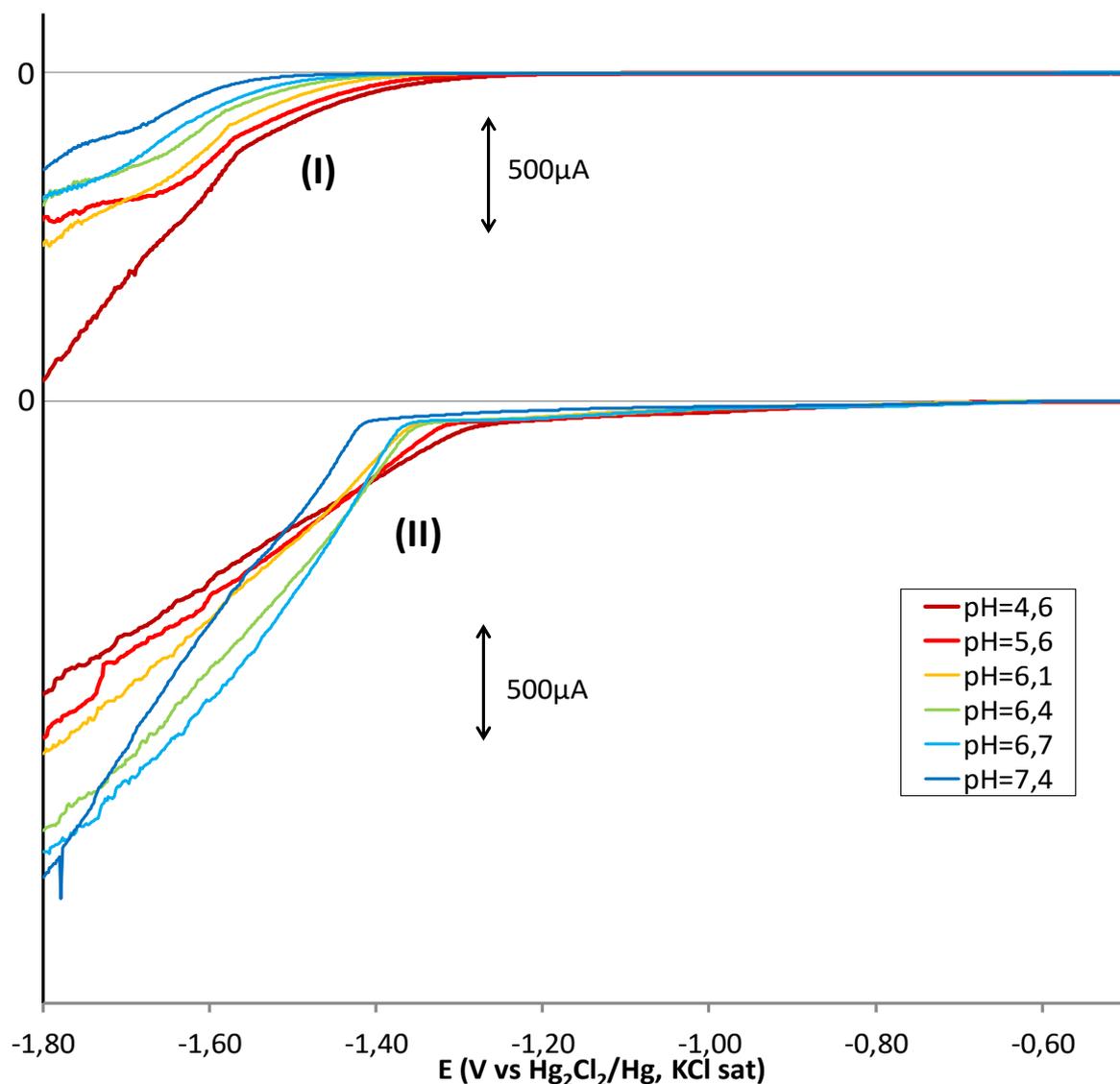


Figure 57 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1000 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$, électrode tournante d'amalgame Au/Hg, aqueux tamponné aux sels de phosphate $0,1 \text{ M}$, à différents pH, sous argon (I, en haut) en présence de $0,5 \text{ mM}$ du dérivé [POM-Fe/Ni] (II, en bas).

L'ensemble des autres TMS-POM synthétisés présentent des voltampérogrammes similaires. Ces complexes favorisent ainsi la réduction des protons.

3. Effets de la teneur en $\text{CO}_2/\text{NaHCO}_3$

L'activité du dérivé [POM-Fe/Ni] pour la réduction de $\text{CO}_2/\text{NaHCO}_3$ a été évaluée en milieu tamponné au phosphate de pH 4,6 à 7,4, sous CO_2 . Il est à noter que la proportion de NaHCO_3 est plus importante dans le milieu d'étude aux pH plus élevés. Les voltampérogrammes obtenus sont comparés à ceux en absence de TMS-POM (Figure 58).

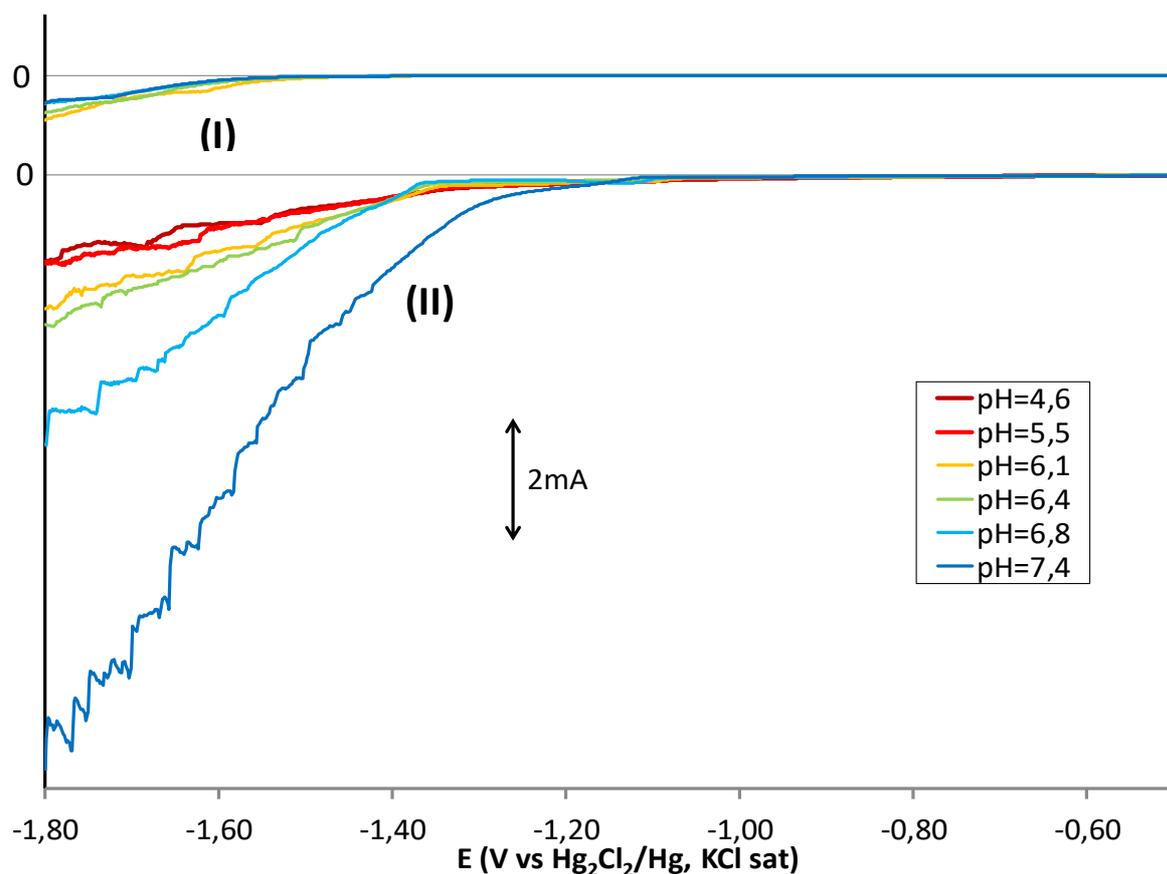


Figure 58 Comparaison des voltampérométries hydrodynamiques, à 10 mV.s^{-1} et $1000 \text{ tours.min}^{-1}$, électrode tournante d'amalgame Au/Hg, aqueux tamponné aux sels de phosphate $0,1 \text{ M}$, à différents pH, sous CO_2 et avec HCO_3^- (I, en haut) en présence de $0,5 \text{ mM}$ du dérivé [POM-Fe/Ni] (II, en bas).

Les voltampérogrammes menés en milieu tampon phosphate, sous CO_2 et en présence de NaHCO_3 , montrent également un courant de réduction n'excédant pas $40 \mu\text{A}$ à $-1,5 \text{ V}$. Une augmentation de courant plus marquée est observée en présence du dérivé [POM-Fe/Ni]. Comme pour les voltampérogrammes obtenus sous argon, le courant de réduction augmente avec l'augmentation du pH de 4,6 à 6,8. Néanmoins, le courant de réduction augmente davantage à pH 7,4 et des augmentations de courant plus importantes sont obtenues sous CO_2 et en présence de NaHCO_3 (de $0,54 \text{ mA}$ à environ 3 mA $-1,5 \text{ V}$ en passant de pH 4,6 à 7,4).

La même étude menée avec le dérivé [POM-Fe] à pH 7,4 montre également une exaltation sous CO_2 et en présence de NaHCO_3 , mais moins importante que celle observée avec le dérivé [POM-Fe/Ni]. L'association entre le fer et le nickel semble ainsi favorable.

D. Essais de l'électroréduction de CO₂ dans l'eau

Les études par voltampérométrie hydrodynamique ont ainsi montré une exaltation des courants de réduction importante sous CO₂ et en présence de HCO₃⁻ à bas potentiels. Des essais préliminaires sont menés en électrolyse au potentiel de -1,5 V afin d'évaluer le potentiel des TMS-POMs synthétisés pour l'électroréduction catalytique de CO₂ en tampon phosphate pH 7,4.

1. Evolution en cours d'électrolyse

Des essais d'électrolyse sur nappe de mercure ont été réalisés en présence de 0,05 mM des dérivés [POM-Fe/Ni] et [POM-Fe] et comparés à un essai sans TMS-POM. Du dihydrogène et du formate sont détectés en fin d'essais. Les productions obtenues et les charges consommées pour chaque essai est reporté au Tableau 12.

Tableau 12 Quantité de dihydrogène (en haut) de formate (en bas), charge consommée, rendements faradiques et TON mesurés après 3h30 d'électrolyses. Conditions : Electrolyse de 0,05 mM de catalyseur dans la solution électrolytique (tampon phosphate 0,1 M) avec une atmosphère de CO₂ au potentiel de -1,5 V vs. Hg₂Cl₂/Hg (KCl saturé) sur nappe de mercure.

TMS-POM	H ₂ produit	TON (mol _{H₂} /mol _{POM})	Charge transférée	Equivalents d'électrons (μmol)	Rendement Faradique
[POM-Fe/Ni]	35 μmol	70	9,8 C	100	69%
[POM-Fe]	26 μmol	52	8,4 C	87	60%
/	7,6 μmol	/	4,5 C	46	33%
TMS-POM	HCOO ⁻ produit	TON (mol _{HCOO⁻} /mol _{POM})	Charge transférée	Equivalents d'électrons (μmol)	Rendement Faradique
[POM-Fe/Ni]	7,0 μmol	14	9,8 C	100	14%
[POM-Fe]	7,0 μmol	14	8,4 C	87	16%
/	13 μmol	/	4,5 C	46	56%

L'essai d'électrolyse en absence de TMS-POM montre que les conditions d'étude choisies permettent la réduction directe de CO₂ en formate à la surface du mercure.²¹⁸⁻²²⁰ Malheureusement, au lieu d'accentuer la formation de formate, l'ajout des TMS-POM au milieu réactionnel semble défavoriser la réaction.

De manière générale, de fortes intensités ont été observées au début des électrolyses en présence des TMS-POM. La solution du dérivé [POM-Fe/Ni], initialement de couleur vert-jaune prends rapidement une coloration orange, suivie d'une coloration bleutée, légèrement opaque, puis prends progressivement une coloration marron opaque. Une concentration plus élevée en [POM-Fe/Ni] induit la formation d'une quantité importante de précipité marron, sans influencer de manière significative les productions de dihydrogène et formate. Une intensité de courant moins élevé et constante est observé en absence de TMS-POM.

La production du H₂ a été suivie sur l'ensemble des essais et une activité pour la réduction des protons plus importante est observée en présence des TMS-POM. Néanmoins, en présence des TMS-POM, le rendement faradique de la formation du formate est nettement diminué.

Ainsi en cours d'électrolyse, les TMS-POM semblent évoluer progressivement vers un produit peu soluble, donnant un précipité marron. Le milieu réactionnel est ainsi systématiquement saturé en ce produit, favorisant la réduction des protons au détriment de la formation de formate. Il est ainsi important d'étudier l'évolution du dérivé [POM-Fe/Ni] en cours d'électrolyse menant à ce changement défavorable de sélectivité.

2. Effet du potentiel appliqué sous atmosphère inerte

Des essais exploratoires sont réalisés en tampon phosphate (pH 7,4), par des séries d'électrolyses sur nappe de mercure, avec suivi par voltampérométrie hydrodynamique sur électrode d'amalgame Au/Hg. L'essai est mené sur une cellule d'électrolyse à compartiments séparés, contenant les deux électrodes de travail (l'une pour l'électrolyse et l'autre pour l'analyse par voltampérométrie).

Sous argon, en présence du dérivé [POM-Fe/Ni], à l'application d'un potentiel supérieur ou égal à -1,0 V, aucun changement de couleur ou d'aspect n'est observé dans la solution étudiée. A -1,2 V, un faible courant de réduction est obtenu et la solution prend une légère coloration grisâtre. Puis, en appliquant un potentiel inférieur ou égale à -1,4 V, la solution prend une coloration orangée puis bleutée, avec la formation d'un précipité. Sous CO₂, une évolution similaire est observée, mais à potentiels moins négatifs (la solution devient grisâtre à -1,0 V et bleutée à -1,2 V). La coloration marron n'est obtenue qu'en augmentant le potentiel appliqué en électrolyse de -1,4 V à -1,5 V.

De manière globale, les courants de réduction mesurés par voltampérométrie hydrodynamique tendent à s'amenuiser fortement au fur et à mesure des étapes successives de réduction du dérivé [POM-Fe/Ni]. Ainsi, l'exaltation de courant sous CO₂ et en présence de HCO₃⁻, observé lors des analyses par voltampérométrie hydrodynamique s'atténue et ne semble pas liée aux espèces présentes dans le milieu d'étude.

3. Evaluation de la dégradation du TMS-POM

Un essai d'électrolyse d'une solution de 0,05 mM du dérivé [POM-Fe] en tampon phosphate 0,1 mM pH 7,4 est menée sur nappe de mercure, à un potentiel de -1,3 V et sous azote.

La solution prend rapidement une coloration bleutée et maintient cette coloration. Après 3h30 d'électrolyse, une charge de 1,86 C a été consommée, équivalent à environ 38,6 électrons consommés par TMS-POM dimère. Une production de 3,5 μmol de H₂ est détectée en fin d'électrolyse (équivalent à 7,1 μmol d'électrons, soit un équivalent en charge consommée de 0,68 C ; rendement faradique = 36,8 %). Il reste ainsi 24,5 équivalents d'électrons par dimère, largement assez pour réduire le TMS-POM.

La solution est gardée sous argon jusqu'à filtration. Un précipité est récupéré par filtration sur membrane et rinçage à l'éthanol. Ce dernier présente un spectre FT-IR contenant les bandes caractéristiques des phosphates, dépourvu des signaux caractéristiques des POM. Enfin, le dosage du fer contenu dans le précipité montre que la majorité du fer contenu dans l'échantillon de TMS-POM initial est contenue dans le précipité formé.

Il est ainsi vraisemblable que le précipité formé au cours des électrolyses provienne de la dissociation du TMS-POM, provoquant la précipitation de sels de fer et de phosphate.

4. **Interprétation**

Les études menées sur des solutions de [POM-Fe/Ni] réduit ont montrées que l'exaltation de courant initialement observée n'est pas associée à un produit en solution. Or le dérivé [POM-Fe/Ni] réduit semble se dissocier libérant des sels de fer et de nickel en solution. Ceci suggère que lors des essais d'électrolyse à plus bas potentiel des produits issus de la dégradation du TMS-POM, tel des particules métalliques de fer et nickel, restent adsorbés à la surface du mercure. Ces dernières seraient à l'origine du signal observé. La sélectivité de l'électrode de travail serait ainsi changée et la réduction des protons serait favorisée par rapport à la réduction de CO₂ en formate. L'exaltation de courant en voltampérométrie hydrodynamique serait ainsi observée en présence d'un excès de NaHCO₃ en solution (en proportions plus importante à haut pH), favorisant éventuellement la dissociation du TMS-POM en solution.

Les TMS-POM synthétisés (les dérivés [POM-Fe/M] et [POM-Fe]) ne sont donc pas adaptés pour la catalyse de l'électroréduction de CO₂ dans les conditions opératoires choisies. Ceci est dû à un manque d'activité à des potentiels peu négatifs et à la tendance du TMS-POM de se dissocier à plus bas potentiel.

E. Conclusion sur l'utilisation des POM polysubstitués

Différents essais de greffage de complexes trimétalliques du type [Fe^{III}₂M^{II}O(CH₃COO)₆(L)₃] sur le POM lacunaire Na₁₀[SiW₉O₃₄] ont été menés en milieu aqueux. Différents monocristaux de TMS-POM de type sandwich ont été obtenus de manière reproductible, suggérant que la trisubstitution du POM lacunaire a été obtenue. Néanmoins, des teneurs plus faibles qu'attendu en cation métallique divalent M^{II} ont été mesurées pour les dérivés [POM-Fe/Ni] et [POM-Fe/Mn]. Par ailleurs, des excès de cations métalliques ont été détectés pour les dérivés [POM-Fe/Ni] et [POM-Fe].

Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des TMS-POM obtenus se sont montrées très dépendants de la structure et de l'état de protonation du composé. Différentes bandes d'absorption semblent ainsi dépendre de la nature monomérique ou dimérique du composé, des états de protonation et des ligands présents dans le milieu.

Ces composés semblent ainsi fortement modulables. Néanmoins, des essais préliminaires d'électrolyse n'ont pas permis de mettre en évidence un effet catalytique des TMS-POM obtenus pour l'électroréduction de CO₂/HCO₃⁻. A bas potentiel, ces TMS-POM se sont avérés se dissocier facilement, provoquant un changement de sélectivité de l'électrode de travail. Il semble ainsi préférable de s'orienter vers de nouvelles structures de TMS-POM afin d'obtenir des composés possédant une stabilité et une activité pour l'électroréduction de CO₂ potentiellement meilleure.

Troisième chapitre : L'anion $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ comme alternative à la bipyridine dans les complexes de rhodium pour l'électroréduction de CO_2

A. Introduction

1. Utilisation des POMs lacunaires comme ligands pour la formation de complexes organométalliques

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la fonctionnalisation des POMs lacunaires à partir de sels métalliques et de complexes polymétalliques. Dans le premier cas,¹⁶⁹ avec la monosubstitution du POM, le site actif est pentacoordiné par le POM, dont quatre ligands oxo forment une structure similaire à celle des porphyrines (à gauche, Figure 59).^{16,49,50,54,106,129,133,134} Puis, dans le cas de la polysubstitution du POM, on pouvait s'attendre à obtenir des sites actifs polymétalliques, liés par des ponts oxo ou hydroxo.²¹⁰⁻²¹² Des structures similaires peuvent être retrouvées dans certaines enzymes, comme la CO déshydrogénase (à droite, Figure 59).¹⁷¹⁻¹⁷³

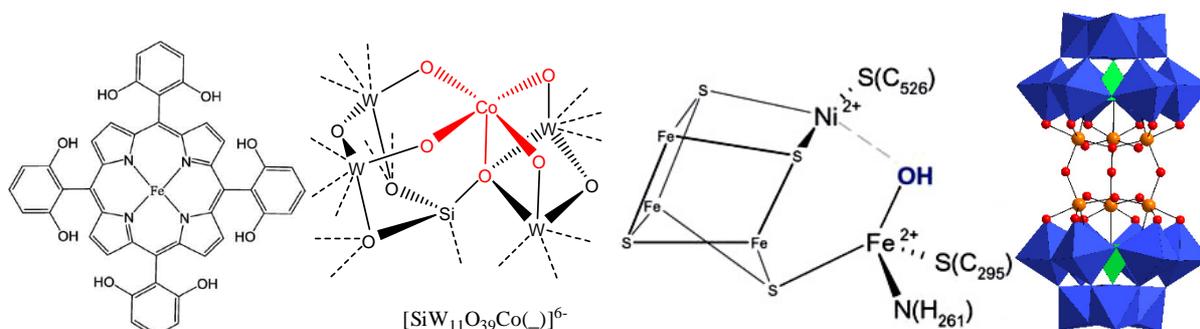


Figure 59 De gauche à droite : Catalyseur Fe-porphyrine⁵⁴ et POM monosubstitué¹⁶⁹ actifs pour la réduction de CO_2 . Site actif de la CO déshydrogénase¹⁷² et POM polysubstitué de type sandwich.²¹⁰

De nombreux complexes de coordination, notamment des complexes organométalliques, actifs pour la réduction de CO_2 possèdent des sites actifs distincts des précédents.^{13,18,32,42,43,75,93,128} Ainsi, bien qu'une grande diversité de composés puisse être obtenue avec la substitution des POMs par les métaux de transition, il demeure intéressant d'explorer la diversité apportée par la chimie organométallique en général, afin de varier la structure des sites actifs (Figure 60).

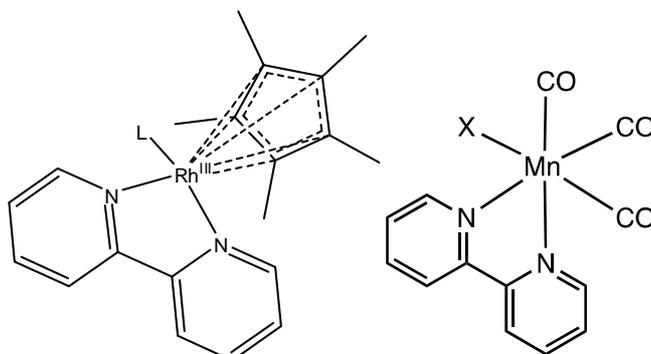


Figure 60 De gauche à droite : Catalyseurs à base de Rh^{III} bipyridine-cyclopentadiényl⁹³ actif pour la réduction de CO_2 en formate et catalyseurs à base de Mn^I ⁴² et Re^I ³² bipyridine-triscarbonyl actifs pour la réduction de CO_2 en CO.

Il est possible de directement fonctionnaliser les POMs avec des complexes organométalliques, les POMs serviraient ainsi de ligands polydentes, comme dans le cas des précédents TMS-POMs étudiés. Or plusieurs sites de coordination sont accessibles à la surface du POM. Une distinction est ainsi d'abord proposée, par Finke,²²¹ entre les complexes métalliques supportés sur le POM et les complexes métalliques incorporés au POM.

Dans le premier cas, le complexe métallique est coordonné aux ligands oxo de la structure d'un POM complet. Il est alors nécessaire d'avoir une densité de charge importante à la surface du POM, afin d'activer ces ligands oxo. Cette activation peut être effectuée par la substitution des métaux de transition du groupe 6 (W^{VI} ou Mo^{VI}) du POM par des éléments des groupes antérieurs (V^V , Nb^V , Ti^{IV} ; exemple à gauche de la Figure 61).²²²⁻²²⁴ Mais il est également possible d'augmenter la densité de charge en travaillant avec des métaux de transition réduits (W^V , W^{IV} , Mo^V , Mo^{IV} , V^{IV}) soit par la réduction directe du POM,^{225,226} soit par l'utilisation de sels de métaux de transition à des degrés d'oxydation moins élevés²²⁷⁻²²⁹ (exemples au centre de la Figure 61).

Dans le second cas, le complexe métallique est coordonné aux ligands oxo associés au site vacant d'un POM lacunaire (Figure 61 à droite). Ces ligands étant plus réactifs que ceux de la surface du POM, ils doivent être souvent stabilisés par des cations alcalins²³⁰⁻²³² et réagissent plus ou moins facilement avec des cations métalliques. Plusieurs complexes organométalliques à base de POM lacunaires sont donc accessibles.

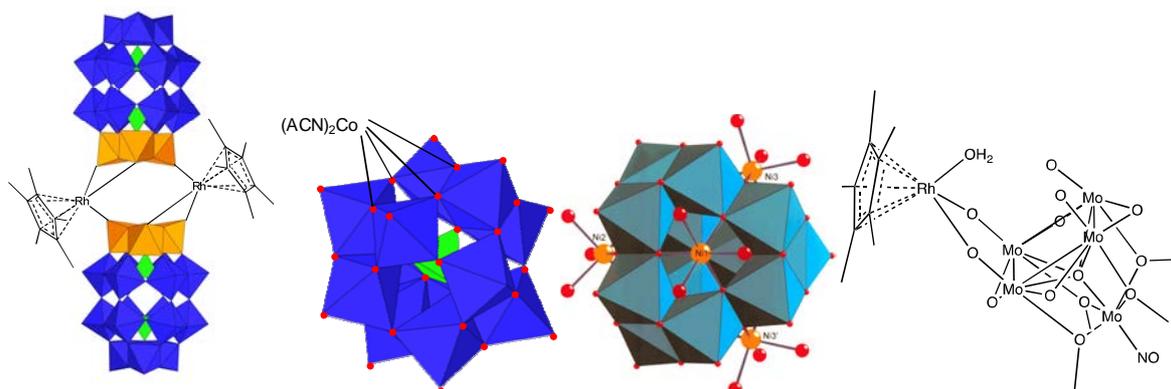


Figure 61 A gauche, complexe $[Rh^{III}Cp^*]^{2+}$ supportés sur le POM complet $[P_2W_{15}T_{13}O_{59}(OH)_3]^{9-}$.²²² Au centre, exemples de complexes métalliques supportés par des POMs complets réduits : le complexe $[Co(ACN)_2]^{2+}$ est supporté par $[\alpha-PMo^{VI}_{10}Mo^{V}_2O_{40}]^{5-}$.²²⁵ et quatre complexes $[Ni(H_2O)_3]^{2+}$ sont supportés par $[\epsilon-Mo^V_{12}O_{40}H_{12}]^{8-}$.²²⁶ A droite, complexe $[Rh^{III}Cp^*]^{2+}$ incorporé sur la lacune du POM $[Mo_5O_{13}(OCH_3)_4(NO)]^{3-}$.^{233,234}

Les premiers complexes organométalliques incorporés à des POMs lacunaires de structure Keggin ont été formés à partir des dérivés $[Ti^{IV}Cp]^{3+}$ et $[Ti^{IV}Cp^*]^{3+}$. La synthèse en milieu organique a pu être menée entre le précurseur $[Ti^{IV}Cl_3Cp]$ et le POM lacunaire $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ dans le 1,2-dichloroéthane, menant à $(TBA)_4[PW_{11}O_{39}\{TiCp\}]$ avec le titane pentacoordiné au POM (Figure 62 à gauche).²³⁵ La synthèse a également pu être menée en milieu aqueux avec des POMs lacunaires comme $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ ou d'autres formés *in-situ*²³⁶ (dégradation des POMs complets à l'aide de bases alcalines), menant aux dérivés $[PW_{11}O_{39}\{TiCp\}]^{4-}$ et $[SiM_{11}O_{39}\{TiCp\}]^{5-}$ (avec $M = W$ ou Mo).²³⁷

Par la suite, de nombreux complexes organométalliques ont été développés, notamment ceux à base de ruthénium et d'osmium coordonnés au POM lacunaire $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$. Mais il est intéressant de noter que dans le cas des composés $[PW_{11}O_{39}\{M(\text{arène})(H_2O)\}]^{5-}$ et $[PW_{11}O_{39}\{M(DMSO)_3(H_2O)\}]^{5-}$, les métaux du groupe 8 ne sont pas coordonnés à l'intégralité des groupements oxo terminaux associés à la lacune du POM (Figure 62 à droite).²³⁸⁻²⁴² Cette configuration est intéressante dans la mesure où elle laisse accessible un site de coordination sur le ruthénium, ici occupé par une molécule d'eau. Le POM joue ainsi un rôle de ligand bidenté et les deux groupements oxo restants peuvent contribuer à la stabilisation d'électrophiles, comme le carbone de CO_2 .

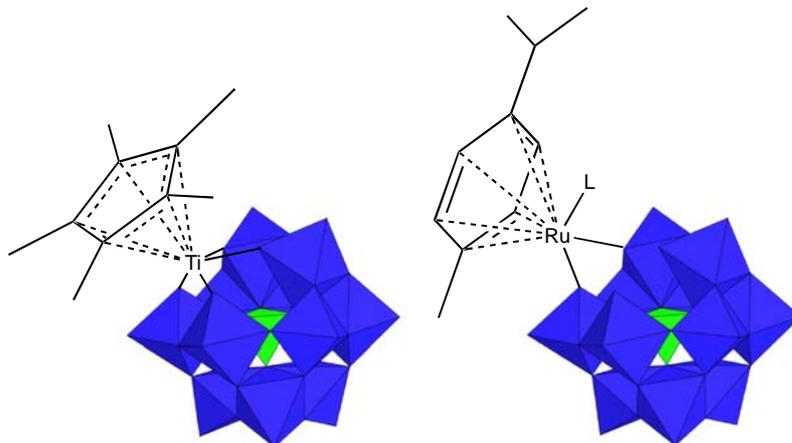


Figure 62 A gauche, complexe $[Ti^{IV}Cp]^{3+}$ complètement inclus dans la lacune du POM $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$.²³⁵ A droite, complexe $[Ru(p-C_6H_4Me^iPr)(H_2O)]^{2+}$ partiellement inclus dans la lacune du POM $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$.²³⁸

2. Complexes de rhodium comme catalyseur pour l'électroréduction de CO_2

Tout comme les complexes de ruthénium et de palladium, les complexes à base de rhodium sont largement utilisés pour des réactions d'hydrogénation,²⁴³ notamment pour la réaction de Wilkinson,²⁴⁴ qui est la plus célèbre d'entre elles. Par ailleurs, l'utilisation du complexe $[RhCl(PPh_3)_3]$ (Figure 63), catalyseur de cette dernière réaction, pour l'hydrogénation de CO_2 a été évaluée.²⁴⁵

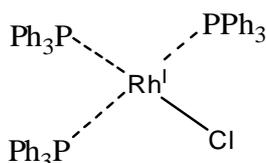
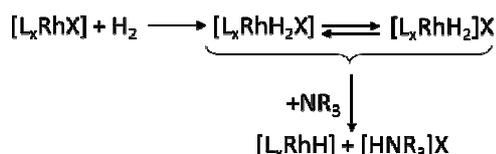


Figure 63 Catalyseur de Wilkinson

Un certain nombre de complexes de rhodium à base de ligands phosphines hydrosolubles ou hydrophobes a été testée en milieu aqueux ou organique respectivement.^{74,75} L'ensemble des mécanismes proposés pour l'hydrogénation de CO_2 passent par l'intermédiaire d'hydrures de rhodium et des études par DFT tendent à suggérer que CO_2 est plus susceptible de réagir avec des intermédiaires à base de $[Rh^I H(L)]$.⁷⁴ En milieux aqueux et organique, l'addition d'amines, en tant que bases, semble indispensable pour favoriser la réaction. Ces dernières interviennent pour neutraliser l'acide formique formé, tirant ainsi la réaction. Elles interviennent également dans le cycle catalytique, lors de la protonation du formate et pour déprotonez les complexes de rhodium formés entre le précurseur et H_2 , selon le mécanisme suivant :



Il est intéressant de noter qu'en milieu aqueux légèrement alcalin, il est également possible d'hydrogéner CO_2 sous sa forme HCO_3^- :⁷⁴



D'autres réactions d'hydrogénation ont été également développées, combinant fonctionnalisation d'amines et réduction de CO_2 .²⁴⁶⁻²⁴⁸ Ces réactions permettent de conjuguer le recyclage de CO_2 avec la production de molécules d'intérêt (amides).

D'autres complexes de métaux de transition d^6 ont également été étudiés, notamment les dérivés du type $[CpRh^{III}(bpy)]^{2+}$ (Figure 64). Ces dérivés se sont révélés efficaces pour l'interconversion entre CO_2 et $HCOOH$ par réaction d'hydrogénation en milieu aqueux basique et de déshydrogénation en milieu aqueux acide.^{76,249,250}

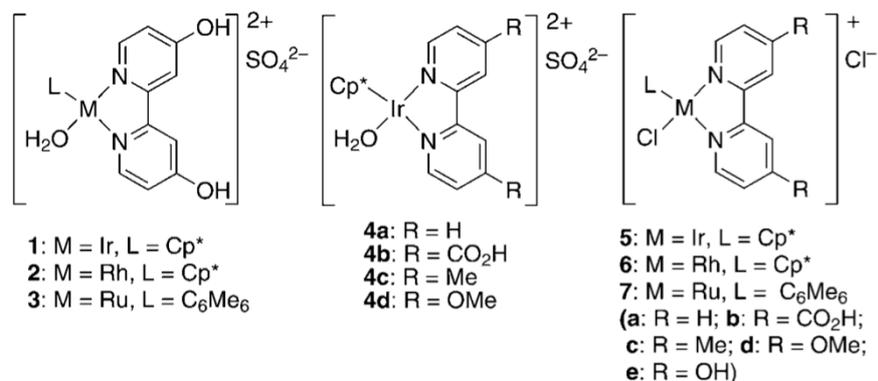


Figure 64 Exemple de complexes de métaux de transition d^6 utilisés pour l'interconversion entre $CO_2 + H_2$ et $HCOOH + H_2O$.⁷⁶

Par ailleurs, la réaction de déshydrogénation de l'acide formique montre clairement une voie alternative pour l'obtention de complexe intermédiaire hydruide de rhodium, sans avoir à faire réagir H_2 à haute pression. Ainsi, plusieurs réactions d'hydrogénation/réduction ont été développées, notamment l'hydrogénation d'alcènes ou la réduction de NAD(P).²⁵¹ Dans le même sens, des réactions de dismutation de $HCOOH$ en $MeOH$ et CO_2 , ont été menées avec des complexes de ruthénium (Figure 65).²⁵²

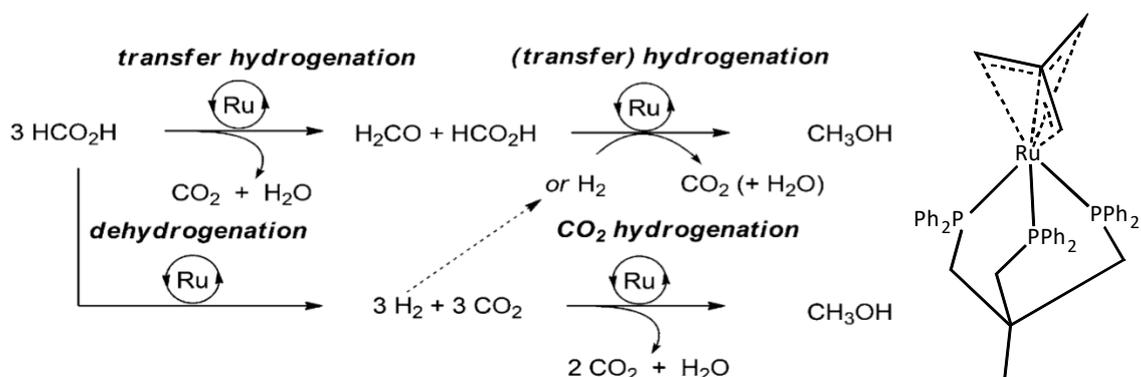


Figure 65 Mécanisme de la dismutation de $HCOOH$ en $MeOH$ et CO_2 (à gauche) et complexe de ruthénium utilisé.²⁵²

Parmi ces différents complexes d⁶, des complexes de rhodium du type [Cp*Rh(bpy)]²⁺ se sont également révélés capables de réduire les protons²⁵³ et CO₂²⁵⁴ par photolyse, à l'aide de photosensibilisateurs, tels que [Ru(bpy)₃]²⁺. Dans ces cas, il a été suggéré que des intermédiaires d'hydrures de rhodium peuvent être obtenus. Ceux-ci réagissent avec divers substrats, dont les protons, menant à la production de dihydrogène (mécanisme à gauche de la Figure 66) ou avec CO₂, formant du formate. La substitution du ligand bipyridine par son homologue acide dicarboxylique a également permis de supporter le complexe de rhodium dans un MOF (Figure 66 à droite).²⁵⁴ La propriété de réduction de CO₂ en formate a bien été maintenue par voie photochimique.

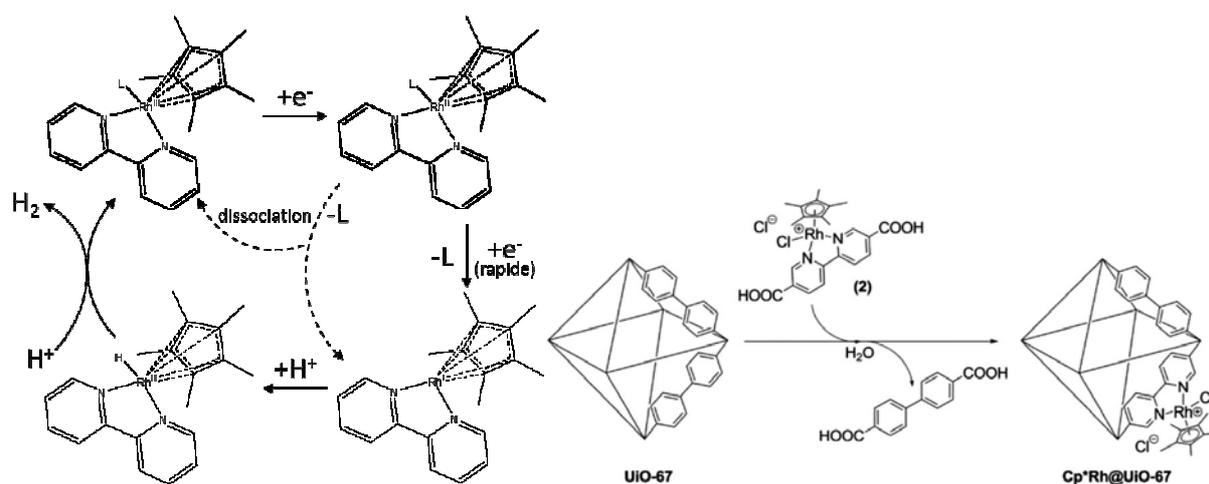


Figure 66 Mécanisme proposé pour la photoréduction des protons en dihydrogène²⁵³ (à gauche). Schémas du greffage du complexe de rhodium sur MOF²⁵⁴ (à droite).

Il est intéressant de noter la possibilité d'obtenir les intermédiaires réduits du complexe [Cp*Rh(bpy)]²⁺ par voie électrochimique. Ceci est attesté par de nombreuses études montrant que ces derniers, ainsi que leur homologue à la bidiazines, peuvent être facilement obtenus par électrolyse préparatoire, puis caractérisés.^{255,256} L'équipe de Deronzier étudié l'électroréduction des protons en milieu aqueux avec des complexe du type [Cp*Rh(bpy)Cl]⁺. En fonctionnalisant le complexe par le ligand bipyridine, il a été possible de préparer des électrodes par électropolymérisation.²⁵⁷⁻²⁵⁹

Ce complexe a été étudié en milieu mixte eau/acétonitrile et sa réactivité pour l'électroréduction de CO₂ a été démontrée (voir mécanisme proposé Figure 67).⁹³ Dans ce cas, il a été proposé que le complexe [Cp*Rh^{III}(bpy)Cl]⁺ forme un intermédiaire métal-hydrure capable de réagir avec CO₂. Du formate est obtenu, mais la réaction nécessite un apport mesuré de protons, par ajout d'eau. En effet, l'apport de protons sert à former l'intermédiaire métal-hydrure avec le complexe réduit, mais les protons réagissent également avec l'hydrure, pour former H₂. Une optimisation des conditions expérimentales a ainsi menée à un essai d'électrolyse sur électrode de carbone vitreux au potentiel d'environ -1,4V (vs. l'électrode au calomel saturée) dans l'acétonitrile en présence de 20 % en volume d'eau ajoutée. Un TON d'environ 38 pour la production de formate (rendement faradique de 49 %), d'environ 12 pour l'hydrogène (rendement faradique de 16%) et de moins d'un pour le CO a été obtenu en 2h d'électrolyse. Comme pour l'électroréduction de l'eau, la propriété de réduction de CO₂ en formate du complexe a bien été maintenue après fonctionnalisation et électropolymérisation à l'électrode. Dans ces conditions, un rendement faradique de 22 % pour le formate, 60 % pour l'hydrogène et 5 % pour le CO a été obtenu en environ 1h d'électrolyse.

B. Synthèse de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$

1. Synthèse

a) Etude préliminaire

Une première étude comparative de la synthèse du complexe $[RhCp^*(bpy)Cl]^+$ et de complexes organométalliques à base de POMs est réalisée.

Comme pour la synthèse du complexe $[RhCp^*(bpy)Cl]^+$, des complexes précurseurs chlorés sont utilisés pour la synthèse des complexes organométalliques, à base de titane^{235,237} et de ruthénium,^{238,260} incorporés aux POM lacunaires. Le précurseur $[RhCp^*Cl_2]_2$ semble ainsi être bien adapté pour former un complexe organométallique entre le $\{RhCp^*\}^{2+}$ et un POM lacunaire

L'équipe de Keana²⁶¹ décrit en détail l'utilisation d'un sel de tetrabutylammonium de POM lacunaire préformé, $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$, pour former une série de complexes organométalliques avec des fragments $\{TiCp\}^{3+}$. Ce POM lacunaire est particulièrement avantageux car il permettrait d'obtenir le produit sous la forme d'un sel de tetrabutylammonium soluble en milieu organique et également car il permet de suivre l'avancement de la réaction par RMN ³¹P.

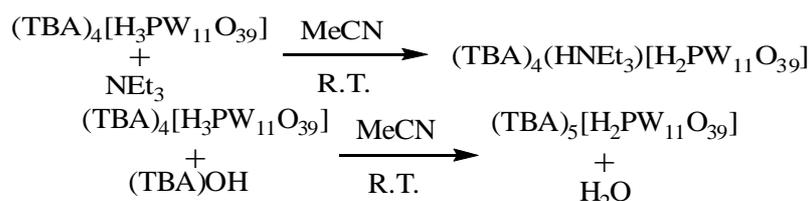
Que ce soit en milieu aqueux ou organique, la coordination du POM lacunaire du type $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ semble avoir lieu relativement vite en conditions douces (12h à température ambiante dans l'acétonitrile²⁶¹ et 1h à température ambiante dans l'eau^{238,260}).

Sur la base de ces considérations, un essai préliminaire est mené. Des proportions stœchiométriques (afin d'éviter des étapes de séparation ultérieures) du POM lacunaire $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ et de $[RhCp^*Cl_2]_2$ ont été mis à réagir dans l'acétonitrile. La proportion des réactifs engagés vis-à-vis du volume de solvant choisie est inférieure à celle employée par Kölle et Grützel et plus de six fois inférieure à celle employée par l'équipe de Keana. Néanmoins, comme le milieu réactionnel est saturé, une réduction du volume du solvant aurait été contreproductive. La réaction est menée sur plusieurs jours, mais le suivi par RMN ³¹P et l'analyse de la phase insoluble (mélange du POM lacunaire et de $[RhCp^*Cl_2]_2$) montre que la réaction n'a pas lieu, même en chauffant.

Ceci suggère que, contrairement aux autres couples de complexe précurseur et de POM lacunaire de structure Keggin, la réaction entre $[RhCp^*Cl_2]_2$ et $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ n'est pas favorable dans l'acétonitrile. Bien que le POM soit déjà préalablement activé par la présence de la lacune, les ligands oxo de la lacune du $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ semblent ne pas être suffisamment nucléophile.

b) *Activation du POM lacunaire précurseur*

Il est intéressant de noter que la réaction menée par l'équipe de Klemperer entre ce POM lacunaire et le $[\text{TiCpCl}_3]$ mène nécessairement au départ de trois équivalents de H^+ et Cl^- , non évoqué dans l'article.²³⁵ En revanche, l'équipe de Keana utilise un excès de complexe de titane contenant trois ligands diméthylamidure permettant la neutralisation du milieu réactionnel. Des rendements allant de 12 à 37 % sont obtenus avec l'obtention de produit secondaire comme $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{TiO})]^{5+}$ et plusieurs étapes de purification. Une première approche pour activer les POMs serait ainsi d'ajouter différents types de base (NEt_3 et TBAOH), menant à la déprotonation de $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ en $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ (voir réactions détaillées ci-dessous) et augmentant par la même occasion la charge négative du POM lacunaire.



Tout d'abord, le suivi par RMN ^{31}P de l'ajout d'un équivalent de TBAOH montre que la déprotonation de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (signal majoritaire à -12,02 ppm) permet d'obtenir $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (signal majoritaire à -11,46 ppm), comme décrit dans les travaux de Dablemont.²³² Quand moins d'un équivalent de TBAOH est ajouté, le signal du POM lacunaire en RMN ^{31}P correspond à un massif localisé entre -12,0 ppm et -11,5 ppm, suggérant des échanges de protons entre les formes bi/triprotonées.

Deux nouveaux essais en présence de base ont été entrepris. Dans le premier cas, un large excès de NEt_3 (7,3 équivalents) est ajouté à une suspension de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ et de $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ en proportions stœchiométriques. Dans le deuxième cas, un équivalent de TBAOH est préalablement ajouté à une solution de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ dans l'acétonitrile, puis, un demi-équivalent de $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ est ajouté. Dans les deux cas, un milieu réactionnel orange-rouge limpide est obtenu.

Le spectre RMN ^{31}P a une allure similaire pour les deux milieux réactionnels. Un massif majoritaire localisé vers -11,50 ppm, correspondant au $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, montre que la réaction n'est pas finie et un nouveau signal faible apparaît vers -12,24 ppm. Le milieu réactionnel de l'essai avec le TBAOH est alors porté à léger reflux pendant une nuit. Le suivi par RMN ^{31}P montre que la réaction est un peu plus avancée, mais reste encore lente.

Le POM lacunaire a ainsi bien été activé par une base, mais la substitution des ligands chlorure du complexe de rhodium semble difficile. Il serait ainsi intéressant d'étudier l'activation du précurseur de rhodium par l'élimination des ligands chlorure.

c) *Activation du précurseur de rhodium par des sels d'argent*

Les sels d'argent sont couramment utilisés pour éliminer les ligands chlorure de complexes organométalliques, par précipitation, formant ainsi des espèces cationiques plus réactives²³³.

Une étude préliminaire a été d'abord menée sur le complexe de rhodium. Des solutions saturées en rhodium sont préparées dans l'acétonitrile ou dans le méthanol distillés secs sous atmosphère contrôlée. La solution de couleur rouge devient jaune vif à l'ajout de nitrate d'argent et du chlorure d'argent précipite (Figure 69). La totalité du complexe précurseur est consommé et le complexe résultant, $[\text{RhCp}^*(\text{S})_3](\text{NO}_3)_2$ ($\text{S} = \text{CH}_3\text{CN}$ ou CH_3OH), s'avère très soluble dans les solvants organiques (acétonitrile, dichlorométhane et méthanol), même en présence de diéthyléther.

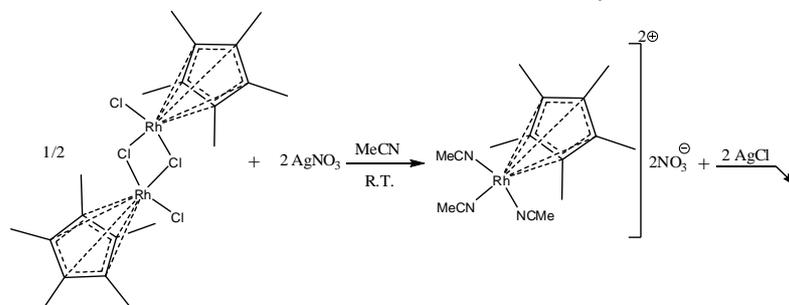


Figure 69 Réaction de précipitation des chlorures par ajout du sel d'argent AgNO_3 .

L'ajout de NEt_3 à ces deux solutions mène à deux résultats distincts : la solution jaune vif dans l'acétonitrile prend une coloration rouge vif, suggérant le remplacement d'un ligand acétonitrile par le NEt_3 (Figure 70), tandis que la couleur de la solution dans le méthanol reste inchangée.

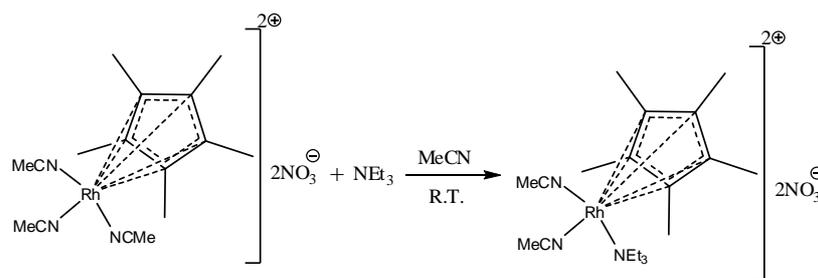


Figure 70 Proposition de réaction entre $[\text{RhCp}^*(\text{ACN})_3](\text{NO}_3)_2$ et NEt_3 .

Il est intéressant de noter que le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{ACN})_3]^{2+}$, dissoute dans un solvant peu coordonnant comme le dichlorométhane, devient plus sensible à l'eau atmosphérique, menant à la formation d'un précipité noirâtre insoluble dans la plupart des solvants. Ceci peut être lié à la substitution plus favorisée des ligands acétonitrile dans ce milieu non coordonnant. Le même précipité est obtenu à l'ajout de TBAOH à la solution de $[\text{RhCp}^*(\text{ACN})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile, suggérant que l'introduction de ligands hydroxo est à l'origine de ces précipités. Il est donc nécessaire de travailler en condition anhydre.

d) Synthèse avec les deux précurseurs activés

Plusieurs essais de synthèse ont ainsi été menés entre les précurseur activé $[\text{RhCp}^*(\text{S})_3](\text{NO}_3)_2$, avec ou sans NEt_3 préalablement ajouté, et le POM lacunaire, préalablement activé ou pas par TBAOH. De manière générale ces essais sont difficilement reproductibles, en raison de l'hygroscopie des milieux réactionnels. Les résultats les plus représentatifs sont décrits dans tableau suivant :

Tableau 13 Six essais de synthèse à température ambiante, en fonction du solvant, de la quantité de matière/équivalent de chaque réactif et de chaque additif (un équivalent de $[\text{RhCp}^*(\text{S})_3]^{2+}$ est préparé par ajout de deux équivalents de $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ à un demi équivalent de $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$). Le suivi RMN ^{31}P est menée en mesurant la fraction correspondant au signal à $-12,24$ ppm sur l'intensité totale des signaux. Une description de l'allure finale du milieu réactionnel est donnée. Volume de solvant engagé : 1,2 mL pour les essais 1, 2 et 4 ; 3 mL pour l'essai 3 ; 10 mL pour les essais 5 et 6.

Essai	Solvant (S)	$[\text{RhCp}^*(\text{S})_3]^{2+}$		NEt_3		$[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$		TBAOH	Suivi RMN ^{31}P	
		n(μmol)	éq	n(μmol)	éq	n(μmol)	éq	éq	S _{-12,24ppm} / S _{-12,00ppm}	S _{-12,24ppm} / S _{-11,50ppm}
1	ACN	80	1,0	0	0,0	81	1,0	0,0	/	/
2	ACN	88	1,0	294	3,3	89	1,0	0,0	20%	20%
3	ACN	61	1,0	0	0,0	50	0,8	1,0	65%	65%
4	ACN	59	1,0	149	2,5	49	0,8	1,0	80%	80%
5	ACN	59	1,0	447	7,6	48	0,8	1,0	50%	50%

A l'ajout du POM lacunaire triprotoné $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ à une solution du précurseur activé $[\text{RhCp}^*(\text{S})_3](\text{NO}_3)_2$ dans l'acétonitrile (essai 1), le POM lacunaire ne semble pas réagir et reste en suspension en solution. Le suivi par RMN ^{31}P de la solution montre le signal du POM lacunaire saturée en solution. A l'ajout de ce POM lacunaire à la même solution de précurseur activé contenant préalablement NEt_3 (essai 2), le POM lacunaire est complètement dissout donnant une solution orange limpide. Cette dissolution est associée à la formation du POM lacunaire biprotoné $(\text{TBA})_4(\text{HNEt}_3)[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$. Le suivi par RMN ^{31}P montre deux signaux à -12,24 ppm et à -12,00 ppm, correspondant à $[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$, obtenus avec un rapport d'intensité 20:80. Ces deux essais suggèrent la nécessité d'activer le POM lacunaire par l'ajout d'une base. Le signal à -12,00 ppm et l'absence de signal à -11,50 ppm semblent provenir d'une contamination à l'eau dans l'échantillons recueilli pour le suivi RMN ^{31}P , malgré le soin apporté. Cette contamination semble également induire la formation d'un précipité marron, faiblement soluble et en faible quantité après une nuit.

Avec une solution du précurseur activé et de NEt_3 dans le méthanol (essai 3), le POM lacunaire ne semble pas réagir et reste en suspension (comme lors de l'essai 1). Malgré l'activation des deux réactifs, la réaction ne semble pas avoir lieu dans le méthanol. L'étude comparative portant sur l'utilisation des bases NEt_3 et TBAOH est ainsi réalisée avec l'acétonitrile.

A l'ajout d'une solution de POM lacunaire biprotonné $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (par ajout de TBAOH au préalable à la solution du POM lacunaire biprotonné) à une solution du précurseur activé $[\text{RhCp}^*(\text{ACN})_3](\text{NO}_3)_2$ (essai 4), une solution orange limpide est obtenue. L'aspect de la solution est très proche de celle obtenue lors de l'essai 2 et un précipité marron tend à se former en faible quantité dans les échantillons prélevés pour le suivi par RMN ^{31}P . Néanmoins, le rapport d'intégrale entre les signaux -12,24 ppm et -12,00 ppm est plus important (65:35). Ainsi, l'ajout de NEt_3 (essai 2) semble moins efficace que l'ajout de TBAOH (essai 4).

Deux essais sont menés par l'ajout de la solution du POM lacunaire biprotonné à des solutions du précurseur activé contenant préalablement 2,5 équivalents (essai 5) et 7,6 équivalents (essai 6) de NEt_3 . Dans les deux cas, des solutions orange limpide sont à nouveau obtenues, montrant une tendance à former un précipité marron à l'ajout d'eau. Le suivi RMN ^{31}P montre un rapport d'intensité de 80:20 entre les signaux à -12,24 ppm et -12,00 ppm pour l'essai 5 et de 50:50 entre les signaux à -12,24 ppm et -11,50 ppm pour l'essai 6. Ainsi, l'ajout conjoint de TBAOH et de 2,5 équivalents de NEt_3 (essai 5) semble favoriser la consommation du POM lacunaire, mais un large excès de NEt_3 (7,6 équivalents, essai 6) défavorise la réaction. Il est à constater que l'excès de base ajouté lors de l'essai 6 permet de maintenir le POM lacunaire sous sa forme biprotonné lors du suivi.

Sur l'ensemble des essais, un seul changement de couleur de la solution de complexe précurseur de rhodium a été observé à l'ajout du POM lacunaire (essai 4 ; voir Figure 71). La solution du complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{ACN})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile, initialement jaune, reste jaune à l'ajout de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ à l'essai 1 et devient orange-rouge à l'ajout de $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ à l'essai 4. Pour l'ensemble des essais 2, 5 et 6, la solution de complexe précurseur de rhodium contenant NEt_3 a initialement une coloration orange-rouge similaire. Comme précisée précédemment, la solution de complexe de rhodium dans le méthanol, en présence de NEt_3 (essai 3) a initialement une coloration jaune. Cette coloration est maintenue à l'ajout de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$.

Il est à noter que dans le cas de l'essai 4, la coloration orange-rouge n'est pas liée à la coordination d'un ligand NEt_3 au complexe de rhodium. Un autre produit est ainsi à l'origine de cette couleur et pourrait être liée au signal à $-12,24$ ppm en RMN ^{31}P . Il est ainsi vraisemblable que le complexe de rhodium soit coordonné au POM lacunaire, donnant une coloration similaire à celle obtenue en coordonnant NEt_3 . Ainsi, la formation du produit sortant à $-12,24$ ppm ne serait pas remarquable visuellement lors des essais 2, 5 et 6 et le manque de changement de couleur aux essais 1 et 3 serait corrélé au manque de réaction.

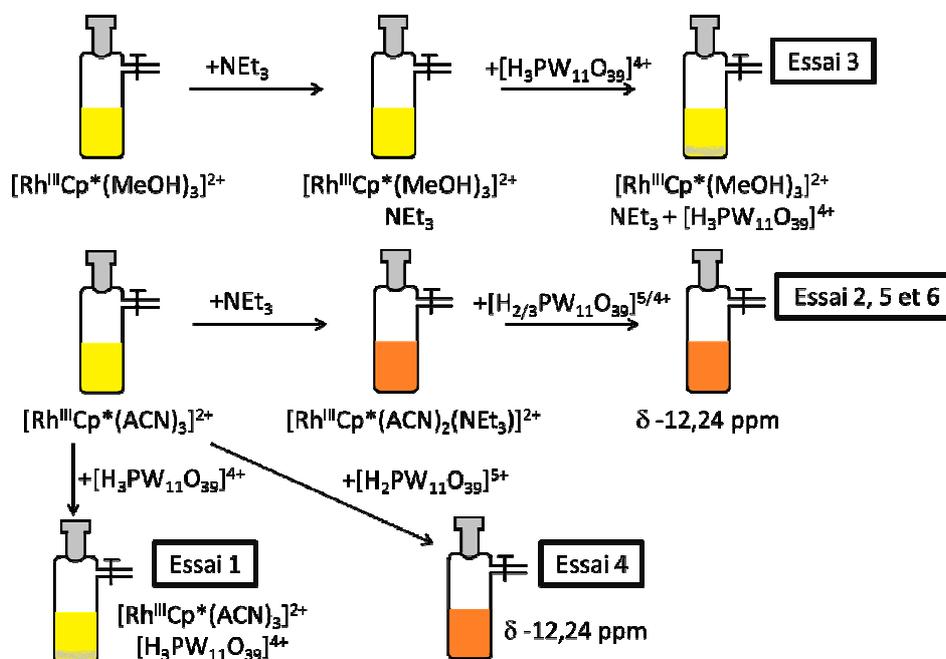


Figure 71 Illustration des changements de couleur observé lors des 6 essais réalisés.

Les précipités marron formés à la suite de contaminations à l'eau des solutions étudiés ont été isolées. Ces derniers étant insolubles dans les solvants usuels, aucun spectre RMN exploitable n'a été obtenu. Leur spectre FT-IR est proche de celui de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ et sa couleur suggère la présence de complexe de rhodium. Or, étant donné que le complexe de rhodium forme des complexes insolubles noirâtres en présence d'hydroxyde, il est envisageable que ces précipités marron proviennent d'une coprécipitation à la fois du complexe de rhodium et du POM lacunaire, après réaction avec l'eau.

Ainsi, bien que l'activation du complexe précurseur au rhodium favorise la coordination d'autres ligands, les essais menés montrent qu'il est primordial d'également activer le POM lacunaire en le déprotonnant. TBAOH semble ainsi mieux activer le POM lacunaire par rapport à NEt_3 . L'ajout de NEt_3 supplémentaire à TBAOH semble également favoriser la réaction, vraisemblablement par un rôle de piège à protons, mais un excès défavorise la réaction, éventuellement par une compétition avec le POM lacunaire pour la coordination sur le précurseur au rhodium.

e) Effet du solvant

Il s'avère alors que l'eau est un facteur limitant dans la synthèse du complexe organométallique entre $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*]^{2+}$ et $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, en désactivant l'ensemble des deux réactifs par l'apport d'un ligand hydroxo et d'un proton respectivement (Figure 72). Il serait ainsi intéressant de travailler dans un solvant moins hygroscopique tel que le dichlorométhane.

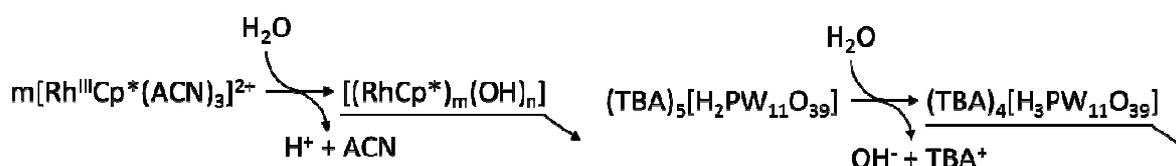


Figure 72 Mécanismes proposés pour la désactivation simultanée des deux réactifs par l'eau

De plus, le travail en milieu non coordinant favorise le remplacement des molécules d'acétonitrile liées au rhodium, comme l'atteste la sensibilité accrue à la présence d'eau par le $[\text{RhCp}^*(\text{ACN})_3]^{2+}$.

Il est également avantageux d'isoler $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$, précédemment formé *in situ*, permettant d'éliminer la molécule d'eau formée par l'ajout de TBAOH à $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$. En effet, il a été reporté²³² que $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ est soluble dans le dichlorométhane contrairement à son homologue biprotoné et à son équivalent complet $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$. $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ peut ainsi être obtenu par ajout d'un équivalent de TBAOH à une solution de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ ou de deux équivalents de TBAOH à une solution de $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, puis, un mélange brut peut être récupéré par ajout d'un très large excès de diéthyléther. Le POM lacunaire $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ pur, sous la forme d'un précipité, est facilement extrait du mélange par dissolution dans le dichlorométhane.

A l'ajout du POM lacunaire biprotonné $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ et du complexe précurseur activé $[\text{RhCp}^*(\text{ACN})_3](\text{NO}_3)_2$ dans le dichlorométhane sous atmosphère d'argon, un précipité orange se forme rapidement. Ce précipité est rincé au dichlorométhane distillé puis séché sous vide. L'analyse par RMN ³¹P montre clairement que ce dernier contient majoritairement le produit recherché à -12,24 ppm et le précurseur $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ en faible proportion (environ 10%). Il est envisageable que l'espèce $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ soit formée au cours de cette réaction (voir le bilan réactionnel proposé, Figure 73 en haut). Or dans les conditions opératoires choisies, ce produit semble être la principale source de protons présente pouvant désactiver le POM lacunaire biprotoné. Des échanges de protons entre ces deux espèces sont ainsi envisageable (Figure 73 en bas).

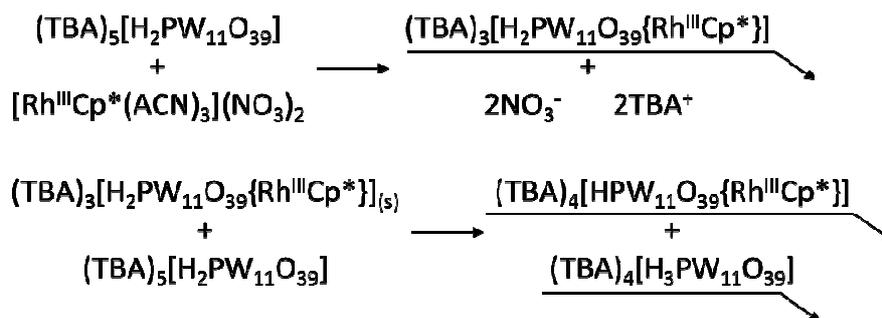
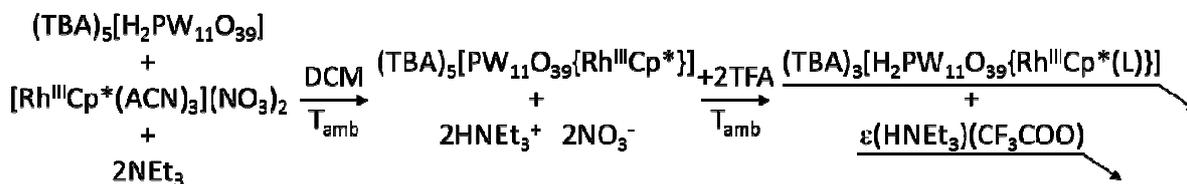


Figure 73 En haut, bilan réactionnel proposé pour la réaction entre $(TBA)_5[H_2PW_{11}O_{39}]$ et $[RhCp^*(ACN)_3](NO_3)_2$. En bas, l'échange de protons supposé, désactivant le POM lacunaire.

Ainsi, afin éviter la désactivation du POM lacunaire, un supplément de deux équivalents de NEt_3 permet de neutraliser le surplus de protons. Le milieu réactionnel reste ainsi homogène avec une coloration orange-rouge, liée à la formation du complexe entre le POM lacunaire et le fragment $\{RhCp^*\}^{2+}$. Un suivi par RMN ^{31}P montre que 1,2 équivalents de $[RhCp^*(ACN)_3]^{2+}$ suffisent à faire réagir complètement $(TBA)_5[H_2PW_{11}O_{39}]$.

Le produit peut être précipité par l'ajout d'acide trifluoroacétique (TFA) et facilement récupéré par filtration et rinçages au dichlorométhane. L'analyse par RMN ^{31}P de ce dernier permet d'observer un signal unique en à -12,24 ppm. Selon qu'un équivalent ou deux équivalents de TFA sont ajoutés, le spectre RMN 1H montre une proportion de quatre ou trois équivalents de TBA^+ par Cp^* respectivement. Mais la RMN 1H et ^{19}F montrent également que du trifluoroacétate et du triéthylammonium coprécipitent avec le produit.

Le bilan réactionnel proposé pour $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$ est le suivant :



L'ajout d'un excès de NEt_3 (supérieur à 3 équivalents), suivi de sa neutralisation, provoque un excès important de $HNEt_3^+$ et de trifluoroacétate dans le milieu et le produit coprécipité devient moins soluble dans les solvants de purification (ACN et $MeNO_2$).

Bien qu'en présentant un pic unique en RMN ^{31}P , le spectre RMN 1H montre que le signal du ligand Cp^* est dédoublé. Une étude ultérieure sur l'échange de ligand montre que cela est lié à une coordination partielle de ligands nitrates au rhodium (*vide infra*). Ce problème est résolu en substituant le sel d' $AgNO_3$ par l' $AgBF_4$, BF_4^- étant moins coordinant que NO_3^- .

Ainsi la synthèse peut être menée de manière contrôlée en travaillant dans le dichlorométhane et en engageant les précurseurs préalablement activés $[RhCp^*(ACN)_3](BF_4)_2$ et $(TBA)_5[H_2PW_{11}O_{39}]$, en présence d'un peu moins de deux équivalents de NEt_3 . On obtient ainsi une espèce unique, sous sa forme protonnée, par précipitation à l'ajout d'acide, uniquement contaminée par des sels.

f) Purification

Une première approche pour éliminer le sel de triéthylammonium coprécipité avec le POM consiste à placer une solution de $(\text{TBA})_4[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ avec un excès de résine échangeuse de cation, chargée en TBA^+ . Cependant, si la RMN ^1H du produit récupéré montre l'élimination des cations triéthylammonium, la RMN ^{31}P montre la formation de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$. Ceci suggère la meilleure affinité du cation $[\text{RhCp}^*]^{2+}$ pour la résine que pour le POM.

Plusieurs essais de recristallisation de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ ont été réalisés dans l'acétonitrile et le nitrométhane et avec divers "mauvais" solvants. Le suivi par RMN ^{31}P sur les cristaux obtenus montre que la plupart de ces essais mènent à des mélanges de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ avec environ un quart de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$. Ceci suggère notamment que la basicité de $(\text{TBA})_4[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ contribue à la dégradation du produit. De plus, l'exposition à la lumière du jour de la solution de $(\text{TBA})_4[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ ou $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ dans l'acétonitrile provoque une précipitation. Des essais de cristallisation à l'abri de la lumière de la forme biprotonée du produit, en présence de TFA, semblent donner des cristaux propres du produit (signal unique en RMN ^{31}P), mais n'ont pas abouti jusqu'à présent. En effet, l'ensemble des cristaux obtenus ont une maille cubique, ne permettant pas de différencier le fragment $\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$ des onze fragments $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}\}^{4+}$. Ainsi, la suite de l'étude sur le complexe $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]^{5-}$ sera menée sur l'équivalent doublement protoné et à l'abri de la lumière.

Il est intéressant de noter que, bien que $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ soit moins soluble dans l'acétonitrile que $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$, leur séparation n'y est pas facile. En effet, la présence de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ et d'autres sels d'alkylammonium dans le milieu accentue la solubilisation de $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$. De même, la solubilisation de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ dans des solvants comme le dichlorométhane est favorisée par la présence d'autres paires d'ions dans le milieu. Des interactions entre paires d'ions, dans ces milieux peu dissociants, doivent être à l'origine de ces effets sur la solubilité et sur la coprécipitation de ces sels. Ainsi, les essais menés de reprécipitation n'ont pas permis de séparer ces deux produits, soulignant la nécessité de travailler sur des échantillons de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]^{5-}$ non contaminés par d'autres POMs.

Une technique a été mise en place pour l'extraction du trifluoroacétate de triéthylammonium, jouant sur la non miscibilité entre le nitrométhane et l'eau. Le POM dissous dans le nitrométhane est lavé plusieurs fois à l'eau. Un précipité marron se forme au premier lavage, similaire à celui obtenu lors des premiers essais de synthèse dans l'acétonitrile, correspondant vraisemblablement à une faible fraction de complexe de rhodium n'ayant pas réagi, qui coprécipite avec le produit final. Et les premières fractions d'eau de lavage prennent une coloration jaune, avec un pH acide. En effet, l'extraction des paires d'ions indésirables entraîne probablement une faible fraction du produit final dans l'eau et l'acidité est apportée par le triéthylammonium.

Le composé $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ peut ainsi être isolé propre sous la forme d'un précipité jaune orangé pale, après précipitation au diéther. A condition de mener la purification à l'abri de la lumière, la technique de nettoyage développée montre que le produit final ne se dégrade pas en étant exposé à l'eau.

2. Caractérisation

a) Analyse RMN

L'ensemble des analyses RMN ont été menées en solution concentrée dans l'acétonitrile deutéré. Une précaution a été prise pour éviter une contamination importante par l'eau et par d'autres solvants et également pour éviter l'exposition à la lumière du jour.

Tout d'abord, comme décrit précédemment, le spectre RMN ^{31}P (Figure 74) montre un pic unique à la fréquence de -12,24 ppm. L'absence d'autres pics permet d'écarter toute contamination par le POM lacunaire précurseur, sous sa forme bi/triprotonée. Une contamination par l'équivalent complet du POM (δ -14,00 ppm) ou à des sels de phosphates peut également être écartée.

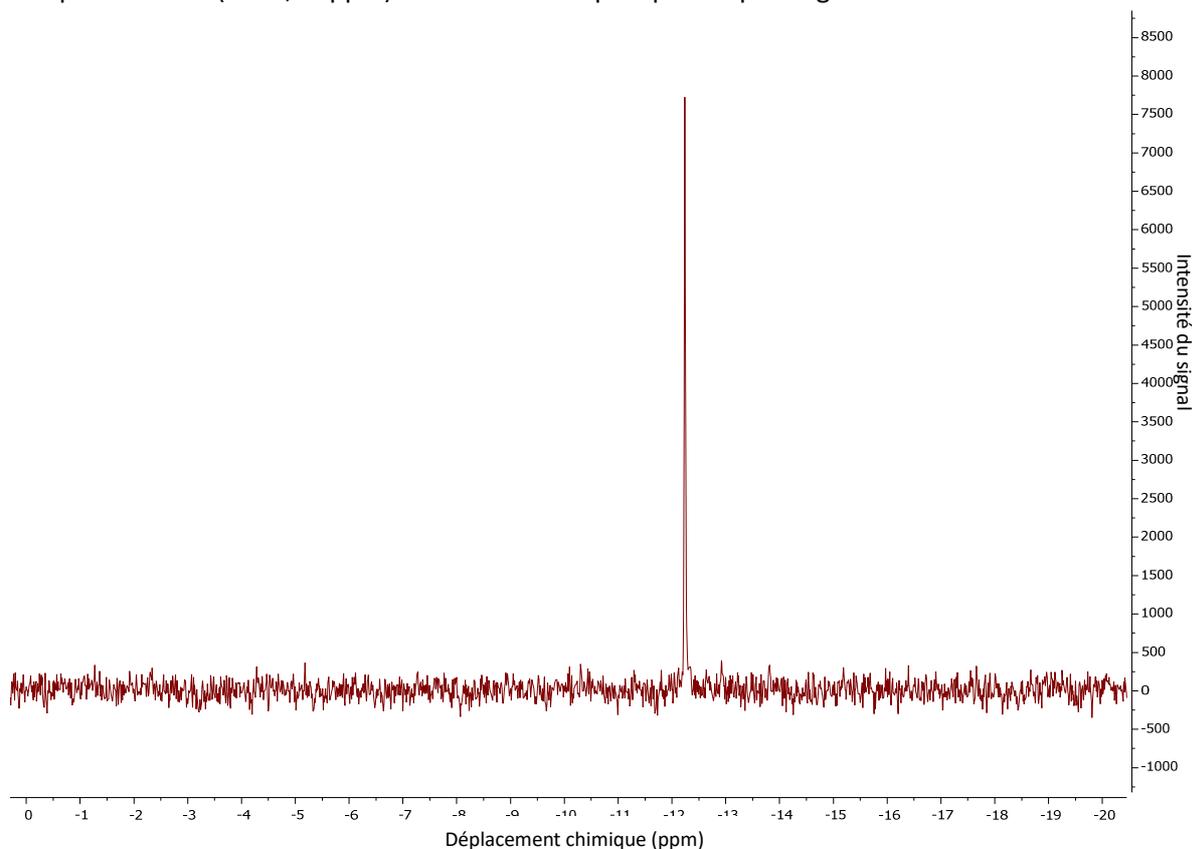


Figure 74 Spectre RMN ^{31}P de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ dissout dans l'acétonitrile deutéré.

En RMN ^{19}F , l'absence de signal permet également d'écarter l'hypothèse d'une possible contamination par les sels de BF_4^- et de trifluoroacétate.

En RMN ^1H (Figure 75), il est possible de clairement distinguer les signaux correspondant aux protons des chaînes alkyles des trois cations TBA^+ , du signal correspondant aux 15 protons chimiquement équivalents du ligand Cp^* .

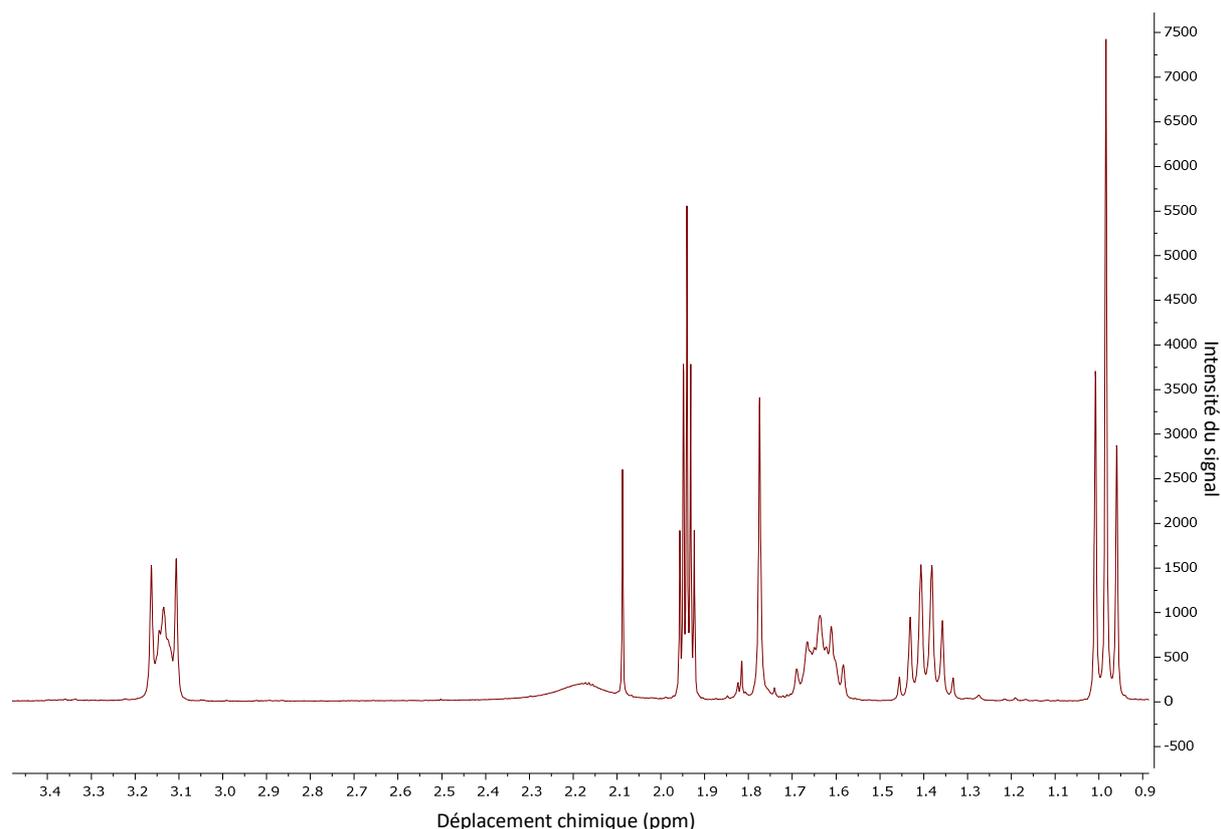


Figure 75 Spectre RMN ^1H de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ dissous dans l'acétonitrile deutéré.

Le signal du Cp* est distinct de ceux obtenus pour les précurseurs $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ à 1,59 ppm et $[\text{RhCp}^*(\text{CD}_3\text{CN})_3](\text{BF}_4)_2$ à 1,62 ppm (Tableau 14). Divers pics de plus faible intensité sont localisés à proximité du signal principal du Cp*. Cela peut être du notamment divers échange de ligands (entre l'eau et acétonitrile notamment) et éventuellement un équilibre impliquant la protonation du ligand Cp*. Aucun signal correspondant ni à la triéthylamine, ni au triéthylammonium, ni au nitrométhane, ni au dichlorométhane ne sont identifiés.

Tableau 14 Propriétés des pics associés à $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ au spectre RMN ^1H

δ (ppm)	multiplicité	intégrale	attribution
3,13	triplet	23,7 H	TBA N-CH ₂ -CH ₂
1,77	singulet	14,8 H	Cp*
1,64	quintuplet	24,2 H	TBA CH ₂ -CH ₂ -CH ₂
1,40	sextuplet	24,1 H	TBA CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
0,98	triplet	35,8 H	TBA CH ₂ -CH ₃

La RMN du ^{13}C , découplé du ^1H , permet d'identifier à nouveau le signal des contre cations TBA⁺ et des groupements méthyles du ligand Cp*, sous la forme de quatre singulets à 59,32 ppm, 24,37 ppm, 20,32 ppm et 13,84 ppm pour les TBA⁺ et de seulement un singulet faible à 9,37 ppm pour le ligand Cp* (Figure 76). Les atomes de carbone quaternaires du ligand Cp* sont difficilement visibles, du au temps de relaxation plus important.

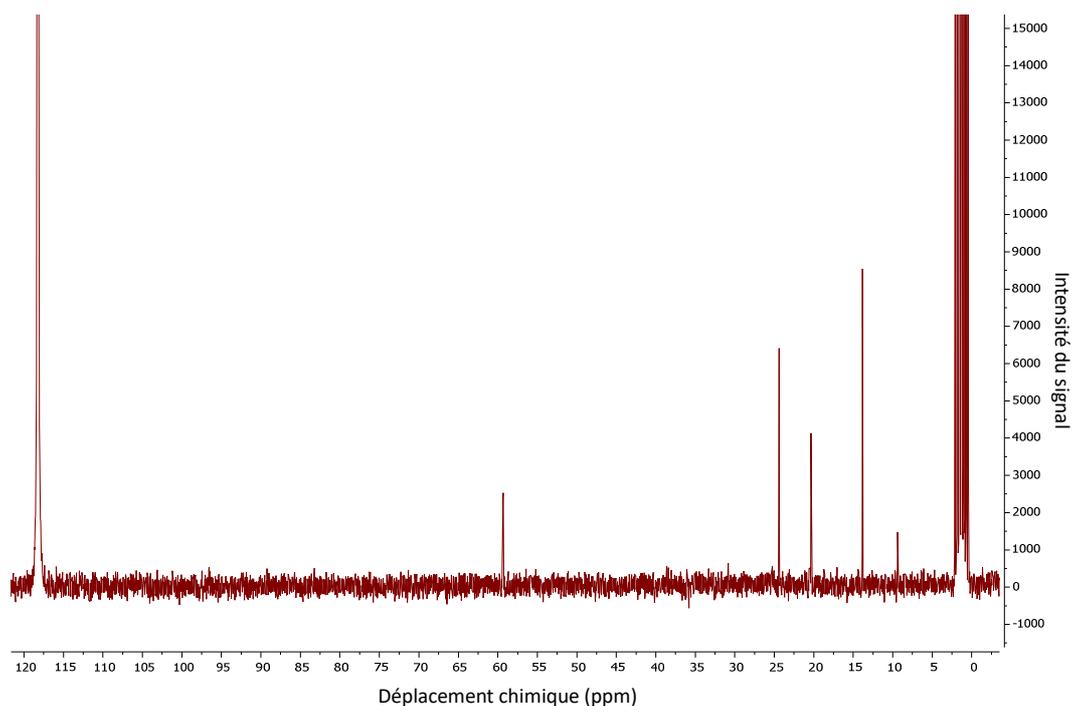


Figure 76 Spectre RMN ^{13}C découplé du ^1H de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ dissout dans l'acétonitrile deutéré.

b) Echange des ligands sur le rhodium

Comme mentionné précédemment, lorsque la synthèse est menée en utilisant le nitrate d'argent au lieu du tétrafluoroborate d'argent, le signal correspondant au ligand Cp* est dédoublé en deux pics distincts. Une étude sur l'effet de l'ajout de divers substrats a été entreprise et suivie par spectrométrie RMN :

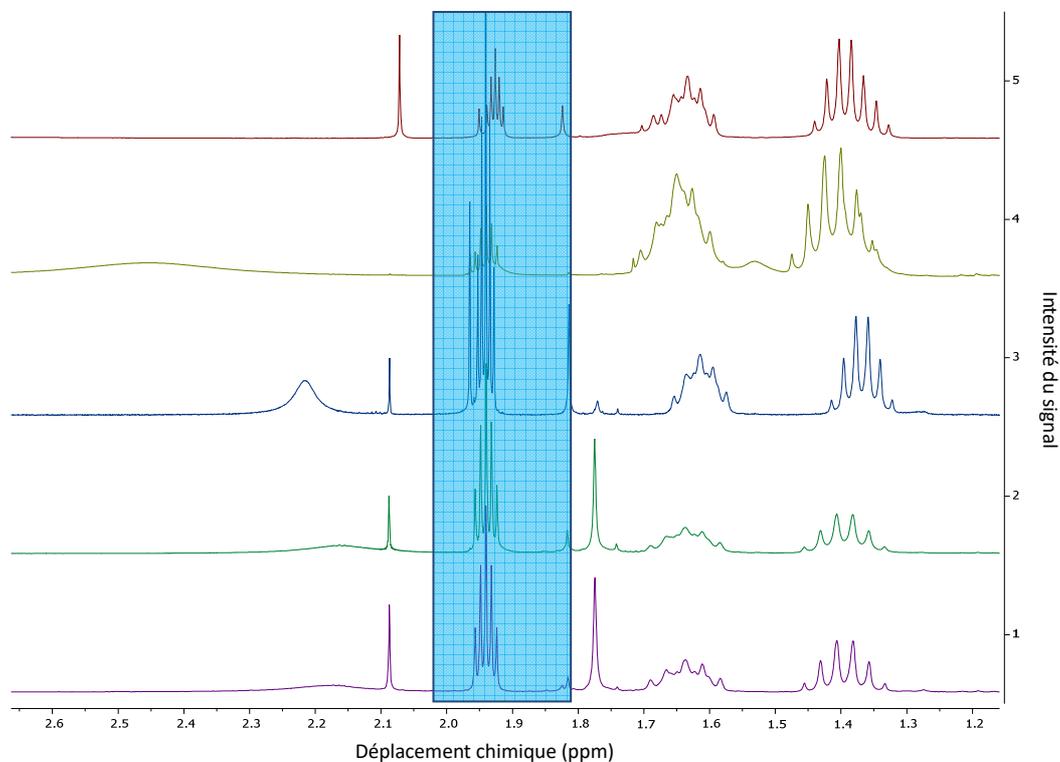


Figure 77 De bas en haut : Spectres RMN ^1H d'une solution du produit synthétisé en utilisant ; AgBF_4 (violet) ; en utilisant AgNO_3 (vert) ; Après ajout de TBANO_3 (bleu, allure similaire à l'ajout de TBABr) ; Après ajout de pyridine (jaune) ; Après ajout de SCN^- (rouge). La zone correspondant au Cp^* du complexe de rhodium complexé au POM est délimitée par l'encadré bleu.

Il est intéressant de noter que l'ajout de ligand nitrate à la solution du produit obtenu avec AgNO_3 provoque la diminution du signal à -1,77 ppm, correspondant au produit synthétisé au AgBF_4 , et augmente le signal à -1,82 ppm. Ceci suggère que l'espèce correspondant à ce dernier signal est générée par coordination d'un ligand nitrate sur le rhodium. De même, le ligand bromure provoque un déplacement similaire du signal et le ligand thiocyanate semble provoquer un déplacement plus important. Mais, dans ce dernier cas, le signal du Cp^* perd en intensité et des signaux faibles apparaissent à proximité du massif à -1,64 ppm des TBA^+ , suggérant une dégradation partielle du complexe. Ces éléments suggèrent à la fois que le ligand contenu par le complexe de rhodium incorporé au POM est échangeable et qu'il influe fortement sur le déplacement du ligand Cp^* .

Il est intéressant de noter que l'ajout des ligands bromure et nitrate induisent également à un changement de couleur de la solution à rouge vif, en accord avec le changement de ligand.

En revanche, des essais d'ajout de pyridine mène à la disparition du signal du Cp^* en RMN ^1H et à un éclatement des signaux en RMN ^{31}P , suggérant une dégradation du produit final, probablement par décoordination du rhodium du POM lacunaire. Il est envisageable que les ligands pyridine soient capables de se substituer au ligand POM lacunaire. On pourrait ainsi s'attendre à un signal du Cp^* , correspondant au nouveau complexe formé, proche de -1,67 ppm (correspondant au déplacement du Cp^* du $[\text{RhCp}^*(\text{bipyridine})\text{Cl}]\text{Cl}$). Néanmoins, le massif à -1,64 ppm du TBA^+ rend difficile l'identification d'un éventuel signal.

D'un autre côté, l'ajout d'eau deutérée en excès ou le barbotage de CO_2 ne semble pas altérer la position du signal significativement et ne change pas le rapport entre le composé coordonné au nitrate et le non coordonné au nitrate. Ceci suggère une meilleure affinité du rhodium pour le nitrate que pour l'eau ou CO_2 .

c) *Analyse élémentaire et thermogravimétrie*

L'analyse ATD-ATG a été menée sur un échantillon de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$ sous flux d'air sec (Figure 78).

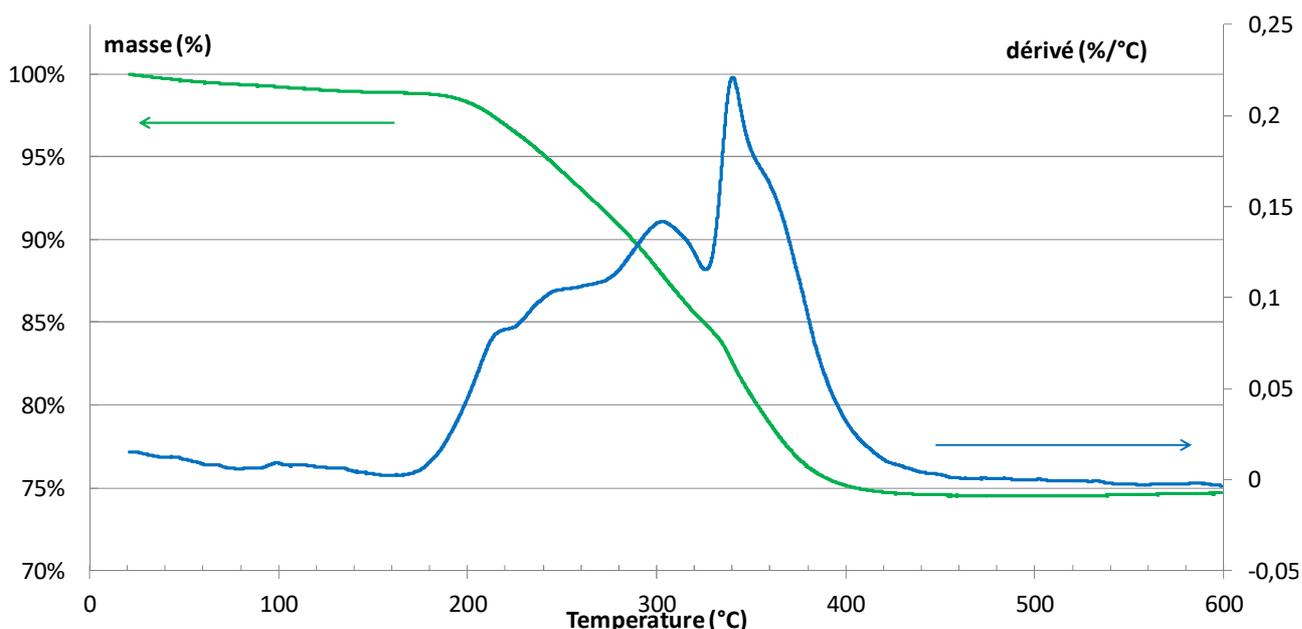


Figure 78 Analyse thermogravimétrique menée sur un échantillon d'environ 4 mg de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$. En vert, l'évolution de la masse du produit en fonction du temps ; En bleu, le dérivé en fonction du temps associée.

Selon la perte de masse observée (en vert, Figure 78), le produit montre une bonne résistance thermique sous sa forme solide. En effet, jusqu'à la température de 160°C, la perte de masse ne correspond qu'à 1 % de la masse totale. Cette masse peut correspondre à différentes molécules d'eau (correspondant à environ deux molécules d'eau) ou d'autres solvants.

Puis, entre 160°C et 450°C, environ 25 % de la masse est perdue par le POM, correspondant à la dégradation des contre cations, des trois tetrabutylammonium, de ligand Cp*, des protons et de deux ligands oxo (afin de maintenir l'équilibre des charges). Le Tableau 15 détaille les estimations et calculs menés, menant à proposer la formule $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}].H_2O$:

Tableau 15 Récapitulatif des différents constituants du produit étudié. Leurs masses molaires totales, ainsi que leurs fractions massiques théorique et expérimentale (par analyse thermogravimétrique)

	M(g/mol)	m/m (théorique)	m/m (expérimental)
$(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}].H_2O$	3680,8	100,00%	
$(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*]$	3644,7	99,02%	98,89%
2(H ₂ O)	36,0	0,98%	1,11%
3(TBA)	727,4	19,76%	
Cp*	135,2	3,67%	
11(WO ₃)+0,5(P ₂ O ₅)+0,5(Rh ₂ O ₃)	2748,1	74,66%	74,56%

Afin de renforcer la formule proposée, une analyse élémentaire est menée et décrite au

Tableau 16 :

Tableau 16 Récapitulatif des fractions massiques calculées pour $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)].H_2O$ et obtenues expérimentalement par analyse élémentaire

	m/m (théorique)	m/m (expérimental)
total C	18,93%	18,93%
total H	3,53%	3,38%
total N	1,14%	0,96%

Un écart inférieur à 0,2% est systématiquement obtenu entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques, confirmant la composition du produit. Des écarts supérieurs seraient obtenus en considérant une molécule d'acétonitrile coordonnée au rhodium.

d) Spectroscopie UV-vis

Une solution diluée de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$ dans l'acétonitrile distillée a été préparée et son spectre UV-vis a été analysé sur des cuves d'épaisseurs différentes. L'absorbance a pu être mesurée dans la gamme de précision du spectromètre sur toute la gamme de longueur d'onde étudié (Figure 79).

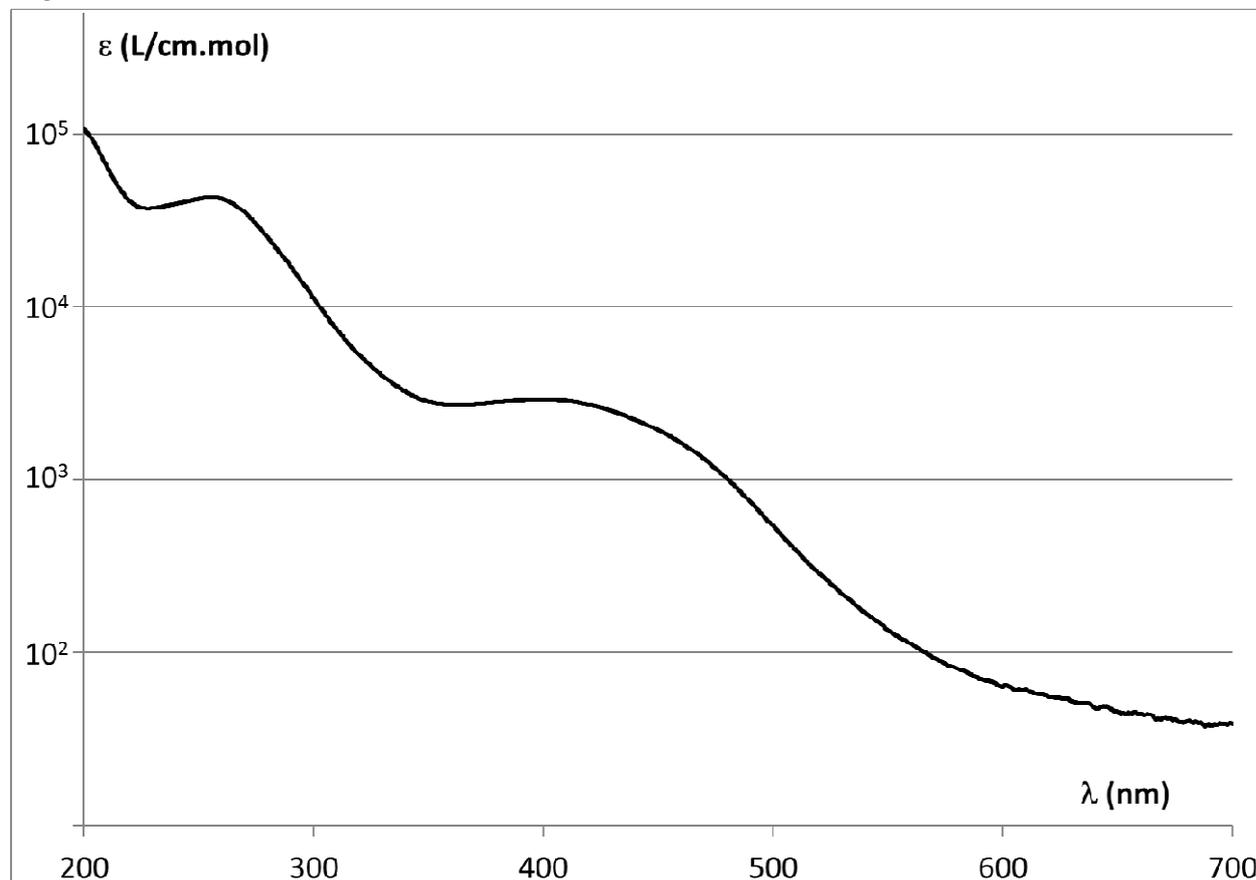


Figure 79 Spectres UV-vis de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$, à la concentration de $73,19\mu\text{mol/L}$ dans l'acétonitrile mesurée sur cuve $d=10\text{mm}$ et 2mm . Le coefficient d'extinction molaire est représenté sur échelle semi-logarithmique en fonction de la longueur d'onde absorbée.

Deux bandes d'absorption sont identifiées à 256 nm et 400 nm, présentant des coefficients d'extinction molaire de $4,3 \cdot 10^4$ et $2,9 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivement. Celles-ci correspondent vraisemblablement à des transferts de charge $O^{2-} \rightarrow W^VI$, au sein de la structure $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ pour la première et entre les ligands oxo et le Rh^{III} pour le second. Une adsorption plus intense est identifiée à plus hautes longueur d'ondes, correspondant probablement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand Cp^* .

e) **FT-IR**

Les spectres FT-IR de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$ et de ses précurseurs ont été enregistrés par l'adsorption des échantillons supportés sur pastille KBr et représentés à la Figure 80 :

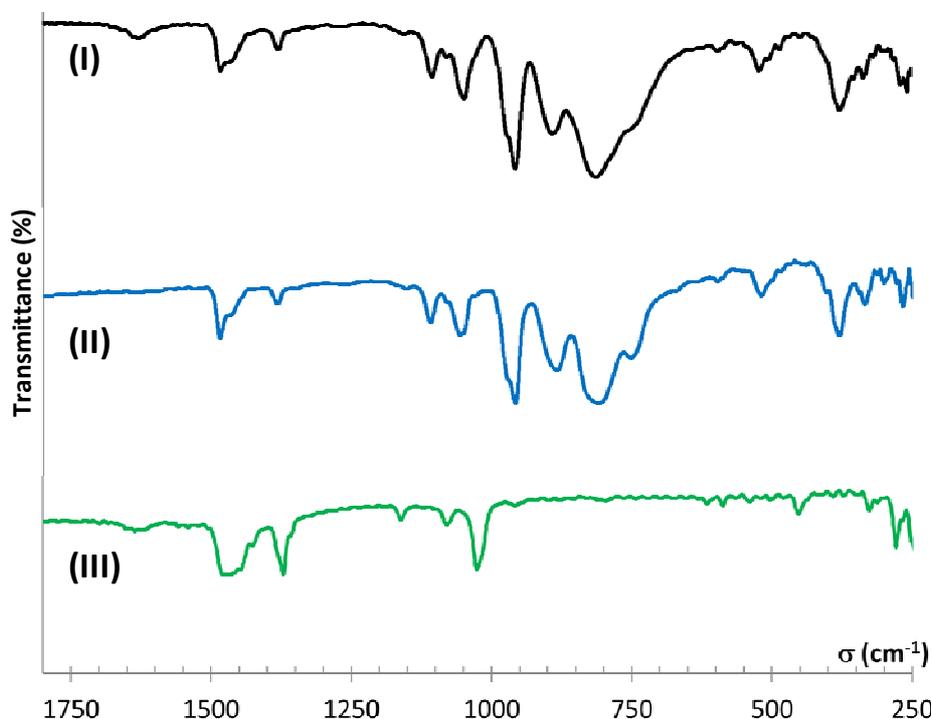


Figure 80 Spectres FT-IR sur pastille KBr de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$ (noir), du précurseur $(RhCp^*Cl_2)_2$ (vert) et du POM lacunaire précurseur (bleu)

Les bandes typiques de vibration des liaisons P-O (dédoublée par rapport au POM complet équivalent, voir Tableau 17), $W=O_t$ (pour l'atome d'oxygène terminal) et $W-O-W$ (pour les atomes d'oxygène pontant entre les atomes de tungstène) similaires pour le POM lacunaire et le produit final, sont identifiées,²⁶² ainsi que les bandes liées aux liaisons C-C et C-H. Ces dernières ne permettent pas de distinguer les bandes caractéristiques du Cp^* , étant donné la présence des cations tetrabutylammonium.

Le Tableau 17 compare les bandes caractéristiques du produit final $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$ avec celles des POM lacunaire et complet équivalent :

Tableau 17 Récapitulatif des fréquences des bandes représentatives de la structure de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$, du POM lacunaire et complet²⁶² associé.

	$(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]$	$(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$	$(TBA)_3[PW_{12}O_{40}]$
v(P-O)	1079 (w)	1075 (sh)	
	1048 (m)	1056 (m)	1080 (s)
	1030 (sh)	1027 (sh)	1025 (w)
v(W=O _t)	970 (sh)	970 (sh)	993 (m)
	957 (s)	957 (s)	986 (m)
v(W-O-W)	890 (m)	882 (m)	895 (s)
	813 (s)	801 (s)	810 (vs)
	750 (sh)	751 (m)	735 (sh)
	712 (sh)	670 (sh)	657 (sh)
	594 (w)	596 (w)	596 (w)
			523 (w)

521 (w)	520 (w)	518 (m)
379 (m)	380 (m)	387 (s)

Les bandes caractéristiques du POM lacunaire sont peu modifiées, suggérant que le fragment $\{\text{RhCp}^*\}^{2+}$ n'est pas totalement incorporé dans la lacune. Le dédoublement des pics, lié à une perte de symétrie du complexe, n'est pas observé, mais certains pics s'élargissent visiblement. Une nette variation des bandes à 1060 cm^{-1} et 1056 cm^{-1} du précurseur est observée, permettant de différencier le produit final du réactif initial.

Enfin, il est intéressant de relever l'absence des bandes des molécules comme le nitrométhane ou l'éther, utilisées pour la purification.

f) **Bilan**

Tout d'abord, les analyses par RMN montrent à la fois l'obtention d'un seul produit et qu'un rapport de 3 TBA^+ pour un ligand Cp^* est obtenu. De plus, les analyses élémentaire et thermogravimétrique confirment la composition proposée du produit final, $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. De plus, les analyses par RMN, ainsi que par FT-IR montrent que le produit est également dépourvu de divers contaminant, cités précédemment. Enfin, l'incorporation du complexe de rhodium sur la lacune du POM est confirmée par la bande d'adsorption en UV-vis liée aux transferts de charge entre le complexe de rhodium et le POM. Et le maintien d'un signal FT-IR similaire à celui du POM lacunaire précurseur, mais néanmoins différent, montre que cette incorporation est bien partielle. Il est ainsi raisonnable de proposer qu'une structure similaire à celle du $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ est obtenue (Figure 81).

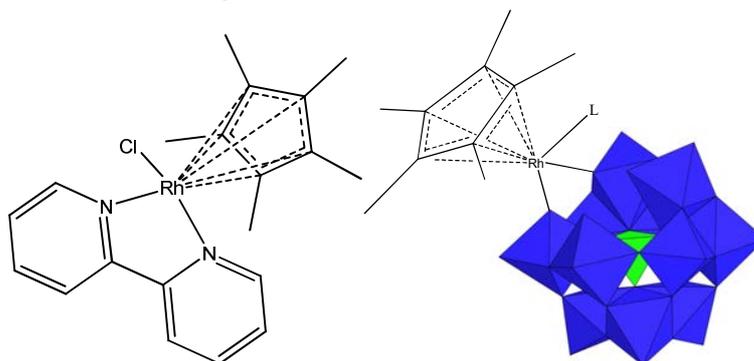


Figure 81 Structure du $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (à gauche) et structure proposée du $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]$ (à droite, avec groupements méthyl du ligand Cp^* omis pour clarté).

3. Caractérisation électrochimique

Afin de comparer $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ avec le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, décrit dans la littérature,^{93,253,255,257} ce dernier a été synthétisé et étudié simultanément dans les mêmes conditions. Tous les potentiels sont reportés par rapport à l'électrode de référence au calomel dans une solution de LiCl à 1 M.

a) **Comparaison des complexes $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$**

Une étude est d'abord menée pour le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ dans l'acétonitrile à 1 mM. L'étude inclut également l'ajout d'un équivalent de TFA, en tant que source de proton. La Figure 82 illustre les voltampérogrammes cycliques obtenus sur carbone vitreux :

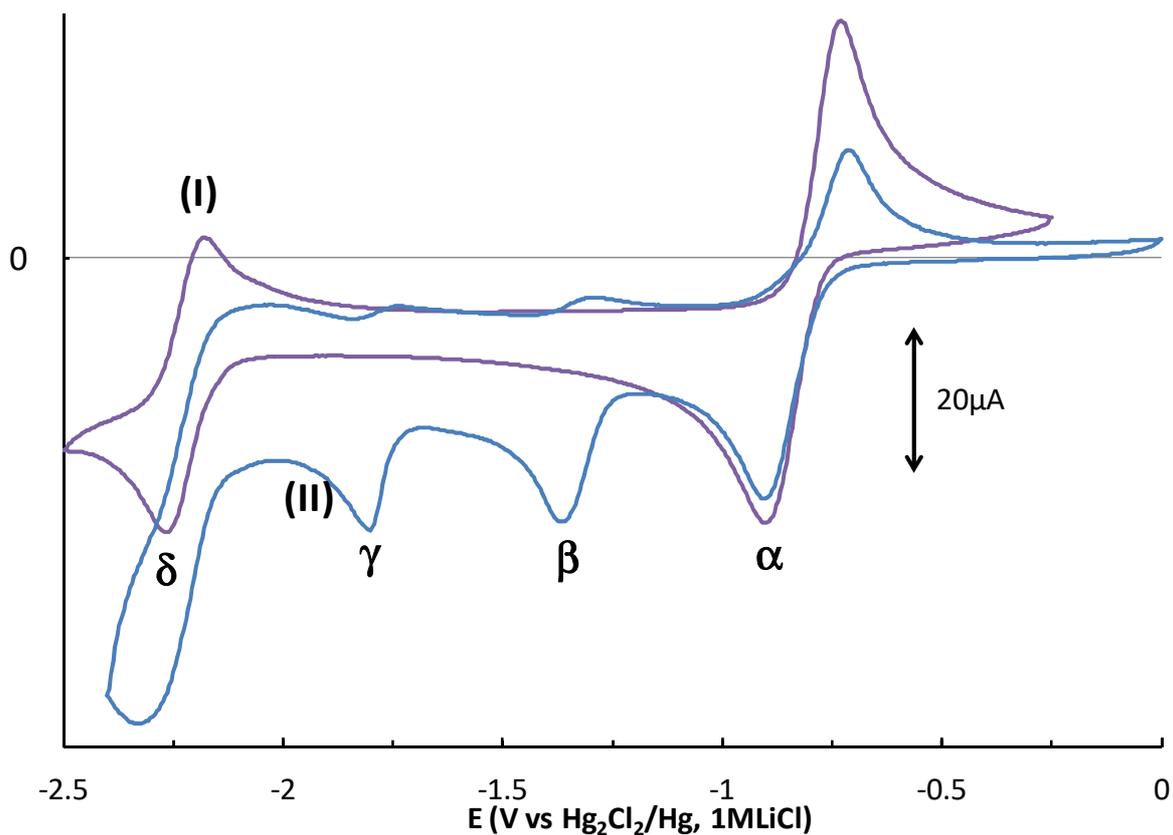


Figure 82 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous argon en présence de 1mM de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (courbe I, en violet) et avec un équivalent de TFA (courbe II, en bleu).

La voltampérométrie cyclique de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (courbe I, Figure 82) sur une électrode de carbone vitreux montre deux couples quasi réversibles à $E^\circ ((E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2) = -0,82\text{ V}$ (α) et $-2,23\text{ V}$ (δ). Il est à noter que le premier couple possède des intensités plus élevées que le second.

En présence d'un équivalent de TFA, le couple à $-0,82\text{ V}$ (α) perd sa réversibilité avec la perte d'intensité du pic retour associé. De plus, deux autres réductions faiblement réversibles, d'allure similaire, apparaissent à $-1,36\text{ V}$ (β ; pic retour associé à $-1,29\text{ V}$) et à $-1,80\text{ V}$ (γ ; pic retour associé à $-1,74\text{ V}$). A partir d'environ $-2,15\text{ V}$, un fort courant de réduction est obtenu et le processus quasi-réversible initialement à $-2,23\text{ V}$ (δ) n'est plus identifiable. Le pic de réoxydation avec $-0,82\text{ V}$ (α) est toujours observé après chaque processus en inversant le balayage à $-1,1\text{ V}$, $-1,6\text{ V}$, $-2,0\text{ V}$ et $-2,4\text{ V}$.

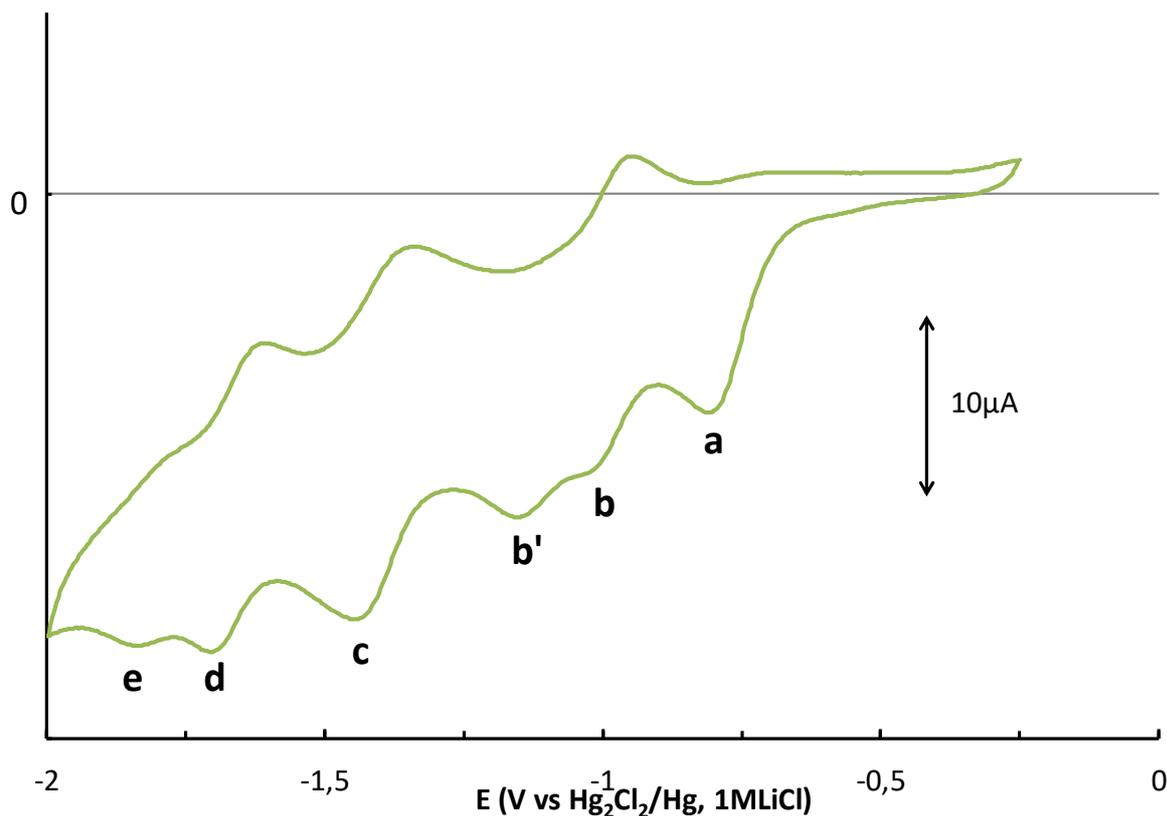


Figure 84 Voltampérométrie cyclique, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous argon en présence de 1mM de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$.

La voltampérométrie cyclique de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ (Figure 84) sur une électrode de carbone vitreux montre plusieurs processus électrochimiques : une première réduction irréversible à $-0,81\text{ V}$ (a), suivi d'une réduction dédoublée à $-1,01\text{V}$ (b ; associée à la réoxydation à $0,94\text{ V}$) et $-1,15\text{ V}$ (b'). Ce dernier processus de réduction dédoublé change progressivement d'allure à l'ajout d'eau dans le milieu, un seul processus réversible (b') est alors obtenu. Aux potentiels plus bas, deux couples quasi-réversibles à $E^\circ ((E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2) = -1,40\text{ V}$ (c) et $-1,66\text{ V}$ (d) sont obtenus. Un couple redox de faible intensité (e) est également observé vers $E^\circ = -1,8\text{ V}$ et des réductions intenses et mal définies sont obtenues à des potentiels inférieurs à -2 V . Pour une analyse plus détaillée de la réversibilité de ces processus, voir annexe page 146.

$(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ suit un processus clairement distinct de $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$. Plusieurs processus d'électroréduction peu intenses sont observés et des essais d'électrolyse (*vide infra*, au potentiel de $-1,8\text{V}$ et en présence d'eau) suggèrent que peu d'électrons sont transférés au TMS-POM lors de ces processus. Ceci suggère que les processus observés lors de la voltampérométrie correspondent à différentes étapes de réduction monoélectronique. De plus, lors de certains essais d'électrolyse, la solution du TMS-POM ne prend pas de coloration bleutée après de le transfert de jusqu'à 4 équivalents d'électrons par POM. Les premiers processus d'électroréduction (a et b/b') aient lieu à des potentiels peu négatifs, comme celui de la réduction à deux électrons (α) de $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]^+$, ces processus correspondent vraisemblablement à différentes étapes de réduction monoélectronique du fragment $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\}^{2+}$.

Contrairement au complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ est une espèce biprotonée et donc comparable à $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en présence d'une source de proton. Etant donné que dans ce dernier cas, le processus de réduction biélectronique de Rh^{III} mène initialement à la formation d'un complexe hydrure, un processus similaire peut être envisagé pour le TMS-POM à partir de l'un des protons du ligand $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ (voir mécanisme proposé ; Figure 85). La nature exacte du complexe de rhodium n'étant pas déterminée, l'espèce obtenue est notée $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\text{-H}\}]^{5-}$. De plus, comme pour $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\text{-H}(\text{bpy})]^+$, plusieurs états réduits supérieurs sont obtenus pour $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\text{-H}\}]^{5-}$. Nous pouvons ainsi suggérer des étapes de réduction successives du TMS-POM similaire à celles observés pour $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en présence d'une source de proton, composés uniquement de processus de réduction monoélectronique :

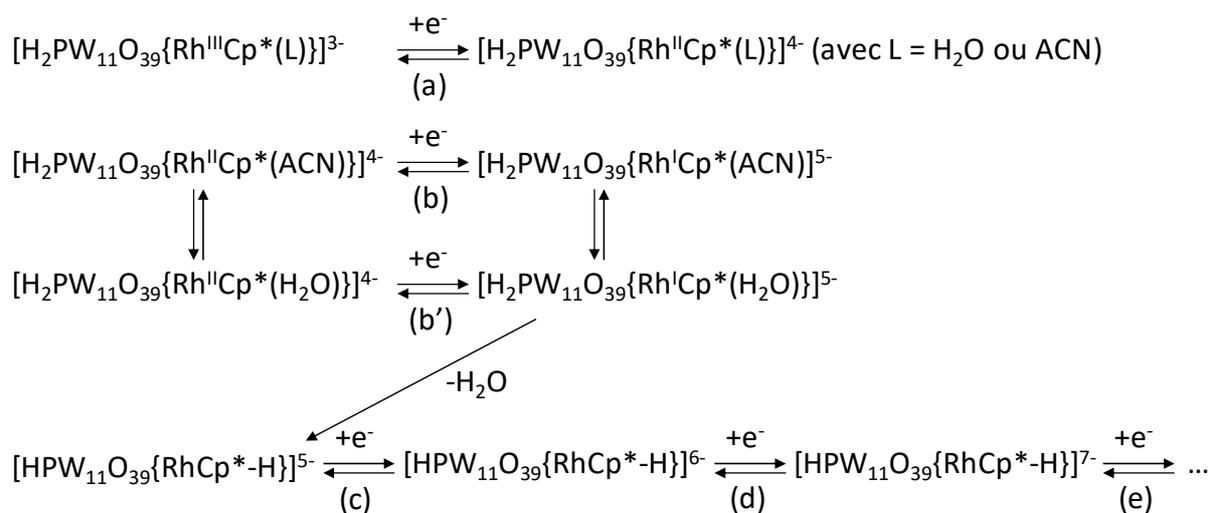


Figure 85 Proposition de mécanisme associé aux processus de réduction (a et b/b') observés entre -0,8 V et -1,25 V à la voltampérométrie cyclique du complexe $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$, basée sur l'étude du $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$.

Le mécanisme proposé pour les deux premières étapes de réduction de $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{L})\}]^{3+}$ (a et b/b', Figure 85), prend en compte l'effet du ligand coordonné sur le rhodium. Tout d'abord, l'étude par suivi RMN ^1H sur les effets des ligands, montre que l'ajout de D_2O dans la solution de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ (voir étude sur l'échange de ligands) dans le CD_3CN influe peu sur le déplacement du ligand Cp^* . Ainsi, soit les ligands H_2O et ACN ont un effet comparable sur le fragment $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\}^{2+}$, soit l'un des ligands reste coordonné préférentiellement. Le manque de réversibilité du processus peut être associé à diverses modifications chimiques, tel un réarrangement des contre-ions du POM. Puis, une fois le fragment $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\}^{2+}$ réduit à $\{\text{Rh}^{\text{II}}\text{Cp}^*\}^+$, le dédoublement du processus de réduction suivant (b et b') peut être lié à une différence de réactivité pour la formation du complexe hydrure, en fonction du ligand coordonné sur le fragment $\{\text{Rh}^{\text{II}}\text{Cp}^*\}^+$. Il est envisageable que le ligand H_2O favorise la formation de l'hydrure en facilitant l'échange des protons issus du ligand $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$.

b) Analyse de la stabilité du complexe en milieux acides et basiques

Afin de prouver à la fois la bonne stabilité du complexe en milieu acide et basique, des ajouts successifs de TFA et de TBAOH ont été opérés. La Figure 86 illustre le suivi par voltampérométrie cyclique réalisée sur électrode de carbone vitreux :

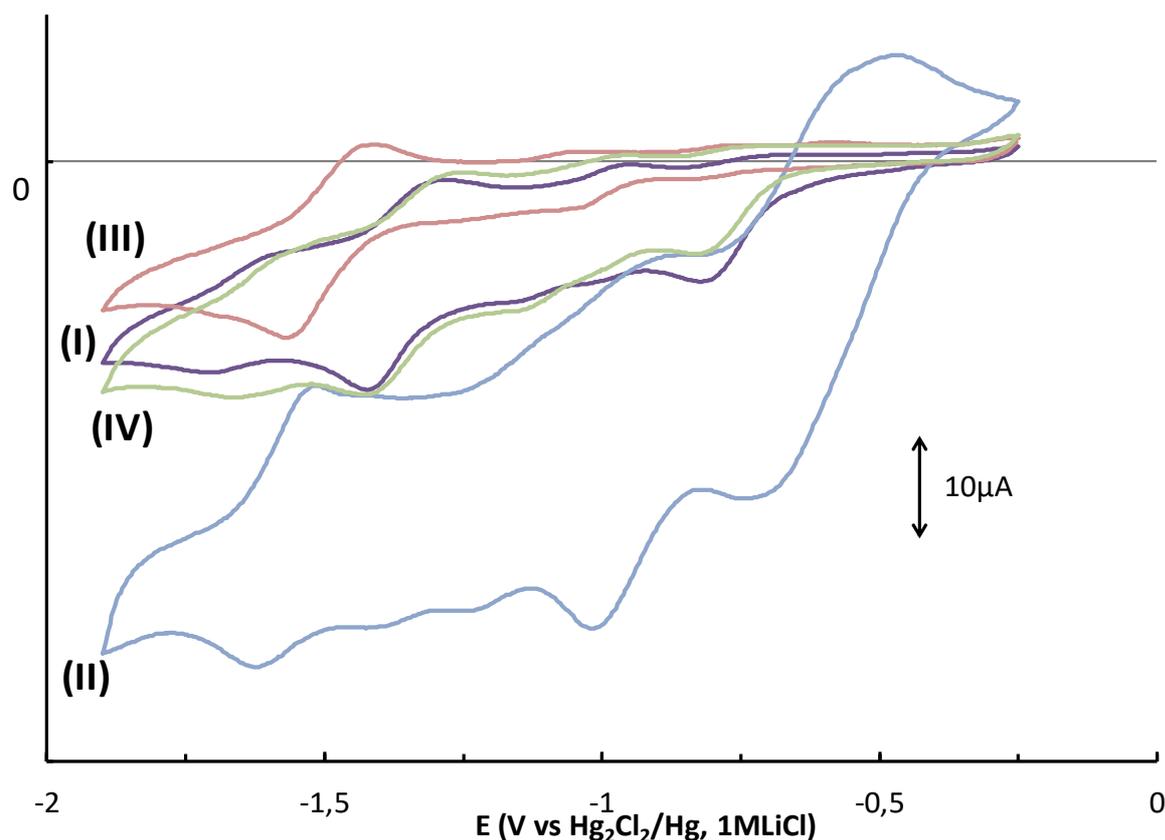


Figure 86 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{ M}$ de TBABF_4 sous argon en présence de 1 mM de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$, après ajout d'un équivalent de TFA (courbe I, en violet), cinq équivalents de TFA (courbe II, en bleu), cinq équivalents de TFA puis six équivalents et demi de TBAOH (courbe III, en rouge) et sept équivalents et demi de TFA et six équivalents et demi de TBAOH en tout (courbe IV, en vert).

Les voltampérogrammes cycliques obtenus (Figure 86) montrent que l'ajout de TFA conduit à une forte augmentation du courant de réduction, ainsi qu'une forte modification de l'allure des processus observée (courbes I et II). Une analyse plus détaillée sur l'effet du TFA est présentée ultérieurement. A l'opposé, l'ajout de 6,5 équivalents de TBAOH à la solution contenant 5 équivalents de TFA (courbe III) provoque une diminution importante du courant de réduction de tous les processus redox. L'ajout de deux équivalents et demi de TFA supplémentaires conduit à la restauration de tous les pics voltampérométriques et à l'obtention d'un voltampérogramme similaire à celui obtenu en présence d'un équivalent de TFA. De plus, un suivi par RMN ^{31}P montre que plus de 80% du POM reste intact, une partie s'étant probablement dégradée à l'ajout de TFA et de TBAOH trop concentrés.

Cette étude permet de démontrer la bonne stabilité du complexe à base de POM, en conditions extrêmes, tout comme son précurseur $(\text{TBA})_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$. En effet, comme pour le POM lacunaire, en présence de TBAOH, il est possible que le POM subisse une déprotonation donnant $(\text{TBA})_4[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]$ et $(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]$. Ces espèces pourraient correspondre au produit contenu dans le milieu réactionnel dans le dichlorométhane (voir Partie Expérimentale), avant ajout d'acide.

Dans ces conditions, avec la formation du dérivé déprotoné chargé plus négativement, il est envisageable que la réduction du Rh^{III} soit nettement défavorisée, décalant son potentiel à une valeur plus basse. De plus, les conditions basiques doivent minimiser la protonation du fragment $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\}$ réduit, expliquant la réversibilité de sa réduction.

C. Réactivité des complexes de rhodium vis-à-vis de la réduction des protons

Comme cela a brièvement été mentionné précédemment pour le complexe $[Rh^{III}Cp^*(bpy)Cl]Cl$, les dérivés réduits des complexes rhodium-cyclopentadienyl sont connus pour générer du dihydrogène. Cette réaction peut avoir lieu par interaction directe du complexe hydrure avec un proton, par protonation du centre métallique du fragment $\{Rh^I(Cp^*H)\}^{264}$ ou par interaction entre deux dérivés réduits et protonés. La formation de dihydrogène est ainsi une réaction secondaire omniprésente lors de l'étude de ces complexes. Ainsi, une étude préalable de l'activité des complexes synthétisés pour la réduction de protons est indispensable.

1. L'eau comme source de protons

a) Voltampérométrie des complexes de rhodium en présence d'eau

Tout d'abord, une étude a été réalisée afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'eau dans le milieu, sur l'activité des complexes à base de rhodium pour la réduction de l'eau. Les voltampérogrammes obtenus en présence d'eau et en absence de complexe de rhodium montrent une faible activité pour la réduction des protons (voir Annexe p145). Un suivi par voltampérométrie a été mené sur électrode de carbone vitreux dans les solutions de $[Rh^{III}Cp^*(bpy)Cl]Cl$ et de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{Rh^{III}Cp^*(H_2O)\}]$:

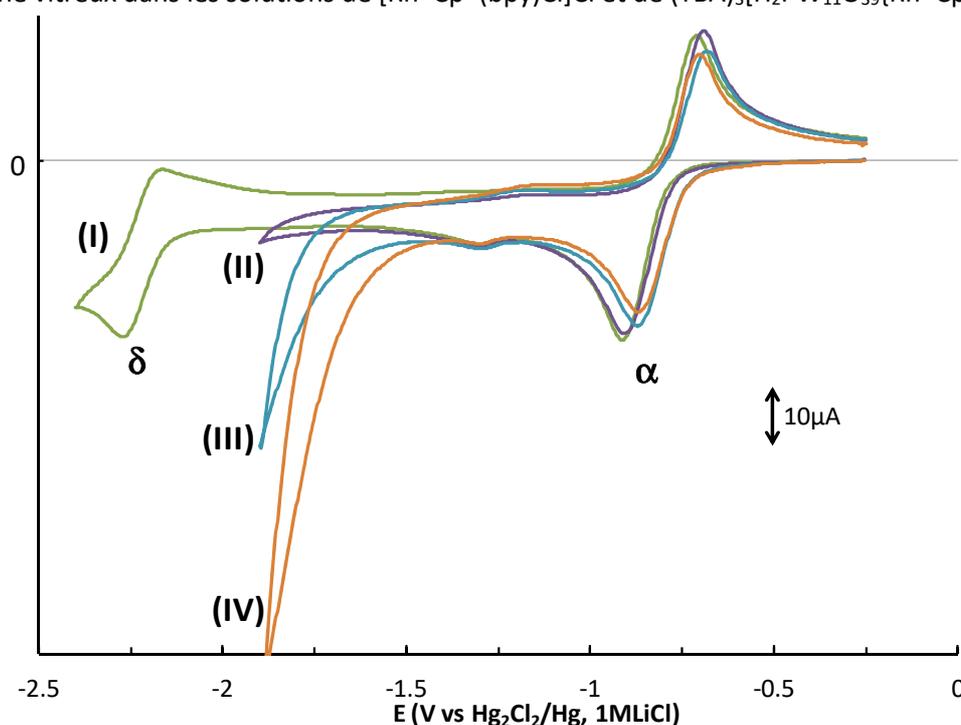


Figure 87 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100mV.s^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + 0,1M de $TBABF_4$ sous argon en présence de 1mM de $[RhCp^*(bpy)Cl]Cl$ (courbe I, en vert), après de 1% en volume en eau (courbe II, en violet), 5% en volume en eau (courbe III, en bleu) et 10% en volume en eau (courbe IV, en orange).

Les voltampérogrammes cycliques (Figure 87) montrent que suite à l'ajout successif d'eau dans le milieu d'étude (acétonitrile avec 0,1M de $TBABF_4$ sous azote), passant de 0% à 1%, 5% et 10% en volume d'eau ajoutée, de forts courants sont observés : Tout d'abord, dès l'ajout de 1% en volume d'eau (courbe II), un courant catalytique de réduction apparaît vers à -2 V, puis se décale vers -1,75 et -1,65, en passant à 5 % (courbe III), puis 10 % d'eau (courbe IV). Le pic de réduction de Rh^{III} (α) perd un peu en intensité avec l'ajout d'eau, mais varie peu et reste réversible. Un pic de réduction de faible intensité apparaît à -1,31 V et serait probablement lié à une impureté.

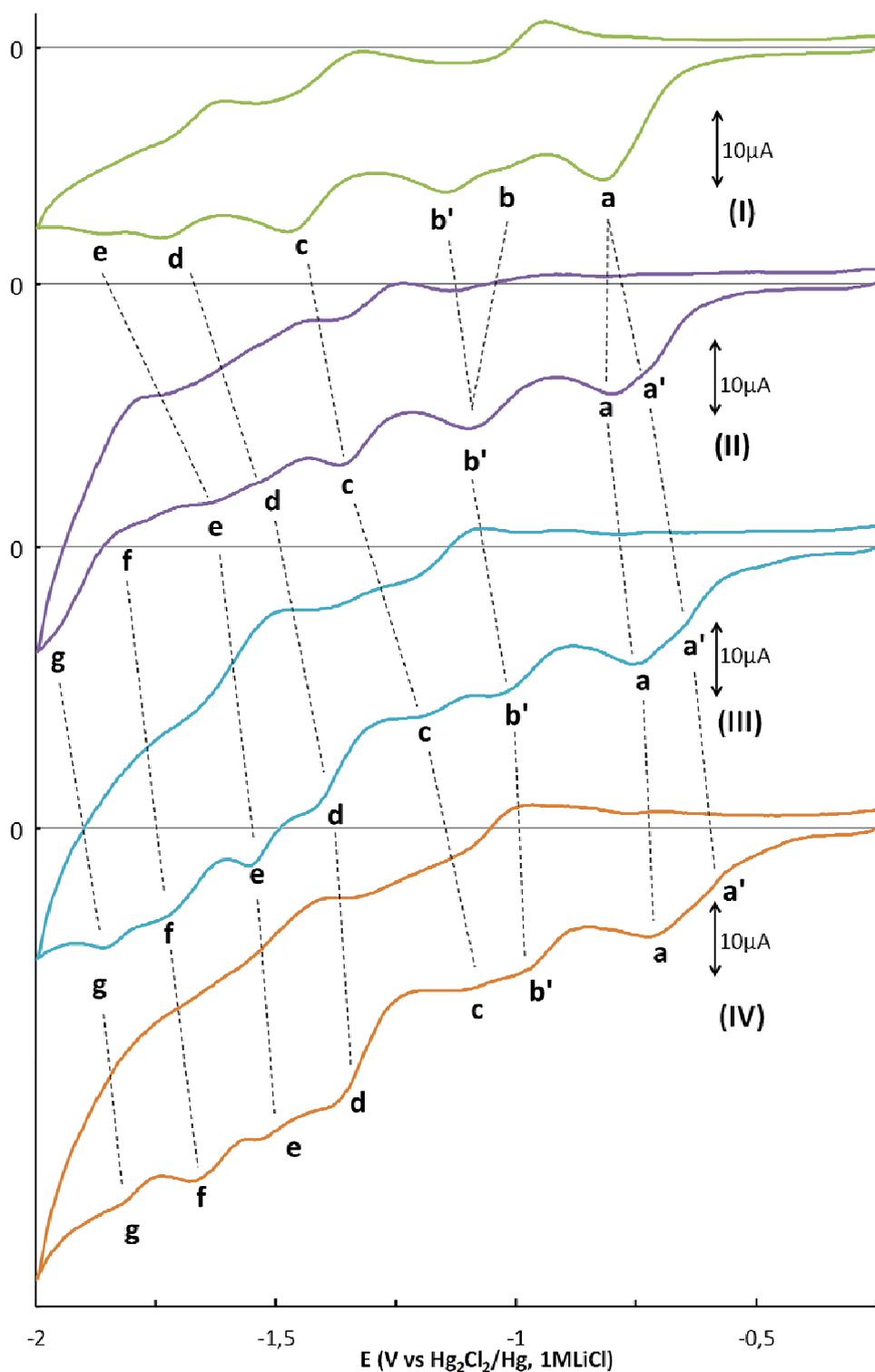


Figure 88 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + 0,1 M de TBABF_4 sous argon en présence de 1 mM de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ (courbe I, en vert), après de 1 % en volume en eau (courbe II, en violet), 5 % en volume en eau (courbe III, en bleu) et 10 % en volume en eau (courbe IV, en orange).

La Figure 88 montre l'influence de l'eau sur les voltampérogrammes dans le cas du complexe $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}]$. A l'ajout successif d'eau dans le milieu d'étude (acétonitrile avec 0,1 M de TBABF₄ sous azote) l'ensemble des processus redox se décale vers des potentiels moins négatifs. Les courants de réduction semblent également être plus élevés aux potentiels inférieurs à -1,25 V (d, e, f et g) à partir de 5% en volume d'eau ajoutée. A l'opposé, les courants de réduction aux potentiels supérieur à -1,25 V (a/a', b/b' et c) diminuent légèrement en intensité (on note par ailleurs une faible précipitation du POM). Il est à noter que dès l'ajout de 1 % d'eau, le pic de réduction irréversible du Rh^{III} (a) initialement à -0,82V se dédouble, tandis que la paire de pics à -1,15 V (b) et vers -1,01 V (b'), de la réduction du Rh^{II}, convergent en un seul pic à -1,10 V et perd en réversibilité. Enfin, deux nouveaux pics de réduction (f et g) apparaissent à bas potentiel, comme des épaulements à des courants de réduction plus intenses et pourraient correspondre à des processus de réduction de W^{VI}.

b) Electrolyse du $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)] \cdot H_2O$ en présence d'eau

Un essai d'électrolyse d'une solution jaune de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}] \cdot H_2O$ dans acétonitrile + 0,1 M TBABF₄, en présence de 5 % en volume d'eau a été réalisé au potentiel de -1,8V sur une électrode de carbone vitreux. La Figure 89 illustre l'évolution du courant de réduction et de la charge consommée au cours du temps.

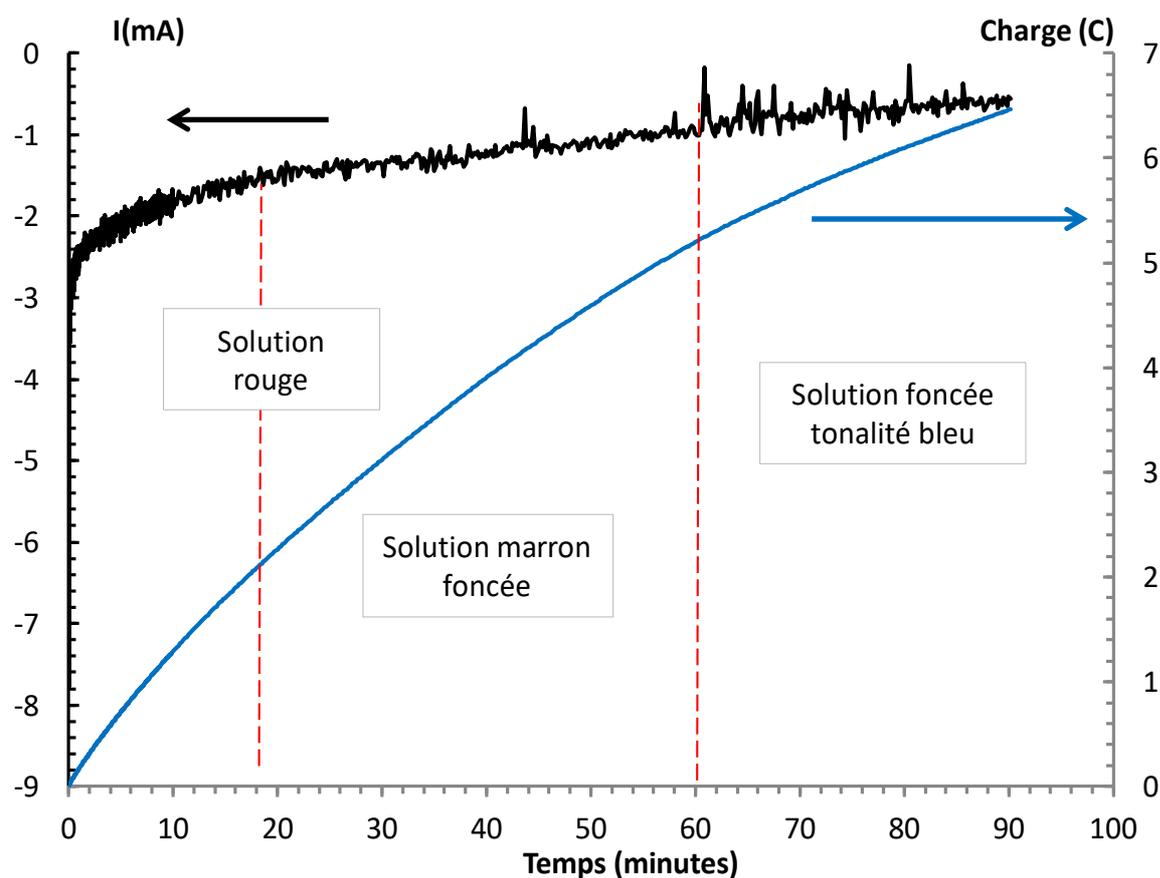


Figure 89 Electrolyse d'une solution acétonitrile + 0,1 M TBABF₄ + 0,5 mM de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}]$ dans la solution électrolytique (acétonitrile + 0,1 M de TBABF₄) en présence de 5 % de volume en eau ajoutée sous atmosphère d'azote au potentiel de -1,8 V sur carbone vitreux. En noir, le suivi du courant de réduction au cours du temps. En bleu, le suivi de la charge consommée au cours du temps.

Au cours de cette électrolyse, la solution évolue rapidement (20 minutes) pour prendre une coloration rouge, avec environ deux équivalents d'électrons consommés par POM. Puis, la couleur rouge de la solution s'assombrit pour devenir marron et au bout d'une heure (un peu plus de cinq équivalents d'électrons consommés), une tonalité bleutée apparaît. L'analyse de la phase gazeuse à 1h30 d'électrolyse, montre que $3,3 \cdot 10^{-6}$ mol de dihydrogène s'est formé (soit l'équivalent de 0,64 C sur les 6,5 consommés, pour $1 \cdot 10^{-5}$ mol de POM, rendement faradique = 9,9 %)

c) Interprétation

D'un côté, lors de l'étude par voltampérométrie cyclique de $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, la réduction à deux électrons du Rh^{III} est facilement identifiée (α). Il est probable que l'eau ne soit pas suffisamment acide afin de protonner le complexe $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cp}^*(\text{bpy})]$. Ainsi, la réduction catalytique de l'eau observé ne semble pas associé à la formation des dérivés réduits $[\text{RhCp}^*\text{-H}(\text{bpy})]$ et $[\text{RhCp}^*\text{-H}(\text{bpy})]^-$, précédemment mentionné.

D'un autre côté, l'étude par voltampérométrie cyclique du $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ montre que l'ajout d'eau influe fortement sur l'ensemble des processus électrochimiques observés. En effet, l'ensemble des processus de réduction du rhodium et des cations W^{VI} , sont décalés vers des potentiels moins négatifs à l'ajout de l'eau. Les espèces formées par ces processus d'électroréduction pourraient être stabilisés par l'apport de protons de l'eau.

Comme mentionné précédemment, l'ajout d'un excès d'eau fait également disparaître le dédoublement observé pour la réduction du Rh^{II} (b/b'), en favorisant davantage la formation de l'espèce putative $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Rh}^{\text{II}}\text{Cp}^*(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ (b').

L'électrolyse menée à -1,8 V permet de mettre en évidence plusieurs changements de couleur, probablement lié aux différentes étapes de réduction du complexe. En effet, la coloration rouge de la solution, après deux équivalents d'électrons injectés, rappelle la coloration obtenue par l'ajout de ligands anioniques comme le nitrate ou le bromure (*vide infra*, l'étude sur l'échange de ligands). Ceci suggère la formation d'un complexe Rh^{III} -hydrure après réduction à deux électrons.

Puis, les deux changements de couleurs suivants, menant à des colorations intenses suggèrent que deux transferts de charge distincts ont lieu. D'abord, la coloration marron correspond vraisemblablement à états réduit supérieur du TMS-POM, pouvant éventuellement donner lieu à des transferts de charge Rh-W . Enfin, la coloration bleutée observé, après le transfert d'électrons supplémentaires, est associé à des transferts de charge W-W .

Les performances de $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ dans ces conditions sont supérieures à celle du TMS-POM pour la réduction de l'eau. Néanmoins, l'ajout progressif d'eau montre que l'apport de protons dans le milieu fait que les différents processus de réduction du complexe supporté par le TMS-POM se produisent à des potentiels moins négatifs que ceux de $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$. Ainsi, il est intéressant d'étudier l'effet d'acides forts sur les surtensions des deux catalyseurs, pour la réduction des protons.

2. Le TFA comme source de protons

L'acide trifluoroacétique (TFA) a été choisi afin de mener l'étude de l'effet d'acide fort. Cet acide engendre l'anion trifluoroacétate, peu coordinant, interférant peu avec le système catalytique. Les voltampérogrammes obtenus en présence d'acide trifluoroacétique et en absence de complexe de rhodium montrent une faible activité pour la réduction des protons (voir Annexe p146).

a) Voltampérométrie des complexes de rhodium en présence de TFA

Une étude a été réalisée portant sur l'ajout progressif de TFA sur l'activité des complexes à base de rhodium. Un suivi par voltampérométrie a été mené sur électrode de carbone vitreux dans les solutions de $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ et de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$:

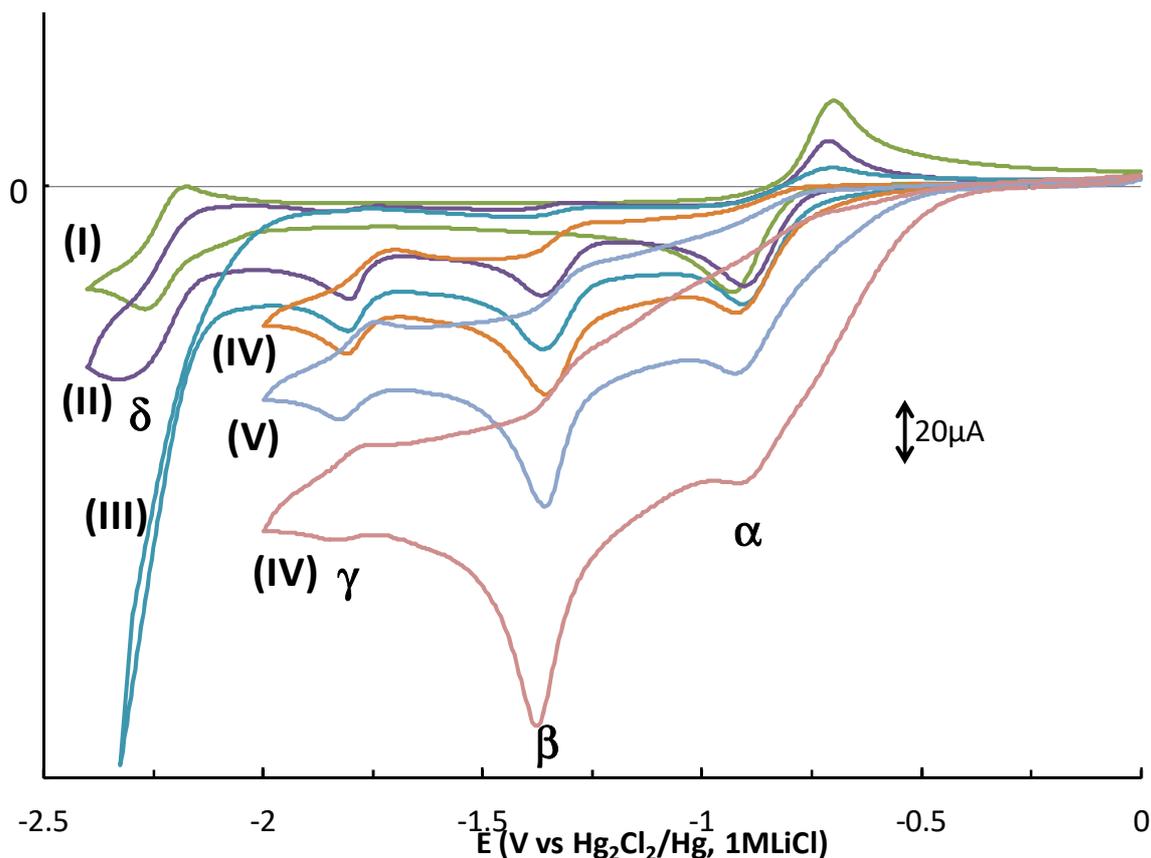


Figure 90 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous argon en présence de 1mM de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (courbe I, en vert), avec 1mM de TFA (courbe II, en violet), 2mM de TFA (courbe III, en bleu), 3mM de TFA (courbe IV, en orange), 5mM de TFA (courbe V, en gris) et 10mM de TFA (courbe VI, en marron).

Les voltampérogrammes (Figure 90) montrent l'influence de l'acide TFA dans le cas du complexe $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$. Comme détaillé précédemment, l'ajout d'un équivalent de TFA diminue la réversibilité des processus de réduction à $-0,90 \text{ V}$ (α) et $-2,33 \text{ V}$ (δ) et fait apparaître deux processus de réduction quasi réversibles à $-1,36 \text{ V}$ (β) et $-1,80 \text{ V}$ (γ). L'ajout de TFA supplémentaire entraîne l'augmentation progressive des courants de réduction de l'ensemble des processus d'électroréduction, ainsi que la perte de réversibilité progressive de la réduction à $-0,90\text{V}$ (α). En revanche, le potentiel de l'ensemble des processus d'électroréduction ne varie pas significativement.

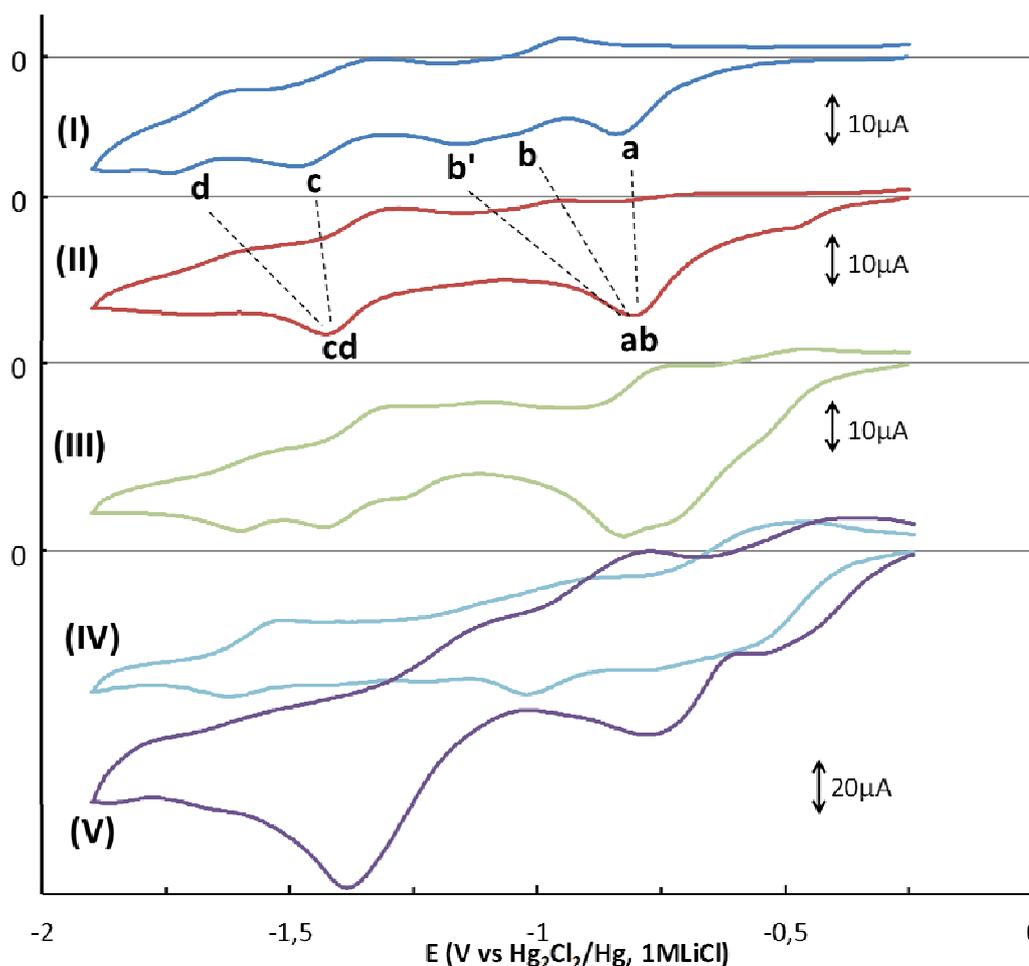


Figure 91 Comparaison des voltampérommes cycliques, à 100 mV.s^{-1} , électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1 \text{ M}$ de TBABF_4 sous argon en présence de 1 mM de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}].\text{H}_2\text{O}$ (courbe I, en bleu), avec 1 mM de TFA (courbe II, en rouge), 2 mM de TFA (courbe III, en vert), 5 mM de TFA (courbe IV, en gris), 10 mM de TFA (courbe V, en violet) et 10 mM de TFA (courbe VI, en marron). Il est à noter que l'ajout d'un équivalent d'acide TFA provoque une modification du mélange, avec une fraction du produit qui précipite due à la perte de solubilité par protonation du TMS-POM.

La Figure 91 montre les voltampérommes obtenus à l'ajout de l'acide TFA à la solution de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}].\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétonitrile. Du point de vue électrochimique, à l'ajout d'un équivalent de l'acide TFA (courbe II), une simplification du voltampéromme cyclique est observée. Un pic de réduction irréversible à $-0,81 \text{ V}$ (ab) et un second quasi-réversible à $-1,43 \text{ V}$ (cd) (associé à un pic retour à $-1,28 \text{ V}$) sont observés. Etant donné les résultats positifs pour les essais de stabilité en présence de TFA, la perte de signaux observée ne peut être liée ni à la dégradation du complexe, ni à la précipitation d'une impureté. La diminution du nombre de signaux observés peut être liée à un changement des processus de réduction du rhodium et du tungstène. En effet, il est probable qu'en milieu acide la réduction des intermédiaires Rh^{II} soit favorisée et ait lieu instantanément après réduction du Rh^{III} . Ainsi les deux paires de réductions monoélectroniques précédemment observées convergeraient en deux réductions biélectroniques (ab et cd).

A l'ajout de TFA supplémentaire, de nouveaux processus de réduction irréversibles apparaissent et complexifient le voltampéromme. Les courants de réduction augmentent à bas potentiel à deux équivalents de TFA ajoutés. Une augmentation est ensuite observée vers $-1,0 \text{ V}$ à 5 équivalents, puis vers $-0,8 \text{ V}$ et $-1,4 \text{ V}$ à 10 équivalents. Mais, contrairement au cas du $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, au-delà de 10 mM (non illustré), le courant de réduction diminue.

b) Electrolyse du $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)] \cdot H_2O$ acidifié

Plusieurs essais d'électrolyse de la solution jaune pâle de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}] \cdot H_2O$ acidifié en présence de 5mM de TFA dans la solution électrolytique acétonitrile + 0,1 M en TBABF₄ ont été menés. En utilisant le carbone vitreux comme électrode de travail, les productions de dihydrogène obtenues (à potentiel inférieur à -1,3 V) sont essentiellement liées à la réduction des protons directement à l'électrode (production quasi-identique en présence ou en absence de POM).

Néanmoins, il a été possible d'étudier l'évolution du TMS-POM au potentiel de -1,0 V. La Figure 92 illustre l'évolution du courant de réduction et de la charge consommée au cours du temps :

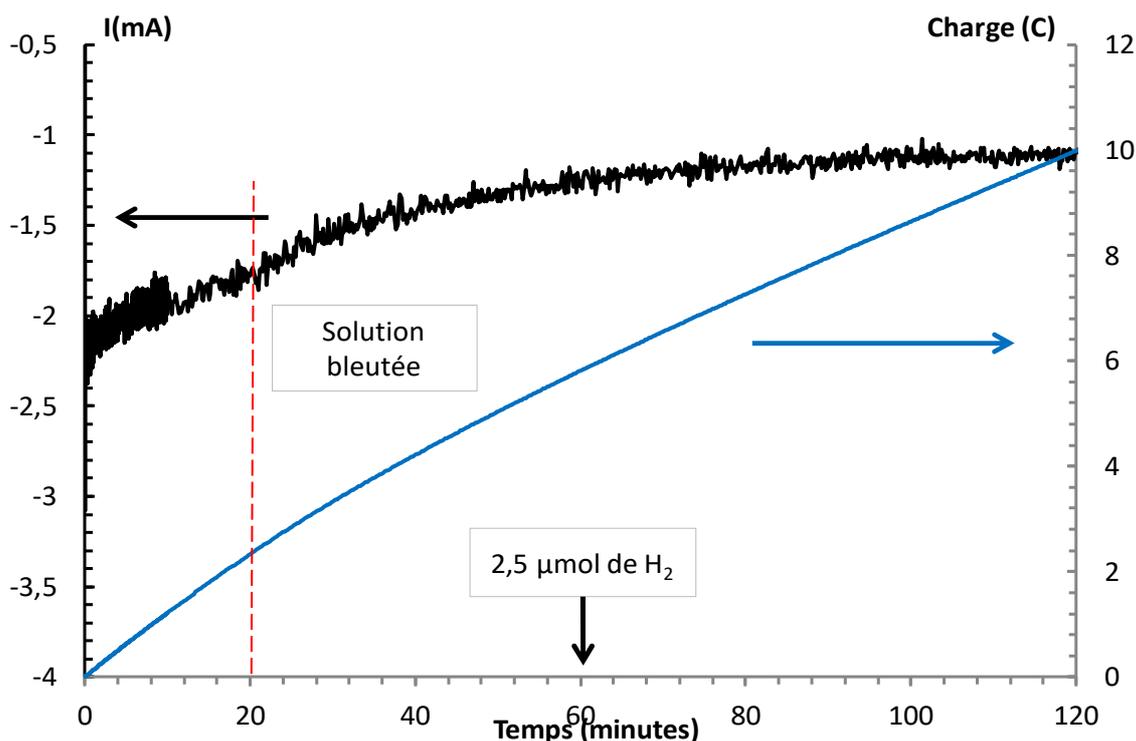


Figure 92 Electrolyse d'une solution acétonitrile + 0,1 M TBABF₄ + 0,5 mM de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)]$ dans la solution électrolytique (acétonitrile + 0,1 M de TBABF₄) + 5 mM de TFA sous atmosphère d'azote au potentiel de -1,8 V sur carbone vitreux. En noir, le suivi du courant de réduction au cours du temps. En bleu, le suivi de la charge consommée au cours du temps.

En début d'électrolyse, la solution évolue rapidement en une vingtaine de minutes pour prendre une coloration bleutée (à environ deux équivalents d'électron consommés) et la coloration bleue s'intensifie progressivement. Puis au bout d'une heure, la solution est complètement foncée et un début de production de H₂ est observé (environ $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol, soit l'équivalent de 0,48 C sur les 6,6 consommées, pour $1 \cdot 10^{-5}$ mol de POM, rendement faradique = 7,3 %)

c) Interprétation

Les voltampérogrammes du complexe $[RhCp^*(bpy)Cl]Cl$ (Figure 90) montrent clairement que le TFA a un double rôle de permettre la formation des complexe hydrure, comme décrit précédemment, et de favoriser la réaction entre ces derniers et les protons menant à la formation de H₂. Il est intéressant de noter que de forts courants de réduction catalytique peuvent être obtenus non seulement au potentiel où $[RhCp^*-H(bpy)]$ est généré (β), mais également à -0,81 V (α), où $[Rh^{III}Cp^*(bpy)H]^+$ est formé. En effet, la concentration croissante d'acide permet de forcer la réaction entre les protons et $[RhCp^*-H(bpy)]^+$, réputé moins réactif.²⁵⁵

L'étude par voltampérométrie met en avant l'effet stabilisateur des protons apportés par le TFA sur $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$. En effet, comme pour le TMS-POM, $(\text{TOA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$, l'ajout d'une source de protons facilite la réduction des W^{VI} à des potentiels moins négatifs. Dans ce cas également, les W^{VI} sont réduits à plus bas potentiel, comme l'atteste la coloration bleutée de la solution après transfert de deux électrons par TMS-POM, lors de l'électrolyse en présence de TFA à -1,0 V.

Comme souhaité, l'ajout de TFA a bien permis de déplacer les potentiels de réduction de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ vers de valeurs moins négatives. Bien que ce phénomène ne soit pas observé avec le complexe à base de bipyridine, ce dernier est plus compétitif pour la réduction des protons. Ceci est dû à l'augmentation de l'activité de la réaction entre les protons et $[\text{RhCp}^*\text{-H}(\text{bpy})]^+$, généré à bas potentiel.

D. Réactivité vis-à-vis de CO_2

1. Voltampérométrie des complexes de rhodium sous CO_2 et effet de l'eau

Une étude par voltampérométrie cyclique des complexes $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ et $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]$ synthétisés est menée dans les conditions employées dans la littérature pour l'étude du $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ sous CO_2 .⁹³ L'effet du barbotage au CO_2 est d'abord évalué, suivi par celui de l'ajout d'eau dans le milieu d'étude.

La Figure 93 illustre les voltampérogrammes sur électrode de carbone vitreux obtenus lors du suivi de l'effet du barbotage de CO_2 , puis de l'effet de l'ajout d'eau, à une solution de $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ dans l'acétonitrile. De fortes augmentations du courant à bas potentiel de réduction, vers -1,9 V (γ) et -2,2 V, sont observées en passant d'une atmosphère inerte à une atmosphère saturée en CO_2 (courbes I et II), correspondant probablement à des processus de réduction catalytique. Un faible épaulement au pied de la réduction catalytique est observé à -1,74 V (β). Le pic de réduction du Rh^{III} (α) perd en réversibilité, due à l'acidité apportée par CO_2 .

L'ajout successif d'eau entraîne le décalage du premier processus de réduction catalytique (γ), initialement vers -1,9 V, vers un potentiel moins négatif, avec un sommet à -1,83 V et permet d'augmenter considérablement son intensité. L'épaulement au pied du pic de réduction catalytique subsiste et est également décalé vers des potentiels moins négatifs à -1,34 V (β). La réduction catalytique démarrante vers -2V garde une intensité comparable. Le pic de réduction du Rh^{III} (α) perd davantage en réversibilité et n'est pas décalée.

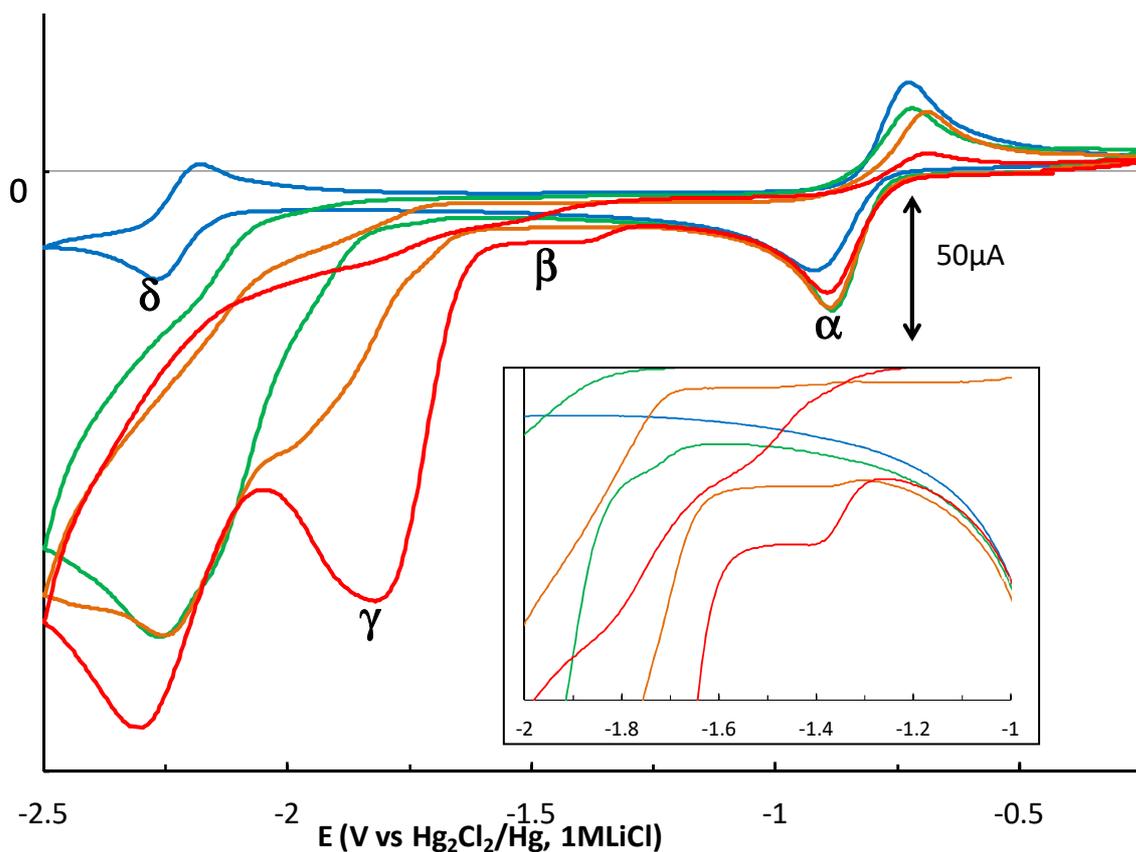


Figure 93 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1 \text{ M}$ de TBABF_4 en présence de 1 mM de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ sous argon (courbe I, en bleu) et sous CO_2 (courbe II, en vert), après de 1% en volume en eau (courbe III, en orange) et 5% en volume en eau (courbe IV, en rouge).

L'ensemble des processus observés jusqu'à $-1,8 \text{ V}$, dans cette étude, correspondent aux processus observés dans l'étude de Deronzier.⁹³

Le faible épaulement observé (β) au pied du premier processus de réduction catalytique (γ) est attribué au processus de réduction de $[\text{RhCp}^*\text{-H}(\text{bpy})]^+$ en $[\text{RhCp}^*\text{-H}(\text{bpy})]$. Il est raisonnable d'également considérer que le premier processus de réduction catalytique (γ) soit associé à la réduction de $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{H}]$ en $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cp}^*(\text{bpy})\text{H}]^-$. En effet, ce dernier serait suffisamment réactif vis-à-vis de CO_2 , menant à de forts courants de réduction.

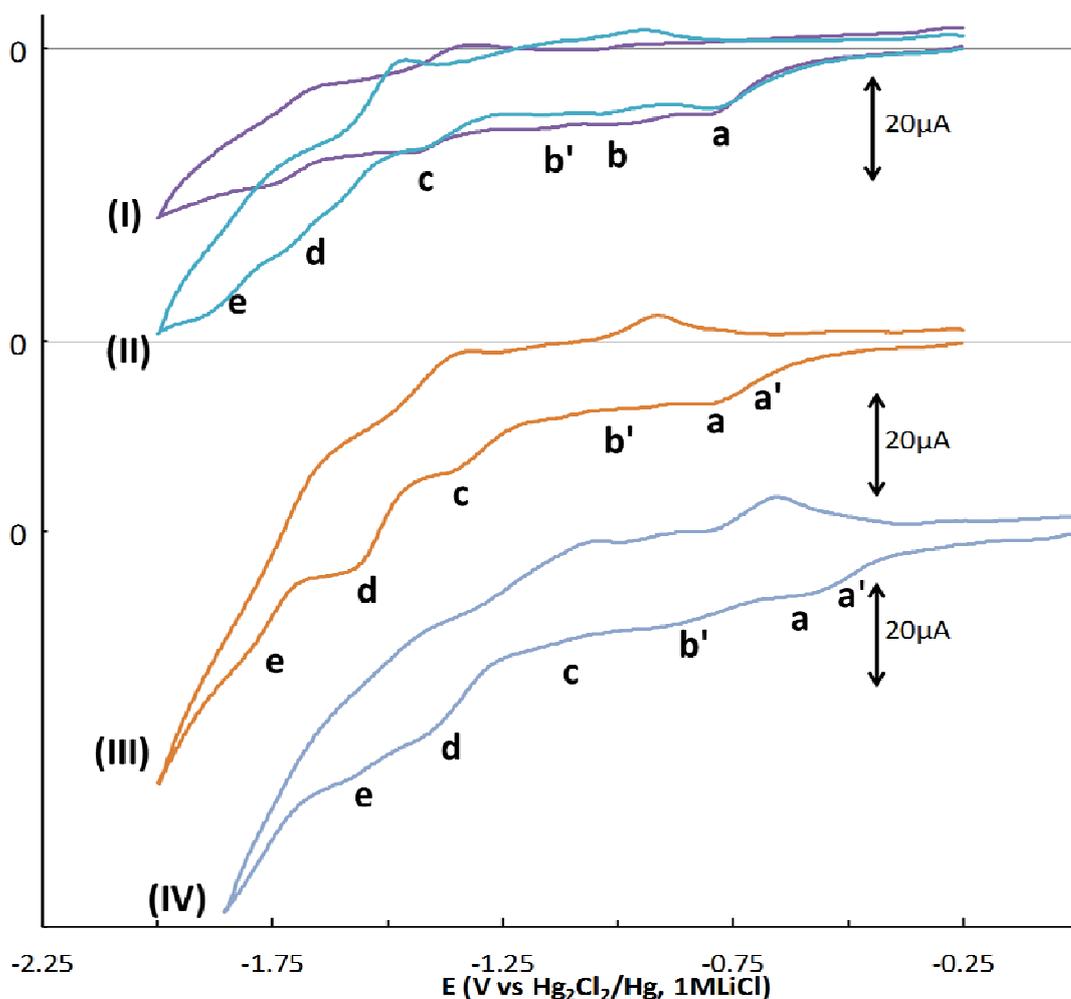


Figure 94 Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à 100 mV.s^{-1} , électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1 \text{ M}$ de TBABF_4 en présence de 1 mM de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ sous argon (courbe I, en violet) et sous CO_2 (courbe II, en bleu), après de 1% en volume en eau (courbe III, en orange) et 5% en volume en eau (courbe IV, en gris).

La Figure 94 illustre les voltampérogrammes sur électrode de carbone vitreux obtenus lors du suivi de l'effet du barbotage de CO_2 , puis de l'effet de l'ajout d'eau, à une solution de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$ dans l'acétonitrile. Une augmentation de courant au niveau des processus de réduction de $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*-\text{H}\}]^{6-}$, donnant $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*-\text{H}\}]^{7-}$ à $-1,71 \text{ V}$ (d) et une perte en réversibilité du processus associé à la formation de $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*-\text{H}\}]^{6-}$ (c) sont observés, en passant d'une atmosphère inerte à une atmosphère saturée en CO_2 (courbes I et II). En même temps, l'allure des processus supposés de réduction des fragments $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{L})\}^{2+}$ à $-0,82 \text{ V}$ (a) et $\{\text{Rh}^{\text{II}}\text{Cp}^*(\text{L})\}^+$ à $-1,01 \text{ V}$ (b) et $-1,15 \text{ V}$ (b') varient peu. Ceci suggère que CO_2 interagit peu avec le TMS-POM avant formation du ligand hydruure et $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*-\text{H}\}]^{5-}$, tandis que la perte de réversibilité du processus de réduction de ce dernier (c) suggère que la réaction peut avoir lieu entre CO_2 et $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*-\text{H}\}]^{5-}$. Puis, les étapes de réduction supérieures favorisent l'interaction avec CO_2 .

L'ajout successif d'eau entraine une évolution similaire à celle observée sous azote. Un décalage de l'ensemble des processus de réduction vers des potentiels moins négatifs est observé, ainsi qu'un élargissement du processus de réduction à -0,82 V (a) et la convergence des processus à 1,01V (b) et -1,15 V (b'). Par ailleurs, seul le courant de réduction des processus c et d augmente dès 1% en volume d'eau ajoutée, et est maintenu à l'ajout supplémentaire d'eau (non illustré).

Par ailleurs, à 10 % d'eau ajouté, l'intensité du courant de réduction observée par entre les voltampérométries sous azote ou sous CO₂ sont comparables, suggérant le caractère compétitif de l'eau pour l'interaction avec le POM.

2. Electrolyse

Nous avons mené des études préliminaires qui ont montré, en utilisant le complexe (TBA)₃[H₂PW₁₁O₃₉RhCp*(H₂O)].H₂O, que l'application d'un potentiel de -1,4 V ne donne pas une activité importante en catalyse et que l'application d'un potentiel de -1,8 V mène essentiellement à la production de H₂. De même, à 1% en volume d'eau ajouté, l'activité reste très faible. Des conditions opératoires en partie optimisées ont ainsi été choisies, afin d'observer la production de formate en présence du POM. Les électrolyses ont été réalisées au potentiel de -1,6 V vs. Hg₂Cl₂/Hg (LiCl1M) sur électrode de carbone vitreux à la solution électrolytique en présence de 5 % en volume d'eau ajoutée et en présence de 0,5 mM de complexe de rhodium.

Un suivi des différents produits a permis de détecter H₂ et HCOOH ont été détectés. Le Tableau 18 regroupe les résultats des essais les plus significatifs réalisés pour la production finale de formate et de dihydrogène respectivement :

Tableau 18 Quantité de formate (en haut) de H₂ (en bas), charge consommée, rendements faradiques et TON mesurés après 5h30 d'électrolyses. Conditions : Electrolyse de 0,5 mM de catalyseur dans la solution électrolytique (acétonitrile + 0,1 M de TBABF₄) avec 5 % de volume en eau ajouté avec une atmosphère de CO₂ au potentiel de -1,6 V vs. Hg₂Cl₂/Hg (LiCl 1M) sur carbone vitreux.

Complexe	Essai	Durée	n _(HCOO⁻) (μmol)	TON (mol _{HCOO⁻} /mol _{cat})	Charge transférée	Equivalents d'électrons	Rendement Faradique
POM-Rh	1	5h30	11	1,1	32 C	330	6,3%
POM-Rh	2	5h30	5,7	0,57	36 C	370	3,0%
bpy-Rh	3	5h10	180	18	57 C	590	60%
/	4	5h30	0	/	4,6 C	48	0,0%
Complexe	Essai	Durée	n _(H₂) (μmol)	TON (mol _{H₂} /mol _{cat})	Charge transférée	Equivalents d'électrons	Rendement Faradique
POM-Rh	1	5h30	100	10	32 C	330	61%
POM-Rh	2	5h30	140	14	36 C	370	76%
bpy-Rh	3	5h10	87	8,7	57 C	590	30%
/	4	5h30	14	/	4,6 C	48	59%

Dans le cas de la production de dihydrogène, un suivi de production en cours d'électrolyse a pu être mené pour l'ensemble des quatre essais présentés aux tableaux précédents. La Figure 95 illustre les suivis réalisés :

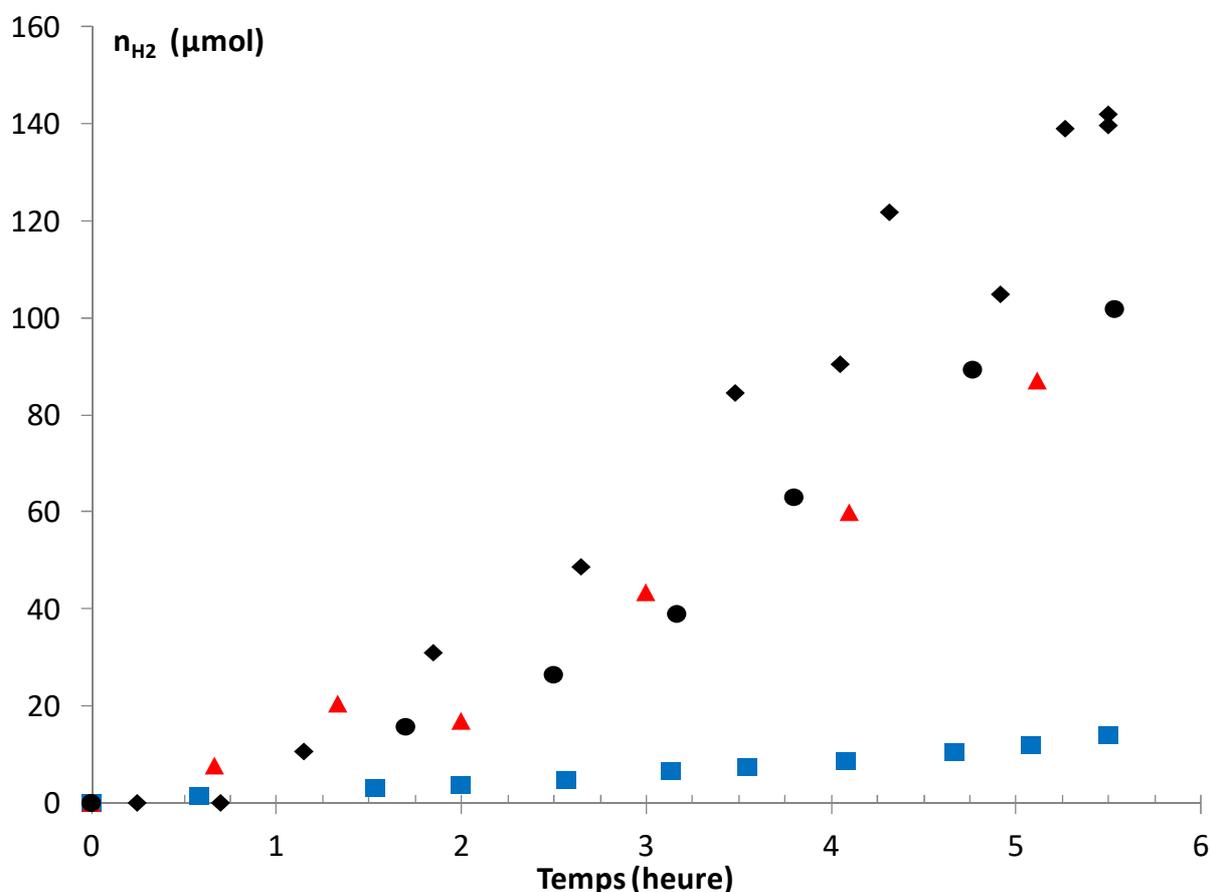


Figure 95 Production de H_2 (analyse GC-TCD) en fonction de la charge consommée de 4 essais de 5h30 d'électrolyses. Conditions : Electrolyse de 0,5 mM de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)]$ (essais 1, losanges noir, et 2, ronds noir), 0,5 mM de $[RhCp^*(bpy)Cl]Cl$ (essai 3, triangles rouges) et sans catalyseur (essai 4, carrés bleu) dans la solution électrolytique (acétonitrile + 0,1 M de $TBABF_4$) avec 5 % de volume en eau ajouté avec une atmosphère de CO_2 au potentiel de -1,6 V sur carbone vitreux.

De manière générale, de fortes intensités sont observées en début d'électrolyse, en présence de catalyseurs à base de rhodium, puis un palier de courant est atteint vers -1,5 mA. Les solutions de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)].H_2O$ prennent les mêmes colorations que lors de l'électrolyse sous azote : la solution jaune devient rouge, puis marron foncée et enfin bleu foncée. La solution à base de $[RhCp^*(bpy)Cl]Cl$, initialement jaune, devient rapidement violette, comme décrit dans la littérature,⁹³ mais maintient cette coloration tout le long de l'électrolyse.

La production du H_2 a été suivie par deux électrolyses en présence du complexe $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)].H_2O$: H_2 n'est détecté qu'à partir d'une heure d'électrolyse. Sa production semble linéaire avec, un TOF_{max} mesurée de $2,8 \text{ mol}_{H_2} \cdot \text{mol}_{POM}^{-1} \cdot h^{-1}$. Mais, dans le cas de l'électrolyse avec $[RhCp^*(bpy)Cl]^+$, dès 40 minutes d'électrolyse, du H_2 est détecté. Sa production semble également linéaire sur 5h d'électrolyse, mais légèrement inférieure à celle du complexe à base de POM, avec, dans le meilleur des cas, un TOF de $1,7 \text{ mol}_{H_2} \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$.

Un suivi en fonction du temps n'a pas pu être mené pour la production de formate. Au bout de plus de cinq heures d'électrolyse, une quantité peu reproductible de formate est obtenue pour les deux électrolyses avec le $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, avec dans le meilleurs des cas, un TON de $1,05 \text{ mol}_{\text{HCOOH}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$ et un TOF de $0,19 \text{ mol}_{\text{HCOOH}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Dans le cas de l'électrolyse avec $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]^+$, un TON de $17,6 \text{ mol}_{\text{HCOOH}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$ et un TOF de $3,5 \text{ mol}_{\text{HCOOH}}\cdot\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ sont obtenus. Le rendement faradique de 60% est supérieur à ceux obtenus dans la littérature,⁹³ liée à la différence de potentiel appliqué.

a) Interprétation

Les voltampérométries du $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sous CO_2 montrent que les premières étapes supposées de réduction du Rh^{III} (a/a' et b/b') ne sont pas significativement affectés. Ceci est dû à la capacité du ligand $[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ de fournir un proton pour le fragment $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\}^{2+}$. Tandis que pour le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]^+$, la réversibilité de cette première étape (α) est affectée, due à l'apport croissant de protons par la formation de H_2CO_3 entre l'eau CO_2 .

Dans les deux cas, avant l'apparition d'un courant catalytique, un processus irréversible de réduction précède la réaction. Celles-ci sont attribuables à la formation des espèces réduites $[\text{HPW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\text{-H}\}]$ et $[\text{RhCp}^*\text{-H}(\text{bpy})]$, formés à la suite de la réduction à deux électrons et à la protonation initiales du fragment $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\}$. Mais, dans les deux cas, il semblerait qu'une étape de réduction supplémentaire soit nécessaire afin que le courant de réduction catalytique soit le plus exacerbé. Comme pour d'autres complexes de rhodium,⁷⁴ des états réduits supérieurs peuvent permettre une meilleure activation de CO_2 .

Les essais d'électrolyse montrent que le complexe à base de POM lacunaire semble plus sélectif pour la réduction des protons, contrairement au complexe à base de bipyridine qui produit plusieurs TON de formate. Ceci suggère que l'augmentation des courants de réduction observée par voltampérométrie cyclique est essentiellement liée à la production de dihydrogène. Un temps de latence plus important pour la production de H_2 est par ailleurs observé avec le POM. Néanmoins, le complexe à base de POM maintient une faible activité pour la réduction de CO_2 en formate.

E. Conclusion sur l'utilisation du POM lacunaire, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, en tant que ligand pour catalyseur d'électroréduction de CO_2

Tout d'abord, les conditions originales pour la synthèse du complexe $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*(H_2O)].H_2O$, en milieu organique, souligne le manque d'affinité du fragment $\{Rh^{III}Cp^*\}^{2+}$ pour le POM lacunaire, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, en tant que ligand bidente. Il a été nécessaire de mener l'activation à la fois du complexe précurseur, ainsi que du ligand et d'effectuer la réaction dans un solvant peu dissociant et peu coordinant. De plus, la gestion de l'acidité des réactifs et du produit final a été déterminante afin d'obtenir un rendement élevé et de récupérer une espèce unique de POM.

Cette synthèse pourrait servir de base pour étendre la coordination du $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ à d'autres fragment organométalliques difficile d'accès, comme le $\{Co^{III}Cp^*\}^{2+}$ ou d'autres dérivés du $\{Rh^{III}Cp^*\}^{2+}$, avec le ligand Cp^* fonctionnalisé par exemple.

Comme attendu, l'utilisation d'un ligand POM lacunaire a drastiquement changé les propriétés électrochimiques du complexe de Rh^{III} , par rapport à son équivalent à base de bipyridine. En effet, dans un premier temps le ligand $[H_2PW_{11}O_{39}]^{5-}$ intervient directement aux processus d'électroréduction du fragment $\{Rh^{III}Cp^*\}$ par l'apport de protons. Divers effets de stabilisation doivent également avoir lieu, afin d'obtenir une succession de réductions monoélectroniques du complexe formé. Puis, par rapport à l'équivalent à base de bipyridine, le complexe à base de POM lacunaire s'est montré très sensible aux effets des acides et des bases. Il a ainsi été possible de décaler vers des potentiels moins négatifs plusieurs processus électrochimiques du complexe.

Néanmoins, à potentiel égal, l'ensemble des conditions opératoires choisies montrent que le complexe à base de bipyridine est plus actif pour la réduction des protons seuls. Et ce complexe est également plus sélectif pour l'électroréduction de CO_2 . Toutefois, il est important de noter que malgré le remplacement du ligand bipyridine L_2 , par un POM lacunaire L_2 , la réactivité du centre métallique, rhodium, pour la formation d'un intermédiaire métal-hydrure réactif pour la réduction de CO_2 est conservée.

Ce changement de sélectivité peut être rapproché de celui observé entre $[RhCp^*(bpy)Cl]^+$ et $[IrCp^*(bpy)Cl]^+$. En effet, $[Ir^{III}Cp^*(bpy)Cl]^+$ est moins actif pour la réduction de CO_2 . Or il a été montré que ce dernier tends à former préférentiellement un complexe hydrure $[Ir^{III}Cp^*(bpy)H]^+$ après réduction à deux électrons du centre métallique, tandis que le complexe $[Rh^{III}Cp^*(bpy)H]^+$ tends à se tautomériser, donnant $[Rh^I(Cp^*H)(bpy)]^+$. Comme pour le complexe $[Rh^{III}Cp^*(Me_2-bpy)Cl]^+$, un ligand bidente encombrant, tel $[H_2PW_{11}O_{39}]^{5-}$ pour le TMS-POM étudié, pourrait défavoriser la formation d'un fragment $\{Rh^I(Cp^*H)\}$. La structure du site actif pourrait ainsi être essentielle vis-à-vis de la sélectivité pour l'électroréduction de CO_2 .

L'approche comparative pourrait être réitérée ver d'autres fragments organométalliques comme le $\{Re^I(CO)_3X\}$ ou le $\{Mn^I(CO)_3X\}$, également étudiés en tant que complexes à base de bipyridine. Le mécanisme de la réduction de CO_2 par ces complexes étant distincts de celui du $\{Rh^{III}Cp^*\}^{2+}$, un effet différent apporté par le ligand $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ pourrait être observé.

Conclusion

Au cours de ces travaux de thèse, la synthèse de nouveaux TMS-POMs orientés vers la catalyse de l'électroréduction de CO_2 a été développée. Différentes structures ont été obtenues, permettant d'étudier les différentes approches synthétiques suivies, d'obtenir différentes solubilités pour les TMS-POMs obtenus et d'évaluer différentes approches de purification.

Il a été possible d'étudier trois structures distinctes de TMS-POMs à partir de POMs mono et trilacunaires. D'un côté, le POM monosubstitué au cobalt $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ possède une structure similaire aux complexes métal-porphyrine. Malgré le manque de contrôle, l'interaction entre le POM lacunaire $\text{Na}_{10}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ et les complexes trimétalliques $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ et Co^{II}) mène à la formation de POMs polysubstitués de type sandwich. Ces derniers incorporent un cluster oxo/hydroxo hexamétallique, essentiellement à base de fer, stabilisé par deux POMs trilacunaires $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$. D'un autre côté, une approche synthétique originale en milieu organique a permis d'obtenir un complexe organométallique de rhodium partiellement incorporé dans la lacune du POM $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ($x = 2$ ou 3), $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*(\text{H}_2\text{O})\}]$, de structure similaire au complexe $[\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cp}^*\text{Cl}]\text{Cl}$. Ainsi, par différentes approches synthétiques, l'emploi de différents POMs lacunaires a mené à la formation de trois types de complexes métalliques à base de POMs aux structures distinctes.

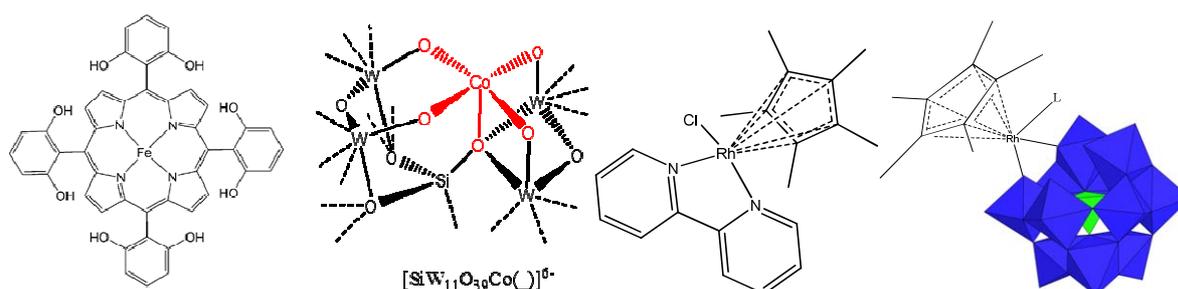


Figure 96 A gauche, complexes métal-porphyrine et POM monosubstitué, de structure apparentée. A droite, complexes à base de bipyridine et de POM de contenant le fragment $\{\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*\}^{2+}$.

Lors de ce travail, la solubilité de ces TMS-POMs dans différents milieux a pu être contrôlée. En effet, l'ensemble des complexes formés à base de POMs ont un caractère polyanionique et leur solubilité dans les solvants choisis a pu être contrôlée en fonction des contre cations choisis. Ainsi, au travers d'un transfert de phase, les contre cations alcalins peuvent être remplacés par des tetraalkylammonium à chaîne longue, changeant facilement la solubilité du TMS-POM $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{6-}$ de l'eau vers le dichlorométhane. Il a également été possible de directement contrôler la solubilité d'autres TMS-POMs étudiés, dans l'eau et dans les solvants organiques (acétonitrile et dichlorométhane), par l'utilisation de POM lacunaires précurseurs préalablement solubles dans les solvants voulus. De plus, le niveau de solubilité des TMS-POMs a été modifiée en jouant sur les couples de contre cations Na^+/K^+ dans l'eau (par ajout de sels de potassium ou échange d'ions) et TBA^+/H^+ en milieu organique (par le contrôle de l'état de protonation de l'espèce).

Ainsi, non seulement différentes structures de TMS-POM ont pu être obtenues, mais il a également été possible d'adapter à souhait leur solubilité dans le milieu d'étude souhaité. Ces différentes approches montrent le fort potentiel en catalyse des POMs et d'adapter à souhait leurs structures et propriétés.

Différents comportements ont pu être observés dans les différents milieux d'étude. En milieu aqueux, milieu dissociant, plusieurs équilibres entre espèces ioniques semblent avoir lieu. Le caractère sidérophore du POM trilaunaire $[PW_9O_{34}]^{10-}$ a été observé par le maintien d'un excès de cations métalliques lors des essais de synthèse et de purification, suivi de phénomènes de relargage des cations métalliques du TMS-POM lors des processus de réduction. Tandis que lors des études en milieu organique (acétonitrile et dichlorométhane), milieu moins dissociant, la séparation des différentes paires d'ions n'a pas été triviale, bien que leur solubilité soit différente (entre HBr hydrosoluble et $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$ hydrophobe, et entre les sels de TBA⁺ de $[PW_{11}O_{39}\{RhCp^*\}]^{5+}$ et plusieurs autres paires d'ion). Plusieurs interactions entre paires d'ions doivent ainsi avoir lieu, jouant sur la solubilité des complexes et pouvant également influencer les propriétés électrochimiques des espèces étudiées.

Une approche originale a été trouvée afin de purifier les échantillons de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}]$ brut d'autres paires d'ions. La dissolution de ce dernier dans le nitrométhane permet de mener des lavages à l'eau, forçant la séparation entre le TMS-POM hydrophobe du sel $(HNEt_3)(CF_3COO)$ hydrosoluble. Cette purification est analogue à celle employée par l'équipe de Kozik pour la décontamination du TMS-POM $(THA)_6[PW_{11}O_{39}Co]$ des ions bromure. L'approche consistant à laver à l'eau distillée la solution de TMS-POM dans l'hexane sous reflux pourrait également être appliquée pour éliminer la paire d'ion HBr contaminant les échantillons de $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$, étudiée au premier chapitre.

Ainsi, sur les trois types de composés développés, une étude par électrochimie a pu être entreprise, donnant une meilleure compréhension des réactions en cours lors des essais d'électrolyse. L'efficacité des systèmes obtenus pour la catalyse de l'électroréduction de CO_2 a également pu être évaluée.

L'étude électrochimique de l'ensemble de ces complexes a pu être menée dans différents milieux (dichlorométhane et acétonitrile en présence de $TBABF_4$, et milieu aqueux, tampon acétate ou phosphate). Il est à noter que lors de l'ensemble de ces études, les complexes formés ont montré une forte sensibilité à différentes sources de protons contenus dans le milieu. Dans tous les cas, en milieu acide, des processus de réduction polyélectroniques ont pu être observés et le potentiel est modulable en fonction de la nature des acides ajoutés. En effet, la présence de CO_2 en tant qu'acide de Lewis ou l'acide de Brønsted $TBAHSO_4$ favorise la réduction multiélectronique de $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$ dans le dichlorométhane, la réduction à quatre électrons des TMS-POMs à base de $[PW_9O_{34}]^{10-}$ n'est observable qu'en milieu acide ($pH < 6$) et l'ajout de TFA favorise les processus de réduction biélectronique de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}]$ à bas potentiel. A l'opposé, en milieu basique, les processus d'électroréduction de ces TMS-POMs sont moins favorisés. Ainsi, il n'a pas été possible d'observer à potentiel suffisamment bas, les processus d'électroréduction des TMS-POMs $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}\{RhCp^*(H_2O)\}]$ en présence d'un excès de TBAOH et $(TOA)_6[SiW_{11}O_{39}Co]$, ces deux espèces étant peu ou non stabilisées par des protons.

Les études par voltampérométrie cyclique en milieux aqueux n'ont permis de relever aucun processus d'électroréduction de CO₂ en présence des POMs polysubstitués étudiés. Les essais d'électrolyse à plus bas potentiel montrent une dissociation des cations métalliques contenus dans le TMS-POM. Tandis qu'en milieu organique non coordinant, les analyses menées par voltampérométrie cyclique ont permis de mettre en évidence l'interaction entre CO₂ et (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co]. Néanmoins, l'activité pour l'électroréduction de CO₂ n'était pas suffisamment forte afin de pouvoir l'analyser par cette technique, que ce soit en présence d'une source de protons ou non. Seules des électrolyses à longue durée ont permis d'évaluer les faibles activités. Toutefois, il est à noter que des processus électrochimiques comparables entre le TMS-POM (TBA)₃[H₂PW₁₁O₃₉{RhCp*(H₂O)}] et le complexe analogue à la bipyridine [RhCp*(bpy)Cl]Cl ont été observés par voltampérométrie cyclique. Ainsi, le TMS-POM obtenu présente une activité similaire dans l'acétonitrile, étant moins importante pour la réduction de CO₂ en formate et avec une surtension plus importante que son homologue à base de bipyridine.

Une bonne sélectivité pour l'électroréduction de CO₂ a pu être obtenue avec (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co]. Le dioxyde de carbone est réduit en CO sans que du dihydrogène ne soit produit, même en présence de sources de protons. La production de CO est également observée pour des complexes métal-porphyrine analogues à ce TMS-POM. De plus, en présence d'eau et de TBAHSO₄, il a été possible de réduire CO₂ à quatre électrons et à quatre protons, donnant du formaldéhyde. Bien que présentant une sélectivité moins favorable pour l'électroréduction de CO₂, que pour la réduction des protons, (TBA)₃[H₂PW₁₁O₃₉{RhCp*(H₂O)}] permet l'électroréduction de CO₂ en formate, comme son homologue à la bipyridine [RhCp*(bpy)Cl]Cl. Les POMs lacunaires peuvent ainsi servir de ligands mimant des ligands de systèmes connus (porphyrine et bipyridine dans ces cas), tout en maintenant les processus associés d'électroréduction de CO₂. De plus, les essais en présence de (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co], confirment que lorsque le ligand POM lacunaire réduit à plusieurs électrons et multiprotonné intervient dans le processus d'électroréduction de CO₂, des niveaux réduits supérieurs peuvent être atteints. Deux types d'activité semblent ainsi ressortir pour l'électroréduction de CO₂ : l'une associée à la réactivité propre au site actif du TMS-POM et l'autre, plus lente, associée au transfert d'électrons et de protons de la structure du POM lacunaire.

Ainsi, un grand nombre de systèmes pour la réduction de CO₂ à base de POMs peuvent être obtenus, en fonction de la structure du POM lacunaire et des métaux ou complexes organométalliques, donnant des structures similaires à celle d'autres systèmes connus actifs pour l'électroréduction de CO₂. Les TMS-POMs peuvent potentiellement à la fois mimer l'activité électrocatalytique et présenter les propriétés propres aux POMs. De plus, la possibilité de changer la nature des contre cations du POM et celle des donneurs de protons offre un large champ d'action pour l'optimisation d'un système donné. Enfin, les POMs lacunaires permettent en fonction des conditions choisies de faire intervenir plusieurs électrons et protons, permettant d'avoir des produits de réduction supérieurs à CO et au formate. Peu de ligands organiques donnent accès à de telles propriétés.

Perspectives

Un premier axe de développement pour l'utilisation des TMS-POMs en tant que catalyseurs pour l'électroréduction de CO_2 consiste à modifier la structure du site actif, comme cela a été fait dans les trois chapitres de cette thèse.

L'approche consistant à greffer un complexe polymétallique sur un POM trilacunaire, pourrait potentiellement être étendue à d'autres complexes polymétalliques connus, mais nécessite d'être optimisée. Un compromis doit être trouvé entre l'activation des ligands oxo du POM lacunaire et la dissociation de la structure des complexes polymétalliques. Le travail en milieu organique ou mixte ainsi que le choix de ligands adaptés devraient permettre d'atteindre ces objectifs. Il serait ainsi intéressant d'étudier l'effet du greffage des complexes polymétalliques à base de fer (Figure 97),⁹⁴⁻⁹⁷ actifs pour la réduction de CO_2 en formate, sur un POM polylacunaire.

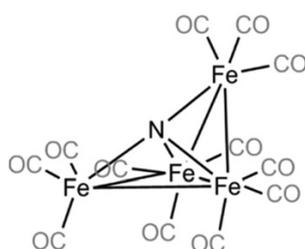


Figure 97 Complexe polymétallique à base de fer,⁹⁴⁻⁹⁷ actif pour l'électroréduction de CO_2 en formate.

Dans le cas du TMS-POM $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{RhCp}^*\}]$, le POM lacunaire $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ a servi de ligand bidentate alternatif à la bipyridine, formant un complexe analogue de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$. Cette approche pourrait être réitérée avec d'autres complexes, comme les complexes à base de bipyridine et des fragments $\{\text{M}^l(\text{CO})_3\text{L}\}$ (Figure 98), avec X un ligand halogène ou solvant et $\text{M}^l = \text{Mn}^l$ ou Re^l , actifs pour la réduction de CO_2 en CO. Seuls deux exemples de TMS-POMs existent, dans lequel le POM lacunaire sert de ligand bidentate au fragment $\{\text{M}^l(\text{CO})_3\text{L}\}^+$.²⁶⁶ D'autres essais afin de supporter ou d'incorporer un complexe manganèse ou rhénium-carbonyle ont mené à la formation d'un fragment fac- $\{\text{M}^l(\text{CO})_3\}^+$ trisubstitué par les ligands oxo^{114,115,267-274} ou à la formation de clusters trinucéaires $\{\{\text{Re}^l(\text{CO})_3\}_3\text{O}_2\}^-$ supportés.^{275,276} Le protocole de synthèse suivi au chapitre 3 pourrait ainsi donner accès aux complexes à base de POM lacunaire de type Keggin, jouant le rôle de ligand bidentate, vis-à-vis des fragments $\{\text{M}^l(\text{CO})_3\text{L}\}^+$.

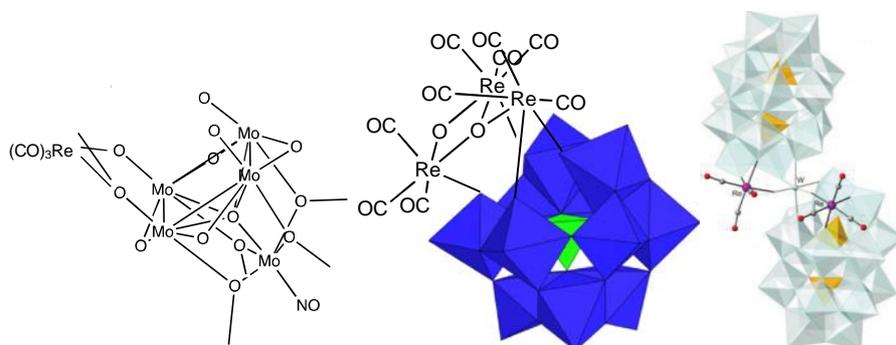


Figure 98 Exemples de complexes POM-Mn/Re carbonyl : à gauche, avec un POM lacunaire agissant comme un ligand bidentate²⁶⁶ pour le fragment $\{\text{Re}^l(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})\}^+$; au centre, avec un POM monolacunaire de type Keggin supportant un fragment trimétallique^{115,266,277} $\{\{\text{Re}^l(\text{CO})_3\}_3\text{O}_2\}^-$; à droite, avec deux POMs monolacunaires de type Well-Dawson ponté par un fragment $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$, en tant que ligand tridentate pour deux fragments $\{\text{Re}^l(\text{CO})_3\}^+$.²⁷⁴

Un second axe de développement pourrait consister à optimiser les processus de transfert d'électrons et de protons du ligand à base de POM lacunaire vers la molécule de CO₂. Ce processus électrochimique a pu être observé avec le TMS-POM [SiW₁₁O₃₉Co]⁶⁻ dans le dichlorométhane, en présence d'eau et de TBAHSO₄. Les conditions expérimentales peuvent être modifiées à plusieurs niveaux, comme l'utilisation de contre cations différents, permettant de rendre soluble ou insoluble ce TMS-POM en fonction de la solution électrolytique choisie. Différentes sources de protons peuvent également être testées, permettant de déplacer aux potentiels voulus les processus d'électroréduction du ligand POM lacunaire. Il est également possible de modifier la nature du ligand POM lacunaire, notamment en changeant les métaux de transition qui le constituent.

Une option intéressante pour la modification du ligand POM lacunaire pourrait être l'utilisation de POM lacunaire à base de molybdates. L'équipe de Hill a développé en 1991 la synthèse du POM lacunaire (TBA)₄[H₃PMo₁₁O₃₉].²⁷⁸ Etant stable dans l'acétonitrile, ce POM lacunaire est purifié par recristallisations successives et peut être déprotoné réversiblement par ajout d'un équivalent de TBAOH, donnant (TBA)₅[H₂PMo₁₁O₃₉] également stable dans ce solvant.²⁷⁸ Ce comportement est similaire à celui observé avec le couple (TBA)₄[H₃PW₁₁O₃₉]/(TBA)₅[H₂PW₁₁O₃₉]. Il est donc intéressant de tester la solubilité du POM lacunaire (TBA)₅[H₂PMo₁₁O₃₉] dans le dichlorométhane, donnant potentiellement accès à une source anhydre de (TBA)₅[H₂PMo₁₁O₃₉] pur avec un bon rendement. Ainsi, en suivant l'approche synthétique du troisième chapitre, un grand nombre de TMS-POMs aux propriétés électrochimiques originales pourraient être obtenus.

Pour finir, d'autres structures de complexes pour la catalyse homogène de l'électroréduction de CO₂ peuvent être obtenus, par une approche distincte de celle suivie lors de cette thèse. En effet, dans cette étude, les POMs ont été exclusivement fonctionnalisés par des métaux de transition. Or il existe une grande variété d'hybrides organique-inorganiques formés à partir des POMs. Une grande variété de substituants contenant des éléments du bloc p de la table périodique ont ainsi été mis en évidence et donnent accès à une chimie riche.²⁷⁹⁻²⁸¹ Ces ligands sont dans certains cas directement liés aux centres métalliques (W ou Mo) du POM, mais ils sont le plus souvent liés aux groupements oxo de la structure du POM.^{156,282,283} Il a ainsi été possible de former des POMs hybrides contenant un complexe actif pour la catalyse.²⁸⁴

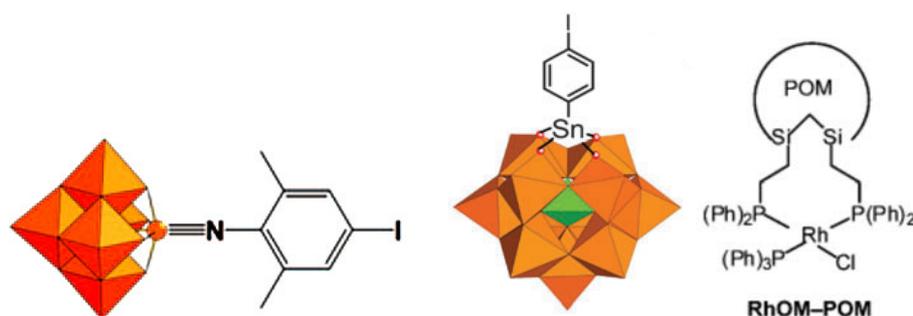


Figure 99 Exemples de polyoxomolybdates fonctionnalisés à partir de liaisons directe N-M²⁸¹ (à gauche), et par fixation d'étain sur groupement oxo¹⁵⁶ (au centre), donnant accès à une post-fonctionnalisation. POM hybride, dérivé du catalyseur de Wilkinson.²⁸⁴ (à droite).

Partie expérimentale

A. Produits chimiques

1. Solvants

Des solvants de qualité analytique ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich.

Le dichlorométhane et l'acétonitrile ont été distillés sur hydrure de calcium sous argon.

2. Sels, acides et bases pour la synthèse et l'électrochimie

L'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (TBAHSO₄, 97 %) et l'acide acétique (99 %) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le bromure de tétraoctylammonium (TOABr, 97 %), du tétrafluoroborate de sodium (NaBF₄, 97 %) et du bromure de tétrabutylammonium (TBABr, 98 %), l'acétate de sodium (99 %), le chlorure de potassium (KCl, 99 %), le chlorure de sodium (NaCl, 99 %), la soude (NaOH, 98 %), l'acide trifluoroacétique (TFA, 99 %) et l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH, 1 M dans le méthanol) ont été fournis par Alpha-Aesar

Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBABF₄) a été préparé selon le protocole suivant : deux solutions de 200 mL de 1,3 M de NaBF₄ et 200 ml de 1 M de TBAHSO₄ dans l'eau ont été mélangées sous agitation vigoureuse. Un précipité blanc s'était formé et de l'eau supplémentaire (environ 400 ml) a été ajoutée. Le précipité a été filtré sur fritté et lavé jusqu'à ce que les eaux usées aient atteint un pH d'environ 5. La poudre blanche a été redissoute dans du dichlorométhane et séchée avec MgSO₄. La phase organique a été filtrée et évaporée sous vide pour obtenir le produit sous la forme d'une poudre blanche, stockée sous argon.

3. Sels de métaux de transition pour la synthèse des TMS-POM

Le chlorure de cobalt (II) hexahydraté (CoCl₂.6H₂O, 98 %), le chlorure de nickel (II) hexahydraté (CoCl₂.6H₂O, 99 %), le nitrate de fer (III) nonahydrate (Fe(NO₃)₃.9H₂O, 99%) et le chlorure de manganèse (II) tetrahydraté (MnCl₂.4H₂O, 99%) ont été fournis par Alpha-Aesar, Prolabo, Rhône-Poulenc et Sciences labo.

4. Indicateurs colorés

La 2,4-pentadione, l'acétate d'ammonium et la 2,2'-phénanthroline ont été achetés auprès Alpha-Aesar. La 2,4-pentadione est distillé sous argon avant utilisation et stocké sous argon à basse température.

Le réactif de Nash a été préparé selon la littérature à partir de l'acétate d'ammonium, de l'acide acétique et de la 2,4-pentadione distillée.²⁸⁵

B. Synthèse de $(TOA)_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co(_)]$

1. Synthèse de $K_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co(OH_2)].15H_2O$

$K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}].13H_2O$ a été préparé selon la littérature.²⁸⁶

La synthèse de $K_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co(OH_2)].15H_2O$ a été adaptée à partir de la littérature¹⁵¹ comme suit : 10 g (3,10 mmol) de $K_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}].xH_2O$ est dissous dans une solution de $CoCl_2.6H_2O$ (0,81 g, 3,4 mmol) dans 7 mL d'eau à 70°C et laissé revenir à température ambiante. Le produit cristallise pendant une nuit à température ambiante, formant de gros cristaux brillants rouges. Les cristaux sont ensuite lavés avec de l'eau froide et séchés. Rendement : 9,618 g (94,8 %).

2. Transfert de phase

La synthèse de $(TOA)_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co(_)]$ a été adaptée à partir de la littérature¹⁴⁵ comme suit : 327 mg (0,1 mmol) de $K_6[\alpha-SiW_{11}O_{39}Co(OH_2)].15H_2O$ est dissous dans 10 ml d'eau. A cette solution rouge est ajoutée, sous agitation, 10 mL d'une solution à 60 mM de TOABr (0,6 mmol, 328 mg) dans du toluène. La phase aqueuse devient rapidement incolore et l'organique rouge. Ce dernier est séparé de la solution aqueuse et le toluène éliminé sous vide pour obtenir un produit huileux vert.

C. Synthèse des TMS-POM Polysubstitués

1. $[Fe^{III}_2M^{II}O(MeCO_2)_6(L)_3]$

Les synthèses des composés trimétalliques $[Fe^{III}_2M^{II}O(MeCO_2)_6(L)_3]$ ont été adaptées à partir de la littérature :²⁰³

a) $[Fe^{III}_2Ni^{II}O(MeCO_2)_6(H_2O)_3].3H_2O$

4,0 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (10 mmol) et 11,4 g de $NiCl_2.6H_2O$ (50 mmol) sont dissouts dans 14 mL d'eau tiède. Puis, une solution tiède de 22 g d'acétate de sodium dissout avec 16 mL d'eau est ajoutée sous agitation. Un précipité brun se forme et la solution est laissée sous agitation pendant une nuit. Le précipité est ensuite récupéré par centrifugation. Le produit est rincé trois fois avec le minimum d'eau, puis deux fois avec le minimum d'éthanol (environ 3 mL à chaque rinçage) par une succession de mise en suspension/ homogénéisation assisté par ultrason et élimination de la solution de rinçage par centrifugation. Le produit est ensuite séché sous vide. Une fine poudre brune est obtenue. (m=3,2 g ; M = 648,74 g/mol ; rendement = 99 %).

FT-IR (pastille KBr) en cm^{-1} : 1589 (s), 1548 (sh), 1424 (s), 1385 (m), 1350 (m), 1036 (w), 945(vw), 731 (m), 665 (s), 621 (m), 580 (m) et 336 (m)

b) $[Fe^{III}_2Mn^{II}O(MeCO_2)_6(H_2O)_3].3H_2O$

Le complexe à base de manganèse a été synthétisé selon le même protocole que pour $[Fe^{III}_2Ni^{II}O(MeCO_2)_6(H_2O)_3].3H_2O$, en engageant 10,0 g de $MnCl_2.4H_2O$ (50 mmol) à la place de $NiCl_2.6H_2O$. Une fine poudre noire est obtenue (m=2,3 g ; M = 626,97 g/mol ; rendement = 72 %)

FT-IR (pastille KBr) en cm^{-1} : 1589 (s), 1548 (sh), 14240(s), 1384 (m), 1349 (m), 1035 (w), 945(vw), 728 (m), 662 (s), 619 (m), 557 (m) et 324 (m)

c) $[Fe^{III}_2Co^{II}O(MeCO_2)_6(H_2O)_3].3H_2O$

Le complexe à base de cobalt a été synthétisé selon le même protocole que pour $[Fe^{III}_2Ni^{II}O(MeCO_2)_6(H_2O)_3].3H_2O$, en engageant 14,5 g de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (50 mmol) à la place de $NiCl_2.6H_2O$. Une fine poudre brune est obtenue ($m=3,0$ g ; $M = 648,98$ g/mol ; rendement = 92 %)

FT-IR (pastille KBr) en cm^{-1} : 1589 (s), 1548 (sh), 1421 (s), 1385 (m), 1350 (m), 1036 (w), 945(vw), 726 (m), 664 (s), 619 (m), 566 (m) et 335 (m)

d) $[Fe^{III}_2Co^{II}O(MeCO_2)_6(py)_3].(py)$

Pour 1 g de complexe trimétallique $[Fe^{III}_2Co^{II}O(MeCO_2)_6(H_2O)_3].3H_2O$, le minimum de pyridine (environ 10 mL) est ajouté à travers septum dans un dispositif à reflux chaud, jusqu'à dissolution du complexe. Le mélange est porté à reflux et le produit cristallise en refroidissant à température ambiante. Des cristaux noirs sont obtenus et rincés avec le minimum de pyridine, puis séché à l'air. Rendement : 40 %

FT-IR (pastille KBr) en cm^{-1} : 1591 (s), 1548 (sh), 1422 (s), 1157 (w), 1108 (w), 1350 (m), 1049 (m), 1036 (w), 722 (m), 664 (s), 619 (m), 561 (m) et 334 (m)

2. Synthèse des TMS-POM dimères

La synthèse de $Na_{10}[SiW_9O_{34}]$ a été menée selon le protocole décrit dans la littérature.¹⁸¹

a) Dérivés hétérométalliques [POM-Fe/M] (avec $M = Ni^{II}, Mn^{II}$ et Co^{II})

Le complexe trimétallique $[Fe^{III}_2M^{II}O(MeCO_2)_6(H_2O)_3].3H_2O$ (0,432 mmol, 1,2 équivalents) est ajouté à une solution tampon acétate à (1 M de CH_3COOH/CH_3COONa). Une solution opaque de la couleur du complexe initial est obtenue. $Na_{10}[A-\alpha-SiW_9O_{34}]$ (0,884 g, 0,36 mmol, 1 équivalent) est ainsi doucement ajouté et la solution devient orange légèrement trouble. Le mélange est filtré sur membrane après une nuit sous agitation, afin d'éliminer l'excès de complexe trimétallique initial. Puis, sous agitation, 0,5 g de KCl est ajouté doucement et le produit précipite/cristallise au repos (le dérivé au Fe_2Mn tend à précipiter plus facilement par rapport aux autres complexes). Les solides sont rincés brièvement à l'eau froide, puis à l'éthanol. Plusieurs recristallisations et reprécipitations à l'eau et à l'éthanol sont nécessaires, jusqu'à ce que le signal des acétates disparaisse en FT-IR. Pour le dérivé au Fe_2Mn , une seule recristallisation suffit.

b) Dérivé homométallique à base de fer

Le protocole de synthèse, selon l'équipe de Hill,²¹⁰ a été suivi pour la synthèse du $[(Fe^{III}_3SiW_9O_{34})_2O_3]^{20-}$.

A 150 mL d'une solution d'acétate de sodium 0,5 M, 4,37 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (10,8 mmol, 3 équivalents) est ajouté. La solution initialement rouge limpide prend une coloration brune opaque (pH 5-6). La solution est chauffée à 70°C et 8,97 g de $Na_{10}[A-\alpha-SiW_9O_{34}]$ (3,6 mmol, 1 équivalents) est ajouté par petites portions (en environ 45 min) sous vive agitation et la solution devient rouge limpide. Après 1h à 70°C, 3,25 g de KCl dissout dans 12,5 mL d'eau sont ajoutés. Un précipité apparaît et est éliminé par filtration sur membrane. Le produit rouge brique est recristallisé dans l'eau distillée.

D. Synthèse de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*]$

1. Synthèse des complexes de rhodium précurseurs

Les synthèses du précurseur $(Cp^*RhCl(\mu-Cl))_2$ a été adapté à partir de la littérature comme ce suit : le complexe $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (500mg ; avec $x=4$, 1,78 mmol) est placé dans un ballon d'un montage à reflux sous azote et est dissout avec 20mL de MeOH distillé. Une solution rouge est obtenue et le pentamethylcyclopentadiène (0,66mL ; 4,2 mmol) y est ajouté à la seringue, sous forte agitation, formant abondamment un précipité couleur rouille. Le mélange est laissé au reflux pendant au moins deux jours. Puis, le mélange est filtré à température ambiante. Le précipité est rincé abondamment au méthanol, puis abondamment à l'éther. Le précipité est tiré sous vide pendant plusieurs heures et gardé dans un dessiccateur. Rendement : 330mg (avec $x=4$, 60%).

Le rendement est faible à cause des nombreux rinçages au méthanol, ainsi, il est possible d'obtenir une seconde fraction en concentrant les solutions de rinçage et le filtrat, puis de laisser refroidir à basse température.

2. Synthèse de $(TBA)_5[H_2PW_{11}O_{39}]$

La synthèse du précurseur $(TBA)_5[H_2PW_{11}O_{39}]$ à partir du $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ a été adaptée à partir de la littérature²³² comme suit : $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$ (2,45 g ; 0,636 mmol) est dissout dans l'acétonitrile (50 mL), tout produit insoluble est filtré au préalable et 476 μ L de TBAOH/MeOH (à 40 % massique, soit environ 0,636 mmol) est ajouté goutte à goutte sous forte agitation à la solution obtenue. La solution est concentrée à 20 mL et du diéthyléther est ajouté pour atteindre 50 mL. Un premier précipité blanc, contenant du $(TBA)_4[H_3PW_{11}O_{39}]$, est obtenu et récupéré par centrifugation. La phase liquide est à nouveau mélangée à 100 mL de diéthyléther. Le produit final est récupéré par filtration, rincé abondamment au diéthyléther et séché sous vide. Rendement : 1,80 g (69 %)

Des extractions ultérieures de la première fraction au dichlorométhane permet de récupérer le $(TBA)_5[H_2PW_{11}O_{39}]$ pur, augmentant ainsi le rendement.

Il est également possible d'obtenir ce même précurseur à partir de $(TBA)_3[H_3PW_{12}O_{40}]$, par l'ajout de deux équivalents de TBAOH pour dégrader totalement le POM complet en $(TBA)_5[H_2PW_{11}O_{39}]$.²³²

3. Synthèse de $(TBA)_3[H_2PW_{11}O_{39}RhCp^*]$

129 mg (662 μ mol, 2,6 équivalents) de $AgBF_4$ est rapidement ajouté à une solution de 103 mg (166 μ mol, 0,66 équivalent) de $(RhCp^*Cl_2)_2$ dans 2 mL de acétonitrile distillé sec. Puis, la solution est passée aux ultrasons pendant 15 minutes. La solution initialement rouge trouble devenant rapidement jaune vif avec un précipité blanc qui se dépose au fond. $AgCl$ précipité est séparé, rincé deux fois avec 3 mL de dichlorométhane par des mises en suspension à l'aide d'ultrason et centrifugation. La phase liquide jaune est en continu concentrée sous vide à 55°C et l'incorporation des deux solutions de lavage au dichlorométhane permet de récupérer la totalité du complexe $[RhCp^*(ACN)_3](BF_4)_2$ et de faciliter l'élimination de l'acétonitrile restant. Le complexe de rhodium cristallise sur les parois du ballon.

Le produit cristallin jaune est alors redissout dans 20 mL de dichlorométhane distillé et est ajouté goutte à goutte sous vive agitation et sous flux d'argon dans une solution de 974 mg (250 μmol , 1 équivalent) de $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ avec environ 2,1 équivalents de NEt_3 (précisément pesée ; ici 51,5 mg, soit 510 μmol) dans 250 mL de dichlorométhane. Environ 30 mL de dichlorométhane distillé supplémentaires sont utilisés pour entrainer totalement le complexe de rhodium. Une solution rouge orangée est ainsi obtenue et laissée pendant au moins une nuit. Aucune impureté ne précipite.

3 mL de la solution est concentré pour un suivi par RMN ^{31}P : la totalité du $(\text{TBA})_5[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ est consommé.

Une solution de TFA diluée dans le dichlorométhane (quantité équimolaire en TFA par rapport au NEt_3 ; environ 0,1g_{TFA}/100mL) est ajoutée doucement sous vive agitation à la solution. Un précipité orange est formé et filtré sur fritté de porosité 4, abondamment rincé au dichlorométhane, puis au diéthyléther et séché sous vide. Une fine poudre jaune-orange est obtenue. Rendement : entre 60 et 70 %.

Le produit brut est ensuite dissout dans 35 mL de MeNO_2 et lavée six fois avec 10 mL d'eau distillée (par une succession de mixtion et centrifugation) jusqu'à ce que l'eau de lavage garde son pH initial. La solution est ensuite concentrée sous vide à 55°C pour atteindre 10 mL, puis est ajouté goutte à goutte dans 90 mL de diéthyléther sous vive agitation. Le produit est récupéré par centrifugation, lavé au diéthyléther et séché sous vide. Rendement final : entre 50 et 60%.

RMN ^{31}P (CD_3CN) δ -12,2 ppm

RMN ^1H (CD_3CN) : δ 3,13 (t, 24), 1,77 (s, 15), 1,64 (q, 24), 1,40 (h, 24) et 0,98 (t, 36)

RMN ^{13}C (CD_3CN) : δ 59,32 (TBA^+), 24,37 (TBA^+), 20,32 (TBA^+), 13,84 (TBA^+) et 9,37 (Cp^*)

FT-IR (pastille KBr) : 1155, 1105, 1079, 1048, 957, 890, 813, 751 (sh), 594, 522, 379

UV-vis : $\epsilon_{(256\text{ nm})} = 42\,970\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{(400\text{ nm})} = 2\,924\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Analyse élémentaire théorique (mesurée) : C 18,93% (18,93%) ; H 3,53% (3,38%) ; N 1,14% (0,96%)

E. Caractérisation des produits de synthèse

1. Spectroscopie FT-IR

Les échantillons sont préparés en diluant environ 2 % en masse avec KCl. Le mélange est broyé finement et pastillé. Le spectre FT-IR associée de l'échantillon est ainsi enregistré avec un spectromètre JASCO FTIR 4100. Les spectres obtenus sont accumulés entre 16 ou 32 fois, avec une résolution digitale de 4 cm^{-1} .

2. Spectroscopie UV-vis

Les spectres UV-vis ont été enregistrés à partir d'échantillons dissous à différentes concentrations et/ou dans différentes cuves en quartz (épaisseurs 10 mm, 5 mm ou 2 mm). Le spectromètre Jasco V-670 double faisceau a été utilisé pour l'ensemble des enregistrements.

3. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C (découplé de ^1H), ^{19}F et ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 300 MHz. Les échantillons sont dissous dans les solvants deutérés adéquats et disposés dans des tubes en quartz ($\varnothing = 5 \text{ mm}$). Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont reportés en utilisant les signaux résiduels des solvants comme référence interne, donnant les références par rapport au tétraméthylsilane. Les spectres RMN ^{31}P , la méthode de substitution est utilisée afin de référencer le spectre par rapport à l'acide phosphorique à 85%. L'acquisition des spectres ^{19}F ont été menés afin d'évaluer la présence de composés fluorés (lors du troisième chapitre) et n'a pas été référencé.

4. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service microanalyses à l'ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette, France.

5. Analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)

L'ensemble des analyses thermogravimétrique est réalisé avec environ 6 mg d'échantillon avec TA-Instrument SDT Q600.

F. *Traitement à la colonne échangeuse d'ions*

Les résines échangeuses de cations sont systématiquement renouvelées entre chaque utilisation. Elles sont traitées initialement par rinçage abondant l'acide chlorhydrique à 1 M, puis à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de rinçage revienne à pH 6. Ceci permet d'éliminer toute trace de cation alcalin ou métallique, donnant à la résine une couleur orange-jaune. Puis, la résine est abondamment rincée avec une solution aqueuse de soude à 1 M et à nouveau à l'eau distillée jusqu'à neutralisation des éluants en sortie de la colonne. Les résines se colorent ainsi, suite au chargement en sodium, notamment lors qu'elles sont traitées directement par la soude.

Les résines échangeuses d'ions sont disposées dans des colonnes (0,5 m de hauteur et 5 cm de diamètre) et le produit, dissout dans le minimum d'éluant, y est passée avec un faible débit d'eau distillée. Ceci permet d'obtenir un échange de cation optimal, la majeure partie des cations métalliques étant retenues en début de colonne.

Le produit traité est récupéré dilué en fin de colonne et sa récupération complète est déterminée par la faible coloration de la solution, une fois la majorité du produit récupéré.

G. *Dosage colorimétrique du fer*

Le dosage du fer est mené par dosage colorimétrique à la phénanthroline²⁸⁷ en utilisant un instrument V-670 Jasco spectrophotomètre.

1. Préparation des échantillons

La préparation de l'échantillon pour le dosage du fer contenu dans le TMS-POM se fait selon trois étapes : tout d'abord, il est nécessaire de séparer le fer contenu dans le TMS-POM des autres métaux par dégradation au NaOH. Puis, les cations de fer sont traités par un agent réducteur, le $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Enfin, le Fe^{II} est mis à réagir avec la phénanthroline.

La séparation du fer est menée en dissolvant l'échantillon de TMS-POM dans l'eau, puis en y ajoutant un excès de NaOH. L'excès de sodium provoque un début de précipitation des échantillons de TMS-POM étudiés au chapitre 2. La solution est alors chauffée à ébullition pendant quelques minutes. Le fer apparaît sous la forme d'un précipité de couleur rouille et le TMS-POM est complètement consommé. Le mélange est filtré sur membrane et le précipité est abondamment rincé à la solution de NaOH 0,1 M dans l'eau distillée. Puis, ce premier filtrat basique contenant le tungstène et le silicium du TMS-POM est écarté. L'oxyde de fer est alors dissout, en rinçant le précipité par HCl à 0,1 M. Ce second filtrat, jaune transparent, est récupéré et complété à l'eau distillée à un volume de 10 mL dans une fiole jaugée. Celui-ci contient, non seulement le fer, mais également d'autres métaux de transition tel que le nickel, solubles à pH acide, mais qui ne perturbent pas l'analyse.²⁸⁷

Un volume précis de cette solution (0,5000 mL) de fer est prélevé à l'aide d'une micropipette, dans une fiole jaugée. Puis, 0,5000 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ saturé dans l'eau sont ajoutés, afin de réduire l'intégralité des cations de Fe^{III} en Fe^{II} et la solution perd sa coloration jaune. Le cation métallique Fe^{II} est alors complexé par la phénanthroline en ajoutant 1,0000 mL de solution saturée en acétate de sodium, afin de stabiliser le pH à environ 4, puis 0,4000 mL de solution à 0,5 g/L de phénanthroline dans l'eau est ajouté. La solution est agitée et laissée au repos pendant 20 minutes, puis complétée à 10 mL.

Des blancs sont systématiquement préparés en parallèle, suivant le même protocole, mais en remplaçant la solution jaune acidifiée de fer par de l'eau distillée.

2. Étalonnage

Un étalonnage a été réalisé en mesurant l'absorbance à 512 nm de solutions de concentration $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ connue, préparés par dilutions successives d'une solution mère de sel de Mohr. Une pente de $1,775 \text{ mM}^{-1}$ est obtenue (Figure 100).

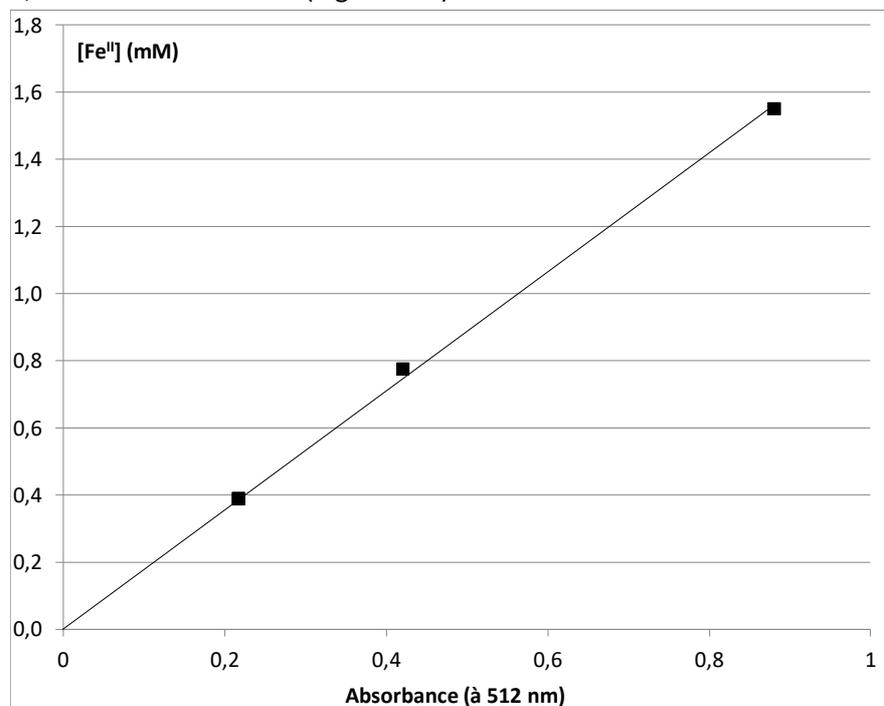


Figure 100 Droite d'étalonnage obtenue pour le dosage colorimétrique du cation Fe^{II} à la phénanthroline

3. Vérification

Le protocole de dosage a été vérifié par deux approches :

Dans un premier temps, un échantillon de référence contenant un mélange de Fe^{III} et Ni^{II} a été préparé. 27,92 mg de $(\text{NH}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, avec 99,46 mg de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)$ sont ainsi dissouts à l'eau dans une fiole jaugée de 100 mL.

La concentration mesurée de Fe^{III} obtenu est de 2,136 mM contre 2,063 théoriques, donnant un écart d'environ 3,5 %.

Une seconde vérification est menée en dosant les échantillons analysés par analyse élémentaire. Pour un lot de [POM-Fe/Ni], une fraction massique de 5,13 % et 5,16 % pour le fer a été mesurées, contre 5,20 % mesuré par le dosage du fer à la phénanthroline. Un faible écart est à nouveau obtenu

H. Analyse électrochimique (Voltampérométries Cyclique et hydrodynamique)

1. Mode opératoire

Les analyses ont été menées en utilisant un Princeton Applied Research Potentiostat (modèle 263A). Les études ont été réalisées en utilisant une cellule à trois électrodes classique (5 ou 10 mL). Les voltampérométries hydrodynamiques ont été effectuées en utilisant une électrode tournante à disque (Hach Lange, France) à une vitesse de rotation de 1000 tours par minute et à une vitesse de balayage de 10 mV / s. Les voltampérométries cycliques ont été effectuées à une vitesse de balayage de 100 mV/s, sauf indication contraire.

2. Electrode d'amalgame Au/Hg

Une goutte de mercure amalgamé sur une électrode en or a été utilisée comme électrode de travail (électrode d'amalgame Au/Hg). L'électrode en or (diamètre 1 mm) grossièrement polie et la goutte de mercure a été déposée par simple immersion de l'électrode dans un réservoir de mercure. L'amalgame est renouvelé entre chaque série de mesures.

L'Au-Hg est préférée au carbone vitreux car elle est plus précise (moins de courant capacitif) et représente mieux les réductions et les différents phénomènes qui se produisent lors des électrolyses sur nappe de mercure. Il est à noter que des phénomènes d'adsorption du sel de fond dans le mercure sont observés : cela peut gêner l'étude des procédés de réductions du POM dissous dans la solution.

En revanche, cette électrode ne peut être utilisée lors d'études en oxydation.

3. Electrode de carbone vitreux

L'électrode au carbone vitreux est une électrode à la surface mal définie de par la nature même du matériau et il est très difficile d'obtenir un polissage fin.

Ainsi, il est essentiel d'avoir un protocole de polissage reproductible, afin d'avoir des études électrochimiques reproductibles. En effet, l'état de la surface de l'électrode influe sur le courant capacitif et sur le potentiel et l'intensité des pics de réduction et d'oxydation.

En cas d'adsorptions/incrustations à la surface de l'électrode, il peut être nécessaire de polir grossièrement l'électrode afin de renouveler complètement sa surface. Puis, une série de polissage en augmentant la finesse doit être faite (du $6\mu\text{m}$ au $\frac{1}{4}\mu\text{m}$). Si la surface de l'électrode n'est pas trop modifiée, il suffit de la polir finement (du $3\mu\text{m}$ au $\frac{1}{4}\mu\text{m}$).

4. Conditions communes à l'ensemble des études en voltampérométrie

- Cellule classique à cinq entrées.
- Contre électrode : fil de platine.
- Electrode de référence : E21M007® au Calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) avec 1M de LiCl pour l'étude en milieu organique et E21M004® au Calomel saturé en KCl pour l'étude en milieu aqueux. Cette électrode est placée dans une garde remplie de la solution électrolytique utilisé dans l'étude électrolytique.
- Maintien d'une légère surpression dans la cellule, afin d'éviter la contamination à l'oxygène.

Dans le cas du premier chapitre, un premier système de "prébarbotage" dans le dichlorométhane en amont des montages est nécessaire. Ceci permet de saturer le gaz utilisé (Ar , N_2 , CO_2 ...) en dichlorométhane et ainsi minimiser l'évaporation du solvant lors des analyses. Néanmoins, ce montage induit de faibles contaminations en oxygène, observable lors des études par voltampérométrie.

I. Electrolyses

1. Mode opératoire

L'ensemble des expériences d'électrolyse ont été effectuées dans une cellule fabriquée sur mesure à deux compartiments séparés par un fritté de porosité 4 (Figure 101). L'électrode de travail (une nappe de mercure dans l'image) et l'électrode de référence sont séparées par une pointe Vycor, dans le compartiment cathodique. La contre-électrode utilisée pour l'ensemble des études est un fil de platine situé dans le compartiment anodique. Les solutions d'électrolyse sont systématiquement purgées par un barbotage fort au gaz inerte ou au CO₂ pendant au moins 20 min avant l'électrolyse. Dans le cas du dichlorométhane, le gaz est préalablement saturé au solvant de manière à mieux contrôler le volume de la solution. L'absence d'oxygène est vérifiée par injection en CPG (*vide infra*). Les solutions sont maintenues sous agitation lors des essais d'électrolyse.



Figure 101 Cellule à deux compartiments en cours d'électrolyse

2. Détail

En fonction de la cellule utilisée, le volume de la solution dans le compartiment cathodique est de 10 mL ou 20 mL (6 mL et 3 mL dans le compartiment anodique) et le volume de gaz en tête de cellule était typiquement de 21 mL et 35 respectivement. Des septums à jupe pliable au caoutchouc naturel de chez Saint-Gobain Performance Plastics France ont été utilisés pour fermer la cellule. Un Potentiostat VersaSTAT 3 a été utilisé pour réaliser la plupart des expériences d'électrolyse, sauf lorsque la production de gaz suivi était nécessaire, dans ce cas, un potentiostat Bio-Logic SP 300 connecté à un booster a été utilisé.

J. *Protocole du transfert sous vide*

1. Mode opératoire

2 mL de la solution brute d'électrolyse ont été placés dans un flacon de Schlenk connecté, via un tube en Y, à la fois à un second Schlenk contenant 0,5 ml d'eau et à une rampe à vide.

Les deux liquides sont congelés dans l'azote liquide puis le système complet est placé sous pression réduite. La connexion à la rampe à vide est fermée et le Schlenk contenant le dichlorométhane est laissé revenir à température ambiante, tout en gardant le deuxième Schlenk à 77 K.

Une fois que tout le dichlorométhane a été transféré, un produit huileux reste dans le première Schlenk. Puis, ce Schlenk est chauffé à 150°C pour assurer un transfert complet de tous les composés volatils, y compris le formaldéhyde et ses oligomères. Le second Schlenk a ensuite été fermé et laissé revenir à température ambiante.

Les deux phases résultantes sont vigoureusement agitées pendant 10 min, ouvert brièvement à l'air, afin y d'augmenter la pression à la pression ambiante et on agite pendant 10 min de plus. Enfin, le Schlenk est ouvert à l'air et chauffé à 50°C pour se débarrasser du dichlorométhane.

2. Détails

Le transfert sous vide (protocole complet en annexe) consiste à transférer l'ensemble des composés volatiles d'un Schlenk à un autre en leurs appliquant des températures différentes.

Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de connecter les deux Schlenks et de retirer la phase gazeuse initialement présente dans le montage. Ainsi, en congelant l'ensemble des phases liquides avec de l'azote liquide, il est possible de créer un vide sans perdre de produit d'électrolyse.

Puis, le Schlenk contenant la solution brute d'électrolyse est chauffé progressivement jusqu'à 150°C, température à laquelle les oligomères du HCHO se subliment. L'ensemble du solvant et des produits d'électrolyse (plus particulièrement le HCHO) se sublime dans le Schlenk à 77K.

Le Schlenk initialement contenant la solution brute d'électrolyse se retrouve avec les sels indésirables (principalement du TBABF₄ et du (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co]). Le produit contenu est une huile qui prend une coloration verte caractéristique de (TOA)₆[α-SiW₁₁O₃₉Co()] après 30 min à 150°C, suggérant que le transfert sous vide est complet.

Enfin, par l'ajout préalable d'eau dans le second Schlenk, il est possible d'assurer une redissolution des produits gazeux dans l'eau, permettant d'éliminer le dichlorométhane postérieurement. Ainsi, cette technique permettrait d'extraire au mieux le formaldéhyde issu des essais d'électrolyse.

Ce protocole a été en partie approuvé par un test de Nash, montrant une forte présence de formaldéhyde dans la solution aqueuse finale (coloration jaune intense), sans quantification postérieure.

K. Analyse des produits d'électrolyse

1. CPG-FID (phase gazeuse)

a) Mode opératoire

Il est à noter que toutes les mesures d'analyse ont été corrigées en tenant compte des volumes de solutions à la fin des expériences d'électrolyse en masse. En effet, au fur et à mesure de l'électrolyse, le solvant (notamment le dichlorométhane) s'évapore lentement et est absorbé par les septums en caoutchouc naturel dans les conditions statiques d'électrolyse.

Les mesures de H_2 ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse⁶⁸ sur un Shimadzu GC-2014 équipé d'une colonne Quadrex, un détecteur de conductivité thermique et en utilisant N_2 en tant que gaz porteur. D'autres gaz (CO , CH_4) ont été mesurés en utilisant un chromatographe de phase gazeuse⁶⁸ Shimadzu GC-2010 Plus, muni d'une colonne Restek Shin Carbon, d'hélium en tant que gaz porteur, un méthaneur et un détecteur à ionisation de flamme. Les étalonnages pour la chromatographie en phase gazeuse ont été réalisés en amont par l'échantillonnage des volumes connus des différents gaz (H_2 , CO , CH_4) avec des seringues Hamilton®. Le volume typique de gaz injecté était de 50 μL .

b) Détails et paramétrages (détection du CH_4 , CO et CO_2)

À l'injection de l'échantillon gazeux, CH_4 , CO et CO_2 sont initialement séparés et N_2 , O_2 et H_2 (étant plus légers) sont rapidement purgés par la CPG. Puis, ces différentes molécules carbonées, une fois séparées, réagissent avec un catalyseur donneur d'hydrures et forment toutes du méthane. La détection et la quantification se fait alors par FID (Détecteur à ionisation de flamme).

La séparation de CH_4 , CO et CO_2 se fait à une température de colonne de 100°C et avec de l'hélium comme gaz porteur.

c) Détails et paramétrages (détection du H_2)

Pour analyser le H_2 , il est nécessaire de maintenir une température de 35°C dans une colonne à part. En effet, il est nécessaire de maintenir une température basse pour retenir suffisamment le H_2 , puis une purge de la colonne est faite à haute température afin d'éliminer CO_2 et CO , retenus par la colonne.

L'hélium est détecté par TCD (Différence de conductivité thermique) un échantillon composé d'argon empêche la détection du H_2 .

d) Problématiques

Le principal inconvénient à la méthode de détection du H₂, est que son temps de rétention dans la colonne est identique à celui de l'oxygène. Les contaminations à l'air faussent ainsi les valeurs mesurées. Il est donc indispensable de garder la cellule complètement étanche au cours de l'électrolyse, non seulement pour éviter la fuite de CO et H₂, mais également pour éviter la contamination à l'air et fausser la mesure du H₂.

Au cours de l'échantillonnage, entre le moment du prélèvement et l'injection dans les CPG, des échanges de gaz ont lieu entre la seringue et l'air ambiant. Dans le cas de la mesure du H₂, ce phénomène finit par apporter une erreur, augmentant le seuil de détection (dans le cas d'un volume de 21 mL pour la phase gazeuse en tête de la cellule) à $2 \cdot 10^{-6}$ mol de H₂.

La quantité mesurée de CO peut quant à elle être corrigée en se basant sur la quantité mesurée de CO₂ (initialement à saturation dans la cellule).

2. Chromatographie échangeuse d'ions (mesure HCOOH et oxalate)

a) Mode opératoire

Les concentrations en acide formique/formate et oxalate ont été déterminées par chromatographie ionique⁶⁸ en utilisant l'instrument Metrohm 883 IC Basic IC plus, une colonne Metrosep A Supp 5 et un détecteur de conductivité. Une mesure typique consiste à faire un prélèvement de 1 ml de solution, suivie d'une dilution d'un facteur 100 à l'eau désionisée (avec une conductivité de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), de l'évaporation du dichlorométhane et d'injection de 20 μL dans l'instrument.

b) Détails et paramétrages

La colonne est constituée d'une phase stationnaire échangeuse d'anions et l'éluant est une solution aqueuse d'NaOH à 0,1 M. Une fois la solution à analyser injectée dans la colonne, l'acide formique est immédiatement déprotoné. La détection se fait en sortie de colonne par conductimétrie.

Les échantillons liquides sont dilués 1000 fois avant ajout dans la colonne, notamment pour éviter de saturer excessivement la colonne en TBABF₄. Malheureusement, cette très forte dilution augmente fortement la limite de détection de l'appareil : 0,1 μM pour l'échantillon dilué 1000 fois, soit une limite de détection de 0,1 mM pour l'acide formique/formate. En revanche, la méthode permet d'éviter une étape de traitement des échantillons pour séparer le formate des sels de fond.

De plus, l'éluant basique est préparé à partir des sels de NaHCO₃ et de Na₂CO₃, empêchant l'analyse de la production de carbonates après électrolyse.

Cette technique a été développée par l'équipe du Collège de France et l'étalonnage ont été réalisés en amont pour le l'acide formique/formate et l'oxalate.

3. CPG-FID (phase liquide)

a) Mode opératoire

La présence de méthanol dans les solutions issues des essais d'électrolyse a été évaluée en utilisant le chromatographe à phase gazeuse GC-2010 Shimadzu Plus équipé d'une colonne ZB-WAX Plus, de l'hélium en tant que gaz porteur et un détecteur à ionisation de flamme.⁶⁸

b) Détails et paramétrages

Un échantillon à très faible volume (5 μL), de la solution issue de l'électrolyse, diluée 100 fois à l'eau ou à l'acétonitrile, est directement injecté dans la CPG. L'échantillon passe instantanément en phase gazeuse après injection, due aux hautes températures à l'entrée de la colonne.

4. Analyse au réactif de Nash

a) Mode opératoire

La concentration en formaldéhyde a été déterminée en utilisant le test colorimétrique de Nash²⁸⁵ en utilisant un instrument V-670 Jasco spectrophotomètre.

Lors du second et du troisième chapitre, les échantillons issus des essais d'électrolyse sont directement mélangés au réactif de Nash, en différentes proportions afin d'évaluer la présence ou non de formaldéhyde.

Dans le cas du premier chapitre, le formaldéhyde est produit dans le dichlorométhane, non miscible avec le réactif de Nash. Un protocole unique a ainsi été suivi pour l'ensemble des échantillonnages, afin d'assurer une meilleure reproductibilité des dosages :

Pour un échantillon de 0,5 mL de solution d'électrolyse, à base de dichlorométhane, 1 mL d'eau distillée a été ajouté et mélangée à l'aide d'ultrasons pendant 5 min. Ensuite, la décantation a été réalisée par centrifugation. Souvent, des dépôts solides apparaissent, probablement en raison de la dégradation du TMS-POM. Nous obtenons ainsi 1 mL de phase aqueuse contenant le formaldéhyde à doser.

b) Détails

Nous utilisons ainsi le réactif de Nash qui contient de l'ammoniaque et du 2,4-pentadione, décrit par Jones et al.²⁸⁵ Ces deux composés réagissent ainsi spécifiquement avec le formaldéhyde et forment un composé stable et détectable à une longueur d'onde de 412 nm :

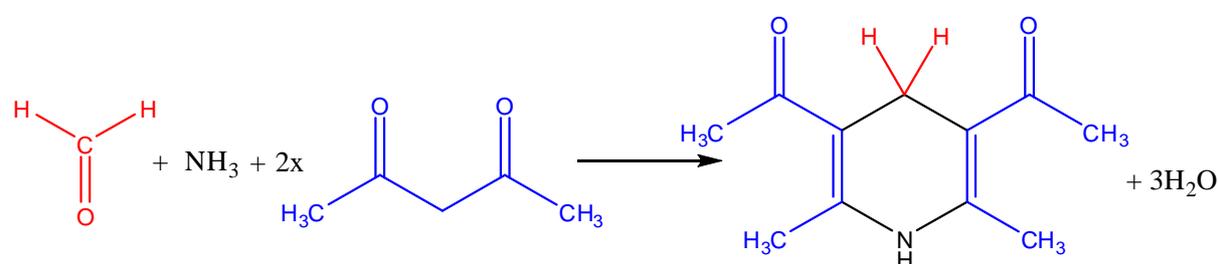


Figure 102 Réaction du formaldéhyde avec l'ammoniaque et le 2,4-pentadione, contenus dans le réactif de Nash. Le dérivé obtenu possède une forte absorption à 412nm dans l'eau, donnant une coloration jaune intense.

Le dosage se fait en réagissant 0,5 ml de la solution aqueuse contenant le formaldéhyde avec 0,5 mL du réactif de Nash à 51 ° C pendant 15 min. L'excès d'acétate d'ammonium dans le réactif de Nash a un effet tamponnant sur le mélange, minimisant l'effet de l'ajout de l'échantillon à doser et stabilisant le pH à environ 7. La solution est refroidie à température ambiante avant analyse en chromatographie.

c) Etalonnage

Un étalonnage (Figure 103) a été réalisé à partir de solutions d'une concentration C en formaldéhyde connue, préparés par dilution successives d'une solution commerciale de formaldéhyde.

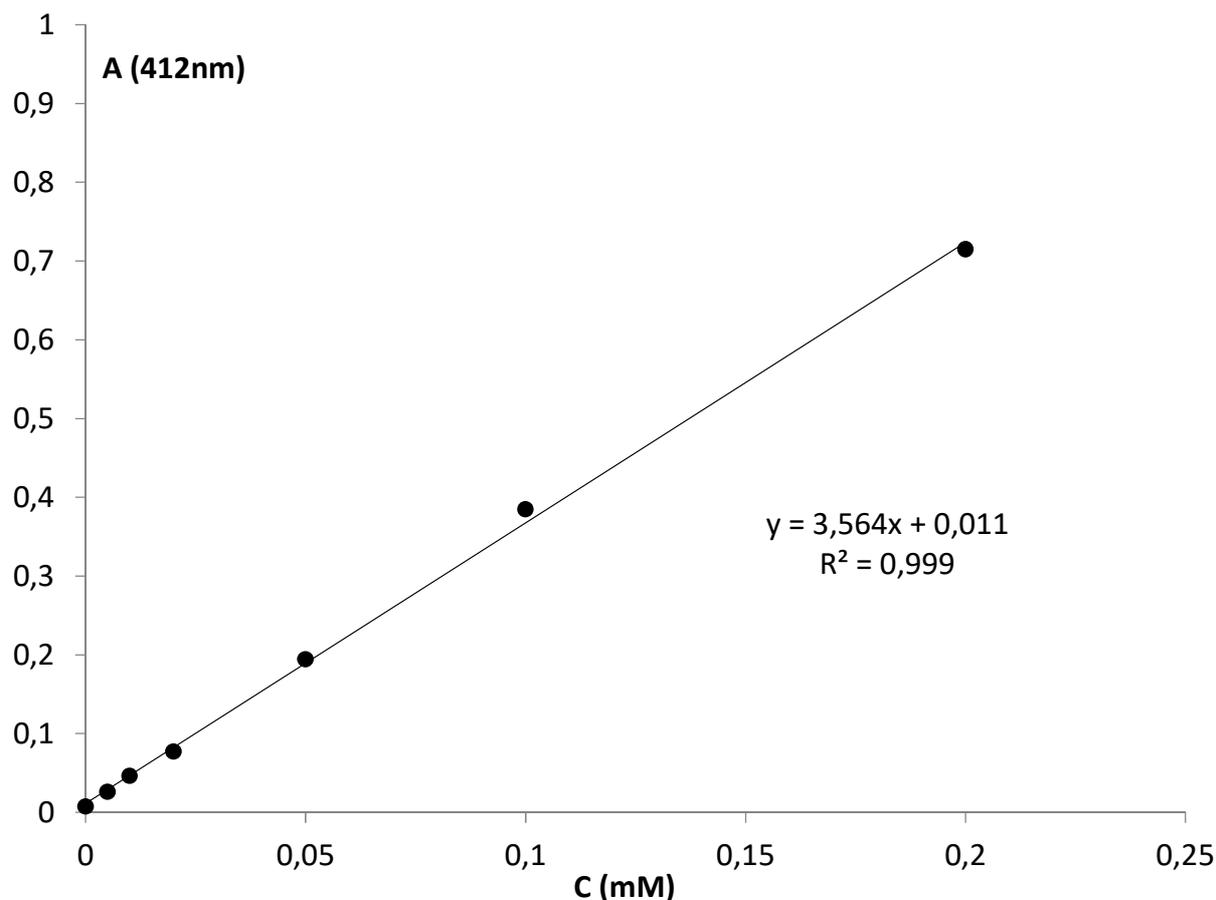


Figure 103 Courbe d'étalonnage du dosage chromatographique du formaldéhyde par le réactif de Nash

d) Autres protocoles d'échantillonnage

Il a été envisagé de tester de nouveaux protocoles d'extraction du formaldéhyde de la solution de dichlorométhane :

Pour un échantillon de 0,5 mL de solution d'électrolyse, à base de dichlorométhane (réoxydé par CO₂ ou par l'ouverture à l'air), 1 ml d'eau distillée a été ajoutée. Le mélange biphasique est chauffé à 51°C sous agitation pendant 30 min. Nous obtenons ainsi 1 mL de phase aqueuse contenant le formaldéhyde à doser, ainsi qu'un dépôt huileux correspondant aux sels hydrophobes de la solution initiale de dichlorométhane.

Une comparaison (Figure 104) de la quantité de formaldéhyde extrait par chaque procédé a été menée, montrant que les quantités de formaldéhyde mesurées et présentés au premier chapitre sont sous-estimées :

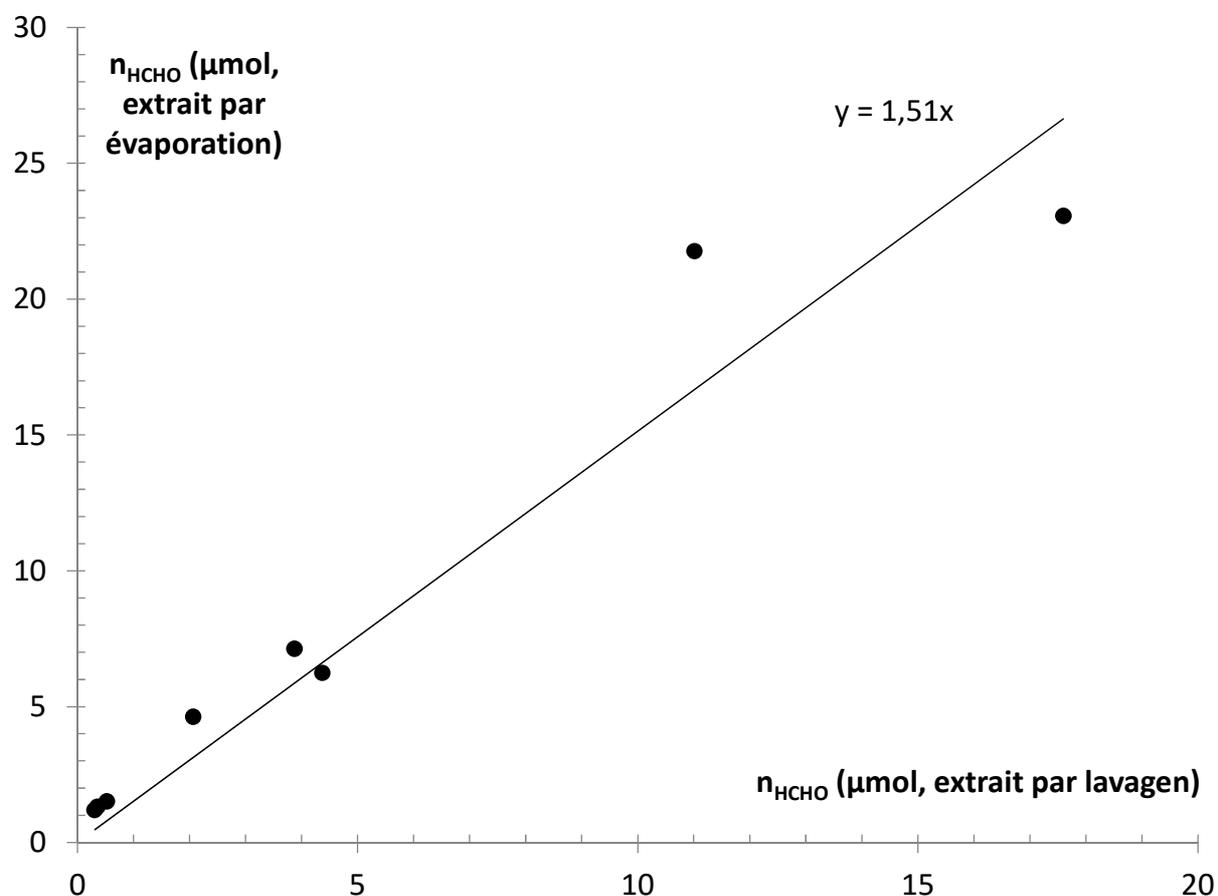


Figure 104 Comparaison des quantifications en formaldéhyde faites par évaporation et par lavage de la solution de dichlorométhane issues d'une série d'électrolyse

Comme nous pouvons le voir, Figure 104, la quantité de formaldéhyde produite a sûrement été sous-estimée au cours de l'étude.

5. CPG-MS

a) Mode opératoire

Les essais de CPG-MS ont été réalisés avec le chromatographe Trace 1300 Gas Chromatograph équipé d'un spectromètre de masse TSQ 8000 Triple Quadripôle (méthode d'ionisation : ionisation électronique) et d'un système d'échantillonnage Tri Plus RSH, équipé d'une colonne DB-FFAP (longueur : 60 m, Diamètre : 0,320 mm, Film : 1 µm), en utilisant une rampe de température de 10 °C/min (de 50 °C à 240 °C) et un débit de 10 mL / min.

b) Détails et paramétrages

Comme l'eau devait être évitée à l'intérieur du spectromètre de masse, nous avons choisi d'imprégner des fibres Supelco Analytical SPME fiber Assembly (50/30 µm DVB/CAR/PDMS, Stableflex (2 cm)) avec la vapeur de l'échantillon en le chauffant sous agitation à 60 °C pendant 20 min. La fibre a ensuite été utilisée pour introduire les échantillons dans le spectromètre de masse.

Annexes

A. Voltampérométrie de la solution électrolytique au dichlorométhane

Une analyse préliminaire de la réponse électrochimique de la solution électrolytique utilisée lors de l'étude sur $(\text{TOA})_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ est menée :

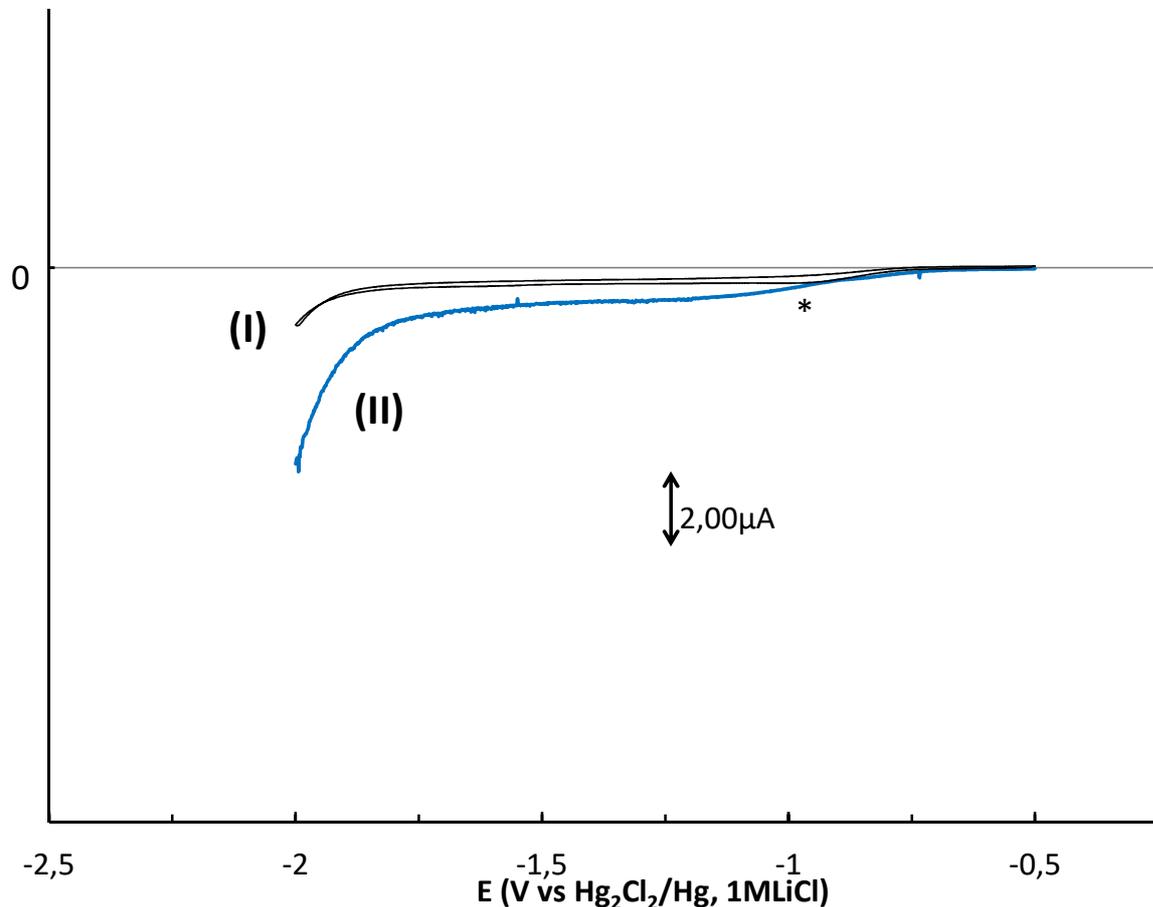


Figure 105 Voltampérométrie cyclique (en noir), à 100 mV.s^{-1} , sans rotation, et voltampérométrie hydrodynamique (en bleu), à 10 mV.s^{-1} et $1000 \text{ tours.min}^{-1}$, électrode tournante d'amalgame Au/Hg, dichlorométhane + $0,1 \text{ M}$ de TBABF_4 sous argon.

Que l'électrode de travail soit sur carbone vitreux ou d'amalgame Au/Hg, seuls deux processus d'électroréduction sont observés par voltampérométrie cyclique et hydrodynamique (Figure 105) dans la solution électrolytique : la première peu intense vers $-1,00 \text{ V}$, correspondant à la réduction de O_2 (identifié avec un astérisque) et la seconde, plus intense commençant vers $-2,0 \text{ V}$, correspondant au mur du solvant (réduction du DCM à l'électrode). Quelle que soit la technique et la rigueur de préparation de l'étude électrochimique, l'utilisation d'un solvant très volatile comme le dichlorométhane induit indirectement une contamination à l'oxygène.

B. Electrolyse de la solution électrolytique au dichlorométhane

L'effet de l'application d'un potentiel de $-1,5 \text{ V}$ sur nappe de mercure dans la solution électrolytique sous argon a également été évalué.

Les courants de réduction et la charge consommée pendant l'essai sont illustrés à la Figure 106. En fin d'électrolyse, aucun dérivé réduit de CO_2 n'est détecté en solution.

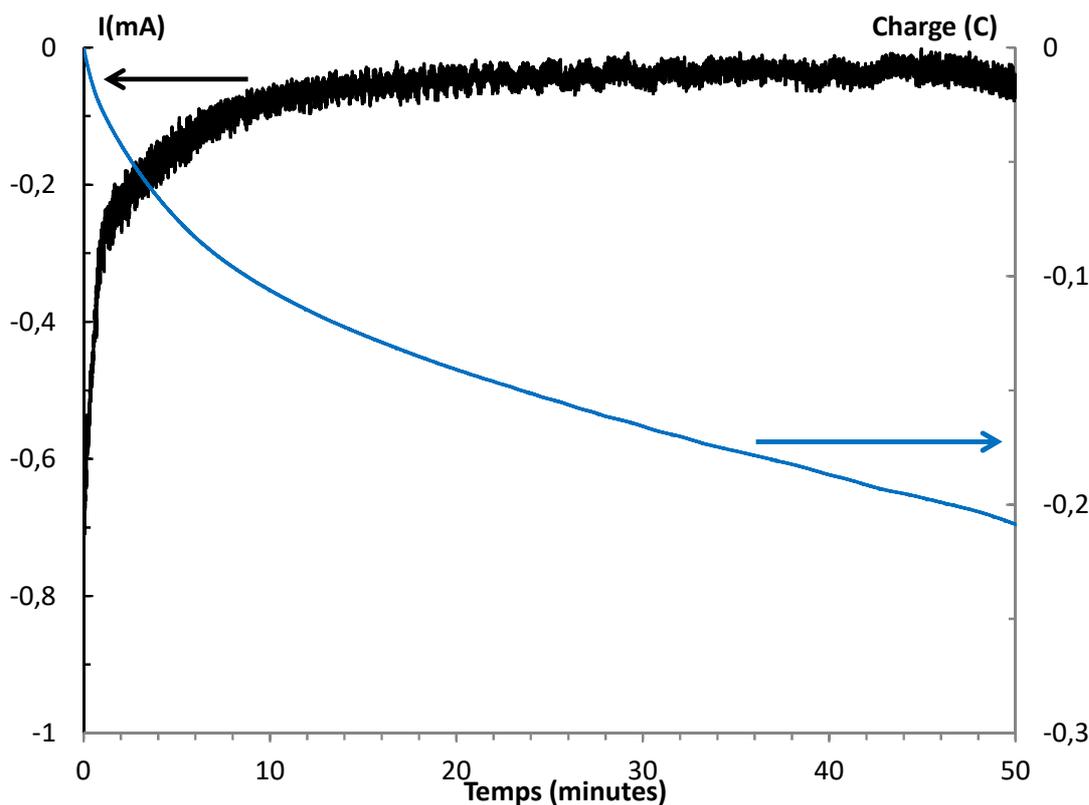


Figure 106 Electrolyse de la solution électrolytique (dichlorométhane + 0,1 M de TBABF₄) seule avec une atmosphère sous circulation d'argon au potentiel de -1,5 V vs. Hg₂Cl₂/Hg (LiCl 1M) sur une nappe de mercure ($\phi=1,5$ cm). En noir, le suivi du courant de réduction au cours du temps. En bleu, le suivi de la charge consommée au cours du temps.

D'un autre côté, il est connu que le dichlorométhane s'hydrolyse en formaldéhyde en présence de base.²⁸⁸ Ainsi, l'ajout de soude à 10 M a également été testé afin de simuler cette éventuelle réaction parasite. Aucune trace de formaldéhyde n'est observée. Cette solution électrolytique paraît ainsi, à première vue, adaptée à l'étude.

Le courant initial de l'électrolyse est de moins de -0,5 mA et descend rapidement à un courant palier de 50 μ A au bout de 10 min. Ce courant initial est essentiellement lié à deux phénomènes : la désorption du sel de fond (TBABF₄) à la surface de la nappe de mercure et les courants capacitifs liés à des mouvements de charge dans la solution. Ces deux phénomènes semblent s'amenuiser rapidement en début d'électrolyse.

C. Essai d'électrolyse de CO₂ avec (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co] dans le dichloroéthane

Afin d'éviter formation de formaldéhyde par la dégradation du solvant, l'électrolyse de CO₂ avec (TOA)₆[SiW₁₁O₃₉Co] acidifié a été réalisée dans les mêmes conditions que lors du suivi de production de formaldéhyde, mais en remplaçant le dichlorométhane par le 1,2-dichloroéthane.

L'analyse du formaldéhyde produit est rendue difficile par le haut point d'ébullition du 1,2-dichloroéthane et par l'affinité du formaldéhyde dans ce solvant. Le formaldéhyde est ainsi difficilement détecté pour l'électrolyse blanc ($9,3 \cdot 10^{-7}$ mol), sous une atmosphère d'argon, et l'électrolyse sous CO₂ ($5,4 \cdot 10^{-7}$ mol).

D. Voltampérométrie de la solution électrolytique à l'ACN+H₂O

Une analyse préliminaire de la réponse électrochimique de la solution électrolytique utilisée lors de l'étude sur les complexes de rhodium en présence d'eau est menée :

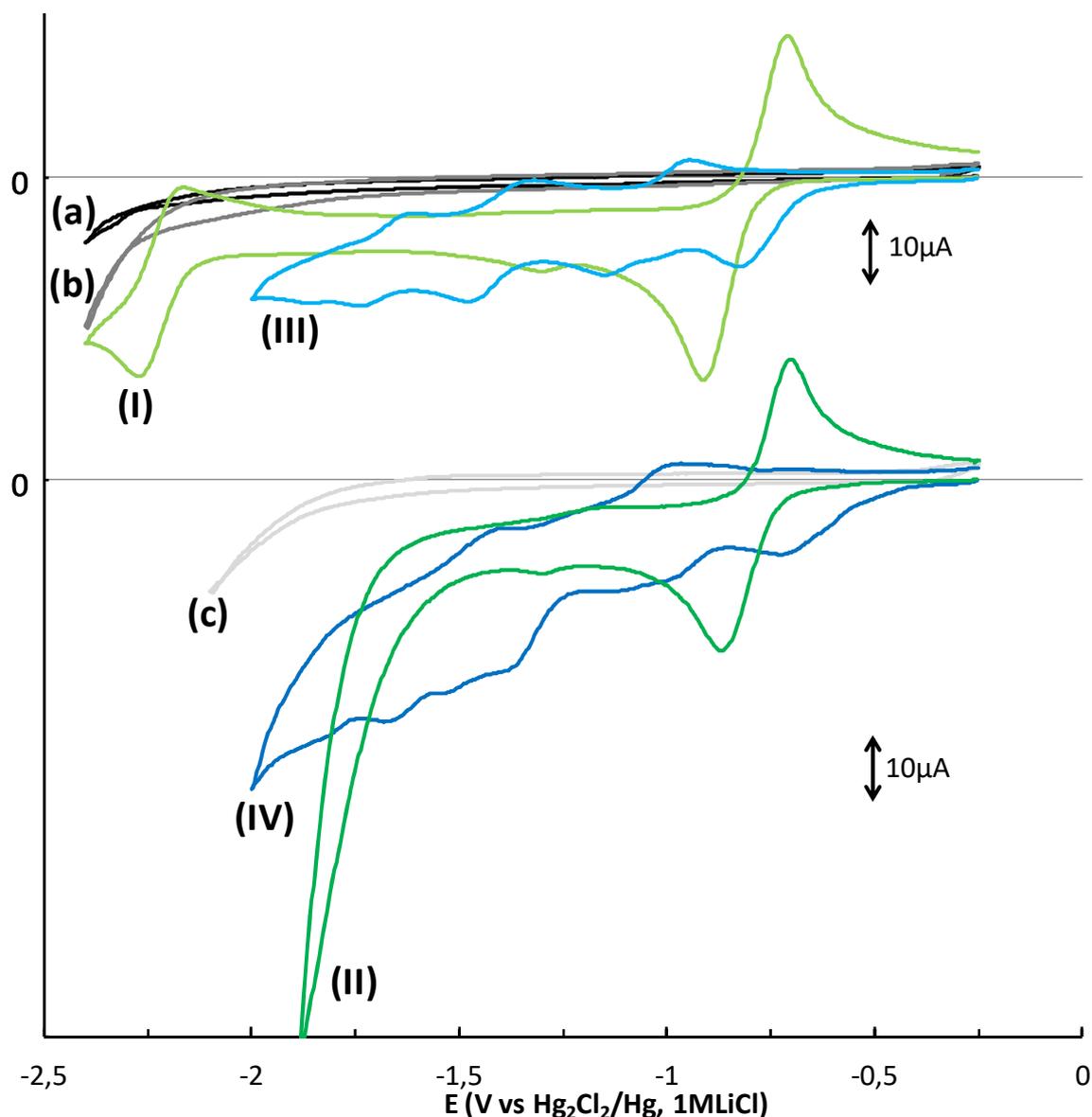


Figure 107 En haut : Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous argon (courbe a, en noir), en présence de 1mM de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (courbe I, en vert clair), en présence de 1mM de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{RhCp}^*]$ (courbe III, en bleu clair), en présence de 1% en volume en eau (courbe b, en gris). En bas : Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous argon en présence de 10% en volume en eau (courbe a, en gris clair), en présence de 1mM de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (courbe II, en vert foncé), en présence de 1mM de $(\text{TBA})_3[\text{H}_2\text{PW}_{11}\text{RhCp}^*]$ (courbe IV, en bleu foncé).

Les voltampérogrammes obtenus avec la solution électrolytique (ACN + 0,1M TBABF₄) avant et après ajout de 1% en volume d'eau (courbes a et b, Figure 107, en haut) montrent un rapprochement du mur du solvant vers des potentiels moins négatifs. Néanmoins, les courants de réduction restent nettement inférieures à celles obtenues en présence de complexe de rhodium (courbe I, [Rh^{III}Cp*(bpy)Cl]Cl, et courbe III, (TBA)₃[H₂PW₁₁O₃₉{RhCp*(H₂O)}], Figure 107, en haut). En présence de 10% d'eau ajoutée (Figure 107, en bas), le mur du solvant tend à nouveau vers un potentiel moins négatif et augmente en intensité (courbes c), mais les courants de réduction en présence de complexe de rhodium évoluent davantage.

Le courant de réduction faible et le potentiel négatif du mur du solvant, en présence de faibles à fortes teneurs en eau ajoutée, suggère que ce phénomène influe peu l'allure des voltampérogrammes obtenus en présence d'eau.

E. Voltampérométrie de la solution électrolytique à l'ACN+TFA

Une analyse préliminaire de la réponse électrochimique de la solution électrolytique utilisée lors de l'étude sur les complexes de rhodium en présence de TFA est menée :

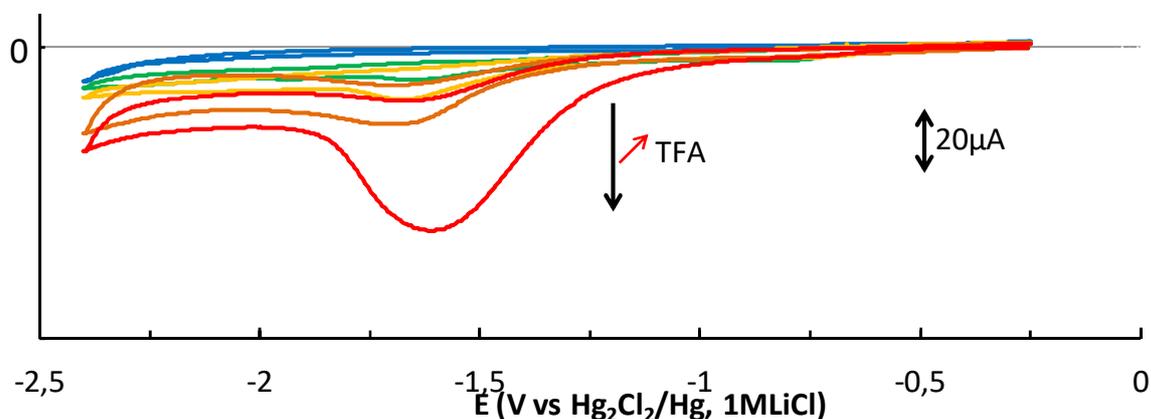


Figure 108 En haut : Comparaison des voltampérogrammes cycliques, à 100mV.s⁻¹, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + 0,1M de TBABF₄ sous argon (en bleu), en présence de 1mM de TFA (en vert), en présence de 2mM de TFA (en jaune), en présence de 5mM de TFA (en orange), en présence de 10mM de TFA (en rouge).

A concentration croissante en TFA ajouté, les voltampérogrammes obtenus (Figure 108) avec la solution électrolytique (ACN + 0,1M TBABF₄) montre la formation d'un pic vers -1,6 V correspondant à la réduction des protons à la surface de l'électrode de carbone vitreux.

Le courant de réduction faible et le potentiel négatif associé la réduction des protons à la surface de l'électrode de carbone vitreux, suggère que ce phénomène influe peu l'allure des voltampérogrammes obtenus lors de l'ajout d'acide.

F. Etude de la réversibilité électrochimique par voltampérométrie

Les figures suivantes illustrent les voltampérogrammes obtenus sur une solution unique de (TBA)₃[H₂PW₁₁O₃₉RhCp*] (d'environ 1,2mM) dans ACN + 0,1M de TBABF₄, sous argon (Figure 109) et sous CO₂ (Figure 110). Les fenêtres d'étude électrochimique sont élargies afin de mieux évaluer chaque processus électrochimique. Quand nécessaire (Figure 109, en bas), un potentiel initial négatif est appliqué afin de réduire au préalable le TMS-POM à la couche de diffusion, permettant d'étudier un processus électrochimique séparément de ceux ayant lieu à des potentiels plus hauts.

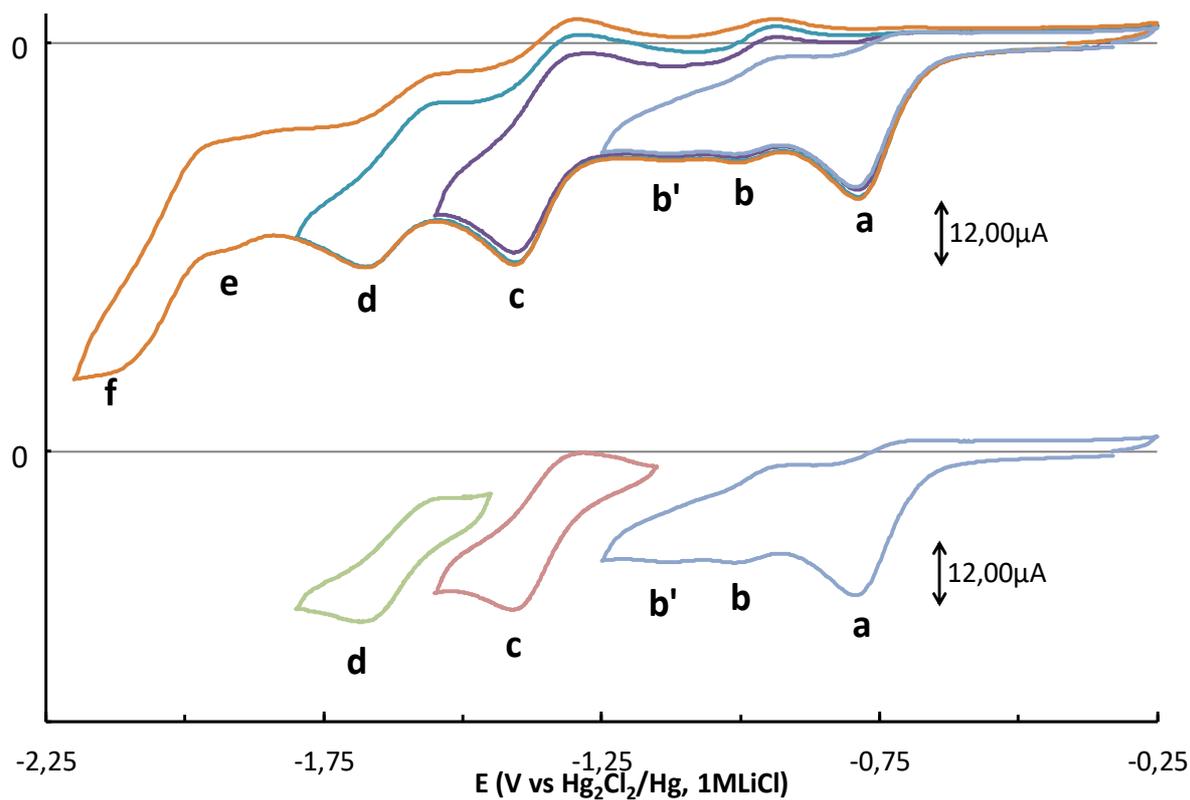


Figure 109 En haut : Comparaison des voltampérogrammes cycliques obtenus sur différentes fenêtres d'étude, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous argon en présence d'environ $1,2\text{mM}$ de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$. En bas : deux voltampérogrammes supplémentaires sont illustrés, obtenus en appliquant un potentiel négatif pendant 10 secondes avant le balayage.

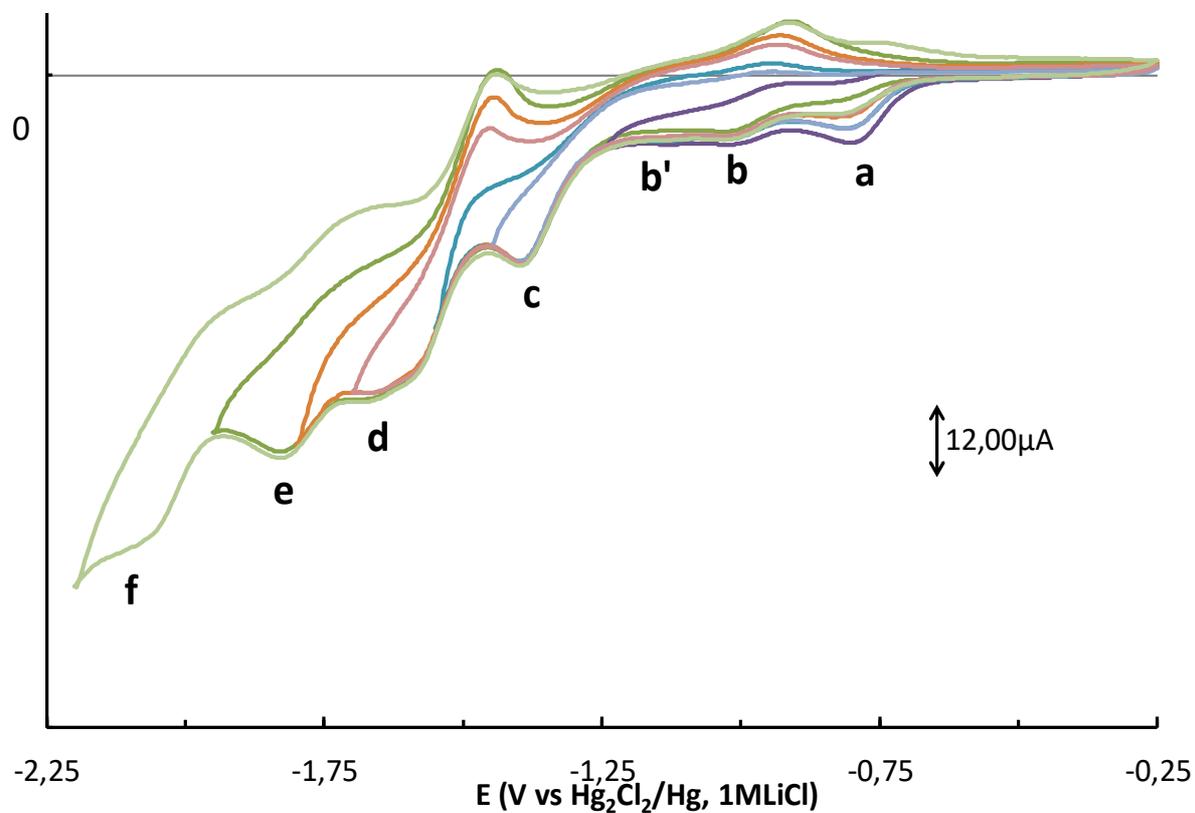


Figure 110 Comparaison des voltampérogrammes cycliques obtenus sur différentes fenêtres d'étude, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de carbone vitreux, acétonitrile + $0,1\text{M}$ de TBABF_4 sous CO_2 en présence d'environ $1,2\text{mM}$ de $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$.

Les voltampérogrammes sous argon (Figure 109) et sous CO₂ (Figure 110) montrent que les processus électrochimiques à plus haut potentiel (a, b et b') sont très faiblement réversibles. Tandis qu'une fois le TMS-POM réduit par les processus a, b et b', puis c, des voltampérogrammes peuvent être obtenus, montrant que les processus c et d sont les deux premiers processus à potentiel plus élevé (c et d) sont quasi-réversibles sous argon (Figure 109, en bas). Figure 110, les voltampérogrammes montrent clairement que sous CO₂, les processus c et d perdent en réversibilité (disparition du pic retour de réoxydation pour le processus c et augmentation du courant de réduction du processus d, sans augmentation de l'intensité du pic retour de réoxydation).

Références

1. IPCC Third Assessment Report - Climate Change 2001 http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/.
2. Pacala, S.; Socolow, R. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. *Science* **2004**, 305 (5686), 968–972.
3. Foley, J. A.; Ramankutty, N.; Brauman, K. A.; Cassidy, E. S.; Gerber, J. S.; Johnston, M.; Mueller, N. D.; O'Connell, C.; Ray, D. K.; West, P. C. Solutions for a Cultivated Planet. *Nature* **2011**, 478 (7369), 337–342.
4. Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I. Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review. *J. Environ. Sci.* **2008**, 20 (1), 14–27.
5. SCOT - Smart CO₂ Transformation <http://scotproject.org/>.
6. Beckman, E. J. Supercritical and near-Critical CO₂ in Green Chemical Synthesis and Processing. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 28 (2–3), 121–191.
7. Darensbourg, D. J. Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (6), 2388–2410.
8. Das Neves Gomes, C.; Jacquet, O.; Villiers, C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide: Organocatalytic Transformation for the Reductive Functionalization of CO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (1), 187–190.
9. Lim, R. J.; Xie, M.; Sk, M. A.; Lee, J.-M.; Fisher, A.; Wang, X.; Lim, K. H. A Review on the Electrochemical Reduction of CO₂ in Fuel Cells, Metal Electrodes and Molecular Catalysts. *Catal. Today* **2014**, 233, 169–180.
10. Wang, W.-H.; Himeda, Y.; Muckerman, J. T.; Manbeck, G. F.; Fujita, E. CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (23), 12936–12973.
11. Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Metal Complexes. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **2015**, 25, 106–137.
12. Davis, S. J.; Caldeira, K.; Matthews, H. D. Future CO₂ Emissions and Climate Change from Existing Energy Infrastructure. *Science* **2010**, 329 (5997), 1330–1333.
13. Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. Electrocatalytic and Homogeneous Approaches to Conversion of CO₂ to Liquid Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 89.
14. Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (18), 3423–3452.
15. DuBois, D. L. Development of Molecular Electrocatalysts for Energy Storage. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (8), 3935–3960.
16. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (6), 2423.
17. Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO₂ Fixation. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (8), 6621–6658.
18. Windle, C. D.; Perutz, R. N. Advances in Molecular Photocatalytic and Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (21–22), 2562–2570.
19. Rofer-DePoorter, C. K. A Comprehensive Mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Rev.* **1981**, 81 (5), 447–474.

20. DuBois, D. L.; Miedaner, A. Mediated Electrochemical Reduction of CO₂. Preparation and Comparison of an Isoelectronic Series of Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (1), 113–117.
21. DuBois, D. L.; Miedaner, A.; Haltiwanger, R. C. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by [Pd(triphosphine)(solvent)](BF₄)₂ Complexes: Synthetic and Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (23), 8753–8764.
22. Bernatis, P. R.; Miedaner, A.; Haltiwanger, R. C.; DuBois, D. L. Exclusion of Six-Coordinate Intermediates in the Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by [Pd(triphosphine)(CH₃CN)](BF₄)₂ Complexes. *Organometallics* **1994**, 13 (12), 4835–4843.
23. Steffey, B. D.; Curtis, C. J.; DuBois, D. L. Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by a Dinuclear Palladium Complex Containing a Bridging Hexaphosphine Ligand: Evidence for Cooperativity. *Organometallics* **1995**, 14 (10), 4937–4943.
24. Miedaner, A.; Noll, B. C.; DuBois, D. L. Synthesis and Characterization of Palladium and Nickel Complexes with Positively Charged Triphosphine Ligands and Their Use as Electrochemical CO₂-Reduction Catalysts. *Organometallics* **1997**, 16 (26), 5779–5791.
25. Raebiger, J. W.; Turner, J. W.; Noll, B. C.; Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Cox, B.; DuBois, D. L. Electrochemical Reduction of CO₂ to CO Catalyzed by a Bimetallic Palladium Complex. *Organometallics* **2006**, 25 (14), 3345–3351.
26. Chen, Z.; Chen, C.; Weinberg, D. R.; Kang, P.; Concepcion, J. J.; Harrison, D. P.; Brookhart, M. S.; Meyer, T. J. Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO by Polypyridyl Ruthenium Complexes. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (47), 12607–12609.
27. Chen, Z.; Kang, P.; Zhang, M.-T.; Meyer, T. J. Making Syngas Electrocatalytically Using a Polypyridyl Ruthenium Catalyst. *Chem. Commun.* **2013**, 50 (3), 335–337.
28. Kang, P.; Chen, Z.; Nayak, A.; Zhang, S.; Meyer, T. J. Single Catalyst Electrocatalytic Reduction of CO₂ in Water to H₂+CO Syngas Mixtures with Water Oxidation to O₂. *Energy Environ. Sci.* **2014b**, 7 (12), 4007–4012.
29. Kuramochi, S.; Newton, G. N.; Shiga, T.; Oshio, H. Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Catalyzed by a Dinuclear Ruthenium Complex with a Flexible Bridging Ligand. *Chem. Lett.* **2014**, 43 (8), 1222–1223.
30. Hadadzadeh, H.; Farrokhpour, H.; Simpson, J.; Shakeri, J.; Daryanavard, M.; Shokrollahi, M. Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO by a Mononuclear ruthenium(II) Complex. *New J. Chem.* **2016**, 40 (7), 6347–6357.
31. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (Bipy= 2,2-Bipyridine). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, No. 6, 328 – 330.
32. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. Photochemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Mediated by (2,2-Bipyridine)tricarbonylchlororhenium(I) and Related Complexes as Homogeneous Catalysts. *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69 (8), 1990–2012.
33. Wong, K.-Y.; Chung, W.-H.; Lau, C.-P. The Effect of Weak Brønsted Acids on the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by a Rhenium Tricarbonyl Bipyridyl Complex. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 453 (1–2), 161–169.
34. Smieja, J. M.; Kubiak, C. P. Re(bipy-^tBu)(CO)₃Cl-improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (20), 9283–9289.

35. Keith, J. A.; Grice, K. A.; Kubiak, C. P.; Carter, E. A. Elucidation of the Selectivity of Proton-Dependent Electrocatalytic CO₂ Reduction by Fac-Re(bpy)(CO)₃Cl. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (42), 15823–15829.
36. Machan, C. W.; Chabolla, S. A.; Yin, J.; Gilson, M. K.; Tezcan, F. A.; Kubiak, C. P. Supramolecular Assembly Promotes the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Re(I) Bipyridine Catalysts at a Lower Overpotential. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (41), 14598–14607.
37. Franco, F.; Cometto, C.; Garino, C.; Minero, C.; Sordello, F.; Nervi, C.; Gobetto, R. Photo- and Electrocatalytic Reduction of CO₂ by [Re(CO)₃{ α,α' -Diimine-(4-Piperidinyl-1,8-naphthalimide)}Cl] Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (2), 296–304.
38. Kang, Y.; Ito, A.; Sakuda, E.; Kitamura, N. Diimine Ligand Structure Effects on Photophysical Properties of Tricarbonyl rhenium(I) Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2015**, 313, 107–116.
39. Machan, C. W.; Chabolla, S. A.; Kubiak, C. P. Reductive Disproportionation of Carbon Dioxide by an Alkyl-Functionalized Pyridine Monoimine Re(I) Fac-Tricarbonyl Electrocatalyst. *Organometallics* **2015**, 34 (19), 4678–4683.
40. Oh, S.; Gallagher, J. R.; Miller, J. T.; Surendranath, Y. Graphite-Conjugated Rhenium Catalysts for Carbon Dioxide Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (6), 1820–1823.
41. Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. [Mn(bipyridyl)(CO)₃Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction. *Angew. Chem.* **2011**, 123 (42), 10077–10080.
42. Smieja, J. M.; Sampson, M. D.; Grice, K. A.; Benson, E. E.; Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P. Manganese as a Substitute for Rhenium in CO₂ Reduction Catalysts: The Importance of Acids. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (5), 2484–2491.
43. Riplinger, C.; Sampson, M. D.; Ritzmann, A. M.; Kubiak, C. P.; Carter, E. A. Mechanistic Contrasts between Manganese and Rhenium Bipyridine Electrocatalysts for the Reduction of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (46), 16285–16298.
44. Sampson, M. D.; Nguyen, A. D.; Grice, K. A.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. P. Manganese Catalysts with Bulky Bipyridine Ligands for the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Eliminating Dimerization and Altering Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (14), 5460–5471.
45. Machan, C. W.; Stanton, C. J.; Vandezande, J. E.; Majetich, G. F.; Schaefer, H. F.; Kubiak, C. P.; Agarwal, J. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Mn(CN)(2,2'-bipyridine)(CO)₃: CN Coordination Alters Mechanism. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (17), 8849–8856.
46. Hammouche, M.; Lexa, D.; Savéant, J. M.; Momenteau, M. Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by iron(0) Porphyrins. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 249 (1), 347–351.
47. Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Saveant, J. M. Chemical Catalysis of Electrochemical Reactions. Homogeneous Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by iron(0) Porphyrins. Role of the Addition of Magnesium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (22), 8455–8466.
48. Bhugun, I.; Lexa, D.; Saveant, J.-M. Ultraefficient Selective Homogeneous Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by an iron(0) Porphyrin Associated with a Weak Brønsted Acid Cocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (11), 5015–5016.

49. Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. Synergistic Effect of Lewis Acid Cations. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (51), 19981–19985.
50. Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Brønsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (7), 1769–1776.
51. Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. A Local Proton Source Enhances CO₂ Électroréduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* **2012**, *338* (6103), 90–94.
52. Costentin, C.; Drouet, S.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Proton-Coupled Electron Transfer Cleavage of Heavy-Atom Bonds in Electrocatalytic Processes. Cleavage of a C–O Bond in the Catalyzed Electrochemical Reduction of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (24), 9023–9031.
53. Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Pendant Acid–Base Groups in Molecular Catalysts: H-Bond Promoters or Proton Relays? Mechanisms of the Conversion of CO₂ to CO by Electrogenerated Iron(0)Porphyrins Bearing Prepositioned Phenol Functionalities. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (33), 11821–11829.
54. Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Ultraefficient Homogeneous Catalyst for the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111* (42), 14990–14994.
55. Costentin, C.; Robert, M.; Saveant, J.-M.; Tatin, A. Efficient and Selective Molecular Catalyst for the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion in Water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112* (22), 6882–6886.
56. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Current Issues in Molecular Catalysis Illustrated by Iron Porphyrins as Catalysts of the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (12), 2996–3006.
57. Fukatsu, A.; Kondo, M.; Okabe, Y.; Masaoka, S. Electrochemical Analysis of Iron-Porphyrin-Catalyzed CO₂ Reduction under Photoirradiation. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2015**, *313*, 143–148.
58. Zahran, Z. N.; Mohamed, E. A.; Naruta, Y. Bio-Inspired Cofacial Fe Porphyrin Dimers for Efficient Electrocatalytic CO₂ to CO Conversion: Overpotential Tuning by Substituents at the Porphyrin Rings. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24533.
59. Tinnemans, A. H. A.; Koster, T. P. M.; Thewissen, D. H. M. W.; Mackor, A. Tetraaza-Macrocyclic cobalt(II) and nickel(II) Complexes as Electron-Transfer Agents in the Photo(electro)chemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1984**, *103* (10), 288–295.
60. Beley, M.; Collin, J. P.; Ruppert, R.; Sauvage, J. P. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Nickel cyclam 2+ in Water: Study of the Factors Affecting the Efficiency and the Selectivity of the Process. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (24), 7461–7467.
61. Collin, J. P.; Sauvage, J. P. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Mediated by Molecular Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93* (2), 245–268.
62. Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P. Homogeneous CO₂ Reduction by Ni(cyclam) at a Glassy Carbon Electrode. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (7), 3932–3934.
63. Schneider, J.; Jia, H.; Kobirot, K.; Cabelli, D. E.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. Nickel(ii) Macrocycles: Highly Efficient Electrocatalysts for the Selective Reduction of CO₂ to CO. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (11), 9502.

64. Beley, M.; Collin, J.-P.; Ruppert, R.; Sauvage, J.-P. Nickel(II)-Cyclam: An Extremely Selective Electrocatalyst for Reduction of CO₂ in Water. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1984 (19), 1315–1316.
65. Behar, D.; Dhanasekaran, T.; Neta, P.; Hosten, C. M.; Eje, D.; Hambright, P.; Fujita, E. Cobalt Porphyrin Catalyzed Reduction of CO₂. *Radiation Chemical, Photochemical, and Electrochemical Studies. J. Phys. Chem. A* **1998**, 102 (17), 2870–2877.
66. Leung, K.; Nielsen, I. M. B.; Sai, N.; Medforth, C.; Shelnutt, J. A. Cobalt–Porphyrin Catalyzed Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Water. 2. Mechanism from First Principles. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (37), 10174–10184.
67. Nielsen, I. M. B.; Leung, K. Cobalt–Porphyrin Catalyzed Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Water. 1. A Density Functional Study of Intermediates. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114 (37), 10166–10173.
68. Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Artero, V.; Fontecave, M. Terpyridine Complexes of First Row Transition Metals and Electrochemical Reduction of CO₂ to CO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (27), 13635–13644.
69. Elgrishi, N. Electrochemical Reduction of CO₂ to Fuels by Molecular Polypyridyl Catalysts of 3d Transition Metals. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2015**.
70. Elgrishi, E.; Chambers, M. B.; Fontecave, M. Turning It off! Disfavouring Hydrogen Evolution to Enhance Selectivity for CO Production during Homogeneous CO₂ Reduction by Cobalt-Terpyridine Complexes. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (4), 2522–2531.
71. Sheng, M.; Jiang, N.; Gustafson, S.; You, B.; Ess, D. H.; Sun, Y. A Nickel Complex with a Biscarbene Pincer-Type Ligand Shows High Electrocatalytic Reduction of CO₂ over H₂O. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (37), 16247–16250.
72. Agarwal, J.; Shaw, T. W.; Stanton, C. J.; Majetich, G. F.; Bocarsly, A. B.; Schaefer, H. F. NHC-Containing Manganese(I) Electrocatalysts for the Two-Electron Reduction of CO₂. *Angew. Chem.* **2014**, 126 (20), 5252–5255.
73. Rao, G. K.; Pell, W.; Korobkov, I.; Richeson, D. Electrocatalytic Reduction of CO₂ Using Mn Complexes with Unconventional Coordination Environments. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (51), 8010–8013.
74. Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C.-C. Recent Advances in the Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (21–24), 2425–2442.
75. Leitner, W. Carbon-Dioxide as a Raw-Material - the Synthesis of Formic-Acid and Its Derivatives from CO₂. *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (20), 2207–2221.
76. Himeda, Y.; Miyazawa, S.; Hirose, T. Interconversion between Formic Acid and H₂/CO₂ Using Rhodium and Ruthenium Catalysts for CO₂ Fixation and H₂ Storage. *ChemSusChem* **2011**, 4 (4), 487–493.
77. Lu, X.; Leung, D. Y. C.; Wang, H.; Leung, M. K. H.; Xuan, J. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *ChemElectroChem* **2014**, 1 (5), 836–849.
78. Lee, D. W.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. Reactivity of Iridium PCP Pincer Complexes toward CO and CO₂ Center Dot Crystal Structures of IrH(κ^2 -O₂COH){C₆H₃-2,6-(CH₂PBu^t)₂} and IrH(C(O)OH){C₆H₃-2,6-(CH₂PBu^t)₂}.H₂O. *Organometallics* **2003**, 22 (23), 4744–4749.
79. Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (40), 14168.

80. Kang, P.; Cheng, C.; Chen, Z.; Schauer, C. K.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate by Water-Stable Iridium Dihydride Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (12), 5500–5503.
81. Kang, P.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formate by a Water-Soluble Iridium Pincer Catalyst. *Chem. Sci.* **2013**, 4 (9), 3497.
82. Bolinger, C. M.; Story, N.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by 2,2'-bipyridine Complexes of Rhodium and Iridium. *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (25), 4582–4587.
83. Sypaseuth, F. D.; Matlachowski, C.; Weber, M.; Schwalbe, M.; Tzschucke, C. C. Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction by Using Cationic Pentamethylcyclopentadienyl–Iridium Complexes with Unsymmetrically Substituted Bipyridine Ligands. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (17), 6564–6571.
84. Kang, P.; Zhang, S.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. Rapid Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formate by an Iridium Pincer Catalyst Immobilized on Carbon Nanotube Electrodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (33), 8709–8713.
85. Ishida, H.; Tanaka, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. Selective Formation of HCOO⁻ in the Electrochemical CO₂ Reduction Catalysed by [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ (bpy = 2,2'-Bipyridine). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1987 (2), 131 – 132.
86. Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Mono(bipyridine)carbonylruthenium Complexes in Solution or as Polymeric Thin Films. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (13), 2961–2967.
87. Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D. Électroréduction de CO₂ Catalysée par des Films Polymériques [Ru(bpy)(CO)₂]_n dans des Milieux Aqueux: Paramètres Influençant la Sélectivité de la Réaction. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 444 (2), 253–260.
88. Kobayashi, K.; Tanaka, K. Approach to Multi-Electron Reduction beyond Two-Electron Reduction of CO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (6), 2240–2250.
89. Machan, C. W.; Sampson, M. D.; Kubiak, C. P. A Molecular Ruthenium Electrocatalyst for the Reduction of Carbon Dioxide to CO and Formate. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (26), 8564–8571.
90. Sánchez-de-Armas, R.; Brena, B.; Rivalta, I.; Araujo, C. M. Soft X-Ray Spectroscopic Properties of Ruthenium Complex Catalyst under CO₂ Electrochemical Reduction Conditions: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (40), 22899–22907.
91. Pilloni, G.; Vecchi, E.; Martelli, M. Electrochemistry of Coordination Compounds. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, 45 (3), 483–487.
92. Slater, S.; Wagenknecht, J. H. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Rh(diphos)₂Cl. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (18), 5367–5368.
93. Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. Electrocatalytic Reduction of CO₂ into Formate with [(η⁵-Me₅C₅)M(L)Cl]⁺ Complexes (L = 2,2'-Bipyridine Ligands; M = Rh(III) and Ir(III)). *J. Electroanal. Chem.* **1997a**, 434 (1 – 2), 163 – 170.
94. Tezuka, M.; Yajima, T.; Tsuchiya, A.; Matsumoto, Y.; Uchida, Y.; Hidai, M. Electroreduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Iron-Sulfur Cluster Compounds [Fe₄S₄(SR)₄]²⁻. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (24), 6834–6836.
95. Rail, M. D.; Berben, L. A. Directing the Reactivity of [HFe₄N(CO)₁₂]⁻ toward H⁺ or CO₂ Reduction by Understanding the Electrocatalytic Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (46), 18577–18579.
96. Loewen, N. D.; Thompson, E. J.; Kagan, M.; Banales, C. L.; Myers, T. W.; Fettingner, J. C.; Berben, L. A. A Pendant Proton Shuttle on [Fe₄N(CO)₁₂]⁻ Alters Product Selectivity in Formate vs. H₂ Production via the Hydride [H–Fe₄N(CO)₁₂]⁻. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (4), 2728–2735.

97. Taheri, A.; Berben, L. A. Tailoring Electrocatalysts for Selective CO₂ or H⁺ Reduction: Iron Carbonyl Clusters as a Case Study. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (2), 378–385.
98. Netto, C. G. C. M.; Toma, H. E. CO₂ Complexation and Activation by a Trost-Bis(ProPhenol)Cobalt Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (34), 5826–5830.
99. Ramos Sende, J. A.; Arana, C. R.; Hernandez, L.; Potts, K. T.; Keshevarz-K, M.; Abruna, H. D. Electrocatalysis of CO₂ Reduction in Aqueous Media at Electrodes Modified with Electropolymerized Films of Vinylterpyridine Complexes of Transition Metals. *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (12), 3339–3348.
100. Boston, D. J.; Pachón, Y. M. F.; Lezna, R. O.; de Tacconi, N. R.; MacDonnell, F. M. Electrocatalytic and Photocatalytic Conversion of CO₂ to Methanol Using Ruthenium Complexes with Internal Pyridyl Cocatalysts. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (13), 6544–6553.
101. Luca, O. R.; McCrory, C. C. L.; Dalleska, N. F.; Koval, C. A. The Selective Electrochemical Conversion of Preactivated CO₂ to Methane. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (7), H473–H476.
102. Nakajima, H.; Kushi, Y.; Nagao, H.; Tanaka, K. Multistep CO₂ Reduction Catalyzed by [Ru(bpy)₂(qu)(CO)]²⁺ (Bpy = 2,2'-Bipyridine, Qu = Quinoline). Double Methylation of the Carbonyl Moiety Resulting from Reductive Disproportionation of CO₂. *Organometallics* **1995**, 14 (11), 5093–5098.
103. Mizukawa, T.; Tsuge, K.; Nakajima, H.; Tanaka, K. Selective Production of Acetone in the Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by a Ru–Naphthyridine Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (3), 362–363.
104. García, M.; Aguirre, M. J.; Canzi, G.; Kubiak, C. P.; Ohlbaum, M.; Isaacs, M. Electro and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Multimetallic Porphyrins/polyoxotungstate Modified Electrodes. *Electrochimica Acta* **2014**, 115, 146–154.
105. Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (11), 4893–4962.
106. Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (1), 34–48.
107. Sankar, M.; Tarte, N. H.; Manikandan, P. Effective Catalytic System of Zinc-Substituted Polyoxometalate for Cycloaddition of CO₂ to Epoxides. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, 276 (1–2), 217–222.
108. Sun, D.; Zhai, H. Polyoxometalate as Co-Catalyst of Tetrabutylammonium Bromide in Polyethylene Glycol (PEG) for Coupling Reaction of CO₂ and Propylene Oxide or Ethylene Oxide. *Catal. Commun.* **2007**, 8 (7), 1027–1030.
109. Yasuda, H.; He, L.-N.; Sakakura, T.; Hu, C. Efficient Synthesis of Cyclic Carbonate from Carbon Dioxide Catalyzed by Polyoxometalate: The Remarkable Effects of Metal Substitution. *J. Catal.* **2005**, 233 (1), 119–122.
110. Chen, F.; Dong, T.; Chi, Y.; Xu, Y.; Hu, C. Transition-Metal-Substituted Keggin-Type Germanotungstates for Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonate. *Catal. Lett.* **2010**, 139 (1–2), 38–41.
111. Chen, F.; Li, X.; Wang, B.; Xu, T.; Chen, S.-L.; Liu, P.; Hu, C. Mechanism of the Cycloaddition of Carbon Dioxide and Epoxides Catalyzed by Cobalt-Substituted 12-Tungstenphosphate. *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18 (32), 9870–9876.

112. Langanke, J.; Greiner, L.; Leitner, W. Substrate Dependent Synergetic and Antagonistic Interaction of Ammonium Halide and Polyoxometalate Catalysts in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Oleochemical Epoxides and CO₂. *Green Chem.* **2013**, 15 (5), 1173–1182.
113. Chen, S.; Liu, Y.; Guo, J.; Li, P.; Huo, Z.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. A Multi-Component Polyoxometalate and Its Catalytic Performance for CO₂ Cycloaddition Reactions. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (22), 10152–10155.
114. Huo, Z.; Zhao, J.; Bu, Z.; Ma, P.; Liu, Q.; Niu, J.; Wang, J. Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides Catalyzed by a Keggin-Type Polyoxometalate-Supported Rhenium Carbonyl Derivate in Ionic Liquid. *ChemCatChem* **2014**, 6 (11), 3096–3100.
115. Zhang, Y.; Zhang, D.; Huo, Z.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. A Monovacant Heteropolytungstate-Incorporated Trimeric Carbonyl Rhenium Cluster, [(AsW₁₁O₃₉){Re(CO)₃}(μ³-OH)(μ²-OH)]⁶⁻: Synthesis, Structure and Catalytic Properties. *RSC Adv.* **2014**, 4 (55), 28848–28851.
116. Safariamin, M.; Paul, S.; Moonen, K.; Ulrichs, D.; Dumeignil, F.; Katryniok, B. Novel Direct Amination of Glycerol over Heteropolyacid-Based Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6 (7), 2129–2135.
117. Geletii, Y. V.; Botar, B.; Kögerler, P.; Hillesheim, D. A.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. An All-Inorganic, Stable, and Highly Active Tetraruthenium Homogeneous Catalyst for Water Oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (21), 3896–3899.
118. Sartorel, A.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Zorzi, R. D.; Geremia, S.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S.; Bonchio, M. Polyoxometalate Embedding of a Tetraruthenium(IV)-Oxo-Core by Template-Directed Metalation of [γ-SiW₁₀O₃₆]⁸⁻: A Totally Inorganic Oxygen-Evolving Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (15), 5006–5007.
119. Yin, Q.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science* **2010**, 328 (5976), 342–345.
120. Goberna-Ferrón, S.; Vigarà, L.; Soriano-López, J.; Galán-Mascarós, J. R. Identification of a Nonanuclear {Co^{II}}_9 Polyoxometalate Cluster as a Homogeneous Catalyst for Water Oxidation. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (21), 11707–11715.
121. Soriano-López, J.; Goberna-Ferrón, S.; Vigarà, L.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M.; Galán-Mascarós, J. R. Cobalt Polyoxometalates as Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (9), 4753–4755.
122. Al-Oweini, R.; Sartorel, A.; Bassil, B. S.; Natali, M.; Berardi, S.; Scandola, F.; Kortz, U.; Bonchio, M. Photocatalytic Water Oxidation by a Mixed-Valent Mn^{III}₃Mn^{IV}O₃ Manganese Oxo Core That Mimics the Natural Oxygen-Evolving Center. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (42), 11182–11185.
123. Lv, H.; Song, J.; Geletii, Y. V.; Vickers, J. W.; Sumliner, J. M.; Musaev, D. G.; Kögerler, P.; Zhuk, P. F.; Bacsa, J.; Zhu, G. An Exceptionally Fast Homogeneous Carbon-Free Cobalt-Based Water Oxidation Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (26), 9268–9271.
124. Papaconstantinou, E. Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds Using Heteropoly Electrolytes of Molybdenum and Tungsten. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1982 (1), 12.
125. Renneke, R. F.; Hill, C. L. Selective Photochemical Dehydrogenation of Saturated Hydrocarbons with Quantum Yields Approaching Unity. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27 (11), 1526–1527.
126. Gong, Y.; Wu, T.; Jiang, P. G.; Lin, J. H.; Yang, Y. X. Octamolybdate-Based Metal–Organic Framework with Unsaturated Coordinated Metal Center As Electrocatalyst for Generating Hydrogen from Water. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (2), 777–784.

127. Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O'Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (34), 13363–13374.
128. Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L. Development of Molecular Electrocatalysts for CO₂ Reduction and H₂ Production/Oxidation. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (12), 1974–1982.
129. Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron(0) Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1996c**, *118* (16), 3982–3983.
130. Takahashi, K.; Hiratsuka, K.; Sasaki, H.; Toshima, S. Electrocatalytic Behavior of Metal Porphyrins in the Reduction of Carbon Dioxide. *Chem. Lett.* **1979**, *8* (4), 305–308.
131. Fisher, B. J.; Eisenberg, R. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Using Macrocycles of Nickel and Cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (24), 7361–7363.
132. Sadakane, M.; Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 219–238.
133. Hill, C. L.; Brown, R. B. Sustained Epoxidation of Olefins by Oxygen Donors Catalyzed by Transition Metal-Substituted Polyoxometalates, Oxidatively Resistant Inorganic Analogs of Metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (3), 536–538.
134. Katsoulis, D. E.; Pope, M. T. Heteropolyanions in Non-Polar Solvents. Metalloporphyrin-like Oxidation of chromium(III) to chromium(V) by Iodosylbenzene. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, **1986** (15), 1186–1188.
135. Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. New Fundamental Type of Inorganic Complex: Hybrid between Heteropoly and Conventional Coordination Complexes. Possibilities for Geometrical Isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-Heteropoly Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (12), 3794–3797.
136. Weakley, T. J. R. Heteropolyanions Containing Two Different Heteroatoms. Part III. Cobalto(II)undecatungstophosphate and Related Anions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, **1973** (3), 341–346.
137. Zonnevijlle, F.; Tourne, C. M.; Tourne, G. F. Ligand- and Metal-Exchange Reactions on Substituted Lacunary Heteropolytungstates. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (8), 1198–1202.
138. Katsoulis, D. E.; Pope, M. T. New Chemistry for Heteropolyanions in Anhydrous Nonpolar Solvents. Coordinative Unsaturation of Surface Atoms. Polyanion Oxygen Carriers. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (9), 2737–2738.
139. Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M. Homogeneous Catalysis by Transition Metal Oxygen Anion Clusters. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.
140. Kholdeeva, O. A.; Vanina, M. P.; Timofeeva, M. N.; Maksimovskaya, R. I.; Trubitsina, T. A.; Melgunov, M. S.; Burgina, E. B.; Mrowiec-Bialon, J.; Jarzebski, A. B.; Hill, C. L. Co-Containing Polyoxometalate-Based Heterogeneous Catalysts for the Selective Aerobic Oxidation of Aldehydes under Ambient Conditions. *J. Catal.* **2004**, *226* (2), 363–371.
141. Lyon, D. K.; Miller, W. K.; Novet, T.; Domaille, P. J.; Evitt, E.; Johnson, D. C.; Finke, R. G. Highly Oxidation Resistant Inorganic-Porphyrin Analog Polyoxometalate Oxidation Catalysts. 1. The Synthesis and Characterization of Aqueous-Soluble Potassium Salts of $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Mn}^+\cdot\text{OH}_2)^{(n-10)}$ and Organic Solvent Soluble Tetra-N-Butylammonium Salts of $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Mn}^+\cdot\text{Br})^{(n-11)}$ (M = Mn³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (19), 7209–7221.

142. Yamase, T.; Sugeta, M. Photoreduction of CO₂ to CH₄ in Water Using Ditananodecatungstophosphate as Multielectron Transfer Catalyst. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, 172 (2), 131–134.
143. Khenkin, A. M.; Efremenko, I.; Weiner, L.; Martin, J. M. L.; Neumann, R. Photochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by a Ruthenium-Substituted Polyoxometalate. *Chem. – Eur. J.* **2010**, 16 (4), 1356–1364.
144. Gao, G.; Li, F.; Xu, L.; Liu, X.; Yang, Y. CO₂ Coordination by Inorganic Polyoxoanion in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (33), 10838–10839.
145. Szczepankiewicz, S. H.; Ippolito, C. M.; Santora, B. P.; Van de Ven, T. J.; Ippolito, G. A.; Fronckowiak, L.; Wiatrowski, F.; Power, T.; Kozik, M. Interaction of Carbon Dioxide with Transition-Metal-Substituted Heteropolyanions in Nonpolar Solvents. Spectroscopic Evidence for Complex Formation. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (17), 4344–4352.
146. Dannenhoffer, A.; Baker, J.; Pantano, N.; Stachowski, J.; Zemla, D.; Swanson, W.; Zurek, E.; Szczepankiewicz, S.; Kozik, M. Dimerization of Cobalt-Substituted Keggin Phosphotungstate, [PW₁₁O₃₉Co(X)]⁵⁻, in Nonpolar Solvents. *J. Coord. Chem.* **2014**, 67 (17), 2830–2842.
147. Paul, J.; Page, P.; Sauers, P.; Ertel, K.; Pasternak, C.; Lin, W.; Kozik, M. Transition-Metal-Substituted Heteropoly Anions in Nonpolar Solvents — Structures and Interaction with Carbon Dioxide. In *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*; Yamase, T., Pope, M. T., Eds.; Nanostructure Science and Technology; Springer US, **2002**; pp 205–215.
148. Colvin, M. T.; Kozik, M.; Szczepankiewicz, S. H. Photochemical Reduction of Transition Metal Substituted Heteropoly Anions in Nonpolar Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (21), 10576–10580.
149. Abbott, A. Electrochemistry in Media of Low Dielectric Constant. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22 (6), 435–440.
150. Pickett, C. J. A Simple Hydrocarbon Electrolyte: Completing the Electron-Transfer Series [Fe₄S₄(SPh)₄]^{1-2-β-4-}. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1985 (6), 323–326.
151. Michael T. Pope; Joseph L. Samonte. Derivatization of Polyoxotungstates in Aqueous Solution. Exploration of the Kinetic Stability of cobalt(II)- and cobalt(III) Derivatives of Lacunary Anions with Pyridine and Pyridine-Type Ligands. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 802–808.
152. Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 307–326.
153. Blanchard, S.; Vezin, H. Unpubl. Results.
154. Pope, M. T.; Varga, G. M. Heteropoly Blues. I. Reduction Stoichiometries and Reduction Potentials of Some 12-Tungstates. *Inorg. Chem.* **1966**, 5 (7), 1249–1254.
155. Pope, M. T.; Papaconstantinou, E. Heteropoly Blues. II. Reduction of 2:18-Tungstates. *Inorg. Chem.* **1967**, 6 (6), 1147–1152.
156. Rinfray, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A. A Covalent Polyoxomolybdate-Based Hybrid with Remarkable Electron Reservoir Properties. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (62), 8575.
157. Maeda, K.; Himeno, S.; Osakai, T.; Saito, A.; Hori, T. A Voltammetric Study of Keggin-Type Heteropolymolybdate Anions. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 364 (1–2), 149–154.
158. Nambu, J.; Ueda, T.; Guo, S.-X.; Boas, J. F.; Bond, A. M. Detailed Voltammetric and EPR Study of Protonation Reactions Accompanying the One-Electron Reduction of Keggin-Type Polyoxometalates, [XV^MM₁₁O₄₀]⁴⁻ (X = P, As; M = Mo, W) in Acetonitrile. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (31), 7364.

159. Way, D. M.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. Multielectron Reduction of α -[S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻ in Aprotic and Protic Media: Voltammetric Studies. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (13), 2826–2833.
160. Blanchard, S.; Faham, M. Unpubl. Results.
161. Sullivan, B. P.; Bolinger, C. M.; Conrad, D.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. One- and Two-Electron Pathways in the Electrocatalytic Reduction of CO₂ by Fac-Re(bpy)(CO)₃Cl (Bpy = 2,2-Bipyridine). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1985 (20), 1414 – 1416.
162. Smieja, J. M.; Benson, E. E.; Kumar, B.; Grice, K. A.; Seu, C. S.; Miller, A. J. M.; Mayer, J. M.; Kubiak, C. P. Kinetic and Structural Studies, Origins of Selectivity, and Interfacial Charge Transfer in the Artificial Photosynthesis of CO. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, 109 (39), 15646–15650.
163. Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (11), 4419–4425.
164. Hu, B.; Stancovski, V.; Morton, M.; Suib, S. L. Enhanced Electrocatalytic Reduction of CO₂/H₂O to Paraformaldehyde at Pt/metal Oxide Interfaces. *Appl. Catal. Gen.* **2010**, 382 (2), 277–283.
165. Gambarotta, S.; Strologo, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. Stepwise Reduction of Carbon Dioxide to Formaldehyde and Methanol: Reactions of Carbon Dioxide and Carbon Dioxide like Molecules with hydridochlorobis(cyclopentadienyl)zirconium(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (22), 6278–6282.
166. Ettedgui, J.; Diskin-Posner, Y.; Weiner, L.; Neumann, R. Photoreduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with Hydrogen Catalyzed by a Rhenium(I) Phenanthroline–Polyoxometalate Hybrid Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (2), 188–190.
167. Sattari, D.; Hill, C. L. Photochemical Dehalogenation of Carbon Tetrachloride by Alcohols Catalysed by Polyoxotungstates. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1990 (8), 634–635.
168. Sattari, D.; Hill, C. L. Catalytic Carbon-Halogen Bond Cleavage Chemistry by Redox-Active Polyoxometalates. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (11), 4649–4657.
169. Girardi, M.; Blanchard, S.; Griveau, S.; Simon, P.; Fontecave, M.; Bedioui, F.; Proust, A. Electro-Assisted Reduction of CO₂ to CO and Formaldehyde by (TOA)₆[α -SiW₁₁O₃₉Co()] Polyoxometalate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (22), 3642–3648.
170. Gabb, D.; Pradeep, C. P.; Boyd, T.; Mitchell, S. G.; Miras, H. N.; Long, D.-L.; Cronin, L. A General Route for the Transfer of Large, Highly-Charged Polyoxometalates from Aqueous to Organic Phase. *Polyhedron* **2013**, 52, 159–164.
171. Parkin, A.; Seravalli, J.; Vincent, K. A.; Ragsdale, S. W.; Armstrong, F. A. Rapid and Efficient Electrocatalytic CO₂/CO Interconversions by Carboxydotherrmus Hydrogenoformans CO Dehydrogenase I on an Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (34), 10328–10329.
172. Jeoung, J.-H.; Dobbek, H. Carbon Dioxide Activation at the Ni,Fe-Cluster of Anaerobic Carbon Monoxide Dehydrogenase. *Science* **2007**, 318 (5855), 1461–1464.
173. Shi, J.; Jiang, Y.; Jiang, Z.; Wang, X.; Wang, X.; Zhang, S.; Han, P.; Yang, C. Enzymatic Conversion of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (17), 5981–6000.
174. Shimogawa, R.; Takao, T.; Konishi, G.; Suzuki, H. Photochemical Reaction of Diruthenium Tetrahydride-Bridged Complexes with Carbon Dioxide: Insertion of CO₂ into a Ru – H Bond versus C=O Double-Bond Cleavage. *Organometallics* **2014**, 33 (19), 5066 – 5069.
175. Palit, C. M.; Graham, D. J.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. Reduction of CO₂ to Free CO by a Pd(I)-Pd(I) Dimer. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (85), 12840–12842.
176. Krogman, J. P.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. Activation of CO₂ by a Heterobimetallic Zr/Co Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (37), 14582–14585.

177. Man, M. L.; Zhou, Z.; Ng, S. M.; Lau, C. P. Synthesis, Characterization and Reactivity of Heterobimetallic Complexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)Ru(CO)($\mu\text{-dppm}$)M(CO)₂($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) (R = H, CH₃; M = Mo, W). Interconversion of Hydrogen/carbon Dioxide and Formic Acid by These Complexes. *Dalton Trans* **2003**, 2003 (19), 3727–3735.
178. Gambarotta, S.; Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F. Carbon Dioxide Fixation: Bifunctional Complexes Containing Acidic and Basic Sites Working as Reversible Carriers. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (19), 5082–5092.
179. Bagherzadeh, S.; Mankad, N. P. Catalyst Control of Selectivity in CO₂ Reduction Using a Tunable Heterobimetallic Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (34), 10898–10901.
180. Mazzacano, T. J.; Mankad, N. P. Base Metal Catalysts for Photochemical C–H Borylation That Utilize Metal–Metal Cooperativity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (46), 17258–17261.
181. Téazéa, A.; Hervéa, G.; Finke, R. G.; Lyon, D. K. α -, β -, and γ -Dodecatungstosilicic Acids: Isomers and Related Lacunary Compounds. In *Inorganic Syntheses*; Ginsberg, A. P., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., **1990**; pp 85–96.
182. Ruhlmann, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. Di- and Tricobalt Dawson Sandwich Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemical Behavior of Na₁₈[(NaOH₂)₂Co₂(P₂W₁₅O₅₆)₂] and Na₁₇[(NaOH₂)Co₃(H₂O)(P₂W₁₅O₅₆)₂]. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (15), 3811–3819.
183. Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. Multi-Iron Wells–Dawson Heteropolytungstates. Electrochemical Probing of Siderophoric Behavior in Sandwich-Type Complexes. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (10), 3257–3263.
184. Mbomekalle, I. M.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Berthet, P.; Keita, B.; Nadjo, L. Rational Synthesis, Structure, Magnetism and Electrochemistry of Mixed Iron–Nickel-Containing Wells–Dawson-Fragment-Based Sandwich-Type Polyoxometalates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (34), 5194–5204.
185. Mbomekalle, I. M.; Cao, R.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Anderson, T. M. Synthesis, Structural Characterization, and Electrocatalytic Studies of A β β α -(Zn^{II}OH₂)₂(Fe^{III})₂(X₂W₁₅O₅₆)₂₁₄- (X = P or As). *Comptes Rendus Chim.* **2005**, 8 (6–7), 1077–1086.
186. Doungmene, F.; Aparicio, P. A.; Ntienoue, J.; Mezui, C. S. A.; de Oliveira, P.; López, X.; Mbomekallé, I. M. Electrochemical Behaviour of Mixed D Metal-Iron Containing Wells-Dawson Sandwich-Type Complexes: [(FeOH₂)₂M₂(X₂W₁₅O₅₆)₂]ⁿ⁻ and [(MOH₂)₂Fe₂(X₂W₁₅O₅₆)₂]ⁿ⁻ (M = Cr^{III}, Mn^{III}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, X = As^V or P^V and N = 12 or 14). *Electrochimica Acta* **2014**, 125, 674–682.
187. Schaming, D.; Canny, J.; Boubekour, K.; Thouvenot, R.; Ruhlmann, L. An Unprecedented Trinuclear Dawson Sandwich Complex with Internal Lacuna: Synthesis and ³¹P NMR Spectroscopic Analysis of the Symmetrical [NaNi₃(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ and [CoNi₃(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ Anions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (33), 5004–5009.
188. Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R. Mixed-Metal Dawson Sandwich Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Electrochemical Behaviour of Na₁₆[M^{II}Co₃(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂] (M = Mn, Co, Ni, Zn and Cd). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007 (11), 1493–1500.
189. Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R. Electrochemical and Electrocatalytic Investigations on the Trimanganese Sandwich Complex [NaMn³(H²O)₂(P²W¹⁵O⁵⁶)₂]¹⁷⁻. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 603 (2), 260–268.

190. Ruhlmann, L.; Canny, J.; Vaissermann, J.; Thouvenot, R. Mixed-Metal Sandwich Complexes $[M^{II}_2(H_2O)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ ($M^{II} = Co, Mn$): Synthesis and Stability. The Molecular Structure of $[M^{II}_2(H_2O)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$. *Dalton Trans.* **2004**, 2004, 794–800.
191. Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. Electron Transfer Behavior of Multi-Iron Sandwich-Type Polyoxometalates and Electrocatalytic Reduction Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (17), 3462–3475.
192. Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W. A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. Lacunary Wells–Dawson Sandwich Complexes – Synthesis, Characterization, and Stability Studies of Multi-Iron Species. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (21), 3924–3928.
193. Ruhlmann, L.; Nadjo, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. Di- and Tetranuclear Dawson-Derived Sandwich Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemical Behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002 (4), 975–986.
194. Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. Reactions of Trivacant Wells–Dawson Heteropolytungstates. Ionic Strength and Jahn–Teller Effects on Formation in Multi-Iron Complexes. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (9), 2477–2488.
195. Zhang, X.; Anderson, T. M.; Chen, Q.; Hill, C. L. A Baker–Figgis Isomer of Conventional Sandwich Polyoxometalates. $H_2Na_{14}[Fe^{III}_2(NaOH)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$, a Diiron Catalyst for Catalytic H_2O_2 -Based Epoxidation. *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (3), 418–419.
196. Sato, R.; Suzuki, K.; Sugawa, M.; Mizuno, N. Heterodinuclear Lanthanoid-Containing Polyoxometalates: Stepwise Synthesis and Single-Molecule Magnet Behavior. *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19 (39), 12982–12990.
197. Ammam, M.; Mbomekalle, I.-M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Fransaer, J. Electrochemical Behavior and Electrocatalytic Properties towards Hydrogen Peroxide, Dioxygen and Nitrate of the Polyanions $[(Ni^{II}OH_2)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ ($X = P^V$ or As^V): A Comparative Study. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 647 (2), 97–102.
198. Fang, X.; Kögerler, P. A Polyoxometalate-Based Manganese Carboxylate Cluster. *Chem. Commun.* **2008**, 2008 (29), 3396–3398.
199. Fang, X.; Kögerler, P. PO43--Mediated Polyoxometalate Supercluster Assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (42), 8123–8126.
200. Dutta, D.; Jana, A. D.; Debnath, M.; Mostafa, G.; Clérac, R.; Tojal, J. G.; Ali, M. Design of Tri-Substituted Dodecatungstosilicate from a Trilacunary Silicotungstate by Insertion of Manganese Ions of $[Mn_3(\mu^3-O)(2-Cl-benzoato)_6(py)_3]$: Synthesis, Structure, Redox and Magnetic Studies. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010 (35), 5517–5522.
201. Tasiopoulos, A. J.; Milligan, Paul L.; Abboud, K. A.; O'Brien, T. A.; Christou, G. Mixed Transition Metal–Lanthanide Complexes at High Oxidation States: Heteronuclear $Ce^{IV}Mn^{IV}$ Clusters. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (23), 9678–9691.
202. Ribas, J.; Albela, B.; Stoeckli-Evans, H.; Christou, G. Synthesis and Magnetic Properties of Six New Trinuclear Oxo-Centered Manganese Complexes of General Formula $[Mn_3O(X-benzoato)_6L_3]$ ($X = 2-F, 2-Cl, 2-Br, 3-F, 3-Cl, 3-Br$; $L =$ Pyridine or Water) and Crystal Structures of the 2-F, 3-Cl, and 3-Br Complexes. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (11), 2352–2360.
203. Blake, A. B.; Yavari, A.; Hatfield, W. E.; Sethulekshmi, C. N. Magnetic and Spectroscopic Properties of Some Heterotrinnuclear Basic Acetates of chromium(III), iron(III), and Divalent Metal Ions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1985 (12), 2509–2520.

204. Johnson, M. K.; Cannon, R. D.; Powell, D. B. Vibrational Spectra of Carboxylato complexes—IV. Mixed-Metal and Mixed-Valence Oxo-Trinuclear Complexes. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1982**, 38 (3), 307–315.
205. Vrabel, H.; Hasegawa, T.; Oliveira, E. de; Nunes, F. S. A New Facile High Yield Preparative Route for Mixed-Trinuclear Acetate Clusters. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9 (2), 208–211.
206. Oh, S. M.; Henderickson, D. N.; Hassett, K. L.; Davis, R. E. Valence-Detrapping Modes for Electron Transfer in the Solid State of Mixed-Valence, Oxo-Centered, Trinuclear Iron Acetate Complexes: Ray Structure and Physical Data for $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(4\text{-Et-py})_3](4\text{-Et-Py})$. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (26), 8009–8018.
207. Earnshaw, A.; Figgis, B. N.; Lewis, J. Chemistry of Polynuclear Compounds. Part VI. Magnetic Properties of Trimeric Chromium and Iron Carboxylates. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1966 (0), 1656–1663.
208. Orgel, L. E. Structure of the Trinuclear Basic Acetates. *Nature* **1960**, 187 (4736), 504–505.
209. Liu, J.; Ortéga, F.; Sethuraman, P.; Katsoulis, D. E.; Costello, C. E.; Pope, M. T. Trimetallo Derivatives of Lacunary 9-Tungstosilicate Heteropolyanions. Part 1. Synthesis and Characterization. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1992 (12), 1901.
210. Anderson, T. M.; Neiwert, W. A.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. Multi-Iron Silicotungstates: Synthesis, Characterization, and Stability Studies of Polyoxometalate Dimers. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (23), 7353–7358.
211. Anderson, T. M.; Cao, R.; Neiwert, W. A.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L. Structural and Electrochemical Studies of Dimerization and Rotational Isomerization in Multi-Iron Silicotungstates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005 (9), 1770–1775.
212. Bi, L.-H.; Kortz, U.; Nellutla, S.; Stowe, A. C.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Keita, B.; Nadjo, L. Structure, Electrochemistry, and Magnetism of the Iron(III)-Substituted Keggin Dimer, $[\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{A}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_2)]^{11-}$. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (4), 896–903.
213. Mizuno, N.; Hirose, T.; Tateishi, M.; Iwamoto, M. Synthesis of $[\text{PW}_9\text{O}_{37}\{\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{OAc})_3\}]^{(9+x)-}$ (X = Predominantly 1) and Oxidation Catalysis by the Catalyst Precursor. *J. Mol. Catal.* **1994**, 88 (2), L125–L131.
214. Mizuno, N.; Nozaki, C.; Hirose, T.; Tateishi, M.; Iwamoto, M. Liquid-Phase Oxygenation of Hydrocarbons with Molecular Oxygen Catalyzed by Fe₂Ni-Substituted Keggin-Type Heteropolyanion. *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, 117 (1–3), 159–168.
215. Thouvenot, R.; Fournier, M.; Franck, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 3. Isomerism in molybdenum(VI) and tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorg. Chem.* **1984**, 23 (5), 598–605.
216. Ibrahim, M.; Haider, A.; Xiang, Y.; Bassil, B. S.; Carey, A. M.; Rullik, L.; Jameson, G. B.; Doungmene, F.; Mbomekallé, I. M.; Oliveira, P. de TetradeCANuclear Iron(III)-Oxo Nanoclusters Stabilized by Trilacunary Heteropolyanions. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (13), 6136–6146.
217. Oms, O.; Dolbecq, A.; Mialane, P. Diversity in Structures and Properties of 3d-Incorporating Polyoxotungstates. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7497–7536.
218. Teeter, T. E.; Rysselberghe, P. V. Reduction of Carbon Dioxide on Mercury Cathodes. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22 (4), 759–760.
219. Paik, W.; Andersen, T. N.; Eyring, H. Kinetic Studies of the Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide on the Mercury Electrode. *Electrochimica Acta* **1969**, 14 (12), 1217–1232.
220. Udupa, K. S.; Subramanian, G. S.; Udupa, H. V. K. The Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *Electrochimica Acta* **1971**, 16 (9), 1593–1598.

221. Finke, R. G.; Rapko, B.; Domaille, P. J. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analog. 2. 1,2,3- β -SiW₉V₃O₄₀⁷⁻ Supported CpTi³⁺, (Bu₄N)₄[CpTi.SiW₉V₃O₄₀]. *Organometallics* **1986**, 5 (1), 175–178.
222. Matsuki, Y.; Hoshino, T.; Takaku, S.; Matsunaga, S.; Nomiya, K. Synthesis and Molecular Structure of a Water-Soluble, Dimeric Tri-Titanium(IV)-Substituted Wells-Dawson Polyoxometalate Containing Two Bridging (C₅Me₅)Rh²⁺ Groups. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (23), 11105–11113.
223. Nomiya, K.; Sakai, Y.; Hasegawa, T. Synthesis and Spectroscopic Characterization of 1,2-Divanadium(v)-Substituted α -Dawson Polyoxotungstate-Based 1 : 1-Type Cp*Rh²⁺ Complex Showing Three Different Supporting Sites of the Cp*Rh²⁺ Group. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2002 (2), 252.
224. Nomiya, K.; Nozaki, C.; Kaneko, M.; Finke, R. G.; Pohl, M. The All-Sodium Salt of a Polyoxoanion-Supported Organometallic Complex: Synthesis and Characterization of Na₇[(η^5 -C₅H₅)Rh·PW₂W₁₅Nb₃O₆₂].7DMSO.5H₂O. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 505 (1), 23–28.
225. Bakri, R.; Booth, A.; Harle, G.; Middleton, P. S.; Wills, C.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Errington, R. J. Rational Addition of Capping Groups to the Phosphomolybdate Keggin Anion [PMo₁₂O₄₀]³⁻ by Mild, Non-Aqueous Reductive Aggregation. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (22), 2779–2781.
226. Müller, A.; Beugholt, C.; Kögerler, P.; Bögge, H.; Bud'ko, S.; Luban, M. [Mo^V₁₂O₃₀(μ^2 -OH)₁₀H₂{Ni^{II}(H₂O)₃}]₄, a Highly Symmetrical ϵ -Keggin Unit Capped with Four NiII Centers: Synthesis and Magnetism. *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (23), 5176–5177.
227. Muller, A.; Koop, M.; Schiffels, P.; Bogge, H. [{Mo^{VI}₈V^{IV}₄O₃₆(V^{VO}O₄)(V^{VO}O₂)₂}]⁷ⁿ⁻: Capped α -Keggin Fragments Linked to a Chain. *Chem. Commun. Camb.* **1997**, 1997, 1715–1716.
228. Mialane, P.; Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Secheresse, F. [ϵ -PMo₁₂O₃₆(OH)₄{La(H₂O)₄}]⁵⁺: The First ϵ -PMo₁₂O₄₀ Keggin Ion and Its Association with the Two-Electron-Reduced α -PMo₁₂O₄₀ Isomer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2398–2401.
229. Yuan, M.; Li, Y.; Wang, E.; Tian, C.; Wang, L.; Hu, C.; Hu, N.; Jia, H. Modified Polyoxometalates: Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of Three Novel Reduced and Capped Keggin Derivatives Decorated by Transition Metal Complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3670–3676.
230. Filowitz, M.; Ho, R. K. C.; Klemperer, W. G.; Shum, W. Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polyoxometalates. 1. Sensitivity and Resolution. *Inorg. Chem.* 1979, 18 (1), 93–103.
231. Knoth, W. H.; Harlow, R. L. New Tungstophosphates: Cs₆W₅P₂O₂₃, Cs₇W₁₀PO₃₆, and Cs₇Na₂W₁₀PO₃₇. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (7), 1865–1867.
232. Dablemont, C. Fonctionnalisation de Polyoxometallates À Structure de Keggin : Introduction de Liaisons Métal-Azote Multiples; phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2003**.
233. Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F. Organometallic Oxides: Lacunary Lindqvist-Type Polyanion-Supported Cyclopentadienylrhodium Complex Fragments. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32 (1), 115–116.
234. Villanneau, R.; Proust, A.; Robert, F.; Villain, F.; Verdager, M.; Gouzerh, P. Polyoxoanion-Supported Pentamethylcyclopentadienylrhodium Complexes: Syntheses and Structural Characterization by EXAFS. *Polyhedron* **2003**, 22, 1157–1165.
235. Ho, R. K. C.; Klemperer, W. G. Polyoxoanion Supported Organometallics: Synthesis and Characterization of α [(η^5 -C₅H₅)Ti(PW₁₁O₃₉)]⁴⁻. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (21), 6772–6774.

236. Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Malik, S. A.; Weakley, T. J. R. Triheteropolyanions Containing copper(II), manganese(II), or manganese(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32 (12), 3875–3890.
237. Knoth, W. H. Derivatives of Heteropolyanions. 1. Organic Derivatives of $W_{12}SiO_{40}^{4-}$, $W_{12}PO_{40}^{3-}$, and $Mo_{12}SiO_{40}^{4-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (3), 759–760.
238. Artero, V.; Laurencin, D.; Villanneau, R.; Thouvenot, R.; Herson, P.; Gouzerh, P.; Proust, A. Synthesis, Characterization, and Photochemical Behavior of $\{Ru(\text{arene})\}^{2+}$ Derivatives of α - $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$: An Organometallic Way to Ruthenium-Substituted Heteropolytungstates. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (8), 2826–2835.
239. Laurencin, D.; Villanneau, R.; Gérard, H.; Proust, A. Experimental and Theoretical Study of the Regiospecific Coordination of RuII and OsII Fragments on the Lacunary Polyoxometalate $[\alpha$ - $PW_{11}O_{39}]^{7-}$. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 (19), 6345–6355.
240. Ogo, S.; Miyamoto, M.; Ide, Y.; Sano, T.; Sadakane, M. Hydrothermal and Solid-State Transformation of Ruthenium-Supported Keggin-Type Heteropolytungstates $[XW_{11}O_{39}\{Ru^{\text{II}}(\text{benzene})(H_2O)\}]^n$ (X = P (N = 5), Si (N = 6), Ge (N = 6)) to Ruthenium-Substituted Keggin-Type Heteropolytungstates. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9901–9907.
241. Nsouli, N. H.; Chubarova, E. V.; Al-Oweini, R.; Bassil, B. S.; Sadakane, M.; Kortz, U. Organoruthenium-Containing Heteropoly-23-Tungstate Family $[\{Ru(L)\}_2(\alpha\text{-}XW_{11}O_{39})_2WO_2]^{m-}$ (L = Benzene, P-Cymene; X = Ge-IV, Si-IV, m=10; B-III, m=12). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (10–11), 1742–1747.
242. Laurencin, D.; Proust, A.; Gérard, H. Theoretical Study of the Relative Stabilities of the α/β_3 - $[XW_{11}O_{39}]^{m-}$ Lacunary Polyoxometalates (X = P, Si). *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (17), 7888–7893.
243. Blaser, H.-U.; Malan, C.; Pugin, B.; Spindler, F.; Steiner, H.; Studer, M. Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345 (1–2), 103–151.
244. Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. The Preparation and Properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and Some Reactions Thereof Including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and Their Derivatives. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1966 (0), 1711–1732.
245. Inoue, Y.; Izumida, H.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H. Catalytic Fixation of Carbon Dioxide to Formic Acid by Transition-Metal Complexes Under Mild Conditions. *Chem. Lett.* **1976**, 5 (8), 863–864.
246. Beydoun, K.; vom Stein, T.; Klankermayer, J.; Leitner, W. Ruthenium-Catalyzed Direct Methylation of Primary and Secondary Aromatic Amines Using Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (36), 9554–9557.
247. Li, Y.; Sorribes, I.; Yan, T.; Junge, K.; Beller, M. Selective Methylation of Amines with Carbon Dioxide and H_2 . *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (46), 12156–12160.
248. Schleker, P. P. M.; Honeker, R.; Klankermayer, J.; Leitner, W. Catalytic Dehydrogenative Amide and Ester Formation with Rhenium–Triphos Complexes. *ChemCatChem* **2013**, 5 (7), 1762–1764.
249. Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Kasuga, K. Half-Sandwich Complexes with 4,7-Dihydroxy-1,10-Phenanthroline: Water-Soluble, Highly Efficient Catalysts for Hydrogenation of Bicarbonate Attributable to the Generation of an Oxyanion on the Catalyst Ligand. *Organometallics* **2004**, 23 (7), 1480–1483.
250. Creutz, C.; Chou, M. H. Hydricities of d^6 Metal Hydride Complexes in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (8), 2794–2795.

251. Steckhan, E.; Herrmann, S.; Ruppert, R.; Dietz, E.; Frede, M.; Spika, E. Analytical Study of a Series of Substituted (2,2'-bipyridyl)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium and -Iridium Complexes with Regard to Their Effectiveness as Redox Catalysts for the Indirect Electrochemical and Chemical Reduction of NAD(P)⁺. *Organometallics* **1991**, 10 (5), 1568–1577.
252. Savourey, S.; Lefevre, G.; Berthet, J.-C.; Thuery, P.; Genre, C.; Cantat, T. Efficient Disproportionation of Formic Acid to Methanol Using Molecular Ruthenium Catalysts. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2014**, 53 (39), 10466–10470.
253. Kölle, U.; Grützel, M. Organometallic Rhodium(III) Complexes as Catalysts for the Photoreduction of Protons to Hydrogen on Colloidal TiO₂. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26 (6), 567–570.
254. Chambers, M. B.; Wang, X.; Elgrishi, N.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Bonnefoy, J.; Canivet, J.; Quadrelli, E. A.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-Based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. *ChemSuschem* **2015**, 8 (4), 603–608.
255. Kölle, U.; Kang, B.-S.; Infelta, P.; Comte, P.; Grätzel, M. Elektrochemische Und Pulsradiolytische Reduktion von (Pentamethylcyclopentadienyl)(polypyridyl)rhodium-Komplexen. *Chem. Ber.* **1989**, 122 (10), 1869–1880.
256. Ladwig, M.; Kaim, W. Spectroscopic and Electrochemical Properties of the Isomeric Bidiazine Complexes [(C₅Me₅)CpRh(bdz)]⁺ and (C₅Me₅)Rh(bdz) and Their Relevance to the Catalysis of the 2 H⁺ → H₂ Reaction by 2,2'-Bipyridine Analogues. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419 (1–2), 233–243.
257. Chardon-Noblat, S.; Cosnier, S.; Deronzier, A.; Vlachopoulos, N. Electrochemical Properties of [(C₅Me₅)Rh^{III}(L)Cl]⁺ Complexes (L = 2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline Derivatives) in Solution in Related Polypyrrolic Films. Application to Electrocatalytic Hydrogen Generation. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 352 (1), 213–228.
258. Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; Tingry, S. (Pentamethylcyclopentadienyl)(polypyridyl) Rhodium and Iridium Complexes as Electrocatalysts for the Reduction of Protons to Dihydrogen and the Hydrogenation of Organics. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 540 (1–2), 105–111.
259. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Vlachopoulos, N. Carbon/poly {pyrrole-[(C₅Me₅)Rh^{III}(bpy)Cl]⁺} Modified Electrodes; a Molecularly-Based Material for Hydrogen Evolution (Bpy = 2,2'-Bipyridine). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1989 (17), 1259 – 1261.
260. Artero, V.; Proust, A.; Herson, P.; Villain, F.; Cartier dit Moulin, C.; Gouzerh, P. Synthesis and Characterization of the First Carbene Derivative of a Polyoxometalate. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (37), 11156–11157.
261. Keana, J.; Ogan, M. Functionalized Keggin-Type and Dawson-Type Cyclopentadienyltitanium Heteropolytungstate Anions - Small, Individually Distinguishable Labels for Conventional Transmission Electron-Microscopy .1. Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (25), 7951–7957.
262. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (2), 207–216.
263. Pitman, C. L.; Finster, O. N. L.; Miller, A. J. M. Cyclopentadiene-Mediated Hydride Transfer from Rhodium Complexes. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (58), 9105–9108.

264. Quintana, L. M. A.; Johnson, S. I.; Corona, S. L.; Villatoro, W.; Goddard, W. A.; Takase, M. K.; VanderVelde, D. G.; Winkler, J. R.; Gray, H. B.; Blakemore, J. D. Proton–hydride Tautomerism in Hydrogen Evolution Catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, 113 (23), 6409–6414.
265. Abura, T.; Ogo, S.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S. Isolation and Crystal Structure of a Water-Soluble Iridium Hydride: A Robust and Highly Active Catalyst for Acid-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Carbonyl Compounds in Acidic Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (14), 4149–4154.
266. Villanneau, R.; Proust, A.; Robert, F.; Gouzerh, P. Coordination Chemistry of the Soluble Metal Oxide Analogue $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4(\text{NO})]^{3-}$ with Manganese Carbonyl Species. *Chem. - Eur. J.* **2003**, 9, 1982–1990.
267. Besecker, C. J.; Klemperer, W. G. Polyoxoanion-Supported Metal Carbonyls: Syntheses of the $[(\text{OC})_3\text{M}(\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19})]^{3-}$ Anions (M = Rhenium and Manganese). *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7598–7600.
268. Besecker, C. J.; Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Thompson, M. R. Synthesis and Structure of the $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{cis-Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19})]^{3-}$ and $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{cis-Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19})]^{3-}$ Anions. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (1), 44–50.
269. Villanneau, R.; Delmont, R.; Proust, A.; Gouzerh, P. Merging Organometallic Chemistry with Polyoxometalate Chemistry. *Chem. - Eur. J.* **2000**, 6, 1184–1192.
270. WANG, J.; LI, J.; NIU, J. Synthesis and Structural Characterization of Manganese Carbonyl Incorporated Polyoxomolybdate $(\text{N-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_2(\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3)_2\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]$. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2008**, 24 (6), 675–678.
271. Niu, J.; Yang, L.; Zhao, J.; Ma, P.; Wang, J. Novel Octatungstate-Supported Tricarbonyl Metal Derivatives: $\{[\text{H}_2\text{W}_8\text{O}_{30}][\text{M}(\text{CO})_3]_2\}^{8-}$ (M = Mn^I and Re^I). *Dalton Trans.* **2011**, 40 (33), 8298–8300.
272. Zhao, J.; Wang, J.; Zhao, J.; Ma, P.; Wang, J.; Niu, J. Two Novel Trivacant Keggin-Type Polytungstates Supported Manganese Carbonyl Derivatives Synthesized by Degradation of Metastable $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (X = Ge^{IV}, Si^{IV}). *Dalton Trans.* **2012**, 41 (19), 5832–5837.
273. Liu, Y.; Zhang, Y.; Ma, P.; Dong, Y.; Niu, J.; Wang, J. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Trivacant-Keggin-Polyoxometalate-Based Carbonyl Manganese Derivative. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 56, 45–47.
274. Zhao, C.; Huang, Z.; Rodríguez-Córdoba, W.; Kambara, C. S.; O'Halloran, K. P.; Hardcastle, K. I.; Musaev, D. G.; Lian, T.; Hill, C. L. Synthesis and Characterization of a Metal-to-Polyoxometalate Charge Transfer Molecular Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (50), 20134–20137.
275. Zhang, D.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Hu, X.; Li, L.; Ma, P.; Wang, J.; Niu, J. Octamolybdate-Supported Tricarbonyl Metal Derivatives: $\{[\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{30}]\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2\}^{8-}$ (M = Mn^I and Re^I). *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2696–2699.
276. Zhao, C.; Glass, E. N.; Sumliner, J. M.; Bacsá, J.; Kim, D. T.; Guo, W.; Hill, C. L. Complexation of Metal Carbonyl Units with $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ and $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$: Insights into the Chiral “twisted-Sandwich” Dimeric Structures. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (10), 4040–4047.
277. Zhao, C.; Kambara, C. S.; Yang, Y.; Kaledin, A. L.; Musaev, D. G.; Lian, T.; Hill, C. L. Synthesis, Structures, and Photochemistry of Tricarbonyl Metal Polyoxoanion Complexes, $[\text{X}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2]^{12-}$ (X = Sb, Bi and M = Re, Mn). *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (2), 671–678.
278. Combs-Walker, L. A.; Hill, C. L. Stabilization of the Defect (“lacunary”) Complex Polymolybdophosphate, $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Isolation, Purification, Stability Characteristics, and Metalation Chemistry. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (21), 4016–4026.

279. Gouzerh, P.; Proust, A. Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 77–112.
280. Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. Hybrid Organic–Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (10), 6009–6048.
281. Wei, Y.; Xu, B.; Barnes, C. L.; Peng, Z. An Efficient and Convenient Reaction Protocol to Organoimido Derivatives of Polyoxometalates. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (17), 4083–4084.
282. Jallet, V.; Guillemot, G.; Lai, J.; Bauduin, P.; Nardello-Rataj, V.; Proust, A. Covalent Amphiphilic Polyoxometalates for the Design of Biphasic Microemulsion Systems. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (50), 6610.
283. Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. Functionalization and Post-Functionalization: A Step towards Polyoxometalate-Based Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7605.
284. Bar-Nahum, I.; Neumann, R. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of a Wilkinson's Type Metal-Organic–polyoxometalate Hybrid Compound. *Chem. Commun.* **2003**, 2003 (21), 2690–2691.
285. Jones, S. B.; Terry, C. M.; Lister, T. E.; Johnson, D. C. Determination of Submicromolar Concentrations of Formaldehyde by Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **1999**, 71 (18), 4030–4033.
286. Téazé, A.; Hervé, G.; Finke, R. G.; Lyon, D. K. α -, β -, and γ -Dodecatungstosilicic Acids: Isomers and Related Lacunary Compounds. In *Inorganic Syntheses*; Ginsberg, A. P., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., **1990**; pp 85–96.
287. Charlot, G. *Chimie analytique quantitative* ; Masson et Cie, **1974** : Paris, France, 1974.
288. Tanabe, K.; Matsuda, M. THE MECHANISM OF THE HYDROLYSIS OF METHYLENE CHLORIDE. *J. Res. Inst. Catal. HOKKAIDO Univ.* **1961**, 9 (3), 246–255.

Résumé

Application des dérivés métalliques des Polyoxométallates pour la catalyse d'électroréduction de CO₂

Avec les récents changements climatiques et la mutation de plusieurs secteurs industriels, une meilleure gestion des rejets de dioxyde de carbone (CO₂) est fortement envisagée. De plus en plus d'intérêt est porté sur la valorisation de CO₂ au lieu de son stockage simple. Ainsi, ce projet de thèse s'est focalisé sur l'utilisation de polyoxométallates (POMs) et plus particulièrement ceux substitués par des métaux de transition (TMS-POMs), pour la valorisation de CO₂ via son électroréduction. Cette approche permet par la même occasion d'assurer une meilleure gestion de l'énergie électrique. Différentes structures de TMS-POMs ont été préparés, donnant des POM mono et polysubstitués aux métaux de transition simples, ainsi qu'un POM fonctionnalisé par un complexe organométallique actif pour l'électroréduction de CO₂. Une approche synthétique originale a permis d'obtenir ce dernier complexe, ouvrant la voie à de nouveaux complexes actifs pour l'électroréduction de CO₂. Les propriétés électrochimiques, ainsi que leurs aptitudes à catalyser l'électroréduction de CO₂ ont été évaluées en différents milieux réactionnels. Une vue globale sur l'application potentielle de cette classe de complexe a ainsi été adoptée, montrant notamment la capacité de ces complexes de mener la réduction à 4 électrons et 4 protons de CO₂ en formaldéhyde.

Mots Clés : TMS-POM, catalyse homogène, électroréduction, CO₂, formaldéhyde

Abstract

Uses of metallic derivate of Polyoxometalates for the catalysis of CO₂ electroreduction

With the recent climate change issues and the recent industrial evolutions, a better management of carbon dioxide (CO₂) releases is highly demanded. More and more research is focused on CO₂ industrial uses rather than its mere storage. Thus, this PhD project deals with the use of polyoxometalates (POMs), especially transition metals substituted ones (TMS-POMs), for CO₂ conversion through its électroréduction. This approach allows both a better electrical power and CO₂ release management. Different TMS-POMs structures were prepared, yielding mono and polysubstituted POM with simple transition metal and also functionalized ones with active organometallic complex for CO₂ électroréduction. An original synthetic approach allowed us to achieve this late functionalization, opening the way for new catalysts for CO₂ conversion. Theirs electrochemical properties, as well as their ability to catalyze CO₂ électroréduction were investigated in different reaction media. An overview on the potential application of this complex class has been adopted. Noticeably, it highlighted the ability of these complexes to carry out the 4-electrons and 4-protons reduction of CO₂ to formaldehyde.

Keywords: TMS-POM, homogeneous catalysis, electroreduction, CO₂, formaldehyde