



HAL
open science

Caractérisation électrochimique de nouvelles molécules de polyoxométallates : application à l'électrocatalyse

Amoassi Martin Bossoh

► **To cite this version:**

Amoassi Martin Bossoh. Caractérisation électrochimique de nouvelles molécules de polyoxométallates : application à l'électrocatalyse. Chimie analytique. Université Paris Saclay (COMUE); Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire), 2017. Français. NNT : 2017SACLS196 . tel-01588295

HAL Id: tel-01588295

<https://theses.hal.science/tel-01588295>

Submitted on 15 Sep 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.

NNT : 2017SACLS196

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
ET DE
L'UNIVERSITE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY
PREPAREE A L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N° 571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

M. Amoassi Martin BOSSOH

Caractérisation électrochimique de nouvelles molécules de polyoxométallates :
application à l'électrocatalyse

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 23 août 2017 :

Composition du Jury :

M. Sylvain Franger	Professeur, Université Paris-Sud	Président
M. Emmanuel Ngameni	Professeur, Université Yaoundé I, Cameroun	Rapporteur
M. Olivier Buriez	Chargé de recherche CNRS, Ecole Normale Supérieure-Ulm, Paris	Rapporteur
Mme. Bernadette Avo Bile Ehui	Maître assistant, Université Félix Houphouët-Boigny	Co-directrice de thèse
M. Pedro de Oliveira	Professeur, Université Paris-Sud	Co-directeur de thèse
M. Mbomekalle Israël	Chargé de recherche CNRS, Université Paris-Sud	Invité

Remerciements.

Cette thèse s'est effectuée au Laboratoire de Chimie-Physique (LCP-UMR 8000 CNRS) de l'Université Paris-Sud, au sein de l'équipe « Electrochimie et photo-électrochimie » en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique de l'Unité de Formation et de Recherche (UFR) des Sciences des Structures de la Matière et de Technologie (SSMT) de l'Université Félix Houphouët BOIGNY de Cocody (Côte d'Ivoire), Sous la direction du Pr. Pedro DE OLIVEIRA et du Dr. Bernadette AVO BILE EHUI. Elle a été financée par le Service de Coopération d'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France en Côte d'Ivoire.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ces travaux, Monsieur Emmanuel NGAMENI, Professeur de l'Université Yaoundé I, et Monsieur Olivier BURIEZ, Chargé de recherche au CNRS de l'Ecole Normale Supérieure-Ulm, en leur qualité de rapporteur, ainsi que Monsieur Sylvain FRANGER, Professeur de l'Université Paris-Sud en qualité d'examineur.

Je tiens à remercier Monsieur Mehran MOSTAFAVI, Professeur de l'Université Paris-Sud et ancien Directeur du LCP, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je remercie également Monsieur Philippe MAÎTRE, Professeur de l'Université Paris-Sud, actuel Directeur du LCP, qui a permis que cette thèse se poursuive dans de bonnes conditions.

J'exprime ma profonde gratitude à mes deux directeurs de Thèse, Monsieur Pedro DE OLIVEIRA, Professeur de l'Université Paris-Sud, et Madame Bernadette AVO BILE EHUI, Maître assistant de l'Université Félix Houphouët BOIGNY de Cocody (Côte d'Ivoire), pour avoir accepté de diriger cette Thèse, pour leur disponibilité et leur soutien qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Je tiens sincèrement à remercier Monsieur Israël Martyr MBOMEKALLE, chargé de recherche CNRS à l'Université Paris-Sud, pour tout ce qu'il m'a appris au cours de cette thèse, pour sa disponibilité et ses précieux conseils. MERCI à toi.

Je remercie également Madame Anne-Lucie TEILLOUT, Maître de conférences de l'Université Paris-Sud, pour toute son aide et sa gentillesse.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai collaboré dans le cadre de ce travail; Monsieur Firasat HUSSAIN, Professeur de l'University of Delhi (Inde), pour les synthèses de certains POMs; Monsieur Ulrich KORTZ, Professeur de Jacobs University of Bremen (Allemagne), pour la synthèse d'autres POMs et pour les caractérisations par diffraction des

rayons X sur monocristal; Monsieur Mohamed HAOUAS, chargé de recherche CNRS à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, pour les caractérisations en spectroscopie RMN et Madame Ariane DENISET, Maître de conférences de l'Université Paris-Sud, pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge.

J'en profite pour remercier également l'ensemble du personnel du Laboratoire Chimie Physique de l'Université Paris-Sud, pour leur contribution à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Albert TROKOUREY, Professeur de l'Université Félix Houphouët BOIGNY de Cocody (Côte d'Ivoire) et Directeur du laboratoire de Chimie physique de l'Unité de Formation et de Recherche (UFR) des Sciences des Structures de la Matière et de Technologie (SSMT) de l'Université Félix Houphouët BOIGNY de Cocody (Côte d'Ivoire), pour m'avoir accepté au sein de ce Laboratoire. Je remercie également Madame Edith KWA-KOFFI KOUASSI, Maître de conférences de l'Université Félix Houphouët BOIGNY de Cocody, pour son aide.

Je tiens ensuite à remercier tous mes anciens et nouveaux collègues de travail de l'équipe EPEC, Floriant, Loïc, Charyle et Youngju. Je remercie également tous les différents stagiaires qui sont passés par l'équipe ainsi que tous les doctorants et anciens doctorants du LCP.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel enseignant et administratif du Lycée Municipal de Port-Bouët (Abidjan), pour leurs encouragements.

Je remercie toute ma famille en particulier, mon frère Richard et ma sœur Odette, pour leurs soutiens. J'exprime ma reconnaissance à Leslie Amougou, pour ses encouragements et son soutien inconditionnel. Enfin mes remerciements vont à l'endroit de tous mes amis, Diaby, Arsène, Sylvain, Emilienne, Nathalie et Famien, un grand merci à Jean Kouakou et à sa femme Olgah pour leur gentillesse.

Je prie toute personne qui a contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce mémoire de trouver ici, l'expression de ma profonde reconnaissance.

Liste des publications

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis la publication des articles listés ci-dessous.

1. Gupta, R.; Hussain, F.; Behera, J. N.; **Bossoh, A. M.**; Mbomekalle, I. M.; de Oliveira, P. Syntheses, crystal structure, electrochemistry and luminescence properties of lanthano-germanotungstates. *P. RSC Adv.* **2015**, 5 (121), 99754–99765.
2. Bassil, B. S.; Xiang, Y.; Haider, A.; Hurtado, J.; Novitchi, G.; Powell, A. K.; **Bossoh, A. M.**; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Kortz, U. Heptanickel(II) double-cubane core in wells-dawson heteropolytungstate, $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (12), 2601–2604.
3. Liu, W.; Al-Oweini, R.; Meadows, K.; Bassil, B. S.; Lin, Z.; Christian, J. H.; Dalal, N. S.; **Bossoh, A. M.**; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Iqbal, J.; Kortz, U. Cr^{III}-Substituted Heteropoly-16-Tungstates $[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{B}-\beta\text{-X}^{\text{IV}}\text{W}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (X = Si, Ge): Magnetic, Biological, and Electrochemical Studies. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (21), 10936–10946.
4. Rakesh Gupta, Imran Khan, Firasat Hussain, **A. Martin Bossoh**, Israël M. Mbomekallé, Pedro de Oliveira, Masahiro Sadakane, Chisato Kato, Katsuya Ichihashi, Katsuya Inoue, and Sadafumi Nishihara. Two new sandwich-type manganese {Mn5} substituted polyoxotungstates: syntheses, crystal structures, electrochemistry and magnetic properties. *Inorg. Chem.* **2017**, 56(15), 8759-8767.
5. Bassem S. Bassil, **Amoassi Martin Bossoh**, Masooma Ibrahim, Bernadette Avo Bile, Ali Mougharbel, Zhengguo Lin, Pedro de Oliveira, Israël-Martyr Mbomekalle and Ulrich Kortz. Synthesis, structure and electrochemistry of the dinickel(II)-containing tungstophosphate(V) $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (Accepted by *Current Inorganic Chemistry*. **2017**)

Liste des abréviations

Bpy	Bi-pyridine
CPC	Coulométrie à potentiel contrôlé
CV	Cyclic voltammetry, sigle en anglais de « voltamétrie cyclique »
DFT	Density functional theory, sigle en anglais de « théorie de la fonctionnelle de la densité »
E^{0'}	Potentiel standard apparent
E_{pa}	Potentiel de pic anodique
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique
ECS	Electrode au calomel saturé
EPG	Electrode de carbone pyrolytique
GC	Glassy Carbon, sigle en anglais de « carbone vitreux »
HER	Hydrogen evolution reaction, sigle en anglais de « réaction d'évolution de l'hydrogène »
HPAs	Hétéropolyanions
I_{pa}	Courant de pic anodique
I_{pc}	Courant de pic cathodique
IPAs	Isopolyanions
IR	Infrarouge
MCQ	Microbalance à cristal de quartz
MCQE	Microbalance à cristal de quartz électrochimique
POM	Polyoxométallate
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SCE	Saturated calomel electrode, sigle en anglais de « électrode au calomel saturé »
UV	Ultraviolet

SOMMAIRE

Introduction Générale.	3
Chapitre I : Généralités sur les polyoxométallates.	7
I. Définition et formation.	7
I.1. Définition.	7
I.2. Formation.	7
II. Différentes structures des POMs.	8
II.1. Les isopolyoxométallates $[M_mO_y]^{P-}$	9
II.2. Les hétéropolyoxometallates $[X_xM_mO_y]^{P-}$	9
II.2.1. La structure ANDERSON (M/X = 6/1).	10
II.2.2. La structure KEGGIN (M/X = 12/1).	10
II.2.3. La structure DAWSON (M/X = 18/2).	15
II.3. Autres structures des POMs : Systèmes complexes.	18
II.3.1. Systèmes hybrides incorporant une fonction organique.	18
II.3.2. Structure de type couronne annelée avec une cavité.	21
II.3.3. Les Keplerates et les molécules "géantes".	23
III. Principales propriétés des polyoxométallates.	24
III.1. Propriétés acido-basiques.	24
III.2. Propriétés d'oxydoréduction.	25
III.3. Propriétés spectrales.	25
IV. Quelques applications des POMs.	26
Références bibliographiques	29
Liste des figures	35
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de molécules de polyoxométallates.	39
Introduction.	39
I. Synthèse des précurseurs.	40
I.1. $K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}].14H_2O$	40
I.2. $K_{10}[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}].20H_2O$	41
I.3. $Na_{12}[\alpha-P_2W_{15}O_{56}].18H_2O$	42
I.4. $K_{12}[\alpha-H_2P_2W_{12}O_{48}].24H_2O$	43
I.5. $K_{28}Li_5[\alpha-H_7P_8W_{48}O_{184}].92H_2O$	44
II. Synthèse de POMs contenant des centres nickel (II).	45
II.1. $K_8[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}(Ni^{II}OH_2)].17H_2O$	45
II.2. $Na_{18}[(NaOH)_2Ni^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2].70H_2O$	45

II.3. $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH}_2)(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].48\text{H}_2\text{O}$	46
II.4. $\text{Na}_{16}[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].50\text{H}_2\text{O}$	47
III. Synthèse de POMs contenant des centres Zinc (II).	48
III.1. $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].35\text{H}_2\text{O}$	48
III.2. $\text{Na}_{16}[(\text{Zn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Zn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].50\text{H}_2\text{O}$	49
IV. Caractérisation des POMs.	49
IV.1. Spectroscopie infrarouge.	49
IV.2. Cristallographie par diffraction de rayons X sur monocristal.....	52
V. Les autres POMs étudiés.	55
V.1. POMs contenant des centres Nickel (II).	55
V.2. POMs contenant des centres Chrome (III).	56
V.3. POMs contenant des Lanthanides(III).....	57
V.4. POMs contenant des centres Manganèse(II).	58
Conclusion	61
Références bibliographiques	62
Liste des figures et tableaux	64
Chapitre III : Etudes électrochimiques de molécules de polyoxométallates	69
Introduction	69
I. Caractérisation électrochimique des POMs précurseurs	70
II. Etude de la stabilité en solution à l'aide de la spectroscopie UV-Visible, de la voltamétrie cyclique et de la spectroscopie RMN	75
III. Etude électrochimique de POMs contenant des centres métalliques	80
III.1. Caractérisation électrochimique des POMs contenant du nickel (II).	80
III.1.1. Comparaison des POMs contenant des centres nickel (II) avec leur précurseur. .	81
III.1.2. Etude en fonction du pH.	85
III.1.3. Influence de l'accumulation des centres métalliques.....	87
III.2. Effet de la nature des centres métalliques.....	92
III.2.1. Caractérisation électrochimique des POMs contenant du zinc (II).....	92
III.2.2. Etude Comparative entre les POMs contenant des centres Ni(II) et Zn(II).....	96
III.3. Caractérisation électrochimique des POMs à base de chrome (II).....	98
III.4. Caractérisation électrochimique des POMs contenant des lanthanides.....	104
III.5. Caractérisation électrochimique des POMs à base de manganèse.	108
Conclusion	115
Références bibliographiques	116
Liste des figures et tableaux	118

Chapitre IV : Applications électro-catalytiques des POMs : Réduction des ions NO₂⁻ et NO₃⁻.....	129
Introduction.....	129
I. Réduction électro-catalytique des ions nitrite NO₂⁻.....	131
I.1. [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (NiOH ₂)] ⁸⁻	131
I.2. [(NaOH ₂) ₂ Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁸⁻ , [(NaOH ₂)(NiOH ₂)Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁷⁻ et [(NiOH ₂) ₂ Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	133
I.3. [(ZnOH ₂) ₂ Zn ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	135
II. Réduction électro-catalytique des ions nitrate NO₃⁻.....	137
II.1. [(NiOH ₂) ₂ Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	138
II.2. [Ni ₇ (OH) ₆ (H ₂ O) ₆ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	139
Conclusion.....	141
References bibliographiques.....	142
Liste des figures et tableaux.....	144
Conclusion Générale.....	149
Annexes.....	151

Introduction Générale

Introduction Générale.

La pollution environnementale est un sujet récurrent au cours de ces dernières décennies car les catastrophes naturelles qu'elle provoque ne cessent de s'accroître. Ainsi, de nombreuses résolutions adoptées pour réduire cette pollution, plusieurs techniques permettant d'éliminer les produits toxiques présents dans les eaux ou dans l'air se développent constamment. Pour la détection et l'élimination des polluants, différents procédés physico-chimiques, dont la réduction électro-catalytique, sont fréquemment utilisés. Dans le domaine de l'électro-catalyse, l'utilisation des polyoxométallates (POMs) comme catalyseurs apparaît aujourd'hui comme une voie prometteuse.

Souvent considérés comme des oxydes moléculaires solubles, les polyoxométallates (POMs) sont des clusters d'oxydes métalliques qui sont faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants. Ces composés sont capables d'accumuler et d'échanger un nombre important d'électrons sans changer de structure, ce qui en fait de bons catalyseurs dans de nombreuses réactions redox. En effet, ces dernières années, l'engouement croissant porté sur l'étude de ces POMs a montré leur efficacité dans l'électro-catalyse de nombreuses réactions électrochimiques. Grâce à ses multiples propriétés, cette famille de composés est utilisée pour des applications énergétiques, environnementales ou biologiques.

L'objectif principal de cette thèse consiste en une investigation systématique des propriétés électrochimiques de nouvelles molécules de POMs substitués par des métaux de transition en vue d'applications en électro-catalyse, telles que la réduction des ions nitrite et nitrate. Dans un premier temps, le but est d'étudier l'influence du nombre et de la nature des métaux de transition sur leurs comportements électrochimiques (accumulation et échange d'électrons). Dans un second temps, il sera question d'évaluer l'influence de ces métaux de transition sur les propriétés électro-catalytiques des POMs (surtension, courant catalytique).

Le premier chapitre donne quelques généralités sur les principales structures des POMs, sur les propriétés physico-chimiques de ces molécules et leurs applications dans divers domaines.

Le deuxième chapitre est consacré, dans un premier temps, à la description de la synthèse et à la caractérisation structurale de POMs de type « sandwich » de la famille Dawson contenant des centres métalliques Ni(II) et Zn(II). Dans la deuxième partie du chapitre, nous présentons d'autres structures de composés de type « sandwich » contenant des ligands organiques (acétate, bipyridine) associés à des métaux de transition « d » (Cr^{II} , Co^{II} , Mn^{II} , ...) ou « f » (Pr^{III} , Nd^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} ...).

Introduction Générale

Le troisième chapitre porte sur les caractérisations physico-chimiques (spectroscopie UV – visible et spectroscopie RMN) et électrochimiques des POMs de type « sandwich ». Plusieurs techniques électrochimiques, tels que la voltamétrie cyclique (CV), la coulométrie à potentiel contrôlé (CPC) et la microbalance à cristal de quartz électrochimique (MCQE), ont été utilisées.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre est consacré aux applications en électro-catalyse de quelques POMs de type « sandwich » sélectionnés. Il s'agit d'évaluer les propriétés électro-catalytiques de ces POMs, en phase homogène, pour la réduction des ions nitrite et nitrate.

CHAPITRE I
Généralités sur les polyoxométallates

Chapitre I : Généralités sur les polyoxométallates.

I. Définition et formation.

I.1. Définition.

L'histoire des polyoxométallates (POMs) a débuté en 1826 quand Berzelius découvrit le premier hétéropolysel, le 12-molybdophosphate d'ammonium.¹ Cependant, en 1933, c'est Keggin qui fut le premier à mettre en évidence la structure qui porte son nom, $H_3[PW_{12}O_{40}].5H_2O$, par diffraction de rayons X sur monocristal.² Ces composés n'ont cessé ces dernières années d'attirer une attention croissante, qui se manifeste par l'augmentation du nombre de publications et de brevets qui leur sont consacrés.³ Les polyoxométallates sont considérés comme des oxydes moléculaires résultant de l'assemblage de polyèdre $[MO_y]^{n-}$ où M est un centre métallique. Ils constituent une classe unique de clusters inorganiques, majoritairement anioniques, du type métal-oxygène.

I.2. Formation.

Les POMs sont formés par la polycondensation en milieu acide de monomères $[MO_4]^{n-}$, où M est un métal de transition majoritairement des groupes 5 et 6 ($M = W^{VI}, Mo^{VI}, V^V, Nb^V \dots$), en général à son plus haut état d'oxydation. Ils sont synthétisés et isolés à partir de solutions aqueuses ou non-aqueuses. On distingue les isopolyanions (IPAs), de formule générale $[M_mO_y]^{p-}$, qui sont obtenus lorsque la condensation a lieu entre les oxoanions de même nature, et les hétéropolyanions (HPAs), de formule $[X_xM_mO_y]^{p-}$, obtenus lorsque la condensation se fait autour d'un ou plusieurs hétéroatomes X ($X = P, Si, As, Ge \dots$) de natures différentes.³ Le pH est un paramètre essentiel dans la formation de ces composés polycondensés, ainsi leur synthèse se fait généralement à pH contrôlé (Figure 1). D'autres paramètres peuvent entrer en compte dans la formation de différentes structures, tels que : l'évolution de la température du milieu réactionnel, sa composition (nature du solvant, de l'électrolyte ou des contre-ions), la concentration des réactifs. Cependant, le mécanisme intime de cette formation reste mal connu, même dans les cas où les données complètes sur ces équilibres sont connues. En effet, de nombreux facteurs interviennent sur les équilibres en solution, rendant impossible la spécification des étapes multiples d'une séquence de synthèse, comme c'est le cas en chimie organique. En résumé, la formation des POMs est décrite comme un auto-assemblage d'unités oxométalliques de géométries polyédriques dont les centres sont occupés par l'atome métallique M et les sommets par les atomes d'oxygène. Les plus courants sont les octaèdres (MO_6) et les tétraèdres (MO_4).⁴ Par contre, le mécanisme de dégradation de ces entités est mieux

décrit, il s'agit du relargage en plusieurs étapes d'un ou de plusieurs polyèdres MO_x qui conduit à la formation de lacunes dans la structure des POMs de départ, d'où l'appellation de POMs lacunaires donnée à ces nouvelles entités formées.^{5,6} Ainsi, la stratégie classique pour préparer des polytungstates substitués par les métaux de transition est fondée sur la réaction simple de l'ion métallique sur le polyanion lacunaire.

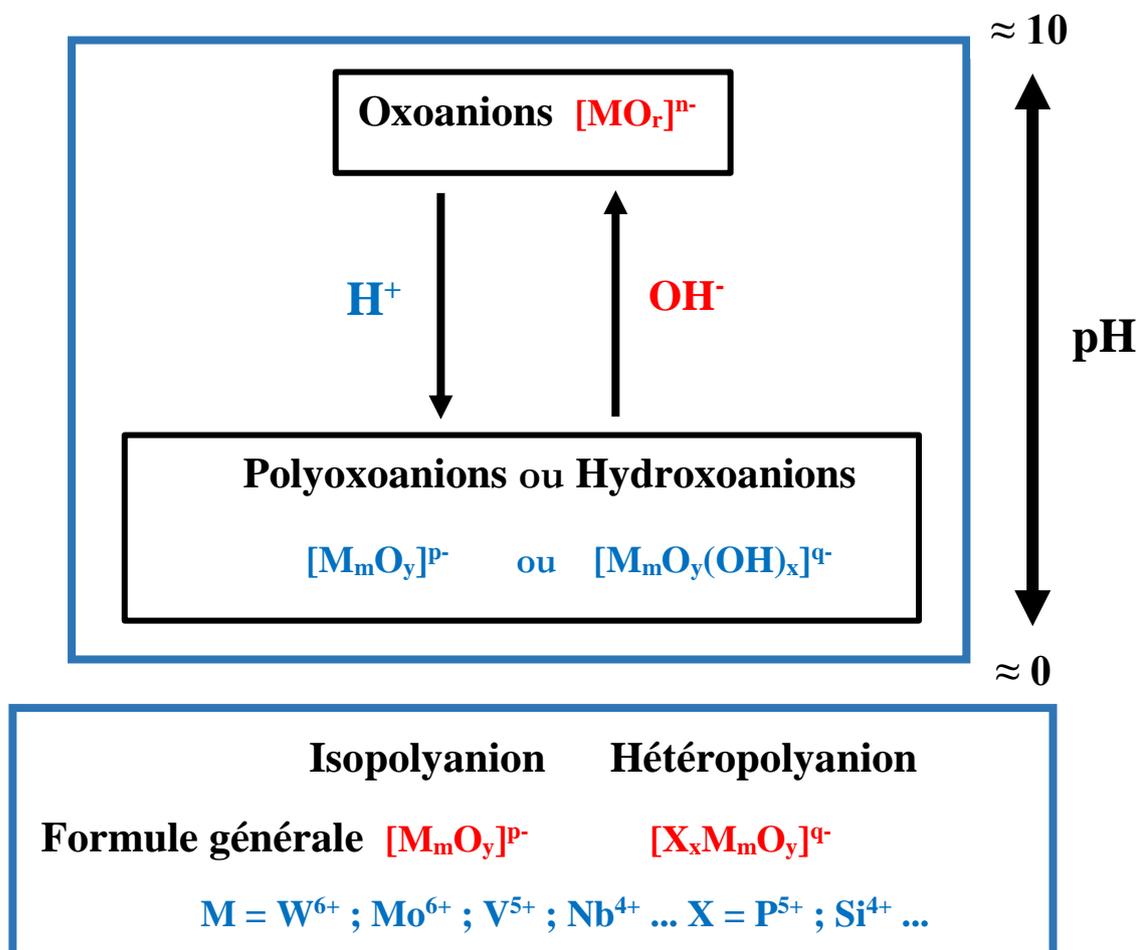


Figure 1 : Formation des POMs.

II. Différentes structures des POMs.

Les structures des POMs sont généralement représentées sous deux formes. Celle dite polyédrique, qui consiste à représenter éléments métalliques et hétéroatomes dans des polyèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Une autre forme dite éclatée fait apparaître les liaisons entre les atomes représentés par des sphères. Il existe deux grandes familles de POMs : les isopolyoxométallates et les hétéropolyoxométallates.

II.1. Les isopolyoxométallates $[M_mO_y]^{p-}$.

Les isopolyoxométallates (isopolyanions) sont composés uniquement de centres métalliques M identiques et d'atomes d'oxygène. Ils sont généralement obtenus par acidification de l'ion tétraoxométallate utilisé comme précurseur, selon l'équation ci-dessous :



Ces composés sont en général moins stables que leur homologues hétéropolyanions.⁷ Certains d'entre eux présentent une densité de charge élevée à leurs surfaces, ce qui leur confère un caractère basique prononcé. Dans cette famille, la plus petite structure décrite est certainement celle dite de type Lindqvist de formule générale $[M_6O_{19}]^{n-}$ (Figure 2a). On rencontre aussi des formes moins compactes tels que le décavanadate $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ou le paratungstate $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$

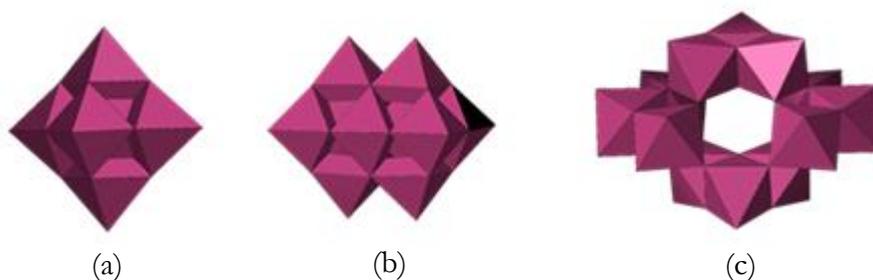


Figure 2 : Représentation polyédrique des isopolyoxométallates : (a) $[M_6O_{19}]^{n-}$, (b) $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, (c) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$.

II.2. Les hétéropolyoxometallates $[X_xM_mO_y]^{p-}$.

Les hétéropolyoxometallates (hétéropolyanions) renferment, en plus de l'élément métallique M et des atomes d'oxygène, un ou plusieurs éléments de nature différente alors appelés hétéroatomes et désignés par la lettre X. Les hétéroatomes X appartiennent généralement au bloc p du tableau périodique ($X = Si, Ge, P, As, Sb, Bi, S, \dots$). En général sous forme d'ions oxo, ces hétéroatomes sont piégés à l'intérieur de la cavité formée par les octaèdres $[MO_6]^{n-}$ constituant la cage. Les hétéropolyanions sont caractérisés par le rapport M/X, où X désigne l'hétéroatome et M l'élément métallique condensé. Il existe une grande variété structurale d'hétéropolyoxométallates, parmi lesquelles les plus étudiées sont la structure Anderson, caractérisée par le rapport $M/X = 6/1$, la structure Keggin, caractérisée par le rapport $M/X = 12/1$, et la structure Dawson, ayant pour rapport $M/X = 18/2$.

II.2.1. La structure ANDERSON (M/X = 6/1).

Les Hétéropolyanions (HPAs) de type Anderson, de formule $[XM_6O_{24}]^{n-}$, ont une structure constituée de six octaèdres qui partagent des arêtes formant un hexagone⁸, dont le centre est occupé par un atome métallique. Cet élément centrale se trouve dans un environnement octaédrique et partage six atomes d'oxygène avec la couronne (Figure 3).^{9,10} Ces structures sont plus fréquemment observées dans le cas du molybdène que du tungstène. Ceci est expliqué par le fait que le molybdène forme plus facilement des octaèdres partageant des arêtes.¹¹

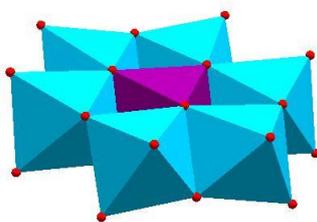


Figure 3 : Représentation polyédrique de la structure d'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$. Les éléments métalliques M sont représentés en bleu, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge.

II.2.2. La structure KEGGIN (M/X = 12/1).

Cette structure a été décrite pour la première fois par Keggin en 1933. Les anions de Keggin ont pour formule générale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ et sont fréquemment observés avec de petits hétéroatomes comme par exemple : P^V , As^V ou Si^{IV} . Leur structure est un assemblage compact de douze octaèdres MO_6 autour d'un tétraèdre central XO_4 . En effet, trois octaèdres forment, par la mise en commun d'arêtes, un groupement M_3O_{13} appelé triade de symétrie C_{3v} . Les quatre triades M_3O_{13} ainsi formées sont alors assemblées autour du tétraèdre central par la mise en commun de sommets selon une symétrie T_d (Figure 4).

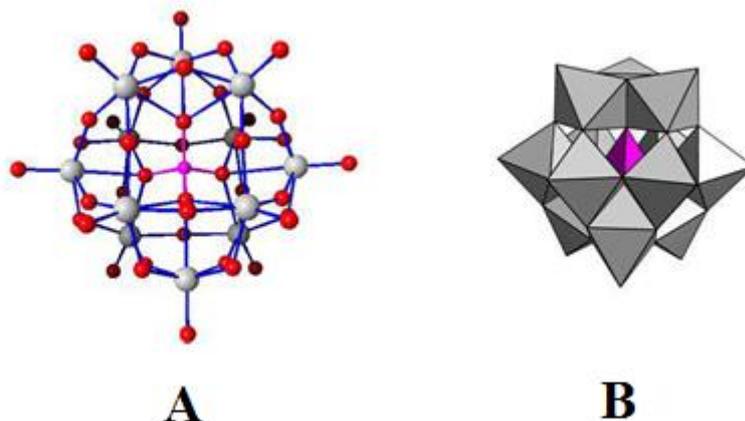


Figure 4 : Structure de type Keggin. (A) Représentation éclatée ; (B) Représentation polyédrique. Les éléments métalliques M sont représentés en gris, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge.

- **Isomères.**

La structure de Keggin présente plusieurs isomères. Ils dérivent de la structure décrite précédemment (Figure 4) par une rotation de $\pi/3$ d'un ou plusieurs groupes M_3O_{13} . Au total, cinq isomères ont été proposés dans la littérature (Figure 5) :

- L'isomère α correspondant au composé caractérisé par Keggin ;
- L'isomère β qui est obtenu par une rotation de $\pi/3$ de l'un des quatre groupements M_3O_{13} . Il a été caractérisé pour la première fois par Y. Sasaki en 1975 ;¹²
- Une rotation de $\pi/3$ de deux fragments M_3O_{13} parmi les quatre donne l'isomère γ . Il a été reporté par A. Tézé en 2001 ;¹³

Les deux autres structures, δ et ε , ont d'abord été imaginées par rotation successive de trois ou de tous les quatre groupements trimétalliques. Une rotation de $\pi/3$ de trois fragments M_3O_{13} donne naissance à l'isomère δ .¹⁴ Finalement, le cinquième isomère obtenu par une rotation de $\pi/3$ de tous les fragments porte le nom d'isomère ε , appelé aussi « Anti-Keggin » imaginé au départ par Johansson¹⁵ et repris plus tard par Contant et al.⁶

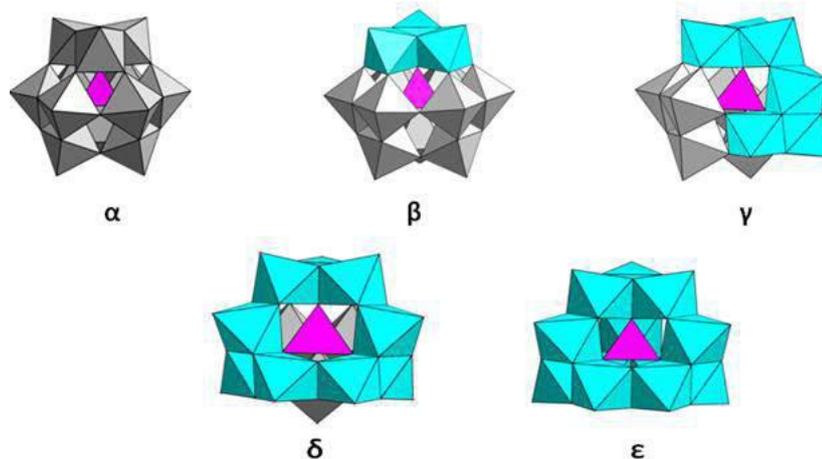


Figure 5 : Représentation polyédrique des différents isomères de la structure Keggin.

- **POMs lacunaires.**

Une hydrolyse alcaline sélective et contrôlée d'un composé saturé de type Keggin provoque la perte d'un ou de plusieurs octaèdres MO_6 et donne des dérivés lacunaires (Figure 6). Nous pouvons citer, par exemple, les espèces monovacantes $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$, divacantes $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$ et trivacantes $[XM_9O_{34}]^{n-}$.^{6,16,17} Dans la pratique, ces espèces lacunaires sont préparées directement à partir d'une solution contenant un mélange d'ions métallates et de l'hétéroatome. La formation de ces espèces lacunaires s'effectue par contrôle du pH.

Le composé lacunaire peut réagir avec un cation métallique de la série 3d des métaux de transition (Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) ou d'autres éléments qui ont des propriétés semblables à celle du tungstène (V^V , V^{IV} , Mo^{VI} , Mo^V) pour combler la lacune et donner des hétéropolyanions substitués.¹⁸ Notons qu'il existe des hétéropolytungstates incorporant un élément non métallique, comme As^{III} et Sb^{III} , et dont la structure est rattachée à celle de Keggin.¹⁹

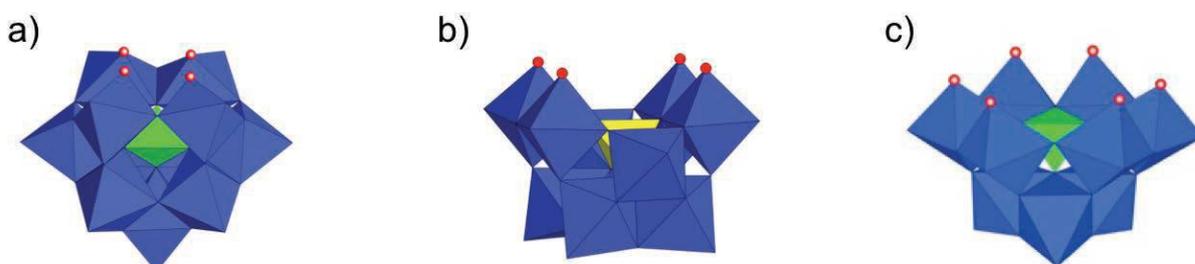


Figure 6 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Keggin.

a) $[XM_{11}O_{39}]$, b) $[XM_{10}O_{36}]$, c) $[XM_9O_{34}]$.

- **Composés « Sandwich » de type Keggin.**

L'action des ions métalliques M^{n+} ($M^{n+} = Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$) sur les entités lacunaires $[XW_9O_{34}]^{9-}$ de type Keggin conduit à la formation de composés « sandwich » de type Keggin (Figure 7). En effet, deux sous-unités lacunaires prennent en sandwich soit 2, 3 ou 4 centres métalliques pour donner respectivement des composés dinucléaires, trinucléaires ou tétranucléaires. Les composés di et trinucléaires sont dits lacunaires et les lacunes sont occupées par des ions Na^+ , tandis que les composés tétranucléaires sont dits saturés. La première synthèse d'un POMs « sandwich » de type Keggin, $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$, a été décrite en 1973 par Weakley et al.²⁰, mais depuis 1990, le nombre et l'étude de ces composés n'a cessé de croître.²¹⁻

32

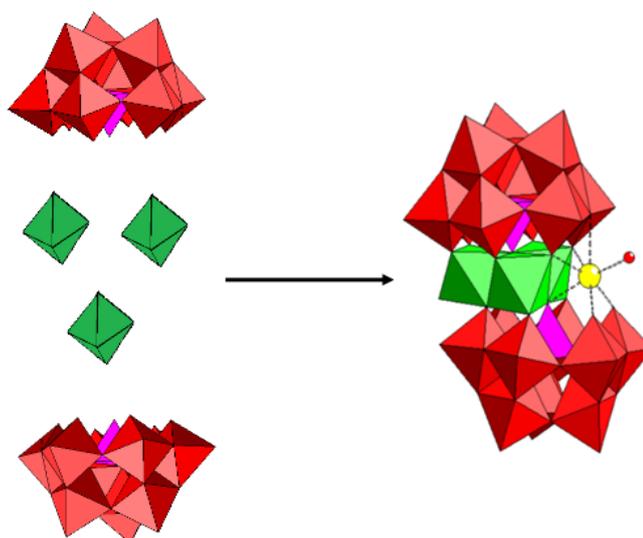


Figure 7 : Représentation d'un POM « sandwich » de type Keggin trinuéaire. Les éléments métalliques M sont représentés en polyèdre vert, l'atome de sodium en sphère jaune, la molécule d'eau en sphère rouge et l'hétéroatome X en polyèdre rose.

Ces composés « sandwich » sont répertoriés suivant le fait que l'hétéroatome possède ou pas une paire libre d'électrons. On distingue, deux possibilités dans le premier cas (présence d'une paire d'électrons libre) : les « sandwichs » d'Hervé³³, de formule $\{(XW_9O_{34})_2(M(H_2O))_3\}$ (Figure 8A), et les « sandwichs » de Weakley²⁰, de formule $\{(XW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2\}$ (Figure 8B). Dans le second cas (absence d'une paire d'électrons libre), ce sont les « sandwichs » de Krebs³⁴, de formule $\{(XW_9O_{33})_2M_4(H_2O)_{10}\}$ (Figure 8C).

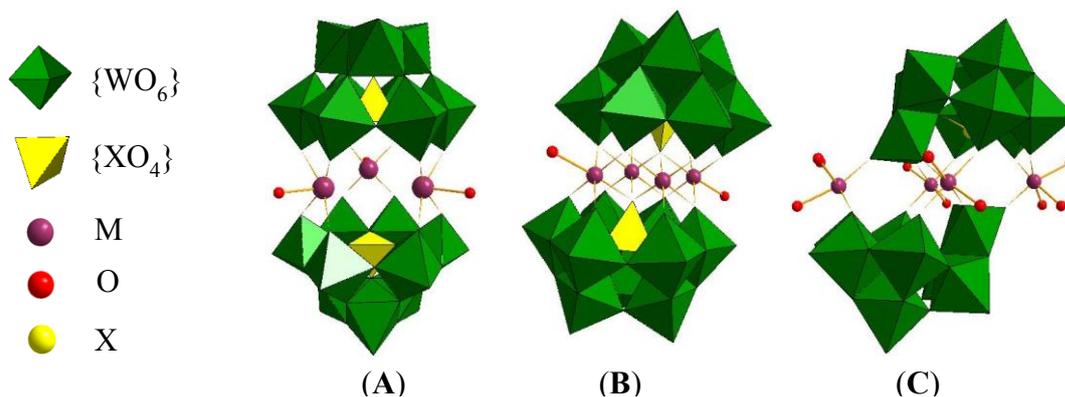


Figure 8 : Représentation structurale des complexes « sandwich » de : (A) Hervé, (B) Weakley, (C) Krebs.

Il existe aussi de nombreuses structures pouvant contenir jusqu'à 7 métaux $3d^{35}$, une double couronnes, etc... De plus, les topologies possibles ne se limitent pas aux dimères. En effet, il n'est pas rare de voir des trimères (Figure 9B)³⁶ ou des tétramères (Figure 9C).³⁷ Il y a quelques années, une structure originale dite « Banane » a été obtenue dans notre laboratoire³⁸, puis par d'autres équipes.^{39,40} Elle peut être considérée comme un hétéropolyanion de type « sandwich » dans lequel deux entités lacunaires substituées de type Keggin, $[XW_9M_3O_{40}]$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$, $X = P$ ou As) ou $[XW_9M_2M'O_{40}]$ ($M = Ni^{2+}$, $M' = Mn^{2+}$, $X = P$) sont reliées par un fragment $[XW_6O_{16}]$ pour former une structure ayant une forme de banane (Figure 9A). Une molécule de structure similaire, mais contenant sept atomes de Co, a aussi été décrite par une autre équipe.⁴¹

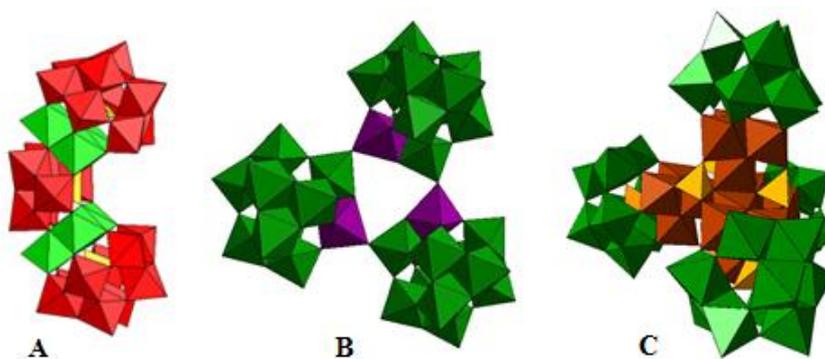


Figure 9 : Représentation structurale de composés ayant d'autres topologies : (A) $[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2]^{17-}$, (B) $[(SiW_{11}MnO_{38}OH)_3]^{15-}$, (C) $[(Fe^{II}_{1.5}Fe^{III}_{12}(OH)_{12}(PO_4)_4)(B-\alpha-PW_9O_{34})_4]^{21-}$.

II.2.3. La structure DAWSON (M/X = 18/2).

Les polyoxoanions de type Dawson ont pour formule général $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. Leur structure a été établie pour la première fois par Dawson en 1953¹⁶, mais avait déjà été proposée auparavant par Wells en 1945.⁴² Cette structure est composée de deux sous-unités XM_9O_{34} liés par la mise en commun de six atomes d'oxygène (Figure 10A). Chacune de ces sous-unités est un édifice constitué d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel est assemblée une triade M_3O_{13} , appelé chapeau, et trois dimères M_2O_{10} formant la ceinture. Deux octaèdres possédant une arête commune forme un dimère M_2O_{10} , et la liaison entre deux groupements M_2O_{10} se fait par la mise en commun d'un sommet. Il existe deux types de jonctions entre les octaèdres du chapeau et ceux de la ceinture. En effet, lorsque chaque octaèdre d'un chapeau est lié à deux dimères M_2O_{10} de la ceinture (deux octaèdres partageant un même sommet), la jonction est de type α , tandis que lorsque chaque octaèdre du chapeau est lié à un dimère M_2O_{10} de la ceinture (deux octaèdres partageant une même arête), la jonction est de type β (Figure 10B).

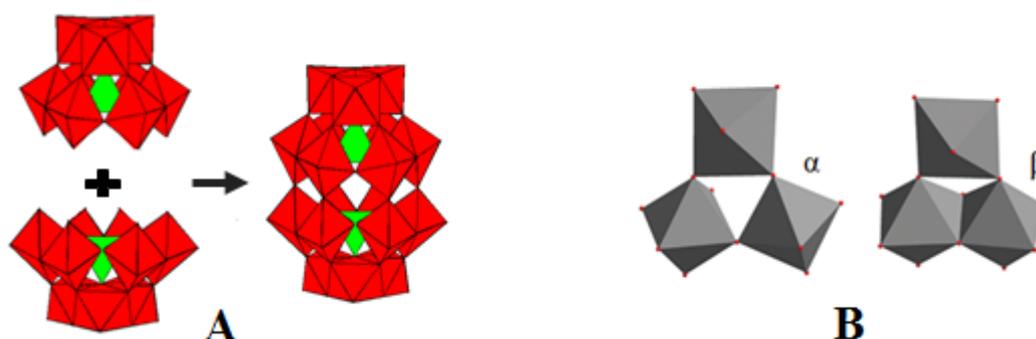


Figure 10 : (A) Représentation polyédrique de α - $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. (B) Représentation des jonctions de type α et β .

- **Isomères.**

La présence de plusieurs éléments de symétrie, comme par exemple un plan, un centre et des axes de symétrie, donne lieu à plusieurs isomères. En 1920, Wu⁴³ réalise la séparation des deux isomères α et β . En 1953, Dawson¹⁶ détermina la structure de l'isomère α - $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$, qui représente l'isomère le plus stable, et ensuite Strandberg^{17,44} et D'Amour⁴⁵ confirment cette structure sur le composé $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$. Contant et al.⁴⁶ ont défini six isomères possibles : les isomères α , β , γ , α^* , β^* , γ^* . L'isomère β est obtenu par rotation de $\pi/3$ autour de l'axe de symétrie C_3 de l'un des deux chapeaux de l'isomère α , ce qui conduit à la disparition du plan de symétrie qui divise la molécule en deux parties équivalentes et lui donne ainsi une symétrie C_{3v} , moins élevée que dans le cas de l'isomère α . L'isomère γ est obtenu par une deuxième

rotation de $\pi/3$ du deuxième groupe apical de l'isomère α autour de l'axe de symétrie C_3 . On récupère, dans ce cas, la symétrie de la molécule par rapport au plan équatorial. Les isomères α^* , β^* , γ^* sont obtenus par les mêmes opérations que dans les cas α , β et γ et à condition d'avoir un centre d'inversion entre les deux unités $[XM_9O_{34}]^{m-}$.⁴⁷

• **POMs lacunaires.**

Tout comme leurs homologues de type Keggin, les hétéropolyanions de type Dawson ont la capacité à perdre, par hydrolyse contrôlée en augmentant le pH à une valeur appropriée, un ou plusieurs groupements oxométalliques, conduisant alors à des composés dits lacunaires (Figure 11). Cependant, toutes les espèces stables lacunaires sont dérivées de l'isomère α de l'ion $\{X_2W_{18}\}$.⁴⁸

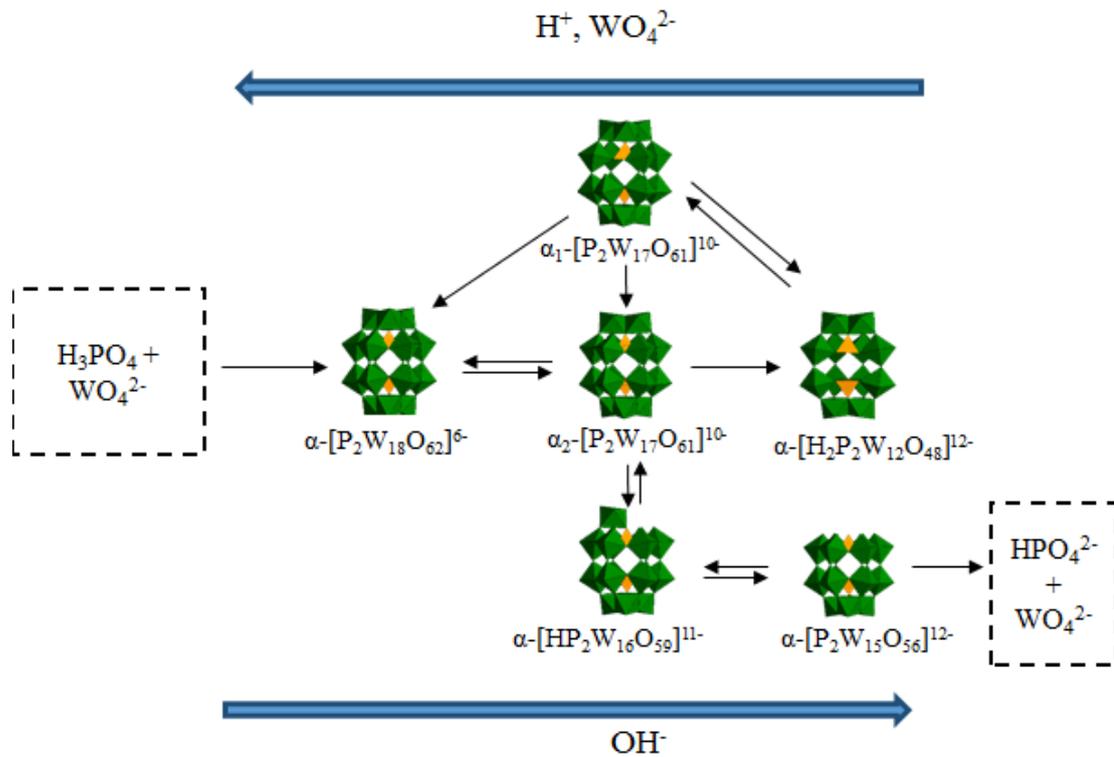


Figure 11 : Formation de différentes espèces lacunaires à partir de $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

On distingue trois espèces lacunaires de type Dawson (Figure 12) :

- L'ion monolacunaire de formule $\alpha-[X_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, obtenu lorsqu' un seul groupement oxométallique est éliminé. Il existe deux isomères, α_1 si la lacune se trouve dans la ceinture et α_2 lorsque la lacune est positionnée dans le chapeau ;
- L'ion trilacunaire de formule $\alpha-[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, qui résulte de l'élimination de l'un des deux chapeaux ;

- L'ion hexalacunaire de formule α -[H₂X₂W₁₂O₄₈]¹²⁻, qui dans un auto-assemblage conduit à l'ion macrocyclique α -[X₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻.

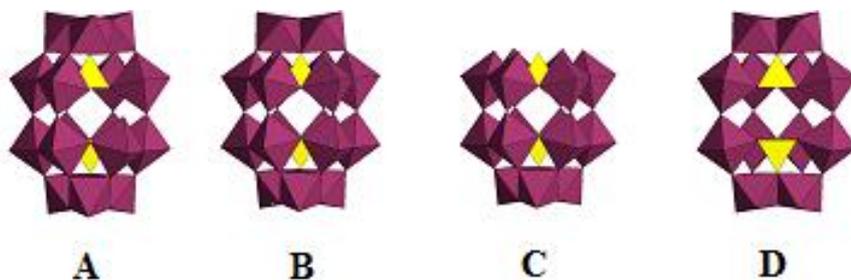


Figure 12 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure de Dawson. (A) α_1 -[X₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻, (B) α_2 -[X₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻, (C) α -[X₂W₁₅O₅₆]¹²⁻, (D) α -[H₂X₂W₁₂O₄₈]¹²⁻.

- **Composés « Sandwich » de type Dawson.**

La structure sandwich de type Dawson a été décrite pour la première fois en 1983 par Finke.⁴⁹ Ces composés s'obtiennent également par l'action des ions métalliques Mⁿ⁺ (Mⁿ⁺ = Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺) sur des entités lacunaires Dawson [X₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ et [H₄XW₁₅O₅₆]¹³⁻ (respectivement symétrique et asymétrique). Il se forme des molécules dinucléaires, trinuécléaires ou tétranucléaires en fonction du nombre de centres métalliques pris en sandwich. Dans ces couronnes di-, tri-, ou tétraoxométalliques, deux des positions sont dites « internes », tandis que les deux autres sont dites « externes ». Le sommet libre de chacun des octaèdres situés en position « externe » est occupé par une molécule d'eau. Une nomenclature similaire à celle adoptée pour le composé Dawson précurseur peut être appliquée à ces composés de type « sandwich ». En effet, lorsqu'un ion métallique Mⁿ⁺ est lié à deux paires M₂O₁₀, la jonction est de type α , tandis que lorsqu'un ion métallique est lié à une seule paire M₂O₁₀, la jonction est de type β (Figure 13). Ainsi, en théorie, au maximum quatre isomères de connexion peuvent exister : les isomères $\alpha\beta\beta\alpha$, $\alpha\alpha\beta\alpha$, $\alpha\beta\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Les passages de l'isomère $\alpha\beta\beta\alpha$ à l'isomère $\alpha\alpha\beta\alpha$ (ou $\alpha\beta\alpha\alpha$), puis à l'isomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$, sont réalisés par des rotations successives de $\pi/3$ de chacune des deux sous unités α -[X₂W₁₅O₅₆]¹²⁻.²² Ces composés « sandwich » ont généralement des structures dites dimériques (ils possèdent 2 sous-unités X₂W₁₅O₅₆), mais il est également possible de trouver des arrangements trimériques et tétramériques résultant de la connexion de sous unités de type Dawson, X₂W₁₅O₅₆.⁵⁰

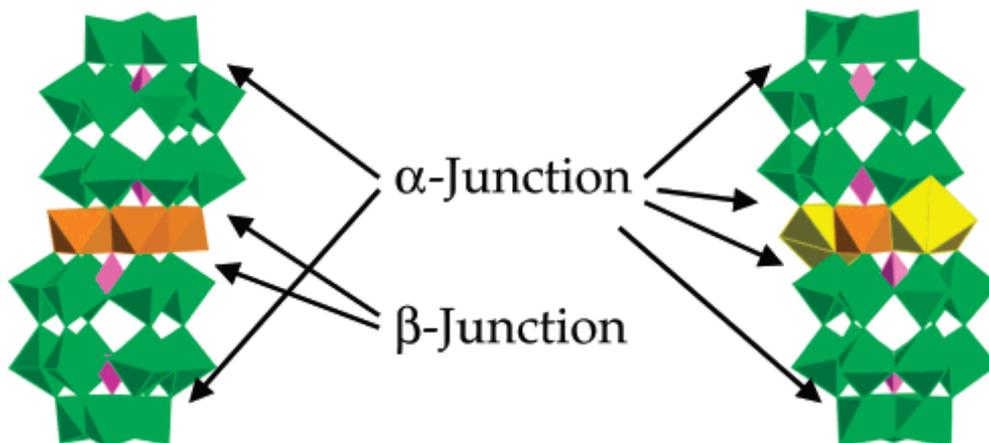


Figure 13 : Représentation polyédrique de la structure « sandwich » de type Dawson (figure issue de la référence⁵¹).

II.3. Autres structures des POMs : Systèmes complexes.

II.3.1. Systèmes hybrides incorporant une fonction organique.

Un POM associé à une fonction organique peut conduire à un effet de synergie entre les deux composantes inorganique et organique. En effet, il semble intéressant de pouvoir apporter de nouvelles fonctionnalités aux POMs via cette partie organique qui viennent s'ajouter à leurs propriétés intrinsèques, par exemple pour le dépôt sur une surface⁵², la reconnaissance cellulaire⁵³ ou encore l'ajout de propriétés optiques.⁵⁴

Deux voies de synthèse de ces composés hybrides existent : la fonctionnalisation directe, qui consiste à venir greffer la fonction organique sur le POM, et la post-fonctionnalisation, qui consiste à assembler les systèmes étape par étape jusqu'à la fonctionnalisation finale.⁵⁵ Il est possible de fonctionnaliser directement les POMs par une fonction organique en utilisant notamment des groupements bis ou tris alcools.

- **POMs hybrides de type Anderson.**

Les polyoxomolybdates de type Anderson présentent l'originalité de pouvoir former des molécules dissymétriques en fonctionnalisant chaque côté du POMs en deux étapes distinctes. Ainsi sont obtenus des composés à base de spiropyranes (SP)⁵⁶ et de spironaphtoxazines (SN) liés de manière covalente au POM (Figure 14). La richesse des propriétés photochromes et électrochromes de ces composés a été mise en évidence par Saad et al.⁵⁷

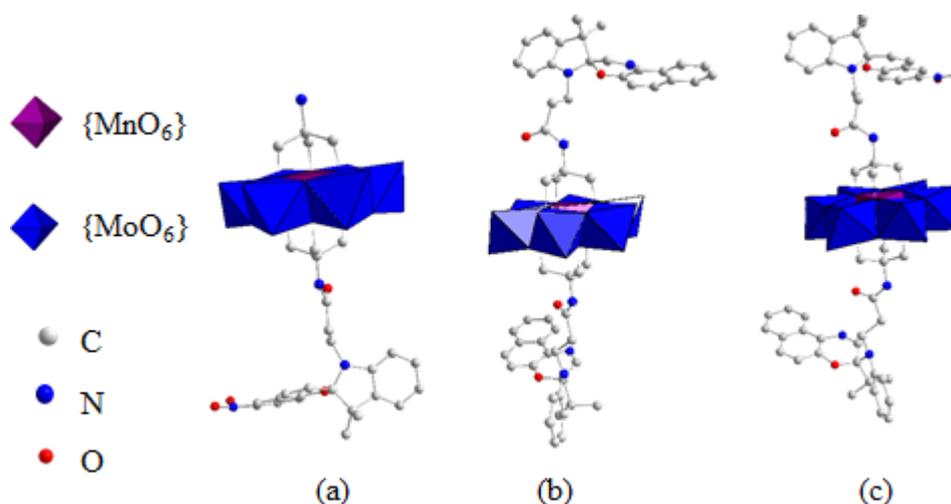


Figure 14 : Représentation semipolyédrique des POMs hybrides de type Anderson : (a) $[MnMo_6O_{18}(SP)]^{3-}$, (b) $[MnMo_6O_{18}(SN)_2]^{3-}$, (c) $[MnMo_6O_{18}(SP)(SN)]^{3-}$ (figure issue de la référence⁵⁸).

- **Greffage d'un trisalkoxo sur un POM de type Dawson.**

La fonctionnalisation ne se limite pas aux POMs de type Anderson, puisque Pradeep et al. ont réussi le greffage sur un POM de type Dawson $\{P_2W_{15}V_3\}$ ⁵⁹ (Figure 15). L'utilisation d'un polyoxotungstate substitué au vanadium s'explique par le fait que le vanadium permet de former des liaisons covalentes plus facilement. Ils obtiennent des composés du type $[X-C(CH_2O)_3P_2W_{15}V_3O_{59}]^{6-}$ (où X = NH₂, NO₂, CH₃).

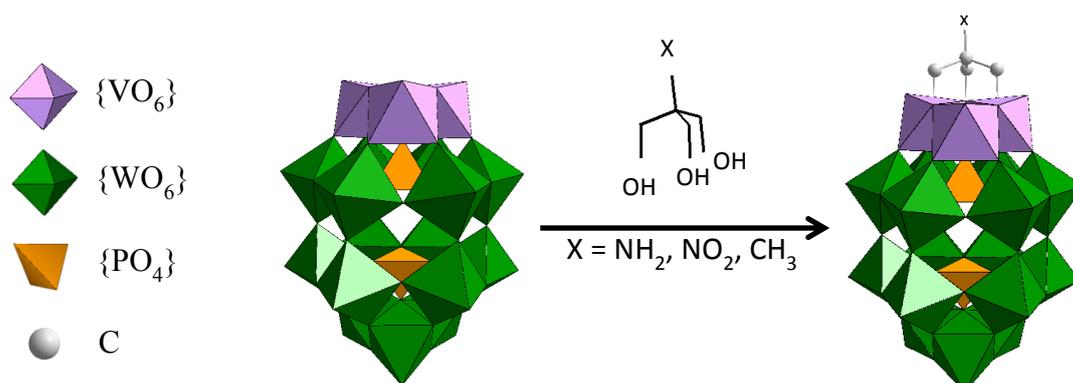


Figure 15 : Greffage d'un trisalkoxo sur le POM Dawson $\{\alpha-P_2W_{15}V_3\}$ (figure issue de la référence⁵⁹).

• **Systèmes hybrides étendus : les POMOFs.**

Les POMs présentant plusieurs sites de coordination connectés entre eux par des ligands organiques multidentates représentent une famille particulière de réseaux étendus hybrides appelée POMOFs.⁶⁰ Ces solides ont une structure qui s'apparente à celles des solides hybrides microporeux de types MOF (Metal Organic Frameworks). Les applications de ces matériaux visent notamment le stockage de gaz ou la catalyse. Les unités polyanioniques ainsi connectées forment au final un réseau bi ou tridimensionnel. La Figure 16 ci-dessous présente quelques exemples de réseaux obtenus.⁶¹⁻⁶³

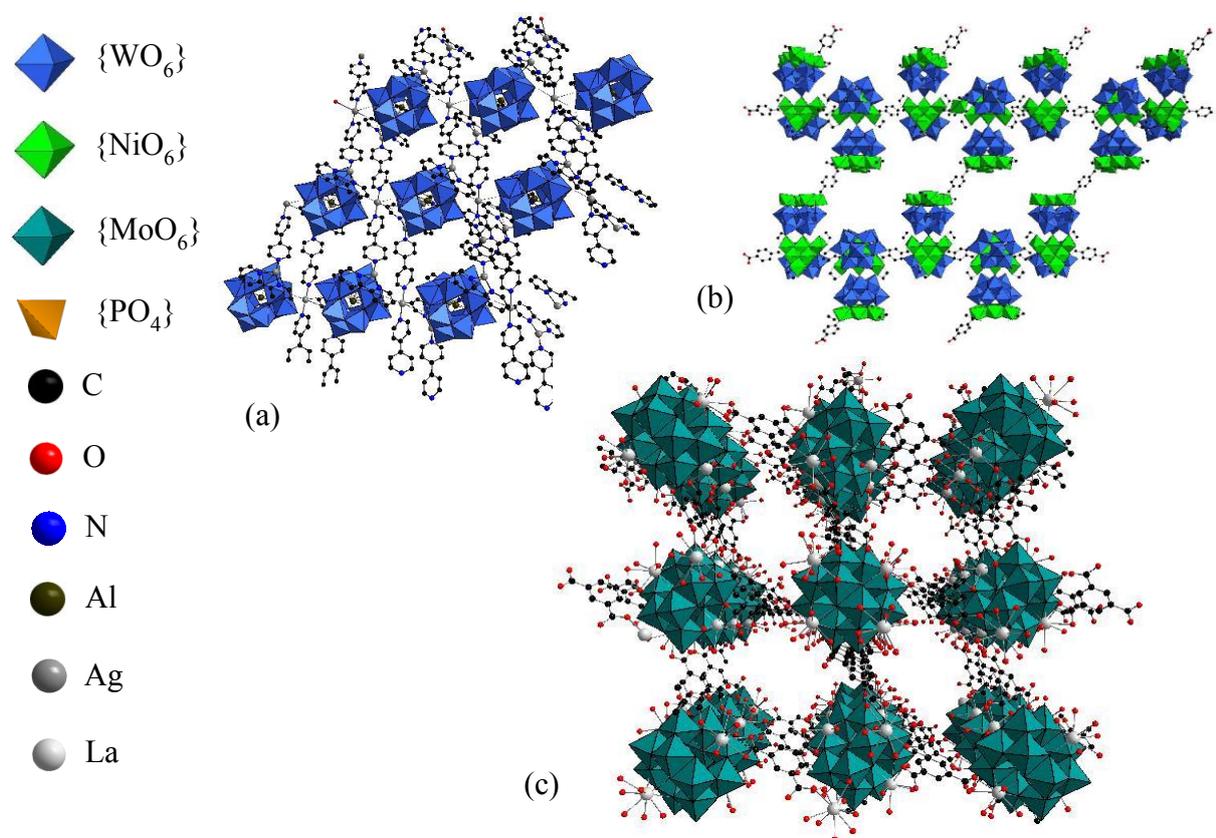


Figure 16 : Représentation semipolyédrique de POMOFs 2D : (a) $\{Ag_3(2,2'-bipy)_2(4,4'-bipy)_2\} \{Ag(2,2'-bipy)_2\} \{Ag(2,2'-bipy)\} [AlW_{12}O_{40}]$ (figure issue de la référence⁶¹), (b) $\{[Ni_6(OH)_3(H_2O)(en)_3(PW_9O_{34})][Ni_6(OH)_3(H_2O)_4(en)_3(PW_9O_{34})](1,4-BDC)_{1,5}\}$ (figure issue de la référence⁶²) ; et 3D : (c) $[PMo_{12}O_{35}(OH)_5\{La(H_2O)_3\}_4(trim)_2]$ (figure issue de la référence⁶³). (bipy = bipyridine, en = éthylène diamine, 1,4-BDC = acide benzène-1,4-dicarboxylique, trim = trimesate).

II.3.2. Structure de type couronne annelée avec une cavité.

Les POMs ont souvent tendance à former des couronnes annelées ou des structures de type sphéroïdales.⁶⁴ Nous distinguons plusieurs exemples dont certains sont présentés ci-dessous.

- **L'anion Preyssler.**

L'anion Preyssler $[M^{n+}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ est l'un des premiers exemples d'hétéropolytungstophosphate avec une cavité interne. Il a été décrit la première fois par Preyssler⁶⁵ et caractérisé structurellement par diffraction des rayons X par Pope et *al.* 15 ans plus tard.⁶⁶ L'anion Preyssler est composé de cinq unités $[PW_6O_{22}]^{9-}$ disposées dans un agencement cyclique avec une cavité interne occupé par un cation (généralement du sodium) (Figure 17). Ce cation intérieure Na^+ apparaît désordonné sur les deux positions proches et peut être remplacé dans des conditions hydrothermiques par d'autres cations de taille similaire tels que les lanthanides ou les actinides.⁶⁷ Cette capacité à capturer des cations lanthanides ou actinides à partir des solutions aqueuses permet d'envisager l'utilisation de tels anions pour le traitement des déchets nucléaires. Les cations qui ont été déjà incorporés dans la cavité interne sont des lanthanides trivalents tels que La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} et Eu^{3+} , mais aussi les actinides tétravalents tels que U^{4+} .⁶⁸ L'anion Preyssler est également connu pour ses propriétés catalytiques et redox. Antonio et *al.* ont démontré par des études électrochimiques la capacité de $[P_5W_{30}O_{110}]^{15-}$ et ses dérivés à stocker réversiblement un grand nombre d'électrons.⁶⁹

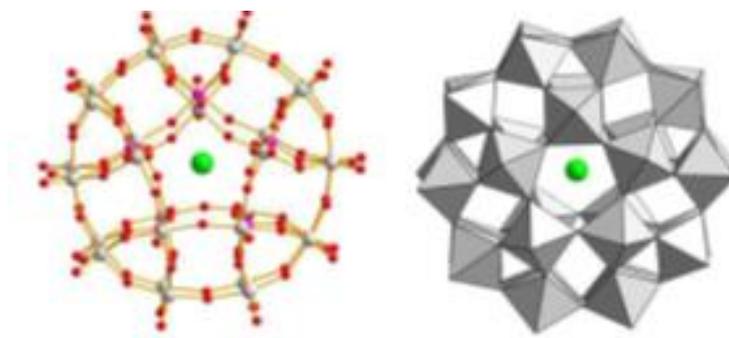


Figure 17 : Représentation de l'anion Preyssler $[NaP_5W_{30}O_{118}]^{14-}$. Les éléments métallique W sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et l'ion sodium en vert.

- **L'ion macrocyclique $[X_8W_{48}O_{184}]^{40-}$.**

L'anion $[X_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ représente un exemple unique d'arrangement macrocyclique. Il a d'abord été isolé pour la première fois par Contant et Tézé en 1985.⁷⁰ Les macrocycles $\{P_8W_{48}O_{184}\}$ résultent de la condensation cyclique de quatre anions hexavacants $[\alpha-H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ utilisés comme précurseurs dans les conditions de synthèse. Les liaisons oxo-

métalliques de la couronne $\{P_8W_{48}\}$ présente une symétrie D_{4h} (Figure 18). Cependant, la caractérisation structurale a montré la présence de quatre cations de potassium statistiquement désordonnés sur les huit positions au sein de la cavité de taille de 1 nm. Les quatre ions potassium jouent un rôle important dans le mécanisme de formation du macrocycle en orientant dans un processus convergent la condensation des sous-unités $\{P_2W_{12}\}$ et en abaissant les interactions répulsives auxquelles est exposée la surface nucléophile des oxygènes de la couronne. L'ion $\{P_8W_{48}\}$ semble stable sur une large gamme de pH, ce qui est remarquable pour un tel cluster polylacunaire.⁷¹ Cet ion est appelé "superlacunaire" en raison de sa capacité à développer une réactivité chimique de type "hôte - invité" et sa possibilité d'inclure un grand nombre de centres métalliques au sein de la cavité.

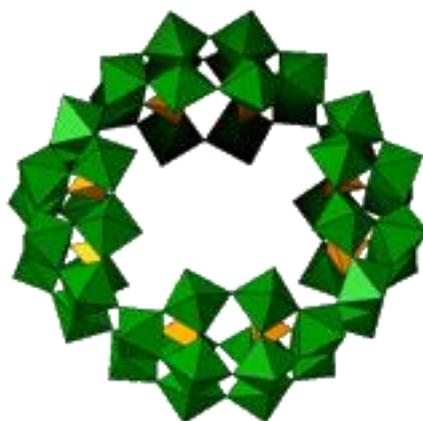


Figure 18 : Représentation de l'ion macrocyclique $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$. Les éléments métalliques W sont représentés en vert et les hétéroatomes P en orange.

- **L'ion $[(P_8W_{48}O_{184})Cu_{20}X(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{25-}$ ($X = Cl, Br, I$).**

L'ion macrocyclique $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$ est capable d'encapsuler des métaux de transition ou des ions de métaux alcalins dans le centre de la cavité pour donner des complexes de formule $[(P_8W_{48}O_{184})Cu_{20}X(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{25-}$ ($X = Cl, Br, I$) obtenus par Kortz et al.⁷² Les vingt atomes de cuivre sont donc piégés au sein de la matrice polyanionique avec la présence d'un ion halogénure en son centre (Figure 19). L'analyse structurale a montré que les groupes oxo bordant la cavité du $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$ interagissent effectivement avec les ions des métaux de transition en milieux aqueux. Le procédé d'encapsulation a été étendu à d'autres métaux de transition tels que Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , V^{5+} et à des complexes à base d'organoruthénium.

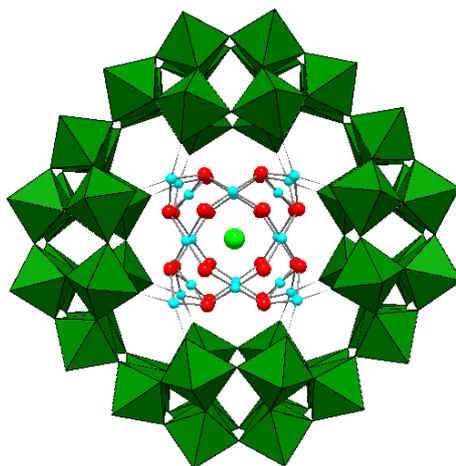


Figure 19 : Représentation de l'ion $[(P_8W_{48}O_{184})Cu_{20}X(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{25-}$. Les éléments métalliques W sont représentés en vert, le Cu en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et l'élément X en vert clair.

II.3.3. Les Keplerates et les molécules "géantes".

En 1995, l'équipe d'Achim Muller a synthétisé les polyoxomolybdates "géants" qui constituent de façon générale la famille de POMs moléculaires de plus haute nucléarité identifiés à ce jour. Tous ces composés possèdent en commun une brique élémentaire consistant en un atome Mo^{IV} central dans un environnement octaédrique (Figure 20). Cette entité conduit, selon sa réaction dans différentes conditions, à des polyoxomolybdates à très haute nucléarité et de différentes formes. On distingue :

- La sphère dite Keplerate $[(Mo^{IV})Mo^{VI}]_{12}\{M\}_{30}$ ($M = Fe^{III}, Cr^{III}, Mo^V_2O_5(H_2O)_2^{2+}, Mo^V_2O_4(OAC)^+$) qui est capable d'encapsuler un polyanion de type Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ou de petites molécules organiques ;^{73,74}
- Les roues "géants" $\{Mo_{146}\}$ ($[Mo_{118}^{IV}Mo_{28}^VO_{442}H_{14}(H_2O)_{58}]^{22-}$) ; $\{Mo_{154}\}$ ($[Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^VO_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$) ; $\{Mo_{176}\}$ ($[Mo_{176}O_{528}H_{16}(H_2O)_{80}]^{16-}$) et leurs dérivés incorporant des métaux de transition (Cu^{II}) ou des terres rares (Eu^{III}) ;⁷⁵⁻⁷⁷
- Le $\{Mo_{368}\}$ ($H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)]^{48-}$ (avec $x = 6$) surnommé « citron bleu » ou « hérisson » en raison de sa forme atypique.⁷⁸

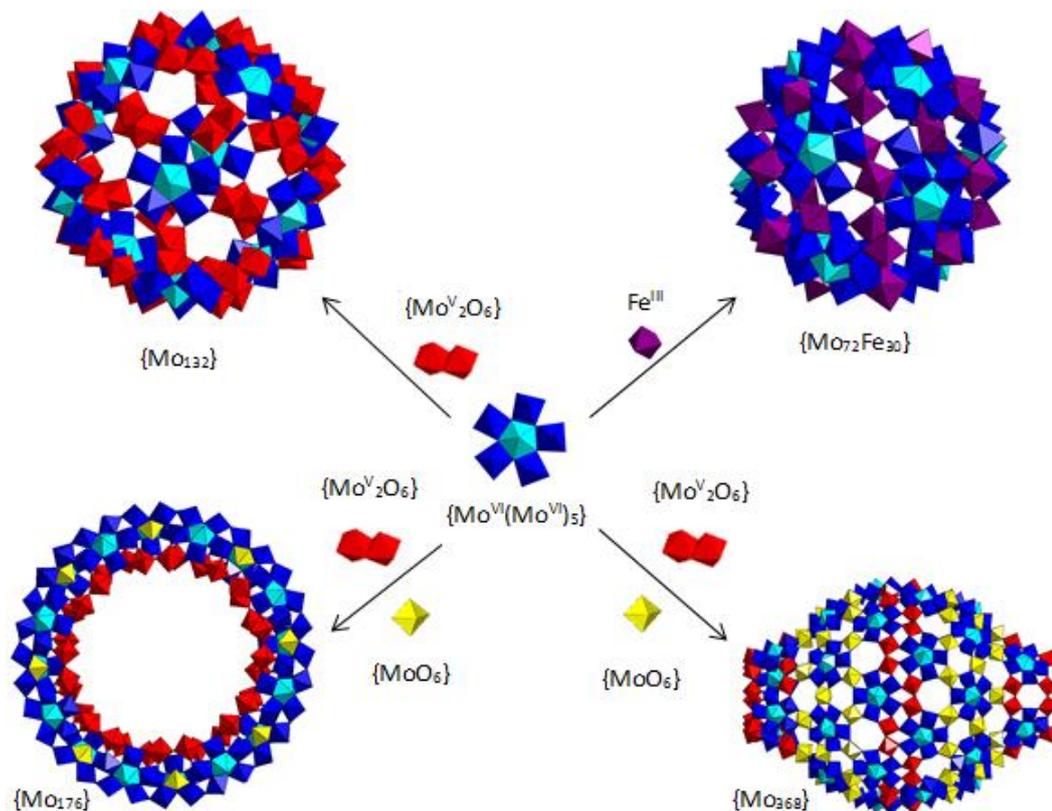


Figure 20 : Structures de polyoxomolybdates géants : $\{Mo_{132}\}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, $\{Mo_{176}\}$ et $\{Mo_{368}\}$.

III. Principales propriétés des polyoxométallates.

Les POMs possèdent des caractéristiques très particulières (leur grande taille, leur solubilité dans des solvants polaires et non polaires, leur capacité de transfert d'électrons et de protons, leur résistance à la chaleur, etc...) qui leur confèrent de nombreuses propriétés intéressantes sur le plan fondamental ou sur le plan pratique.

III.1. Propriétés acido-basiques.

En milieu aqueux et organique, les POMs sont généralement très solubles du fait de leur ionicité. Par ailleurs, leur protonation conduit à la formation d'acides forts appelés isopolyacides ou hétéropolyacides.⁷⁹ Cette très forte acidité de Brönstedt favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels tels que H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc. En solution aqueuse, en dehors du constat qualitatif de la très grande acidité de ces composés, on trouve peu de données sur les constantes de dissociation de ces acides. Kozhevnikov et al. ont cependant pu mesurer des fonctions d'acidité de Hammett H_o de solutions concentrées de $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ dans l'eau, 40 % de dioxane aqueux et dans

l'acide acétique par la méthode des indicateurs colorés.⁸⁰ La nature des protons dans la structure cristalline des hétéropolyacides hydratés a été principalement étudiée par la RMN du proton ^1H . Divers travaux ont montré que les protons sont sous forme d'ions hydronium H_3O^+ .⁸¹ Par exemple, le vide permet d'extraire les molécules d'eau des ions hydronium pour aboutir, en dernier ressort, à des acides ayant des protons directement attachés à la « cage » du HPA.

III.2. Propriétés d'oxydoréduction.

Les POMs contiennent des ions métalliques qui sont en général dans leur plus haut degré d'oxydation. Ils ont alors une configuration électronique d^0 et généralement ces complexes sont des oxydants. En effet, les centres métalliques avec une couche de valence vide sont disposés à accepter des électrons, et la charge globale de ces anions dépend de l'hétéroatome X et du métal M. Ces clusters peuvent accepter un nombre important d'électrons sans grand changement de leur géométrie.⁸² La réduction des POMs conduit à des espèces désignées par le terme « hétéropolyanions bleus ou marrons » en fonction de la couleur que leur confère leur degré de réduction. Les formes réduites des POMs peuvent participer à des cycles électro-catalytiques où la réoxydation des formes réduites régénère les formes oxydées, sauf dans quelques cas rares où le POM réduit n'est pas suffisamment stable en solution. En effet, la stabilité de l'espèce réduite et donc la réversibilité de la réduction dépend de la structure du polyanion.^{83,84} Ces propriétés redox des POMs peuvent être modulées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition de la molécule et celle du milieu. En générale, les systèmes redox concernant ces molécules sont relativement rapides sur le plan électrochimique.

III.3. Propriétés spectrales.

Le spectre d'absorption des POMs possède une bande dans le proche ultraviolet (entre 200 et 350 nm), correspondant à un processus du type LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer) entre les orbitales 2p des oxygènes et les orbitales 3, 4 ou 5d des métaux. Les solutions de POM à l'état réduit possèdent une coloration bleue intense (d'où la dénomination d'« heteropoly blues »), et absorbent par conséquent dans le visible. Les spectres présentent, en effet, une large bande vers 600 nm dont l'absorbance augmente avec le nombre d'électrons échangés. Cette bande est due à un transfert électronique d'intervalence, avec des transitions par exemple du type $\text{W}^{\text{V}}-\text{O}-\text{W}^{\text{VI}} \rightarrow \text{W}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{W}^{\text{V}}$ dans le cas des polyoxotungstates, ainsi qu'à des transitions de type d-d.^{79,85,86}

IV. Quelques applications des POMs.

Les polyoxométallates possèdent des propriétés intéressantes qui leur permettent d'intervenir dans différents domaines tels que : l'électro-catalyse, la catalyse, la médecine, la science des matériaux, la biochimie, etc.

- **En électrochimie : électro-catalyse.**

Les POMs, du fait de leur facile réductibilité, sont couramment utilisés pour catalyser la réduction de divers substrats. Dans ce cas, le POM, réduit au niveau d'une électrode, est ensuite ré-oxydé en réduisant à son tour le substrat S. Plusieurs travaux ont montré que de nombreux POMs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que les centres Fe^{III} , Cu^{II} ..., peuvent exercer une activité catalytique très efficace. A titre d'exemple, certains HPAs peuvent transformer les oxydes comme NO_2^- , NO_3^- , ainsi que NO pour former d'autres composés moins toxiques comme N_2O .^{87,88} On peut également réduire O_2 ou H_2O_2 jusqu'au stade de H_2O .^{89,90} Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible. Les POMs peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode, comme le carbone vitreux. Par exemple, la modification donne une plus grande efficacité à la surface de l'électrode vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène ou de la réduction de l'oxygène.^{91,92}

- **En catalyse.**

Dans l'exemple précédent, les POMs servent de catalyseur à des réactions redox. Une activation électrochimique est nécessaire pour obtenir la forme active qui correspond à la forme réduite. Cependant, de nombreuses réactions redox peuvent être catalysées directement par les POMs dans leur état d'oxydation naturel et dans leur état fondamental, et ce par simple réaction chimique, sans nécessité une activation extérieure, si ce n'est éventuellement une activation thermique. Dans ce cas, les POMs réalisent essentiellement des réactions d'oxydation de divers substrats organiques ou inorganiques. Ceci entraîne la réduction du POM, qui est alors régénéré par réaction avec le dioxygène présent dans le milieu. Il faut noter que, souvent, ces réactions font intervenir dans leur mécanisme les formes protonées des POMs. Ainsi, R. Neumann et al. ont étudié l'activité catalytique du composé $\text{H}_5[\text{V}_2\text{PMo}_{10}\text{O}_{40}]$ envers des réactions de déshydrogénation de diènes hexacycliques conduisant à la formation de composés aromatiques.^{86,93} Par exemple, la production de benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène a pu être réalisée avec un rendement supérieur à 98%. Il est à noter qu'environ 70% de ces applications catalytiques font appel à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sels.⁹⁴ En

particulier, y sont exploitées leur forte acidité de Bronsted, leurs propriétés de réversibilité redox, leur stabilité thermique et leur forte solubilité dans les solvants polaires.

- **En médecine.**

En médecine, on fait appel à leur activité antirétrovirale et antitumorale. Par exemple, des travaux de mécanique moléculaire suggèrent que $[(O_3POPO_3)W_{12}O_{36}]^{16-}$ inhiberait le HIV-1RT via un ancrage par des interactions électrostatiques dans la région où l'enzyme s'accroche à l'ADN. Les propriétés redox pourraient aussi contribuer à l'activité biologique.⁹⁴⁻⁹⁶ Dans ce domaine, notre laboratoire a entamé quelques travaux fondamentaux concernant des substrats biologiques. Il a été montré, par exemple, que des POMs convenablement choisis permettent l'oxydation de la coenzyme NADH⁹⁷ ou de la L-cystéine.^{98,99} D'autres études ont été conduites sur l'interaction des POMs avec l'albumine du sérum humain, l'histone H1, la β -amyloïde.^{100,101}

- **En science des matériaux.**

On accorde une attention croissante aux POMs en raison de leur versatilité chimique, structurale et électronique. Citons l'étude de la luminescence des POMs substitués.^{102,103} Plusieurs matériaux à base de l'hétéropolyacide $H_3[PW_{12}O_{40}]$ présentent des propriétés électrochromes, puisqu'ils changent de couleur selon le potentiel appliqué.^{104,105} Le projet de photochimie élaboré par Yamase¹⁰⁶ sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques liquides à base d'isopolymolybdates d'ammonium entre aussi dans le cadre des applications en science des matériaux. Des travaux effectués au laboratoire ont montré, également, que des cellules de stockage photo-électrochimique performantes pouvaient être obtenues en associant les HPAs avec des semi-conducteurs de type lamellaire.¹⁰⁷ Les applications concernant la synthèse de nouveaux matériaux auxquels les POMs apportent leurs propriétés, optiques ou magnétiques, se développent considérablement de nos jours.

- **En chimie analytique.**

Le molybdène et le tungstène ont la capacité de former des POMs avec de nombreux hétéroéléments. Les POMs ainsi formés possédant alors des comportements spectroscopiques et électrochimiques caractéristiques, cela a permis le développement de nouvelles méthodologies très sensibles pour la détection de ces hétéro-éléments. Par exemple, en 1994, S. Wang et al. ont déposé un brevet pour une méthode de détection du silicium, fondée sur la mesure de la luminescence de luminol oxydé par l'hétéropolyanion formé in situ avec le silicium, avec une limite de détection de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.¹⁰⁸ Un autre exemple, élaboré par T. Osakai et al., est basé sur la mesure du courant dû au POM formé in situ avec les ions phosphate

présents dans le milieu. En effet, ce courant est proportionnel à la concentration en ions phosphate, et ce jusqu'à des concentrations de l'ordre de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.¹⁰⁹ Outre les méthodes de détection, des techniques d'extraction et de séparation ont également été mises au point, celles-ci reposent notamment sur la précipitation sélective de cations avec les polyanions.¹¹⁰ Par ailleurs, les POMs sont également utilisés comme agents contrastants en microscopie électronique, notamment pour des applications en biologie. En effet, de par le numéro atomique élevé de certains de leurs éléments, ils ont la capacité de faire dévier les électrons dans le diaphragme du microscope.¹¹¹

- **En biochimie.**

Les techniques d'analyse utilisant les POMs ont été étendues au domaine de la biochimie. En effet, les POMs sont connus pour être de bons agents précipitants pour des protéines cibles. Par exemple, une des méthodes les plus couramment employées pour une mesure quantitative du cholestérol-HDL (« bon » cholestérol) repose sur la précipitation sélective du cholestérol-LDL (« mauvais » cholestérol) avec du phosphotungstate de sodium ($\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) et du chlorure de magnésium.¹¹² Après centrifugation, le surnageant contenant uniquement le cholestérol-HDL est alors dosé par méthode enzymatique. Par ailleurs, la méthode de Lowry, mise au point en 1951, permet d'effectuer des dosages de protéines.¹¹³ Cette méthode combine l'utilisation d'ions Cu^{II} et du réactif de Folin-Ciocalteu, mélange d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) et d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$). Le principe de cette méthode est basé sur le fait que des acides aminés facilement oxydables tels que la cystéine, la tyrosine et le tryptophane puissent réduire les ions Cu^{II} en Cu^{I} , ces derniers réduisant alors les acides phosphotungstique et phosphomolybdique en oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) qui possèdent une absorption maximale autour de 750 nm et qui est proportionnelle à la quantité d'acides aminés oxydés. L'étalonnage par une protéine de structure connue et proche de celle étudiée permet alors une quantification des acides aminés présents.

Références bibliographiques

- (1) J. Berzelius, *Pogg. Ann.* **1826**, 6, 369.
- (2) Keggin, J. F. *Nature* **1933**, 131 (3321), 908–909.
- (3) Katsoulis, D. E. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 359–388.
- (4) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, ButterworthHeinemann, Oxford, **1997**, 1184.
- (5) Hill, C. L. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 1–2.
- (6) Contant, R.; Herveb, G. *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, 22 (2).
- (7) Hutin, M.; Rosnes, M. H.; Long, D.-L.; Cronin, L. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, **2013**; pp 241–269.
- (8) Anderson, J. S. *Nature* **1937**, 140 (3550), 850–850.
- (9) Evans, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70 (3), 1291–1292.
- (10) Evans Jr, H. T. *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30 (9), 2095–2100.
- (11) Thèse de doctorat es-sciences, Mme Eva Garcia Fidalgo, l'Université de Neuchâtel, **2001**.
- (12) Matsumoto, K. Y.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, (11), 3146–3151.
- (13) Tézé, A. Contribution à l'étude des tungstosilicates isomères et de leurs dérivés avec les métaux de transition. Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1973**.
- (14) Smith, M. P., Georgetown University Diss. Abst. Int., **1972**.
- (15) Johansson, G. *Acta Chem. Scand.* (1947-1973) **1960**, 14, 771.
- (16) Dawson, B. *Acta Crystallogr.* **1953**, 6 (2), 113–126.
- (17) Strandberg, R. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1974**, 28, 217.
- (18) L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Kok, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 8, 2329.
- (19) Gibbs, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1885**, 7, 317.
- (20) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T., Jr.; Showell, J. S.; Tourne, G. F.; Tourne, M. C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 139.
- (21) Alizadeh, M. ; Razavi, H.; Zonoz, F. M.; Mohammadi, M. *Polyhedron* **2003**, 22 (7), 933–939.
- (22) Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (9), 2477–2488.
- (23) Finke, R. G.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, 24 (2), 123–128.

- (24) Gomez-Garcia, C. J.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (18), 4016–4022.
- (25) Kortz, U.; Al-Kassem, N. K.; Savelieff, M. G.; Al Kadi, N. A.; Sadakane, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (18), 4742–4749.
- (26) Krebs, B.; Droste, E.; Piepenbrink, M.; Vollmer, G. C. R. *Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **2000**, *3*, 205.
- (27) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjó, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1163–1169.
- (28) Mialane, P.; Marrot, J.; Mallard, A.; Hervé, G. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *328* (1), 81–86.
- (29) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (6), 1235–1241.
- (30) Zhang, X.; Anderson, T. M.; Chen, Q.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (3), 418–419.
- (31) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (19), 4208–4215.
- (32) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Lachicotte, R. J.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (20), 4381–4386.
- (33) Robert, F.; Leyrie, M.; Hervé, G. *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38* (2), 358–362.
- (34) Bösing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B. *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3* (8), 1232–1237.
- (35) Bassil, B. S.; Xiang, Y.; Haider, A.; Hurtado, J.; Novitchi, G.; Powell, A. K.; Bossóh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Kortz, U. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2601–2604.
- (36) Kortz, U.; Matta, S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (4), 815–817.
- (37) Zhao, J.-W.; Jia, H.-P.; Zhang, J.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (36), 10030–10045.
- (38) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nierlich, M.; Kortz, U.; Berthet, P.; Nadjó, L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (17), 5143–5152.
- (39) Ritoro, M. D.; Anderson, T. M.; Neiwert, W. A.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (1), 44–49.
- (40) Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Rivière, E.; Sécheresse, F. *Angew. Chem.* **2003**, *115* (30), 3647–3650.
- (41) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (8), 2689–2694.
- (42) Baker, L. C.; Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 3–50.
- (43) Wu, H. J. *Biol. Chem.* **1920**, *43*, 189.
- (44) Strandberg, R. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1975**, *A29*, 350.

- (45) d'Amour, H. *Acta Crystallogr. B* **1976**, 32 (3), 729–740.
- (46) Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorganica Chim. Acta* **1993**, 212 (1–2), 41–50.
- (47) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, by A. F. Wells; Clarendon Press, **1945**.
- (48) A. Tézé, G. Hervé, *Inorganic Syntheses, John Wiley & Sons: New York*, **1990**, 27, 85.
- (49) Finke, R. G.; Droege, M. W. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (6), 1006–1008.
- (50) Sakai, Y.; Ohta, S.; Shintoyo, Y.; Yoshida, S.; Taguchi, Y.; Matsuki, Y.; Matsunaga, S.; Nomiya, K. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (14), 6575–6583.
- (51) Anderson, T. M.; Hardcastle, K. I.; Okun, N.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (25), 6418–6425.
- (52) Lu, M.; Nolte, W. M.; He, T.; Corley, D. A.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (3), 442–446.
- (53) Song, Y.-F.; McMillan, N.; Long, D.-L.; Kane, S.; Malm, J.; Riehle, M. O.; Pradeep, C. P.; Gadegaard, N.; Cronin, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (4), 1340–1341.
- (54) El Moll, H.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Marrot, J.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (4), 2291–2302.
- (55) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7605.
- (56) Oms, O.; Hakouk, K.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S.; Dolbecq, A.; Palacin, T.; Nadjo, L.; Keita, B.; Marrot, J.; Mialane, P. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (99), 12103.
- (57) Saad, A.; Oms, O.; Marrot, J.; Dolbecq, A.; Hakouk, K.; El Bekkachi, H.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Garrot, D.; Boukheddaden, K.; Liu, R.; Zhang, G.; Keita, B.; Mialane, P. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (24), 4748.
- (58) Parent, L. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates : applications à l'électro-catalyse. PhD thesis, Université Paris-Saclay, **2015**.
- (59) Pradeep, C. P.; Long, D.-L.; Newton, G. N.; Song, Y.-F.; Cronin, L. *Angew. Chem.* **2008**, 120 (23), 4460–4463.
- (60) Marleny Rodriguez-Albelo, L.; Ruiz-Salvador, A. R.; Sampieri, A.; Lewis, D. W.; Gómez, A.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Mellot-Draznieks, C.; Ngo Biboum, R.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (44), 16078–16087.
- (61) Yuan, L.; Qin, C.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, E. *Dalton Trans.* **2009**, No. 21, 4169.
- (62) Zheng, S.-T.; Zhang, J.; Yang, G.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (21), 3909–3913.

- (63) Dolbecq, A.; Mellot-Draznieks, C.; Mialane, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Sécheresse, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005 (15), 3009–3018.
- (64) Boyd, T.; Mitchell, S. G.; Gabb, D.; Long, D.-L.; Cronin, L. *Chem. - Eur. J.* **2011**, 17 (43), 12010–12014.
- (65) C. Preyssler, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 30.
- (66) Alizadeh, M. H.; Harmalkar, S. P.; Jeannin, Y.; Martin-Frere, J.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (9), 2662–2669.
- (67) Antonio, M. R.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (26), 5988–5993.
- (68) Dickman, M. H.; Gama, G. J.; Kim, K.-C.; Pope, M. T. *J. Clust. Sci.* **1996**, 7 (4), 567–583.
- (69) Antonio, M. R.; Williams, C. W.; Soderholm, L. *J. Alloys Compd.* **1998**, 271–273, 846–849.
- (70) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (26), 4610–4614.
- (71) Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2000**, 2 (10), 720–726.
- (72) Mal, S. S.; Bassil, B. S.; Ibrahim, M.; Nellutla, S.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Fernández, J. A.; López, X.; Poblet, J. M.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (24), 11636–11645.
- (73) Müller, A.; Das, S. K.; Kögerler, P.; Bögge, H.; Schmidtmann, M.; Trautwein, A. X.; Schünemann, V.; Krickemeyer, E.; Preetz, W. *Angew. Chem.* **2000**, 39 (19), 3413–3417.
- (74) Ziv, A.; Grego, A.; Kopilevich, S.; Zeiri, L.; Miro, P.; Bo, C.; Müller, A.; Weinstock, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (18), 6380–6382.
- (75) Cronin, L.; Beugholt, C.; Krickemeyer, E.; Schmidtmann, M.; Bögge, H.; Kögerler, P.; Luong, T. K. K.; Müller, A. *Angew. Chem.* **2002**, 114 (15), 2929–2932.
- (76) Muller, A.; Kohler, P.; Kuhlmann, C. *Chem. Commun. (Cambridge)* **1999**, 1347.
- (77) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Schmidtmann, M.; Kögerler, P.; Rosu, C.; Beckmann, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (21), 4034.
- (78) Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtmann, M.; Dress, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (7), 1162–1167.
- (79) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag, **1983**.
- (80) Kozhevnikov, I. V.; Khankhasaeva, S. T.; Kulikov, S. M. *Kinet. Katal.* **1988**, 29, 76.
- (81) Liu, J.; Ortega, F.; Sethuraman, P.; Katsoulis, D. E.; Costello, C. E.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1901.
- (82) T. Yamase, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi (Jpn)*, **1985**, 43, 249.

- (83) Casan Pastor, N. and P. Gomez Romero: Polyoxometalates: From Inorganic Chemistry to Materials Science. *Frontiers in Bioscience*, **2004**, 9, 1759-1770.
- (84) Souchay, P: Polyanions et Polycations. GauthiersVillars, Paris (1963).
- (85) Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 1.
- (86) Schaming, D., Thèse de Doctorat de l'Université Paris Sud - Paris XI (France), 2010.
- (87) Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R. *New J. Chem.* **1998**, 22 (2), 83–86.
- (88) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3 (2), 56–62.
- (89) Keita, B.; Benaïssa, M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4 (8), 663–668.
- (90) Toth, J. E.; Melton, J. D.; Cabelli, D.; Bielski, B. H. J.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (10), 1952–1957.
- (91) Keita, B.; Nadjo, L. *Mater. Chem. Phys.* **1989**, 22 (1–2), 77–103.
- (92) Keita, B.; Nadjo, L.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 258 (1), 207–218.
- (93) Neumann, R.; Lissel, M. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4607.
- (94) M.T. Pope, A. M. Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity; (Eds.)Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1994**.
- (95) Hill, C. L.; others. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 1.
- (96) Saha, A. K.; Crans, D. C.; Pope, M. T.; Simone, C. M.; Glew, R. H. *J. Biol. Chem.* **1991**, 266, 3511.
- (97) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L.; de Oliveira, P.; Ranjbari, A.; Contant, R. *C. R. Chim.* **2005**, 8, 1057.
- (98) Keita, B.; Contant, R.; Mialane, P.; Secheresse, F.; Deoliveira, P.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8 (5), 767–772.
- (99) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; de Oliveira, P.; Ranjbari, A.; Justum, Y.; Nadjo, L.; Pompon, D. *J. Clust. Sci.* **2006**, 17 (2), 221–233.
- (100) Zhang, G.; Keita, B.; Brochon, J.-C.; de Oliveira, P.; Nadjo, L.; Craescu, C. T.; Miron, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111 (7), 1809–1814.
- (101) Zheng, L.; Ma, Y.; Zhang, G.; Yao, J.; Bassil, B. S.; Kortz, U.; Keita, B.; de Oliveira, P.; Nadjo, L.; Craescu, C. T.; Miron, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (34), 5189–5193.
- (102) Matt, B.; Coudret, C.; Viala, C.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Izzet, G.; Proust, A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (16), 7761–7768.

- (103) Wang, J.; Wang, H. .; Fu, L. .; Liu, F. .; Zhang, H. *Thin Solid Films* **2002**, *414* (2), 256–261.
- (104) Zhang, D.; Zhang, Y.; Ma, H.; Yan, H.; Song, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *144*, 369.
- (105) Tell, B.; Wagner, S. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33* (9), 837.
- (106) Yamase, T.; Ikawa, T. *Inorganica Chim. Acta* **1980**, *45*, L55–L57.
- (107) Keita, B.; Nadjjo, L. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1988**, *85*, 227.
- (108) Katsoulis, D. E. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1998**, *98*, 359.
- (109) Osakai, T.; Himeno, S.; Saito, A.; Katano, H. *Electroanalysis (N. Y.)* **1993**, *5*, 275.
- (110) Svec, V.; Mikulaj, V.; Hanzel, R. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *208*, 487.
- (111) Stockert, J. C.; Blanco, J.; Ferrer, J. M.; Trigoso, C.; Tato, A.; Del Castillo, P.; Gomez, A.; Testillano, P.; Del Carmen Risueno, M. *Acta Histochem.* **1989**, *86* (2), 151–IN3.
- (112) Russell Warnick, G.; Mayfield, C.; Benderson, J.; Chen, J.-S.; Albers, J. J. *Am. J. Clin. Pathol.* **1982**, *78* (5), 718–723.
- (113) Lowry, O. H.; Rosebrough, N. J.; Farr, A. L.; Randall, R. J. *J. Biol. Chem.* **1951**, *193*, 265.

Liste des figures

Figure 1 : Formation des POMs.	8
Figure 2 : Représentation polyédrique des isopolyoxométallates : (a) $[M_6O_{19}]^{n-}$, (b) $[V_{10}O_{28}]^6$, (c) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$	9
Figure 3 : Représentation polyédrique de la structure d'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$. Les éléments métalliques M sont représentés en bleu, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge.....	10
Figure 4 : Structure de type Keggin. (A) Représentation éclatée ; (B) Représentation polyédrique. Les éléments métalliques M sont représentés en gris, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge.	11
Figure 5 : Représentation polyédrique des différents isomères de la structure Keggin.	12
Figure 6 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Keggin.....	12
Figure 7 : Représentation d'un POM « sandwich » de type Keggin trinuécléaire. Les éléments métalliques M sont représentés en polyèdre vert, l'atome de sodium en sphère jaune, la molécule d'eau en sphère rouge et l'hétéroatome X en polyèdre rose.....	13
Figure 8 : Représentation structurale des complexes « sandwich » de : (A) Hervé, (B) Weakley, (C) Krebs.	14
Figure 9 : Représentation structurale de composés ayant d'autres topologies : (A) $[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2]^{17-}$, (B) $[(SiW_{11}MnO_{38}OH)_3]^{15-}$, (C) $[(Fe^{II}_{1.5}Fe^{III}_{12}(OH)_{12}(PO_4)_4)(B-\alpha-PW_9O_{34})_4]^{21-}$	14
Figure 10 : (A) Représentation polyédrique de $\alpha-[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. (B) Représentation des jonctions de type α et β	15
Figure 11 : Formation de différentes espèces lacunaires à partir de $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^6$	16
Figure 12 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure de Dawson....	17
Figure 13 : Représentation polyédrique de la structure « sandwich » de type Dawson (figure issue de la référence ⁵¹).	18
Figure 14 : Représentation semipolyédrique des POMs hybrides de type Anderson : (a) $[MnMo_6O_{18}(SP)]^{3-}$, (b) $[MnMo_6O_{18}(SN)_2]^{3-}$, (c) $[MnMo_6O_{18}(SP)(SN)]^{3-}$ (figure issue de la référence ⁵⁸).	19
Figure 15 : Greffage d'un trisalkoxo sur le POM Dawson $\{\alpha-P_2W_{15}V_3\}$ (figure issue de la référence ⁵⁹).	19
Figure 16 : Représentation semipolyédrique de POMOFs 2D : (a) $\{Ag_3(2,2'-bipy)_2(4,4'-bipy)_2\} \{Ag(2,2'-bipy)_2\} \{Ag(2,2'-bipy)\}[AlW_{12}O_{40}]$ (figure issue de la référence ⁶¹), (b)	

{[Ni₆(OH)₃(H₂O)(en)₃(PW₉O₃₄)] [Ni₆(OH)₃(H₂O)₄(en)₃(PW₉O₃₄)](1,4-BDC)_{1,5}} (figure issue de la référence⁶²); et 3D : (c) [PMo₁₂O₃₅(OH)₅{La(H₂O)₃}₄(trim)₂] (figure issue de la référence⁶³). (bipy = bipyridine, en = éthylène diamine, 1,4-BDC = acide benzène-1,4-dicarboxylique, trim = trimesate)..... 20

Figure 17 : Représentation de l'anion Preyssler [NaP₅W₃₀O₁₁₈]¹⁴⁻. Les éléments métallique W sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et l'ion sodium en vert. 21

Figure 18 : Représentation de l'ion macrocyclique [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻. Les éléments métalliques W sont représentés en vert et les hétéroatomes P en orange..... 22

Figure 19 : Représentation de l'ion [(P₈W₄₈O₁₈₄)Cu₂₀X(OH)₂₄(H₂O)₁₂]²⁵⁻. Les éléments métalliques W sont représentés en vert, le Cu en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et l'élément X en vert clair..... 23

Figure 20 : Structures de polyoxomolybdates géants : {Mo₁₃₂}, {Mo₇₂Fe₃₀}, {Mo₁₇₆} et {Mo₃₆₈}..... 24

CHAPITRE II
Synthèse et caractérisation de
molécules de polyoxométallates

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de molécules de polyoxométallates.

Introduction.

La famille des hétéropolyanions contient une diversité de structures dont les plus connues sont celles de Keggin et de Dawson. De ces deux principales structures dérivent les complexes « Sandwich » dont nous nous intéresserons essentiellement dans ce chapitre. Nous nous sommes, dans un premier temps, focalisé sur la synthèse et la caractérisation de molécules « Sandwich » de type Dawson contenant des métaux de transition « d » (Fe^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Mn^{II} , ...). Ces complexes sont connus pour être de très bons électro-catalyseurs dans la réduction des oxydes d'azote.^{1,2} En effet, ces molécules ont une structure constituée de deux fragments Dawson $[\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ ($\text{X} = \text{P}$ ou As) qui prennent en sandwich des cations de métaux de transition « d », qui ainsi forment un cluster métallique dans la région médiane (ou équatoriale) de l'ensemble. Le nombre de centres métalliques (identiques ou différents) de cette région peut varier de 2 à 4, voire 7 dans certains cas.³ Ainsi, en fonction du nombre de centres métalliques que contient le cluster métallique méridional, nous pouvons les classer en trois catégories :

- Les POMs « Sandwich » tétra-nucléaires qui contiennent quatre centres métalliques « d » M identiques, $[(\text{MOH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Zn^{II} , ... et $\text{X} = \text{P}$ ou As).⁴⁻⁷ Ils ont été décrits pour la première fois par Finke et Droege, qui ont isolé les trois polyanions $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, Zn^{II} , Co^{II}) sous forme de sels de sodium.⁸
- Les POMs « Sandwich » tri-nucléaires, dont le cluster métallique méridional contient trois centres métalliques « d » identiques et un centre Na^{I} , $[(\text{NaOH}_2)(\text{MOH}_2)\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Zn^{II} , ... et $\text{X} = \text{P}$ ou As).^{7,9,10}
- Les POMs « Sandwich » di-nucléaires, dont le cluster médian contient deux centres métalliques « d » identiques et deux centres Na^{I} , $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Zn^{II} , ... et $\text{X} = \text{P}$ ou As).^{7,11,12}

Dans les deux dernières catégories, la substitution des centres Na^{I} par des ions métalliques « d » conduit à une nouvelle classe de composés dits complexes « Sandwich-mixtes » $[(\text{M}'\text{OH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ ou $[(\text{M}'\text{OH}_2)(\text{MOH}_2)\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ (M et $\text{M}' = \text{Ni}^{\text{II}}$, Zn^{II} , Mn^{II} , Fe^{III} ... et $\text{X} = \text{As}$ ou P).¹¹⁻¹³

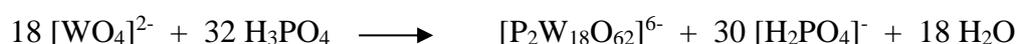
Cette première partie présente d'abord le mode opératoire de la synthèse de ces molécules et ensuite leurs caractérisations par spectroscopie infrarouge et par cristallographie de diffraction des rayons X sur monocristal effectuée à la Jacobs University à Brême, en Allemagne.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la description d'autres structures de composés de type « Sandwich » contenant des ligands organiques (acétate, bipyridine) associés à des

métaux de transition « d » (Cr^{II} , Co^{II} , Mn^{II} , ...) ou « f » (Pr^{III} , Nd^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} ...). Ces nouveaux composés ont été synthétisés au sein du groupe du Professeur Ulrich Kortz (Jacobs University, Allemagne) et celui du Docteur Firasat Hussain (University of Delhi, Inde) avec lesquels nous collaborons.¹⁴⁻¹⁶ Il s'est agi pour nous d'effectuer leurs caractérisations électrochimiques. Les résultats des études électrochimiques sont présentés et discutés dans le chapitre III.

I. Synthèse des précurseurs.

I.1. $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$.



- **Description de la synthèse.**

Le composé $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ($[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.¹⁷

Un échantillon pur du composé $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (300 g ; 0,91 mol) est dissous sous agitation magnétique dans 300 mL d'eau Millipore acidifiée avec 4 M HCl (250 mL ; 1,0 mol). Dès que la solution devient limpide, 4 M H_3PO_4 (130 mL ; 0,26 mol) sont ajoutés lentement. Après 24 h, on obtient une solution jaune pâle qui devient de plus en plus intense. Cette solution est refroidie à température ambiante et ensuite est traitée avec 150 g de KCl. Le précipité obtenu est filtré et séché sous hotte aspirante. Ce premier échantillon est composé d'isomères α et β du composé $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Afin de le transformer quantitativement en isomère α , le matériau brut obtenu est dissous dans 650 mL d'eau Millipore et ensuite cette solution est filtrée afin d'éliminer les impuretés insolubles. Le filtrat est chauffé à environ 80°C pendant 72 h. Après cette durée, la solution est refroidie à température ambiante avant d'être placée finalement dans un réfrigérateur à 4°C. Après 24 h, des cristaux jaunes de $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ sont recueillis (232,5 g ; 95%) (Figure 1).

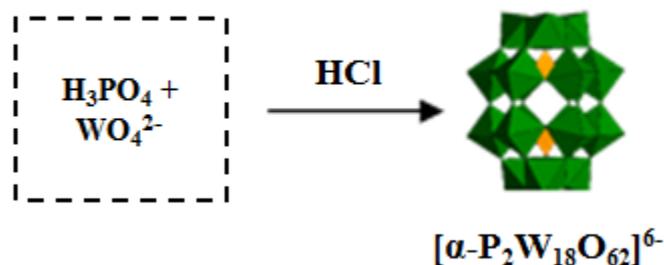
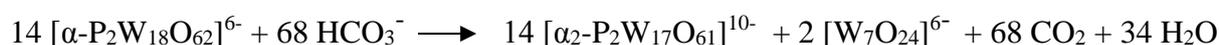


Figure 1 : Formation de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

I.2. $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$.



- **Description de la synthèse.**

Le composé $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ($[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.¹⁸

Dans un bécher contenant un échantillon de 80 g (11,5 mmol) de $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 200 mL d'eau Millipore, on ajoute 200 mL (0,2 mol) d'une solution molaire de KHCO_3 . Au bout de 1 h, il se forme un précipité blanc qui est filtré avec un verre fritté de grosse porosité et séché sous vide, puis re-dissous dans 500 mL d'eau chaude (95° C). Les cristaux blancs comme la neige qui apparaissent pendant le refroidissement à température ambiante sont filtrés après 3h et séchés à l'air libre pendant 2 à 3 jours. On obtient 57 g de $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, soit un rendement de 70 % (Figure 2).

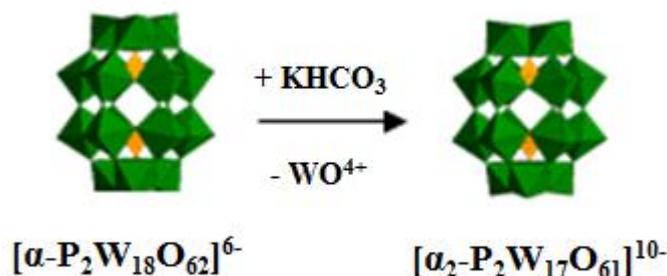
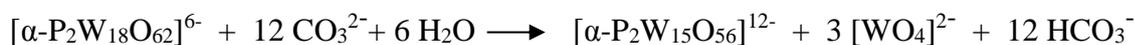


Figure 2 : Formation de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

I.3. $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$.



- **Description de la synthèse.**

Le composé $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.^{18,19}

A une solution de 38,5 g (8 mmol) de $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ dans 125 mL d'eau Millipore est ajouté 35 g (0,25 mol) de $\text{NaClO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$. Après 20 min d'agitation magnétique, le mélange est refroidi dans un bain de glace (vers 10°C) puis le perchlorate de potassium (KClO_4) est éliminé par filtration après 3 h. On ajoute au filtrat 100 mL (0,1 mol) d'une solution molaire de carbonate de sodium (Na_2CO_3). Le précipité blanc qui apparait presque instantanément est décanté puis filtré sur un verre fritté de porosité moyenne, et ensuite séché sous une hotte aspirante pendant 3 h. Le matériau obtenu est lavé pendant 2 à 3 min avec de l'éthanol puis séché encore sous hotte aspirante. Après 3 h, il est à nouveau lavé avec de l'éthanol et séché sous hotte aspirante et finalement séché à l'air libre pendant 3 jours. On récupère 22 g de poudre blanche (rendement de 62%) correspondant au composé $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Figure 3).

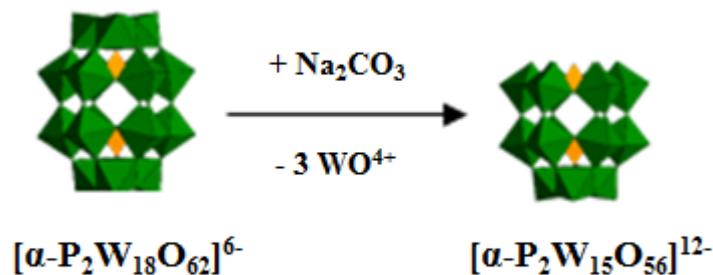


Figure 3 : Formation de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

I.4. $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$.



- **Description de la synthèse.**

Le composé $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.¹⁸

Dans un bécher de 1 L, un échantillon de 83 g (17 mmol) de $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans 300 mL d'eau Millipore, puis sont ajoutés 200 mL (0,4 mol) d'une solution de 2 M tris(hydroxyméthyl)aminométhane (THAM). La solution obtenue est laissée à température ambiante pendant 30 min, puis on ajoute 80 g de chlorure de potassium. Après dissolution complète, 200 mL (0,4 mol) d'une solution de 2 M K_2CO_3 sont ajoutés. La solution est vigoureusement agitée pendant environ 15 min et le précipité blanc qui apparaît au bout de quelques minutes est récupéré par filtration avec un verre fritté et séché sous une hotte aspirante pendant 12 h. Puis on le lave avec 50 mL d'éthanol pendant 2 à 3 min, on le sèche encore sous hotte aspirante durant 3 h, ensuite on le lave à nouveau avec de l'éthanol et on le sèche encore sous hotte aspirante. Finalement, on le sèche à l'air pendant 3 jours. On obtient 60 g de $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de 89% (Figure 4).

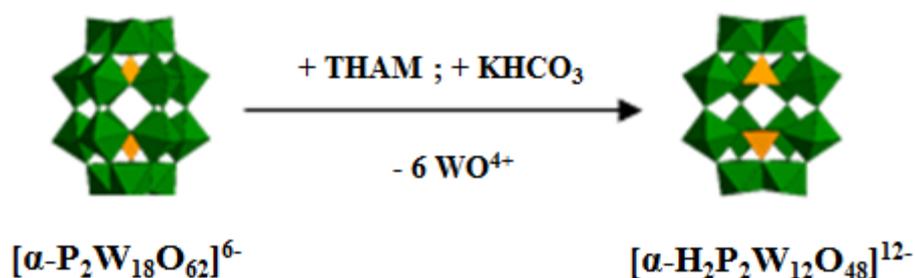
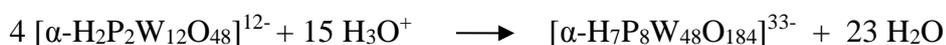


Figure 4 : Formation de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

I.5. $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$.



- **Description de la synthèse.**

Le composé $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$ ($[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.^{18,20}

Dans 950 mL d'eau, on dissout successivement 60 g (1 mol) d'acide acétique glacial, 21 g (0,5 mol) d'hydroxyde de lithium, 21 g (0,5 mol) de chlorure de lithium et 28 g (0,7 mmol) de $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, puis on laisse la solution dans la fiole fermée. Après 1 jour, des cristaux blancs apparaissent et la cristallisation se poursuit pendant plusieurs jours. Au-delà d'une semaine, les cristaux sont recueillis par filtration sous vide sur un verre fritté et séchés pendant 3 jours. Le rendement est de (9 g ; 34 %) (Figure 5).

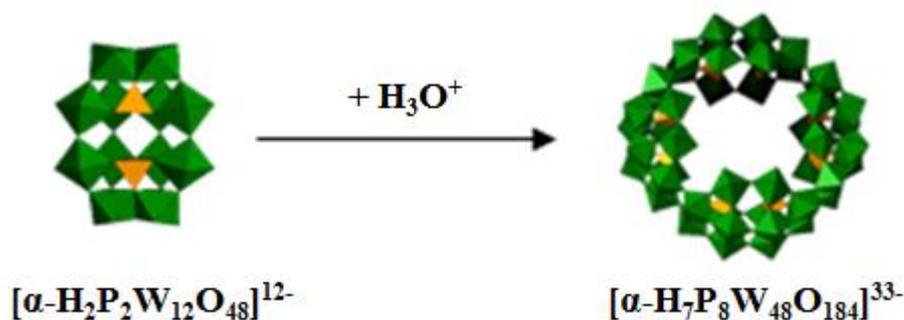
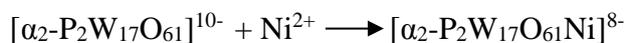


Figure 5 : Formation de $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ à partir de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$.

II. Synthèse de POMs contenant des centres nickel (II).

II.1. $K_8[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)].17\text{H}_2\text{O}$.



- **Mode opératoire de la synthèse.**

Le composé $K_8[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)].17\text{H}_2\text{O}$ ($[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.²¹

Un échantillon pur de $K_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}].15\text{H}_2\text{O}$ (50,1 g ; 10,4 mmol) est dissous dans 100 mL d'eau Millipore à 90°C, puis nous ajoutons 40 mL (12 mmol) d'une solution 0,3 M $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$. Après 15 min sous agitation magnétique, le mélange refroidi au réfrigérateur à 5°C pendant une nuit. Les cristaux verts-clairs sont recueillis par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne, puis recristallisés en les dissolvant dans environ 100 mL d'eau bouillante et ensuite la solution est refroidie au réfrigérateur à 5°C pendant une nuit. Les cristaux sont recueillis sur un verre fritté, lavés avec 50 mL d'eau et séchés sous vide pendant 6 h. On récupère 37,9 g de $K_8[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)].17\text{H}_2\text{O}$, soit un rendement de 75% (Figure 6).

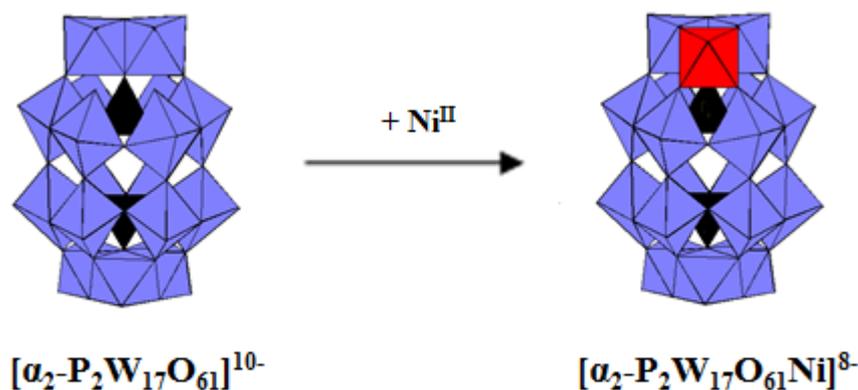
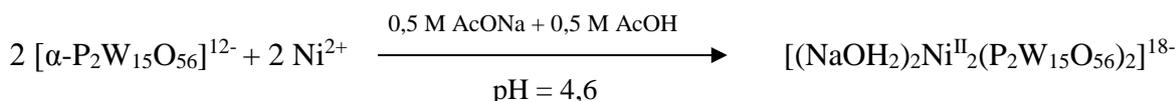


Figure 6 : Formation de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ à partir de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$.

II.2. $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].70\text{H}_2\text{O}$.



• **Mode opératoire de la synthèse.**

Le composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ ($[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.¹¹

A température ambiante et sous agitation magnétique, nous versons 10,0 g de $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (poudre blanche ; 2,3 mmol) dans 80 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M AcONa + 0,5 M AcOH / pH = 4,6). La suspension blanche obtenue est traitée par 0,55 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solide violet cristallisé ; 2,3 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 15 minutes d'agitation sous chauffage modéré (environ 60°C), une solution limpide que nous filtrons rapidement à travers un papier filtre. Le filtrat limpide et vert-pâle qui est récupéré dans un erlenmeyer est traité avec 6,0 g de NaCl solide (ajouté d'un seul coup). Le précipité vert qui apparait est récupéré par filtration sur un verre fritté, essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous obtenons, avec un rendement de 78,3 %, des cristaux verts clairs qui sont supposés être le composé $\text{Na}_{18}[(\text{Na}_2\text{OH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ (Figure 7).

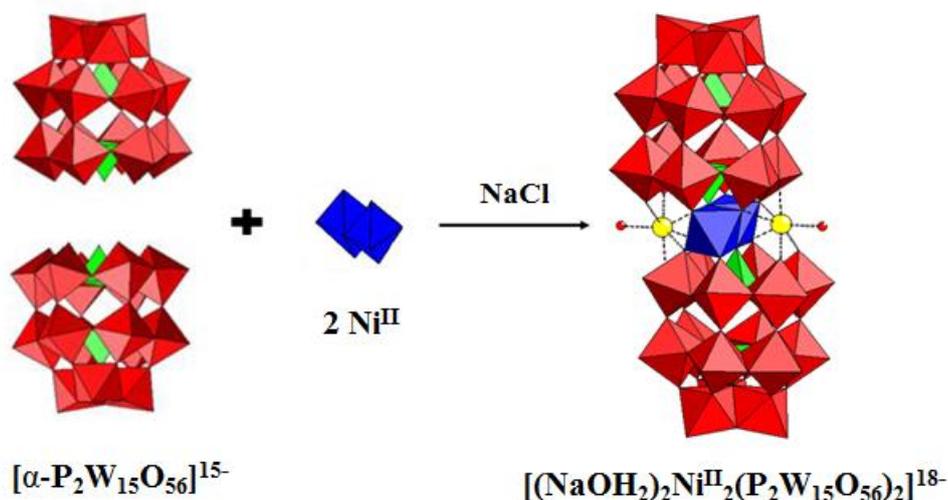
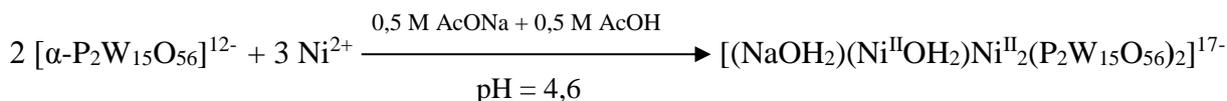


Figure 7 : Formation de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$.

II.3. $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH}_2)(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 48\text{H}_2\text{O}$.



• **Mode opératoire de la synthèse.**

Le composé $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH}_2)(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ ($[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.²²

Un échantillon pur du composé $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (5 g ; 1,15 mmol) est suspendu dans 50 mL de 0,5 M AcONa / 0,5 M AcOH (pH = 4,6). Au mélange ainsi obtenu nous ajoutons rapidement et progressivement du $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallisé (0,41 g ; 1,72 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout de 30 minutes d'agitation sous chauffage modéré (environ 80°C), une solution limpide que nous filtrons à travers un papier filtre. Nous traitons ensuite le filtrat vert-pâle avec du NaCl solide (6 g ajouté d'un seul coup) et laissons la solution à l'air libre. Cette solution laisse apparaître, au bout de trois jours, des cristaux verts clairs récupérés par filtration, lavés deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séchés à l'air libre pendant 4 jours. Nous récupérons 2,75 g (55% de rendement) de cristaux verts clairs qui sont supposés être le composé $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH}_2)(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ (Figure 8).

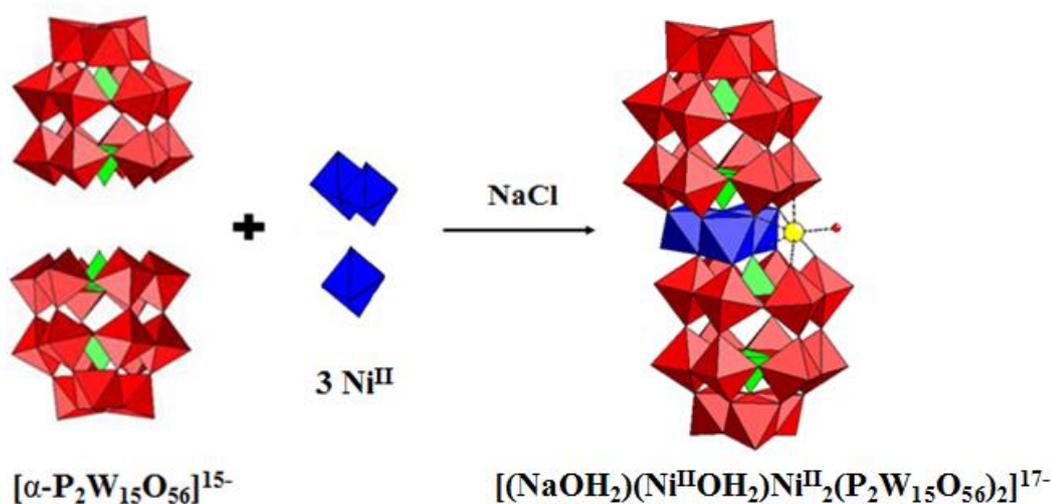


Figure 8 : Formation de $[(\text{NaOH}_2)(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$.

II.4. $\text{Na}_{16}[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$.



• **Mode opératoire de la synthèse.**

Le composé $\text{Na}_{16}[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ ($[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.^{23,24}

Dans une solution de 50 mL de 1 M NaCl, on dissout $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,8 g ; 3,4 mmol), puis 5 g de $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ que l'on ajoute par petites portions sous agitation à environ 60°C pendant 30 min. Le mélange obtenu est filtré à travers un papier filtre afin d'éliminer toute la matière insoluble, puis le filtrat est refroidi à la température ambiante avant d'être finalement mis au réfrigérateur à 5°C. Après 24 h, les cristaux blancs qui apparaissent sont récupérés par filtration, lavés deux fois avec une solution saturée de NaCl et ensuite séchés à l'air libre. Nous obtenons 3,87 g de cristaux supposés être le composé $\text{Na}_{16}[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$, soit un rendement de 77% (Figure 9).

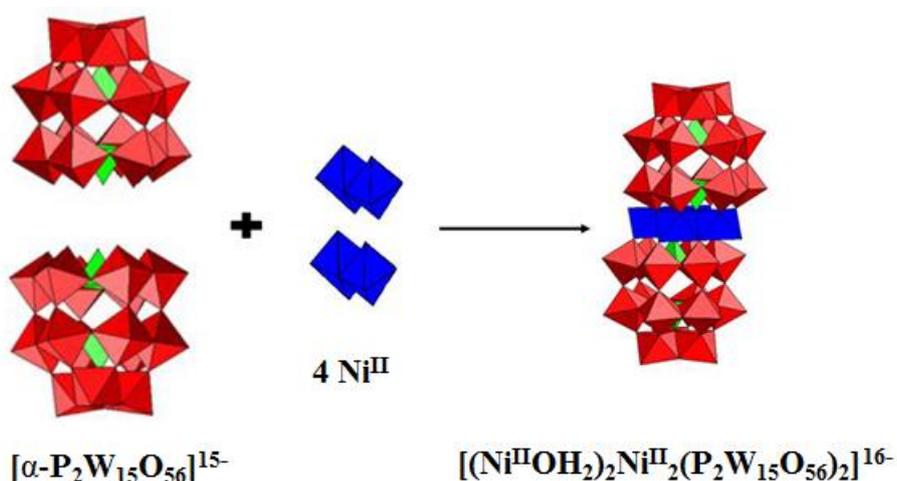
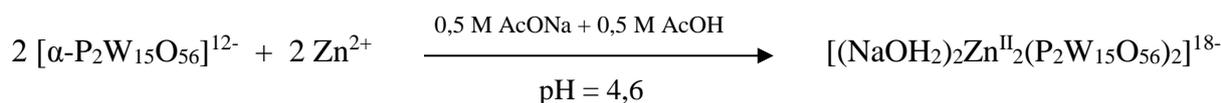


Figure 9 : Formation de $[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$.

III. Synthèse de POMs contenant des centres Zinc (II).

III.1. $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$.



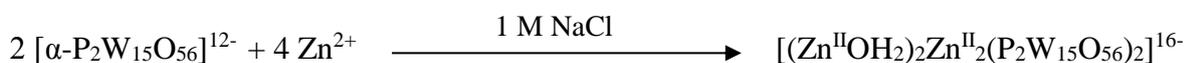
• **Mode opératoire de la synthèse.**

Le composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.¹¹

A température ambiante et sous agitation magnétique, nous versons 10,0 g de $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (poudre blanche ; 2,3 mmol) dans 80 mL d'une solution tampon acétate

(0,5 M AcONa + 0,5 M AcOH / pH = 4,6). La suspension blanche obtenue est traitée par 0,55 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (solide blanc cristallisé ; 2,3 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 15 minutes d'agitation sous chauffage modéré (environ 60°C), une solution limpide que nous filtrons rapidement à travers un papier filtre. Le filtrat limpide qui est récupéré dans un erlenmeyer est traité avec 6,0 g de NaCl solide (ajouté d'un seul coup). Le précipité blanc qui apparaît est récupéré par filtration sur un verre fritté, essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous obtenons, avec un rendement de 85,7%, une poudre blanche qui est supposée être le composé $Na_{18}[(NaOH)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 35H_2O$.

III.2. $Na_{16}[(Zn^{II}OH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 50H_2O$.



- **Mode opératoire de la synthèse.**

Le composé $Na_{16}[(Zn^{II}OH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 50H_2O$ ($[(ZnOH_2)_2Zn_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$) est préparé d'après la procédure décrite dans la littérature.⁵

Dans une solution de 50 mL de 1 M NaCl, on dissout $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,88 g ; 3,0 mmol), puis 5 g de $Na_{12}[\alpha-P_2W_{15}O_{56}] \cdot 18H_2O$ que l'on ajoute par petites portions sous agitation à environ 60°C pendant 30 min. Le mélange obtenu est filtré à travers un papier filtre afin d'éliminer toute la matière insoluble, puis le filtrat est refroidi à la température ambiante avant d'être finalement mis au réfrigérateur à 5°C. Après 24 h, les cristaux blancs qui apparaissent sont récupérés par filtration, lavés deux fois avec une solution saturée de NaCl et ensuite séchés à l'air libre. Nous obtenons 3,40 g de cristaux blancs supposés être le composé $Na_{16}[(Zn^{II}OH_2)_2Zn^{II}_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 50H_2O$, soit un rendement de 67%.

IV. Caractérisation des POMs.

IV.1. Spectroscopie infrarouge.

Les spectres FTIR des POMs ont été enregistrés sur un spectromètre Magna 550, dans la région de 4000 - 400 cm^{-1} . Les spectres sont obtenus à partir de pastilles de KBr contenant 2 % de masse de POMs. La résolution est de 4 cm^{-1} et l'enregistrement s'est fait en 100 scans. Les modes de vibration caractéristiques des POMs sont observés dans la région située entre 1200 cm^{-1} et 600 cm^{-1} et représentés sur les Figures 10 et 11. Les différentes valeurs relevées sont

regroupées dans le Tableau 1. Les spectres des différents complexes sont très proches, ceci suggère de fortes similitudes du point de vue structural.

Les bandes et épaulements situés entre 650 et 900 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation ν (W-O-W) des ponts oxo et les bandes situées entre 1000 et 900 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons W-O. Les bandes de vibrations des liaisons P-O (bandes fortes) apparaissent à des fréquences supérieures à 1000 cm^{-1} .

Tableau 1 : Bande d'absorption infrarouge des POMs.

Composés	ν (cm^{-1})		
	ν (P-O)	ν (W-O)	ν (W-O-W)
$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	1091,5	960,4; 912,2	782,1
$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	1132,1; 1087,7; 1008,6	977,7; 935,3; 914,1	871,6; 813,8; 740,5
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	1083,8; 1049,1; 1014,4	939,2; 916,1	885,2; 806,1; 732,8
$[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$	1130,1; 1083,8; 1010,5	971; 910,2	831,2; 752,1; 680,8
$[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$	1139,7; 1087,7; 1018,2	981,8; 929,5; 916,1	808,1; 688,5
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$	1085,7; 1012,5	945,0; 916,1	806,1; 779,1; 719,3
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	1087,67; 1035,6	935,3; 906,4	887,1; 783,0; 736,7
$[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$	1085,7; 1035,6	935,3; 906,4	892,9; 784,9; 738,6
$[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	1085,7; 1056,8	941,1; 914,1	883,2; 837,0; 738,6
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	1087,7; 1031,7; 1002,8	935,3; 908,3	883,2; 804,2; 740,5
$[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	1085,7; 1049,1; 1014,4	950,7; 935,3; 918,0	881,3; 775,3; 734,8

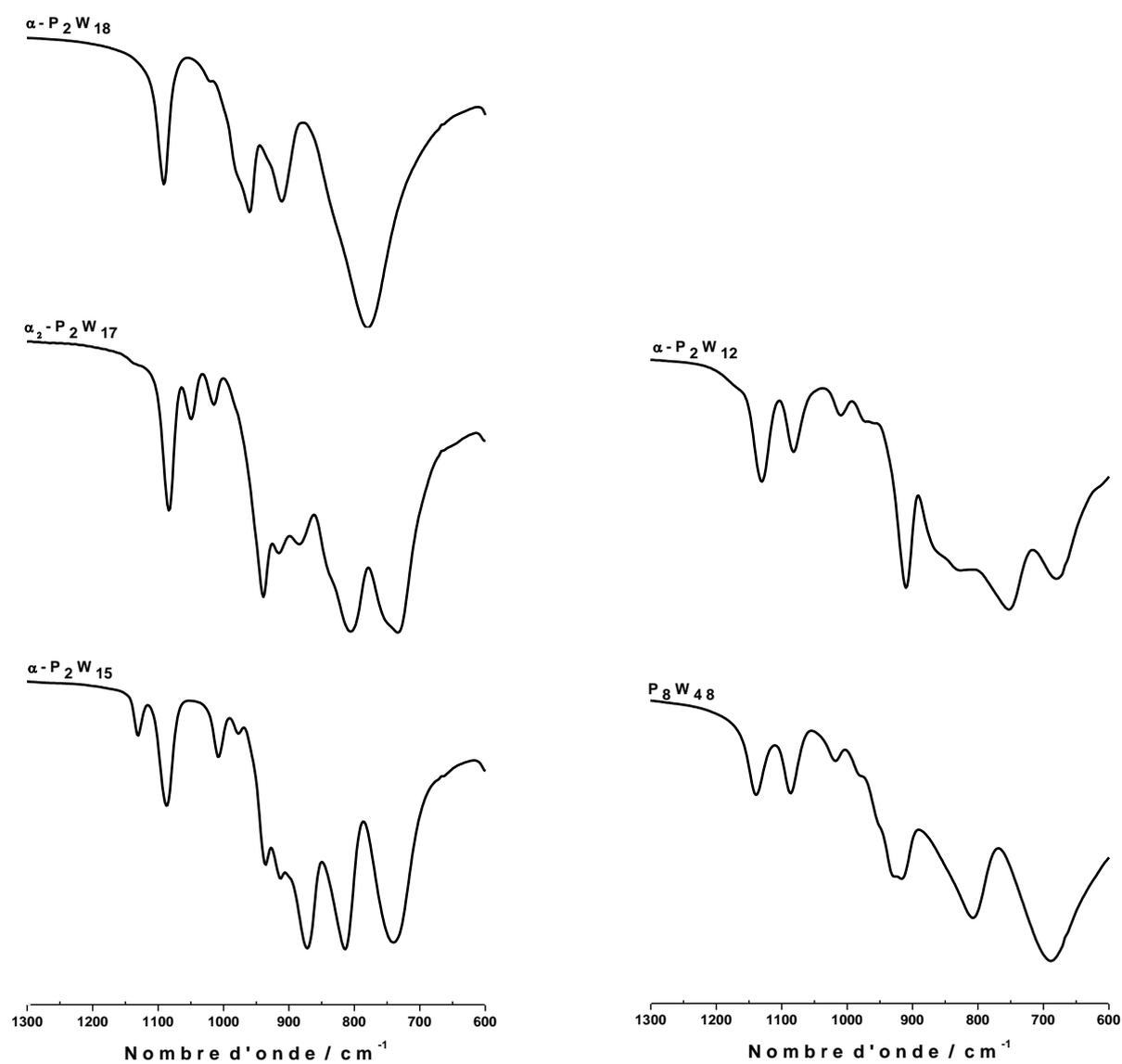


Figure 10 : Spectres infrarouge des POMs précurseurs.

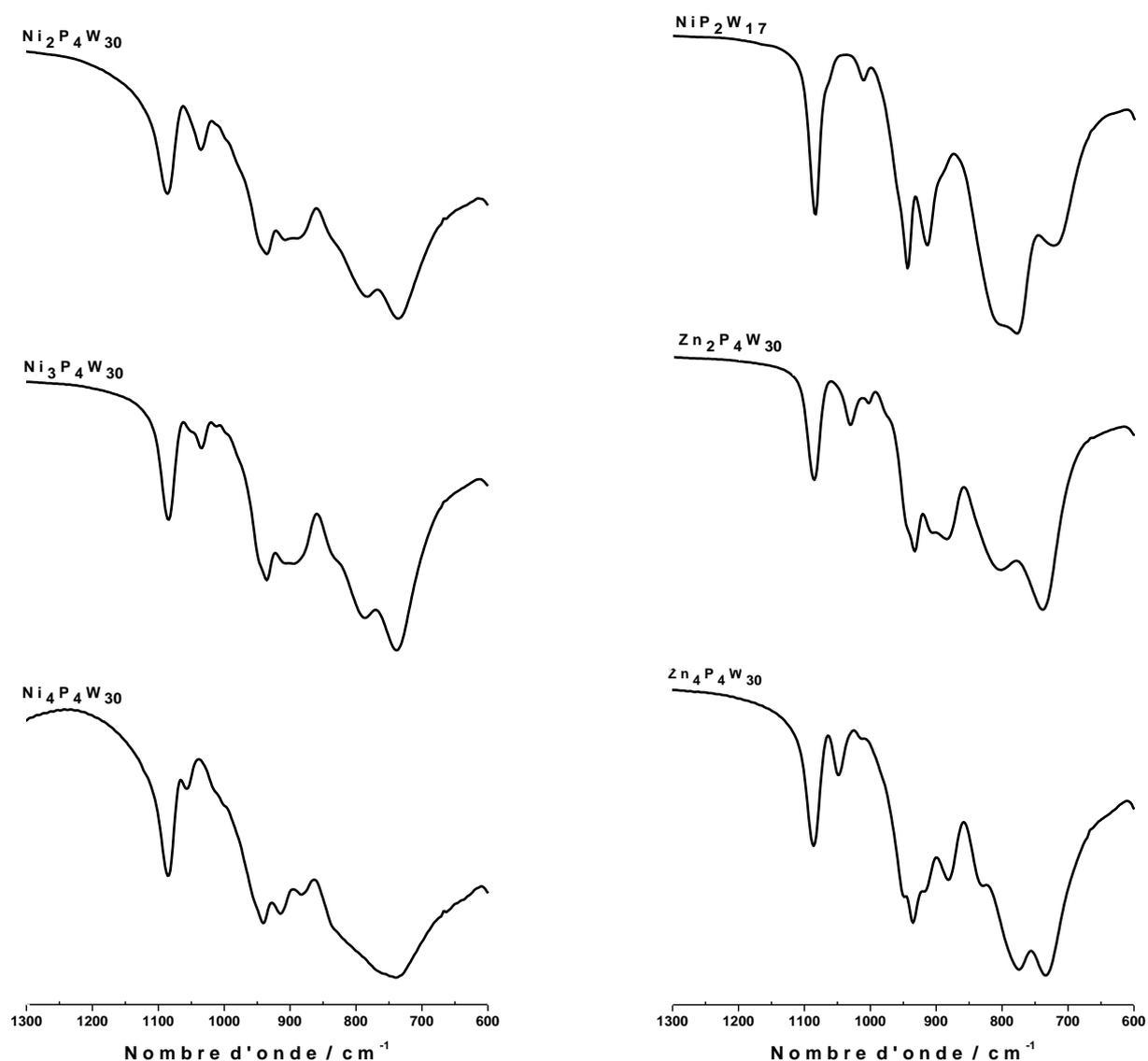


Figure 11 : Spectres infrarouge des POMs contenant des centres Nickel(II) ou Zinc(II).

IV.2. Cristallographie par diffraction de rayons X sur monocristal.

- $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 70\text{H}_2\text{O}$.

L'indexation et la collecte des données ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 SMART APEX II CCD avec géométrie kappa et Mo K α (monochromateur graphite, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à la température de 173 K. Les différents logiciels utilisés pour le traitement et le raffinement des données sont : SAINT,²⁵ SADABS,²⁶ SHELXS97 et SHELXL15.²⁷ Les données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Données cristallographiques et structure affinée de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$.

Composé	$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$
Formule	$\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 70 \text{ H}_2\text{O}$
Masse molaire, g/mol	8727.35
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	13,243(4)
<i>b</i> , Å	13,892(4)
<i>c</i> , Å	23,614(8)
α , °	83,374(10)
β , °	78,234(9)
γ , °	65,512(8)
Volume, Å ³	3868(2)
Z	1
D _{calc} , g/cm ³	3,747
Coefficient d'absorption	22,641
F(000)	3858
Dimensions du cristal, mm	0,215 x 0,146 x 0,046
Réflexions totales	50838
Réflexions indépendantes	15532
($I > 2\sigma$)	10779
R(int)	0,0663
F2	1,017
R ₁ ^[a]	0,0575
wR ₂ ^[b]	0,1724
e Densité max / min, e. Å ⁻³	3,367 / -3,495

$$^{[a]}R_1 = \sum ||F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|, \quad ^{[b]}wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^2)^2]^{1/2}$$

L'interaction de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ avec des cations Ni^{2+} dans du tampon acétate de sodium (pH = 4,6) ou dans un milieu légèrement basique a donné naissance au tungstophosphate (V) de type « Sandwich » $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ contenant deux centres nickel(II) et qui cristallise sous forme de sel de sodium hydraté $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ dans le groupe d'espace triclinique P-1. La structure de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ correspond à un arrangement de type Weakley d'une paire de cations nickel (II) dans les positions « intérieures » et d'une paire de cations sodium dans les positions « extérieures », coordonnés à son tour par deux unités $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]$ de chaque côté (Figure 12A). Les cations nickel (II) dans le noyau $\{\text{Ni}_2\text{Na}_2\}$ (Figure 12B) ont chacun une coordination octaédrique à différents ligands oxo. Pour chaque centre de nickel, deux ligands μ_3 -oxo (O_{μ_3}) trans forment un pont entre le métal de transition, un atome de tungstène provenant du site lacunaire et un cation sodium des deux côtés, avec des longueurs de liaison Ni-O de 2,009 (13) Å. Deux ligands μ -oxo (O) cis s'entrecroisent entre chaque atome de nickel et deux atomes de tungstène du site lacunaire, partageant un côté et un sommet avec le tungstène correspondant lié à O_{μ_3} , avec des longueurs de liaison Ni-O de 2,027 (13) Å et 2,051 (13) Å. Enfin, deux ponts μ_4 -oxo (O_{μ_4}), en position cis, établissent un pont entre les deux atomes de nickel, l'hétéroatome de phosphore et les deux cations de sodium de chaque côté, avec des longueurs de liaison Ni-O de 2,098 (13) 2.135 (12) Å. Pour chaque cation de sodium, la longueur de la liaison Na- O_{μ_4} est de 2,531 (14) Å, et celles de Na- O_{μ_3} sont de 2,437 (15) Å et de 2,352 (13) Å.

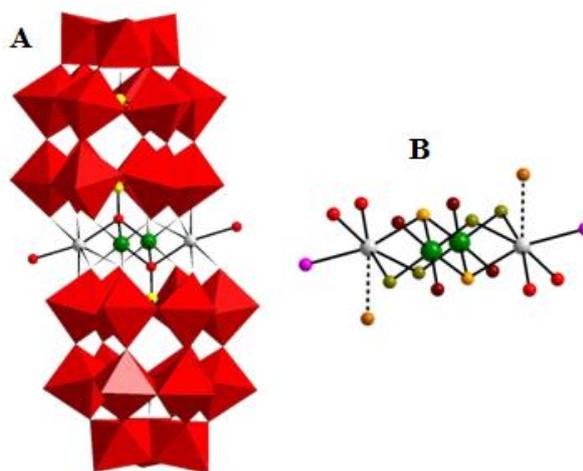


Figure 12 : (A) Modèle polyédrique et éclaté du polyanion $[\text{Ni}_2(\text{P}_4\text{W}_{30}\text{O}_{56})]^{18-}$. Code de couleur : polyèdre rouge, $\{\text{WO}_6\}$, boules rouges O, boules jaunes P, boules vertes Ni, boules grises Na. (B) Présentation du noyau $\{\text{Ni}_2\text{Na}_2\}$ montrant les différents types de ligands oxygène : O_{μ_4} (jaune), O_{μ_3} (vert clair), O_{μ} (rouge foncé), ONa_{μ} (rouge), O_a (rose), O_w (Orange).

V. Les autres POMs étudiés.

Dans ce paragraphe nous décrirons les structures de nouvelles molécules de POMs de type « sandwich » synthétisées et mises à notre disposition par les équipes avec lesquelles nous collaborons.

V.1. POMs contenant des centres Nickel (II).

- **Na_{14.5}Cs_{1.5}[Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]·56H₂O.**

Le composé de formule Na_{14.5}Cs_{1.5}[Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]·56H₂O ([Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻) est une nouvelle molécule mise à notre disposition dans le cadre de la collaboration avec l'équipe du professeur Ulrich Kortz au sein de laquelle elle été synthétisée.³

Le composé [Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ contenant 30 atomes de tungstène et 4 atomes de phosphore a été synthétisé en une seule étape à pH 8, avec des ions Ni²⁺ et le précurseur tri-lacunaire de type Dawson [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻. Le polyanion [Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ se compose d'un noyau {Ni₇(OH)₆(H₂O)₆}⁸⁺, pris en sandwich par deux fragments tri-lacunaires de type Dawson [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻, donnant ainsi la charge négative -16 au polyanion (Figure 13A). Tous les sept ions Ni²⁺ dans le composé [Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ sont coordonnés par six atomes d'oxygène dans une géométrie octaédrique idéalisée. Dans l'assemblage du noyau, trois octaèdres de type {NiO₆}, situés en bordure, forment des triades qui occupent les sites vides des fragments POMs tri-lacunaires, complétant ainsi l'unité Dawson, avec un ligand aqua terminal sur chacun des centres nickel. Les deux unités {Ni₃P₂W₁₅} sont à leur tour connectées « à la tête » à un ion Ni²⁺ central, par l'intermédiaire de six ponts μ_3 -hydroxo (Figure 13B). En tant que tel, l'assemblage heptanickel (II)-oxo correspond à deux fragments « fusionnés » via le cation nickel (II) central. En outre, les deux unités {Ni₃P₂W₁₅} sont disposées en conformation décalée, conduisant à une symétrie idéale globale D_{3d} pour ce polyanion.

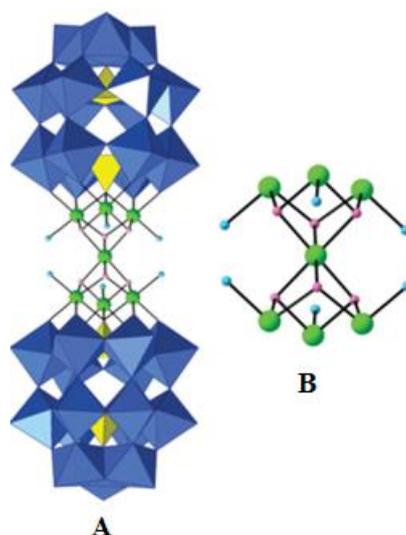


Figure 13 : (A) Représentation polyédrique et éclatée de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Code de Couleur : Ni vert, OH rose, H₂O bleu clair, {WO₆} octaèdre bleu, {PO₄} jaune Tétraèdres. (B) La représentation par balle de l'assemblage central $\{\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6\}^{8+}$ (Figure issue de la référence³).

V.2. POMs contenant des centres Chrome (III).

- $\text{Na}_{14}[\text{Cr}_2(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31})_2] \cdot 45\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_{14}[\text{Cr}_2(\text{B-}\beta\text{-GeW}_8\text{O}_{31})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$.

La synthèse de ces nouveaux composés a été faite par l'équipe du professeur Ulrich Kortz avec laquelle nous collaborons.¹⁶

Une réaction directe du nitrate de chrome (III), du tungstate de sodium et du métasilicate de sodium à des rapports stœchiométriques appropriés dans une solution d'acétate de sodium (pH 6) à 80° C, conduit à un composé de type « Sandwich » de formule $[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{B-}\beta\text{-Si}^{\text{IV}}\text{W}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ ($[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$) contenant 2 atomes de chrome. Lorsqu'on remplace le métasilicate de sodium par du dioxyde de germanium dans des conditions presque identiques, on obtient le dérivé à base de germanium $[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{B-}\beta\text{-Ge}^{\text{IV}}\text{W}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ ($[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$) (Figure 14). Les polyanions $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ sont formés respectivement de deux fragments équivalents d'octatungstosilicate {B-β-SiW₈} et d'octatungstogermanate {B-β-GeW₈} liés par deux ions Cr^{III}, conduisant à une structure de type « Sandwich » avec une symétrie de groupe ponctuel C_{2h}, ayant l'axe C₂ passant à travers les deux centres Cr^{III} et un plan miroir perpendiculaire σ_h passant par les hétéroatomes (Figure 14). Chaque demi-unité de ce POM se compose de deux triades {W₃O₁₃} liées chacune par un pont oxo à deux octaèdres

{WO₆} situés en bordure (qui relie les triades ensemble), tous reliés par le groupe central SiO₄ ou GeO₄ hétéro.

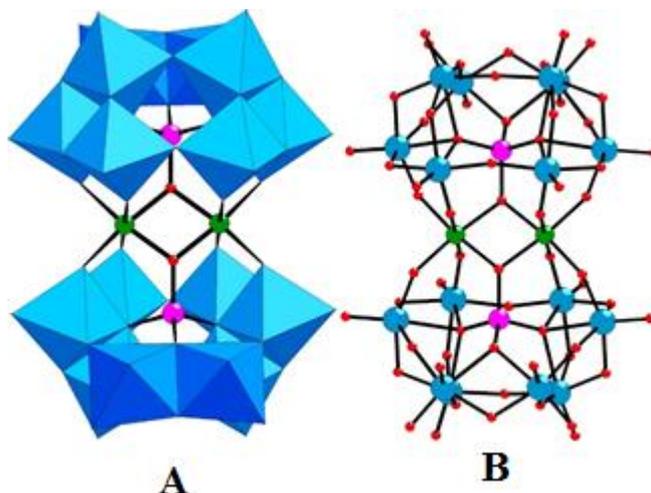


Figure 14 : (A) Représentation polyédrique et (B) représentation éclatée des polyanions [Cr₂(SiW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻ et [Cr₂(GeW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻. Code de couleur : boules, X = Si / Ge (rose), W (bleu), Cr (vert), O (rouge); polyèdres, WO₆ (bleu) (figure issue de la référence¹⁶).

V.3. POMs contenant des Lanthanides(III).

- Na_mK_n[{Ln(μ-CH₃COO)GeW₁₁O₃₉(H₂O)}₂].xH₂O (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb).

Ce groupe de composés nous a été fourni par l'équipe du Docteur Firasat Hussain dans le cadre de notre collaboration.¹⁴

Les composés [{Ln(μ-CH₃COO)GeW₁₁O₃₉(H₂O)}₂]¹²⁻ (Ln = Pr^{III} (Pr-3a), Nd^{III} (Nd-4a), Sm^{III} (Sm-5a), Eu^{III} (Eu-6a), Tb^{III} (Tb-8a), Dy^{III} (Dy-9a), Ho^{III} (Ho-10a), Er^{III} (Er-11a), Tm^{III} (Tm-12a) et Yb^{III} (Yb-13a)) sont des complexes hybrides organiques-inorganiques avec les éléments lanthanides. Tous ces complexes mentionnés ci-dessus ont été synthétisés dans une procédure de réaction en une étape en faisant réagir le précurseur tri-lacunaire Na₁₀[α-GeW₉O₃₄].18H₂O avec Ln(NO₃)₃.xH₂O dans une solution tampon acétate de potassium (pH 4,7). En effet L'anion tri-lacunaire de type Keggin [α-GeW₉O₃₄]¹⁰⁻, composé de départ, est facilement transformé en anion mono-lacunaire [α-GeW₁₁O₃₉]⁸⁻ à pH acide (4,7). Le polyanion est le résultat d'un auto-assemblage de deux cations lanthanides, deux ligands acétate, deux unités mono-lacunaires (α-GeW₁₁O₃₉) et en plus de deux molécules d'eau, qui sont coordonnées aux centres lanthanides. Les deux cations lanthanides sont liés entre eux par les deux ligands acétate et forment une espèce cationique [{Ln(CH₃COO)}₂]⁴⁺, qui réagit encore avec les anions de type Keggin mono-lacunaires [α-GeW₁₁O₃₉]⁸⁻. La structure de ces polyanions est similaire à celle d'une série de

germanotungstates avec des sels de lanthanides décrite dans la littérature.²⁸ Chaque cation lanthanide dans le polyanion a un nombre de coordination de huit et a une géométrie d'un carré anti-prismatique. L'environnement de coordination du lanthanide est satisfait par les quatre atomes d'oxygène de l'anion de type Keggin mono-lacunaire [α -GeW₁₁O₃₉]⁸⁻, par trois atomes d'oxygène des ligands acétate et par un oxygène terminal appartenant à une molécule d'eau (Figure 15).

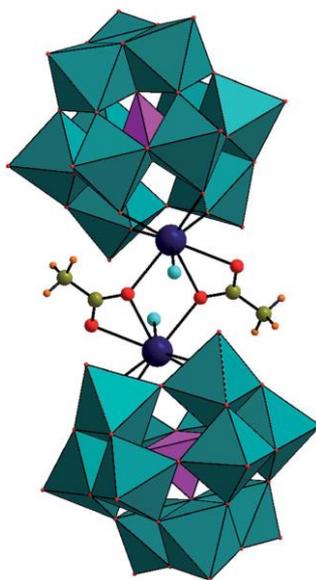


Figure 15 : Représentation polyédrique et sphérique du polyanion $[\{Ln(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{12-}$ [$Ln = \text{Pr}^{\text{III}}, \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \dots$] (code de couleur: boule bleu foncé : lanthanide; polyèdre vert : tungstène; polyèdre violet : germanium; boule rouge: oxygène; boule verte foncée : carbone; boule orange : hydrogène; boule aqua : molécule d'eau) (figure issue de la référence¹⁴).

V.4. POMs contenant des centres Manganèse(II).

- $[\{\text{Mn}(\text{bpy})\}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MnCl})_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ ($\text{X} = \text{As}^{\text{III}}$ et Sb^{III} ; bpy = 2,2'-bipyridine).

Ces composés ont été obtenus grâce à une collaboration entre notre équipe et celle du Docteur Firasat Hussain au sein de laquelle ils ont été préparés²⁹.

Dans cette étude, nous présentons deux complexes de polyoxotungstate de type « Sandwich » penta-substitués par des centres Mn^{II}, $[\{\text{Mn}(\text{bpy})\}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{MnCl})_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ ($[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$) et $[\{\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MnCl})\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ ($[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$) (bpy = 2,2'-bipyridine) qui se composent respectivement de deux sous-unités $[\text{B-}\alpha\text{-XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ qui prennent en sandwich un assemblage cyclique hexagonal $[\{\text{Mn}(\text{bpy})\}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MnCl})_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}]^{9+}$ et $[\{\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MnCl})\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{10+}$,

qui constituent les premiers exemples de cette série à ce jour (Figure 16a). Les voies de synthèse des deux complexes sont très similaires, la matière cristalline en forme de bloc brun foncé ayant été préparée en une seule réaction du $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec le composé tri-lacunaire $\text{Na}_9[\text{XW}_9\text{O}_{33}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{As}^{\text{III}}$ et Sb^{III}) et le 2,2'-bipyridine dans des rapports molaires appropriés. Le polyanion $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ a une structure de type « Sandwich » avec une symétrie C_2 idéalisée. Les unités $\{\text{XW}_9\text{O}_{33}\}$ se composent d'un groupe tétraédrique XO_3 central, qui est entouré par trois triades W_3O_{13} . La ceinture centrale du polyanion est composée d'un ensemble cyclique constitué du fragment hexagonale $[\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MnCl})_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}]^{9+}$ dans laquelle les ions manganèse Mn^{II} ont deux environnements de coordination différents (Figure 16b). Il est à noter que, selon le site de coordination, les cinq atomes de Mn (II) peuvent être divisés en deux groupes. L'un des groupes correspond à $[(\text{MnCl})_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}]^{4+}$, dans lequel les trois cations Mn (II) internes (Mn2, Mn4 et Mn5) possèdent un nombre de coordination de cinq et des géométries pyramidales carrées. Les sites de coordination des deux derniers centres Mn (II) (Mn4 et Mn5) sont satisfaits par quatre atomes d'oxygène de deux unités $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$. L'autre groupe correspond à $[\{\text{Mn}(\text{bpy})_2\}]^{4+}$, dans lequel deux atomes Mn (II) (Mn1 et Mn3) occupent les positions terminales. Ils sont hexacoordonnés et ont des géométries octaédriques. Les sites de coordination respectifs sont satisfaits par quatre atomes d'oxygène de deux unités $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ et deux atomes d'azote d'un ligand bpy. L'environnement de coordination pour le polyanion $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ est similaire à celui de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ à une exception près : une molécule d'eau est coordonnée à Mn4 au lieu d'un ion chlorure. L'agencement alternatif de trois ions Mn^{II} penta-coordonnés et de deux ions Mn^{II} hexacoordonnés avec un cation de sodium interne forment un anneau coplanaire à six chaînons. De plus, le cation sodium est lié à des molécules d'eau terminales et à des atomes d'oxygène coordonnés à Mn4 et Mn5. Ainsi, le cation sodium joue un rôle clé dans la construction de la structure.

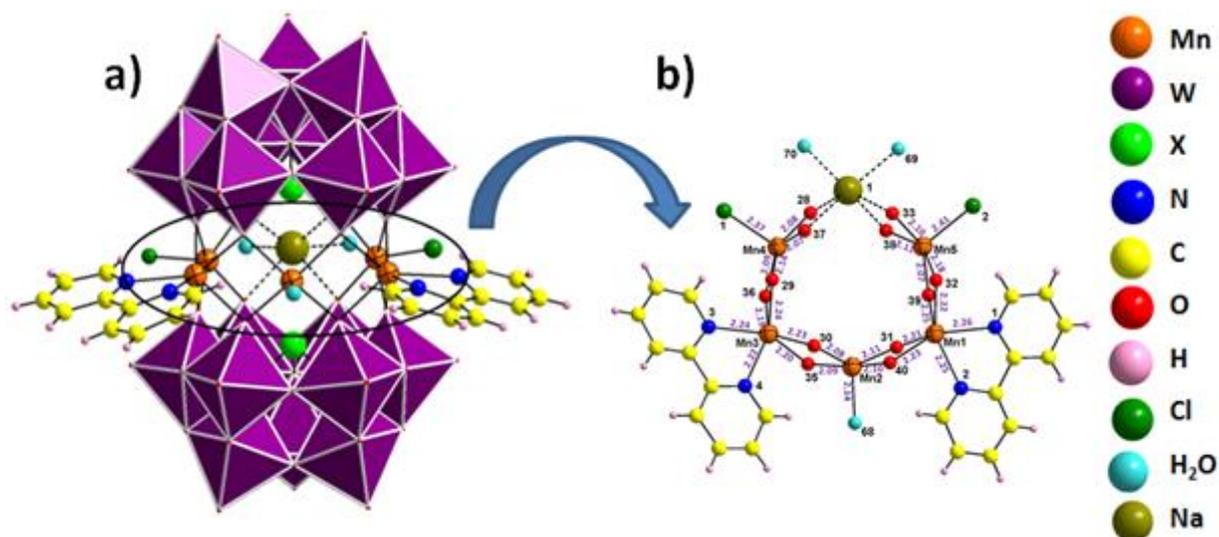


Figure 16 : (a) Représentation combinée à billes et polyèdres des polyanions : $[\{Mn(bpy)\}_2Na(H_2O)_2(MnCl)_2\{Mn(H_2O)\}(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ (bpy = 2,2'-bipyridine); (b) Représentation sphérique du fragment hexagonal $(MnCl_2)_2\{Mn(H_2O)\}^{9+}$ (code de couleurs; orange : Mn; violet : polyèdres contenant du W; vert clair : X = As ou Sb; rouge : O; bleu : N; jaune : C; rose : H; vert : Cl; bleu clair : H₂O; vert olive : Na).

Conclusion.

Les objectifs de ce chapitre II étaient, dans un premier temps, de synthétiser de nouvelles molécules de POMs et ensuite, dans un second temps, de caractériser ces différents POMs. La synthèse de ces composés et de leurs précurseurs nous a permis de constater que plusieurs paramètres entrent en compte dans la formation de différentes structures de POMs. On peut citer entre autres : le pH, l'évolution de la température du milieu réactionnel, la composition du milieu réactionnel (nature du solvant, de l'électrolyte ou des contre-ions), la nature et la concentration des réactifs...

Les structures de ces différents POMs synthétisés ont été ensuite mises en évidence par des techniques d'analyse structurale, telles que : la spectroscopie infrarouge et la cristallographie par diffraction aux rayons X sur monocristal. Les composés synthétisés ainsi que ceux mis à notre disposition par nos collaborateurs feront l'objet pour la première fois d'études électrochimiques dont les résultats vos seront présentés dans le chapitre III.

Références bibliographiques

- (1) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3 (2), 56–62.
- (2) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nierlich, M.; Kortz, U.; Berthet, P.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (17), 5143–5152.
- (3) Bassil, B. S.; Xiang, Y.; Haider, A.; Hurtado, J.; Novitchi, G.; Powell, A. K.; Bossoh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Kortz, U. *Chem Commun* **2016**, 52 (12), 2601–2604.
- (4) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (19), 4208–4215.
- (5) Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorganic chemistry* 1987.
- (6) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (6), 1235–1241.
- (7) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W. A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (21), 3924–3928.
- (8) Finke, R. G.; Droege, M. W. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (6), 1006–1008.
- (9) Ruhlmann, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (15), 3811–3819.
- (10) Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 603 (2), 260–268.
- (11) Mbomekalle, I. M.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Berthet, P.; Keita, B.; Nadjo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (34), 5194–5204.
- (12) Lebrini, M.; Mbomekallé, I. M.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Berthet, P.; Ntienoue, J.; Sécheresse, F.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (14), 6437–6448.
- (13) Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (9), 2477–2488.
- (14) Gupta, R.; Hussain, F.; Behera, J. N.; Bossoh, A. M.; Mbomekalle, I. M.; de Oliveira, P. *RSC Adv* **2015**, 5 (121), 99754–99765.
- (15) Bassil, B. S.; Xiang, Y.; Haider, A.; Hurtado, J.; Novitchi, G.; Powell, A. K.; Bossoh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Kortz, U. *Chem Commun* **2016**, 52 (12), 2601–2604.
- (16) Liu, W.; Al-Oweini, R.; Meadows, K.; Bassil, B. S.; Lin, Z.; Christian, J. H.; Dalal, N. S.; Bossoh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Iqbal, J.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (21), 10936–10946.

- (17) Mbomekalle, I.-M.; Lu, Y. W.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7 (1), 86–90.
- (18) Contant, R.; Klemperer, W. G.; Yaghi, O. In *Inorganic Syntheses*; Ginsberg, A. P., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1990; Vol. 27, pp 104–111.
- (19) Hornstein, B. J.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (10), 2720–2730.
- (20) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (26), 4610–4614.
- (21) Lyon, D. K.; Miller, W. K.; Novet, T.; Domaille, P. J.; Evitt, E.; Johnson, D. C.; Finke, R. *G. J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (19), 7209–7221.
- (22) Ruhlmann, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (15), 3811–3819.
- (23) Bi, L.-H.; Wang, E.-B.; Peng, J.; Huang, R.-D.; Xu, L.; Hu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (4), 671–679.
- (24) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5 (9), 830–837.
- (25) SAINT; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2007.
- (26) G. M. Sheldrick, SADABS; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.
- (27) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, 71 (1), 3–8.
- (28) Hussain, F.; Sandriesser, S.; Speldrich, M.; Patzke, G. R. *J. Solid State Chem.* **2011**, 184 (1), 214–219.
- (29) Gupta, R.; Khan, I.; Hussain, F.; Bossoh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Sadakane, M.; Kato, C.; Ichihashi, K.; Inoue, K.; Nishihara, S. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (15), 8759–8767.

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Formation de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	41
Figure 2 : Formation de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	42
Figure 3 : Formation de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	43
Figure 4 : Formation de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	44
Figure 5 : Formation de $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ à partir de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$	44
Figure 6 : Formation de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ à partir de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	45
Figure 7 : Formation de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	46
Figure 8 : Formation de $[(\text{NaOH}_2)(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	47
Figure 9 : Formation de $[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	48
Figure 10 : Spectres infrarouge des POMs précurseurs.....	51
Figure 11 : Spectres infrarouge des POMs contenant des centres Nickel(II) ou Zinc(II).....	52
Figure 12 : (A) Modèle polyédrique et éclaté du polyanion $[\text{Ni}_2(\text{P}_4\text{W}_{30}\text{O}_{56})_2]^{18-}$. Code de couleur : polyèdre rouge, $\{\text{WO}_6\}$, boules rouges O, boules jaunes P, boules vertes Ni, boules grises Na. (B) Présentation du noyau $\{\text{Ni}_2\text{Na}_2\}$ montrant les différents types de ligands oxygène : $\text{O}_{\mu 4}$ (jaune), $\text{O}_{\mu 3}$ (vert clair), O_{μ} (rouge foncé), ONa_{μ} (rouge), Oa (rose), Ow (Orange). ...	54
Figure 13 : (A) Représentation polyédrique et éclatée de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Code de Couleur : Ni vert, OH rose, H_2O bleu clair, $\{\text{WO}_6\}$ octaèdre bleu, $\{\text{PO}_4\}$ jaune Tétraèdres. (B) La représentation par balle de l'assemblage centrale $\{\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6\}^{8+}$ (figure issue de la référence ³).....	56
Figure 14 : (A) Représentation polyédrique et (B) représentation éclatée des polyanions $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$. Code de couleur : boules, X = Si / Ge (rose), W (bleu), Cr (vert), O (rouge); polyèdres, WO_6 (bleu) (figure issue de la référence ¹⁶).	57
Figure 15 : Représentation polyédrique et sphérique du polyanion $[\{\text{Ln}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{12-}$ [Ln = Pr^{III} , Nd^{III} , Sm^{III} ,...] (code de couleur: boule bleu foncé : lanthanide; polyèdre vert : tungstène; polyèdre violet : germanium; boule rouge: oxygène; boule verte foncée : carbone; boule orange : hydrogène; boule aqua : molécule d'eau) (figure issue de la référence ¹⁴).	58
Figure 16 : (a) Représentation combinée à billes et polyèdres des polyanions : $[\{\text{Mn}(\text{bpy})\}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MnCl})_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (bpy = 2,2'-bipyridine); (b) Représentation sphérique du fragment hexagonal $(\text{MnCl}_2)_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}^{9+}$ (code de couleurs; orange : Mn; violet : polyèdres contenant du W; vert clair : X = As ou Sb; rouge : O; bleu : N; jaune : C; rose : H; vert : Cl; bleu clair : H_2O ; vert olive : Na).....	60

Chapitre II – Synthèse et caractérisation de molécules de polyoxométallates

Tableau 1 : Bande d'absorption infrarouge des POMs.	50
Tableau 2 : Données cristallographiques et structure affinée de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	53

CHAPITRE III
Etudes électrochimiques de
molécules de polyoxométallates

Chapitre III : Etudes électrochimiques de molécules de polyoxométallates.

Introduction.

Ce chapitre est consacré à l'étude électrochimique des différents POMs de type « sandwich » dont les synthèses et les structures ont été décrites dans le chapitre précédent. À différents pH, nous avons comparé d'abord ces POMs à leur précurseur et ensuite à leurs homologues de même structure avec des centres métalliques différents. Le but de ce chapitre est donc d'étudier le comportement électrochimique de nouveaux complexes de type « sandwich » qui contiennent des métaux de transition « d » ou « f » (Ni^{II} , Zn^{II} , Cr^{II} , Mn^{II} , Sm^{III} , Eu^{III} , etc.), afin de comprendre et d'expliquer l'influence de ces différents centres métalliques sur les propriétés électrochimiques de ces POMs.

L'étude de stabilité des POMs est nécessaire avant toute caractérisation électrochimique. Elle s'est faite par spectroscopie UV-Visible complétée par la voltammétrie cyclique (CV) et la RMN ^{31}P .

Les principales techniques électrochimiques utilisées sont la voltammétrie cyclique (CV), la coulométrie à potentiel contrôlé (CPC) et la microbalance à cristal de quartz électrochimique (MCQE). Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées dans des milieux tampon de pH allant de 1 à 6 inclus. En effet, en solution dans ces milieux tampons à ces différents pH, nos molécules sont suffisamment stables pour être caractérisées à l'échelle du temps de la voltammétrie cyclique.

Les études sont menées avec une concentration des POMs égale à 0,2 mM, 0,5 mM ou 1 mM. La cellule électrochimique est une cellule non-divisée classique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) et la contre-électrode est une plaque de platine de grande surface. Ces deux électrodes se trouvent dans des manchons remplis du même tampon et ayant une pastille de verre fritté à l'extrémité. L'électrode de travail, soigneusement polie, est soit un disque de carbone vitreux ou de carbone pyrolytique de 3 mm de diamètre, soit une plaque de carbone vitreux dont les dimensions efficaces (partie plongeant dans la solution) sont de 10 mm × 10 mm × 1 mm (utilisée surtout pour les électrolyses). Avant chaque expérience, les solutions sont désoxygénées soigneusement par barbotage d'argon pur pendant 30 minutes et une pression positive de ce gaz est maintenue au cours de toute la manipulation. Les expériences sont conduites à température ambiante, celle du laboratoire, qui est supposée constante et égale à 20°C. Tous les voltamogrammes cycliques (CVs) sont enregistrés, sauf dans les cas exceptionnels, à la vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹.

I. Caractérisation électrochimique des POMs précurseurs.

- **$K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}].14H_2O$.**

L'étude du comportement électrochimique du composé Dawson $[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ dit saturé du fait qu'il a tous ses centres W de départ, s'est faite dans deux solutions électrolytiques différentes : une solution de concentration 0,5 M Li_2SO_4 dont le pH est ajusté à 3,0 par addition d'acide sulfurique (0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$) et une solution 1,0 M CH_3COOLi dont le pH est ajusté à 5,0 par addition d'acide acétique (1,0 M $CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5$). $[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ est stable en solution dans le tampon de pH 3 et se décompose lentement dans le tampon de pH 5. En milieu 1,0 M $CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5$, le composé $[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ présente un voltamogramme cyclique (CV) à cinq vagues réversibles (Figure 1A) dont les deux premières sont mono-électroniques et indépendantes du pH.^{1,2} Elles sont suivies par deux autres vagues réversibles également mono-électroniques qui dépendent cette fois du pH et enfin une dernière vague réversible à deux électrons dont le pic cathodique est situé à -0,956V vs ECS. Les vagues observées pour des potentiels plus bas sont irréversibles et correspondent à la formation d'espèces qui modifient la surface de l'électrode de travail de façon plus ou moins permanente (nécessité de polir l'électrode). Lorsque nous passons en milieu 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$, nous obtenons un CV à quatre vagues réversibles (courbe rouge sur la Figure 1B). Comme on s'y attendait, les deux premières vagues observées à pH 5 restent aux mêmes potentiels à pH 3, par contre les deux vagues suivantes vont fusionner pour donner une seule vague réversible correspondant à deux électrons et située à -0,586V vs ECS, quant à la dernière vague, elle se déplace vers un potentiel moins négatif (-0,862V vs ECS).

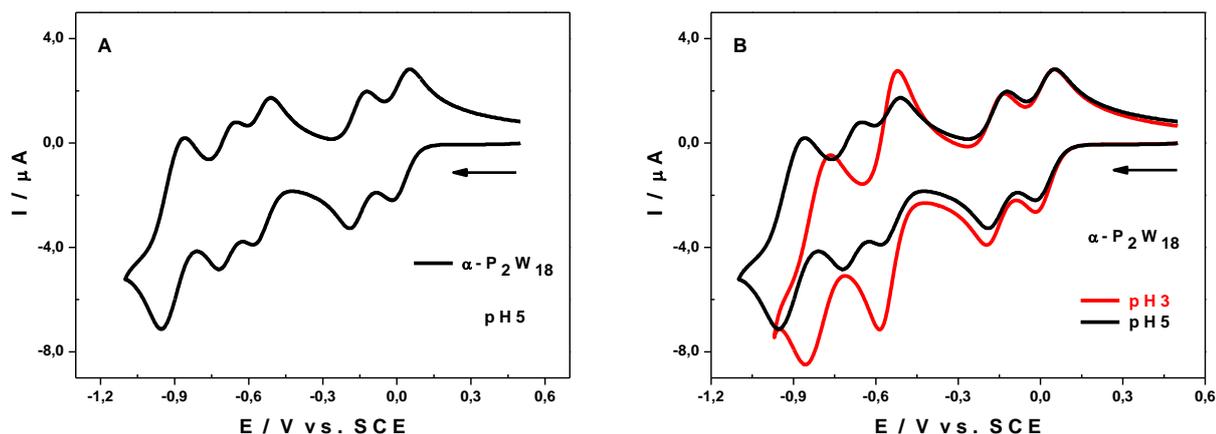


Figure 1 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (rouge) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (noir). Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

- **$\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$.**

La figure 2A ci-dessous présente les CVs superposés du composé saturé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et de l'espèce mono-lacunaire $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ enregistrés dans le tampon pH 5. Les quatre vagues mono-électroniques que l'on observe sur le CV du dérivé saturé (noir) vont fusionner deux à deux pour donner deux vagues bi-électroniques sur le CV du composé mono-lacunaire $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (rouge). On observe plus loin, une dernière vague elle aussi bi-électronique, qui apparaît à un potentiel légèrement moins négatif comparée à la dernière vague du composé saturé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. En effet, ce changement du comportement électrochimique lorsqu'on passe du composé saturé au composé mono-lacunaire, pourrait s'expliquer par le fait que la perte d'un groupement WO_6^{4+} pendant la formation de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ à partir de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ est accompagnée par l'augmentation de la charge électrique total du POM de -6 à -10 et par le renforcement de sa basicité. Ainsi les deux premières vagues mono-électroniques et indépendantes du pH que l'on observe sur le CV de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ disparaissent sur le CV de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ au profil d'une nouvelle vague bi-électronique qui apparaît à des potentiels plus négatifs et qui est dépendante du pH de la solution. Ceci dénote d'un caractère plus alcalin du composé mono-lacunaire comparé au composé saturé. A pH 3, le voltamogramme cyclique de l'espèce mono-lacunaire $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ présente également trois vagues réversibles et bi-électroniques dont les potentiels de pic sont déplacés vers des valeurs moins négatives. La

troisième vague est légèrement composite (Figure 2B). Les résultats présentés ci-dessus sont conformes à ceux observés dans la littérature.^{3,4}

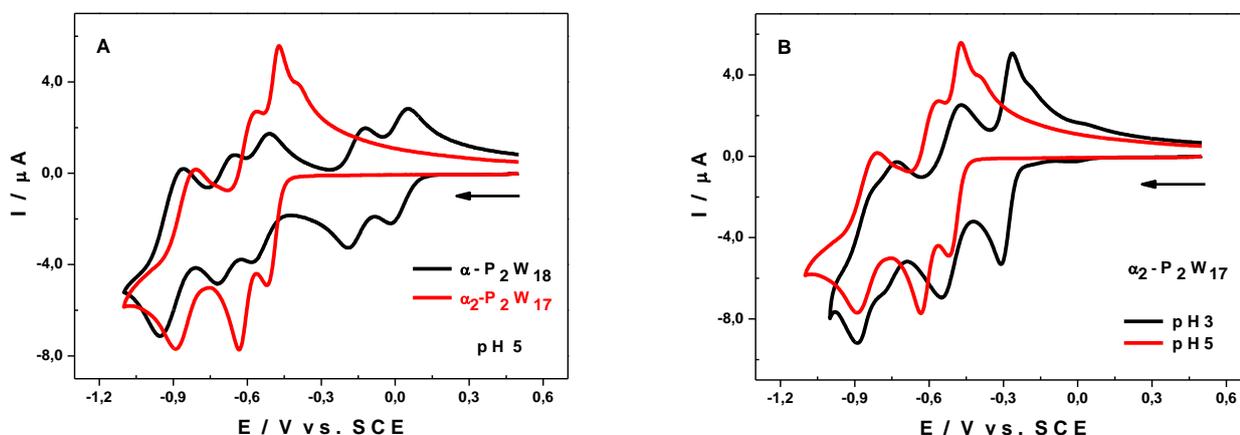


Figure 2 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$ (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ (rouge). Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

- **$\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$.**

La comparaison dans le milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ du CV du composé tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ à celui du dérivé parent saturé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ est présentée sur la figure 3A. Nous constatons d'abord que les deux premières vagues mono-électroniques observées sur le CV du dérivé saturé disparaissent et fusionnent avec les deux vagues mono-électroniques suivantes (3^{ème} et 4^{ème}) pour donner naissance à une vague à quatre électrons sur le CV du composé lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$. Il faut noter que $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ échangent exactement le même nombre d'électrons (six au total) mais diffèrent par le nombre d'étapes redox et par les valeurs de potentiels de pic de réduction (Tableau 1). Le composé saturé avec une charge électrique moins négative (-6) se réduit plus facilement que le composé tri-lacunaire qui a une charge électrique négative plus importante (-12). Lorsqu'on passe au milieu 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$, le CV du composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ présente trois vagues réversibles bi-électroniques chacune (courbe noire Figure 3B). Ces comportements identiques à ceux décrits ci-dessus ont été observés avec les composés contenant l'arsenic (à la place de phosphore) avec juste un léger décalage de potentiels vers les valeurs moins négatives.⁵

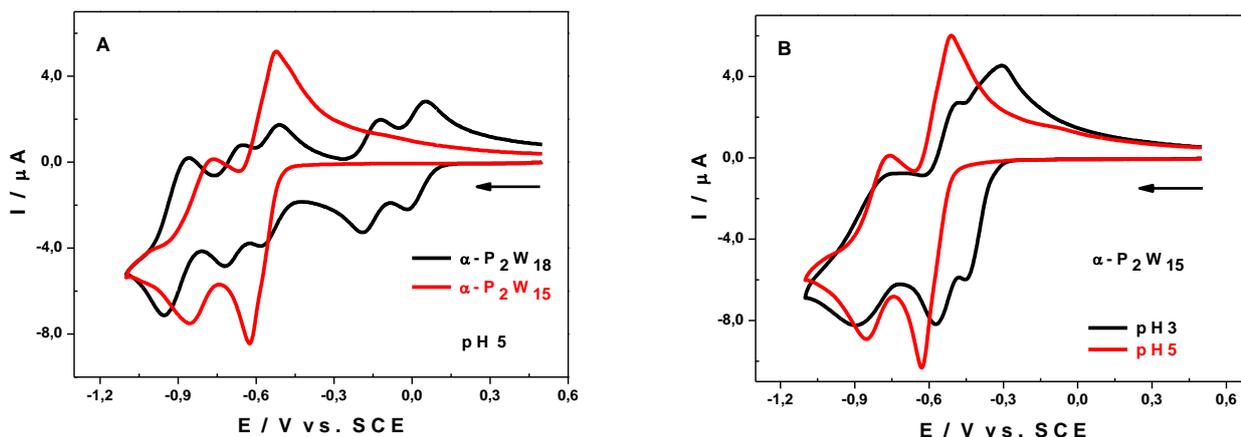


Figure 3 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

- **$\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$.**

Le composé hexa-lacunaire $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ est suffisamment stable dans le milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, pour y être caractérisé. En effet, le voltamogramme cyclique de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ présente une unique vague réversible à six électrons située à -0.74V vs ECS (Figure 4A).

Dans le milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, la comparaison des CVs des trois dérivés lacunaires de la famille Dawson (Figure 4B) montre une certaine tendance : le nombre de vagues redox diminue avec la charge électrique globale du POM, de même la première vague apparaît à des potentiels de plus en plus en négatifs. Ainsi, nous avons trois vagues redox pour le mono-lacunaire $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, deux vagues redox pour le tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et une seule vague redox pour l'hexa-lacunaire $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$. La charge électrique globale du POM augmente en valeur absolue avec le nombre de lacune(s) qui sont créées dans la structure du POM^{1,6,7}, la réduction dans le même temps devient de plus en plus difficile.

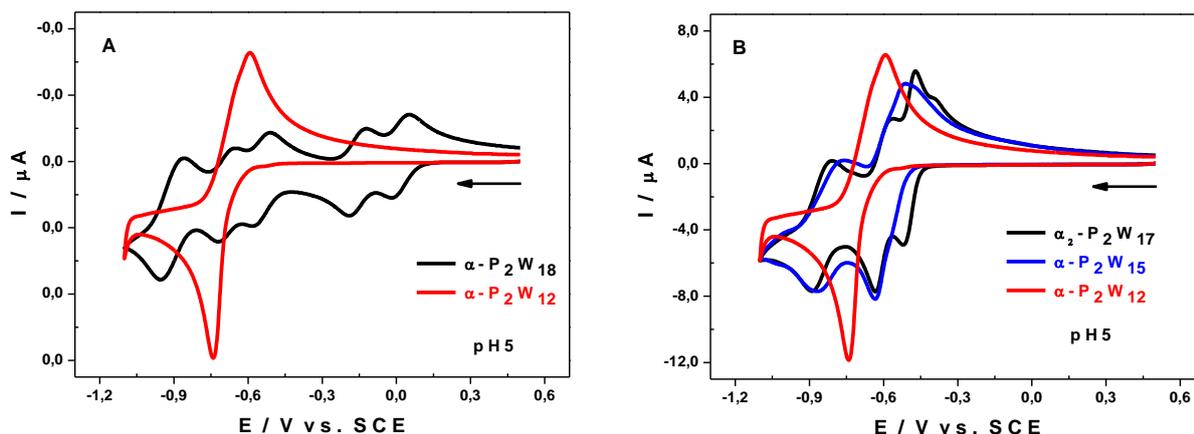


Figure 4 : (A) Voltammogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltammogrammes cycliques comparant les trois espèces lacunaires de la famille Dawson dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : Carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 1 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{56}]^{10-}$, $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ à pH 5 (1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$).

$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}	E_{pc4}	E_{pc5}
V vs. ECS	-0,022	-0,194	-0,582	-0,720	-0,956
Nombre d'électrons	1	1	1	1	2
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{56}]^{10-}$			E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
V vs. ECS	-	-	-0,520	-0,634	-0,890
Nombre d'électrons	-	-	2	2	2
$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$				E_{pc1}	E_{pc2}
V vs. ECS	-	-	-	-0,634	-0,868
Nombre d'électrons	-	-	-	4	2
$[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$					E_{pc1}
V vs. ECS	-	-	-	-	-0,740
Nombre d'électrons	-	-	-	-	6

- **$\text{K}_{28}\text{Li}_5[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$.**

Le composé $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ est connu pour être très stable en milieu aqueux dans un large intervalle de pH (entre 0 et 8).⁵ Son comportement électrochimique en milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, diffère totalement de celui de son précurseur $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$. En effet le CV de $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ comporte deux vagues réversibles à huit électrons chacune tandis que celui de son précurseur comporte une unique vague redox à six électrons (Figure 5A). Le même CV à deux vagues réversibles de huit électrons chacune est obtenu dans le milieu 0,5 M

$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$, mais cette fois avec des valeurs de potentiels de pic moins négatives (Figure 5B). La signature électrochimique du composé présenté ci-dessus est conforme à celle décrite dans la littérature.^{8,9}

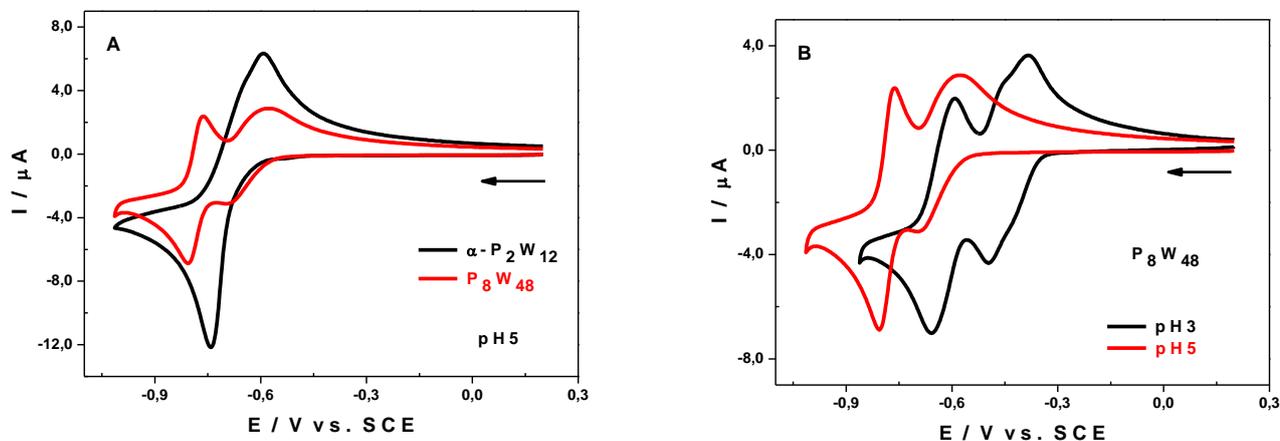


Figure 5 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ (noir) et $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$ (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ (rouge). Concentration de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$: 1 mM. Concentration de $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$: 0,25 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

II. Etude de la stabilité en solution à l'aide de la spectroscopie UV-Visible, de la voltamétrie cyclique et de la spectroscopie RMN.

La stabilité en solution des POMs synthétisés et de leurs précurseurs a été évaluée en fonction du pH et du temps en enregistrant leurs spectres UV-visible entre 200 nm et 1200 nm sur une période d'au moins 72 heures à intervalles réguliers. La voltamétrie cyclique a aussi été utilisée dans le même objectif. En effet, la reproductibilité des CVs successifs enregistrés à intervalles réguliers sur une durée d'environ 72 heures peut être considérée comme un critère de stabilité complémentaire à la spectroscopie UV-Visible, qui compare la reproductibilité des spectres. Les résultats de cette étude de stabilité sont présentés dans ce paragraphe.

- **K₁₀[α_2 -P₂W₁₇O₆₁].20H₂O.**

➤ En milieu 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3.

La superposition des spectres UV-visible enregistrés entre 200 et 1200 nm à des intervalles de temps réguliers ne montre, à première vue, aucune différence. Mais lorsqu'on regarde de plus près ces spectres entre 300 et 380 nm (Figure 6A), on constate qu'ils évoluent au cours du temps, ce qui nous indique que le composé [α_2 -P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ n'est pas stable à pH 3. Il faut noter que ces spectres présentent une bande d'absorption dans le domaine de l'UV.¹⁰ Cette étude de la stabilité en solution suivie par spectroscopie UV-visible a été complétée par la voltamétrie cyclique qui confirme que le complexe [α_2 -P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ n'est pas stable à pH 3 (Figure 6B).

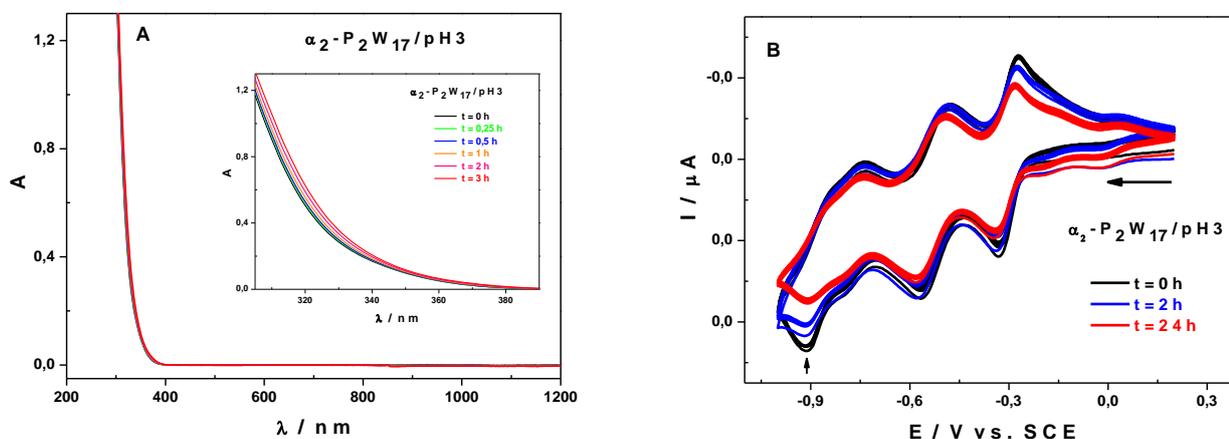


Figure 6 : (A) Spectres UV-visible de [α_2 -P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ pendant 3 heures dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3. Concentration du POM : 0,5 mM. (B) Voltamogrammes cycliques de [α_2 -P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ pendant 24 heures dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3. Concentration du POM : 1,0 mM. Vitesse de balayage : 10 mV. s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

➤ En milieu 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5.

Dans le milieu 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5, la comparaison des spectres UV-visible enregistrés à des intervalles de temps réguliers montre que le composé [α_2 -P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ est stable dans ce milieu. En effet, lorsqu'on regarde de près ces spectres, ils sont rigoureusement superposables (même absorbance), ce qui indique que le composé n'évolue pas au cours du temps (Figure 7A). La reproductibilité des CVs enregistrés sur une durée de 72 heures confirme la stabilité du composé à pH 5 (Figure 7B).

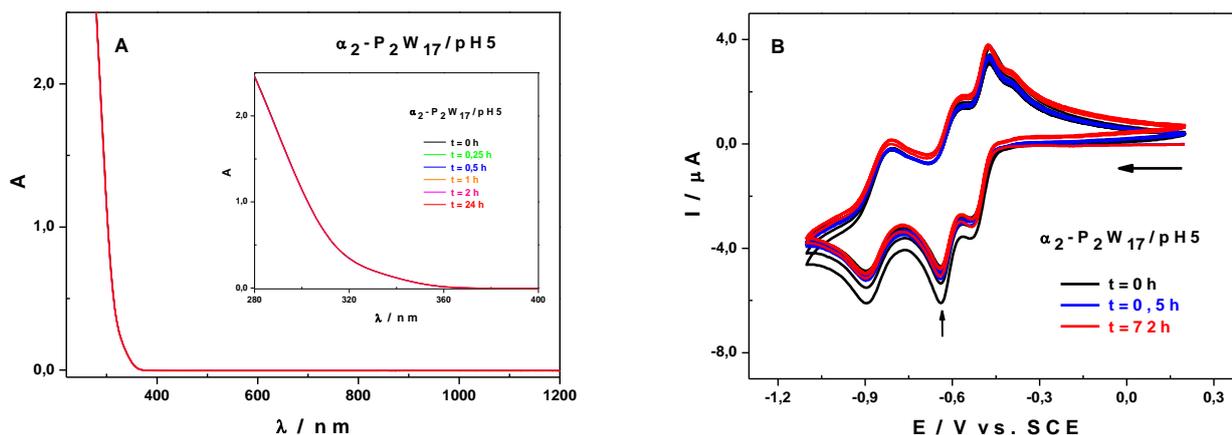


Figure 7 : (A) Spectres UV-visible de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 0,5 mM. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ pendant 72 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

- **$\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$.**

➤ En milieu $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$.

Les spectres UV-visible du lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, enregistrés pendant 3 heures par intervalles de temps réguliers, montrent une augmentation de l'absorbance au cours du temps (Figure 8A). Ainsi, il apparaît que ce composé n'est pas stable à pH 3. Ce même résultat est observé en voltamétrie cyclique où les CVs enregistrés sur une durée de 72 heures ne sont pas reproductibles. En effet, lorsqu'on compare le CV à $t = 0 \text{ h}$ et celui à $t = 72 \text{ h}$, on constate une très grande différence, ce qui indique que le lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ a évolué au cours du temps dans le milieu (Figure 8B).

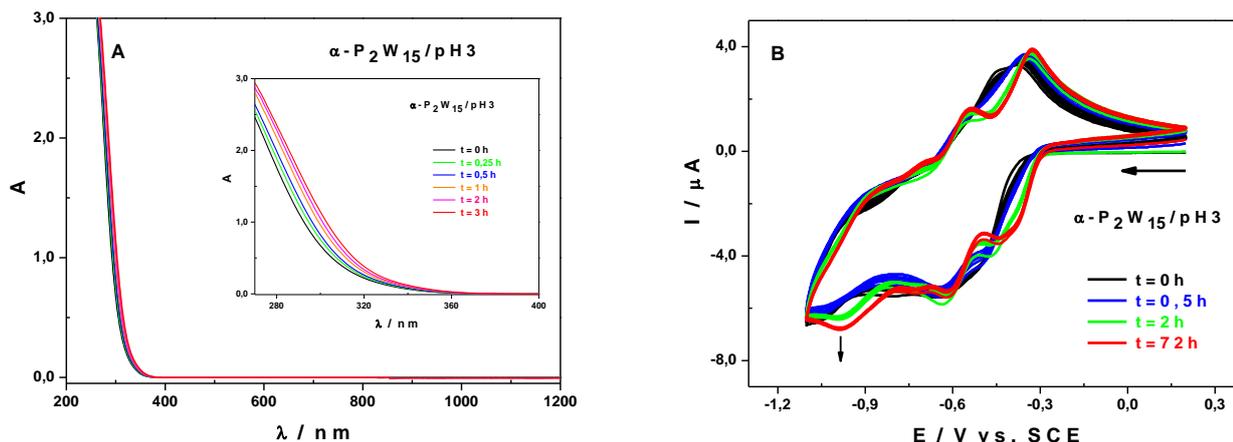


Figure 8 : (A) Spectres UV-visible de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 3 heures dans $0,5\text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : $0,5\text{ mM}$. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 72 heures dans $0,5\text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : 1 mM . Vitesse de balayage : $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

➤ En milieu $1,0\text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$.

La superposition des spectres UV-visible du lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ enregistrés à intervalles de temps réguliers montre d'abord une augmentation rapide de l'absorbance entre $t = 0\text{ h}$ et $t = 2\text{ h}$, puis au-delà de 2 heures l'absorbance semble ne plus évoluer (Figure 9A). Ceci indique qu'à pH 5 le composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ évolue rapidement pour donner au bout de 2 heures un composé qui semble être une espèce stable dans ce milieu. L'étude de cette stabilité par voltamétrie cyclique nous montre le même comportement observé en spectrométrie UV-visible. En effet, on constate une évolution du CV de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ entre $t = 0\text{ h}$ et $t = 2\text{ h}$, au-delà de 2 heures il n'y a aucune évolution de ce CV (Figure 9B), ce qui confirme le fait qu'à pH 5 le composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ se transforme au bout de 2 heures en une espèce stable. Nous avons voulu donc savoir quel était le composé formé au cours de l'évolution du dérivé lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$. Pour cela, nous avons comparé le CV qui n'évolue plus aux CVs des autres composés stables dans ce milieu. Cette comparaison nous a permis de constater que ce CV est identique à celui du $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (Figure 9C). Tous ces résultats montrent qu'en milieu acétate de lithium à pH 5, le tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ se transforme au bout de 2 heures en mono-lacunaire $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, qui est stable dans ce milieu.

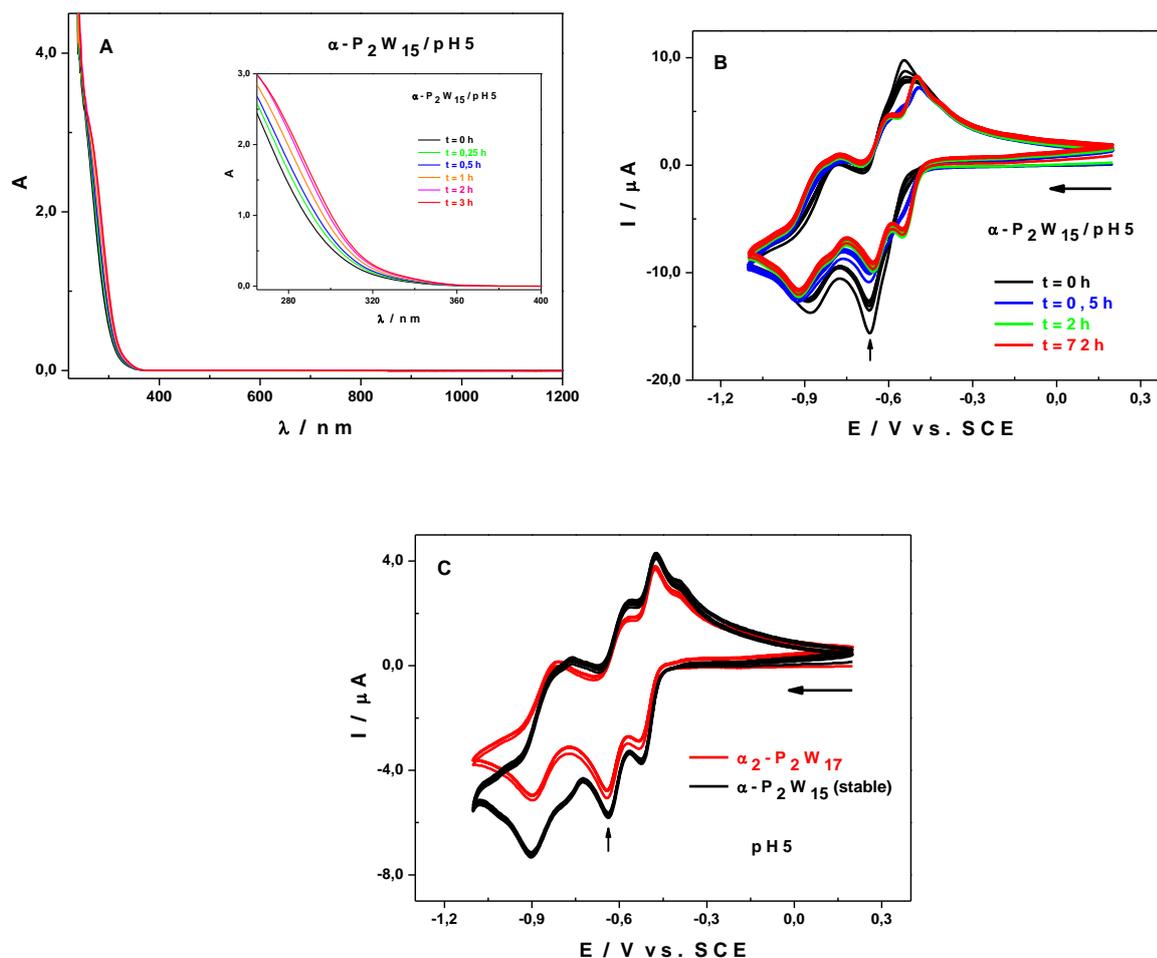


Figure 9 : (A) Spectres UV-visible de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 3 heures dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 72 heures dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5. (C) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (rouge). Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

➤ Etude de la stabilité par RMN ^{31}P à pH 5.

Cette étude a été réalisée en complément de la spectrométrie UV-visible et de la voltamétrie cyclique. Elle avait pour objectif de confirmer les résultats obtenus avec les deux techniques précédentes. L'étude a été effectuée à pH 5 pendant 72 heures et a permis de confirmer, comme l'indique la figure ci-dessous, que le composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ n'est pas stable à ce pH mais aussi son évolution aboutie à un composé stable qui a été identifié comme étant $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$. En effet, les spectres RMN ^{31}P tracés lors de la cinétique de transformation de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ ont initialement des pics à -0,01 et -13,4 ppm,¹¹ qui disparaissent progressivement pour laisser apparaître au bout de 1 heure d'autres pics à -6,8 et -13,7 ppm correspondant au

composé $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$.¹² Ce nouveau composé formé n'évoluera plus jusqu'à la fin de l'expérience, c'est à dire 72 heures après. Il faut signaler que la transformation de l'espèce $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ en $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ entraîne la formation de plusieurs composés secondaires, dont certains finissent par disparaître (composés intermédiaires) et d'autres restent mais sont minoritaires (composés compétiteurs) (voir en annexe : Figure 5 et Tableau 1).

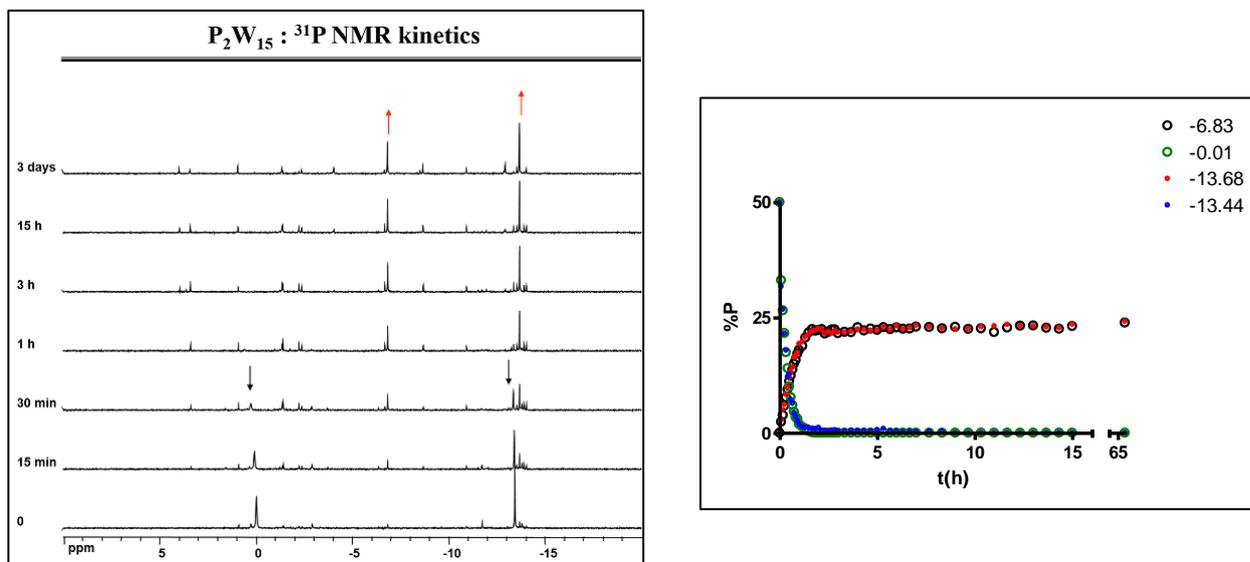


Figure 10 : (A) Spectres RMN ³¹P de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 3 heures dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Concentration du POM : 50 mM. (B) Coubes d'évolution des différents composés lors de la cinétique de transformation de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$.

III. Etude électrochimique de POMs contenant des centres métalliques.

III.1. Caractérisation électrochimique des POMs contenant du nickel (II).

Dans cette partie nous allons décrire le comportement électrochimique du composé monosubstitué $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{8-}$ et des complexes dits « sandwich » de type Dawson contenant des centres nickel dans le milieu 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 et dans le milieu 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Pour cela nous allons nous intéresser aux différents facteurs qui peuvent influencer les propriétés électrochimiques.

III.1.1. Comparaison des POMs contenant des centres nickel (II) avec leur précurseur.

- **Composé à un centre nickel (II) : $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$.**

L'étude comparative du comportement électrochimique du composé $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ et de son précurseur $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ par voltamétrie cyclique s'est faite dans le milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, les résultats obtenus et présentés ci-dessous sont conformes à ceux de la littérature.^{3,13,14} La comparaison des CVs des deux composés à pH 5 (Figure 11) révèle que le nombre et la forme des vagues sont assez semblables. En effet, le CV de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ présente trois vagues bien définies. Ces vagues réversibles, à deux électrons chacune, sont attribuées aux centres tungstiques (W^{VI}). Ce même constat est fait pour le CV du composé $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$. Cependant il faut noter que le composé mono-substitué $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ se réduit avant le lacunaire $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (Tableau 2). En effet, le complexe $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$, qui porte une charge négative moins importante, accepte plus facilement les électrons et donc se réduit plus rapidement que le composé $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, qui a une charge négative plus élevée. Le comportement électrochimique du POM est influencé par la présence du Ni^{II} , bien que n'étant pas électro-actif dans le domaine des potentiels explorés.¹⁵

Le processus redox qui a lieu au niveau de la première vague de réduction des composés $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ (**1**) et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (**2**) est traduit par ces différentes équations chimiques :



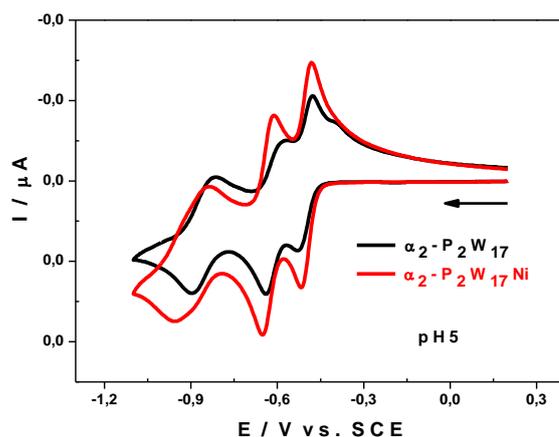


Figure 11 : Voltammogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (noir) et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

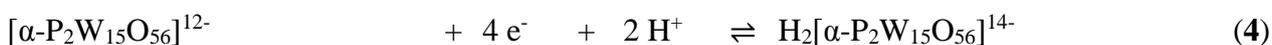
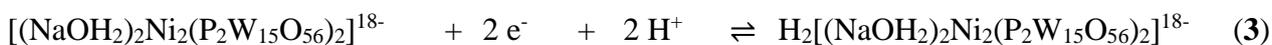
Tableau 2 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

V vs. ECS	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	-0,530	-0,640	-0,898
Nombre d'électrons	2	2	2
$\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)^{8-}$	-0,518	-0,650	-0,958
Nombre d'électrons	2	2	2

- **Composés à plusieurs centres nickel (II)**

L'étude électrochimique comparative du composé tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et du composé de type « sandwich » $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ montre des différences importantes entre leurs CVs. Le CV du composé tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ enregistré dans le milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ présente deux vagues réversibles bien définies. Lorsqu'on le compare au CV du composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ enregistré dans les mêmes conditions, on constate que la première vague à quatre électrons observée sur le CV de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ se sépare en deux vagues à deux électrons chacune qui sont suivies d'une troisième vague à 2 électrons (Figure 12A). Lorsqu'on s'intéresse aux valeurs des potentiels des pics cathodiques associés, on remarque qu'elles sont déplacées vers des valeurs de moins en moins négatives lorsqu'on passe du CV du composé tri-lacunaire à celui du composé de type « sandwich » (Tableau 3), ce qui est contraire à nos attentes. En effet, le composé

$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, qui porte une charge négative globale plus importante {-18}, se réduit avant le tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, dont la charge négative est moins importante {-12}. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, qui porte la charge la plus négative, possède également un caractère basique plus fort, par conséquent la concentration en proton a une influence plus prononcée sur son comportement redox. La présence des deux centres nickel Ni^{II} entre deux entités $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ modifie considérablement le comportement électrochimique du composé lacunaire de départ, $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, pris comme référence. Le processus redox qui a lieu au niveau de la première vague de réduction des composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (3) et $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (4) est traduit par ces différentes équations chimiques :



Les mêmes constatations sont aussi faites lorsqu'on compare dans les mêmes conditions le CV du tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ à celui du composé $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (Figure 12B) et à celui de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (Figure 12C). C'est-à-dire, la première vague réversible à quatre électrons observée sur le CV du tri-lacunaire laisse place à deux vagues réversibles à deux électrons chacune sur le CV des composés de type « sandwich ». Aussi ces derniers, qui portent des charges négatives plus élevées, se réduisent avant le tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (Tableau 3). Les équations ci-dessous montrent les échanges électroniques qui ont lieu au niveau de la première vague de réduction des composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (5) et $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (6) :



Nous constatons que l'addition d'ions métalliques Ni^{2+} au composé tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ conduit à la formation de complexes réduits avec des comportements électrochimiques totalement différents du précurseur. La présence de ces centres métalliques joue également un rôle important sur les propriétés acido-basiques de ces complexes formés.^{16,17}

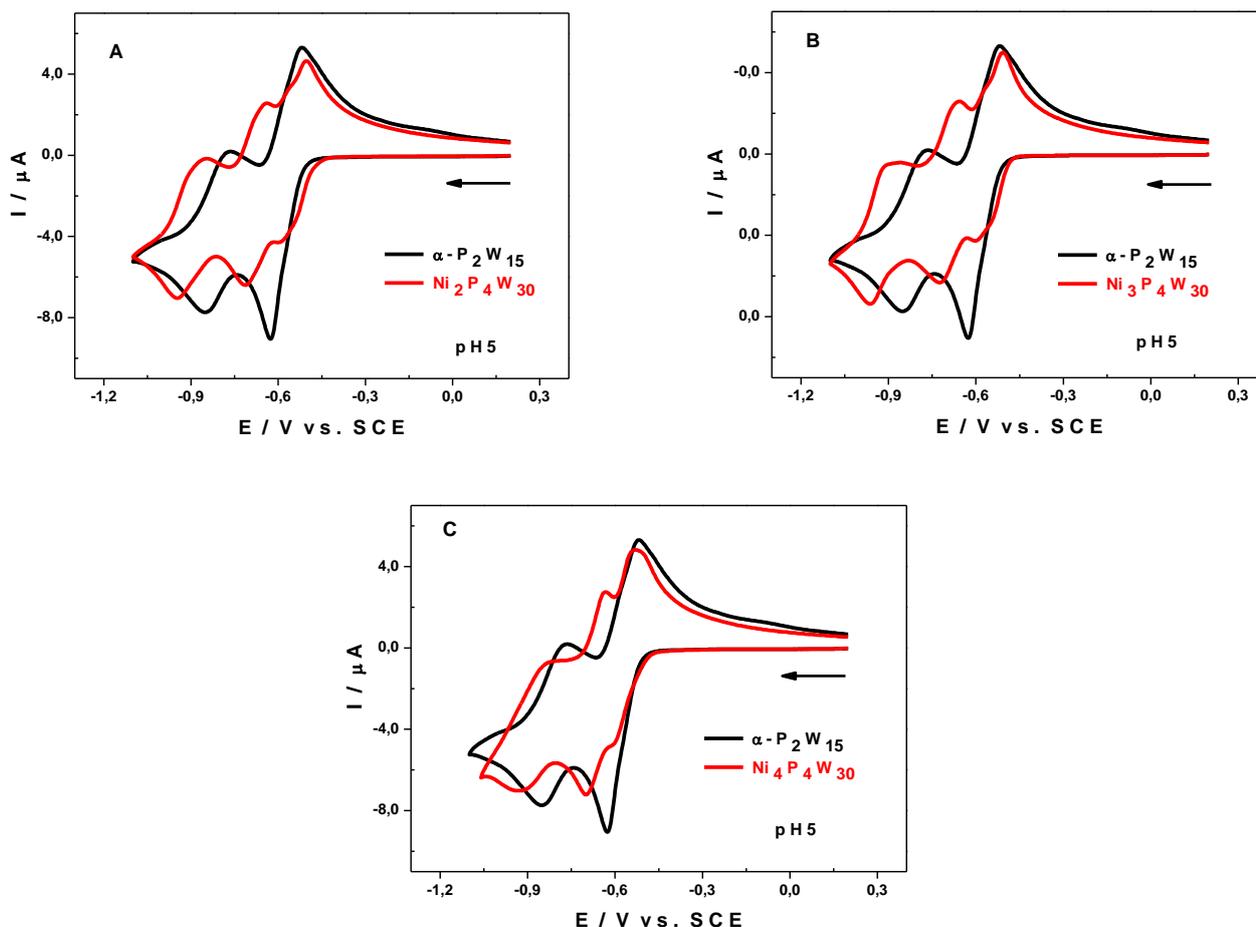


Figure 12 : (A) Voltammogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltammogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (C) Voltammogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$: 1 mM. Concentration des autres POMs : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 3 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$		E_{pc1}	E_{pc2}
V vs. ECS	-	-0,626	-0,852
Nombre d'électrons	-	4	2
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$		E_{pc1}	E_{pc2}
V vs. ECS	-0,602	-0,712	-0,948
Nombre d'électrons	2	2	2
$[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$		E_{pc1}	E_{pc2}
V vs. ECS	-0,602	-0,724	-0,962
Nombre d'électrons	2	2	2
$[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$		E_{pc1}	E_{pc2}
V vs. ECS	-0,600	-0,700	-0,932
Nombre d'électrons	2	2	2

III.1.2. Etude en fonction du pH.

La figure 13 ci-dessous montre les CVs superposées des POMs contenant 1, 2, 3 et 4 centres nickel Ni(II) à pH 3 et 5. Lorsque le pH est augmenté de 3 à 5, l'ensemble des CVs est décalé vers les potentiels plus négatifs, comme prévu (Tableau 4), ce qui confirme que toutes les étapes d'oxydo-réduction des POMs à centres Ni(II) sont dépendantes du pH. En effet, il est bien connu que, pour la majorité des POMs, les transferts multiples d'électrons sont le plus souvent concomitants d'échange de protons (ce sont des protonations associés au gain d'électrons).¹⁸ Ces échanges suivent un mécanisme de type ECE (électrochimique-chimique-électrochimique) ou de type EEC (électrochimique-électrochimique-chimique), dans lequel l'étape de protonation correspondante est soit précédée ou suivie par l'étape de capture d'électron. L'écart moyen entre les valeurs de potentiel redox standard apparent $E^{0'}$, entre pH 3 et pH 5, est de 68 mV par unité de pH pour la première vague redox du complexe $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et de 75 mV par unité de pH pour la première vague redox du complexe $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (Tableau 4). Pour ces deux composés, ceci indique, d'après l'équation de Nernst, qu'au niveau du premier processus redox l'échange d'un électron est accompagné par l'échange d'un proton.

Lorsqu'on passe de pH 3 à 5, l'autre phénomène observé est la disparition des épaulements observés sur la troisième vague du CV de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ (Figure 13A), et sur la première vague des CVs de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (Figure 13B) et de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (Figure 13C). En effet, à pH 5, les épaulements sur les

vagues disparaissent complètement, ce qui donne lieu à des vagues bien définies. Le même comportement a déjà été observé et décrit avec d'autres POMs de tungstène.^{9,19} Il est le résultat de l'inversion de l'ordre des valeurs de pK_a des sites de protonation qui a lieu lors de la réduction de ces composés.²⁰

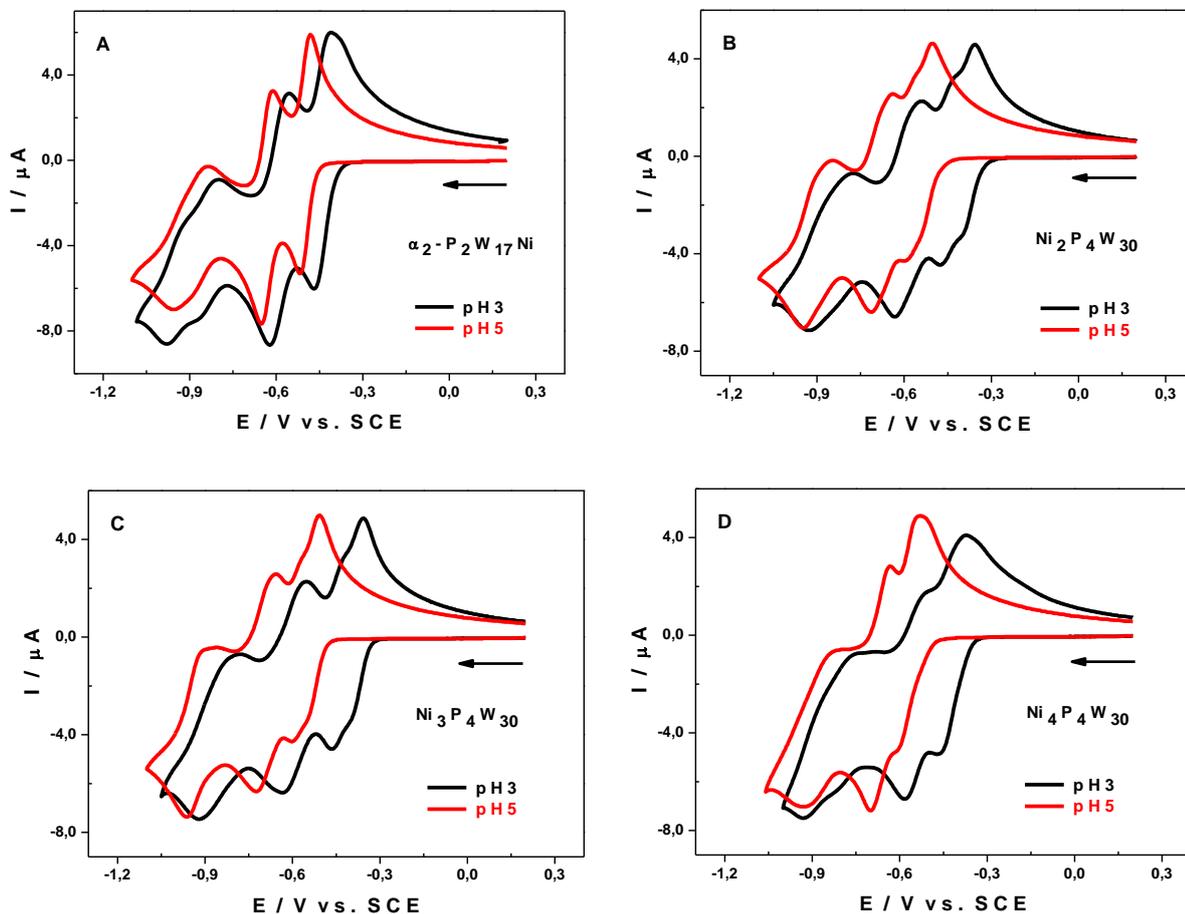


Figure 13 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). (B) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). (C) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). (D) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). Concentration des POMs : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 4 : Potentiels redox standards apparents, $E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ (avec E_{pa} : potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} : potentiel de pic de réduction) et variation du potentiel redox standard apparent par rapport au pH ($\Delta V / \Delta pH$) des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 à la vitesse de balayage de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

pH	3,0	5,0	$\Delta V / \Delta pH$
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$			
E^0_1	-0,432	-0,500	-0,034
E^0_2	-0,582	-0,633	-0,251
E^0_3	-0,888	-0,900	-0,006
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$			
E^0_1	-0,416	-0,552	-0,068
E^0_2	-0,586	-0,676	-0,045
E^0_3	-0,854	-0,901	-0,023
$[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$			
E^0_1	-0,414	-0,554	-0,070
E^0_2	-0,590	-0,692	-0,051
E^0_3	-0,855	-0,936	-0,041
$[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$			
E^0_1	-0,413	-0,562	-0,075
E^0_2	-0,547	-0,666	-0,060
E^0_3	-0,842	-0,883	-0,020

III.1.3. Influence de l'accumulation des centres métalliques.

- Comparaison entre $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

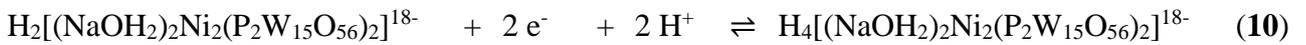
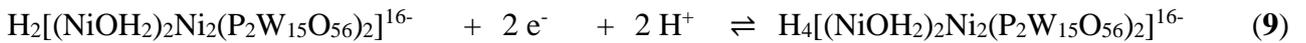
Tout d'abord, il faut noter qu'une étude comparative des composés de type « sandwich » dits "lacunaires", $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$, dans les milieux d'étude, nous a permis de constater qu'ils ont des CVs quasi identiques tant sur la forme, la position et le nombre des vagues (voir en annexe : Figure 9). En effet, la différence de charge électrique et de composition ne semble que très peu influencer leur comportement redox.

Nous avons également fait la comparaison des CVs des composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ en milieu sulfate de lithium à pH 3 (Figure 14A) et en milieu

acétate de lithium à pH 5 (Figure 14B). Cette étude nous indique que ces deux complexes ont des CVs à trois vagues réversibles qui correspondent à la réduction des centres W^{VI}. Lorsqu'on compare les valeurs de potentiels de pic de réduction, E_{pc}, associés aux différentes étapes redox, on constate qu'à la première étape de réduction, le composé [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ se réduit avant [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻, cependant à la deuxième et troisième étape de réduction, la tendance s'inverse et c'est plutôt [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ qui se réduit avant l'espèce [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻. Ce comportement observé à la première étape de réduction pourrait s'expliquer par le fait que le composé « sandwich » dit "lacunaire" [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, étant plus basique, captera plus facilement les protons en solution et par la même occasion des électrons, par conséquent il se réduit plus facilement que le composé « sandwich » dit "saturé" [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻, qui est moins basique. Les échanges électroniques de cette première étape de réduction pour ces deux composés sont donnés par les équations suivantes :



A la deuxième étape de réduction, la forme réduite du composé [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, ayant une charge électrique négative plus élevée (-18 contre -16 pour celui du composé [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻), aura du mal à accepter plus d'électrons et donc se réduit plus difficilement.²¹ Les échanges électroniques de la deuxième étape de réduction pour ces deux composés sont donnés par les équations suivantes :



Le comportement électrochimique de la deuxième étape est également observé à la troisième étape. Dans le tableau 5 ci-dessous sont compilées les différentes valeurs de potentiel de pic cathodique, E_{pc}, relevées sur les CVs des deux composés à pH 3. La substitution des 2 ions Na⁺ de l'espèce [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ par 2 ions Ni²⁺ pour donner le composé [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ semble influencer le comportement électrochimique du complexe. Il faut noter que dans les deux milieux d'étude la présence de l'espèce [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ favorise davantage la réduction des ions hydrogène H⁺ par rapport à [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻.

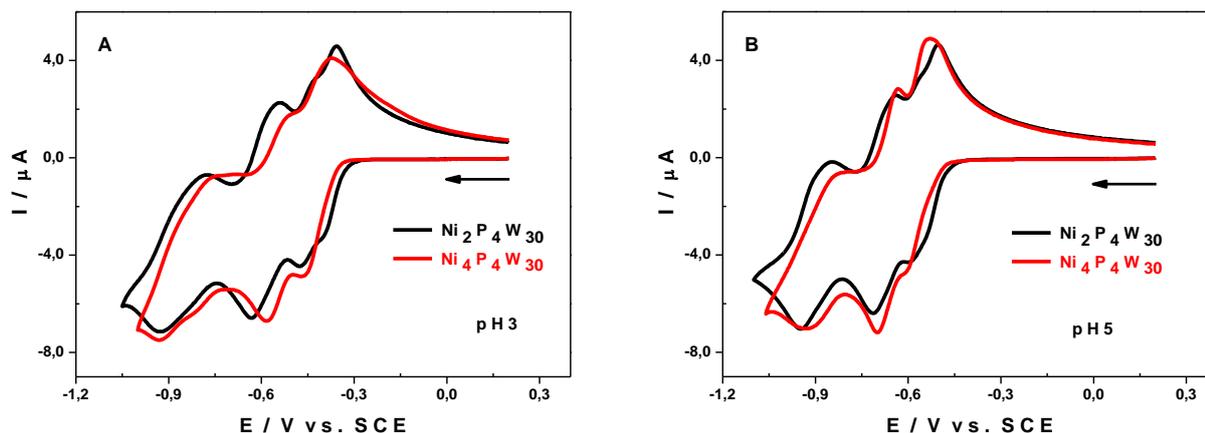


Figure 14 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et de $[(\text{NiOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. (B) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et $[(\text{NiOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 3 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[(\text{NaOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{NiOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

V vs. ECS	$E_{\text{pc}1}$		$E_{\text{pc}2}$	$E_{\text{pc}3}$
$[(\text{NaOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	-0,394 ^a	-0,476 ^b	-0,632	-0,932
Nombre d'électrons	1	1	2	2
$[(\text{NiOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	-0,456		-0,584	-0,924
Nombre d'électrons	2		2	2

^a Epaulement ; ^b Vague principale

- **Comparaison entre $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NiOH})_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$**

Le composé $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ est formé par l'association de deux fragments Dawson tri-vacants, $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, qui prennent en sandwich un cluster métallique contenant sept centres Ni^{II} .²²

Nous avons comparé les CVs de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ dans le milieu 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. La comparaison des CVs des deux composés (Figure 15A) révèle que les formes des vagues y sont assez semblables : le CV de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ dispose de trois vagues de réduction nettement séparés attribués aux centres W^{VI} , mais les deux premières vagues sont presque entièrement fusionnées en une seule vague dans le cas de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Cette fois-ci nous comparons le composé

$[(\text{Ni}_7\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ avec son homologue qui ne contient que quatre centres Ni(II), le composé $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, qui a été caractérisé plus haut. Les deux composés $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ont le même squelette tungstique et la même charge électrique, mais ils diffèrent par la composition du cluster métallique pris en sandwich entre les deux fragments $\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}\}$. Cette différence aura une influence sur le comportement redox des deux composés, comme on peut le constater sur leurs CVs respectifs, alors que les centres Ni(II) sont électrochimiquement inactifs dans le domaine de potentiels exploré (Figure 15B). A pH 3, le CV du composé $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ présente deux vagues redox bien distinctes ayant leurs pics de réduction à -0,420 V vs ECS et -0,530 V vs ECS, respectivement. Dans le même milieu et sous les mêmes conditions, le CV du composé $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ présente deux processus redox très proches qui se mêlent en une unique vague réduction composite avec un pic principal à -0.490 V vs ECS précédé par un épaulement à -0.430 V vs ECS. Toujours dans le cas du CV de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à pH 3, après la deuxième étape de réduction réversible, on observe une troisième étape de réduction irréversible caractéristique d'un processus électro-catalytique (Figure 15C). Il s'agit de la réduction électro-catalytique des protons qui dans ce milieu intervient à partir des valeurs de potentiels inférieures à -0.650 V vs ECS. Par contre, pour des valeurs de pH plus élevées, pH 5 par exemple, du fait de la faible concentration du milieu en ions H^+ et des propriétés acide-base du composé $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, on observe bien un troisième processus redox réversible pour des valeurs de potentiels encore plus basses ($E < -0.820$ V vs ECS). Le CV du composé $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ présente des vagues très mal définies dans les milieux de pH > 3 ; cette espèce se décompose au bout de quelques heures.²²

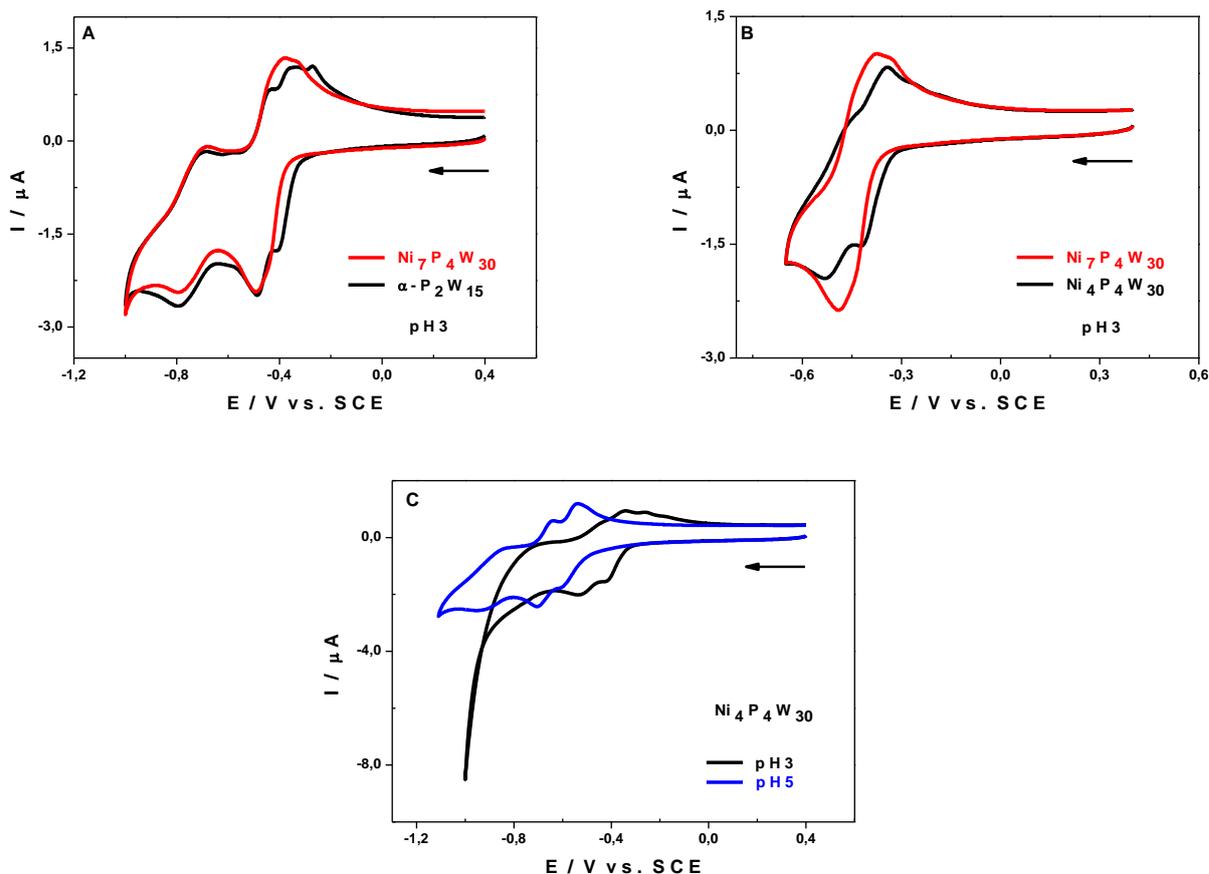


Figure 15 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) et $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir), les concentrations ayant été ajustées pour faciliter la comparaison. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir), la gamme de potentiel étant limitée à la première vague de réduction de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ($E_r = -0,65$ V vs ECS) dans $0,2$ M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. (C) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ dans $0,2$ M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans $0,4$ M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (bleu). Concentration des POMs : $0,1$ mM pour $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$; $0,2$ mM pour $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$; électrode de travail : carbone vitreux; électrode de référence : ECS; vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

Tableau 6 : Potentiels de réduction, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ pris sur les voltamogrammes cycliques obtenus à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une électrode de travail en carbone vitreux dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$.

pH 3	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	-0,410	-0,490	-0,790
$[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	-0,430 ^a	-0,490	-0,790
$[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	-0,420	-0,530	-0,820

^a un épaulement sur la vague principale

III.2. Effet de la nature des centres métalliques.

III.2.1. Caractérisation électrochimique des POMs contenant du zinc (II).

Au cours de cette étude, nous allons caractériser pour la première fois, par voltamétrie cyclique, les complexes dits de type « sandwich » $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en solution dans les milieux $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$ et $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$.

- **Comparaison des POMs contenant des centres zinc (II) avec leur précurseur.**

L'étude comparative du CV de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ à celui des composés de type « sandwich » $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (Figure 16A) et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (Figure 16B), montre des modifications similaires à celles observées plus haut dans le cas de leurs homologues contenant les centres Ni(II). En effet, La première vague à quatre électrons, que l'on observe sur le CV du composé tri-lacunaire, se sépare en deux vagues à deux électrons chacune sur le CV des composés de type « sandwich ». On note aussi que, malgré leurs charges négatives plus importantes, les POMs de type « sandwich » se réduisent avant l'espèce $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (Tableau 7). Comme indiqué précédemment, ce comportement s'explique par le caractère basique plus fort des composés de type « sandwich » contenant les centres Zn(II). Tout comme les centres nickel, l'addition de centres Zn^{II} au composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ influence considérablement le comportement électrochimique et les propriétés acido-basique des complexes réduits formés.

Les équations ci-dessous montrent les échanges électroniques qui ont lieu au niveau de la première vague de réduction des composés $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (**11**) et $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (**12**) :

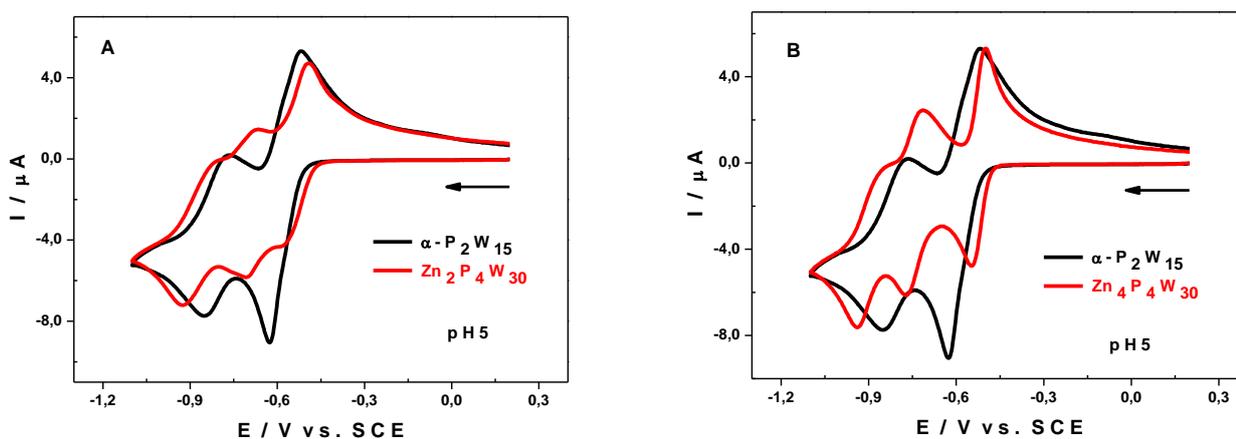
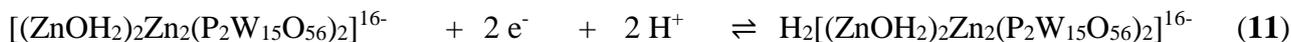


Figure 16 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$: 1 mM. Concentration des autres POMs : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 7 : Potentiels de pic cathodique E_{pc} en V vs ECS, des composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$		E_{pc1}	E_{pc2}
V vs. ECS	-	-0,626	-0,852
Nombre d'électrons	-	4	2
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
V vs. ECS	-0,574	-0,710	-0,926
Nombre d'électrons	2	2	2
$[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
V vs. ECS	-0,548	-0,772	-0,940
Nombre d'électrons	2	2	2

- **Influence du pH sur le comportement électrochimique de ces POMs.**

La figure 17 montre les CVs de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, obtenus à pH 3 et 5, sélectionnées pour la présente étude. Les vagues redox se déplacent vers des potentiels négatifs au fur et à mesure que le pH augmente de 3 à 5 (Tableau 8). Ce comportement indique que la réduction des deux composés englobe la prise de protons, comme c'est le cas pour la majorité des POMs en solution aqueuse. La réduction est facilitée (valeurs moins négatives de E^0) lorsque la concentration de protons est plus élevée (valeurs plus faibles du pH) et devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que les protons du milieu deviennent rares (valeurs de pH plus élevées). En effet, entre pH 3 et 5, le déplacement de la première vague redox du complexe $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ est de 58 mV par unité de pH et celui du composé $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ est de 71 mV par unité de pH (Tableau 8). Pour ces deux composés, ceci indique, d'après l'équation de Nernst, qu'au niveau du premier processus redox l'échange d'un électron est accompagné par l'échange d'un proton. Ce même constat est fait pour la deuxième vague redox de ces deux composés. Lorsqu'on passe de pH 3 à 5, on note aussi la disparition totale de l'épaulement de la première vague du CV du composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (Figure 17A).

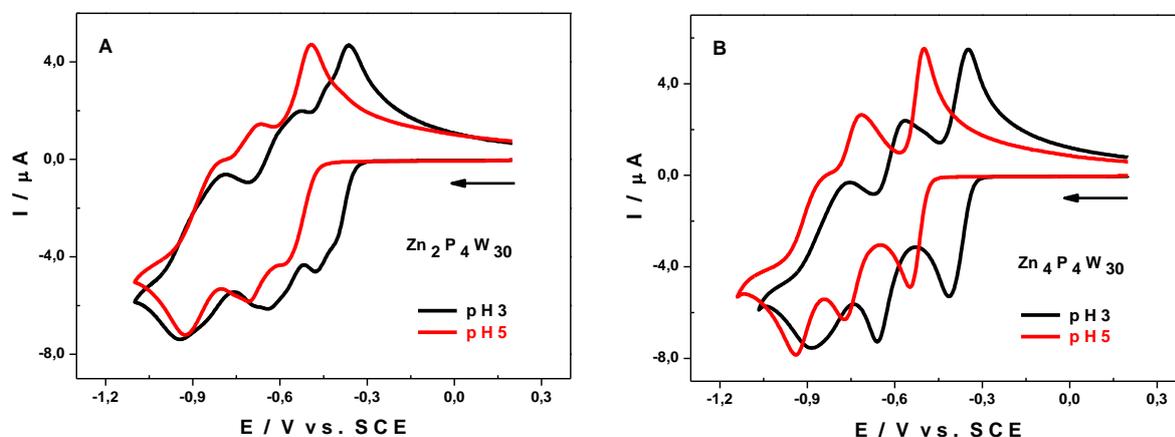


Figure 17 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). (B) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). Concentration des POMs : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 8 : Potentiels redox standards apparents, $E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ (avec E_{pa} : potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} : potentiel de pic de réduction) et variation du potentiel redox standard apparent par rapport au pH ($\Delta V / \Delta pH$) des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$ et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

pH	3,0	5,0	$\Delta V / \Delta pH$
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$			
E^0_1	-0,418	-0,533	-0,058
E^0_2	-0,589	-0,688	-0,050
E^0_3	-0,864	-0,874	-0,005
$[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$			
E^0_1	-0,383	-0,524	-0,071
E^0_2	-0,613	-0,743	-0,065
E^0_3	-0,822	-0,897	-0,038

- **Effet de l'accumulation des centres métalliques : comparaison entre $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.**

La comparaison des CVs des complexes $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ nous montre des comportements électrochimiques très similaires. Les deux composés ont des CVs à trois processus redox qui correspondent à la réduction des centres W^{VI} . Dans les deux milieux d'étude, lorsqu'on observe les valeurs de potentiels de pic associés à la première étape de réduction, le composé $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, avec une charge électrique négative moins importante, se réduit avant le composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (Figure 18). Par contre, à la deuxième étape de réduction, la tendance s'inverse, c'est plutôt le complexe $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ qui se réduit avant l'espèce $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Ce comportement électrochimique est différent de celui observé chez leurs homologues à centres Ni(II). Il faut noter que à pH 3, le premier processus redox du composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ se fait en deux étapes, tandis que celui du complexe $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ se fait en une seule étape, ce qui traduit le caractère basique de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (Figure 18A).

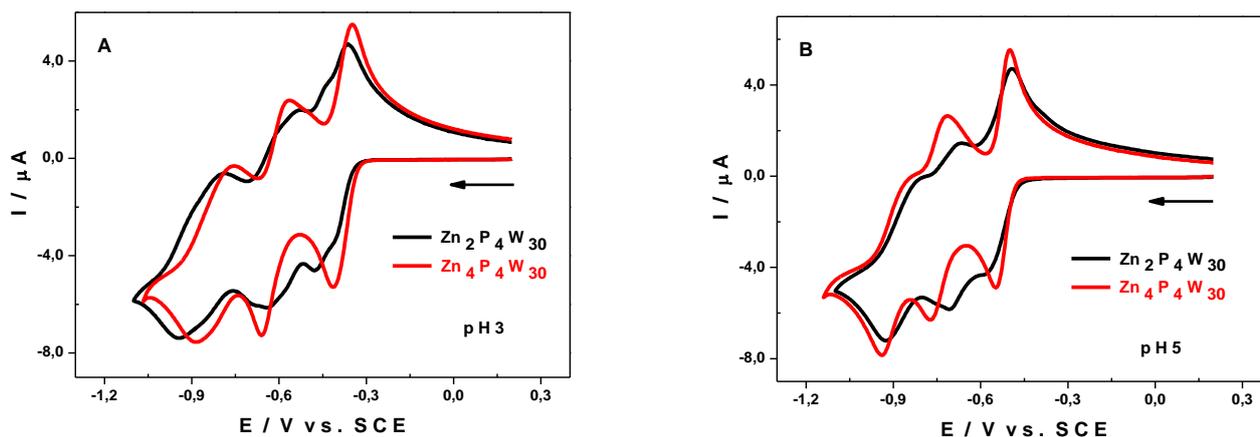


Figure 18 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. (B) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

III.2.2. Etude Comparative entre les POMs contenant des centres Ni(II) et Zn(II).

- Comparaison entre $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$.

Les composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ ont des CVs quasi identiques dans les deux milieux d'études (Figure 19), ce qui nous indique que ces deux complexes ont des comportements électrochimiques similaires. En effet, le nombre de centres métalliques contenus dans le cluster méridional n'étant pas trop élevé (2 dans chaque composé), leur nature ne semble pas influencer considérablement la réduction des centres tungstène W^{IV} . Cependant, à pH 5, lorsqu'on regarde la valeur du potentiel de pic de réduction, E_{pc} , associé à la troisième vague de réduction, on constate que le composé $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ se réduit avant le complexe $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (Figure 19B).

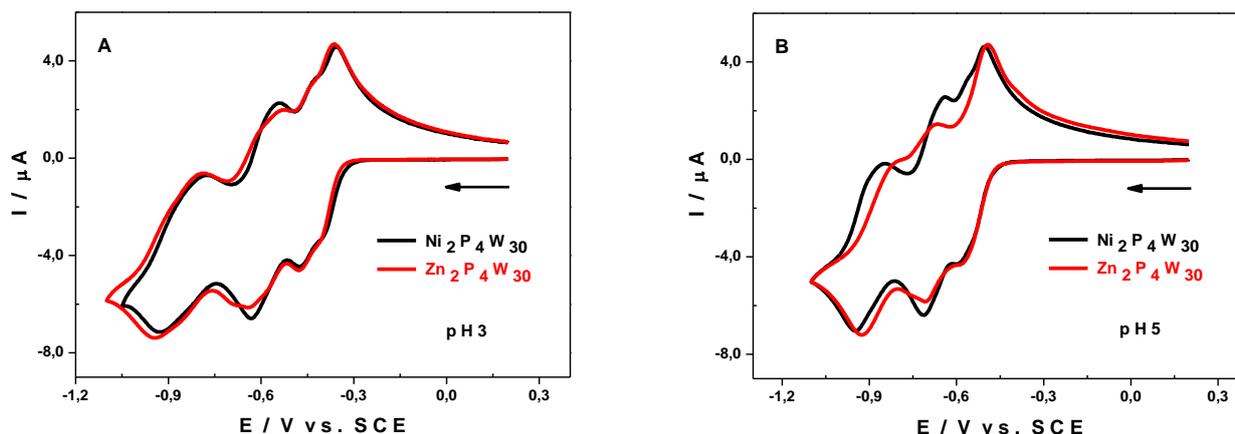


Figure 19 : Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (rouge), (A) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 et (B) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

- **Comparaison entre $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.**

La superposition des CVs des composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ nous montre une différence au niveau de la forme et de la position des vagues. En effet, l'augmentation du nombre de centres métalliques dans le cluster méridional (4 dans ces composés) permet de voir l'influence de la nature de ces centres métalliques sur la réduction des centres tungstène W^{IV} . Les deux complexes présentent trois étapes redox, mais le composé contenant le zinc semble avoir des vagues mieux définies par rapport à celui contenant le nickel. Ensuite, lorsqu'on regarde la valeur du potentiel de pic de réduction associé à la première étape, le composé $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ se réduit avant le $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ dans les deux milieux d'étude (Figure 20). Il faut noter aussi que le POM contenant les centres Ni(II) favorise la réduction des ions hydrogène par rapport au POM contenant les centres Zn(II). Bien que le nickel et le zinc ne soient pas tous deux électro-actifs dans le domaine de potentiel exploré¹⁸, ces métaux influencent la réduction des POMs dans lequel ils se retrouvent. Ainsi, nous pouvons dire que le comportement électrochimique des POMs Dawson de type « sandwich » dépend de la nature et du nombre de centres métalliques qui s'y trouvent.

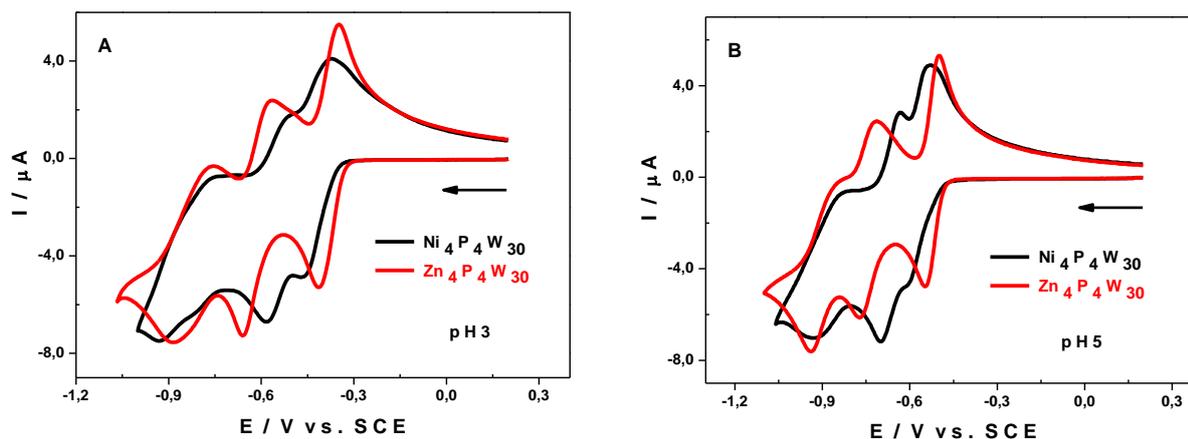


Figure 20 : Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (noir) et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge), (A) dans 0,2 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 et (B) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

III.3. Caractérisation électrochimique des POMs à base de chrome (II).

- $\text{Na}_{14}[\text{Cr}_2(\text{B-}\beta\text{-SiW}_8\text{O}_{31})_2]\cdot 45\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_{14}[\text{Cr}_2(\text{B-}\beta\text{-GeW}_8\text{O}_{31})_2]\cdot 50\text{H}_2\text{O}$.

La caractérisation électrochimique des composés $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ a été réalisée dans le milieu 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ à pH 1, 2 et 3 et dans le milieu 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ à pH 4, 5 et 6. Les CVs obtenus dans ces différents milieux présentent les mêmes caractéristiques globales pour les deux composés, à savoir une seule vague redox réversible affectée à la réduction des centres W^{VI} présents dans ces espèces. Au-delà de ce processus redox unique, la forme réduite des POMs atteint la limite du solvant, ce qui correspond à la réduction électro-catalytique des protons. Cette réduction des POMs est irréversible et entraîne la modification de la surface de l'électrode, ce qui la rend légèrement plus active vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène, H.E.R.²³ La figure 21 montre les CVs de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ obtenus aux six valeurs de pH sélectionnées pour la présente étude. Comme on pouvait s'y attendre, les valeurs de potentiel redox standard apparent, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$, (E_{pa} et E_{pc} étant, respectivement, les potentiels de pic anodique et cathodique) diminuent au fur et à mesure que le pH de l'électrolyte augmente de 1 à 6 (Tableau 9)¹⁸. Ce comportement indique que la réduction des deux composés englobe la prise de protons, comme c'est le cas pour la majorité des POMs en solution aqueuse. La réduction est facilitée (valeurs moins négatives de $E^{0'}$) lorsque la concentration de protons est plus élevée (valeurs plus faibles du pH)

et devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que les protons du milieu deviennent rares (valeurs de pH plus élevées). L'existence d'un mécanisme composé d'une étape électrochimique E (transfert d'électrons), couplée à une réaction chimique, C (échange de protons), est en outre confirmée par les intensités du courant de pic de réduction relative aux différentes valeurs de pH. En fait, les intensités du courant de pic doivent être très proches, sinon similaires, indépendamment du pH, puisque la concentration de POM est la même pour toutes les expériences. Cependant, lorsque les intensités du courant de pic cathodique, I_{pc} , obtenues aux valeurs de pH sélectionnées, sont comparées, on observe une tendance évidente : la valeur absolue de I_{pc} augmente lorsque le pH de l'électrolyte diminue (c'est-à-dire, lorsque la concentration de protons augmente), allant de $I_{pc} = -3,4 \mu\text{A}$ à pH 6 à $I_{pc} = -4,4 \mu\text{A}$ à pH 1, ce qui prouve que des protons sont impliqués dans le processus. Ceci constitue une autre preuve du fait que la réduction des POMs suit un mécanisme EC, c'est-à-dire qu'une réaction électrochimique est couplée à une réaction chimique. Néanmoins, on pourrait s'attendre à ce que la forme des vagues redox sur les CVs change au fur et à mesure qu'ils continuent à se déplacer vers les potentiels négatifs lors de l'augmentation du pH, mais ce n'est pas vraiment le cas. Nous savons que pour les procédés de la EC pour lesquels la protonation est la réaction chimique couplée, une chute drastique de la concentration de protons ou l'absence éventuelle de protons dans le milieu rend le transfert d'électrons énergiquement plus exigeant (apport d'énergie plus important, par conséquent, la réduction se produit à des potentiels plus négatifs) et aussi cinétiquement plus lent (moins réversible). En effet, pour des valeurs de pH élevées, les vagues redox sont supposées perdre une partie de leur réversibilité (cinétiques de transfert d'électrons plus lentes). En outre, pour les vagues à plusieurs électrons, comme c'est le cas pour les présents composés¹⁸, le clivage progressif du pic principal en plusieurs pics, éventuellement par des étapes intermédiaires présentant des épaulements, était le comportement attendu. Des vagues redox réversibles, à pic unique, à des valeurs de pH faibles, évolueraient en vagues composites moins réversibles et finalement en un ensemble de plusieurs vagues plus ou moins séparées les unes des autres. Dans le cas présent, il est surprenant que dans une plage de pH aussi large (1 à 6), la seule vague multi-électronique observée ne subisse aucune évolution prononcée de sa forme, ce qui pourrait être attribuée au ralentissement du transfert d'électrons. Il n'y a aucun indice d'un phénomène de scission de pics, même à une faible vitesse de balayage (2 mV s^{-1}). Pour des valeurs de pH faibles, en particulier à pH 1, les CVs des deux composés présentent un léger épaulement après le pic de réduction qui est probablement dû à la désintégration partielle des deux espèces dans ce milieu. Cette épaulement disparaît progressivement en augmentant le pH et au-delà de pH 3 (Figures 21b et 21d), il existe une vague redox

réversible parfaitement définie, présentant un seul pic de réduction pendant le balayage direct et un seul pic d'oxydation pendant le balayage inverse. La coulométrie à potentiel contrôlé n'a pas permis de déterminer le nombre total d'électrons échangés pendant le processus redox. En effet, même à pH 6, un milieu où les protons sont relativement rares, l'électrolyse effectuée à un potentiel de -0,94 V par rapport à ECS (c'est-à-dire avant le pic cathodique), le début du processus de réduction englobe également le HER. Dans ces conditions, la charge totale qui traverse le circuit est 10 fois la charge récupérée lors de la ré-oxydation à un potentiel de 0,0 V par rapport à ECS. Un comportement similaire a été observé dans une étude antérieure concernant un POM tungstique contenant du Ni^{2+} .²⁴

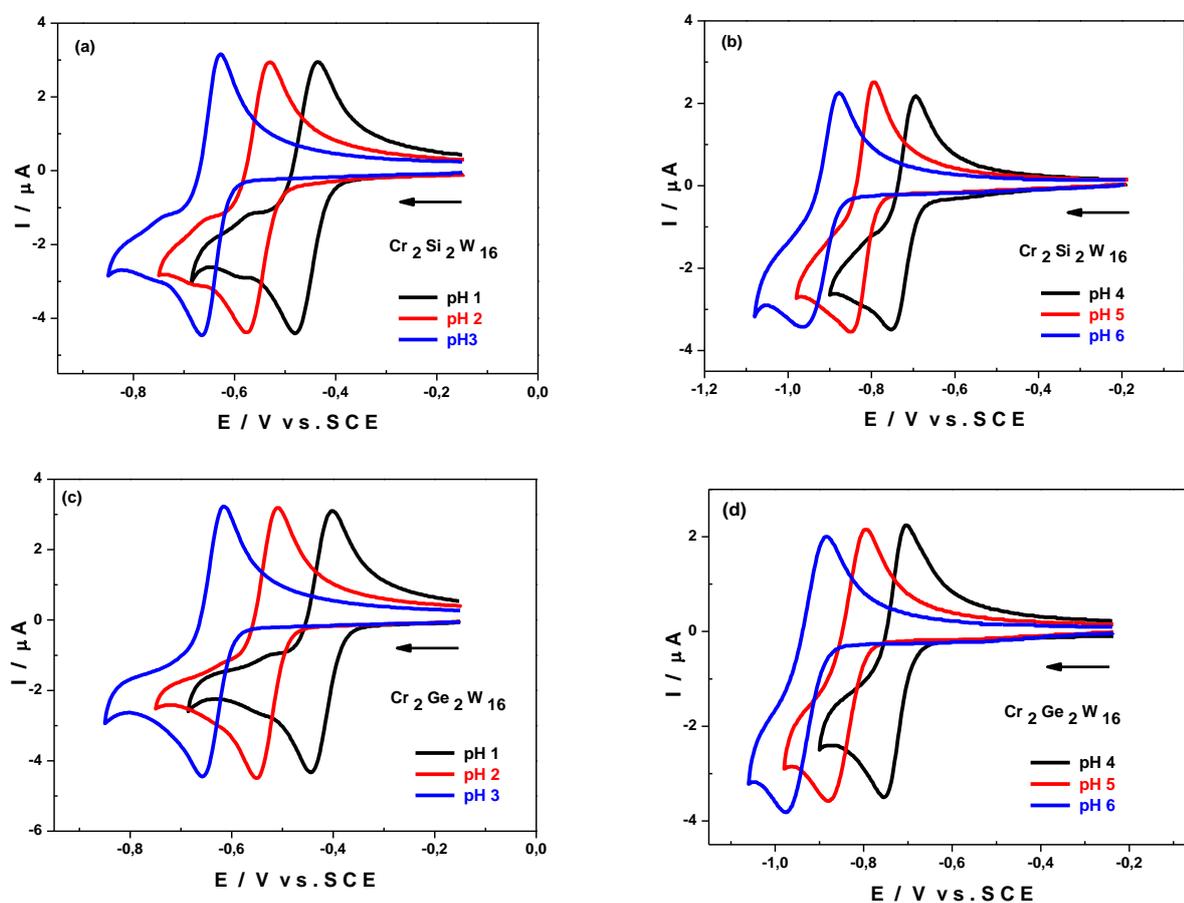


Figure 21 : CVs de $[Cr_2(SiW_8O_{31})_2]^{14-}$ (a) dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 1 (noir) ; pH 2 (rouge) et pH 3 (bleu); et (b) dans 1,0 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). CVs de $[Cr_2(GeW_8O_{31})_2]^{14-}$ (c) dans 0,5 M $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 1 (noir) ; pH 2 (rouge) et pH 3 (bleu); et (d) dans 1,0 M $LiCH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : EPG ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS.

Tableau 9 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} , potentiels de pic anodique, E_{pa} et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, de pH 1 à 3 et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, de pH 4 à pH 6. Les CVs ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Électrode de travail : EPG. Les potentiels sont cités par rapport à l'électrode de référence ECS.

$[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (V vs. ECS)						
pH	1	2	3	4	5	6
E_{pc}	-0,480	-0,570	-0,660	-0,750	-0,850	-0,960
E_{pa}	-0,440	-0,530	-0,630	-0,700	-0,800	-0,880
$E^{0'}$	-0,460	-0,550	-0,650	-0,720	-0,830	-0,920
$[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (V vs. ECS)						
pH	1	2	3	4	5	6
E_{pc}	-0,440	-0,550	-0,660	-0,780	-0,880	-0,970
E_{pa}	-0,400	-0,510	-0,620	-0,690	-0,800	-0,890
$E^{0'}$	-0,420	-0,530	-0,640	-0,730	-0,840	-0,940

La comparaison des CVs de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales révèle que pour une valeurs de pH inférieure à 3 (Figure 22a), la réduction des centres tungstiques de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ se produit avant celle de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$, comme on s'y attendait.¹⁴ En effet, des études récentes ont montré qu'il existe une tendance générale pour une série de POMs ayant la même structure et la même charge et se différenciant juste par la nature de l'hétéro-élément central (par exemple Si ou Ge; P ou As) : l'espèce qui est réduite d'abord est celle qui contient l'hétéro-élément ayant le rayon atomique le plus grand (Si : $r \approx 110 \text{ pm}$ et Ge : $r \approx 125 \text{ pm}$).^{25,26} Ces observations ont été confirmées et rationalisées par des calculs de DFT. Cependant, dans le cas présent et pour une valeur de pH supérieure à 3, il y a inversion de la tendance attendue, $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ étant réduit avant $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (Figures 22b et 22c). Ce phénomène peut être expliqué par les valeurs de pK_a pour les deux composés, qui doivent être autour de 4, correspondant à l'inversion du potentiel redox lorsque ce pH est atteint.

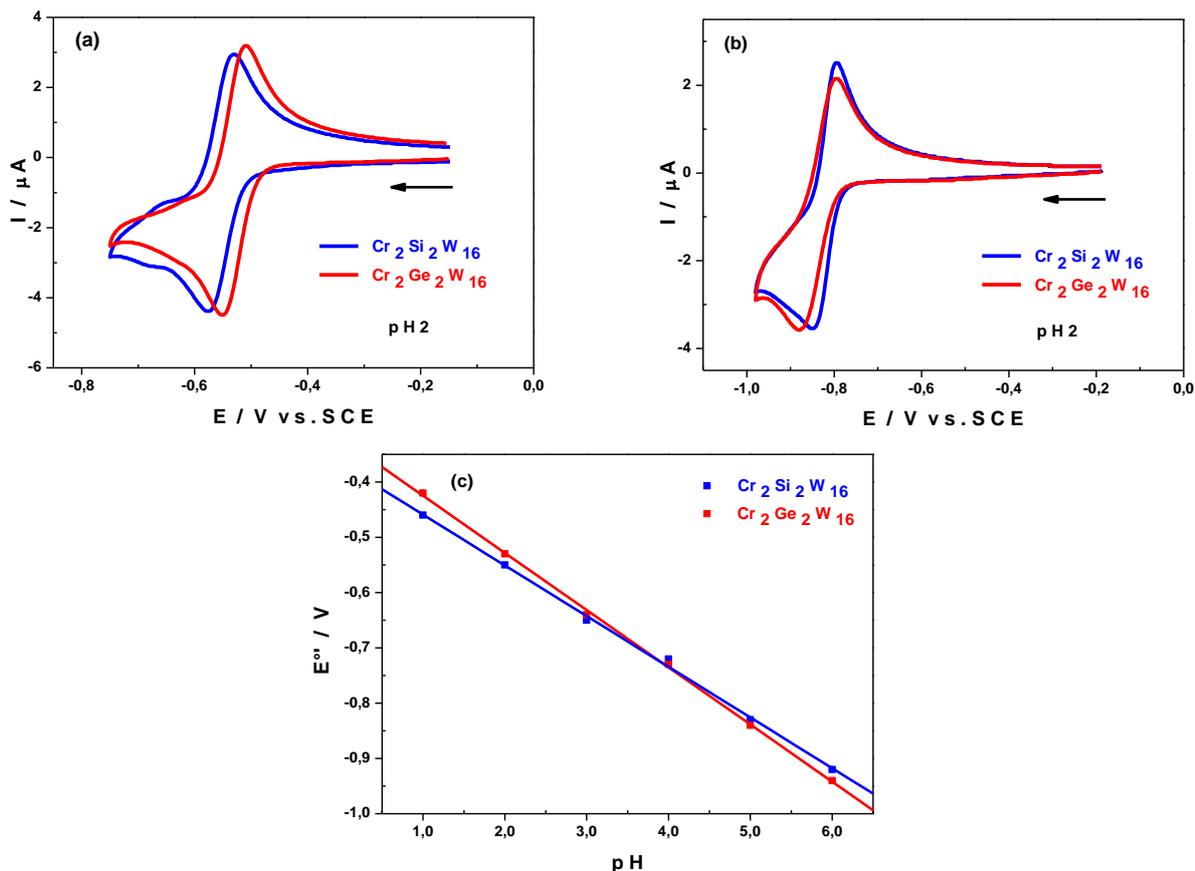


Figure 22 : CVs de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (bleu) et de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 2$ (a) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ (b). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : EPG ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS. (c) Variation de la valeur du potentiel redox standard apparent, $E^{0'}$ ($E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$), en fonction du pH de l'électrolyte (de pH 1 à pH 6) pour le composé $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (carrés et tracé bleus) et pour le composé $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (carrés et tracé rouges). Les valeurs de E_{pa} et de E_{pc} sont relevées sur les CVs enregistrés sur une électrode EPG à la vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} avec pour référence une électrode ECS.

Dans les deux polyanions $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$, les centres Cr sont à l'état d'oxydation + III. Il est alors possible d'observer leur conversion en états d'oxydation supérieurs, tels que Cr^{V} , par voltamétrie cyclique, et en faire usage pour effectuer des processus d'oxydation électro-catalytiques. Dans le cas des dérivés mono-substitués $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}_2)]^{7-}$ et $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}_2)]^{4-}$, Anson et *al.* ont décrit une vague d'oxydation irréversible attribuable au couple $\text{Cr}^{\text{V}} / \text{Cr}^{\text{III}}$.²⁷ Cependant, dans d'autres cas, notamment dans des molécules de type « sandwich » possédant plusieurs centres Cr, il est difficile de distinguer clairement cette vague d'oxydation de Cr^{III} , car elle a lieu à des potentiels plutôt positifs et peuvent être dissimulés par

la limite du solvant, c'est-à-dire l'oxydation électro-catalytique de l'eau. Afin d'éviter cette interférence, nous avons travaillé à pH 6, où l'oxydation de Cr^{III} se produit à des valeurs de potentiel pas si positives. En effet, sur le CV du composé $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ obtenu à pH 6, il y a une bosse autour de +0,870 V par rapport à ECS attribuée à l'oxydation de Cr^{III} , suivie de l'oxydation électro-catalytique de l'eau qui a lieu autour de +1,100 V Vs ECS (Figure 23A). Le processus d'oxydation de Cr^{III} est totalement irréversible, avec sa vague de réduction correspondante apparaissant à -0,480 V vs ECS. La surface de l'électrode est modifiée lors de l'oxydation des centres Cr^{III} , ce qui le rend moins réactif. En effet, lorsque deux cycles consécutifs sont enregistrés, la réduction des centres W^{VI} est décalée de 70 mV vers les potentiels négatifs au deuxième cycle. Les mêmes résultats sont observés avec les CVs de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ enregistrés dans les mêmes conditions (Figure 23B). L'encrassement de l'électrode de travail liée à l'oxydation des centres Cr^{III} se produit dans les six milieux utilisés dans la présente étude. Il peut être rationalisé par la formation d'un film d'oxydes insolubles qui recouvre la surface de l'électrode et n'est pas totalement éliminé lors du balayage de réduction.

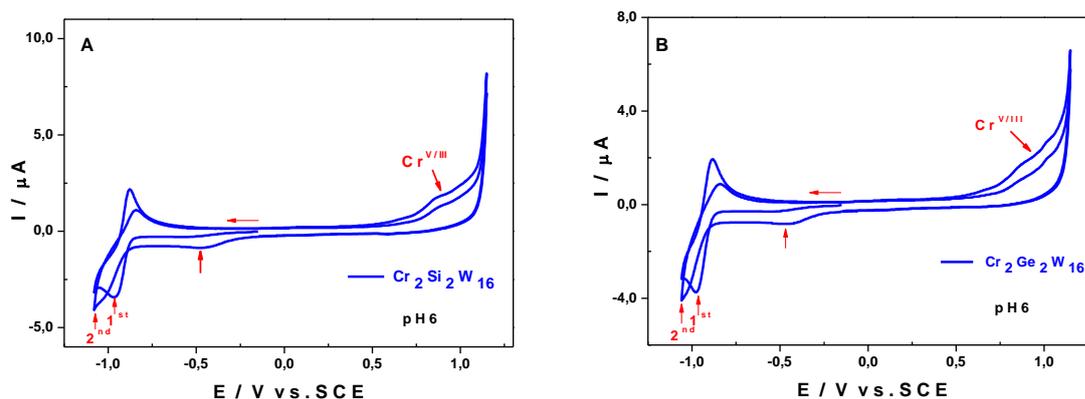


Figure 23 : CVs de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (A) et de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (B) dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 6. Le balayage des potentiels (2 cycles) se fait d'abord en direction des potentiels réducteurs puis en direction des potentiels oxydants, afin d'explorer les vagues associées au comportement redox des centres Cr^{III} . Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : EPG ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS.

Malgré le fait que les deux composés semblent être actifs vis-à-vis du HER, même à des valeurs de pH relativement élevées (pH 6), les potentiels nécessaires pour déclencher le phénomène sont plutôt négatifs (-1,1 V par rapport à ECS à pH 6) pour que ces composés soient considérés comme de bons électro-catalyseurs pour la production d'hydrogène. De même, l'oxydation électro-catalytique de l'eau par ces deux espèces présente une efficacité relativement faible.

III.4. Caractérisation électrochimique des POMs contenant des lanthanides.

- $\text{Na}_m\text{K}_n[\{\text{Ln}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})\}_2].x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb).

Selon la littérature, les POMs contenant des lanthanides ont des propriétés photochromiques et photoluminescence à température ambiante²⁸.

La caractérisation électrochimique de dix composés (Pr-3a, Nd-4a, Sm-5a, Eu-6a, Tb-8a, Dy-9a, Ho-10a, Er-11a, Tm-12a et Yb-13a) à base d'un fragment polytungstique $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, d'un cation lanthanide et du ligand acétate²⁸ a été faite en milieu 1,0 M $\text{LiCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ à pH 4, 5 et 6. Les CVs obtenus dans les trois milieux présentent globalement les mêmes caractéristiques pour tous les composés, lorsqu'on s'intéresse aux processus de réduction attribuables aux centres tungstiques desdites molécules. On observe un premier processus redox réversible à quatre électrons suivi d'un second processus redox réversible à deux électrons. A pH 4, la séparation entre les deux processus n'est pas très nette, comme on peut l'observer sur le CV du composé Sm-5a présenté sur la figure 24 ci-dessous. Lorsqu'on passe à des valeurs de pH plus élevées, 5 et 6, la séparation entre les deux vagues devient plus nette, on observe distinctement le premier pic de réduction qui n'est plus un simple épaulement comme c'était le cas à pH 4.

L'écart moyen entre les valeurs de potentiel redox standard apparent, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$, (avec E_{pa} le potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} le potentiel de pic de réduction) entre pH 4 et pH 6 est de 60 mV par unité de pH pour la première vague redox et de 80 mV par unité de pH pour la seconde vague (Tableau 10). Ceci indique, d'après l'équation de Nernst, qu'au niveau du premier processus redox l'échange d'un électron est accompagné par l'échange d'un proton, alors qu'au niveau du deuxième processus redox cette stœchiométrie n'est plus respectée. En effet, on observe déjà l'effet de la réduction électro-catalytique des protons à ces potentiels-là. Au-delà de cette seconde vague de réduction, on attaque le mur du solvant, l'eau, qui est caractérisé par une vague de réduction irréversible correspondant à la fois à la réduction des protons présents dans le milieu et à la décomposition de la molécule de POM qui conduit à la formation des composés réduits bleus.

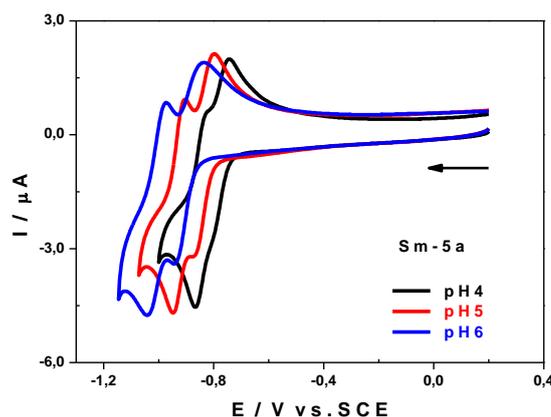


Figure 24 : CVs de Sm-5a dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS.

Tableau 10 : Potentiels de pic cathodiques, E_{pc} en V vs ECS, et potentiels de pic anodiques, E_{pa} en V vs ECS, et potentiels redox standards apparent, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de Sm-5a dans 1,0 M de $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, de pH 4 à pH 6. Les CVs ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Électrode de travail: carbone vitreux.

Sm-5a (V vs. ECS)				
pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$
E_{pc1}	-0,800	-0,870	-0,950	-
E_{pa1}	-0,750	-0,800	-0,840	-
$E_1^{0'}$	-0,775	-0,835	-0,895	-0,060
E_{pc2}	-0,870	-0,950	-1,040	-
E_{pa2}	-0,820	-0,910	-0,970	-
$E_2^{0'}$	-0,845	-0,930	-1,005	-0,080

Les CVs de ces composés diffèrent très peu lorsqu'on passe d'un cation lanthanide à un autre, comme on peut le constater avec les CVs de Sm-5a et Nd-4a (Figure 25A). Par contre, lorsqu'on les compare au fragment tungstique $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ qui est présent dans chaque molécule, on note des différences plus marquées sur la position des pics et la forme des vagues. A pH 5 (Figure 25B), la séparation entre les deux étapes de réduction est moins nette sur le CV de $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ce qui dénote d'un caractère basique plus marqué. On remarque aussi que la réduction a lieu à

des potentiels moins négatifs, avec un écart de potentiel identique pour les deux étapes ($\Delta E_{c1} = \Delta E_{c2} = 30 \text{ mV}$). En effet la présence des cations Lanthanides dans le POMs renforce la structure moléculaire et la rend plus stable.

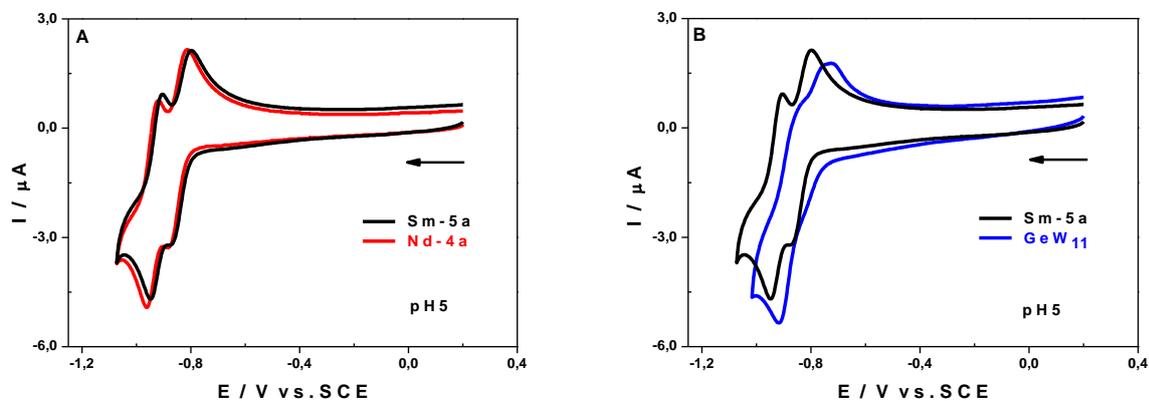


Figure 25 : (A) CVs de Sm-5a (noir) et de Nd-4a (rouge) et (B) CVs de Sm-5a (noir) et de $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ (bleu) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS.

La comparaison des CVs des composés Eu-6a et Sm-5a (Figure 26) révèle que le premier a des vagues de réduction plus intenses que le second, malgré le fait que les deux ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (vitesse de balayage, concentration, électrode de travail, ...). Ce comportement est similaire à celui décrit dans une étude précédente²⁹, où il a été montré que le centre Eu^{III} était réduit dans la même plage de potentiel que les centres W^{VI} , ce qui donne un courant de réduction plus élevé pour Eu-6a.

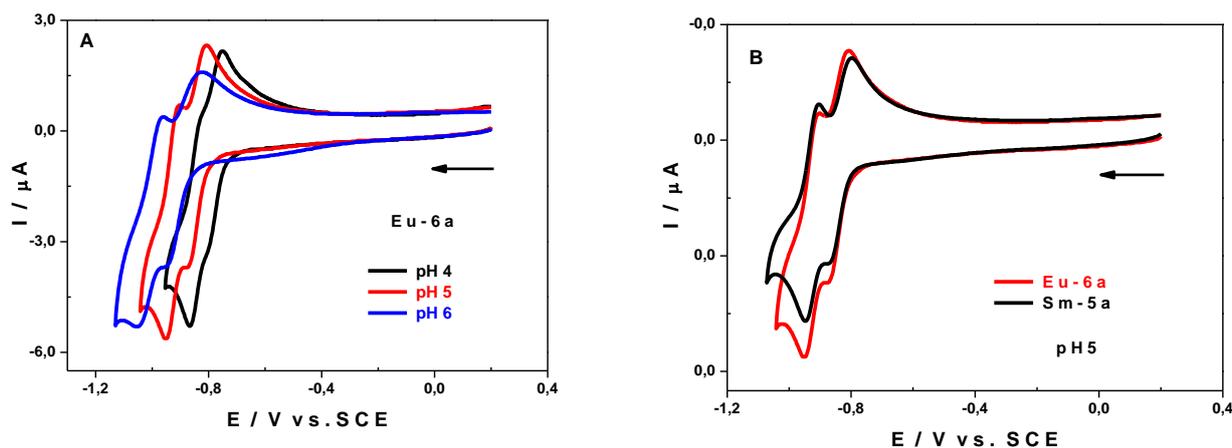


Figure 26 : (A) CVs de Eu-6a dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 4 (noir), pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). (B) CVs de Eu-6a (rouge) et de Sm-5a (noir) dans 1,0 M $\text{LiCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS.

Tableau 4 : Potentiels de pic cathodiques, E_{pc} en V vs ECS, et potentiels de pic anodiques, E_{pa} en V vs ECS, et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$, pour les étapes de réduction du centre W de Eu-6a dans 1,0 M de $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, de pH 4 à pH 6. Les CVs ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Électrode de travail: carbone vitreux.

Eu-6a (V vs. ECS)				
pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$
$E_{\text{pc}1}$	-0,790	-0,880	-0,950	-
$E_{\text{pa}1}$	-0,750	-0,810	-0,820	-
$E_1^{0'}$	-0,775	-0,845	-0,885	-0,060
$E_{\text{pc}2}$	-0,870	-0,950	-1,050	-
$E_{\text{pa}2}$	-0,830	-0,900	-0,960	-
$E_2^{0'}$	-0,850	-0,930	-1,005	-0,080

III.5. Caractérisation électrochimique des POMs à base de manganèse.

- $\{[Mn(bpy)]_2Na(H_2O)_2(MnCl)_2\{Mn(H_2O)\}(XW_9O_{33})_2\}^{9-}$ ($X = As^{III}$ et Sb^{III} ; $bpy = 2,2'$ -bipyridine).

A pH 5, les deux fragments lacunaires AsW_9 et SbW_9 sont suffisamment stables pour être caractérisés par voltamétrie cyclique. Leurs CVs ont été comparés avec ceux des composés $[Mn_5(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ et $[Mn_5(SbW_9O_{33})_2]^{8-}$, respectivement, enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Il ressort que la présence des centres Mn (II) dans la structure des deux composés a une influence très limitée sur les processus redox attribués aux centres W (VI). En effet, lorsque le potentiel est balayé vers le côté négatif, les processus redox observés entre +0,2 V et -1,0 V vs ECS sur les CVs des quatre composés comparés par paires se ressemblent et sont presque superposables et réversibles (Figure 27).

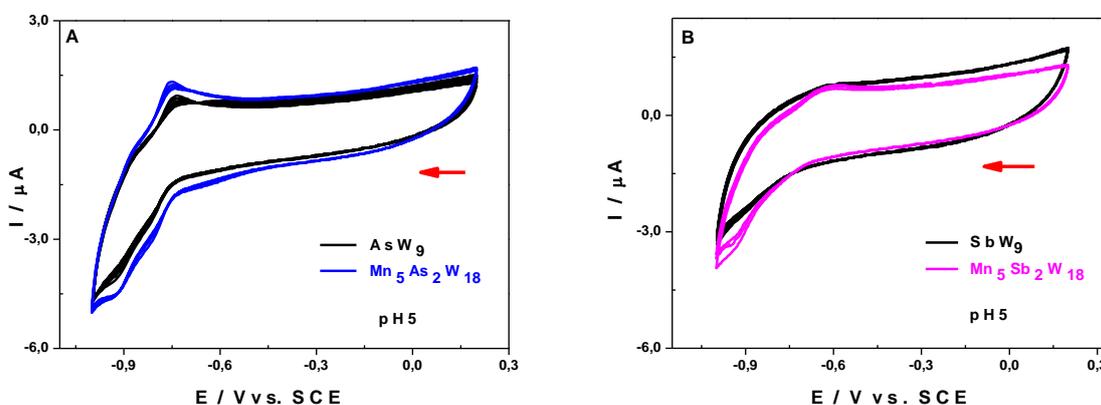


Figure 27 : (A) CVs de AsW_9 (noir) et de $[Mn_5(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ (bleu) ; (B) CVs de SbW_9 (noir) et de $[Mn_5(SbW_9O_{33})_2]^{8-}$ (rose), dans 1,0 M $CH_3COOLi + CH_3COOH$ / pH 5. Concentration des POMs : $[Mn_5(AsW_9O_{33})_2]^{9-} = [Mn_5(SbW_9O_{33})_2]^{8-} = 0,2$ mM. Electrode de travail : EPG; contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cependant, lorsque les potentiels positifs sont explorés entre +0,2 V et +1,25 V vs ECS, les CVs de $[Mn_5(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ et de $[Mn_5(SbW_9O_{33})_2]^{8-}$ présentent de nouveaux processus redox correspondant aux centres Mn (II). Nous avons été particulièrement intéressés par ces vagues redox, car elles ne sont pas présentes sur les CVs des fragments lacunaires AsW_9 et SbW_9 . Dans le cas des processus redox attribués aux centres Mn (II), et en particulier pour le composé $[Mn_5(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ à pH 5, aucun dépôt ne semble se former sur la surface de l'électrode de travail lors d'un balayage consécutif entre +0,2 V et +1,05 V vs ECS (Figure 28A). Cependant, dans de nombreux cas rapportés dans la littérature, l'oxydation des centres Mn (II) présents dans les POMs engendre la formation d'oxydes insolubles sur la surface de l'électrode de travail.³⁰

Dans le cas présent, il y a une oxydation composée de deux étapes consécutives distinctes, avec un pic à +0,71 V vs ECS et un autre à +0,86 V vs ECS, et une vague de réduction avec une seule étape atteignant un pic à +0,59 V vs ECS. Au-delà de cette vague d'oxydation et lorsque des valeurs de potentiel plus élevées sont atteintes (+1,45 V vs ECS), on observe un autre processus qui correspond à la formation d'un dépôt sur l'électrode de travail (Figure 28B), caractérisé par une augmentation progressive de l'intensité du courant de pic de cette vague d'oxydation irréversible.³¹

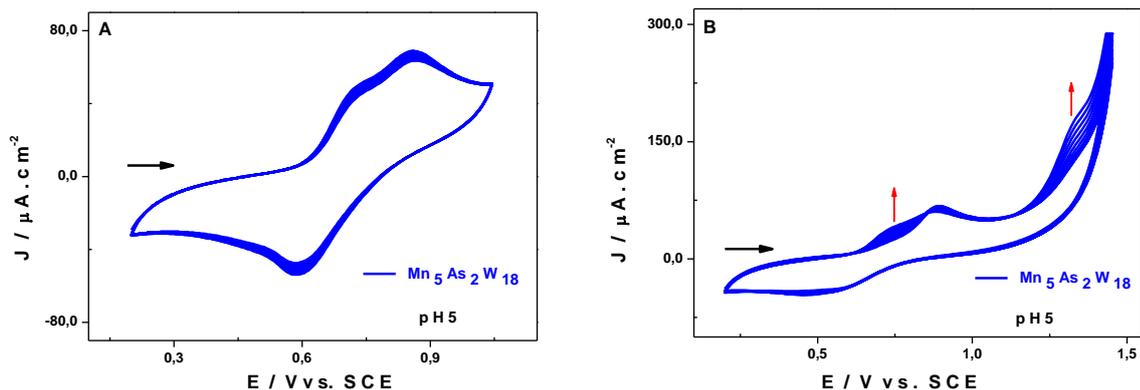


Figure 28 : CV de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (A) Balayages à des potentiels compris entre +0,2 V et +1,05 V. (B) Balayages à des potentiels compris entre +0,2 V et +1,5 V. Concentration du POM : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = 0,2$ mM. Électrode de travail : EPG; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Une étude du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 29) semble confirmer que l'oxydation du Mn (II) du composé $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$, sur une électrode EPG à pH 5, reste globalement un procédé électrochimique contrôlé par diffusion pour des balayages de potentiel n'atteignant pas de valeurs au-delà de +1,2 V vs ECS.

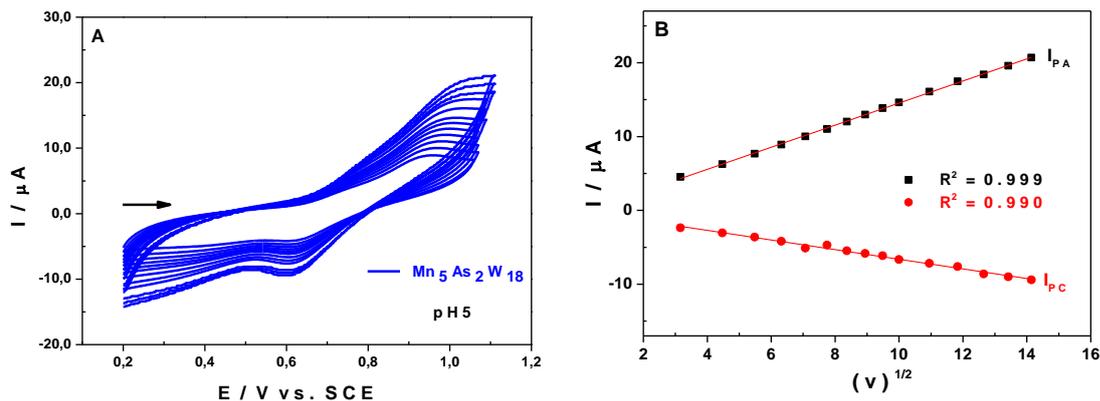


Figure 29 : (A) CV de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = 0,2$ mM. Électrode de travail : carbone vitreux ; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesses de balayage : de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (B) Dépendance du courant de pic anodique, I_{pa} , et du courant de pic cathodique, I_{pc} , sur la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le comportement du composé $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ présente des différences marquées par rapport à celle de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ dans les mêmes conditions expérimentales. En effet, même s'il existe des ressemblances entre les CVs en ce qui concerne les vagues attribuées aux centres W (VI) (Figure 30A), la réponse obtenue pour les processus redox attribués aux centres Mn (II) dans le cas du composé $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ est distincte de celle observée pour le composé $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ déjà décrit ci-dessus. La figure 30B montre que, tandis que l'oxydation des centres Mn (II) du composé $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ comprend deux étapes, celle du composé $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ se produit en une seule étape. Il y a également une augmentation régulière de l'intensité du courant de pic lors d'un balayage consécutif, indiquant la formation d'un dépôt d'oxydes de Mn sur la surface de l'électrode de travail.

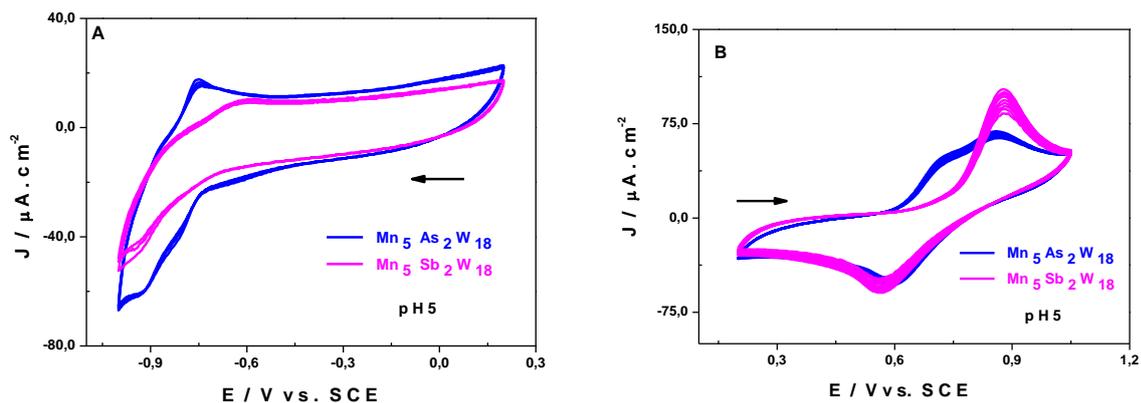


Figure 30 : Voltamogrammes cycliques (CVs) de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (bleu) et de $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (rose) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (A) Balayages à des potentiels compris entre -1,05 V et +0,3 V. (B) Balayages à des potentiels compris entre +0,1 V et +1,2 V. Concentration des POMs : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = [\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-} = 0,2$ mM. Electrode de travail : EPG ; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A pH 6, le CV entier se déplace vers la gauche, comme on pouvait s'y attendre, les vagues du W atteignant des potentiels plus négatifs et les vagues du Mn atteignant des potentiels moins positifs.¹⁸ Il est intéressant de noter que l'oxydation des centres Mn (II) du composé $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ se fait en une étape unique et s'accompagne de la formation d'un dépôt à des valeurs de potentiel inférieures à +1,0 V vs ECS (Figure 31), alors qu'à pH 5 des valeurs de potentiel bien au-delà de ce seuil doivent être atteintes pour observer la formation d'un dépôt sur l'électrode de travail (Figure 28B).

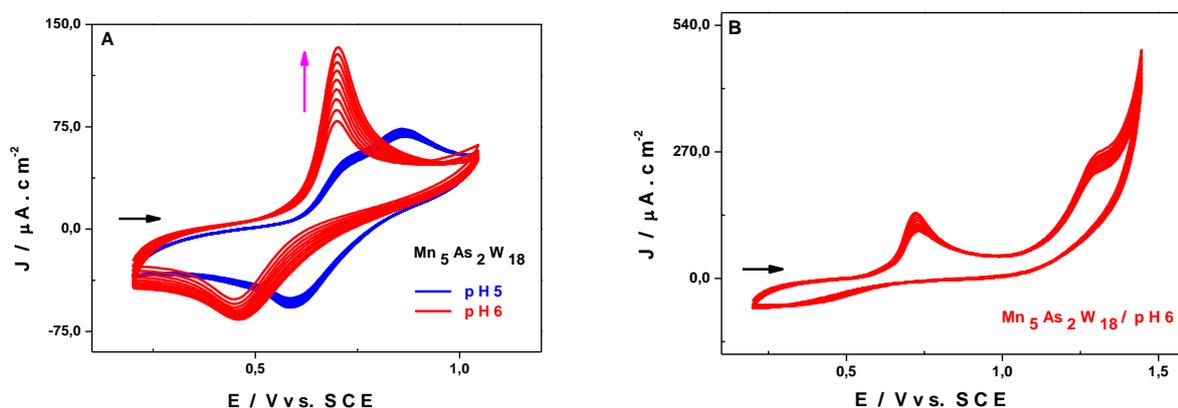


Figure 31 : (A) CV de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ à pH 5 (bleu) et pH 6 (rouge) et (B) CV de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ à pH 6, pour une échelle de potentiel comprise entre 0,2 V et +1,5 V. Électrolyte : 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$. Concentration du POM : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = 0,2$ mM. Électrode de travail : EPG ; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

- **Voltamétrie cyclique couplée à la microbalance à cristal de quartz.**

La microbalance à cristal de quartz (MCQ) fournit des informations supplémentaires aux résultats décrits ci-dessus qui suggèrent que, dans du milieu CH_3COOLi à pH 5, l'oxydation des centres Mn (II) dans le composé $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ n'est pas concomitante à la formation d'un film stable d'oxyde de manganèse à la surface de l'électrode de travail. L'analyse des courbes montrant la variation de la fréquence de vibration (ΔF) du résonateur à cristaux de quartz (qui constitue le support de l'électrode de carbone dans la microbalance) en fonction du potentiel scanné révèle que, pour les deux cas (le POM contenant As et le POM contenant Sb), un dépôt se forme dès que l'oxydation des centres Mn (II) commence, c'est-à-dire à +0.80 V vs ECS (Figure 32). Lorsque l'on compare l'amplitude des densités de courant (J) et des variations de fréquence ΔF , il est clair que l'oxydation du composé $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ conduit à la formation d'un dépôt plus important que dans le cas de son composé homologue $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (comparer les Figures 32A et 32B). Les résultats obtenus lors de l'analyse du potentiel ont révélé des comportements différents entre les deux composés. La formation du dépôt commence au même potentiel pour les deux POMs, +0,80 V vs ECS, pendant le balayage anodique, et se poursuit même après que le sens de balayage soit inversé à +1,6 V vs ECS. Au cours du balayage cathodique, la réduction des oxydes de manganèse déposés et leur détachement concomitant de la surface de l'électrode s'effectue autour de +0,50 V vs ECS. Dans le cas du composé $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$, ce procédé est proche d'être entièrement réversible, ce qui a pour résultat que la fréquence de vibration reprend presque la magnitude enregistrée au début de l'expérience. Ce résultat confirme la conclusion précédemment tirée que le dépôt d'oxyde de manganèse est complètement redissout lors de la réduction, la surface de l'électrode de travail restant inchangée lors d'un cycle consécutif. En ce qui concerne le composé $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$, la redissolution des oxydes de manganèse lors de la réduction n'est pas totale et le dépôt continue à croître lors de cycles consécutifs. La MCQE a été utile pour élucider l'existence de différents comportements électrochimiques entre les deux composés dans le milieu 1,0 M LiCH_3COO pH 5. A pH 6, $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ présente le même comportement que $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$: ils donnent tous deux naissance à un dépôt qui ne se redissoudra pas totalement lors de la réduction (Figure 33).

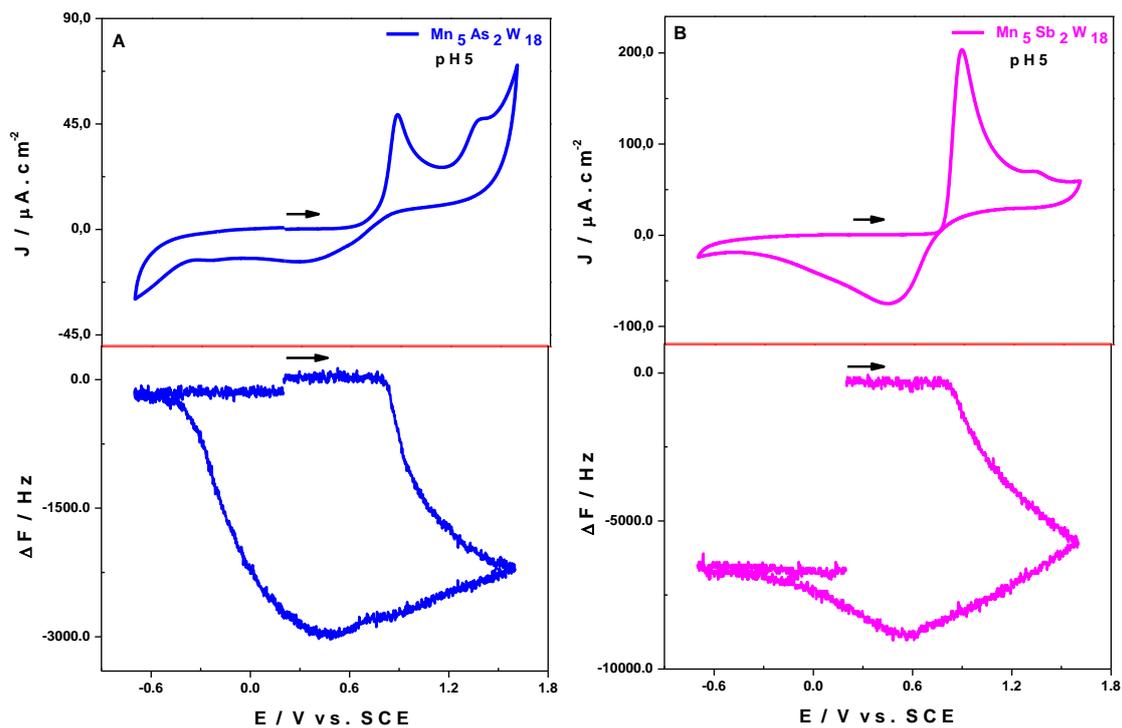


Figure 32 : CVs et variation de fréquence de vibration, ΔF , en fonction du potentiel pour $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (A) et pour $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ (B) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 pour une échelle de potentiel comprise entre -0,7 V et +1,6 V. Concentration des POMs : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = [\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-} = 0,2$ mM. Electrode de travail : carbone (sur cristal de quartz); contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS; vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

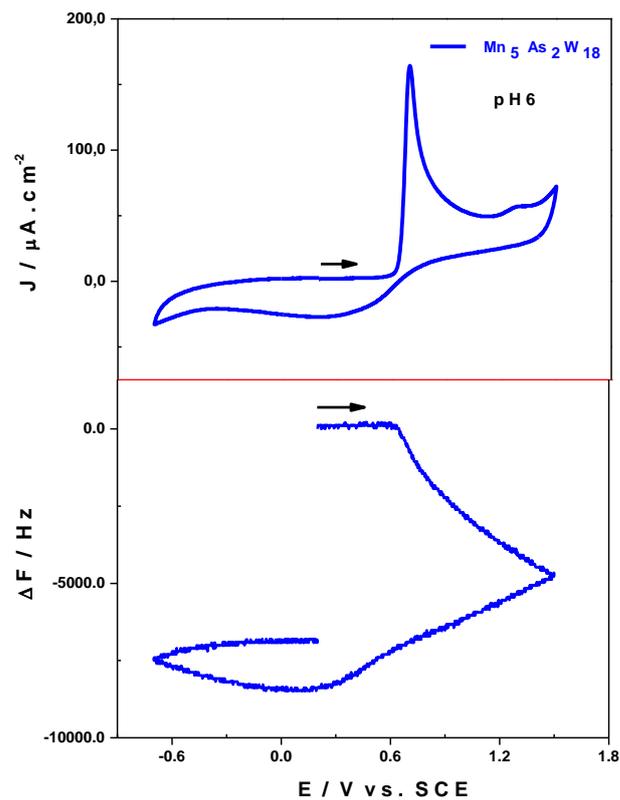


Figure 33 : CV et variation de fréquence de vibration, ΔF , en fonction du potentiel en pour $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 pour une échelle de potentiel de scans comprise entre -0,7 V et +1,8 V ; Concentration des POMs : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = 0,2$ mM. Electrode de travail : carbone (sur cristal de quartz) ; contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS; vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} .

Conclusion.

La caractérisation électrochimique de ces POMs a mis en évidence l'influence des cations de métaux de transition « d » ou « f » (Ni^{II} , Zn^{II} , Mn^{II} , Cr^{II} , Sm^{III} , Eu^{III}) sur les propriétés électrochimiques des POMs Dawson de type « sandwich ». En effet, pris en sandwich entre deux fragments $[\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ ($\text{X} = \text{P}$ ou As), les cations de métaux de transition « d » ou « f » par leur nombre (varie de 2 à 7) et par leur nature (Ni^{II} , Zn^{II} , Mn^{II} , Cr^{II} , Sm^{III} , Eu^{III}) influencent considérablement le comportement électrochimique en solution de ces POMs. Il faut noter aussi que les propriétés acido-basiques et la charge électrique des POMs constituent des facteurs importants dans le processus d'échange d'électrons de ces molécules.

Cette étude a été complétée par l'évaluation du domaine de stabilité de ces POMs et de leurs précurseurs, ce qui a permis de montrer qu'en milieu acétate de lithium à pH 5, le tri-lacunaire $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ se décompose pour donner le mono-lacunaire $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$. La microbalance à cristal de quartz nous a permis de mettre en évidence la formation d'un film stable d'oxyde de manganèse à la surface de l'électrode de travail. Au vu des résultats de ce chapitre, nous avons décidé d'évaluer l'influence des cations métalliques (Ni^{II} , Zn^{II}) sur les propriétés électro-catalytiques de ces POMs lors de la réduction des oxydes d'azote. Cette étude vous sera présentée dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Références bibliographiques

- (1) Pope, M. T.; Papaconstantinou, E. *Inorg. Chem.* **1967**, *6* (6), 1147–1152.
- (2) Keita, B.; Nadjo, L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *227* (1–2), 77–98.
- (3) Keita, B.; Girard, F.; Nadjo, L.; Contant, R.; Canny, J.; Richet, M. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *478* (1–2), 76–82.
- (4) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Avisse, B.; Contant, R.; Canny, J.; Richet, M. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2* (3), 145–149.
- (5) Doungmene, F. Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement, Université Paris Sud-Paris XI, 2014.
- (6) Altenau, J. J.; Pope, M. T.; Prados, R. A.; So, H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (2), 417–421.
- (7) Mbomekallé, I.-M.; López, X.; Poblet, J. M.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (15), 7001–7006.
- (8) Bassil, B. S.; Ibrahim, M.; Mal, S. S.; Suchopar, A.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Nadjo, L.; Nellutla, S.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (11), 4949–4959.
- (9) Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2* (10), 720–726.
- (10) Varga, G. M.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (3), 662–667.
- (11) Ruhlmann, L.; Nadjo, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002* (4), 975–986.
- (12) Fedotov, M. A.; Maksimovskaya, R. I. *J. Struct. Chem.* **2006**, *47* (5), 952–978.
- (13) Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443* (2), 168–174.
- (14) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002* (2), 473–479.
- (15) Keita, B.; Nadjo, L. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Bard, A. J., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007.
- (16) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1163–1169.
- (17) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (17), 3462–3475.
- (18) Keita, B.; Nadjo, L., *Electrochemistry of Polyoxometalates*, Encyclopedia of Electrochemistry; Bard, A. J., Stratmann, M., Eds.; Wiley-VCH: 2006; Vol. 7, p 607.

- (19) Ibrahim, M.; Xiang, Y.; Bassil, B. S.; Lan, Y.; Powell, A. K.; de Oliveira, P.; Keita, B.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 8399–8408.
- (20) Lisnard, L.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Keita, B.; de Oliveira, P.; Nadjo, L.; Sécheresse, F. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (12), 3525–3536.
- (21) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nierlich, M.; Kortz, U.; Berthet, P.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (17), 5143–5152.
- (22) Bassil, B. S.; Xiang, Y.; Haider, A.; Hurtado, J.; Novitchi, G.; Powell, A. K.; Bossoh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Kortz, U. *Chem Commun* **2016**, *52* (12), 2601–2604.
- (23) Liu, W.; Al-Oweini, R.; Meadows, K.; Bassil, B. S.; Lin, Z.; Christian, J. H.; Dalal, N. S.; Bossoh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; de Oliveira, P.; Iqbal, J.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (21), 10936–10946.
- (24) Ibrahim, M.; Xiang, Y.; Bassil, B. S.; Lan, Y.; Powell, A. K.; de Oliveira, P.; Keita, B.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 8399–8408.
- (25) Nakajima, K.; Eda, K.; Himeno, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (11), 5212–5215.
- (26) Mbomekallé, I.-M.; López, X.; Poblet, J. M.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (15), 7001–7006.
- (27) Rong, C.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (6), 1064–1070.
- (28) Gupta, R.; Hussain, F.; Behera, J. N.; Bossoh, A. M.; Mbomekalle, I. M.; de Oliveira, P. *RSC Adv* **2015**, *5* (121), 99754–99765.
- (29) Gupta, R.; Saini, M. K.; Doungmene, F.; de Oliveira, P.; Hussain, F. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (22), 8290.
- (30) Lebrini, M.; Mbomekallé, I. M.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Berthet, P.; Ntienoue, J.; Sécheresse, F.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (14), 6437–6448.
- (31) Keita, B.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; de Oliveira, P.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (1), 164–172.

Liste des figures et tableaux

- Figure 1 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (rouge) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (noir). Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 71
- Figure 2 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 72
- Figure 3 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 73
- Figure 4 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltammogrammes cycliques comparant les trois espèces lacunaires de la famille Dawson dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : Carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.... 74
- Figure 5 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ (noir) et $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (rouge). Concentration de $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$: 1 mM. Concentration de $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$: 0,25 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 75
- Figure 6 :** (A) Spectres UV-visible de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ pendant 3 heures dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration du POM : 0,5 mM. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ pendant 24 heures dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration du POM : 1,0 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 76

- Figure 7 :** (A) Spectres UV-visible de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 0,5 mM. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ pendant 72 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 77
- Figure 8 :** (A) Spectres UV-visible de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 3 heures dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : 0,5 mM. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 72 heures dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 78
- Figure 9 :** (A) Spectres UV-visible de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 3 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 0,5 mM. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 72 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (C) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (rouge). Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS 79
- Figure 10 :** (A) Spectres RMN ^{31}P de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ pendant 3 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 50 mM. (B) Coubes d'évolution des différents composés lors de la cinétique de transformation de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ 80
- Figure 11 :** Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (noir) et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 82
- Figure 12 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (B) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (C) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$: 1 mM. Concentration des autres POMs : 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 84
- Figure 13 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$ (noir) et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ (rouge). (B) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH}$

3 (noir) et dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 (rouge). (C) Voltamogrammes cycliques de [(NaOH₂)(NiOH₂)Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 (rouge). (D) Voltamogrammes cycliques de [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 (rouge). Concentration des POMs : 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 86

Figure 14 : (A) Voltamogrammes cycliques de [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ (noir) et de [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge) dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3. (B) Voltamogrammes cycliques de [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ (noir) et [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 89

Figure 15 : (A) Voltamogrammes cycliques de [Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge) et [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ (noir), les concentrations ayant été ajustées pour faciliter la comparaison. (B) Voltamogrammes cycliques de [Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge) et [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (noir), la gamme de potentiel étant limitée à la première vague de réduction de [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (Er = -0,65 V vs ECS) dans 0,2 M Na₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3. (C) Voltamogrammes cycliques de [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ dans 0,2 M Na₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 (noir) et dans 0,4 M NaCH₃COO + CH₃COOH / pH 5 (bleu). Concentration des POMs : 0,1 mM pour [Ni₇(OH)₆(H₂O)₆(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ et [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻; 0,2 mM pour [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻; électrode de travail : carbone vitreux; électrode de référence : ECS; vitesse de balayage : 10 mV s⁻¹. 91

Figure 16 : (A) Voltamogrammes cycliques de [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ (noir) et [(NaOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ (rouge) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ (noir) et [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Concentration de [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ : 1 mM. Concentration des autres POMs : 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 93

Figure 17 : (A) Voltamogrammes cycliques de [(NaOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 (rouge). (B) Voltamogrammes cycliques de [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 (noir) et dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 (rouge). Concentration des POMs : 0,5

mM. Vitesse de balayage : 10 mV. s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 94

Figure 18 : (A) Voltamogrammes cycliques de [(NaOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ (noir) et [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge) dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3. (B) Voltamogrammes cycliques de [(NaOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ (noir) et [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 96

Figure 19 : Voltamogrammes cycliques de [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ (noir) et [(NaOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ (rouge), (A) dans 0,5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 et (B) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 97

Figure 20 : Voltamogrammes cycliques de [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (noir) et [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (rouge), (A) dans 0,2 M Li₂SO₄ + H₂SO₄ / pH 3 et (B) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 98

Figure 21 : CVs de [Cr₂(SiW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻ (a) dans 0.5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄/ pH 1 (noir) ; pH 2 (rouge) et pH 3 (bleu); et (b) dans 1.0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). CVs de [Cr₂(GeW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻ (c) dans 0.5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄/ pH 1 (noir) ; pH 2 (rouge) et pH 3 (bleu); et (d) dans 1.0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI}. Vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹. Electrode de travail : EPG ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS..... 100

Figure 22 : CVs de [Cr₂(SiW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻ (bleu) et de [Cr₂(GeW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻ (rouge) dans 0.5 M Li₂SO₄ + H₂SO₄/ pH 2 (a) et dans 1.0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 (b). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI}. Vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹. Electrode de travail : EPG ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS. (c) Variation de la valeur du potentiel redox standard apparent, E^{0'} (E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2), en fonction du pH de l'électrolyte (de pH 1 à pH 6) pour le composé [Cr₂(SiW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻ (carrés et tracé bleus) et pour le composé [Cr₂(GeW₈O₃₁)₂]¹⁴⁻ (carrés et tracé rouges). Les valeurs de E_{pa} et de E_{pc} sont relevées sur les

CVs enregistrés sur une électrode EPG à la vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} avec pour référence une électrode ECS. 102

Figure 23 : CVs de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (A) et de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ (B) dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 6$. Le balayage des potentiels (2 cycles) se fait d'abord en direction des potentiels réducteurs puis en direction des potentiels oxydants, afin d'explorer les vagues associées au comportement redox des centres Cr^{III} . Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : EPG ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS. 103

Figure 24 : CVs de Sm-5a dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 4$ (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS..... 105

Figure 25 : (A) CVs de Sm-5a (noir) et de Nd-4a (rouge) et (B) CVs de Sm-5a (noir) et de $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ (bleu) dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS..... 106

Figure 26 : (A) CVs de Eu-6a dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 4$ (noir), pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). (B) CVs de Eu-6a (rouge) et de Sm-5a (noir) dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS..... 107

Figure 27 : (A) CVs de AsW_9 (noir) et de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (bleu) ; (B) CVs de SbW_9 (noir) et de $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$ (rose), dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration des POMs : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = [\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-} = 0,2 \text{ mM}$. Electrode de travail : EPG; contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} .. 108

Figure 28 : CV de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (A) Balayages à des potentiels compris entre $+0,2 \text{ V}$ et $+1,05 \text{ V}$. (B) Balayages à des potentiels compris entre $+0,2 \text{ V}$ et $+1,5 \text{ V}$. Concentration du POM : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = 0,2 \text{ mM}$. Électrode de travail : EPG; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV. s^{-1} 109

Figure 29 : (A) CV de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = 0,2 \text{ mM}$. Électrode de travail : carbone vitreux ;

contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesses de balayage : de 10 mV. s⁻¹ à 200 mV. s⁻¹. (B) Dépendance du courant de pic anodique, I_{pa}, et du courant de pic cathodique, I_{pc}, sur la racine carrée de la vitesse de balayage. 110

Figure 30 : Voltamogrammes cycliques (CVs) de [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ (bleu) et de [Mn₅(SbW₉O₃₃)₂]⁹⁻ (rose) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. (A) Balayages à des potentiels compris entre -1,05 V et +0,3 V. (B) Balayages à des potentiels compris entre +0,1 V et +1,2 V. Concentration des POMs : [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ = [Mn₅(SbW₉O₃₃)₂]⁸⁻ = 0,2 mM. Electrode de travail : EPG ; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. 111

Figure 31 : (A) CV de [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ à pH 5 (bleu) et pH 6 (rouge) et (B) CV de [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ à pH 6, pour une échelle de potentiel comprise entre 0,2 V et +1,5 V. Électrolyte : 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH. Concentration du POM : [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ = 0,2 mM. Électrode de travail : EPG ; contre-électrode : platine ; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV s⁻¹. 111

Figure 32 : CVs et variation de fréquence de vibration, ΔF, en fonction du potentiel pour [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ (A) et pour [Mn₅(SbW₉O₃₃)₂]⁸⁻ (B) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 pour une échelle de potentiel comprise entre -0,7 V et +1,6 V. Concentration des POMs : [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ = [Mn₅(SbW₉O₃₃)₂]⁸⁻ = 0,2 mM. Electrode de travail : carbone (sur cristal de quartz); contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS; vitesse de balayage : 10 mV s⁻¹. 113

Figure 33 : CV et variation de fréquence de vibration, ΔF, en fonction du potentiel en pour [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 pour une échelle de potentiel de scans comprise entre -0,7 V et +1,8 V ; Concentration des POMs : [Mn₅(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ = 0,2 mM. Electrode de travail : carbone (sur cristal de quartz) ; contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS; vitesse de balayage : 10 mV s⁻¹. 114

Tableau 1 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{56}]^{10-}$, $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ à pH 5 (1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH).....74

Tableau 2 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 82

Tableau 3 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 85

Tableau 4 : Potentiels redox standards apparents, $E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ (avec E_{pa} : potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} : potentiel de pic de réduction) et variation du potentiel redox standard apparent par rapport au pH ($\Delta V / \text{pH}$) des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M Li_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3 et dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 87

Tableau 5 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M Li_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3 à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 89

Tableau 6 : Potentiels de réduction, E_{pc} en V vs ECS, des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ pris sur les voltamogrammes cycliques obtenus à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une électrode de travail en carbone vitreux dans 0,2 M Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3..... 92

Tableau 7 : Potentiels de pic cathodique E_{pc} en V vs ECS, des composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 93

Tableau 8 : Potentiels redox standards apparents, $E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ (avec E_{pa} : potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} : potentiel de pic de réduction) et variation du potentiel redox standard apparent par rapport au pH ($\Delta V / \text{pH}$) des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M Li_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3 et dans 1,0 M CH_3COOLi + CH_3COOH / pH 5 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 95

Tableau 9 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} , potentiels de pic anodique, E_{pa} et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de $[\text{Cr}_2(\text{SiW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ et de $[\text{Cr}_2(\text{GeW}_8\text{O}_{31})_2]^{14-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, de pH 1 à 3 et dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, de pH 4 à pH 6. Les CVs ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Électrode de travail : EPG. Les potentiels sont cités par rapport à l'électrode de référence ECS. 101

Tableau 10 : Potentiels de pic cathodiques, E_{pc} en V vs ECS, et potentiels de pic anodiques, E_{pa} en V vs ECS, et potentiels redox standards apparent, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de Sm-5a dans 1,0 M de $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, de pH 4 à pH 6. Les CVs ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Électrode de travail: carbone vitreux..... 105

Tableau 11 : Potentiels de pic cathodiques, E_{pc} en V vs ECS, et potentiels de pic anodiques, E_{pa} en V vs ECS, et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, pour les étapes de réduction du centre W de Eu-6a dans 1,0 M de $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, de pH 4 à pH 6. Les CVs ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Électrode de travail: carbone vitreux..... 107

CHAPITRE IV

Applications électro-catalytiques des POMs : Réduction des ions NO_2^- et NO_3^-

Chapitre IV : Applications électro-catalytiques des POMs : Réduction des ions NO_2^- et NO_3^- .

Introduction.

La pollution des rivières et des eaux souterraines par les oxydes d'azote, NO_x , tels que l'ion nitrite et l'ion nitrate, met en péril certains écosystèmes aquatiques et l'approvisionnement en eau potable¹⁻³. La présence de ces polluants dans les déchets nucléaires conduit à l'émission de gaz toxique (NO_x)^{4,5}. Dès lors il apparaît nécessaire d'éliminer ces oxydes d'azote. Ainsi différents procédés physico-chimiques, dont la réduction électro-catalytique, sont utilisés. En effet, la réduction électrochimique de l'ion nitrite et de l'ion nitrate offre la possibilité d'obtenir des produits chimiques moins polluants, tels que le protoxyde d'azote N_2O (utilisé comme agent anesthésiant), l'ammoniac NH_3 (source d'azote dans les engrais), l'hydroxylamine NH_2OH (utilisé dans la fabrication du Nylon 6).

Les POMs à centres métalliques, connus pour être de bons catalyseurs pour la réduction des ions NO_2^- et NO_3^- ⁶⁻¹⁷, apparaissent comme de bons candidats pour atteindre cet objectif. En effet, les complexes de type « sandwich » ont l'avantage d'accumuler des centres métalliques connus pour leurs comportements catalytiques favorables à la réduction des NO_x . Spécifiquement, les centres Cu, Fe et Ni sont les plus efficaces parmi ces ions métalliques. Dans les cas où ils sont électro-actifs dans les POMs, ces centres métalliques permettent généralement de profiter d'un gain énergétique substantiel, car ils sont plus faciles à réduire que les centres W des POMs^{8,9,13}. De plus, l'enjeu environnemental a suscité un intérêt croissant pour la réduction électro-catalytique des ions NO_2^- et NO_3^- par les POMs. Ce chapitre sera consacré, dans un premier temps, à l'exploitation de l'activité électro-catalytique de différents complexes de type « sandwich » vis-à-vis de la réduction des ions nitrite d'une part et des ions nitrate d'autre part. Dans un second temps, nous mettrons en évidence les différents paramètres qui influencent les propriétés électro-catalytiques de ces POMs.

La voltamétrie cyclique sera utilisée dans cette étude car d'un point de vue pratique et qualitatif, cette technique électrochimique est, dans la plupart des cas, adaptée à une évaluation rapide d'un processus électro-catalytique déclenché par des POMs. L'intérêt découle du comportement général exhibé par la plupart des POMs, qui subissent une série de réductions réversibles d'un ou plusieurs électrons. Ces formes réduites agissent habituellement en tant qu'espèces actives, induisant une augmentation du courant cathodique correspondant et une perte concomitante de sa réversibilité.

Les pH acides ont pour effet d'augmenter l'activité de la réduction des nitrates¹⁸, tandis que un pH qui tend vers des valeurs basiques défavorise cette réduction et la déplace vers les potentiels cathodiques, selon la loi de Nernst où il y a dépendance en $[\text{H}^+]$. Nous avons donc choisi comme milieux d'étude : 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 et 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5.

Certaines grandeurs ont été également définies pour cette étude :

- Le paramètre d'excès, noté γ , qui représente le rapport de concentrations de NO_x et de POM en solution, $\gamma = [\text{NO}_x]/[\text{POM}]$ ($\gamma = 10$ pour toute l'étude).
- Le courant catalytique, I_{CAT} , correspondant au courant de réduction normalisé, calculé d'après la formule suivante¹⁹ :

$$I_{\text{CAT}} = [(I_x - I_0)/I_0] \times 100$$

où I_0 et I_x représente, respectivement, les courants de réduction du POM seul et en présence de l'ion nitrite ou nitrate.

- Le potentiel de début de la réaction électro-catalytique, noté E_{ONSET} .
- Le gain de potentiel, noté ΔE , qui représente le potentiel en comparaison avec la valeur de potentiel obtenue avec l'électrode de carbone pyrolytique (EPG) nue dans les mêmes conditions en l'absence du POM en solution,

$$\Delta E = E_{\text{ONSET}}(\text{POM}) - E_{\text{ONSET}}(\text{électrode})$$

I. Réduction électro-catalytique des ions nitrite NO₂⁻.

La réduction électro-catalytique des ions NO₂⁻ par les POMs a été mise en évidence pour la première fois en 1989 de façon indépendante par Anson et al.²⁰ et Keita et al.²¹. En 2006, dans le même ordre d'idée, Keita et al. utilisent des POMs contenant du cuivre dans la réduction du nitrite²². Depuis lors, la réduction électro-catalytique du nitrite a été choisie et est utilisée par plusieurs chercheurs comme un test classique d'évaluation des propriétés électro-catalytiques des polyoxométallates²³⁻²⁸. Cette réduction des ions NO₂⁻ en présence des POMs conduit très souvent à la formation des dérivés nitrosylés, comme c'est le cas de certains POMs contenant des ions Fe³⁺²⁰.

Nous allons, dans un premier temps, mener une étude comparative des propriétés électro-catalytiques des composés [(NaOH)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, [(NaOH)(NiOH)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ et [(NiOH)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ afin d'examiner si l'accumulation des centres Ni(II) améliore l'efficacité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'ion NO₂⁻. Dans un deuxième temps, nous allons également regarder l'influence de la nature des centres métalliques sur la réponse électro-catalytique, c'est-à-dire lorsqu'on passe du composé [(NiOH)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ au [(ZnOH)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻. Toute cette étude comparative est réalisée par voltamétrie cyclique en solution tampon de pH 5. Il faut noter qu'en solution aqueuse, l'ion nitrite va exister sous deux formes concurrentes, l'ion nitrite (NO₂⁻) et l'acide nitreux (HNO₂), d'après l'équilibre représenté par l'équation ci-dessous :



L'espèce prédominante en solution sera fonction du pH du milieu : en effet, dans les milieux de pH inférieur à 3,3 l'espèce prédominante est HNO₂, alors que pour les pH supérieurs à 3,3, l'espèce prédominante sera NO₂⁻. Afin de s'assurer que l'espèce ultra majoritaire en solution est bien NO₂⁻, nous avons réalisé notre étude dans le milieu acétate 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5.

I.1. [α_2 -P₂W₁₇O₆₁(NiOH₂)]⁸⁻.

La figure 1 ci-dessous montre les CVs du POM [α_2 -P₂W₁₇O₆₁(NiOH₂)]⁸⁻ en absence puis en présence d'un excès d'ions nitrite NO₂⁻ dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Lorsqu'on ajoute le nitrite en solution, on constate une augmentation rapide du courant de réduction juste après la deuxième vague (E = -0,71 V vs. ECS). Cette augmentation continue jusqu'à -1.1 V (point de renversement des potentiels), puis diminue lentement au cours du balayage retour. Il faut

noter que les deux signaux (aller et retour) se croisent en trois points (-0,99 V ; -0,77 V ; -0,66 V). Tous ces comportements indiquent que la réduction électro-catalytique de l'ion nitrite du milieu se fait en présence de l'espèce $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$. Ainsi, le courant de réduction normalisé calculé à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$ donne $I_{\text{CAT}} = 336,96 \%$ (Tableau 1) et le potentiel de début de réaction électro-catalytique (E_{ONSET}) correspond à -0,71 V vs. ECS pour le composé $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$. Cette valeur représente un gain de potentiel d'environ 360 mV en comparaison avec la valeur de potentiel obtenue avec l'électrode de carbone pyrolytique (EPG) nue dans les mêmes conditions en l'absence du POM en solution. Nous pouvons dire, grâce à tous ces résultats, que la forme réduite de la molécule de POM $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ catalyse la réduction de l'ion nitrite au voisinage de l'électrode de carbone pyrolytique.

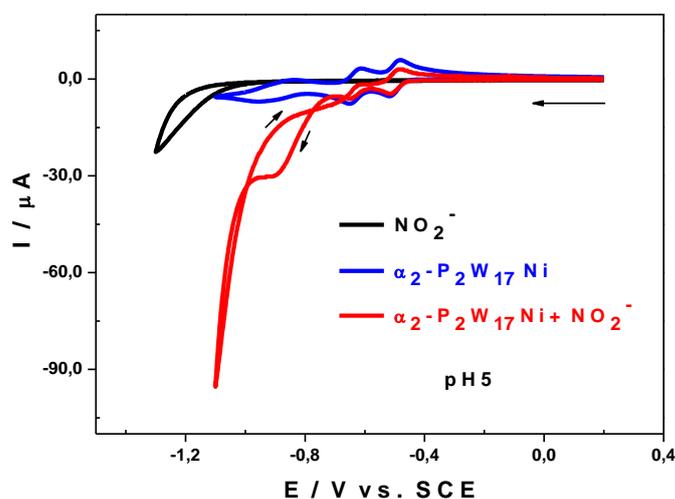


Figure 1 : CVs de NO_2^- (noir), $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (rouge), dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 1 mM. Concentration de NO_2^- : 10 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 1 : Valeur de I_{CAT} pour le composé $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$.

$E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_X	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$	-6,98	-30,50	336,96

I.2. [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, [(NaOH₂)(NiOH₂)Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ et [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻.

Dans ce paragraphe nous étudions l'évolution des CVs des trois composés [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, [(NaOH₂)(NiOH₂)Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ et [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ en présence d'ions nitrite, enregistrés à 10 mV.s⁻¹. Lorsqu'on s'intéresse au CV du composé [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ en présence de NO₂⁻ (Figure 2A), nous constatons une augmentation rapide du courant de réduction juste après la deuxième vague, qui continue jusqu'au potentiel de retour, à partir duquel le courant diminue progressivement. Les signaux se croisent à -0.99 V et à -0.68 V. Tout ceci indique que la forme réduite de [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ catalyse la réduction de l'ion nitrite au voisinage de l'électrode. On obtient des résultats similaires lorsque les molécules à trois centres de nickel(II), [(NaOH₂)(NiOH₂)Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻, et à quatre centres de nickel(II), [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻, sont utilisées dans les mêmes conditions (Figures 2 B et C). Pour ces trois complexes, l'électro-réduction de l'ion nitrite est effective dès la deuxième vague de réduction des centres W^{VI}, c'est-à-dire après addition de 4 électrons. Les différentes valeurs de I_{CAT} obtenues, mesurés à la même valeur de potentiel E = -0,95 V vs. ECS, sont aussi réunies dans le tableau 2.

Dans le tableau 3 sont compilés les différents potentiels de début de réaction électro-catalytique (l'E_{ONSET}) de ces POMs et les gains de potentiel ΔE en comparaison avec la valeur de potentiel obtenue avec l'électrode de carbone pyrolytique nue dans les mêmes conditions.

L'analyse des tableaux 2 et 3 montre que I_{CAT} et ΔE augmentent avec le nombre de centres Ni(II) présents dans la molécule de POM. En effet, lorsqu'on passe de 2 à 4 centres Ni²⁺ dans la structure du POM, le courant normalisé est multiplié par 4 et le gain de potentiel est aussi multiplié par 1,5. Nous constatons ainsi que les centres Ni²⁺ ont une grande influence sur la réduction de l'ion nitrite, bien qu'ils ne soient pas électro-actifs dans le domaine de potentiel où a lieu cette réduction (Figure 2). Ces résultats montrent qu'une augmentation du nombre de centres Ni(II) incorporés dans des POMs stables de type « sandwich » a un effet bénéfique pour la réduction des oxydes d'azote, ceci étant conforme à ce qui est décrit dans la littérature^{8,9,13,29-31}.

Cependant, nous savons que l'accumulation de centres métalliques entraîne aussi une diminution de la charge négative du POM. Ainsi, nous sommes tentés de savoir si cette augmentation de l'efficacité du POM vis-à-vis de la réduction des NO_x n'est pas due à cette diminution de charge négative. Pour répondre à cette question, dans le paragraphe suivant nous

allons faire une étude comparative des propriétés électro-catalytiques de deux POMs qui ont la même charge électrique et la même structure, mais qui diffèrent par la nature des centres métalliques qu'ils contiennent : nickel pour le composé $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et zinc pour le composé $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

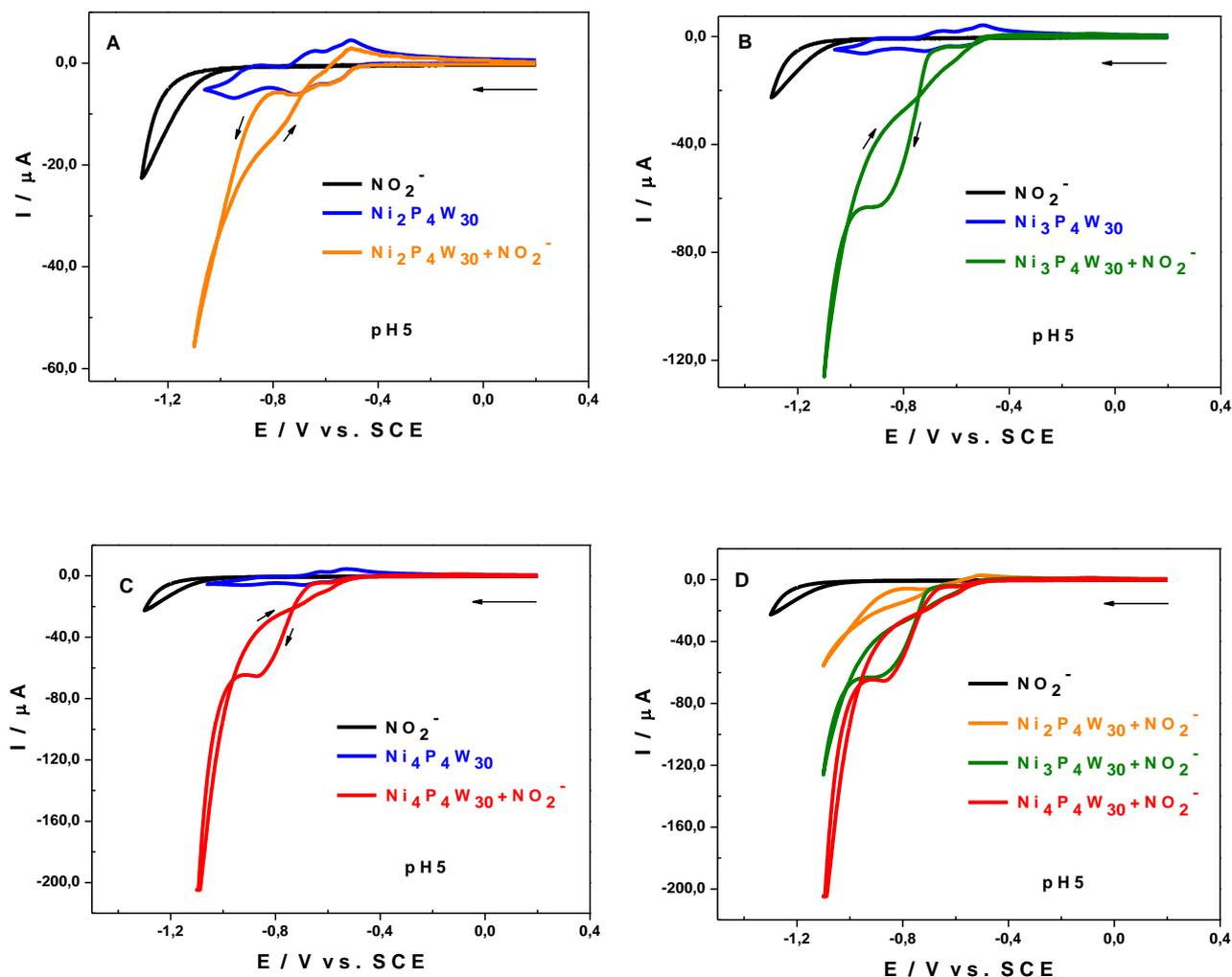


Figure 2 : (A) CVs de NO_2^- (noir), $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (orange), (B) CVs de NO_2^- (noir), $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (vert), (C) CVs de NO_2^- (noir), $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (rouge), (D) CVs de NO_2^- (noir), de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (orange), de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (vert) et de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge), chacun des trois derniers en présence des ions nitrite, dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration des POMs : 0,5 mM. Concentration de NO_2^- : 5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 2 : Valeurs de I_{CAT} pour les composés [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, [(NaOH₂)(NiOH₂)Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ et [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ à E = -0,95 V vs. ECS.

E = -0,95 V vs. ECS	I ₀	I _X	I _{CAT} (%)
[(NaOH ₂) ₂ Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁸⁻	-7,04	-21,30	202,56
[(NaOH ₂)(NiOH ₂)Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁷⁻	-7,26	-63,40	773,28
[(NiOH ₂) ₂ Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	-6,98	-66,20	848,42

Tableau 3 : Valeurs de E_{ONSET} et de ΔE pour les composés [(NaOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻, [(NaOH₂)(NiOH₂)Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ et [(NiOH₂)₂Ni₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻.

(mV vs. ECS)	E _{onset}	ΔE
NO ₂ ⁻	-1070	-
[(NaOH ₂) ₂ Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁸⁻	-800	270
[(NaOH ₂)(NiOH ₂)Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁷⁻	-700	370
[(NiOH ₂) ₂ Ni ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	-660	410

I.3. [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻.

La figure 3A ci-dessous montre les CVs du composé [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ en absence puis en présence des ions nitrite NO₂⁻ dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. On constate qu'une addition de nitrite en solution induit une augmentation importante du courant de réduction au-delà de la deuxième vague (E = -0,76 V vs. ECS). Cette augmentation continue jusqu'à -1.1 V (point de renversement des potentiels), puis diminue lentement au cours du balayage retour. Tous ces comportements indiquent que la forme réduite du composé [(ZnOH₂)₂Zn₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ catalyse la réduction électro-catalytique des ions nitrite. Il faut noter que, contrairement à son homologue contenant les centres Ni(II), les deux signaux (aller

et retour) du CV de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ne se croisent pas. Ceci nous indique que la surface de l'électrode n'est pas modifiée lors de cette réaction électro-catalytique avec le POM contenant les centres Zn(II). Lorsque on compare les CVs des espèces $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en présence des ions nitrite enregistrés dans les mêmes conditions (Figure 3B), on constate que le POM contenant les centres Ni^{2+} catalyse plus efficacement la réduction des ions nitrite que le POM contenant le centre Zn^{2+} . En effet, lorsqu'on passe des centres Zn^{2+} aux centres Ni^{2+} dans la structure du POM, le courant catalytique normalisé est multiplié par 13 (Tableau 3) et le gain de potentiel ΔE s'améliore de 100 mV ($\Delta E(\text{Ni}^{2+}) = 410$ mV et $\Delta E(\text{Zn}^{2+}) = 310$ mV). Ces résultats montrent ainsi l'influence de la nature des centres métalliques des POMs sur leurs propriétés électro-catalytiques. Nous pouvons dire que l'efficacité des POMs vis-à-vis de la réduction des oxydes d'azote n'est pas lié à la charge électrique de ces derniers mais plutôt à la nature et au nombre des centres métalliques qu'ils contiennent.

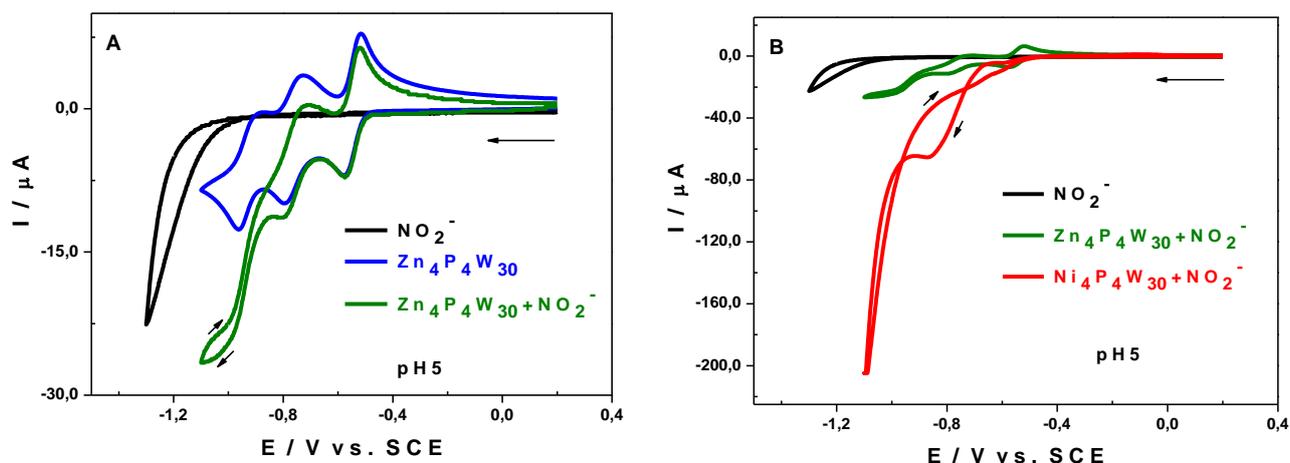


Figure 3 : (A) CVs de NO_2^- (noir) et de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (vert), (B) CVs de NO_2^- (noir), de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (vert) et de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge), chacun des deux derniers en présence des ions nitrite, dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration des POMs : 0,5 mM. Concentration de NO_2^- : 5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 4 : Valeurs de I_{CAT} pour les composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$.

$E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_X	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	-12,33	-20,20	63,83
$[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	-6,98	-66,20	848,42

II. Réduction électro-catalytique des ions nitrate NO_3^- .

La réduction électro-catalytique de l'ion nitrate par des POMs a été démontrée pour la première fois en 2001 par Keita et al.²⁹. Les mécanismes de réduction de l'ion nitrate sont très complexes car ils peuvent générer du NO_2^- et du NO , qui sont connus comme étant des intermédiaires dans la réduction du nitrate sur divers matériaux. En effet, plusieurs tests avec le NO_2^- ou avec le NO confirment que, dans les mêmes conditions expérimentales, la réduction électro-catalytique de ces espèces se fait à des potentiels moins négatifs que celui de la réduction du nitrate^{6,32}. Toutefois, il est possible d'établir et de contrôler des voies de réduction, et les espèces produites vont dépendre du milieu ainsi que de la nature du matériau utilisé pour leur réduction³³⁻³⁵. Les principaux produits de cette réduction catalytique sont l'ammoniac NH_3 , l'oxyde nitreux N_2O , l'hydroxylamine NH_2OH et le diazote N_2 . Le nitrate est difficile à réduire, ce qui rend le choix du POM approprié très délicat. La plupart des POMs, à l'exception de ceux substitués par Cu(II) ou Ni(II) , ne présentent aucune efficacité électro-catalytique importante vis-à-vis de sa réduction²⁹. Ainsi, la réduction électro-catalytique du nitrate est réalisée très souvent en utilisant des POMs de type Dawson contenant du Cu(II) et du Ni(II) ^{9,29,36-38}. La présence de ces substituants semble nécessaire, contrairement à la réduction catalytique du nitrite et de l'oxyde nitrique, pour laquelle même des polyoxométallates non substitués sont actifs. Les POMs contenant du Ni(II) présentent une bonne efficacité pour la réduction de l'ion nitrate, donc nous avons focalisé notre étude sur les propriétés électro-catalytique des composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ vis-à-vis de la réduction du nitrate. Cette étude s'est faite par voltamétrie cyclique dans les milieux $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$ et $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Les pH acides ont pour effet d'augmenter l'activité de la réduction des nitrate¹⁸ par contre un pH qui tend vers des valeurs basiques défavorise cette réduction et la déplace vers les potentiels cathodiques, selon la loi de Nernst où il y a une dépendance en $[\text{H}^+]$.

II.1. $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

La figure 4 ci-dessous montre les CVs du POM $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence puis en présence des ions nitrate NO_3^- dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Lorsqu'on ajoute l'ion nitrate en solution, on constate une augmentation rapide et importante du courant de réduction juste après la deuxième vague ($E = -0,70 \text{ V vs. ECS}$). Cette augmentation continue jusqu'au point de renversement des potentiels, puis diminue lentement au cours du balayage retour. Tous ces comportements indiquent que la réduction électro-catalytique des ions nitrate du milieu se fait en présence du composé $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Le courant de réduction normalisé, calculé à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$, donne $I_{\text{CAT}} = 296,63 \%$ et le potentiel de début de réaction électro-catalytique (E_{ONSET}) correspond à $-0,70 \text{ V vs. ECS}$ pour le composé $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Cette valeur représente un gain de potentiel d'environ 490 mV en comparaison avec la valeur de potentiel obtenue avec l'électrode de carbone pyrolytique (EPG) nue dans les mêmes conditions en l'absence du POM en solution (Figure 4). Nous pouvons dire, avec tous ces résultats, que la forme réduite de la molécule de POM $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ catalyse la réduction de l'ion nitrate au voisinage de l'électrode de carbone pyrolytique.

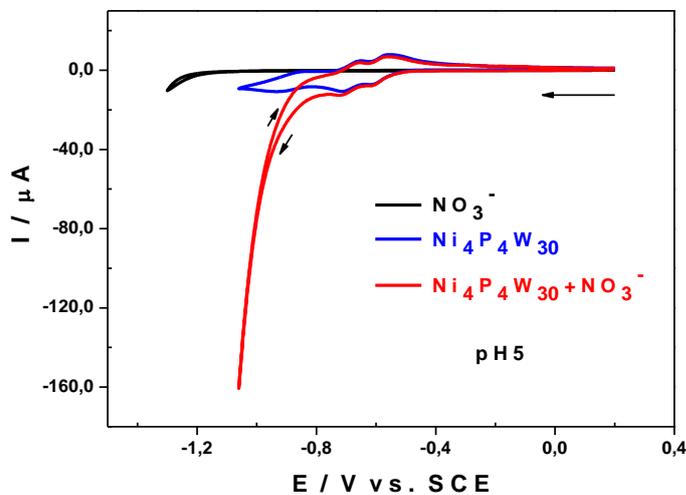


Figure 4 : CVs de NO_3^- (noir), et de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_3^- (rouge), dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 0,5 mM. Concentration de NO_3^- : 5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

II.2. $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

La figure 5 montre le voltamogramme cyclique du composé $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en l'absence et en présence d'un excès d'ions nitrate NO_3^- enregistré à $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Nous constatons une augmentation rapide du courant de réduction juste après la deuxième vague ($E_{\text{ONSET}} = -0,67 \text{ V vs. ECS}$), qui continue jusqu'au potentiel de retour, à partir duquel il diminue progressivement, les signaux aller et retour se croisant à $-0,76 \text{ V}$. Tout ceci indique que la forme réduite de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ catalyse la réduction de l'ion nitrate au voisinage de l'électrode. Lorsque le courant normalisé I_{CAT} de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ est comparé pour les mêmes valeurs de potentiel et en présence de concentrations en ions nitrate identiques, nous constatons que I_{CAT} augmente avec le nombre de centre Ni(II) présents dans la molécule de POM. En effet, lorsqu'on passe de 4 à 7 centres Ni^{2+} dans la structure du POM, le courant catalytique normalisé est multiplié par 1,7 (tableau 5) et le gain de potentiel ΔE est multiplié par 1,4 ($\Delta E(\text{Ni}_7) = 400 \text{ mV}$ et $\Delta E(\text{Ni}_4) = 280 \text{ mV}$). Tous ces résultats confirment, encore une fois, l'effet très bénéfique de l'augmentation du nombre de centres Ni incorporés dans les POMs de type « sandwich » vis-à-vis de la réduction des ions nitrate, conformément à ce qui est décrit dans la littérature^{8,9,13,29-31}.

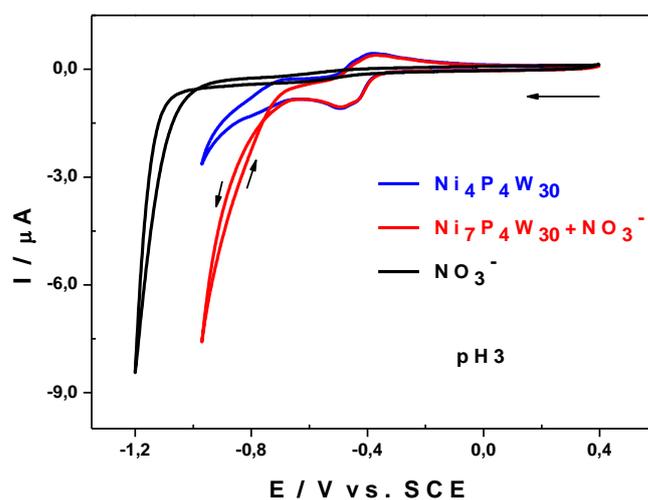


Figure 5 : CVs de NO_3^- (noir), et de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_3^- (rouge), dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : $0,1 \text{ mM}$. Concentration de NO_3^- : 1 mM . Vitesse de balayage : $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 5 : Valeurs de I_{CAT} pour les composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$.

$E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_x	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	-4,67	-9,95	113,06
$[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	-2,64	-7,60	187,88

Conclusion.

L'objectif de ce dernier chapitre était d'évaluer l'activité électro-catalytique des POMs vis-à-vis de l'électro-réduction des ions nitrite et nitrate. Cette étude a été réalisée d'une part avec des POMs substitués par des centres Ni(II) contenant de 1 à 7 centres Ni^{2+} , et d'autre part avec le POM de type « sandwich » contenant 4 centres Zn^{2+} .

Les premiers résultats montrent que les POMs contenant les centres Ni(II) sont très efficaces dans la réduction électro-catalytique des oxydes d'azote. La comparaison des différents I_{CAT} et ΔE de ces composés Ni-substitués nous a montré que l'augmentation du nombre de centres Ni^{2+} dans ces POMs a un effet très bénéfique pour leur efficacité catalytique vis-à-vis de l'électro-réduction des ions nitrite et nitrate. En effet, l'efficacité catalytique augmente avec le nombre de centres Ni(II) présent dans la molécule. Enfin, nous avons également montré que lorsqu'on passe des centres Zn^{2+} aux centres Ni^{2+} , les POMs deviennent plus efficaces pour l'électro-réduction de ces ions. Ce résultat met en évidence l'influence de la nature des centres métalliques sur l'activité électro-catalytique des POMs.

References bibliographies

- (1) World Health Organization. Nitrates and nitrites in drinking waters.
- (2) Dwivedi, U. N.; Mishra, S.; Singh, P.; Tripathi, R. D. In *Environmental Bioremediation Technologies*; Singh, S. N., Tripathi, R. D., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2007**; pp 353–389.
- (3) Palaniappan, M.; Gleick, P. H.; Allen, L.; Cohen, M. J.; Christian-Smith, J.; Smith, C. In *The World's Water*; Springer, **2012**; pp 45–72.
- (4) Genders, J. D.; Hartsough, D.; Hobbs, D. T. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26* (1), 1–9.
- (5) Li, H. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135* (5), 1154.
- (6) Bi, L.-H.; Kortz, U.; Nellutla, S.; Stowe, A. C.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (4), 896–903.
- (7) Fabre, B.; Bidan, G. *Electrochimica Acta* **1997**, *42* (16), 2587–2590.
- (8) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson, T. M.; Hill, C. *L. Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (17), 3462–3475.
- (9) Keita, B.; Martyr Mbomekalle, I.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3* (6), 267–273.
- (10) Toth, J. E.; Melton, J. D.; Cabelli, D.; Bielski, B. H. J.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (10), 1952–1957.
- (11) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1163–1169.
- (12) Pichon, C.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Rivière, E.; Keita, B.; Nadjo, L.; Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (13), 5292–5301.
- (13) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5* (9), 830–837.
- (14) Jabbour, D.; Keita, B.; Nadjo, L.; Kortz, U.; Mal, S. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7* (8), 841–847.
- (15) Huynh, Q.; Schuurman, Y.; Delichere, P.; Loridant, S.; Millet, J. *J. Catal.* **2009**, *261* (2), 166–176.
- (16) Keita, B.; Essaadi, K.; Belhouari, A.; Nadjo, L.; Contant, R.; Justum, Y. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* **1998**, *1* (5–6), 343–350.
- (17) Itagaki, S.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4102–4104.
- (18) Pletcher, D.; Poorabedi, Z. *Electrochimica Acta* **1979**, *24* (12), 1253–1256.
- (19) Andrieux, C. P.; Dumas-Bouchiat, J. M.; Savéant, J. M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, *113* (1), 1–18.

- (20) Toth, J. E.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (7), 2444–2451.
- (21) Keita, B. N., L. Contant, R. Fournier, M. Hervé, G. ; 89/1 ed.; CNRS, Ed.; French Patent: 1989.
- (22) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Langmuir* **2006**, *22* (25), 10416–10425.
- (23) S. Shanmugam, b viswanathan, T. K. Varadarajan, *Indian J. Chem. Sect. A* **2005**, *44A*, 994-1000.
- (24) Liu, S.; Volkmer, D.; Kurth, D. G. *Anal. Chem.* **2004**, *76* (15), 4579–4582.
- (25) Huang, M.; Bi, L.; Shen, Y.; Liu, B.; Dong, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (28), 9780–9786.
- (26) W. Li, L. Li, Z. Wang et al., *J. Zhao Mater. Lett.* **2001**, *49*, 228-234.
- (27) B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo et al., *C. R. Chimie.* **2005**, *8*(6-7), 1057-1066.
- (28) Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L.; Contant, R. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381* (1–2), 243–250.
- (29) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3* (2), 56–62.
- (30) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nierlich, M.; Kortz, U.; Berthet, P.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (17), 5143–5152.
- (31) Jabbour, D.; Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L.; Kortz, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (10), 2036–2044.
- (32) Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R. *New J. Chem.* **1998**, *22* (2), 83–86.
- (33) Pintar, A.; Batista, J.; Levec, J.; Kajiuchi, T. *Appl. Catal. B Environ.* **1996**, *11* (1), 81–98.
- (34) Gootzen, J. F. E.; Peeters, P. G. J. M.; Dukers, J. M. B.; Lefferts, L.; Visscher, W.; van Veen, J. A. R. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *434* (1–2), 171–183.
- (35) Amertharaj, S.; Hasnat, M. A.; Mohamed, N. *Electrochimica Acta* **2014**, *136*, 557–564.
- (36) Contant, R.; Abbessi, M.; Canny, J.; Richet, M.; Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000* (3), 567–574.
- (37) Belgiche, R.; Contant, R.; Lu, Y. W.; Keita, B.; Abbessi, M.; Nadjo, L.; Mahuteau, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002* (6), 1410–1414.
- (38) I. R. Epstein, K. Kustin, L. J. Warshaw, *J Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3751.

Liste des figures et tableaux

- Figure 1 :** CVs de NO_2^- (noir), $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (rouge), dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 1 mM. Concentration de NO_2^- : 10 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 132
- Figure 2 :** (A) CVs de NO_2^- (noir), $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (orange), (B) CVs de NO_2^- (noir), $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (vert), (C) CVs de NO_2^- (noir), $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (rouge), (D) CVs de NO_2^- (noir), de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (orange), de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (vert) et de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge), chacun des trois derniers en présence des ions nitrite, dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration des POMs : 0,5 mM. Concentration de NO_2^- : 5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 134
- Figure 3 :** (A) CVs de NO_2^- (noir) et de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (vert), (B) CVs de NO_2^- (noir), de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (vert) et de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge), chacun des deux derniers en présence des ions nitrite, dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration des POMs : 0,5 mM. Concentration de NO_2^- : 5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 136
- Figure 4 :** CVs de NO_3^- (noir), et de $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_3^- (rouge), dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Concentration de NO_3^- : 5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 138
- Figure 5 :** CVs de NO_3^- (noir), et de $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_3^- (rouge), dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration du POM : 0,1 mM. Concentration de NO_3^- : 1 mM. Vitesse de balayage : $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 139

Tableau 1 : Valeur de I_{CAT} pour le composé $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	132
Tableau 2 : Valeurs de I_{CAT} pour les composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	135
Tableau 3 : Valeurs de E_{ONSET} et de ΔE pour les composés $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	135
Tableau 4 : Valeurs de I_{CAT} pour les composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	137
Tableau 5 : Valeurs de I_{CAT} pour les composés $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	140

Conclusion Générale

Conclusion Générale.

Les polyoxométallates (POMs) sont des oxydes métalliques moléculaires solubles qui peuvent, en fonction de leur état d'oxydation, faire office de donneur ou d'accepteurs d'électrons dans des processus d'échanges réversibles d'électrons. L'ensemble de ces propriétés en fait d'excellents candidats pour l'élaboration de systèmes électro-catalytiques. En effet, de nombreuses études en électro-catalyse ont déjà prouvé l'efficacité des POMs dans la catalyse de nombreuses réactions électrochimiques pour l'activation d'ions ou de petites molécules présentant des intérêts dans différents domaines d'applications, tels que l'environnement (réduction des oxydes d'azote) ou l'énergie (réduction des protons en combustible H₂).

Ainsi, pour cette thèse, nous nous sommes fixés comme objectif principal l'élaboration de systèmes moléculaires électro-catalytiques à base de polyoxométallates (POMs) possédant des métaux de transition pour la réduction des ions nitrite et nitrate. Pour atteindre cet objectif, nous avons commencé par leur synthèse et leur caractérisation structurale avec des techniques telles que la spectroscopie infrarouge et la cristallographie par diffraction des rayons X sur monocristal. Par la suite, nous avons procédé à l'étude des différents processus électrochimiques qui régissent les échanges électroniques au sein de la structure des POMs de type « sandwich » contenant des centres métalliques. Cette caractérisation électrochimique nous a permis de montrer que le comportement redox de ces POMs peut être influencé par leur charge, leurs propriétés acido-basiques et surtout par les centres métalliques qu'ils contiennent. En effet, lors de cette étude électrochimique des différents composés, nous avons constaté que, indépendamment du fait que les cations soient électro-actifs (Mn^{II}, Cr^{II}, Eu^{III}) ou pas (Ni^{II}, Zn^{II}, Sm^{III}), ils jouent un rôle important dans les échanges d'électrons au sein des POMs de type « sandwich » dans lesquels on les trouve.

Ensuite, après cette première approche, nous avons sélectionné les meilleurs systèmes afin d'évaluer leurs propriétés électro-catalytiques dans la réduction des oxydes d'azote. Il s'agit ici de POMs substitués par des centres Ni(II) et Zn(II) connus pour être de bon catalyseurs vis-à-vis de l'électro-réduction des ions nitrite et nitrate. Cette étude, réalisée d'une part avec des POMs substitués par du Ni contenant de 1 à 7 centres Ni²⁺ et d'autre part avec un POM de type « sandwich » contenant 4 centres Zn²⁺, nous a permis, dans un premier temps, de confirmer la bonne efficacité de ces POMs, et dans un second temps de mettre en évidence l'influence de la nature et du nombre de ces centres métalliques sur les propriétés électro-catalytiques des POMs dans lesquels on les trouve. En effet, la comparaison des différents I_{CAT} et ΔE des composés substitués au Ni nous a montré que l'augmentation du nombre de centres Ni²⁺ dans ces POMs

Conclusion Générale

a un effet très bénéfique pour leur efficacité catalytique vis-à-vis de l'électro-réduction des oxydes d'azote.

Enfin, nous avons montré que l'efficacité des POMs substitués vis-à-vis de la réduction des oxydes d'azote n'est pas lié à la charge électrique de ces derniers, mais plutôt à la nature et au nombre des centres métallique qu'ils contiennent.

- En perspective, d'autres études peuvent être menées afin de déterminer les différents produits formés et d'éclaircir les mécanismes des réactions, et en particulier le rôle joué par ces POMs, lors de l'électro-réduction des oxydes d'azote. Des matériaux hybrides à base de ces POMs pourraient être synthétisés pour des applications en électro-catalyse.

Annexes

SOMMAIRE

I. Représentations éclatés de composés Dawson de type « sandwich ».	3
II. Caractérisations des composés.	4
II.1. Spectroscopie UV-Visible.	4
II.2. Spectroscopie RMN ³¹ P.	6
II.3. Electrochimie.	8
II.3.1. Voltamétrie cyclique.	8
II.3.2. Applications électro-catalytiques.	18
III. Description des méthodes et appareillages utilisés.	19
III.1. Spectroscopie infrarouge.	19
III.2. Spectroscopie UV-visible.	19
III.3. Spectroscopie RMN.....	20
III.4. Electrochimie.	20
III.4.1. Appareillages.	20
III.4.2. Méthodes.....	22
III.4.3. Principe de l'électro-catalyse.	27
Références bibliographiques	30
Liste des figures et tableaux	31

I. Représentations éclatés de composés Dawson de type « sandwich ».

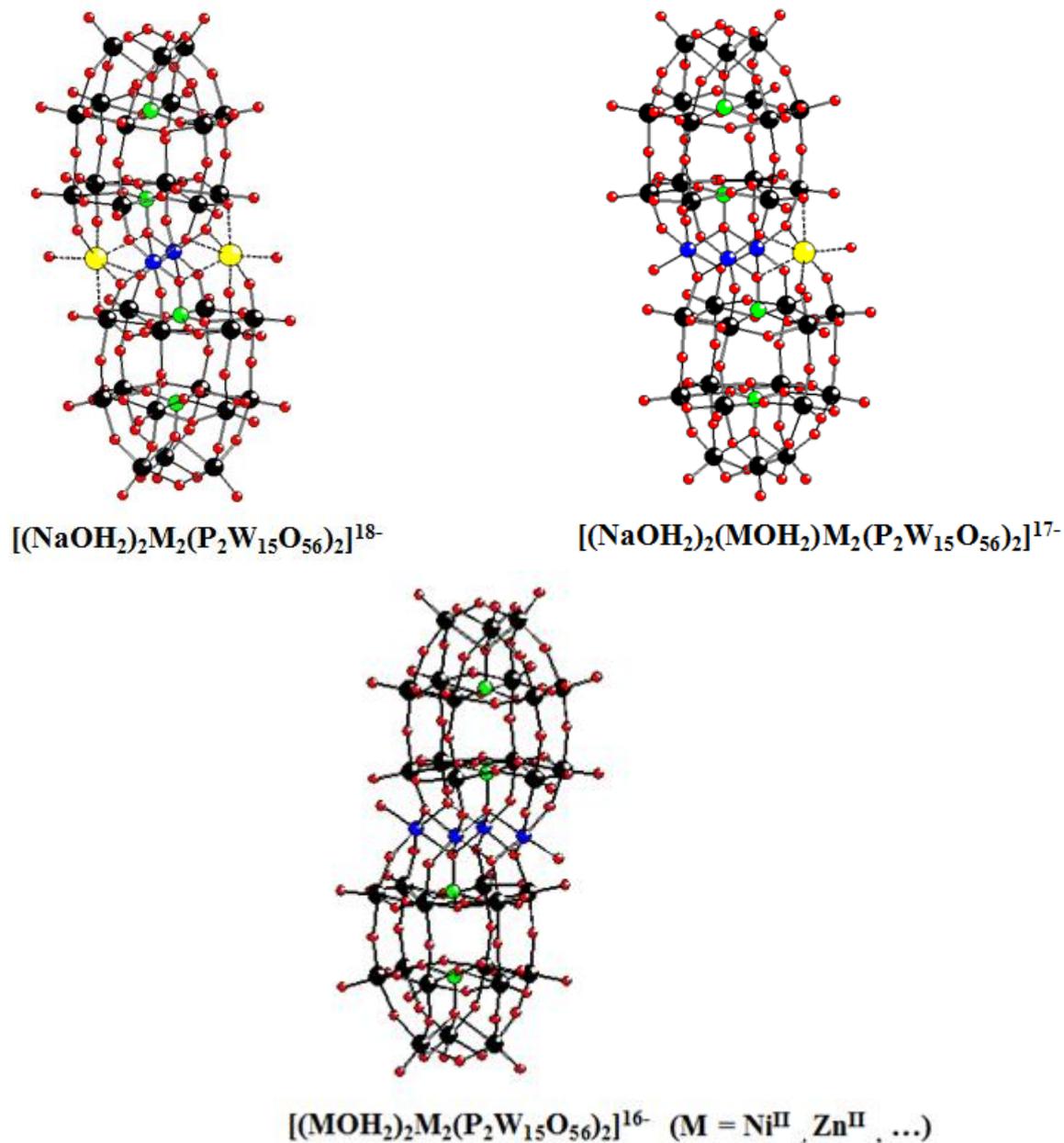


Figure 1 : Représentations éclatées de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, de $[(\text{NaOH}_2)(\text{MOH}_2)\text{M}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (M = Ni^{II}, Zn^{II}, ...). Code de couleur : boules noires W, boules rouges O, boules vertes P, boules bleues Ni, boules jaunes Na.

II. Caractérisations des composés.

II.1. Spectroscopie UV-Visible.

- $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 92\text{H}_2\text{O}$.

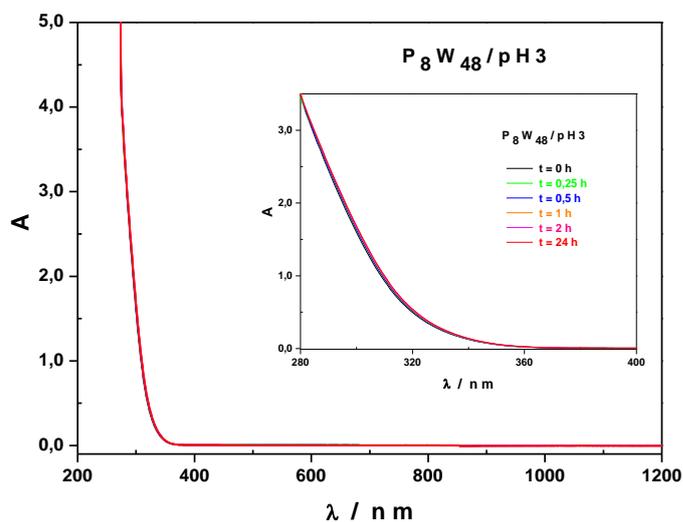


Figure 2 : Spectres UV-visible de $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ tracés pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM.

- $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$.

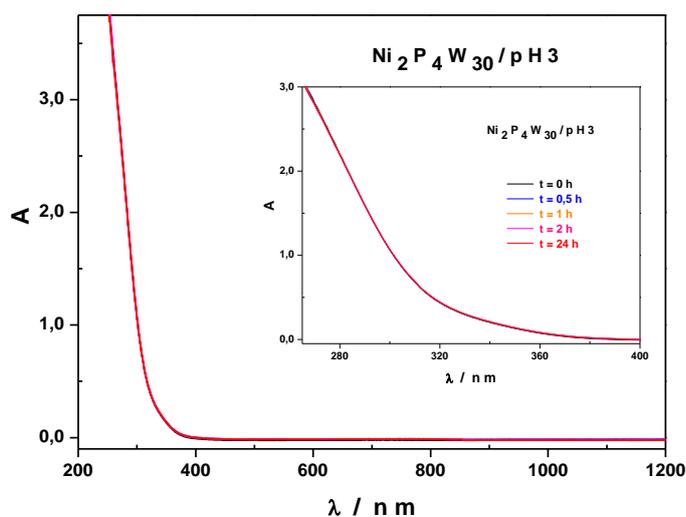


Figure 3 : Spectres UV-visible de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ tracés pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM.

- $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$.

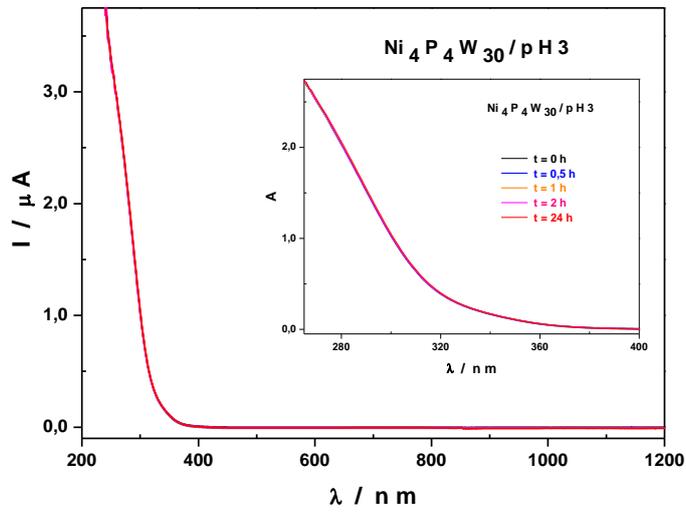


Figure 4 : Spectres UV-visible de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ tracés pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration du POM : 0,5 mM.

II.2. Spectroscopie RMN ^{31}P .

- $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$.

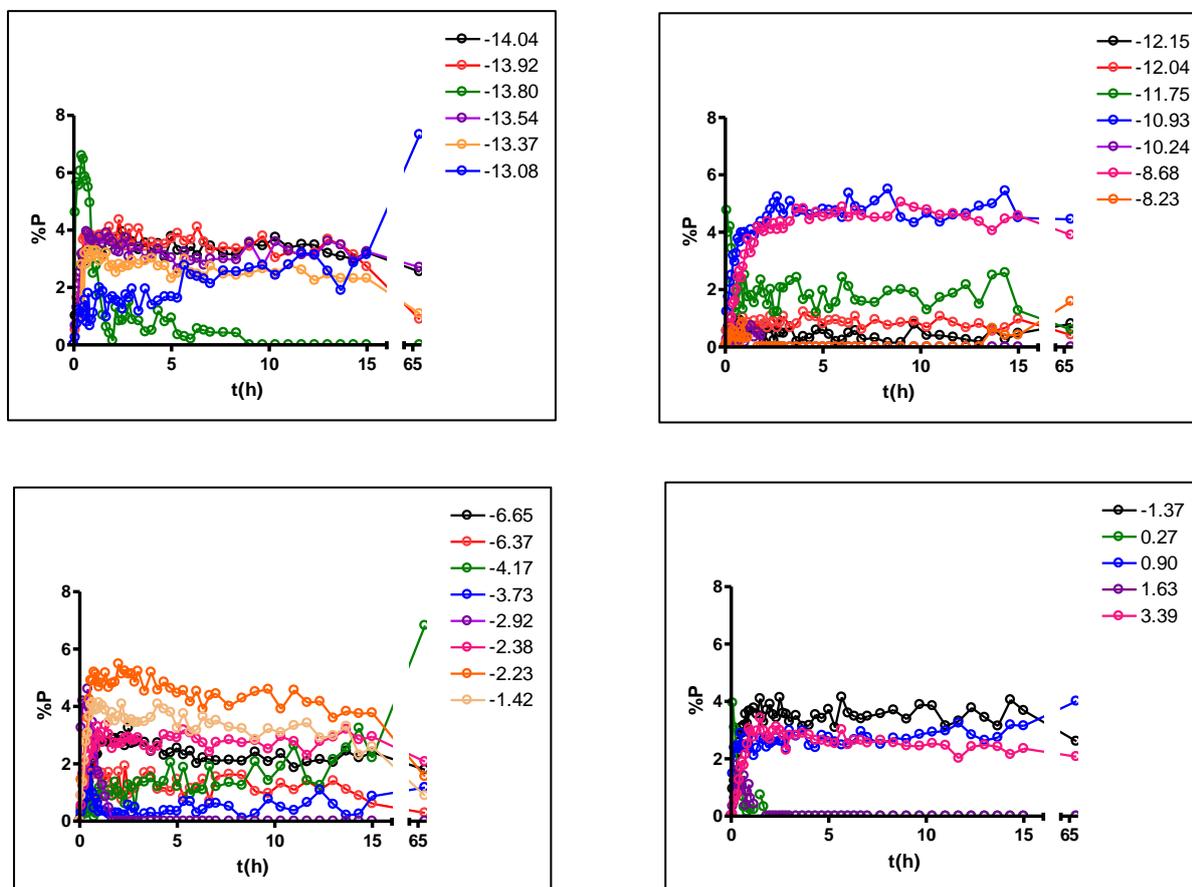


Figure 5 : Courbes d'évolution des composés secondaires issues de la cinétique d'évolution du composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ par ^{31}P RMN dans 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5.

Annexes

Tableau 1 : Tableau d'identification des différents composés issues de la cinétique d'évolution du composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ par spectroscopie RMN ^{31}P dans 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (Composés identifiés grâce aux références¹⁻⁷)

δ (ppm)	Attribution possible	Référence	littérature
-14.04	?		
-13.92	?		
-13.80	?		
-13.68	P2W17O61(-10)	1	-13.7
-13.54	?		
-13.44	P2W15O56(-12)	2	-13.8
-13.37	P2W21O71(-6)	3	-13.2
-13.08	?		
-12.15	P2W20O70(-10)	3	-12.4
-12.04	α -P2W18O62(-6)	4	-12.3
-11.75	?		
-10.93	γ -P2W18O62(-6)	1	-10.8
-10.24	P2W19O69(-14)	3	-10.5
-8.68	P2W12O48(-12)	5	-8.6
-8.23	?		
-6.83	P2W17O61(-10)	1	-6.9
-6.65	P4W48O184(-40)	5	-6.6
-6.37	PW18O62(-11)	4	-6.5
-4.17	?		
-3.73	?		
-2.92	?		
-2.38	?		
-2.23	PW17O61(-15)	6	-2.1
-1.42	?		
-1.37	?		
-0.01	P2W15O56(-12)	2	0.5
0.27	?		
0.90	?		
1.63	?		
3.39	?		
4.04	H2PO4-	7	4

II.3. Electrochimie.

II.3.1. Voltamétrie cyclique.

- Les précurseurs.

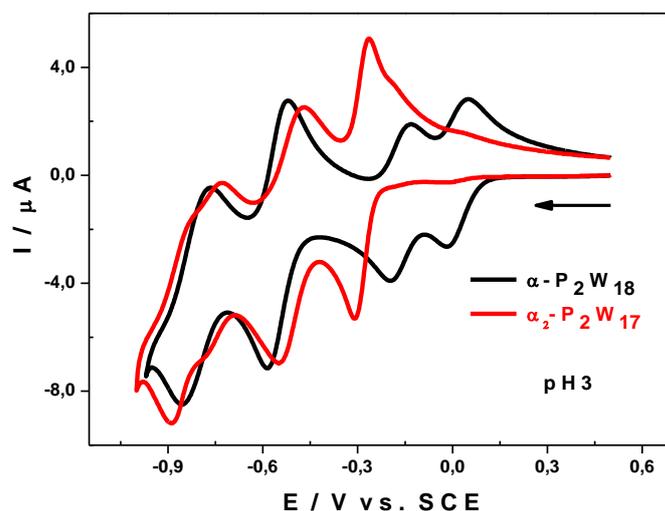


Figure 6 : Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 2 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} , de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{56}]^{10-}$, $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3.

$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}	E_{pc4}
V vs. ECS	-0,018	-0,196	-0,586	-0,856
Nombre d'électrons	1	1	2	2
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{56}]^{10-}$		E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
V vs. ECS	-	-0,310	-0,548	-0,890
Nombre d'électrons	-	2	2	2
$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$		E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
V vs. ECS	-	-0,450	-0,572	-0,896
Nombre d'électrons	-	2	2	2
$[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$			E_{pc1}	E_{pc2}
V vs. ECS	-	-	-0,676	-0,858
Nombre d'électrons	-	-	2	4

- Les POMs contenant des centres nickel (II).

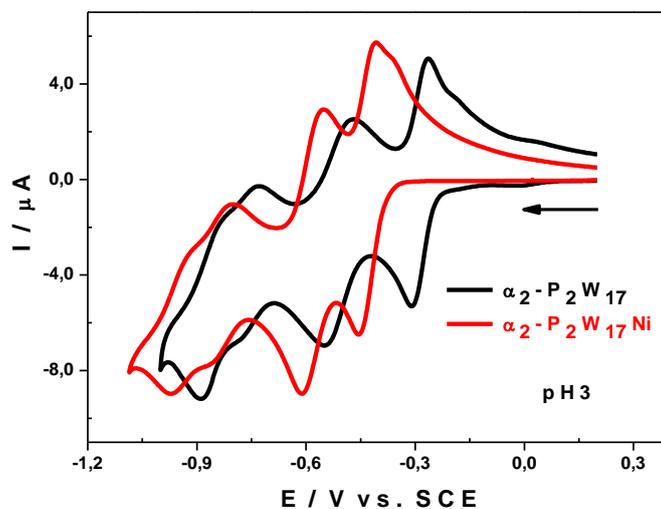


Figure 7 : (A) Voltammogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (noir) et de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 3 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} , des composés $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

V vs. ECS	E_{pc1}	E_{pc2}	E_{pc3}
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	-0,310	-0,552	-0,776^a -0,892^b
Nombre d'électrons	2	2	2
$[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$	-0,456	-0,612	-0,844^a -0,972^b
Nombre d'électrons	2	2	2

^a Epaulement ; ^b Vague principale.

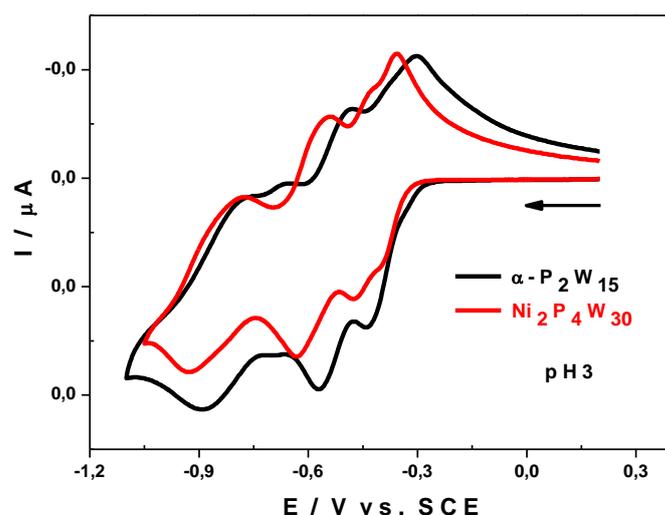


Figure 8 : Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (rouge) dans $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$: 1 mM . Concentration de $[\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$: $0,5 \text{ mM}$. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

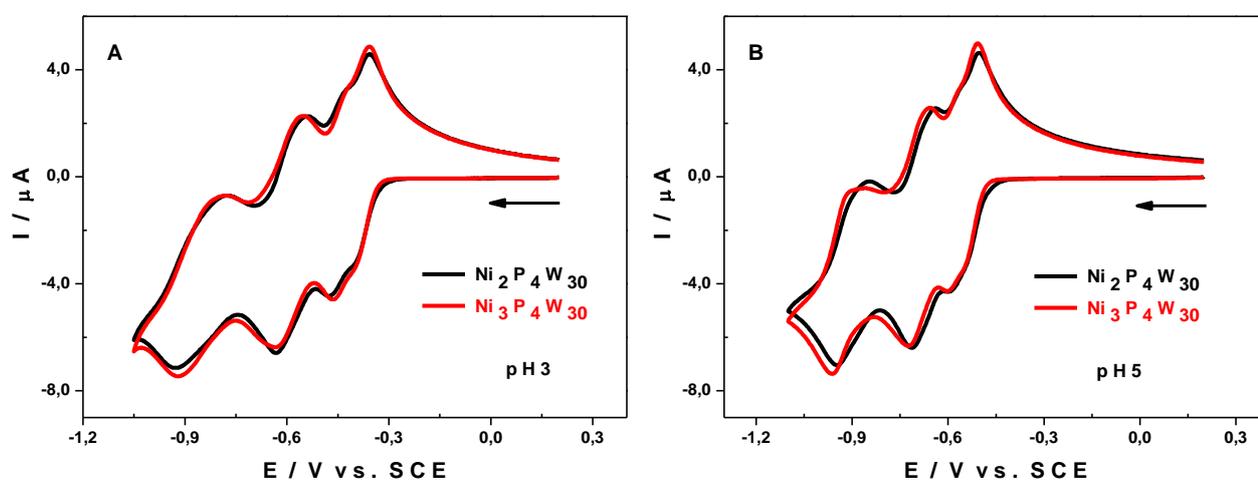


Figure 9 : (A) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (rouge) dans $1,0 \text{ M CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (B) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (rouge) dans $0,5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : $0,5 \text{ mM}$. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 4 : Potentiels apparents, $E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ (avec E_{pa} le potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} le potentiel de pic de réduction des centres W), des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$ à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	E^0_1	E^0_2	E^0_3
V vs. ECS	-0,37	-0,526	-0,837
Nombre d'électrons	2	2	2
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	E^0_1	E^0_2	E^0_3
V vs. ECS	-0,416^a	-0,449^b	-0,586
Nombre d'électrons	1	1	2
$[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$	E^0_1	E^0_2	E^0_3
V vs. ECS	-0,414^a	-0,444^b	-0,590
Nombre d'électrons	1	1	2
$[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	E^0_1	E^0_2	E^0_3
V vs. ECS	-0,413	-0,547	-0,842
Nombre d'électrons	2	2	2

^a Epaulement ; ^b Vague principale

- **Les POMs contenant des centres zinc (II).**

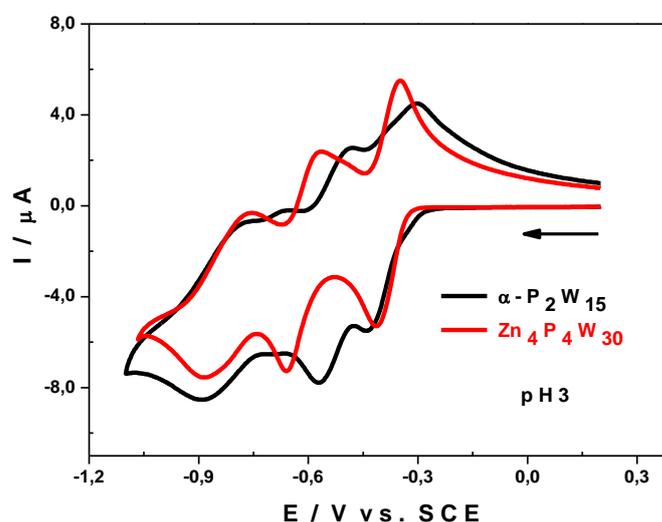


Figure 10 : Voltammogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 0,2 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$: 1 mM. Concentration de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$: 0,5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Annexes

Tableau 5 : Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ (avec E_{pa} le potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} le potentiel de pic de réduction des centres W), des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹.

$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	$E^{0'}_1$	$E^{0'}_2$	$E^{0'}_3$
V vs. ECS	-0,371	-0,526	-0,837
Nombre d'électrons	2	2	2
$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	$E^{0'}_1$	$E^{0'}_2$	$E^{0'}_3$
V vs. ECS	-0,418^a	-0,446^b	-0,589
Nombre d'électrons	1	1	2
$[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	$E^{0'}_1$	$E^{0'}_2$	$E^{0'}_3$
V vs. ECS	-0,383	-0,613	-0,822
Nombre d'électrons	2	2	2

^a Epaulement ; ^b Vague principale.

- Les POMs contenant des lanthanides.

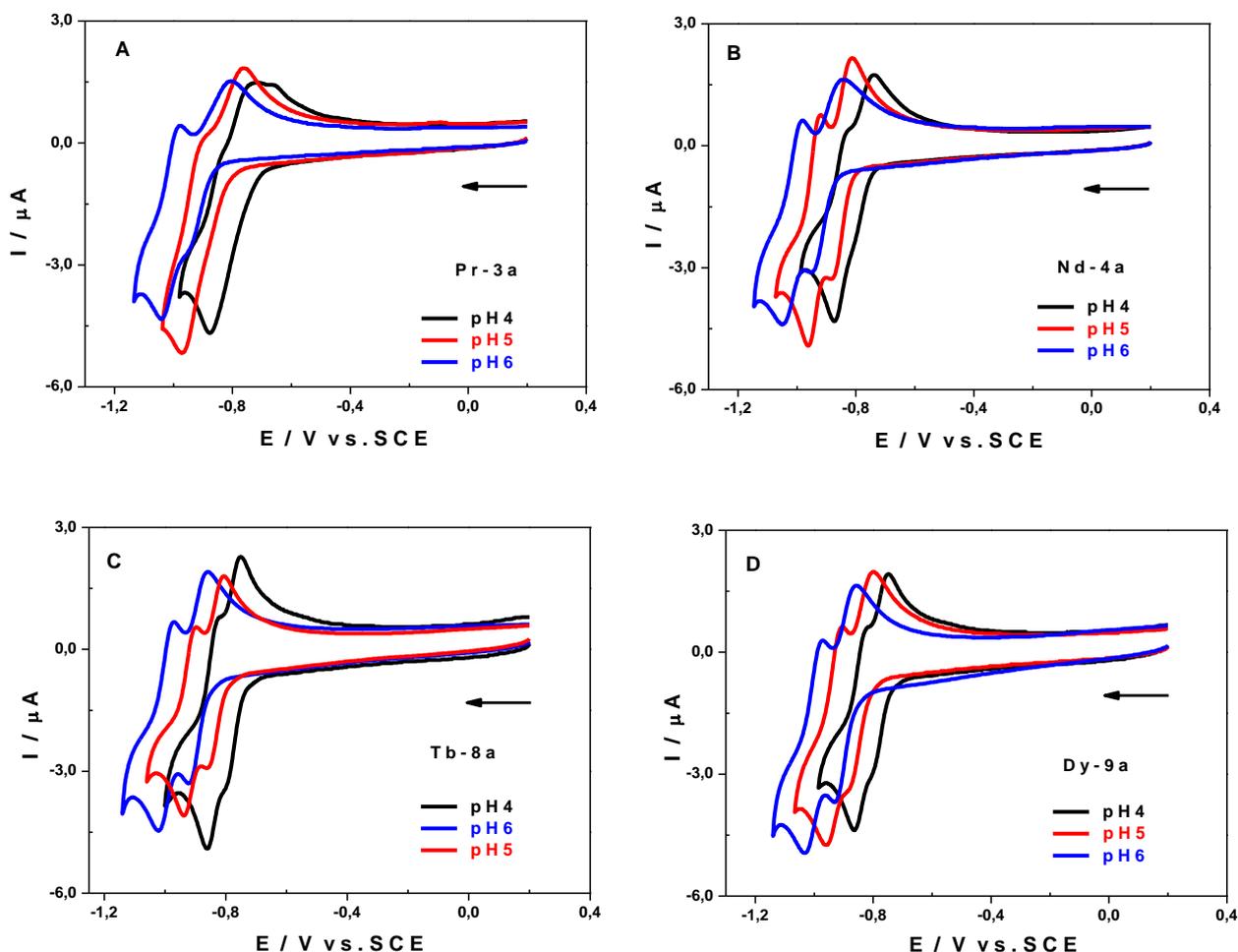


Figure 11 : CVs de (A) Pr-3a, (B) Nd-4a, (C) Tb-8a, et (D) Dy-9a, dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS.

Annexes

Tableau 6 : Potentiels de pics cathodiques, E_{pc} , potentiels de pics anodiques, E_{pa} , et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de Pr-3a, Nd-4a, Tb-8a et Dy-9a, relevés de voltamogrammes obtenus dans 1,0 M de $CH_3COOLi + CH_3COOH$, aux pH 4, 5 et 6. Les CV ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} ; Électrode de travail: carbone vitreux. Les potentiels sont cités par rapport à l'électrode de référence ECS.

Pr-3a (V vs. ECS)					Nd-4a (V vs. ECS)				
pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$	pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$
E_{pc1}	-	-0,880	-0,950	-	E_{pc1}	-0,810	-0,880	-0,950	-
E_{pa1}	-	-0,760	-0,800	-	E_{pa1}	-0,740	-0,810	-0,840	-
$E_1^{0'}$	-	-0,820	-0,875	0,065	$E_1^{0'}$	-0,775	-0,845	-0,895	-0,060
E_{pc2}	-0,880	-0,970	-1,040	-	E_{pc2}	-0,870	-0,960	-1,050	-
E_{pa2}	-0,850	-0,920	-0,980	-	E_{pa2}	-0,830	-0,920	-0,980	-
$E_2^{0'}$	-0,865	-0,945	-1,010	-0,070	$E_2^{0'}$	-0,850	-0,940	-1,015	-0,080
Tb-8a (V vs. ECS)					Dy-9a (V vs. ECS)				
pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$	pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$
E_{pc1}	-0,800	-0,860	-0,920	-	E_{pc1}	-0,800	-0,880	-0,950	-
E_{pa1}	-0,750	-0,810	-0,860	-	E_{pa1}	-0,750	-0,810	-0,840	-
$E_1^{0'}$	-0,780	-0,835	-0,890	-0,055	$E_1^{0'}$	-0,775	-0,845	-0,895	-0,060
E_{pc2}	-0,860	-0,940	-1,020	-	E_{pc2}	-0,860	-0,960	-1,030	-
E_{pa2}	-0,820	-0,900	-0,970	-	E_{pa2}	-0,820	-0,900	-0,970	-
$E_2^{0'}$	-0,840	-0,920	-0,995	-0,080	$E_2^{0'}$	-0,840	-0,930	-1,005	-0,080

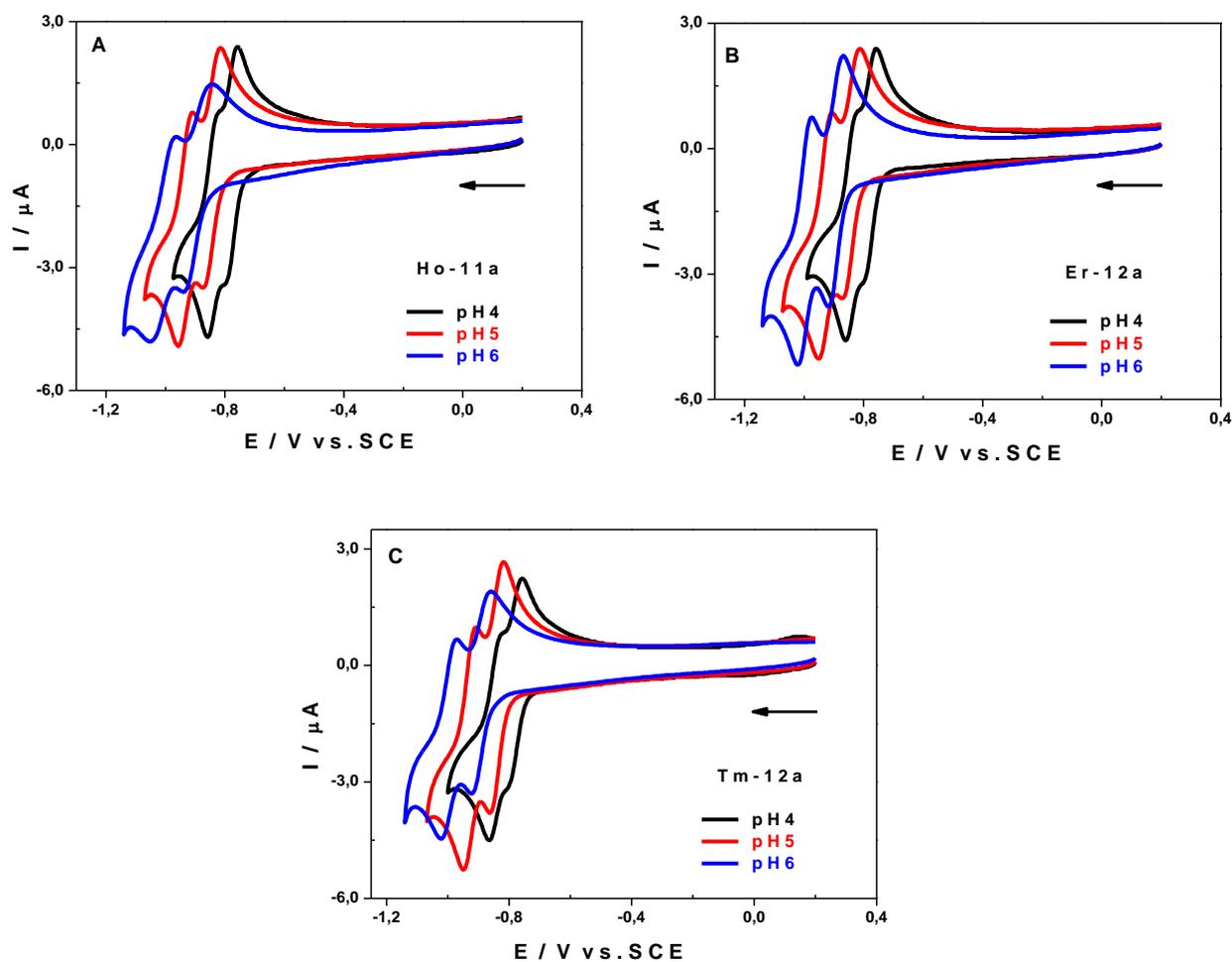


Figure 12 : CVs de (A) Ho-10a, (B) Er-11a, et (C) Tm-12a, obtenus dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI} . Vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS.

Annexes

Tableau 7 : Potentiels de pics cathodiques, E_{pc} , potentiels de pics anodiques, E_{pa} , et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de Ho-10a, Er-11a et Tm-12a, relevés de voltamogrammes obtenus dans 1,0 M de $CH_3COOLi + CH_3COOH$, aux pH 4, 5 et 6. Les CV ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} ; Électrode de travail: carbone vitreux. Les potentiels sont cités par rapport à l'électrode de référence ECS.

Ho-10a (V vs. ECS)					Er-11a (V vs. ECS)				
pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$	pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$
E_{pc1}	-0,800	-0,870	-0,940	-	E_{pc1}	-0,800	-0,870	-0,920	-
E_{pa1}	-0,760	-0,810	-0,840	-	E_{pa1}	-0,760	-0,810	-0,870	-
$E_1^{0'}$	-0,780	-0,840	-0,890	0,055	$E_1^{0'}$	-0,780	-0,840	-0,895	-0,060
E_{pc2}	-0,880	-0,960	-1,050	-	E_{pc2}	-0,860	-0,950	-1,020	-
E_{pa2}	-0,830	-0,910	-0,960	-	E_{pa2}	-0,820	-0,910	-0,970	-
$E_2^{0'}$	-0,845	-0,935	-1,005	-0,080	$E_2^{0'}$	-0,840	-0,930	-1,995	-0,080
Tm-12a (V vs. ECS)									
pH	4,0	5,0	6,0	$\Delta V / \text{pH}$					
E_{pc1}	-0,800	-0,860	-0,920	-					
E_{pa1}	-0,750	-0,810	-0,860	-					
$E_1^{0'}$	-0,780	-0,835	-0,890	-0,055					
E_{pc2}	-0,860	-0,940	-1,020	-					
E_{pa2}	-0,820	-0,900	-0,970	-					
$E_2^{0'}$	-0,840	-0,920	-0,995	-0,080					

- Les POMs à base de Manganèse.

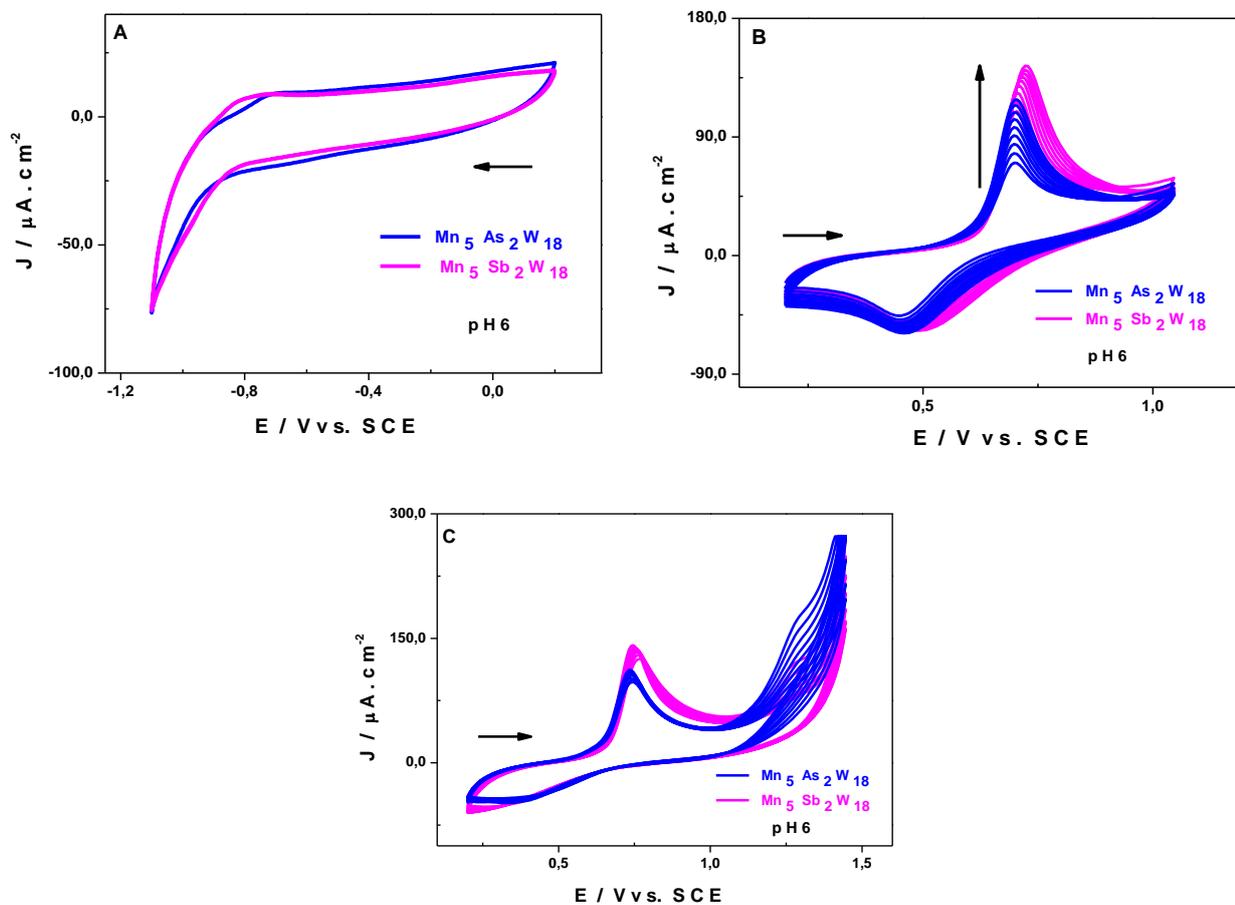


Figure 13 : Voltamogrammes cycliques (CVs) de $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (bleu) et de $[\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (rose) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 pour une échelle de potentiel de scans comprise entre : (A) -1,25 V et +0,35 V. (B) +0,1 V et +1,2 V. (C) +0,1 V et +1,6 V. Concentration des POMs : $[\text{Mn}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-} = [\text{Mn}_5(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-} = 0,2 \text{ mM}$. Electrode de travail : EPG; contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.3.2. Applications électro-catalytiques.

- $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$.

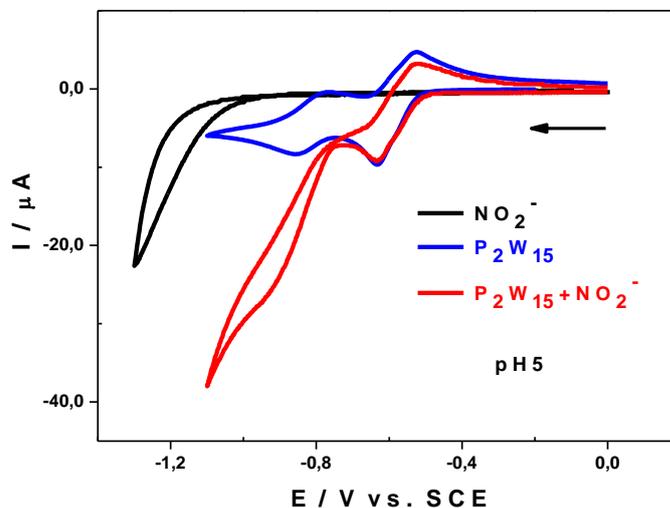


Figure 14 : CVs de NO_2^- (noir), $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ en absence (bleu) et en présence de NO_2^- (rouge), obtenus dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Concentration de NO_2^- : 5 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS.

Tableau 8 : Valeurs de I_{CAT} pour le composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ à $E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$.

$E = -0,95 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_X	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	-7,09	-27,30	285,05

III. Description des méthodes et appareillages utilisés.

III.1. Spectroscopie infrarouge.

Les spectres FTIR des POMs ont été enregistrés sur un spectromètre Magna 550 piloté par le logiciel OPUS 6.5, dans la région de 4000 - 400 cm^{-1} , dite région de l'empreinte digitale caractéristiques des vibrations de valence du groupement métal-oxygène. Les spectres sont obtenus à partir de pastilles de KBr contenant 2 % de masse de POMs. La résolution est de 4 cm^{-1} et l'enregistrement s'est fait en 100 scans. Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel Origin 91.

III.2. Spectroscopie UV-visible.

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par rayonnement électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon. Dans l'état fondamental, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont répartis sur des orbitales atomiques de plus basse énergie avec pas plus de deux électrons par orbitale.

Le principe du spectromètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible :

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) ;
- Lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (visible).

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et finalement un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Par passage d'un rayonnement UV ou visible au travers d'un échantillon, on peut obtenir une courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde. L'absorption est exprimé par la loi de Beer-Lambert :

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

avec

A : absorption ou densité optique, sans unité.

ϵ : coefficient d'extinction molaire, en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$.

C : concentration de la substance, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

l : longueur du trajet optique, en cm.

Les mesures de spectroscopie UV-visible ont été faites sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19 ou Perkin-Elmer Lambda 750 pilotés par le logiciel UVWinlab. Des cuves en quartz d'un chemin optique de 2,00 mm ont été utilisées.

III.3. Spectroscopie RMN.

Les mesures RMN ^{31}P ont été effectuées sur un spectromètre Brüker AV-I 400 MHz piloté par le logiciel Topspin 2.1 et équipé d'une sonde BBI avec gradient z, d'une sonde BB10 et d'une sonde BBO. Des tubes de 5 mm ont été utilisées. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à H_3PO_4 85% ($\delta = 0.0$ ppm). Pour toutes les analyses RMN, la température est contrôlée et fixée à 29°C.

III.4. Electrochimie.

III.4.1. Appareillages.

Les résultats de voltamétrie cyclique et de coulométrie à potentiel contrôlé (CPC) ont été obtenus à l'aide d'un potentiostat / galvanostat EG & G 273A, piloté par le logiciel M270. Pour toutes les études électrochimiques, nous avons utilisé une cellule électrochimique non-divisée, comportant un montage standard à trois électrodes avec une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode qui plongent dans l'électrolyte support (Figure15).

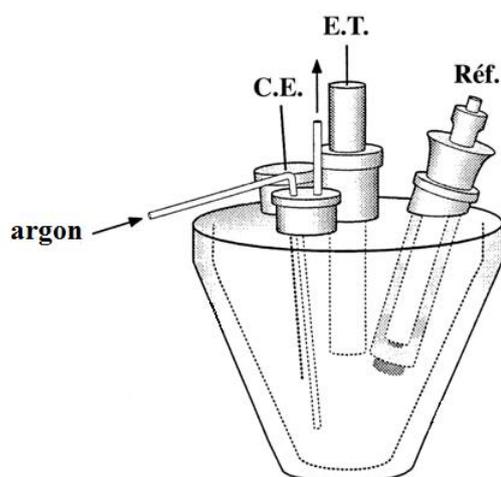


Figure 15 : Schéma du montage à trois électrodes ; E.T. : électrode de travail ; C.E. : contre-électrode ; Réf. : électrode de référence.

L'appareillage électronique proprement dit se compose d'un potentiostat EG & G 273A couplé à un générateur de tension qui permet d'imposer la différence de potentiel voulue entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (on fait varier le potentiel de l'électrode de travail tout en maintenant celui de l'électrode de référence stable). Afin d'éviter la polarisation de l'électrode de référence, le courant ne circule que entre la contre électrode et l'électrode de travail. Grâce au logiciel M270 relié au potentiostat par un ordinateur, on peut faire varier le potentiel entre une valeur initiale E_i (généralement choisie de telle sorte qu'aucune substance de la solution ne subisse une réaction redox, il s'agit du potentiel de repos de l'espèce électro-active) et une valeur finale E_f , en passant par le potentiel d'inversion (encore appelé vertex) où le sens de balayage des potentiels est inversé. Il est aussi possible de régler la vitesse de balayage (exprimée en mV/s) ou de cycler plusieurs fois sur la même plage de potentiel. Avant expérience, la solution est dégazée pendant au moins 30 minutes en saturant le milieu par de l'argon pure et une pression positive de ce gaz est maintenue pendant toute la durée de l'expérience.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) en KCl, la contre électrode est une plaque de platine de grande surface, et l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre (Figure 16) pour les analyses de voltamétrie cyclique ou une plaque de carbone vitreux *c.a.* $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ pour les analyses de CPC. L'électrode de travail plonge directement dans l'électrolyte support, tandis que l'électrode de référence et la contre électrode sont séparées de l'électrolyte support par des allonges frittées contenant le

même électrolyte (le fritté contenant l'électrode de référence est de faible porosité et celui contenant la contre électrode est de porosité moyenne).

Avant chaque analyse, l'électrode de travail est prétraitée. Dans le cas du disque de carbone vitreux, on effectue un grattage manuel de l'électrode sur du papier de carbure de silicium (SiC), puis on effectue un polissage mécanique de l'électrode sur des draps de polissage de différentes tailles de grain (5 minutes sur le drap de 6 μ m, 10 minutes sur le drap de 3 μ m et 10 minutes sur le drap de 1 μ m). Après le polissage, l'électrode est rincée à l'eau puis passée successivement au bain à ultrasons dans de l'éthanol puis dans de l'eau Millipore pendant 5 minutes à chaque fois. Il faut préciser que l'électrode de carbone vitreux utilisée pour les analyses est assemblée au laboratoire.

Dans le cas de la plaque de carbone vitreux, le traitement consiste à gratter de l'électrode avec le papier de carbure de silicium et de la passer au bain à ultrasons dans de l'eau Millipore pendant 5 minutes.

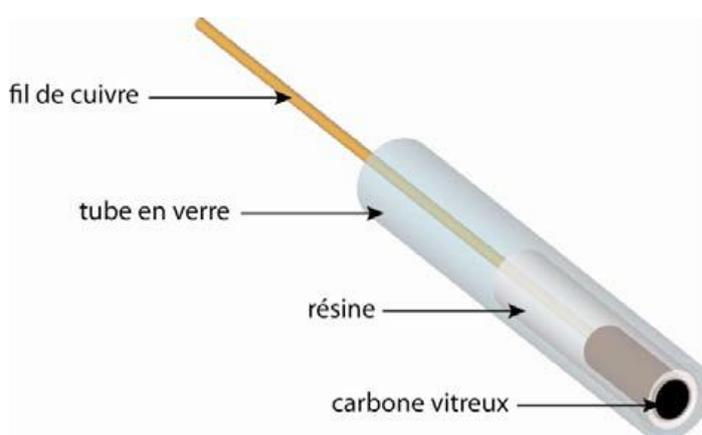


Figure 16 : Schéma d'une électrode au carbone vitreux.

III.4.2. Méthodes.

- **La voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.**

La voltamétrie cyclique est une méthode de la cinétique électrochimique des entités électroactives⁸. Cette méthode permet d'enregistrer au cours d'une seule expérience la courbe d'intensité du courant en fonction du temps, sachant que le temps est lié au potentiel par une relation linéaire :

$$E = E_i \pm vt$$

E : potentiel de l'électrode indicatrice (V)

E_i : potentiel initial appliqué à l'électrode (V)

v : vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t : temps (s)

Lorsqu'on applique un potentiel d'électrode inférieur à E^0 (valeur du potentiel à l'équilibre), il s'en suit un transfert d'électrons de l'électrode vers l'électrolyte se traduisant par la réduction de l'espèce réactive à l'interface : $A + e^- \rightarrow A^{\bullet-}$. L'augmentation de la vitesse de réduction de A conduit à un accroissement du courant cathodique. Le voltamogramme correspondant présente un pic à un potentiel E_{pc} (Figure 17A). Si la vitesse de disparition de A devient trop grande, la concentration à l'électrode s'annule (Figure 17B). A partir de ce moment, seul intervient le courant de diffusion qui varie en $1/(\pi Dt)^{1/2}$ en supposant la diffusion linéaire. Il s'en suit alors une décroissance du courant cathodique avec le temps et donc avec le potentiel.

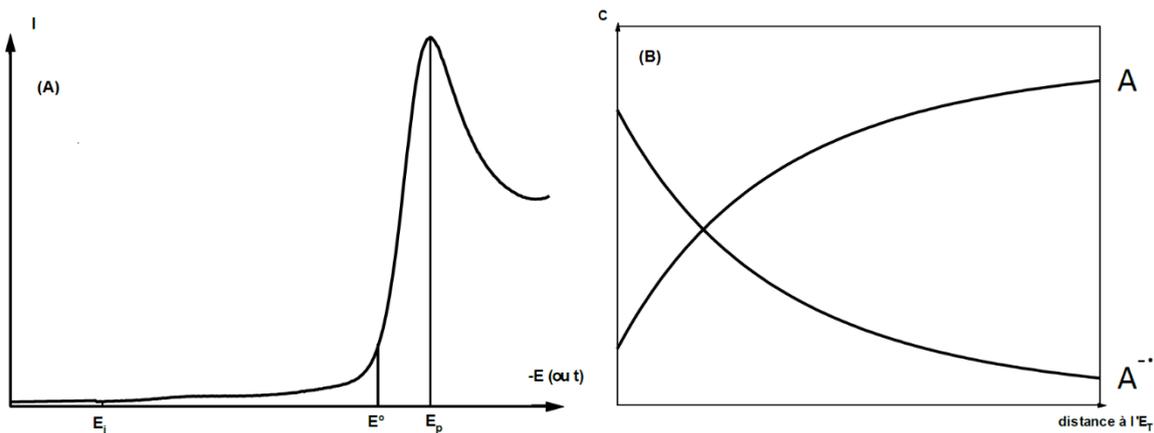


Figure 17 : (A) courbe intensité-potentiel ; (B) profil de concentration de A et $A^{\bullet-}$ pour des potentiels inférieurs à E_{pc} .

A un potentiel E plus négatif que le potentiel de pic, on peut inverser le sens de balayage du potentiel. On observe ainsi un courant anodique et la courbe $i = f(E)$ correspondant à l'oxydation de $A^{\bullet-}$ en A possède la même allure que la courbe aller avec un pic d'oxydation E_{pa} , dans le cas de systèmes réversibles (Figure 18). L'ensemble de cette technique est appelé voltamétrie cyclique.

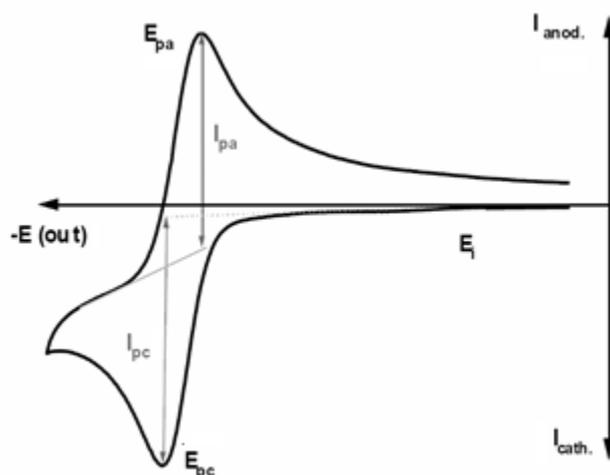


Figure 18 : Allure générale d'une courbe intensité-potential de voltamétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

I_{pa} : courant de pic anodique (A)

I_{pc} : courant de pic cathodique (A)

E_{pa} : potentiel de pic anodique (V)

E_{pc} : potentiel de pic cathodique (V)

D'un point de vue quantitatif, pour un transfert électronique rapide (système réversible), l'intensité du pic est donnée par l'expression :

$$I_p = -2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} S (D_A v)^{1/2} \cdot C_A$$

$$E_{pc} = E^0 - 0,029/n \text{ (en V à } 25^\circ\text{C)}$$

$$E_{pa} = E^0 + 0,029/n \text{ (en V à } 25^\circ\text{C)}$$

$$\Delta E_p = 0,058/n \text{ (en V à } 25^\circ\text{C)}$$

Avec :

I_{pc} : courant du pic cathodique (A)

E_{pc} : potentiel de pic cathodique (V)

E_{pa} : potentiel de pic anodique (V)

D_A : coefficient de diffusion de l'espèce A (cm² / s)

C_A : concentration de l'espèce électro-active au sein de la solution (mol / cm³)

v : vitesse de balayage du potentiel (V / s)

S : surface de l'électrode (cm²)

n : nombre d'électrons par molécule oxydée ou réduite

L'étude des variations du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage $I_{pc} = f(v^{1/2})$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le régime de transport de matière à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ représente une droite, alors la réaction est un transfert de charge contrôlé par la diffusion (notamment le cas des espèces en solution).
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ représente une courbe de concavité tournée vers l'axe des courant, alors le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption à la surface de l'électrode de travail.

La voltamétrie cyclique peut être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, de savoir lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique et enfin de déterminer certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion ou la surface spécifique du matériau conducteur.

- **La Coulométrie à potentiel contrôlé (CPC).**

La coulométrie à potentiel contrôlé est une technique électro-analytique qui permet d'évaluer la quantité de courant ayant traversé l'électrode de travail au cours d'une réaction électrochimique, pendant un temps déterminé et pour une valeur de potentiel fixée. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance transformée en partant de la quantité de courant qui a traversé le système au cours d'une réaction électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%. Quand cette condition est remplie, on peut, après avoir mesuré la quantité d'électricité Q_T mise en jeu, trouver la quantité de substance recherchée.

La quantité d'électricité mise en jeu dans une électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R$$

Q_M : quantité d'électricité dépensée par la molécule

Q_R : quantité d'électricité résiduelle

Selon la loi de Faraday, dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée est liée à la quantité d'électricité mise en jeu selon la relation :

$$n = \frac{Q}{n_e F}$$

Q : quantité d'électricité mise en jeu (C)

n : quantité de matière de l'espèce à doser (mol)

n_e : nombres d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday (96 485 C/mol)

A partir de la mesure de Q , on peut donc obtenir :

- Le nombre d'électrons échangés (n_e) en opérant sur une masse connue de substrat.
- La masse du substrat si le nombre d'électrons échangés est connu.

- **La microbalance à cristal de quartz couplée in situ à l'électrochimie.**

La microbalance à cristal de quartz couplée *in situ* à l'électrochimie (MCQE) est une méthode électrochimique permettant d'étudier les variations de masse qui ont lieu à la surface de l'électrode au cours d'une réaction électrochimique. La microbalance à cristal de quartz est formée d'un disque de quartz piézoélectrique d'environ 1 mm de diamètre, dont les deux faces sont partiellement recouvertes d'électrodes. Le cristal de quartz est utilisé pour induire un champ électrique oscillant perpendiculairement à la surface du quartz. Ce champ électrique oscillant induit un déplacement mécanique du quartz qui se traduit par une vibration avec une fréquence de résonance.

Dans une analyse MCQE, les réactions se produisant à la surface de l'électrode peuvent entraîner le changement de la fréquence de résonance du cristal oscillant. Suivant son épaisseur, la fréquence fondamentale du quartz se situe généralement entre 2 et 20 MHz. Les changements dans la fréquence de résonance du cristal de quartz au cours des processus électrochimiques à l'électrode peuvent être dus, entre autres, au changement de la masse de l'électrode, au changement de la rugosité de la surface de l'électrode ou encore aux changements de viscosité et de la densité de la solution⁹. La relation entre la variation de masse Δm sur l'électrode et la variation de fréquence de résonance ΔF est traduit par l'équation de Sauerbrey¹⁰.

$$\Delta F = - 2 \Delta m n F_0^2 / A (\mu \rho)^{1/2}$$

Où :

n est le nombre harmonique de l'oscillation (Hz)

F₀ est la fréquence fondamentale du cristal (Hz)

A est la surface active du quartz oscillant (cm²)

μ est l'élasticité du quartz (g.cm⁻¹. s⁻²)

ρ est la densité du quartz (g.cm⁻³)

III.4.3. Principe de l'électro-catalyse.

Avant tout, il est important de distinguer l'électro-catalyse de la simple catalyse. En effet, en catalyse, le catalyseur est dissout en solution alors qu'en électro-catalyse, celui-ci est déposé à l'électrode. L'électro-catalyse peut être définie comme étant l'accélération d'une réaction d'électrode par une substance adsorbée qui n'est pas consommée. Elle se caractérise par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques et par les propriétés du système à la surface de l'électrode.

L'électro-catalyse est considérée comme une catalyse hétérogène puisqu'au moins une étape de la réaction électrochimique se passe à l'interface électrode – solution. On attend d'un électro-catalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension faible donnée et une forte activité pour la réaction considérée. Une activité catalytique importante est observée si le catalyseur possède une grande surface active accessible. L'électro-catalyse désigne aussi parfois le résultat d'un échange d'électrons en solution entre l'élément catalytique et le substrat en solution avec régénération du catalyseur en fin de réaction.

- **Mécanisme.**

De manière générale, le gain ou la perte d'électrons par une molécule s'effectue par une succession de différentes étapes réactionnelles élémentaires électrochimiques ou chimiques. L'étude théorique de phénomènes catalytiques repose sur l'adoption de tels schémas réactionnels simplifiés. En électrochimie moléculaire, les réductions électrochimiques peuvent se résumer par les schémas réactionnels suivants :

Un électro-catalyseur réduit (D) réagit avec un ou plusieurs substrats (S) pour donner un intermédiaire (R), qui donne le produit de réaction (P) tout en régénérant le catalyseur. En électrochimie, les réductions peuvent se résumer par les schémas suivants :

Annexes



L'effet catalytique traduit donc l'interaction entre le substrat et le catalyseur réduit avec régénération de ce dernier.

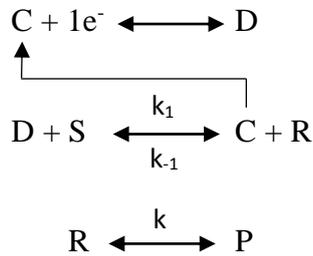


Pour que cette réaction soit thermodynamiquement possible (de la gauche vers la droite), l'enthalpie libre standard de la réaction doit être négative. Cette condition s'exprime par l'inéquation :

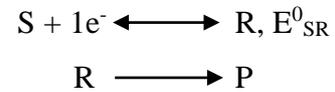
$$E_{PQ}^0 < E_{SR}^0, \text{ où } E_{SR}^0 \text{ est le potentiel standard du couple S/R.}$$

La réaction globale peut se traduire par une succession de deux réactions élémentaires : la première repose sur la possibilité d'existence de transferts électroniques en solution et la seconde sur la formation de composés d'addition.

1)



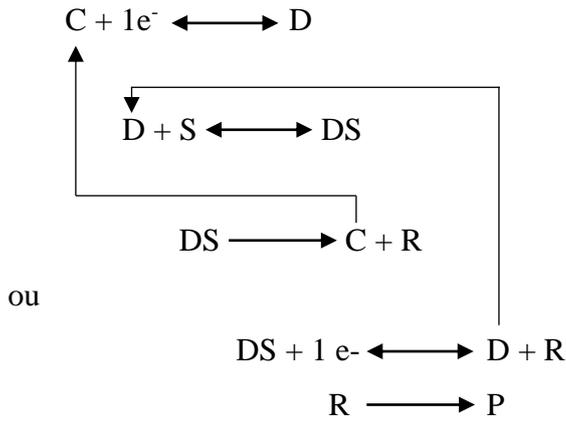
2)



Avec k_1 , k_{-1} et k les vitesses de réactions respectives

Dans ces réactions, le catalyseur joue le rôle d'un relais d'électrons entre l'électrode et la solution où il échange un électron avec un substrat au cours d'une réaction directe d'oxydoréduction. Ce type de catalyse est appelée catalyse redox.

Le second schéma réactionnel peut être représenté comme ci-dessous :



La forme réduite du catalyseur (D) forme avec le substrat un intermédiaire réactionnel (DS) qui, étant relativement instable, se décompose après avoir été réduit à l'électrode ou en solution, en régénérant la forme oxydée (C) du catalyseur. Quant à la réduction du substrat, elle s'effectue selon le mécanisme électrochimique-chimique. Une catalyse de ce type est qualifiée de catalyse chimique.

- **Avantages de la méthode.**

L'électro-catalyse permet d'obtenir une forte activité, une économie de catalyseur et d'éviter les problèmes de séparation entre le catalyseur et le produit de réaction. Le caractère 3D du dépôt à l'électrode permet d'avoir une grande surface active et d'augmenter la cinétique de réaction. Le défi majeur de l'électro-catalyse est de trouver des systèmes qui permettent de faire des transferts d'électrons et de protons multiples tout en conservant leur efficacité.

Références bibliographiques

- (1) Fedotov, M. A.; Maksimovskaya, R. I. *J. Struct. Chem.* **2006**, 47 (5), 952–978.
- (2) Ruhlmann, L.; Nadjo, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002 (4), 975–986.
- (3) Villanneau, R.; Renaudineau, S.; Herson, P.; Boubekour, K.; Thouvenot, R.; Proust, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (4), 479–488.
- (4) Haouas, M.; Mbomekallé, I.-M.; Vila, N.; de Oliveira, P.; Taulelle, F. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (11), 5568–5574.
- (5) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (26), 4610–4614.
- (6) constant et al. *C. R. Acad. Sci. Chem.* 3 (**2000**) 157.
- (7) Mortlock et al. *J. Phys. Chem.* 97 (**1993**) 775.
- (8) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*; Masson.; **1983**.
- (9) Lincot D, L. ; Pauporté. T., *Microbalance à cristal de quartz. Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques*, **2006**. base documentaire : TIB388DUO (ref. article : p2220).
- (10) Sauerbrey, G. ; *Zeitschrift für Physik* **1955**, 155, 206.

Liste des figures et tableaux

- Figure 1 :** Représentations éclatées de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, de $[(\text{NaOH}_2)(\text{MOH}_2)\text{M}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \dots$). Code de couleur : boules noires W, boules rouges O, boules vertes P, boules bleues Ni, boules jaunes Na. 3
- Figure 2 :** Spectres UV-visible de $[\alpha\text{-H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ tracés pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. 4
- Figure 3 :** Spectres UV-visible de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ tracés pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. 4
- Figure 4 :** Spectres UV-visible de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ tracés pendant 24 heures dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. 5
- Figure 5 :** Courbes d'évolution des composés secondaires issues de la cinétique d'évolution du composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ par ^{31}P RMN dans 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. 6
- Figure 6 :** Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (noir) et de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration des POMs : 1 mM. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 8
- Figure 7 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (noir) et de $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration du POM : 1 mM. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 9
- Figure 8 :** Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$: 1 mM. Concentration de $[\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$: 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 10
- Figure 9 :** (A) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (rouge) dans 1,0 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (B) Voltamogrammes cycliques de $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ (noir) et de $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ (rouge) dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration du POM : 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 10
- Figure 10 :** Voltamogrammes cycliques de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge) dans 0,2 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3. Concentration de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$: 1 mM. Concentration de $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$: 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS. 10

- $P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$: 1 mM. Concentration de $[(ZnOH_2)_2Zn_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$: 0,5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV. s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 11
- Figure 11** : CVs de (A) Pr-3a, (B) Nd-4a, (C) Tb-8a, et (D) Dy-9a, dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI}. Vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS..... 13
- Figure 12** : CVs de (A) Ho-10a, (B) Er-11a, et (C) Tm-12a, obtenus dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 4 (noir) ; pH 5 (rouge) et pH 6 (bleu). Le balayage des potentiels se fait en direction des potentiels réducteurs et correspond aux vagues associées au comportement redox des centres W^{VI}. Vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux ; électrode auxiliaire : Pt ; électrode de référence : ECS..... 15
- Figure 13** : Voltamogrammes cycliques (CVs) de $[Mn_5(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ (bleu) et de $[Mn_5(SbW_9O_{33})_2]^{9-}$ (rose) dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5 pour une échelle de potentiel de scans comprise entre : (A) -1,25 V et +0,35 V. (B) +0,1 V et +1,2 V. (C) +0,1 V et +1,6 V. Concentration des POMs : $[Mn_5(AsW_9O_{33})_2]^{9-} = [Mn_5(SbW_9O_{33})_2]^{8-} = 0,2$ mM. Electrode de travail : EPG; contre-électrode : platine; électrode de référence : ECS. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹..... 17
- Figure 14** : CVs de NO₂⁻ (noir), $[\alpha-P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ en absence (bleu) et en présence de NO₂⁻ (rouge), obtenus dans 1,0 M CH₃COOLi + CH₃COOH / pH 5. Concentration du POM : 0,5 mM. Concentration de NO₂⁻ : 5 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone pyrolytique. Contre-électrode : platine. Electrode de référence : ECS..... 18
- Figure 15** : Schéma du montage à trois électrodes ; E.T. : électrode de travail ; C.E. : contre-électrode ; Réf. : électrode de référence. 21
- Figure 16** : Schéma d'une électrode au carbone vitreux. 22
- Figure 17** : (A) courbe intensité-potential ; (B) profil de concentration de A et A[•] pour des potentiels inférieurs à E_{pc}. 23
- Figure 18** : Allure générale d'une courbe intensité-potential de voltamétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques. 24

Tableau 1 : Tableau d'identification des différents composés issues de la cinétique d'évolution du composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ par spectroscopie RMN ^{31}P dans 1 M $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (Composés identifiés grâce aux références¹⁻⁷)..... 7

Tableau 2 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} , de $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{56}]^{10-}$, $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3..... 8

Tableau 3 : Potentiels de pic cathodique, E_{pc} , des composés $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{NiOH}_2)]^{8-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 9

Tableau 4 : Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$ (avec E_{pa} le potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} le potentiel de pic de réduction des centres W), des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$, $[(\text{NaOH}_2)(\text{NiOH}_2)\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ et $[(\text{NiOH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 11

Tableau 5 : Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$ (avec E_{pa} le potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} le potentiel de pic de réduction des centres W), des composés $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ et $[(\text{ZnOH}_2)_2\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 à la vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 12

Tableau 6 : Potentiels de pics cathodiques, E_{pc} , potentiels de pics anodiques, E_{pa} , et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de Pr-3a, Nd-4a, Tb-8a et Dy-9a, relevés de voltamogrammes obtenus dans 1,0 M de $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, aux pH 4, 5 et 6. Les CV ont été enregistrés à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Électrode de travail: carbone vitreux. Les potentiels sont cités par rapport à l'électrode de référence ECS..... 14

Tableau 7 : Potentiels de pics cathodiques, E_{pc} , potentiels de pics anodiques, E_{pa} , et potentiels redox standards apparents, $E^{0'} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$, pour les étapes de réduction des centres W de Ho-10a, Er-11a et Tm-12a, relevés de voltamogrammes obtenus dans 1,0 M de $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{CH}_3\text{COOH}$, aux pH 4, 5 et 6. Les CV ont été enregistrés à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Électrode de travail: carbone vitreux. Les potentiels sont cités par rapport à l'électrode de référence ECS..... 16

Tableau 8 : Valeurs de I_{CAT} pour le composé $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ à $E = -0,95 \text{ V}$ vs. ECS. 18

Annexes

Titre : Caractérisation électrochimique de nouvelles molécules de polyoxométallates : application à l'électrocatalyse.

Mots clés : Electrochimie, Polyoxométallates, Electrocatalyse

Résumé : Les Polyoxométallates (POMs) sont obtenus par acidification d'une solution contenant des oxoanions $[MO_x]^{n-}$. L'élément M se trouve dans son plus haut degré d'oxydation et représente, d'une façon générale, un atome de tungstène, de molybdène, de vanadium, de niobium, ou de plus en plus des éléments nobles, tels que le palladium ou l'or. Ces espèces représentent un énorme potentiel, tant leurs propriétés en termes de taille, forme et composition peuvent être variables. Les dimensions de certaines structures peuvent dépasser plusieurs dizaines d'angström. Enfin, les POMs sont reconnus comme de véritables réservoirs d'électrons. Selon leur état de réduction, ils font office de donneur ou d'accepteur dans des processus d'échanges réversibles d'électrons. L'ensemble de ces propriétés (structurales, composition atomique, électrochimiques, physico-chimiques) en fait d'excellents candidats pour l'élaboration de systèmes électro-catalytiques. Les POMs constituent donc des nano-objets privilégiés pour des études de mécanismes réactionnels en électrochimie. Une étape nécessaire de ce travail consistera donc en la caractérisation électrochimique des POMs pour en

déduire leurs possibilités en électro-catalyse. Les études effectuées en solution par toutes les techniques classiques de l'électrochimie sont également possibles à l'état solide avec l'apport de techniques complémentaires. En effet, les POMs peuvent être utilisés également pour modifier les surfaces d'électrodes auxquelles ils peuvent conférer des propriétés catalytiques remarquables vis-à-vis de divers substrats. A titre d'exemple, la fabrication d'électrodes modifiées par des POMs, selon des techniques variées (adsorption, dépôt électrolytique, confinement dans un polymère conducteur ou non, confinement par procédé sol-gel ou procédé couche par couche) conduit à l'étude fondamentale de la propagation de charges dans des films, et est réalisée en couplant l'électrochimie et la microbalance à cristal de quartz. En résumé, l'investigation systématique des propriétés électrochimiques de nouvelles molécules de POMs en vue d'applications en électro-catalyse constitue l'ossature de ce projet. Les systèmes les plus prometteurs seront sélectionnés et l'accent sera mis sur le développement de dispositifs efficaces dans la réduction du dioxygène et des oxydes d'azote et la production de l'hydrogène notamment.

Title: Electrochemical characterisation of new polyoxometalate molecules : applications to electrocatalysis.

Keywords: Electrochemical, Polyoxometalates, Electrocatalysis

Abstract: Polyoxometalates (POMs) are metallic oxides obtained upon acidification of a solution containing oxoanions $[MO_x]^{n-}$. The metal element M is in its highest oxidation state and often consists of an atom of tungsten, molybdenum, vanadium or niobium, and more recently noble metal atoms such as palladium or gold. These species have an enormous potential, since their properties such as size, shape and composition may be varied. POMs are considered as electron reservoirs, and depending on their oxidation state, they may behave either as electron donors or as electron acceptors in reversible electron transfer processes, often coupled to proton exchange. Taken together, these properties (structural, elemental composition, electrochemical, physico-chemical) render them excellent candidates to obtain electro-catalytic systems and privileged entities for the study of reaction mechanisms in electrochemistry. One of the major purposes of this work is the electrochemical characterisation of new POM species in order to assess their potential applications in

electro-catalysis. Studies carried out in solution by any conventional technique of electrochemistry are also possible in the solid state with the addition of complementary techniques. Indeed, POMs can also be used to modify the electrode surfaces to which they may impart remarkable catalytic properties towards various substrates. For example, the manufacture of POM-modified electrodes, according to various techniques (adsorption, electroplating, confinement in a conductive polymer or not, containment by sol-gel processes or by layer-by-layer procedures) allows to carry out fundamental studies of charge transfer in films, which is achieved by coupling electrochemistry with the quartz crystal microbalance. In summary, the systematic investigation of the electrochemical properties of new molecules of POMs for applications in electro-catalysis is the backbone of this project. The most promising systems will be selected and the focus will be on developing effective devices for the reduction of oxygen and nitrogen oxides and for the production of hydrogen in particular.

