



HAL
open science

De la condensation inorganique aux hybrides fonctionnalisés : structures, propriétés électrochimiques et réactivité supramoléculaire de nouveaux polyoxométallates à base de vanadium

Ibrahima Fa Bamba

► **To cite this version:**

Ibrahima Fa Bamba. De la condensation inorganique aux hybrides fonctionnalisés : structures, propriétés électrochimiques et réactivité supramoléculaire de nouveaux polyoxométallates à base de vanadium. Chimie de coordination. Université Paris-Saclay; Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire), 2023. Français. NNT : 2023UPASF037 . tel-04192057

HAL Id: tel-04192057

<https://theses.hal.science/tel-04192057v1>

Submitted on 31 Aug 2023

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.

De la condensation inorganique aux hybrides fonctionnalisés :
Structures, propriétés électrochimiques et réactivité supramoléculaire
de nouveaux polyoxométallates à base de vanadium.

*From inorganic condensation to functionalized hybrids: structures, electrochemical
properties, and supramolecular reactivity of new vanadium-based polyoxometalates.*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay et de l'université Félix Houphouët-
BOIGNY**

École doctorale n° 571, Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche **ILV** (Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS), sous la
direction de **Emmanuel CADOT**, professeur des universités-HDR, la co-direction de **Gildas
Komenan GBASSI**, professeur des universités-HDR

Thèse soutenue à Versailles, le 06 Juin 2023, par

Ibrahima Fa BAMBA

Composition du Jury

Membres du Jury avec voix délibérative

Anne-Marie GONCALVES Professeur des universités-HDR à l'UVSQ, ILV, Versailles	Présidente
Céline PICHON Chargée de Recherche CNRS-HDR LCC, Toulouse	Rapporteur & Examinatrice
Christophe VOLKRINGER Professeur des universités-HDR à Centrale de Lille et chercheur à UCCS	Rapporteur & Examineur
Eric MONFLIER Professeur des universités-HDR à l'UCCS, Lens	Examineur

Titre : De la condensation inorganique aux hybrides fonctionnalisés : structures, propriétés électrochimiques et réactivité supramoléculaire de nouveaux polyoxométallates à base de vanadium

Mots clés : Polyoxométallate • Vanadate • Structure • Electrochimie • RMN multinoyau • Chimie supramoléculaire.

Résumé : Ces dernières années, les oxydes moléculaires à base de vanadium ont montré leurs intérêts dans les dispositifs électrochimiques pour le stockage et la conversion de l'énergie en particulier. Toutefois, la littérature est peu abondante sur le développement de nouvelles méthodologies de synthèse pour la conception et l'étude de nouveaux systèmes redox et supramoléculaires. Le dénominateur commun de cette thèse est certainement la condensation des ions oxo $V^{4+/5+}$ en présence d'unités trivacantes $[X^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ ($X = As$ ou Sb) ou de ligands alcoxydes. Deux familles de composés ont été ainsi d'isolées et étudiées : les ions tungsto-vanadiques ou POMs mixtes et les hexa-vanadates hybrides de type Linqvist ou POMs hybrides. Tout d'abord, l'étude du système tungsto-vanadique a conduit à la formation de deux espèces *sandwich* à trois et six centres métalliques $V^{4+/5+}$ $[(H_2O)(VO)_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$ / $[(VO)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$ / $[(VO)_6(X^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$. En outre, selon la composition du milieu réactionnel, la formation d'anions de type Keggin $[As^{III}V_3W_9O_{39}]^{6-}$ a également été observée.

L'analyse structurale à l'état solide mais aussi en solution montre que la stéréo-activité de la paire libre d'électrons impose des contraintes locales quant à l'arrangement des unités $\{X^{III}W_9\}$ et la coordinence des atomes de vanadium. Enfin, l'étude spectro-électrochimique révèle l'existence de plusieurs états redox dans ces composés à valence mixte (V^{IV}/V^V).

Dans un second temps, l'étude des hexa-vanadates hybrides a permis d'isoler deux espèces exposant des groupements fonctionnels amino et azoture à partir de la déprotection des groupements BOC ou de la substitution des fonctions chloro terminal par des azotures. Le dérivé azido a ensuite été engagé dans une réaction de chimie click. Enfin, les propriétés supramoléculaires de type "hôte-invité" d'une série d'ions hybride $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ ($R = OH, NO_2, NH_2, t-Bu$) ont été étudiées en présence de cyclodextrines (α, β ou γ -CD). Les résultats montrent que la force de ces interactions résulte d'une subtile balance entre effet chaotrope et effet hydrophobe.

Title : From inorganic condensation to functionalized hybrids: structures, electrochemical properties, and supramolecular reactivity of new vanadium-based polyoxometalates.

Keywords : Polyoxometalate • Vanadate • Structure • Electrochemistry • Multinuclear RMN • Supramolecular chemistry.

Abstract : In recent years, molecular vanadium oxides, known as polyoxovanadates have shown their potential in electrochemical devices, particularly in energy storage and conversion processes. However, the literature is scarce on new synthesis methodologies allowing to design breakthrough redox and supramolecular systems. This thesis focuses on the condensation processes of $V^{4+/5+}$ ions in the presence of trivacant anions $[X^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ ($X = As$ or Sb) or in the presence of polyalkoxy ligands. Two classes of compounds have been isolated and studied: i) the tungsto-vanadates species or mixed POMs and ii) hybrid Linqvist-type hexa-vanadates or hybrid POMs. Firstly, the study of tungsto-vanadate ions led to the formation of two archetypical *sandwich*-type species with three and six $V^{4+/5+}$ centers. In addition, formation of Keggin-type anions $[As^{III}V_3W_9O_{39}]^{6-}$ was also observed.

Structural analysis (solid and liquid state) was consistent with hindrance constraints arising from the stereo-activity of the electrons lone pair of the XIII center. Furthermore, spectro-electrochemistry study revealed the existence of several redox states in these mixed valence compounds.

In a second part, hybrid hexavanadates system led to the isolation of two hybrid species exposing amino and azide functional groups through deprotection process of BOC groups or substitution of terminal chloro functions. Besides, the azido derivative was used in a click chemistry reaction. At last, host-guest supramolecular properties of a series of $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ species were investigated in the presence of cyclodextrins (CDs), showing that strength of the supramolecular interaction results in a slight balance between chaotropic and hydrophobic effects.

DEDICACES & REMERCIEMENTS

DEDICACES

Je tiens humblement à dédier cette thèse à

Allah, Le très Miséricordieux, Le Très-Haut, Le Très-Grand, Le Clément, L'Omniscient et L'Omnipotent, pour avoir permis à ce travail d'aboutir. Je suis reconnaissant pour les bénédictions et les opportunités qu'il m'a offertes tout au long de ce voyage, ainsi que pour Sa guidance et Sa protection.

À mes frères et sœurs

À ma femme Sétou Konate BAMBA

À mes enfants, Mahoua, Noura et Sarah

À mes parents qui m'ont transmis des valeurs africaines telles que le travail acharné et la persévérance. Leurs enseignements ont été une source d'inspiration et de motivation pour moi tout au long de mon parcours. Aujourd'hui, je partage avec vous ces pensées positives qui font référence à leur enseignement en matière de travail.

Dans notre parcours académique, nous avons fait face à de nombreux défis. En revanche, pour les surmonter, il a fallu faire preuve de persévérance et de travail acharné afin d'atteindre les résultats escomptés, parmi lesquelles, l'aboutissement de cette thèse.

En Afrique de l'Ouest, notamment dans la communauté Malinké, il existe de nombreuses énonciations intéressantes transmises par nos anciens qui soulignent l'importance du travail acharné pour atteindre ses objectifs.

Prenons l'exemple du Mali où l'on utilise l'expression « Le chemin est long, mais seul le travail peut le raccourcir » pour évoquer l'importance du travail acharné.

Cette citation trouve également son écho en Côte d'Ivoire à travers un titre emblématique du célèbre chanteur Alpha Blondy, qui dit : « Quelle que soit la taille de la marmite, il y aura toujours un couvercle pour la fermer ».

Ces deux citations mettent en lumière l'idée que le chemin de la réussite est ardu et qu'elle nécessite un engagement soutenu

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les universités Félix Houphouët-Boigny et Paris-Saclay, ainsi qu'à l'Institut Lavoisier de Versailles, UMR-CNRS 8180, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe MIM (Molécules, Interactions, Matériaux). Ces institutions m'ont offert des ressources et des soutiens précieux tout au long de mes années de recherche. Je tiens également à remercier le gouvernement de la Côte d'Ivoire pour avoir financé mon projet à travers son Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les membres de mon jury de thèse : Céline Pichon, Chargée de Recherche CNRS-HDR LCC, Christophe Volkringer, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille, Eric MONFLIER, Professeur à l'Université d'Artois et Anne-Marie Goncalvès, Professeur à l'UVSQ, pour leur temps, leur attention et leur expertise.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes directeurs de thèse, le Professeur Emmanuel Cadot et le Professeur Gildas Komenan Gbassi, pour leur acceptation de me superviser et pour leur patience, leur soutien et leurs précieux conseils tout au long de ma recherche. Leurs orientations ont été déterminantes pour la réussite de ce travail et pour surmonter les défis auxquels j'ai été confronté.

De plus, je tiens à remercier mes encadrants, en particulier le Dr Clément Falaise, sans qui ce projet n'aurait pas pu aboutir. Son aide, sa clairvoyance et ses précieux conseils tout au long de ce voyage ont été inestimables. Je tiens également à remercier le Dr Mohamed Haouas pour sa supervision et son aide pour réaliser des mesures RMN multi-nucléaire (^{17}O , ^{51}V et ^{183}W) en solution.

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'avancement de cette thèse. Le Dr Jérôme Marrot pour la résolution des nombreuses structures présentées dans ce manuscrit, Nathalie Leclerc et Flavien Bourdreux pour les analyses élémentaires (ATG, ICP), Mathieu Fregnaud pour les analyses XPS, le Professeur David Landy pour les mesures ITC, et le Dr. William Shepard pour

DEDICACES & REMERCIEMENTS

l'enregistrement de certaines structures cristallines complexes sur la ligne PX2 du synchrotron SOLEIL.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement mes collègues du laboratoire : Soumaya, Sa, Maxence, Ali, Cédric, Mai, Sanchari, avec qui j'ai partagé de nombreux moments de travail et d'échanges scientifiques enrichissants. Leur amitié et leur bonne humeur ont été des facteurs déterminants pour garder le moral dans les moments difficiles.

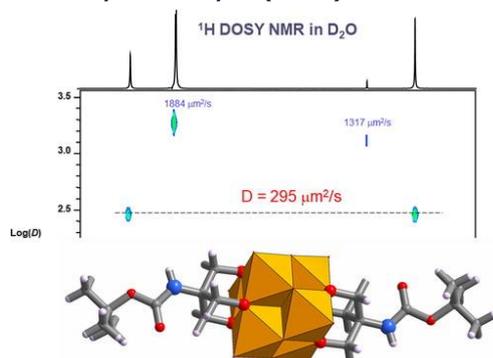
Je ne saurais terminer sans exprimer ma gratitude envers mes proches et ma famille pour leur soutien indéfectible.

En conclusion, je souhaiterais rappeler un proverbe africain qui dit que « un seul doigt ne peut pas attraper un caillou ». Je suis convaincu que cette thèse n'aurait pas été possible sans l'implication et le soutien de chacun d'entre vous.

PUBLICATIONS

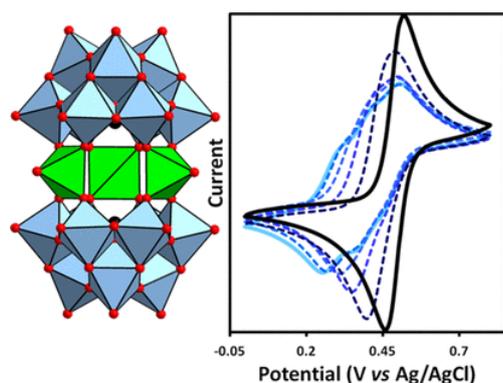
Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont conduit à la publication des articles suivants :

Bamba, I. F.; Falaise, C.; Gbassi, G. K.; Atheba, P.; Haouas, M.; Cadot, E. N-Tert-Butoxycarbonyl (BOC) Protected $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_2\}_2]^{2-}$: Synthesis, Structural



Characterization, and Solution Behavior. *J. Coord. Chem.* 2020, 73 (17–19), 2567–2578. <https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1830074>.

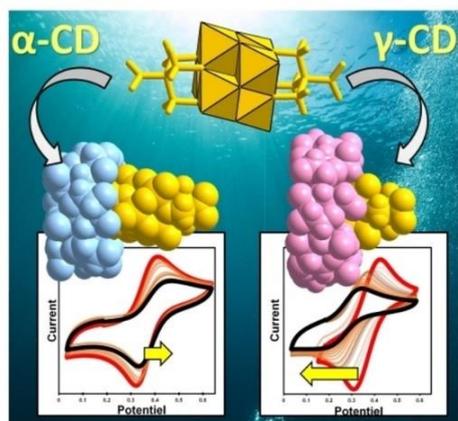
Bamba, I. F.; Falaise, C.; Marrot, J.; Atheba, P.; Gbassi, G.; Landy, D.; Shepard, W.; Haouas, M.; Cadot, E. Host-Guest Complexation Between Cyclodextrins and Hybrid



Hexavanadates: What Are the Driving Forces? *Chem. – Eur. J.* 2021, 27 (62), 15516–15527.

<https://doi.org/10.1002/chem.202102684>.

Bamba, I. F.; Falaise, C.; Marrot, J.; Grossi, G. K.; Atheba, P.; Guillot, R.; Haouas, M.; Cadot, E. Revisiting the Three Vanadium Sandwich-Type Polyoxometalates:



Structures, Solution Behavior, and Redox Properties. *Inorg. Chem.* 2022, 61 (21), 8309–8319.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00776>.

Tableau des matières

DEDICACES	2
REMERCIEMENTS	3
PUBLICATIONS	6
TABLEAU DES MATIERES	7
INTRODUCTION GENERALE	11
-CHAPITRE I- REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES	16
I. GENERALITE SUR LES POLYOXOMETALLATES : DES OXYDES METALLIQUES MOLECULAIRES	17
I.1 INTRODUCTION GENERALE SUR LES POLYOXOMETALLATES	17
I.1.1 DEFINITION	17
I.1.2 REPRESENTATION ET CLASSES STRUCTURALES DES POLYOXOMETALLATES	17
I.2 ISOPOLYANIONS (IPAs)	18
I.2.1 ISOPOLYANIONS A BASE DE TUNGSTENE OU MOLYBDENE	19
I.2.2 ISOPOLYANOINS A BASE DE V	23
I.2.2.1 Préliminaires	23
I.2.2.2 Les isopolyoxovanadates à base de vanadium (V)	24
I.2.2.3 Les isopolyoxovanadates à valences mixtes (V ^V /V ^{IV})	26
I.3 LES HETEROPOLYANIONS	28
I.3.1 HETEROPOLYOXONIONS A BASE DE W ET MO	28
I.3.1.1 Cas de l'ion phospho-molybdate	29
I.3.2 POMS A L'ETAT SOLIDE	31
I.3.3 DESCRIPTION DE L'ION ARCHETYPE DE KEGGIN : M/X = 12/1	31
I.3.3.1 Stabilité hydrolytique des hétéropolyanions de type Keggin : cas du silicotungstate.	33
I.3.3.2 Les espèces trivacantes de type A-{XW ₉ } et B-{XW ₉ }	34
I.3.3.3 Effet d'une paire non liante d'électrons portée par l'hétéroélément X.	35
I.3.4 DESCRIPTION DE L'ARCHETYPE DE DAWSON	37
I.3.4.1 Stabilité hydrolytique des anions de Dawson : cas du phosphotungstate	38
I.3.5 LES HETEROPOLYOXOVANADATES	39
I.3.5.1 Les hétéropolyoxovanadates construits autour des hétéroatomes	40
I.3.5.2 Description structurale de l'anion [H ₅ P ^V V ₁₄ V ₄₂ O ₄₂] ⁴⁻	40
I.3.5.3 Hétéropolyoxovanadates assemblés autour de métaux de transition	41
I.3.5.4 Hétéropolyoxovanadates substitués par des éléments du groupe 14 et 15.	42
I.4 POLYOXOMETALLATES MIXTES W/V ET Mo/V	45
I.4.1 ACTION DE VANADATE SUR L'ANION TRIVACANT A-α-[SiW ₉ O ₃₄] ¹⁰⁻	47
I.4.2 ACTION DE VANADATE SUR L'ION DAWSON HEXAVACANT A-[P ₂ W ₁₂ O ₄₈] ¹⁴⁻	48
I.4.3 ACTION DES IONS VANADATE SUR L'ION TRIVACANT B-A-[XW ₉ O ₃₃] ⁹⁻ (X = As, Sb, Bi)	49
I.5 CHIMIE DES BLEUS DE MOLYBDENE ET DES IONS KEPLERATE	50
I.5.1 LA RESOLUTION DU MYSTERE DU « BLEU MOLYBDENE » ET DECOUVERTE DES ROUES GEANTES	51
I.5.2 DES ROUES DE BIELEFELD GEANTES AUX CAPSULES SPHEROÏDALES GEANTES.	54
II. DES POMS ENTIEREMENT INORGANIQUES AU POMS HYBRIDES	55
II.1 STRATEGIES DE GREFFAGE COVALENT DES FRAGMENTS ORGANIQUES	57
II.2 PLATEFORME HYBRIDE DE TYPE POM-ANDERSON	59
II.2.1 FONCTIONNALISATION DES POLYOXOANIONS DE TYPE ANDERSON PAR DES LIGANDS TRIOLS	59
II.2.2 POST-FONCTIONNALISATION DES PLATEFORMES DE TYPE ANDERSON	60
II.3 PLATEFORME HYBRIDE DE TYPE DAWSON	60
II.3.1 FONCTIONNALISATION DES POLYANIONS DE DAWSON PAR DES LIGANDS TRIOLS	60
II.4 PLATEFORME HYBRIDE DE TYPE LINDQVIST	62
II.4.1 FONCTIONNALISATION DES IONS {V ₆ O ₁₉ } PAR DES LIGANDS TRIOLS	62
II.4.2 CAS PARTICULIER AVEC LE LIGAND TRIS (HOCH ₂) ₃ C-NH ₂	64
II.4.3 POST-FONCTIONNALISATION DES HYBRIDES DE TYPE LINDQVIST A BASE DE VANADIUM	65
III. LES PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES	66
III.1 ACIDITE DE BRØNSTED	67
III.2 PROPRIETES REDOX DES POLYOXOMETALLATES	68
III.3 APPLICATIONS DES POLYOXOMETALLATES	69

SOMMAIRE

III.3.1	POVs EN CATALYSE	69
III.3.2	LES POVS POUR L'ENERGIE : BATTERIE LI-ION (LIB) ET REDOX FLOW (RFB)	70
III.3.2.1	Les POVs dans les Batteries Li-ion (LIB)	70
III.3.2.2	Les POVs comme composants actifs dans les dispositifs de type batteries redox flow (RFB)	72
III.3.3	LE MAGNETISME DES POVS	74
III.3.4	L'ACTIVITE BIOLOGIQUE DES POVS	75
IV.	CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE ET POLYOXOMETALLATES	76
IV.1	CYCLODEXTRINES (CDS) ET POMS	77
IV.1.1	UN PEU D'HISTOIRE	77
IV.1.2	DEFINITION ET STRUCTURE DE CDS.	77
IV.1.3	PROPRIETES SUPRAMOLECULAIRES DES CDS	78
IV.1.4	APPLICATIONS	79
IV.1.5	ETUDES DES COMPLEXES D'INCLUSION	80
IV.1.5.1	Stœchiométrie des adduits hôte-invité	81
IV.2	COMPLEXES D'INCLUSION A BASE DE CDS ET POMS	82
IV.2.1	POMS ET « L'EFFET HYDROPHOBE »	83
IV.2.2	ASSOCIATION PAR « L'EFFET CHAOTROPIQUE »	84
V.	CONCLUSION DU REPERE BIBLIOGRAPHIQUE	89
VI.	RÉFÉRENCES	90
LISTE DES TABLEAUX		104
LISTE DES FIGURES		104
-CHAPITRE II- FORMATION DE POLYOXOMETALLATES MIXTES PAR LA CONDENSATION DE VANADATE SUR L'ION TRIVACANT B-α-[XW₉O₃₃]⁹⁻		108
AVEC X= AS^{III} ET SB^{III}		108
I.	INTRODUCTION	110
II.	PARTIE EXPERIMENTALE	113
II.1.	PREPARATION DU POLYANION REDUIT [(H₂O)(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻	113
II.2.	PREPARATION DES POLYANIONS REDUITS [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ AVEC X = AS ET SB	113
II.3.	PREPARATION DES ANIONS OXYDES [(V^{VO})₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ (X = AS ET SB) PAR OXYDATION ELECTROCHIMIQUE	114
II.4.	PREPARATION DES ANIONS [(V^{IV}O)₆(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁶⁻ (X = AS ET SB) PAR SYNTHESE HYDROTHERMALE	115
II.5.	PREPARATION DE L'ANION B-α-(1,4,9)-[(As^{III}W₉V^V₃O₃₉)⁶⁻	116
II.6.	PREPARATION DE L'ANION B-α-(1,4,9)-[(As^{III}W₉V^{IV}₃O₃₉)⁹⁻	117
II.7.	PREPARATION DE L'ANION A-α-(1,2,3)-[(As^VW₉V^V₃O₄₀)⁶⁻	117
III.	LES SYSTEMES SANDWICH DE TYPE HERVE	118
III.1.	SYNTHÈSE DES POLYANIONS MIXTES [(H₂O)(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ ET [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻	118
III.2.	PREPARATION ELECTROCHIMIQUE DES POLYANIONS MIXTES [(V^{VO})₃(SB^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻	120
III.3.	ETUDE STRUCTURALE	121
III.3.1.	DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	121
III.3.2.	DESCRIPTION STRUCTURALE DES POLYANIONS [(V ^{VO}) ₃ (X ^{III} W ₉ O ₃₃) ₂] ⁹⁻ ET [(V ^{IV} O) ₃ (X ^{III} W ₉ O ₃₃) ₂] ¹²⁻	122
III.3.3.	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE [(H ₂ O)(V ^{IV} O) ₃ (As ^{III} W ₉ O ₃₃) ₂] ¹²⁻	123
III.3.4.	CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	125
III.4.	CARACTERISATION PAR RMN MULTI-NOYAUX DES POLYANIONS OXYDES DE TYPE HERVE	126
III.4.1.	SUIVI DE LA CONVERSION DU POLYANION OXYDE C _{2v} EN ESPECE D _{3h} PAR RMN	129
III.5.	ÉTUDE DE LA STABILITE HYDROLYTIQUE DES POLYANIONS OXYDES D_{3h}	130
III.6.	ETUDES DES PROPRIETES REDOX DES POLYANIONS [(VO)₃(XW₉O₃₃)₂]^{9/12-}	131
III.7.	ETUDES DES PROPRIETES REDOX DU POLYANION [(H₂O)(VO)₃(ASW₉O₃₃)₂]¹²⁻	134
IV.	SYNTHESE PAR VOIE HYDROTHERMALE DES POLYANIONS DE TYPE « HERVE » CONTENANT SIX CENTRES DE V.	134
IV.1.1.	SYNTHESE DES POMS DE TYPE HERVE [(XW ₉ O ₃₃) ₂ (VO) ₆] ⁶⁻ CONTENANT SIX CENTRES DE V.	135
IV.1.2.	COMPARAISON STRUCTURALE DES ARRANGEMENTS [(VO) ₃ (XW ₉ O ₃₃) ₂] ¹²⁻ ET [(VO) ₆ (ASW ₉ O ₃₃) ₂] ⁶⁻	136
IV.1.3.	COMPARAISON DES SPECTRES IR DES POLYANIONS [(VO) ₃ (XW ₉ O ₃₃) ₂] ¹²⁻ ET [(VO) ₆ (ASW ₉ O ₃₃) ₂] ⁶⁻	137
IV.1.4.	ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DU POLYANION [(VO) ₆ (ASW ₉ O ₃₃) ₂] ⁶⁻	138
IV.1.5.	PROPRIETES ELECTRONIQUES DU COMPLEXE [(ASW ₉ O ₃₃) ₂ (V ^{IV} O) ₆] ⁶⁻	139

SOMMAIRE

V. UN POLYANION MIXTE DE TYPE KEGGIN AVEC UNE CARENCE EN OXYGENE : CAS DE L'ION	
[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻	141
V.1. SYNTHÈSE DES POLYANIONS MIXTES [As^{III}W₉V^VO₃₉]⁶⁻ ET [As^{III}W₉V^{IV}O₃₉]⁹⁻	141
V.2. DESCRIPTION STRUCTURALE DU POLYANION K₆-A-(1,4,9)-[As^{III}V₃W₉O₃₉]•14H₂O	143
V.2.1. ÉTUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	143
V.2.2. ANALYSE DE LA STRUCTURE CALCULÉE	144
V.3. SPECTROSCOPIE IR DES POLYANIONS α-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻, α-[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ ET	
[(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻	144
V.4. ANALYSE XPS DU POLYANION [As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻	146
V.5. CARACTÉRISATION PAR RMN MULTI-NOYAUX DES POLYANIONS [As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻, [As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ ET	
[(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻	147
V.5.1. ANALYSE PAR RMN ⁵¹ V DES POLYANIONS (1,4,9)-[As ^{III} W ₉ V ^V ₃ O ₃₉] ⁶⁻ , (1,2,3)-[As ^V W ₉ V ^V ₃ O ₄₀] ⁶⁻ ET	
[(V ^{VO}) ₃ (As ^{III} W ₉ O ₃₃) ₂] ⁹⁻	147
V.5.2. ANALYSE PAR RMN ¹⁸³ W	148
V.5.3. ANALYSE PAR RMN ¹⁷ O	149
V.5.3.1. Étude de la stabilité hydrolytique du polyanion [As ^{III} W ₉ V ^V ₃ O ₃₉] ⁶⁻	151
V.5.3.2. Propriétés redox du polyanion (1,4,9)-[As ^{III} W ₉ V ^V ₃ O ₃₉] ⁶⁻	151
V.5.4. DELOCALISATION ÉLECTRONIQUE AU SEIN DU POLYANION [As ^{III} W ₉ V ₃ O ₃₉] ^{N-}	153
VI. CONCLUSION	155
VII. RÉFÉRENCES	157
LISTE DES TABLEAUX	159
LISTE DES FIGURES	159
ANNEXE 1	162
-CHAPITRE III - SYNTHÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST	168
I. INTRODUCTION	170
II. PARTIE EXPÉRIMENTALE	172
II.1 PRÉPARATION DU COMPOSÉ TBA₂[V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-NH(BOC)}₂]•2DMA	172
II.2 PRÉPARATION DU COMPOSÉ Na₂[V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-NH(BOC)}₂]•6H₂O	172
II.3 PRÉPARATION DU COMPOSÉ [V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-NH₃}₂]•2H₂O	173
II.4 PRÉPARATION DU COMPOSÉ TBA₂[V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-C₂H₃NO-Cl}₂]	173
II.5 PRÉPARATION DU COMPOSÉ TBA₂[V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-C₂H₃NO-N₃}₂]	174
II.6 PRÉPARATION DU COMPOSÉ TBA₂[V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-C₂H₃NO-N₃(FC)}₂]	174
II.7 PRÉPARATION DU COMPOSÉ TBA₂[V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-C₂H₃NO-N₃(BDP)}₂]	175
III. SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET DEPROTECTION DES FONCTIONS AMINE DU POLYANION	
[V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-NH(BOC)}₂]²⁻	175
III.1 SYNTHÈSE DU COMPOSÉ TBA₂[V₆-NH(BOC)]•2DMA	175
III.2 DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSÉ TBA₂[V₆-NH(BOC)]•2DMA PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	176
III.3 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DU SOLIDE TBA₂[V₆-NH(BOC)]•2DMA	178
III.4 CARACTÉRISATION EN SOLUTION PAR RMN MULTI-NOYAUX DU COMPOSÉ TBA₂[V₆-NH(BOC)]•2DMA DISSOUS DANS L'ACÉTONITRILE	179
III.5 PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DU SEL DE SODIUM Na₂[V₆-NH(BOC)] OBTENU PAR MÉTATHÈSE	180
III.6 ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	181
III.7 PROPRIÉTÉ REDOX DU POLYANION V₆-NH(BOC)	182
III.8 DEPROTECTION DES FONCTIONS AMINE DU POLYANION V₆-NH(BOC)	184
III.8.1 COMPARAISON RMN ¹⁵ N ET ⁵¹ V DES COMPOSÉS V ₆ -NH(BOC) ET V ₆ -NH ₂	186
IV. SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET POST-FONCTIONNALISATION D'UN POLYANION	
HEXAVANADATE CONTENANT DEUX FONCTIONS AZOTURE	186
IV.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPOSÉ [V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-C₂H₃NO-Cl}₂]²⁻	187
IV.1.1 PRÉPARATION DU COMPOSÉ [V ₆ O ₁₃ {(OCH ₂) ₃ C-C ₂ H ₃ NO-Cl} ₂] ²⁻	187
IV.1.2 DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSÉ [V ₆ O ₁₃ {(OCH ₂) ₃ C-C ₂ H ₃ NO-Cl} ₂] ²⁻	187
IV.1.3 CARACTÉRISATION DU COMPOSÉ V ₆ -C ₂ H ₃ NO-Cl EN SOLUTION PAR RMN MULTI-NOYAUX	189
IV.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPOSÉ [V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-C₂H₃NO-N₃}₂]²⁻	191
IV.2.1 DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSÉ [V ₆ O ₁₃ {(OCH ₂) ₃ C-C ₂ H ₃ NO-N ₃ } ₂] ²⁻	191

SOMMAIRE

IV.2.2	ANALYSE DU SPECTRE INFRA-ROUGE DU COMPOSE $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3\}_2]^{2-}$	192
IV.2.3	CARACTERISATION DU COMPOSE $V_6-C_2H_3NO-N_3$ EN SOLUTION PAR RMN MULTI-NOYAUX	192
IV.3	POST-FONCTIONNALISATION DU COMPOSE $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3\}_2]^{2-}$ AVEC UN MOTIF ELECTRO-ACTIF A BASE DE FERROCENE	193
IV.3.1	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3-FC\}_2]^{2-}$	194
IV.3.2	CARACTERISATION DU COMPOSE $V_6-C_2H_3NO-N_3-FC$ EN SOLUTION PAR RMN MULTI-NOYAUX	195
IV.3.3	ÉTUDE EN SOLUTION PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUES DE $[V_6O_{13}(TRIS-FC)_2]^{2-}$	197
V.	CONCLUSIONS	198
VI.	REFERENCES	199
	LISTE DES TABLEAUX	201
	LISTE DES FIGURES	201
	ANNEXE 3 . SPECTRE RMN ^{13}C DU COMPOSE $TBA_2[V_6-NH(BOC)]\bullet 2DMA$	203
	ANNEXE 3 .SPECTRES FT-IR $DETBA_2(V_6-TRIS-CL)$ $DETBA_2(V_6-TRIS-CL)$	203
	ANNEXE 3 . SPECTRES RMN 1H DE $TBA_2(V_6-TRIS-N_3)$ ET DE $TBA_2(V_6-TRIS-CL)$.	204
	ANNEXE 3 . SPECTRES RMN ^{51}V DE $TBA_2(V_6-TRIS-N_3)$ ET DE $TBA_2(V_6-TRIS-CL)$.	204
	ANNEXE 3 . SPECTRES RMN ^{13}C DE $TBA_2(V_6-TRIS-CL)$ ET $TBA_2(V_6-TRIS-N_3)$.	205
	ANNEXE 3 . SPECTRES FT-IR DE $TBA_2(V_6-TRIS-FC)$ ET DE $TBA_2(V_6-TRIS-N_3)$.	206
	-CHAPITRE IV-ASSOCIATIONS SUPRAMOLÉCULAIRES ENTRE LES POLYANIONS HYBRIDES DE TYPE LINDQVIST ET LES CYCLODEXTRINES	207
I.	INTRODUCTION	209
II.	PARTIE EXPERIMENTALE	211
II.1	PROTOCOLLES DE SYNTHESSES DES COMPLEXES « HOTE-INVITE »	211
III.	DESCRIPTION STRUCTURALE DES COMPLEXES « HOTE-INVITE »	214
III.1	DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	214
III.1.1	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE $V_6-NO_2@α-CD$	214
III.1.2	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE $V_6-NO_2@β-CD$	216
III.1.3	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE $V_6-CH_2OH@2β-CD$	217
III.1.4	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE $V_6-NH(BOC)@2β-CD$	218
III.1.5	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE $V_6-NO_2@2γ-CD$	219
III.1.6	DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPOSE $V_6-CH_2OH@2γ-CD$	221
III.1.7	COMPARAISON DES COMPLEXES D'INCLUSION AVEC LE DERIVE NITRO	221
IV.	ÉTUDES DES PROCESSUS D'ASSOCIATION SUPRAMOLECULAIRE EN SOLUTION	222
IV.1	TITRAGES CALORIMETRIQUES ISOTHERMES (ITC)	222
IV.2	SPECTROSCOPIE RMN	225
IV.2.1	EXPERIENCES DE TITRATION SUIVI PAR RMN 1H	225
IV.2.1.1	Etude des systèmes $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}/α-CD$	225
IV.2.1.2	Etude des systèmes $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}/β-CD$	227
IV.2.1.3	Etude des systèmes $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}/γ-CD$	228
IV.2.2	ÉTUDE COMPARATIVE PAR SPECTROSCOPIE RMN DOSY	229
IV.2.3	RMN ROESY DE QUELQUES SYSTEMES « HOTE-INVITE »	230
IV.3	ÉTUDE EN SOLUTION PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUES DES COMPLEXES HOTE-INVITE	232
IV.3.1	COMPORTEMENT DES HEXAVANADATES HYBRIDES EN PRESENCE DE CYCLODEXTRINES	232
IV.3.2	DETERMINATION DES CONSTANTES D'ASSOCIATION	234
IV.4	CONCLUSION	236
V.	RÉFÉRENCES	238
	LISTE DES TABLEAUX	240
	LISTE DES FIGURES	240
	ANNEXE 4 : CALORIMETRIE PAR TITRAGE ISOTHERME	242
	ANNEXE 4 : ÉLECTROCHIMIE	244
	-CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES-	249

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Aujourd'hui, la part des énergies vertes dans le mix-énergétique de la production mondiale est encore à un faible niveau. Cependant, leur part ne cesse de monter en puissance et pour certaines d'entre elles, très rapidement (comme le photovoltaïque et l'éolien). Dans ce contexte, le stockage de l'énergie devient un enjeu majeur pour pallier les problèmes d'intermittences liés à ces énergies. De plus, la nécessité de parvenir à la neutralité carbone à l'horizon 2050 repose sur des réflexions permettant de repenser en profondeur les systèmes énergétiques actuels, en réduisant la dépendance aux énergies fossiles et en développant de nouvelles technologies. Toutefois, les batteries Li-ion actuellement utilisées dans la mobilité électrique présentent des limites en termes de durabilité, de disponibilité des matériaux et de recyclage. Pour répondre à ces enjeux, il est nécessaire de développer de nouvelles voies de stockage ou de conversion de l'énergie. Ainsi, pour le stockage de l'énergie électrique, il est impératif de concevoir de nouveaux types de batteries utilisant des matériaux durables comme électrode, abondants et peu toxiques. Parmi ces matériaux, les oxydes moléculaires (POMs) pourraient jouer un rôle important dans cette quête, car leur robustesse, leur capacité à échanger un grand nombre d'électrons et leur facilité de mise en œuvre en font des candidats privilégiés comme composants actifs dans les dispositifs électrochimiques.

Ces dernières années, la chimie des polyoxométallates à base de vanadium a connu un renouveau en raison de leurs propriétés redox remarquables. Ces propriétés offrent des applications potentielles dans de nombreux domaines, tels que le stockage de l'énergie (batterie Li-ion, batterie à flux redox),^{1,2} la catalyse (activation de O₂, régénération de H₂),³ la médecine⁴⁻⁷ et le magnétisme.^{8,9} En comparant, avec les analogues molybdiques ou tungstiques, le potentiel redox du couple V^{IV}/V^V est généralement plus élevé, notamment dans les vanadates où la masse atomique plus faible du vanadium (V : 50.94 g/mol) par rapport au molybdène (Mo : 95.96 g/mol) et au tungstène (W : 183,84 g/mol) confère aux systèmes électrochimiques V^{IV}/V^V des densités d'énergie gravimétriques plus élevées, intéressantes dans la conception de dispositifs électrochimiques embarqués. En outre, les dérivés réduits peuvent être obtenus facilement par la protonation des atomes d'oxygène pontants du squelette

INTRODUCTION GÉNÉRALE

métal-oxo de ces anions, dont le processus peut être couplé à celui de transfert d'électrons.

Dans ce contexte, notre équipe de recherche à l'Institut Lavoisier de Versailles s'est investie dans cette démarche prospective en développant de nouvelles méthodologies de synthèse en milieu aqueux. Ces méthodologies permettent, d'une part, la synthèse et la caractérisation de nouveaux polyoxométallates mixtes contenant du vanadium, et d'autre part, la préparation de nouvelles plateformes hybrides de type Lindqvist. L'objectif de ces développements est d'étudier le comportement en solution de ces espèces mixtes W/V en réalisant une étude approfondie sur la chimie supramoléculaire des hexavanadates, en présence de cyclodextrine dans le cadre de ce mémoire. Ces travaux de thèse sont présentés dans ce manuscrit selon quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce mémoire, intitulé « repères bibliographiques », se concentre sur une étude bibliographique liée au sujet des processus de polycondensation des polyoxoanions, leurs fonctionnalisations et leur chimie supramoléculaire en présence de cyclodextrines. Il donne un aperçu des avancées de la recherche dans ce domaine et des contributions des chercheurs antérieurs.

Le second chapitre présente la formation de polyoxométallates mixtes à partir de la condensation de vanadates sur des sous-unités trivacantes de type $B-\alpha-[XW_9O_{33}]^{9-}$ où $X = As$ ou Sb . Ce chapitre décrit les méthodologies utilisées pour la synthèse et la caractérisation de ces polyoxométallates, ainsi que leur structure cristalline. Ces systèmes présentent une grande variété de nucléarité selon les conditions. Des systèmes *sandwich* de type Hervé contenant trois ou six unités VO^{2+} ont été isolés. Ces systèmes contenant des centres réduits $V(IV)$ répondent aux formules $[(XW_9O_{33})_2(V^{IV}O)_3]^{12-}$ et $[(XW_9O_{33})_2(V^{IV}O)_6]^{6-}$ avec $X = As$ ou Sb . Ils peuvent être oxydés pour conduire à deux isomères $[(XW_9O_{33})_2(V^VO)_3]^{12-}$ de symétrie C_{2v} ou D_{3h} correspondant respectivement au composé cinétique et thermodynamique résultant du processus de condensation. Enfin, un composé de type Keggin a également été isolé et caractérisé, $B-\alpha-[AsW_9V_3O_{39}]^{9-}$ dont la particularité est de contenir 39 atomes d'oxygène au lieu des 40 généralement présents dans l'archétype commun.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le troisième chapitre de ce mémoire rend compte de la conception de nouveaux systèmes hybrides à base de vanadium de type Lindqvist. Ce chapitre décrit les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation d'ions hexavanadates hybrides contenant des groupes fonctionnels exposés de type amino $-NH_2$ ou azoture $-N_3$. De par la présence de ces groupes fonctionnels, ces composés constituent chacun une véritable plateforme de synthèse, chacune extrêmement prometteuse pour le développement d'une chimie peptidique ou « click ».

Le quatrième et dernier chapitre traite des associations supramoléculaires entre ces polyanions hybrides de type Lindqvist et les cyclodextrines natives (α -, β - et γ -CDs). Ce chapitre décrit l'ensemble des expériences menées et leur analyse dans l'évaluation des interactions entre les CDs et les hexavanadates hybrides dérivés de Lindqvist, ainsi que les résultats obtenus.

Références:

- (1) Anjass, M.; Lowe, G. A.; Streb, C. Molecular Vanadium Oxides for Energy Conversion and Energy Storage: Current Trends and Emerging Opportunities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (14), 7522–7532.
- (2) VanGelder, L. E.; Kosswattaarachchi, A. M.; Forrestel, P. L.; Cook, T. R.; Matson, E. M. Polyoxovanadate-Alkoxide Clusters as Multi-Electron Charge Carriers for Symmetric Non-Aqueous Redox Flow Batteries. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (6), 1692–1699.
- (3) Fertig, A. A.; Brennessel, W. W.; McKone, J. R.; Matson, E. M. Concerted Multiproton–Multielectron Transfer for the Reduction of O₂ to H₂O with a Polyoxovanadate Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (38), 15756–15768.
- (4) Aureliano, M.; Gumerova, N. I.; Sciortino, G.; Garribba, E.; Rompel, A.; Crans, D. C. Polyoxovanadates with Emerging Biomedical Activities. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *447*, 214143.
- (5) Crans, D. C. Enzyme Interactions with Labile Oxovanadates and Other Polyoxometalates. *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16* (1–2), 35–76.
- (6) Rehder, D. The Bioinorganic Chemistry of Vanadium. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (2), 148–167.
- (7) Butler, A.; Carrano, C. Coordination Chemistry of Vanadium in Biological Systems. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *109* (1), 61–105.
- (8) Daniel, C.; Hartl, H. A Mixed-Valence V^{IV}/V^V Alkoxo-Polyoxovanadium Cluster Series [V₆O₈(OCH₃)₁₁]^{N+/-}: Exploring the Influence of a μ-Oxo Ligand in a Spin Frustrated Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (14), 5101–5114.
- (9) Batchelor, L. J.; Shaw, R.; Markey, S. J.; Helliwell, M.; McInnes, E. J. L. An All-Vanadium (III) Hexametalate Lindqvist Structure and Its Chromium and Iron Analogues. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (19), 5554–5557.

-CHAPITRE I-
REPÈRES
BIBLIOGRAPHIQUES

I. Généralité sur les polyoxométallates : des oxydes métalliques moléculaires

I.1 Introduction générale sur les polyoxométallates

I.1.1 Définition

Les polyoxométallates (POMs) constituent une classe unique de clusters métal-oxo inorganiques, composés principalement de métaux de transition tels que Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , Ta^{V} , Nb^{V} dans leur état d'oxydation le plus élevé.¹ Ces derniers présentent une grande flexibilité en termes de propriétés physiques et chimiques. D'une façon générale, ils sont obtenus par polycondensation de l'ion tétraoxométallate $[\text{MO}_4]^{n-}$ en milieu acide, permettant d'accéder à une famille de composé caractérisée par des formes, des tailles et des symétries extrêmement variées. Les POMs suscitent un intérêt croissant du monde de la recherche, car ils présentent entre autres deux caractéristiques principales : i) de larges propriétés structurales, dues à la versatilité du mode de coordination des atomes d'oxygène dans leur structure métal-oxo, et ii) la capacité à inclure dans leur charpente métal-oxo la plupart des éléments du tableau périodique permettant d'atteindre un grand nombre de propriétés physiques et chimiques.

I.1.2 Représentation et Classes structurales des Polyoxométallates

Les POMs sont souvent représentés schématiquement sur la base de modèles polyédriques, car cela permet une meilleure lisibilité de la structure, plutôt qu'une représentation en mode éclaté (boule-et-bâton) qui a l'avantage de représenter les liaisons chimiques, mais l'inconvénient d'être vite illisible lorsque le nombre d'atomes devient trop important. Dans la représentation polyédrique, les cations métalliques occupent généralement les centres des polyèdres et les atomes d'oxygène sont situés à leurs sommets. Selon une classification historique, les POMs se répartissent généralement en trois catégories structurales ou familles. Les isopolyoxométallates, également connus sous le nom d'isopolyanions qui sont constitués du même type de cations métalliques et d'atomes d'oxygène, alors que les composés de la seconde

catégorie, présentent des structures plus complexes et les ions moléculaires qui en dérivent sont assemblés autour d'un oxoanion. Il s'agit des hétéropolyoxométallates ou hétéropolyanions, dans lesquels les oxoanions construits à partir d'un élément du bloc p peuvent être entre autres des groupes tétraédriques comme le phosphate ou silicate PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , des groupes trigonaux (AsO_3^{3-} , BiO_3^{3-} , etc.), ou des groupes octaédriques (IO_6^{5-}). Enfin, la troisième famille de POMs est composée des « bleus de molybdènes » appelés POMs « géants », décrits pour la première fois par Scheele en 1783.² En reprenant d'anciens travaux, Achim Müller et son équipe ont synthétisé et caractérisé structuralement un premier archétype de haute nucléarité $\{\text{Mo}_{154}\}$. Ainsi, le mystère des « bleus de molybdène » était élucidé.³ En 1995, la même équipe découvrait un nouveau type structural composé de 132 atomes de Molybdène $\{\text{Mo}_{132}\}$, appelé Keplerate en mémoire aux travaux de topologie de Joseph Kepler. La structure de ce premier ion moléculaire révèle une topologie de sphère creuse de très haute symétrie.

I.2 Isopolyanions (IPAs)

Les isopolyanions ou isopolyoxométallates de formule générale : $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}$ et Ta), sont composés uniquement de groupes polyédriques $\{\text{MO}_p\}$ avec $p = 4, 5, 6$ ou 7 selon les espèces, mais sans hétéroatome interne. Il est à noter que la coordinence six est la plus fréquemment rencontrée. On peut citer parmi les membres les plus familiers, par exemple les ions hexamétallates de type Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{p-}$, le décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ et l'ion paratungstate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ qui sont représentés sur la **Figure I-1**.

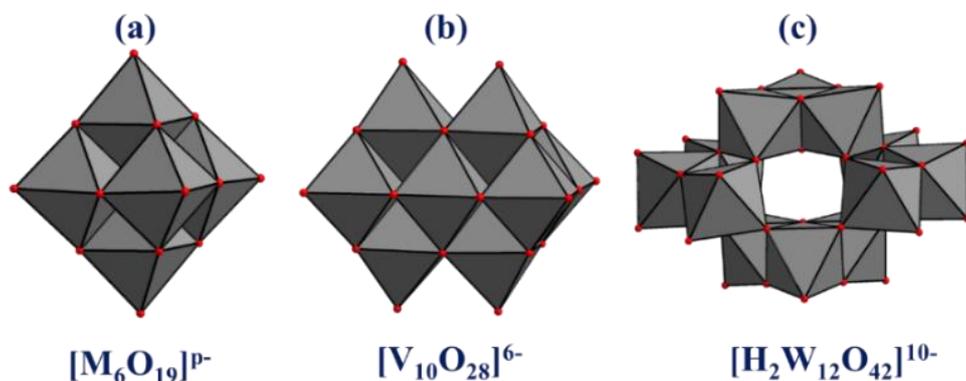


Figure I-1. Représentations polyédriques des isopolyanions : en partant de la gauche, a) : $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{p-}$, b) : $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, c) : $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

Dans ce paragraphe, nous insisterons principalement sur les espèces à base de Mo, W et V. Les recherches autour de ces espèces continuent à produire des structures variées et souvent spectaculaires.

I.2.1 Isopolyanions à base de Tungstène ou Molybdène

En solution aqueuse à des pH supérieurs à 7, les molybdates et les tungstates existent sous la forme d'ions tétraoxométallates $[\text{MO}_4]^{2-}$ et forment par acidification ($\text{pH} < 7$) de nombreux polyanions. Les processus de formation sont complexes et génèrent de nombreuses espèces transitoires et seuls quelques archétypes représentatifs les plus stables seront examinés ici. Les métaux W ou Mo, initialement de géométrie tétraédrique, étendent leur sphère de coordination de 4 à 6 au cours des processus de polycondensation. Les espèces à base de W sont généralement plus stables que les molybdates en raison du facteur d'enthalpie du processus de condensation.^{1,4,5} Les équilibres des molybdates en solution se font rapidement, alors que ceux des tungstates sont beaucoup plus lents (quelques jours, en effet voire quelques mois à température ambiante).⁶ Par ailleurs, les polyoxomolybdates peuvent contenir simultanément des unités tétraédriques (MoO_4) et octaédriques (MoO_6), contrairement aux tungstates qui ne sont constitués que de l'association d'octaèdres WO_6 .^{4,6}

✚ Les Isopolyoxomolybdates :

L'ion tétraoxomolybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$ polycondense en solution aqueuse pour des concentrations en Mo supérieures à 10^{-4} M (voir ci-dessous **Figure I-2**). Par exemple, dans les solutions de Mo basiques ($\text{pH} = 6-8$), les ions monomères $[\text{MoO}_4]^{2-}$ prédominent et cristallisent sous la forme de sels avec des cations mono-, di- ou tri-valents. Pour des solutions plus acides ($\text{pH} = 0-2$), des espèces oxocationiques mono- $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ou di-nucléaires $[\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ prédominent. Ils forment des sels avec des anions inorganiques et des complexes de coordination avec des ligands organiques par échange avec les ligands aquo.⁷ En plus de ces espèces, l'ion heptamolybdate ou paramolybdate $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ est la première espèce majoritaire formée lors de l'acidification des ions $[\text{MoO}_4]^{2-}$ en milieu aqueux vers $\text{pH} = 5$. Pour des valeurs plus basses de pH, typiquement entre 3 et 5, cette espèce coexiste avec ses

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

formes protonées $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$, $[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}$ et avec l'ion octamolybdate $\beta\text{-}[\text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^-$. Par ailleurs, les structures de l'hepta- et octa-molybdate peuvent être vues comme des arrangements $\{\text{M}_{10}\text{O}_{28}\}$ (POM connu avec $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{et Ta}$) auquel deux ou trois octaèdres ont été retirés.⁸ L'isomère α de l'octamolybdate, stable en présence de cation TBA^+ en milieu aqueux, est caractérisé par six unités octaédriques jointes par leurs arêtes, couronnées de deux unités tétraédriques. De plus, dans des solutions plus acides, un polyanion de haute nucléarité composé de trente-six atomes de Mo peut être formé.

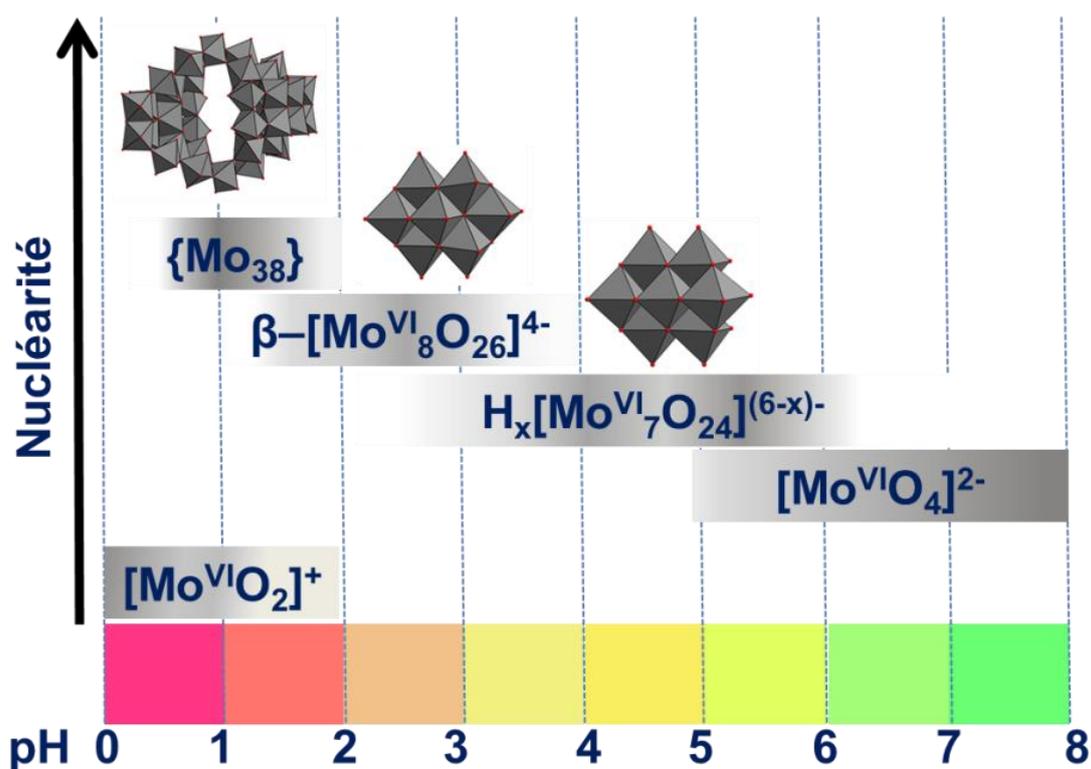


Figure I-2. Diagramme de spéciation des isopolyoxomolybdates à base de molybdène Mo (IV) en solutions aqueuses pour des concentrations en molybdène allant de 0.1 à 0.4 M.^{10,7,11,9,12,13} La gradation grise dans les bandeaux illustre la prédominance d'une espèce donnée avec le pH, alors que l'axe des ordonnées rend compte de la nucléarité des espèces formées (reproduit selon la référence^[12]).

L'anion en question, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{OH})_{16}]^{8-}$, se compose de deux entités $\{\text{Mo}_{18}\}$ équivalentes, chacune formée d'une ceinture de onze atomes de Mo autour d'un cœur $\{\text{Mo}_7\}$, et reliées entre elles par quatre atomes d'oxygène communs. Dans des milieux organiques, caractérisés par une constante di-électrique plus basse que l'eau, comme le DMF ou le DMSO, l'ion hexamolybdate $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ de type Lindqvist est isolé.

Néanmoins, les travaux de C. Falaise et al. sur la spéciation des ions molybdate et tungstate en milieu aqueux ($\text{pH} < 3-4$) en présence de cyclodextrine γ -CD ont montré que ces ions de type Lindqvist $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ et $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ pouvaient être formés⁹.

✚ Les isopolyoxotungstates :

L'acidification de solution aqueuse d'ions $[\text{WO}_4]^{2-}$ conduit à un grand nombre d'espèces, caractérisées grâce à des méthodes complémentaires telles que la potentiométrie,^{10,14,15} la spectroscopie Raman,^{16,17} la RMN ^{183}W , et ^{17}O ^{18,19}. Cependant, l'établissement des diagrammes de spéciation sont rendus délicats, car les équilibres sont très lents et souvent complexes. En plus de l'âge de la solution, la concentration totale en W^{VI} est aussi un paramètre déterminant, car le taux de polymérisation demeure très faible pour des solutions très diluées.^{4,6} Les espèces suivantes ont pu être isolées et caractérisées structuralement par diffraction des rayons X : le paratungstate B- $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{10-}$, formé à température ambiante vers $\text{pH} = 6$ après deux jours de cristallisation, le métatungstate α - $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ dérivé de Keggin, est formé dans une solution modérément acide ($\text{pH} = 4$) après quinze jours à 50°C , et enfin, le décatungstate $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$, formé à partir de solution aqueuse plus acide ($\text{pH} < 2$) en présence de cation TBA^{+6} ou de γ -CD à température ambiante pour des pH compris entre 2.5 et 1.⁹ Lors de la polycondensation des ions $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$, l'analyse des solutions par RMN de ^{183}W et ^{17}O ont montré les résultats suivants (**Figure I-3**):

✓ À $\text{pH} > 5$, le paratungstate A- $[\text{W}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (semblable au paramolybdate), est rapidement formé et cristallise en présence d'un sel de pipéridinium $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_6[\text{W}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]$,²⁰ puis en absence de cations pipéridinium, il se transforme progressivement en paratungstate B.

✓ À $\text{pH} < 5$, les équilibres demeurent très lents et convergent vers la formation de l'ion α -métatungstate α - $[\text{H}_2\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. L'acidification de solutions concentrées de Paratungstate (A et B) conduirait à des espèces métastables pouvant contenir jusqu'à 3 protons internes $\text{H}_m[\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-m)-}$, avec $m = 0$ à 3. Cette espèce triprotonée peut évoluer vers la formation d'un composé présentant onze sites de résonance ^{183}W , provisoirement attribuée à l'anion monovacant $[\text{H}_7\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$, dérivé du paratungstate B. Lors de sa protonation, cette espèce mono-lacunaire semblerait être l'un des

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

intermédiaires assurant la formation du métatungstate α -[H₂W^{VI}₁₂O₄₀]⁶⁻ ou le décatungstate.

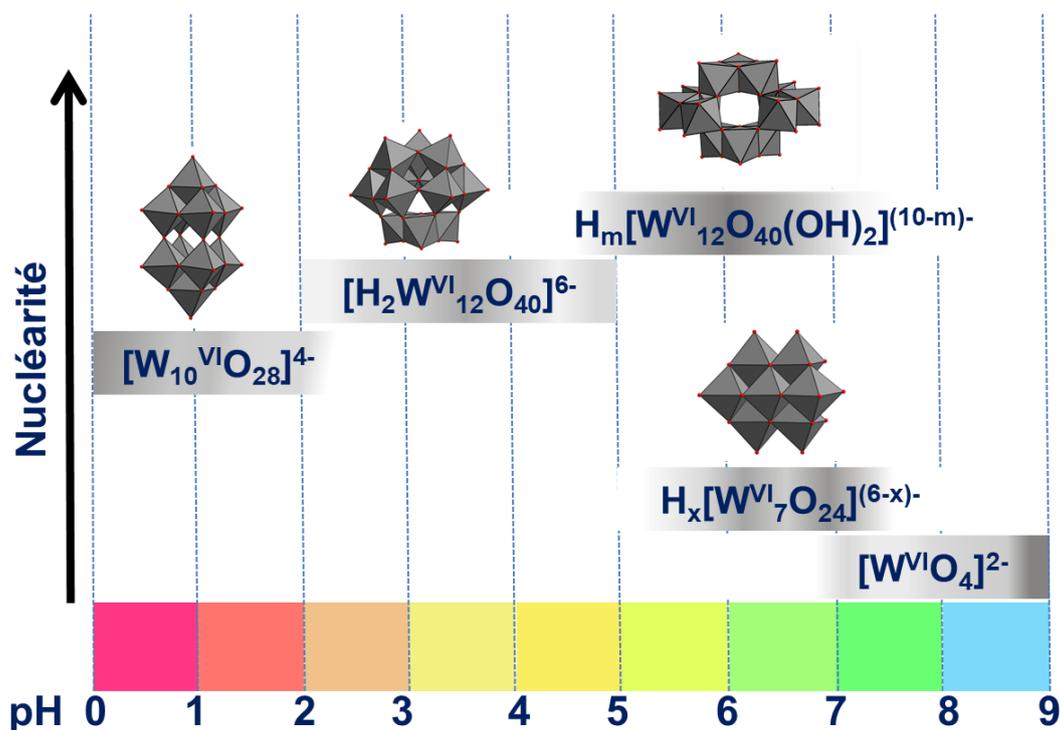


Figure I-3. Diagramme de spéciation des isopolyoxotungstates à base de W^{IV} en solutions aqueuses pour des concentrations en tungstène dans la plage de 0.01 à 0.1 M.^{9,18,19} Les dégradés grisés dans les bandes horizontales indiquent qualitativement la zone de prédominance maximale en fonction pH pour chacune des espèces, alors que ces espèces sont disposées de bas en haut par nucléarité croissante. (reproduit selon la référence ^[12]).

La **Figure I-3** et le tableau 1 illustrent la diversité des espèces produites en fonction du taux hydrolyse h où h correspond à la concentration de protons consommés.

Tableau I-1. Principales espèces isopolyotungstates obtenus en fonction du taux d'hydrolyse h ²¹

h	b	polyoxotungstates	W
4	1	[W ^{VI} ₁₂ O ₄₆] ²⁰⁻	6
8	1	[W ^{VI} ₃ O ₁₁] ⁴⁻	12
	4	[H ₄ W ^{VI} ₃ O ₁₃] ⁴⁻	4
14	1	[H ₁₀ W ^{VI} ₁₂ O ₄₆] ¹⁰⁻	16
	2	[HW ^{VI} ₆ O ₂₁] ⁵⁻	20
16	1	[W ^{VI} ₁₂ O ₄₀] ⁸⁻	24
18	1	[H ₂ W ^{VI} ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	26
	2	[H ₃ W ^{VI} ₆ O ₂₁] ³⁻	24
24	12	W ^{VI} O ₃ •H ₂ O	24

$$2h[H]^+ + b[WO_4]^{2-} \rightarrow [W_bO_{(4b-a)}]^{2(b-a)-} + hH_2O$$

I.2.2 Isopolyvanoinos à base de V

I.2.2.1 Préliminaires

Les polyoxovanadates forment une classe importante de polyoxoanions car très représentatives de cette famille de composés. Comme les POMs à base de Mo et W, la chimie des vanadates a été très largement étudiée.²² Depuis quelques années, elle connaît un surcroît d'intérêt en raison de propriétés redox remarquables qui offrent des applications potentielles dans le domaine du stockage de l'énergie électrique^{23,24} (batteries Li-ion, batteries à flux redox), de la catalyse²⁵ (activation de l'oxygène moléculaire), ainsi qu'en médecine²⁶⁻²⁹ ou dans le stockage de l'information (magnétisme moléculaire).^{30,31} De plus, en solution aqueuse cette chimie est structuralement riche, car les atomes de vanadium adoptent diverses géométries telles que tétraédrique $\{VO_4\}$, pyramidale à base carrée $\{VO_5\}$ ou octaédrique $\{VO_6\}$, tandis que les molybdates et les tungstates sont le plus souvent construits à partir d'unités de construction octaédriques ($\{MoO_6\}/\{WO_6\}$).^{22,32} Ces formes polycondensées construites à partir des unités polyédriques ($\{VO_4\}$; $\{VO_5\}$; $\{VO_6\}$) sont obtenues par acidification de solutions aqueuses de métavanadates $[VO_3]^-$.³³ De plus, la possibilité de former des composés à valence mixte V^{IV}/V^V enrichie de façon spectaculaire cette famille de composés. Il est à noter que dans des conditions comparables, le potentiel redox du couple V^{IV}/V^V est généralement plus élevé que celui des analogues molybdiques ou tungstiques avec un avantage particulier pour les vanadates où le vanadium possède une masse atomique plus faible (V : 51 g/mol) que celle du molybdène (Mo : 95.94 g/mol) et du tungstène (W : 183.84 g/mol). Cette caractéristique confère aux systèmes électrochimiques V^{IV}/V^V des densités d'énergie gravimétriques plus élevées, intéressantes pour la conception de dispositifs électrochimiques embarqués. Dans ce paragraphe, nous classerons les isopolyanions à base de V ou isopolyoxovanadates en deux catégories, les isopolyoxovanadates où tous les atomes de vanadium sont à leur plus haut degré d'oxydation V^V et les espèces à valences mixtes pour lesquelles les atomes de vanadium sont présents sous deux états d'oxydation V^V et V^{IV} .

I.2.2.2 Les isopolyoxovanadates à base de vanadium (V)

Les isopolyoxovanadates à base de vanadium (V) forment une famille de POVs qui comprend les métavanadates $[V_2O_7]^{4-}$ $\{V_2\}$, $[V_3O_9]^{3-}$ $\{V_3\}$, $[HV_4O_{12}]^{3-}$ $\{V_4\}$, $[V_5O_{14}]^{3-}$ $\{V_5\}$ ³⁴⁻³⁷ pour lesquels les atomes de vanadium adoptent une géométrie tétraédrique et les ions $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ $\{V_{10}\}$, $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ $\{V_{12}\}$, $[V_{13}O_{34}]^{3-}$ $\{V_{13}\}$, $[V_{15}O_{42}]^{9-}$ $\{V_{15}\}$ et $[V_{16}O_{42}]^{4-}$ $\{V_{16}\}$ ³⁸⁻⁴⁵ où les atomes de vanadium présentent un nombre de coordination égal à six (géométrie octaédrique). L'archétype le plus célèbre de cette famille est sans doute l'ion $\{V_{10}\}$, en raison de sa stabilité en solution aqueuse sur une large plage de pH, de son activité biologique (antivirale et antitumorale)^{46,47} et de son utilisation comme élément actif dans les cathodes des batteries lithium-ion.⁸⁷ En solution aqueuse, la caractérisation de ces espèces bénéficie de la spectroscopie RMN ⁵¹V en support aux titrages potentiométriques permettant de mettre en évidence les facteurs d'influence comme le pH, la concentration, la force ionique et la température du milieu réactionnel.^{12,49}

Une solution aqueuse de vanadate préparée à partir d'orthovanadate de sodium (Na_3VO_4) ou du métavanadate de sodium ($NaVO_3$) permet de générer une variété d'espèces caractérisées par leurs états de protonation et de condensation (voir **Figure I-4**). Par exemple, à pH 12-14, seuls les ions ortho-vanadate VO_4^{3-} prédominent, mais à pH inférieur, ils se protonent et se condensent pour donner le dimère ou pyrovanadate $[V_2O_7]^{4-}$. Lorsque le pH est à nouveau abaissé, les processus de protonation et de condensation entraînent la formation des métavanadates POVs entre 6 et 10. Le décavanadate puis le complexe cationique cis-dioxo $\{VO_2\}^+$ se forment successivement dans des conditions plus acides, pH < 5.5. La formation du décavanadate est facilement identifiable par la belle coloration jaune ou orange qu'il donne à la solution selon son état de protonation. Cette espèce présente trois groupes de vanadium équivalents dans les rapports 2:4:4, chaque groupe étant caractérisé par des déplacements chimiques caractéristiques en RMN du ⁵¹V¹² (voir **Figure I-5**). Les valeurs des déplacements chimiques et du pKa des espèces formées sont regroupées dans le **Tableau I-2**

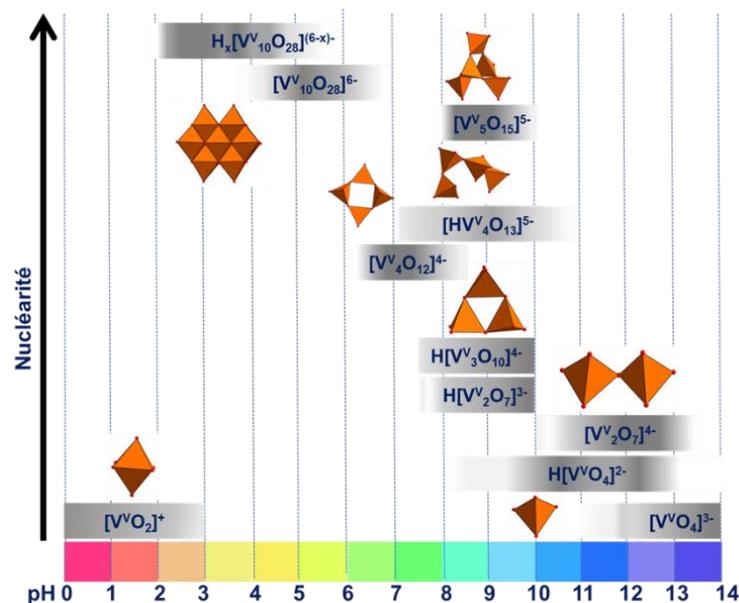


Figure I-4. Diagramme de spéciation des isopolyoxovanadates à base de vanadium V (V^V) en solutions aqueuses pour des concentrations en vanadium supérieures à 0.1 mM.^{12,50-58} La gradation de gris dans les bandes illustre la prédominance d'une espèce donnée avec le pH alors que l'axe y rend compte de la nucléarité des espèces formées (reproduit selon la référence [12]).

Tableau I-2. Valeur de déplacement chimique du vanadium et pKa de certains POV à base de vanadium (V) extraits des références 48 et 15.

Espèces IPOVs avec V^V	pKa	$\delta(^{51}V)$, ppm
$[V^VO_4]^{3-}$		-541,2
$H[V^VO_4]^{2-}$	13,4	-538,8
$H_2[V^VO_4]^{-}$	7.91	-560.4
$[V_2^VO_7]^{4-}$		-561.0
$H[V_2^VO_7]^{3-}$	9,74	-563,5
$H_2[V_2^VO_7]^{2-}$	8.29	-572.7

$H[V_3^VO_{10}]^{4-}$		-570
$[V_4^VO_{13}]^{6-}$		Entre -566 et -585
$H[V_4^VO_{13}]^{5-}$	8,9	Entre -566 et -585
$[V_4^VO_{12}]^{4-}$		-577,6
$[V_5^VO_{15}]^{5-}$		-586,0
$[V_{10}^VO_4]^{6-}$		-422, 496, -513
$H[V_{10}^VO_4]^{5-}$	6,14	-424, -500, -516
$H_2[V_{10}^VO_4]^{4-}$	3.68	-425, -506, -524
$H_3[V_{10}^VO_4]^{3-}$	1,57	-427, -515, -534
$[V^VO_2]^+$		-545,0

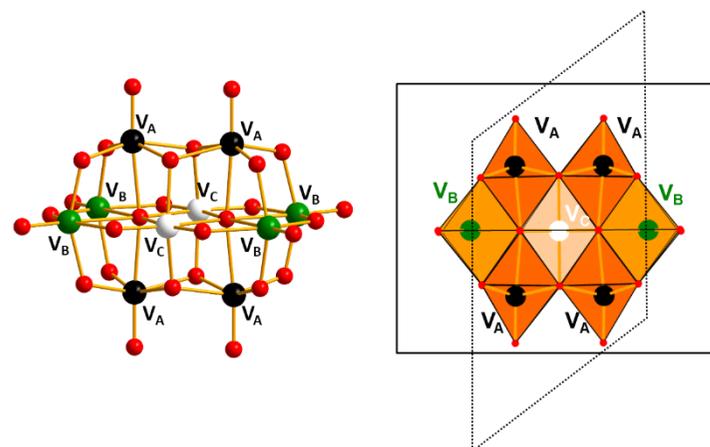


Figure I-5. Représentation polyédrique et boule-et-bâton de la structure du décavanadate $\{V_{10}\}$ montrant les différents sites de vanadium. La structure du $\{V_{10}\}$ est constituée de dix unités $\{VO_6\}$ à arêtes communes. Les trois sites de V sont chimiquement inéquivalents, V_A , V_B , et V_C donnent des résonances de ^{51}V différentes sur le spectre RMN ^{51}V en fonction du milieu et des conditions : alors que le signal à faible champ des sites V_C reste dans une région étroite autour de -425 ± 3 ppm, les deux autres pics représentant les sites V_A et V_B sont plus sensibles aux changements d'acidité et présentent des signatures de résonance vers -506 ± 10 ppm et -520 ± 10 ppm, respectivement.

I.2.2.3 Les isopolyoxovanadates à valences mixtes (V^V/V^{IV})

Les espèces isopolyoxovanadates à valence mixte V^V/V^{IV} peuvent être décrites comme des espèces inorganiques de type hôte-invité ; elles ont largement été développées par le Pr Müller et son équipe.⁵⁹ Ces espèces à valence mixte sont intéressantes et font partie des composés émergents pour le développement de prototypes de batteries Li-ion (cas du composant Li₇[V₁₅O₃₆(CO₃)]⁶⁰) et sont au centre des études magnétiques des POMs, c'est le cas pour l'ion {V₂₂O₅₄} dont Monakhov et Kögerler ont étudié les propriétés magnétiques.⁶¹

Les isopolyoxovanadates à valence mixte (V^V/V^{IV}) sont obtenus en milieu aqueux et constituent une famille de composés très originaux dont la filiation structurale suggère un processus commun de formation par effet « template » à partir d'un motif autour duquel le processus de polycondensation s'oriente et se structure. L'enchaînement de plusieurs unités pyramidales à base carrée {VO₅}, liées par les arêtes ou des sommets avec des liaisons {V=O} tournées vers l'extérieur, forme une cage sphéroïdale. Ce sont donc des sphères moléculaires dont la nucléarité peut varier de 10 à 34 dont la charpente métal-oxo externe répond aux formulations suivantes : [V^{IV}₂V^V₈O₂₆]⁴⁻ {V₁₀}, [V^{IV}₈V^V₇O₃₆]⁵⁻ {V₁₅}, [V^{IV}₁₁V^V₅O₃₈]⁷⁻ {V₁₆}, [V^{IV}₃V^V₁₃O₄₂]⁷⁻ {V₁₆}, [V^{IV}₅V^V₁₂O₄₂]⁴⁻ {V₁₇}, [V^{IV}₁₆V^V₂O₄₂]¹⁰⁻ {V₁₈}, [V^{IV}₁₀V^V₈O₃₆]⁸⁻ {V₁₈}, [V^{IV}₈V^V₁₀O₄₄]⁶⁻ {V₁₈}, [V^{IV}₆V^V₁₃O₄₉]⁹⁻ {V₁₉}, [V^{IV}₈V^V₁₄O₅₄]⁶⁻ {V₂₂} et [V^{IV}₁₆V^V₁₈O₈₂]¹⁰⁻ {V₃₄}.^{77, 130, 139-149}. Ces coquilles {V_xO_y} encapsulent en plus un agent template, généralement un anion. Ce type d'arrangement hôte-invité est une caractéristique des systèmes à valence mixte V^{IV}/V^V. Cela peut s'expliquer en partie par les propriétés de coordination de l'ion template qui se distingue nettement des groupes assembleurs de la chimie des molybdates et des tungstates, tels que des motifs anioniques généralement tétraédriques [XO₄]ⁿ⁻ (X = As, B, Ge, P, Si, etc.)⁷⁴ ou octaédriques [XO₆]ⁿ⁻ (X = Fe, Mn, I, Te).⁷⁵⁻⁷⁷ Dans le cas des vanadates à valence mixte, les anions internes peuvent être plus larges et peuvent avoir des interactions faibles avec l'enveloppe métal-oxo. Par exemple, les dérivés de 15 à 18 centres de vanadium forment une cage qui peut encapsuler des anions non-oxygénés comme des halogénures (Cl⁻, Br⁻, I⁻), ou des oxoanions comme les ions formiate (HCOO⁻), tétrafluorooxovanadate {VO₂F₂}⁷⁰ ou des ions nitrate (NO₃⁻)⁷⁸. Les espèces à 19 centres sont constituées de douze

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

octaèdres ($V^{IV}O_6$) et six tétraèdres (V^{VO}_4) et forment une structure ellipsoïdale qui enferme un ion tétraédrique (V^{VO}_4) relié par les sommets à quatre octaèdres de la coquille. Un chauffage modéré de ce composé en milieu aqueux en présence de tétrafluoroborate (BF_4^- , agent réducteur) et d'azotures (N_3^-) conduit à la substitution de l'oxoanion tétraédrique (V^{VO}_4) par le pseudohalogénure N_3^- , pour donner le composé $[V^{IV}_{12}V^V_6O_{42}]^{6-}$ $\{V_{18}\}$. Dans les mêmes conditions et en remplaçant N_3^- et BF_4^- par l'ion perchlorate ClO_4^- , le dérivé $[V^{IV}_8V^V_{14}O_{54}]^{6-}$ $\{V_{22}\}$ encapsule l'anion perchlorate (ClO_4^-). Enfin, le composé à 34 centres de vanadium présente une architecture très particulière puisque sa coquille renferme un noyau $\{[V^{IV}_4O_4]O_4\}$. Les interactions hôte-invité entre les anions invités et l'enveloppe métal-oxo doivent apporter un gain de stabilité par rapport aux systèmes constitués des composants isolés.

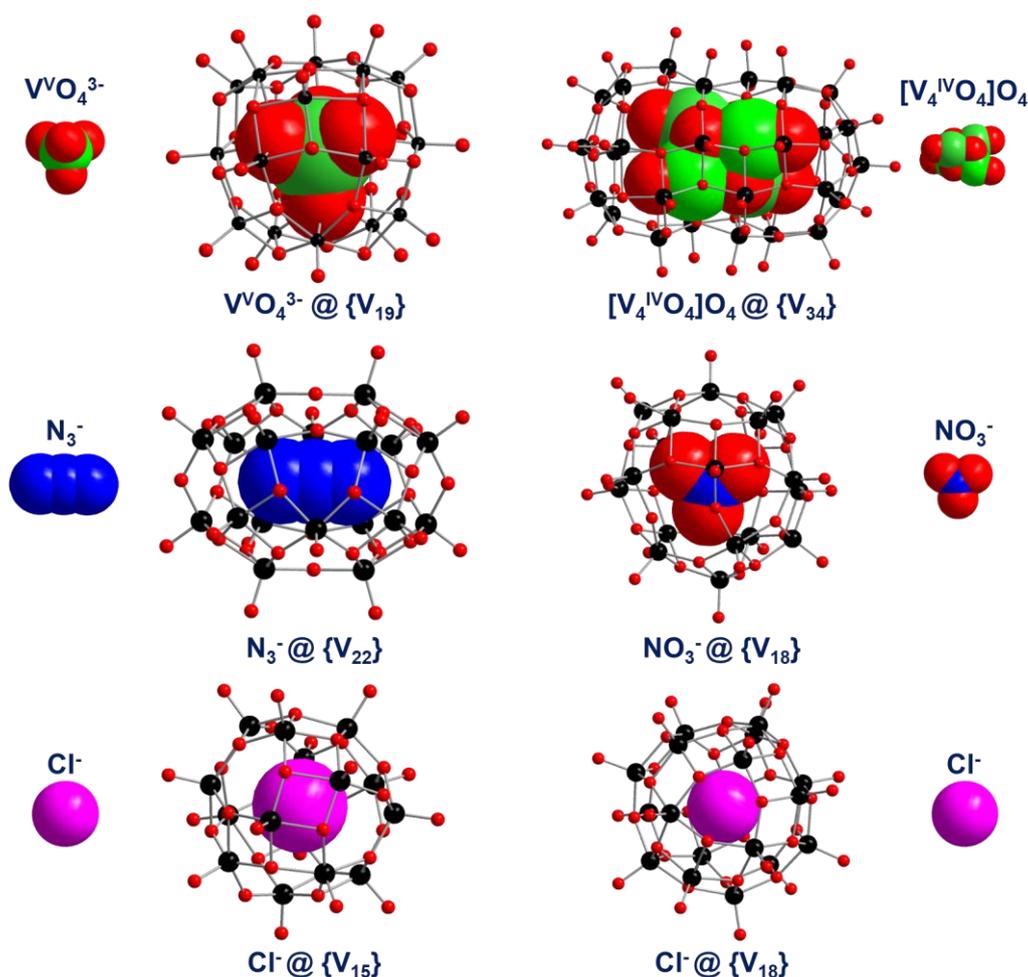


Figure I-6. Quelques représentations illustrant la chimie hôte-invité développée à partir de POVs à valence mixte. L'enveloppe vanadium-oxo est représentée en modèle boule-et-bâton alors que les ions invités sont représentés par leur sphère de van der Waals. Code couleur : sphère rouge : O, sphère noire : V.

Deux cas généraux d'interaction entre les anions internes et la coquille de vanadate peuvent être distingués (voir **Figure I-6**) : les anions à interaction plutôt forte, tels que le l'ion tétraédrique ($V^{VI}O_4$) ou le cœur $[V^{IV}_4O_4]O_4$, sont caractérisés par la formation de liaisons de coordination V-O-V fortes, ils participent donc directement à la stabilisation de la structure des composés. Contrairement, aux oxoanions « classiques » décrits ci-dessus, les halogénures, les pseudohalogénures ou les oxoanions faiblement coordinants comme l'ion perchlorate ou nitrate sont des anions susceptibles de constituer de faibles interactions avec la charpente vanadium-oxo. Dans ce cas, sa présence ne contribue pas significativement à la stabilité du composé, mais favorise l'assemblage.⁷⁹ Il est possible d'étendre cette chimie à un dérivé de $\{V_{18}\}$ qui résulte de 18 unités pyramidales à base carrées $\{V^{IV}O_5\}$. La cage creuse de symétrie ponctuelle D_{4d} de diamètre interne de 2.95 Å peut contenir une molécule eau et un ion chlorure (**Figure I-6**).

I.3 Les hétéropolyanions

Les hétéropolyanions de formule générale : $[X_xM_mO_y]^{p-}$ ($M = Mo^{VI}, W^{VI}, V^V, Nb^V$ et Ta^V ; $X = B^{III}, Bi^{III}, Si^{IV}, P^V, As^{III/V}, Sb^{III/V}, Te^{IV/VI}$, etc.), sont constitués d'unités octaédriques $\{MO_6\}$ et d'un hétéroélément. Les octaèdres s'associent généralement autour d'un oxoanion par mise en commun de sommets ou d'arêtes. Parmi cette vaste famille de composés, on distingue deux types structuraux extrêmement populaires. Le premier type structural dérive de la structure de Keggin caractérisé par le rapport $M/X = 12/1$ alors que le second type structural répond à l'ion de Dawson avec un rapport $M/X = 18/2$. De ces deux archétypes structuraux, un grand nombre de structures et de transformations sont rapportées dans la littérature. De plus, ils sont ceux dont l'étude électrochimique est la plus rapportée.⁸⁰

I.3.1 Hétéropolyoxonions à base de W et Mo

Un grand nombre d'hétéropolyanions sont formés à partir de la condensation des molybdates ou des tungstates. Les espèces à base de W représentent probablement la classe de composés répertoriant le plus grand nombre de composés, comme par exemple avec les nombreux dérivés lacunaires formés à partir des archétypes de Keggin ou de Dawson.

I.3.1.1 Cas de l'ion phospho-molybdate

Dans les années 1980, Pettersson et son équipe ont étudié la spéciation de l'ion $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ en présence d'acide phosphorique H_3PO_4 en milieu aqueux pour des pH compris entre 0.5 et 7. L'étude est réalisée en utilisant la RMN ^{31}P et la potentiométrie sur des solutions de concentration en Mo^{VI} dans la gamme 0.030-0.480 M et en P^{V} de 0.005 à 0.040 M, respectivement.^{81,82} L'analyse des solutions $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{P}^{\text{V}}/\text{H}^+$ est schématiquement donnée **Figure I-8** et montre que :

✓ Si le rapport molaire $[\text{Mo}]/[\text{P}]$ inférieur à 2.5, et que le pH est compris entre 2 et 7, l'anion incolore $\text{H}_x[\text{P}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{23}]^{(6-x)-}$ ($x = 0 - 2$), noté $\{\text{P}_2\text{Mo}_5\}$ est la seule espèce présente en solution (**Figure I-8**). La structure de l'anion $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$, ainsi que celles de ses dérivés protonés $\text{H}[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{5-}$, $\text{H}_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{4-}$ a été résolue à partir de sels de sodium. Ces structures révèlent un anion constitué d'une ceinture de cinq unités octaédriques $\{\text{MoO}_6\}$ connectées par leurs arêtes et coiffées par deux ions tétraédriques $\{\text{PO}_4\}$

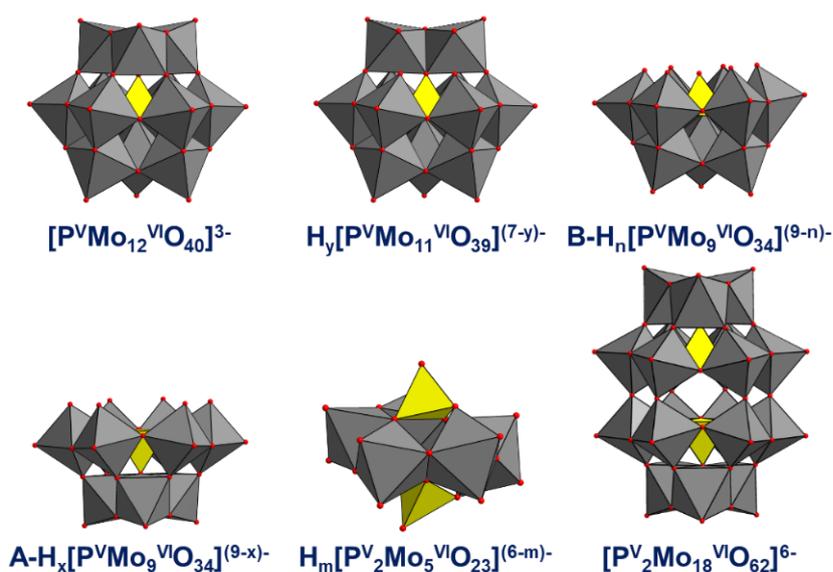


Figure I-7. Représentation polyédrique des espèces phosphomolybdates obtenues lors de la spéciation en milieu aqueux pour le mélange $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{P}^{\text{V}}/\text{H}^+$ entre pH 0.5 et 7. Les données structurales des dérivées de Keggin lacunaires sont tirées de la référence [74]. Code couleur : $\{\text{MoO}_6\}$, gris ; $\{\text{PO}_4\}$, jaune et O, rouge.

(Erreur ! Source du renvoi introuvable.).⁸³⁻⁸⁵

✓ Si le rapport molaire $[\text{Mo}]/[\text{P}]$ supérieur 2.5, et que le pH est inférieur à 5.5, d'autres

molybdophosphates se forment en solution. Il s'agit des espèces dérivées des archétypes structuraux de type Keggin ou Dawson :

$[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_9^{\text{VI}}\text{O}_{34}]^{9-}$ $\{\text{PMo}_9\}$, $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{39}]^{7-}$ $\{\text{PMo}_{11}\}$, $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\{\text{PMo}_{12}\}$, $[\text{P}^{\text{V}}_2\text{Mo}_{18}^{\text{VI}}\text{O}_{62}]^{6-}$ $\{\text{P}_2\text{Mo}_{18}\}$. Par ailleurs, il doit être noté que les dérivés mono- et tri-lacunaires peuvent différer par leur état de protonation (**Figure I-8**).^{81,82}

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

✓ Dans les milieux plus acides ($\text{pH} < 1.8$ et $[\text{Mo}]/[\text{P}]$ élevés), l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ est observé. En vieillissant (~ 1 mois à température ambiante), le mélange $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{P}^{\text{V}}/\text{H}^+$ pour pH inférieur à 3, produit lentement l'anion de Dawson $\{\text{P}_2\text{Mo}_{18}\}$. En augmentant la proportion en Mo, la formation de l'anion de Dawson peut être limitée (**Figure I-8**).

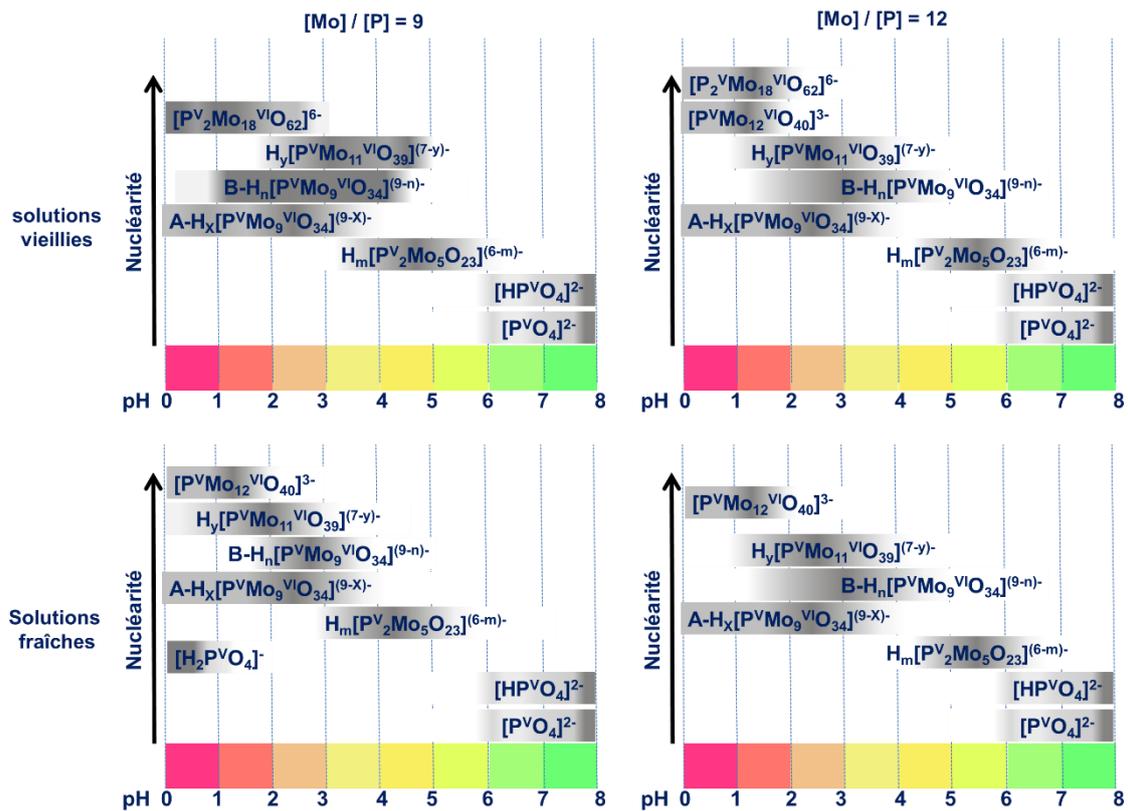


Figure I-8. Diagrammes de spéciation des ions phosphomolybdates dans des solutions aqueuses fraîches et vieilles à température ambiante pour des concentrations en Mo de 0.18 M et $[\text{Mo}]/[\text{P}]$ égal à 9 et 0.24 M et $[\text{Mo}]/[\text{P}]$ égale à 12 tirés des références [81,82]. La gradation en gris dans les bandeaux traduit la prédominance d'une espèce en fonction du pH. L'axe des ordonnées propose un classement des espèces selon leur nucléarité. Les structures correspondantes sont représentées sur la **Figure I-7**. (reproduit selon la référence [12]).

La lecture de **Figure I-8** présente schématiquement la spéciation des solutions vieilles à température ambiante (1 mois) comparées aux solutions fraîchement préparées. Lorsque le rapport $[\text{Mo}]/[\text{P}]$ est égal à 12 (solutions fraîchement préparées), la formation de l'anion $\{\text{PMo}_{12}\}$ est prédominante, mais diminue de manière significative au profit de l'anion Dawson $\{\text{P}_2\text{Mo}_{18}\}$ dans les solutions vieilles.⁸¹

Les paragraphes suivants sont consacrés à la stabilité hydrolytique des hétéropolytungstates. La spéciation des hétéropolytungstates suit un principe similaire à celui des molybdates. Avant d'étudier la stabilité hydrolytique des prototypes de

Keggin et Dawson et les relations d'interconversion des espèces formées, nous allons tout d'abord décrire brièvement la façon d'isoler les POMs à l'état solide puis décrire leurs structures établies par diffraction des rayons X.

I.3.2 POMs à l'état solide

L'obtention des POMs à l'état solide est cruciale pour leur identification et leur caractérisation structurale. Ainsi, l'ajout des sels alcalins, d'ammonium, de tétraalkylammonium ou de guanidium (chlorures, bromures et nitrates) conduit à la précipitation d'hétéropolysels, si la solubilité du sel est atteinte. Lorsque plusieurs espèces coexistent en solution, la précipitation sélective est un moyen de séparation s'il existe de grandes différences de solubilité entre ces sels. Il importera alors de sélectionner le cation approprié pour une précipitation sélective. Les hétéropolysels alcalins ou d'ammonium peuvent être recristallisés dans l'eau alors que la recristallisation des sels d'alkylammonium souvent insoluble en milieu aqueux, s'effectue généralement en solvant organique (acétonitrile, DMF, etc). Les hétéropolyacides peuvent être isolés par extraction en milieu acide en présence d'éther. L'éthérate obtenu est dissocié par addition d'eau et l'hétéropolyacide peut être recristallisé.

I.3.3 Description de l'ion archétype de Keggin : $M/X = 12/1$

La structure de Keggin, notée $\{XM_{12}\}$ peut être décrite comme un assemblage de quatre unités $\{M_3O_{13}\}$, également appelé triades, autour d'une cage centrale occupée par un tétraèdre $\{XO_4\}$ avec $X = B^{III}, Si^{IV}, P^V$ ou $(2H)^{II}$. Chaque triade est constituée de trois groupes octaédriques $\{MO_6\}$ partageant deux à deux une arête et un atome d'oxygène μ_3-O qui forme un pont oxo avec l'hétéroélément central X. Les quatre triades sont reliées entre elles par leurs sommets et génèrent un arrangement de symétrie ponctuelle T_d (**Figure I-9A**). Le choix de X permet de contrôler, d'une part, la densité de charge de l'ion formé et d'autre part, de changer la stabilité de l'ion vis-à-vis de l'hydrolyse basique (la résistance à l'hydrolyse basique augmente avec la densité de charge anionique (**Figure I-9B**)).^{74,86}

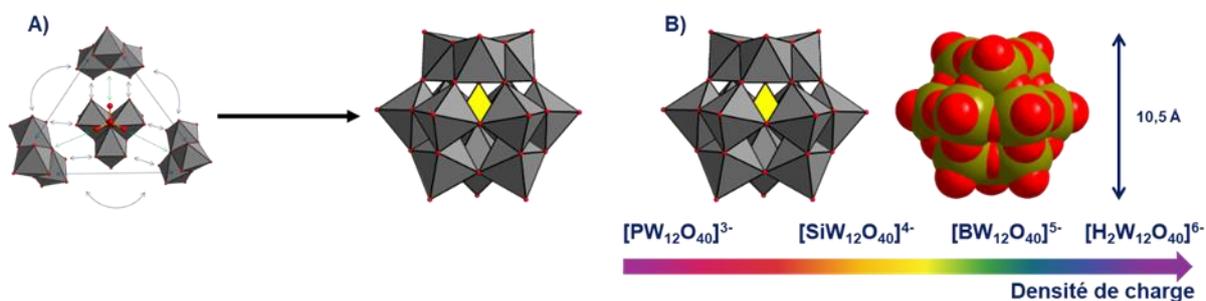


Figure I-9. A : Représentation polyédrique d'un assemblage de type α -Keggin, montrant les connexions entre unités trimétalliques $\{M_3O_{13}\}$ et l'encapsulation de l'unité tétraédrique centrale. Code de couleur, gris : unités octaédriques $\{MO_6\}$ et jaune : unité tétraédrique centrale $\{XO_4\}$. B : échelle qualitative de la densité de charge portée par l'unité polyoxoanionique de type Keggin selon la nature du groupe assembleur $\{XO_4\}$ (Figure I-9B reproduite à partir des travaux de M^{me} Yao Sa⁸⁷).

Cinq isomères peuvent être formellement générés à partir de l'ion Keggin (cf **Figure I-10**). Ces isomères sont obtenus par la rotation successive de 60° des quatre unités trimétalliques $\{M_3O_{13}\}$, ce qui donne, en plus de l'isomère α , les isomères notés β (rotation d'une triade), γ (rotation de deux triades), δ (rotation de trois triades) et ε (rotation de quatre triades), comme proposé par Baker et Figgis.^{88,89}

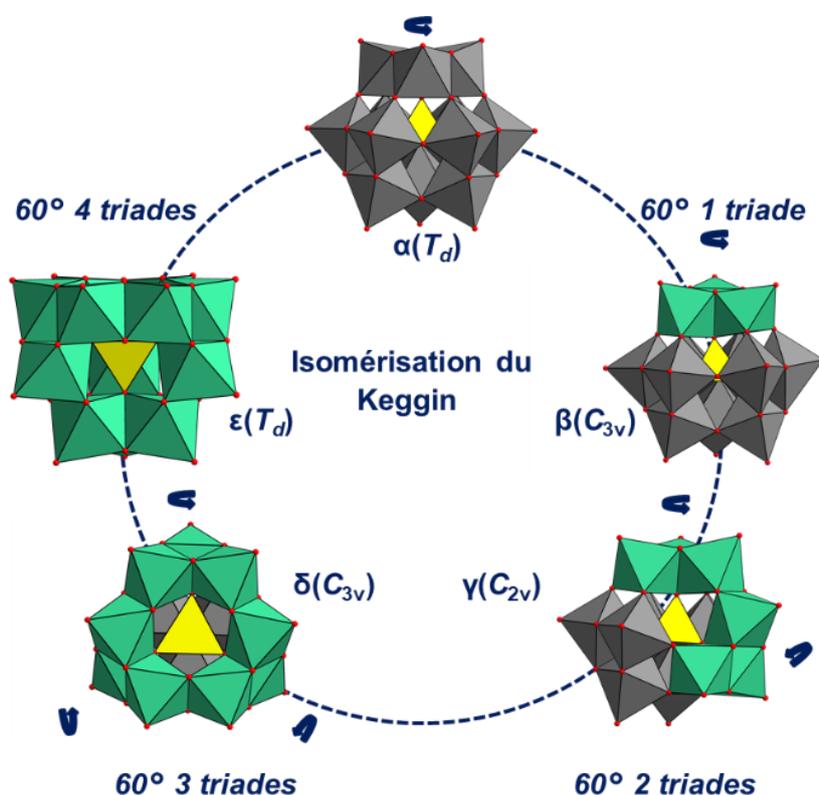


Figure I-10. Représentations polyédriques des isomères de l'anion de Keggin selon Baker-Figgis : α , β , γ , δ et ε . Les triades colorées en vert caractérisent les triades $\{M_3O_{13}\}$ tournées de 60° à partir de l'isomère α .

I.3.3.1 Stabilité hydrolytique des hétéropolyanions de type Keggin : cas du silicotungstate.

Les processus de poly-condensation/-décondensation des polyoxoanions sont souvent sélectifs selon des conditions appropriées. Le diagramme d'interconversion du système tungsto-silicique est parfaitement illustratif des principaux facteurs qui influencent ces processus. De plus, si les équilibres entre les dérivés phospho-tungstiques sont très rapides dans le cas des silicates, ils sont beaucoup plus lents et permettent de mettre en évidence des espèces intermédiaires, thermodynamiquement instables.⁹⁰ La **Figure I-11** présente le diagramme d'interconversion du système tungsto-silicique montrant la formation des différents tungsto-silicates selon le pH.

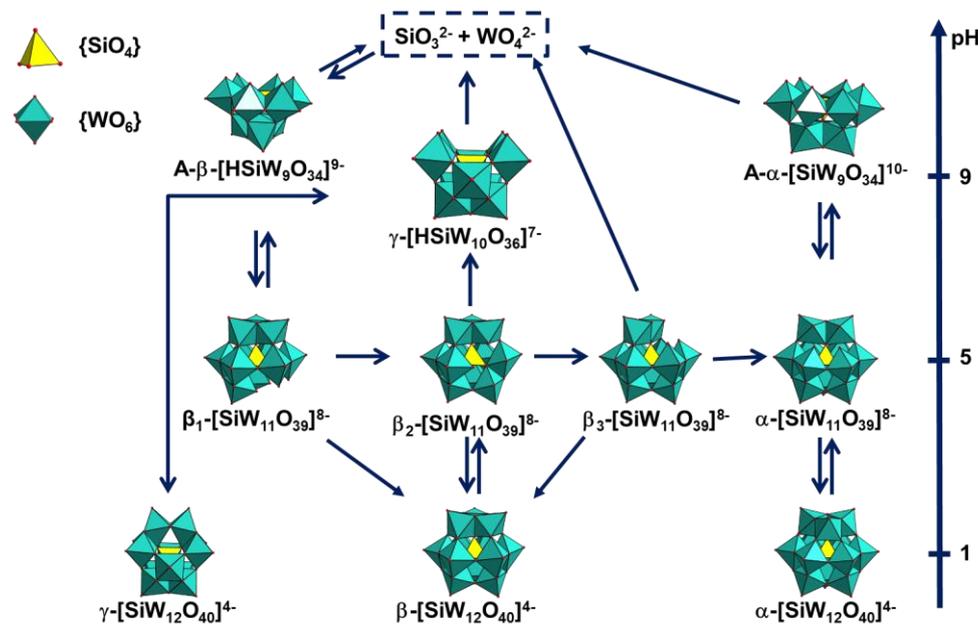


Figure I-11. Représentations polyédriques des relations d'interconversion entre les différents anions silicotungstates dérivés de la structure de Keggin.

À température ambiante, l'acidification en milieu aqueux du mélange tungstate et métasilicate de sodium donne respectivement les espèces tri-lacunaires (A-β-[HSiW₉O₃₄]⁹⁻), mono-lacunaires (β₁-[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻) et saturées (β-[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻).⁹¹ Les isomères α sont formés après trois réactions successives d'isomérisation qui aboutissent dans un premier temps à l'anion de Keggin monovacant α-[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ ou saturée α-[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ en milieu plus acide. En milieu acide, les intermédiaires mono-lacunaires, β₂, et β₃-[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ conduisent tous deux à l'anion saturé β-[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻.

Le traitement par hydrolyse contrôlée d'une espèce donnée conduit à la formation d'une autre espèce caractérisée par une densité de charge négative plus élevée par enlèvement formelle d'un, de deux, voire de trois unités octaédriques $\{MO_6\}$. Ainsi, l'hydrolyse de l'anion α - $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ saturée produit l'ion mono-lacunaire α - $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$, en revanche l'isomère β - $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ conduit uniquement à l'espèce β_2 - $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$. L'hydrolyse ménagée des espèces mono-lacunaires β_1 et β_2 conduit de manière spécifique à l'ion tri-lacunaire A- β - $[HSiW_9O_{34}]^{9-}$ et à l'espèce di-lacunaire γ - $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$, respectivement.⁹² En revanche, l'hydrolyse de la forme monovacante β_3 produit irréversiblement des ions tungstate et silicate^{93,94} alors que l'ion monovacant α s'hydrolyse sélectivement en dérivé trivacant A- α - $[HSiW_9O_{34}]^{9-}$.⁹⁵ Enfin, l'anion saturé γ - $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ est obtenu en milieu hydro-organique par acidification du dérivé di-lacunaire γ - $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ en présence de tungstate.⁹⁶

Le schéma d'interconversion entre les silicotungstates montre parfaitement que ces processus de condensation ou décondensation sont régis par des processus d'hydrolyse basique ou acide contrôlés par le pH. Ainsi, l'attaque basique par les ions OH^- conduit à des espèces de densité de charge plus élevées alors que la protonation (attaque des ions H_3O^+) produit des espèces dont la densité de charge négative est plus faible.

I.3.3.2 Les espèces trivacantes de type A- $\{XW_9\}$ et B- $\{XW_9\}$

Beaucoup d'espèces polyoxotungstates contiennent dans leur structure des hétérogroupe de géométrie pyramide trigonale $\{XO_3\}$ (avec $X = Bi^{III}, As^{III}, Sb^{III}$ ou

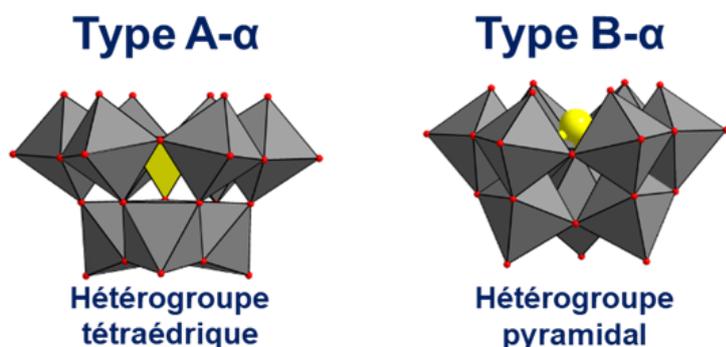


Figure I-12. Représentation polyédrique des structures de Keggin trivacantes $\{XW_9\}$ de type A et de type B contenant un hétérogroupe tétraédrique ou pyramidal trigonal (reproduit selon la référence [100]).

Te^{IV}) ou des groupes tétraédriques $\{XO_4\}$ (B^{III}, P^V, Si^{IV}). Pour ces deux cas de figure, des espèces trivacantes $\{XW_9\}$ sont formées où les neuf octaèdres $\{WO_6\}$ s'arrange autour du groupe pyramidal trigonal⁹⁷ ou tétraédrique⁹⁵ en donnant les ions B- $[XW_9O_{33}]^{n-}$ et A-

$[XW_9O_{34}]^{n-}$, respectivement. Ceux-ci sont présentés **Figure I-12**. Ces deux arrangements trivacants se distinguent par la nature du groupe assembleur ($\{XO_3\}$ ou $\{XO_4\}$) mais aussi par la disposition des octaèdres $\{WO_6\}$ autour de ce groupe assembleur. L'ion B- $\{XW_9\}$ résulte de la connexion par sommet de trois triades $\{W_3\}$ autour de l'unité trigonale pyramidale $\{XO_3\}$,⁹⁸ alors que le type A- $\{XW_9\}$ est constitué d'un groupe trimétallique $\{W_3\}$ et de trois groupes dimétalliques $\{W_2\}$ qui s'arrangent autour du tétraèdre central $\{XO_4\}$.⁹⁹

I.3.3.3 Effet d'une paire non liante d'électrons portée par l'hétéroélément X.

Les sels de sodium des ions trivacants $Na_9B-\alpha-[XW_9O_{33}]$ cristallisent à partir d'une solution aqueuse de tungstate de sodium dihydrate ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) acidifiée à environ pH 7 en présence d'une quantité stœchiométrique de métaarsénite (III) de sodium ($NaAs^{III}O_2$) ou de pentoxyde d'antimoine (V) ($Sb_2^{III}O_5$). Il faut préciser que la solution a été portée à ébullition pendant au moins 30 min. La structure cristallographique révèle que les trois atomes d'oxygène du groupe $\{XO_3\}$ sont chacun liés de façon équivalente aux trois groupements trimétalliques et dans ces conditions, la paire d'électrons libres (ou doublet non-liant) est orientée vers l'ouverture de la structure en place des trois octaèdres manquants (**Figure I-13**). Ainsi, la condensation d'ions tungstates sur l'anion trivacant B- $\alpha-[AsW_9O_{33}]^{9-}$ ne permet pas de restaurer ni l'anion monovacant, ni l'anion saturé de Keggin. La raison de ce comportement tient à la présence de la paire d'électrons libres de l'atome d'arsenic (III), qui ne permet pas la formation de liaison As-O indispensable pour la présence d'un quatrième groupement trimétallique (W_3O_{13}).¹⁰⁰ La formation de liaison As-O est observée dans le cas d'un atome d'arsenic au degré d'oxydation +V.

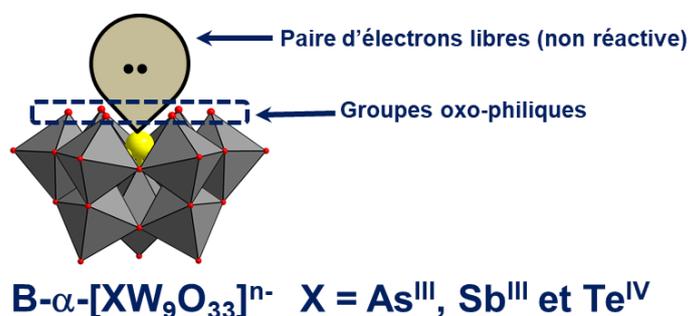


Figure I-13. Représentation polyédrique d'un anion trivacant de type B- $\alpha-[XW_9O_{33}]^{n-}$ avec X = As^{III}, Sb^{III} et Te^{IV}. La paire d'électrons libres portée par l'hétéroélément X est orientée vers l'ouverture de l'arrangement.

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

Pourtant, les six atomes d'oxygène terminaux à la lisière de l'ouverture de la charpente présentent un caractère basique prononcé en portant une densité électronique suffisamment élevée pour les rendre réactifs vis-à-vis de processus de condensation à partir de tungstates ou de cations de métaux de transition 3d. Cette réactivité conduit à la formation de composés modulaires plus ou moins complexes associant plusieurs unités trivacantes $\{\text{AsW}_9\}$ (**Figure I-14**).¹⁰⁰⁻¹¹¹

L'arrangement entre ces unités anioniques $\text{B-}\alpha\text{-}[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{n-}$ est intimement lié à la nature des ions métallates ou des cations 3d assurant la connexion entre les unités. Dans une certaine mesure, la composition, principalement imposée par le rapport entre les réactifs principaux, la valeur du pH, mais aussi la nature des contre-ions, Na^+ ou K^+ ont aussi une influence sur la nature des produits de réaction. Ainsi, la réactivité des tungstoarséniates $\text{B-}\alpha\text{-}[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ illustre la diversité des composés qui se distinguent par leur modularité égale à deux, quatre ou six (**Figure I-14**).

Selon le rapport $\{W\}/\{\text{AsW}_9\}$ introduit, la formation d'espèces dimodulaires est observée en milieu acide où les deux unités trivacantes sont liés par une, deux ou trois jonctions $\{\text{O}=\text{W}-\text{OH}_2\}^{4+}$. L'effet des cations joue un rôle déterminant, favorisant plutôt les arrangements dimodulaires de type sandwich pour le potassium ou un arrangement tétramodulaire pour le sodium. Enfin, le pH est aussi déterminant, en favorisant plutôt les jonctions par les groupes cationiques *cis*-dioxo $\{\text{WO}_2\}^{2+}$ vers pH =4-5 ou par les groupes *trans*-aquooxo $\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}^{4+}$ en milieu plus acide.

✓ L'acidification de tungstate de sodium dihydrate vers pH 3-4 conduit sélectivement au sel de sodium de l'espèce tétramodulaire $\text{Na}_{28}[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4(\text{WO}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($8 \leq n \leq 20$) où quatre unités trivacantes $\text{B-}\alpha\text{-}[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ sont connectées entre elles par quatre groupes cationiques *cis*- $\{\text{WO}_2\}^{2+}$.¹¹⁰

✓ L'ajout du chlorure de potassium à la solution entre pH 6 et 1 conduit à la formation de sels de potassium contenant des anions résultant de l'association de deux unités trivacantes $\text{B-}\alpha\text{-}[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ assemblées par des groupes cationiques *trans*- $[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$. Finalement, ce système peut aussi conduire à la formation d'un oligomère composé de six unités trivacantes $\text{B-}\alpha\text{-}[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ connectées à sept groupes *trans*- $[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ et quatre groupes *cis*- $[\text{WO}_2]^{2+}$.

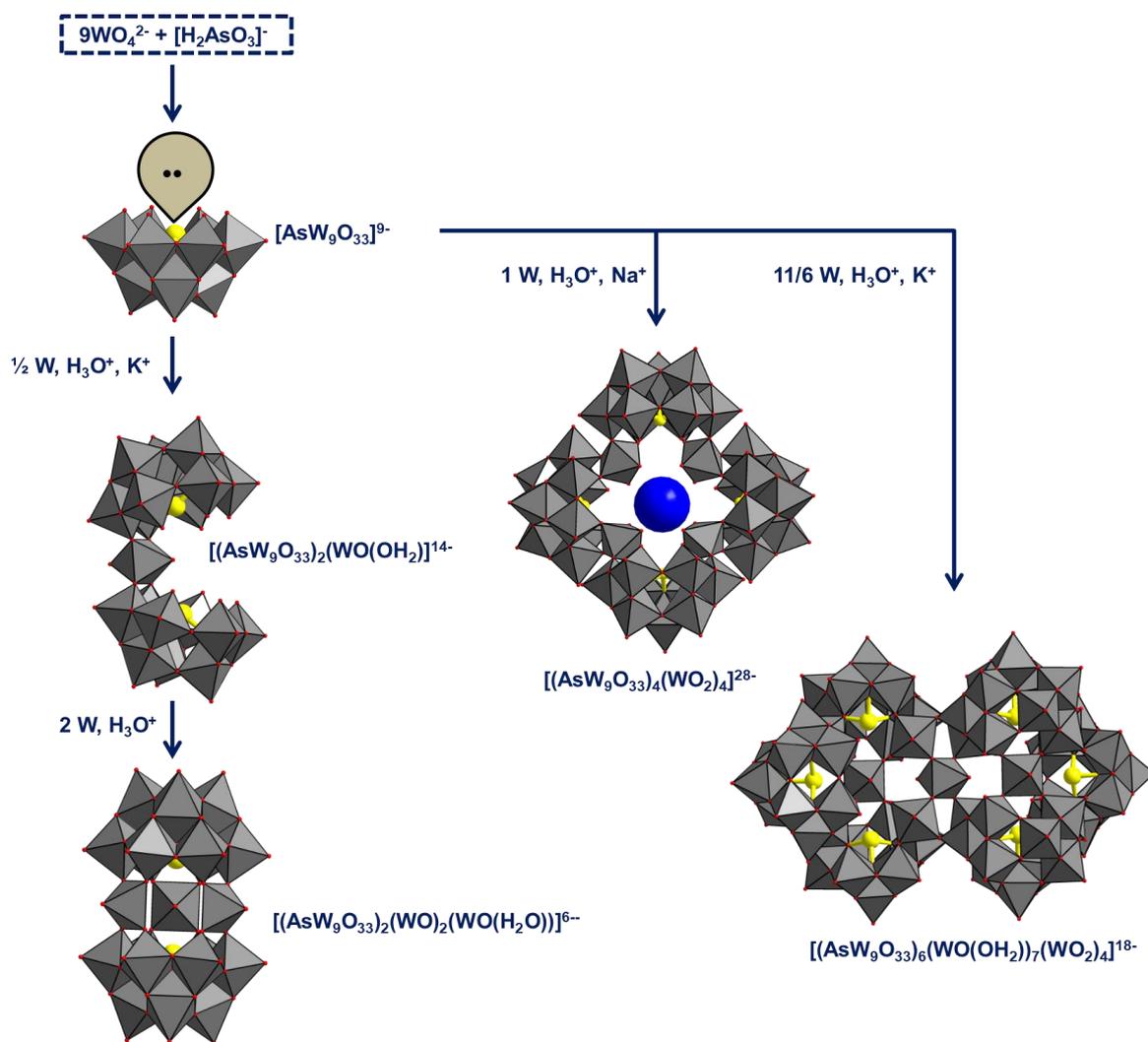


Figure I-14. Représentation schématique illustrant la réactivité du système As(III) / WO_4^{2-} / H_3O^+ qui conduit à des arrangements modulaires construits à partir de connexions entre l'unité B- α - $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ et les groupes $\{\text{WO}_2\}^{2+}$ et/ou $\{\text{O}=\text{W}\cdots\text{OH}_2\}^{4+}$.

I.3.4 Description de l'archétype de Dawson

Les polyanions de type Dawson constituent le second membre générique célèbre parmi les hétéropolyanions.⁴

Cette classe de composés comprend aussi des formes isomériques et des formes polyvacantes ou lacunaires. L'ion de Dawson est un ion moléculaire qui résulte de l'association de deux unités tri-lacunaires $\{\text{XM}_9\text{O}_{34}\}$ par la mise en commun de six sommets d'octaèdre (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Dans cette structure, on retrouve un anneau central $\{\text{M}_{12}\text{O}_{60}\}$, symétriquement coiffé par deux groupements trimétalliques $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$. Enfin, la charpente métal-oxo encapsule deux groupements tétraédriques $\{\text{XO}_4\}$ où $\text{X} = \text{As}^{\text{V}}$ ou P^{V} . L'arrangement présente ainsi une formule $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ avec $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ ou As^{V} et $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ ou W^{VI} et adopte une symétrie

ponctuelle D_{3h} . Ainsi, l'acidification d'une solution aqueuse de tungstate en présence d'un excès d'acide phosphorique après ébullition prolongée (au moins 24 h) conduit à

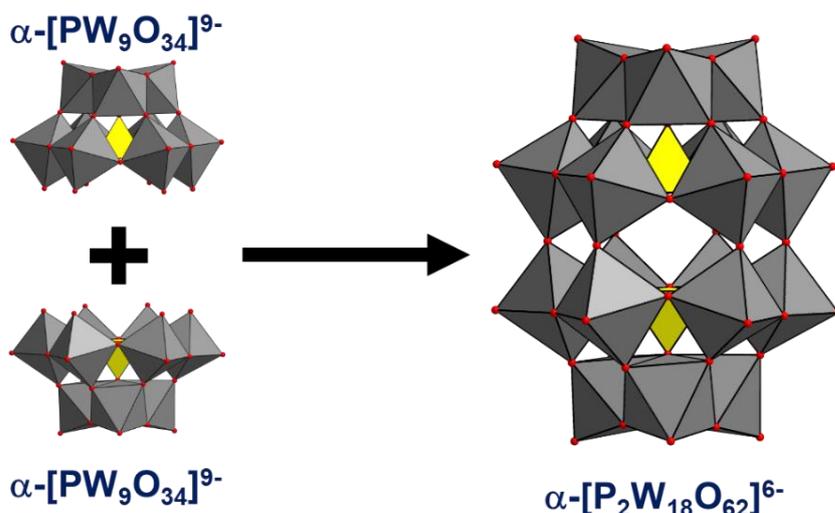


Figure I-15. Représentation polyédrique de l'ion $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ dit de Dawson, décrit par la connexion de deux sous unités $\alpha\text{-}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ suite à la mise en commun de six sommets d'octaèdres. Code de couleur : Octaèdre en gris : $\{\text{WO}_6\}$; tétraèdre en jaune : $\{\text{PO}_4\}$

la formation de l'espèce dite « saturée » de formule générale : $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Un isomère β est formé avant même la formation de l'isomère α . Il résulte de la rotation de 60° de l'une de deux triades $\{\text{W}_3\}$.¹¹²⁻

¹¹⁴ Le sel de

potassium $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ est isolé avec une pureté de 100% et est utilisé comme précurseur pour la formation de nombreuses espèces mono-, tri- et hexavacantes (**Figure I-16**).¹¹⁵

I.3.4.1 Stabilité hydrolytique des anions de Dawson : cas du phosphotungstate

Une revue récente publiée par L. Briand et al. traite de la stabilité hydrolytique des hétéropolyanions dérivés de l'ion de Dawson.¹¹⁶ de façon analogue aux hétéropolyoxotungstates dérivés de l'ion de Keggin, les anions dérivés de l'ion de $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ se forment ou se dégradent en solution aqueuse selon le pH (**Figure I-16**). L'anion $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ est formé à $\text{pH} \leq 1$, mais s'hydrolyse à partir de $\text{pH} = 5$ pour former des espèces vacantes. Il s'agit des espèces monovacantes $\alpha_1\text{-}$ et $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, divacante $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]^{12-}$, trivacante $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et hexavacante $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$.¹¹⁷

L'espèce divacante $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]^{12-}$ correspond à la perte de deux unités octaèdres dans une triade et a pu être observée par une étude RMN ^{31}P en suivant la

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

formation de l'espèce monovacante α_2 à partir de la condensation de tungstate sur l'espèce trivacante α -[P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻. Le composé α -[P₄W₂₄O₉₄]²⁴⁻ est observé lors du processus d'autocondensation de l'ion α -[P₂W₁₂O₄₈]¹⁴⁻ dont l'étape ultime est le macrocycle [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻. L'analyse structurale de cet ion macrocyclique met en évidence la présence de quatre cations de K⁺ dans la cavité du macrocycle. La présence de ces ions a pour conséquence d'abaisser la charge globale du POM, mais a certainement un rôle lors du processus d'autoassemblage des sous unités qui s'effectue selon un processus convergent de cyclisation plutôt que selon un processus d'oligomérisation.

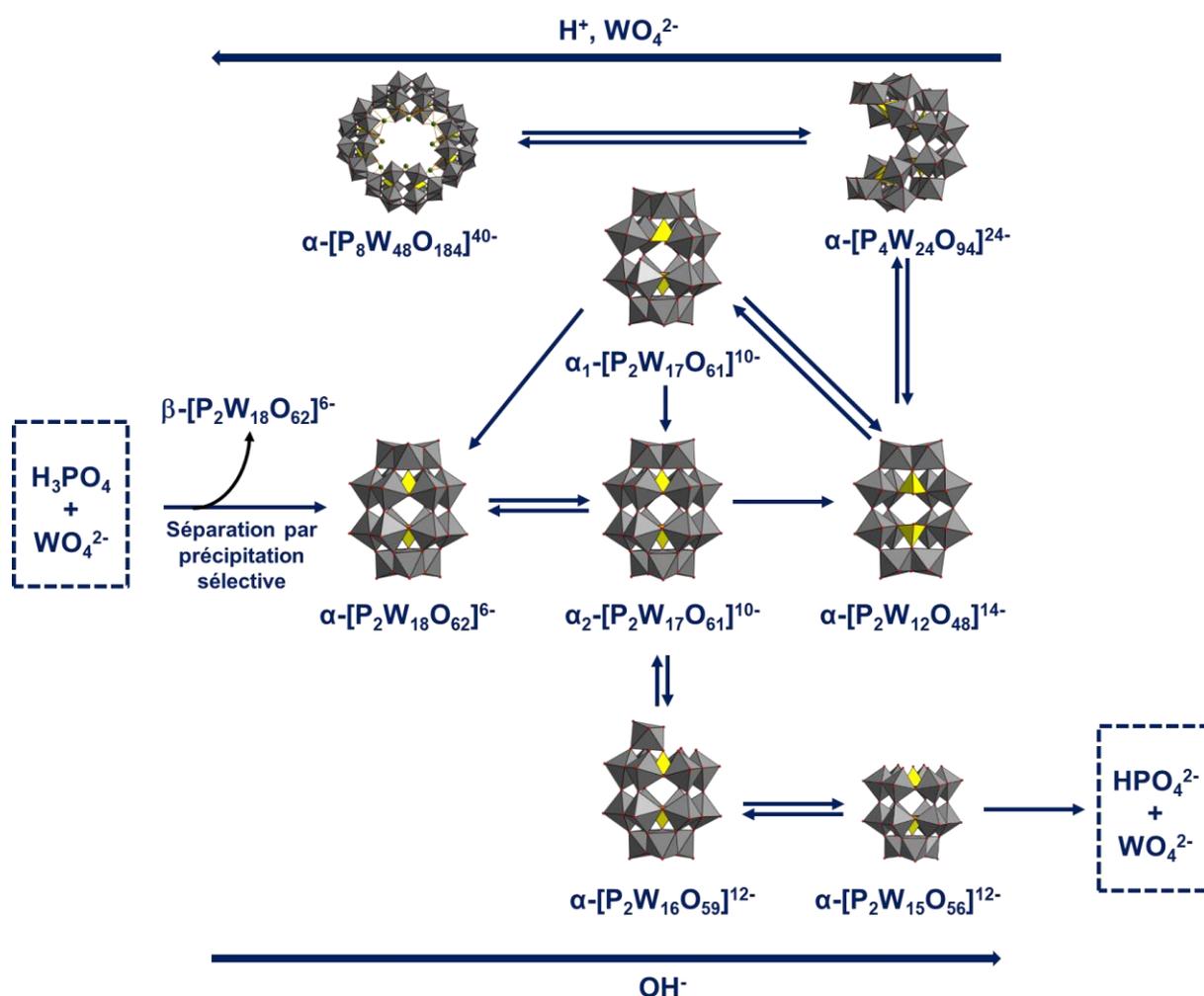


Figure I-16. Schéma des processus d'interconversion des anions phosphotungstates dérivés de l'archétype de Dawson α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻.

I.3.5 Les Hétéropolyoxovanadates

Les hétéropolyoxovanadates sont des espèces polycondensées dont la charpente vanadium-oxo {V_xO_y} intègre un ou plusieurs hétéroatomes.¹¹⁸ On peut délibérément

diviser cette classe de composés en deux groupes, le premier constitué d'une charpente métal-oxo construite autour d'un ou plusieurs hétéroatomes alors que la seconde est plutôt décrite à partir de cage métal-oxo $[V^{IV}_{18}O_{42}]^{12-}$ sur lesquelles sont greffés des hétéroatomes du groupe 14 (Si^{IV} et Ge^{IV}) ou du groupe 15 (As^{III} et Sb^{III}).¹¹⁹

I.3.5.1 Les hétéropoxovanadates construits autour des hétéroatomes

La présence d'un hétéroatome dans le squelette métal-oxo permet de diversifier de façon spectaculaire les arrangements structuraux en apportant dans certains cas un gain substantiel de stabilité. Dans ce groupe structural, on retrouve des formes

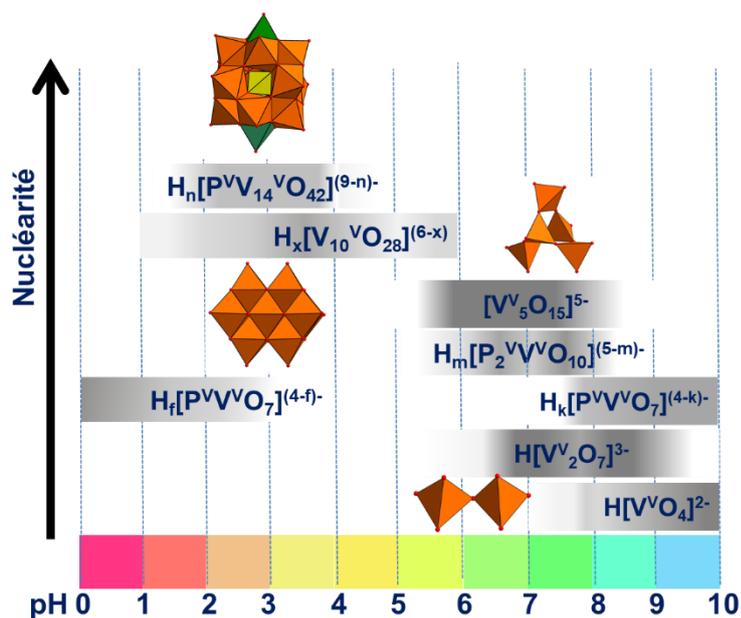


Figure I-17. Diagramme de spéciation des vanado-phosphates du système $H_3O^+/VVO_4^{3-}/PVO_4^{3-}$ dans des solutions aqueuses de NaCl (0.15 ou 0.60 M) pour des concentrations 5 mM en vanadium et 60 mM en phosphate^{12,122}. Les dégradés grisés dans les bandes horizontales indiquent qualitativement la zone de prédominance maximale en fonction du pH pour chacune des espèces alors que ces espèces sont $[H_k P^V V V O_7]^{(4-k)-}$ ($k = 1-4$), $[H_m P^V V_2 V O_{10}]^{(5-m)-}$ ($m = 1, 2$), et $[H_n P^V V_{14} V O_{42}]^{(9-n)-}$ ($n = 3-5$).

I.3.5.2 Description structurale de l'anion $[H_5 P^V V_{14} V O_{42}]^{4-}$

La structure moléculaire est constituée de 12 centres vanadium assemblés autour de l'unité tétraédrique $\{PO_4\}$ de façon analogue aux ions dérivés de la structure de Keggin $\alpha-[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ avec $M = Mo^{VI}$ ou W^{VI} . Néanmoins, à partir de centre V^V , la charge

de l'ion qui devrait atteindre 15- est beaucoup trop élevée pour répondre aux critères de stabilité en milieu aqueux. Cet état de fait est résolu par la présence de deux groupes cationiques supplémentaires $\{VO\}^{3+}$ qui viennent littéralement se lier à quatre atomes d'oxygène de la charpente métal-oxo. Dans ces conditions, ces deux ions V^{5+} adoptent une géométrie pyramidale à base carrée et leur présence permet d'abaisser la charge globale à 9-. Cette charge peut être encore réduite par le jeu des protonations successives de l'ion $[H_xPV_{14}O_{42}]^{(9-x)-}$. Au final, en milieu acide, une forme penta-protonée a été obtenue, en accord avec la formule $\alpha-[H_5PV_{14}O_{42}]^{4-}$ (**Figure I-18**).

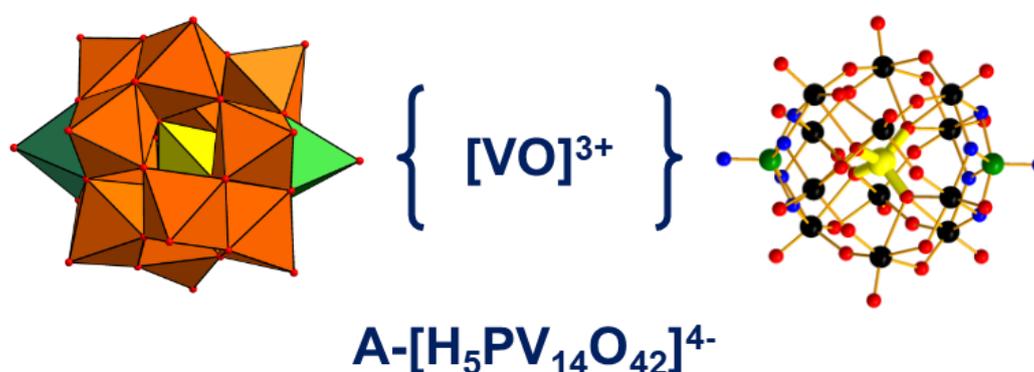


Figure I-18. Représentation polyédrique et boule-et-bâton de l'anion. Code couleur : polyèdres orange : $\{VO_6\}$, polyèdres verts : $\{VO_5\}$, polyèdres jaunes : $\{PO_4\}$, et sphères rouges : O, sphères noire et verte : V.

I.3.5.3 Hétéropolyoxovanadates assemblés autour de métaux de transition

En plus, des métaux de transition tels que Mn, Co, Cu, Ni, Pd ou les lanthanides (Ln^{3+})¹²⁴⁻¹²⁹ ont été utilisés comme groupe assembleur dans une série de polyoxovanadates. Par exemple, la présence d'ions manganèse au degré d'oxydation +IV a permis de concevoir les espèces $[Mn_2^{IV}V_{22}O_{64}]^{10-}$, $[H_3Mn_3^{IV}V_{12}VO_{40}]^{5-}$, $[La_6^{III}(H_2O)_{25}(Mn^{IV}V_{12}VO_{38})(HMn^{IV}V_{13}VO_{38})]31H_2O$ et $[Mn^{IV}V_{13}VO_{38}]^{7-}$ dans lesquelles le manganèse (IV) adopte une géométrie octaédrique. Lorsque les ions lanthanides sont présents, ils jouent plutôt un rôle de contre-ion en assurant la connexion entre les unités hétéropolyoxovanadates pour former des chaînes (**Figure I-19**). Par ailleurs, la présence de ces cations métalliques à l'intérieur de la charpente métal-oxo peut, dans une certaine mesure, s'apparenter à des arrangements qui relèveraient d'une chimie hôte-invité. Cette vision peut se justifier en partie par la géométrie versatile des atomes de vanadium qui bascule très facilement de la géométrie octaédrique à la

géométrie pyramidale à base carrée. Cet état de fait permet d'encapsuler des ions assembleurs très peu coordinants dont les interactions avec la charpente vanadium-oxo sont suffisamment faibles pour être rangées dans la catégorie des interactions supramoléculaires. Cette remarque importante permet de différencier les hétéropolyoxovanadates de ses analogues molybdiques ou tungstiques qui présentent des groupes internes tétraédriques XO_4^{n-} ⁷⁴ ou octaédriques XO_6^{n-} beaucoup plus coordinants.⁷⁵⁻⁷⁷

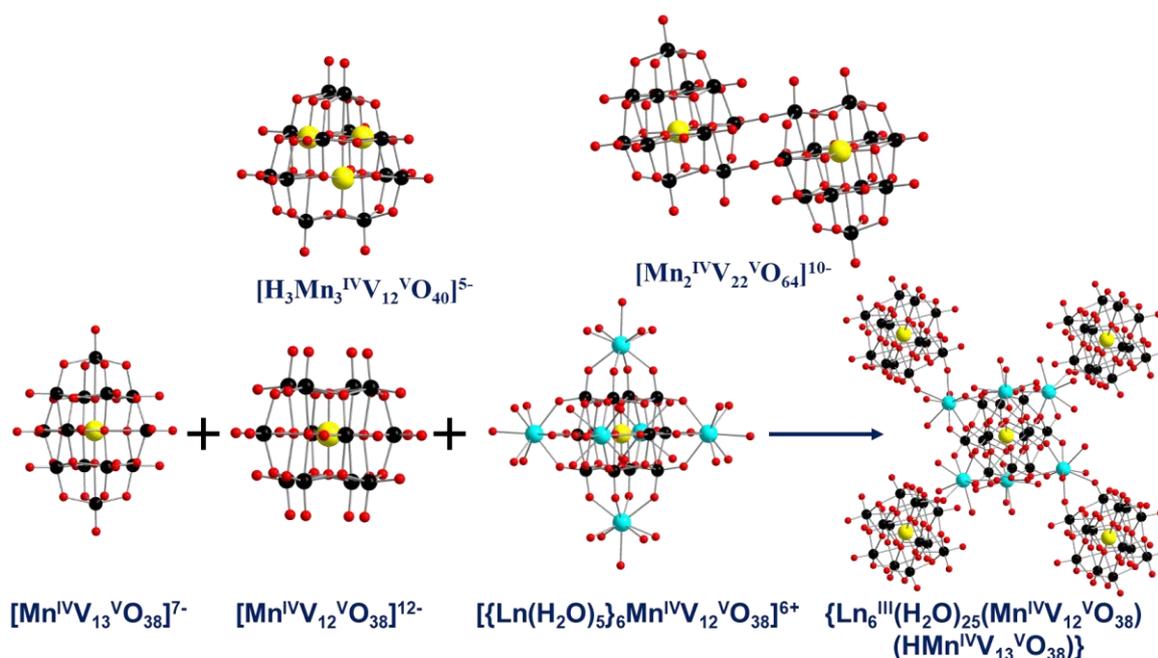


Figure I-19. Représentation en modèle éclaté (boule-et-bâton) de quelques hétéropolyoxovanadates construits autour de l'ion Mn^{IV} : (a) $[H_3Mn_3V_{12}O_{40}]^{5-}$, (b) $[Mn_2V_{22}O_{64}]^{10-}$; (f) Structure étendue $\{Ln_6(H_2O)_{25}(MnV_{12}O_{38})(HMnV_{13}O_{38})\}$ qui peut être disséquée en trois sous-unités : i) $[MnV_{13}O_{38}]^{7-}$, ii) $[MnV_{12}O_{38}]^{12-}$ iii) $\{[Ln(H_2O)_5]_6MnV_{12}O_{38}\}^{6+}$. Code de couleur : sphère jaune : $Mn(IV)$; sphère noire : V ; sphère bleu ciel : Ln^{3+} et sphères rouges : O .

I.3.5.4 Hétéropolyoxovanadates substitués par des éléments du groupe 14 et 15.

Les hétéropolyoxovanadates contenant les hétéroéléments du groupe 14 (Si^{IV} et Ge^{IV}) et 15 (As^{III} et Sb^{III}) ont suscité beaucoup d'intérêts en raison d'une chimie synthétique et structurale très riche et des propriétés redox et magnétique remarquables. Cependant, ces systèmes chimiques mériteraient d'être encore davantage développés. Cette famille de composés est généralement décrite à partir de l'ion $[V^{IV}_{18}O_{42}]^{12-}$ ¹¹⁹ où deux, trois ou quatre unités pyramidales à base carrée $\{V^{IV}O_5\}$

sont remplacées par des groupes dimériques tétraédriques ($\{\text{Si}_2\text{O}_7\}$ ou $\{\text{Ge}_2\text{O}_7\}$) ou trigonaux ($\{\text{As}_2\text{O}_5\}$ ou $\{\text{Sb}_2\text{O}_5\}$). Par ailleurs, ces espèces sont formées par voie hydrothermale à partir de source en vanadium comme le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), le sulfate de vanadyle ($\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou le métavanadate de sodium ou d'ammonium. Ainsi, les HPV (hétéropoloxovanadates) suivent la formule générale : i) en présence de silicates $\{\text{V}_{18-z}\text{Si}_{2z}\text{O}_{42+2z}\}$ avec les nucléarités $\{\text{V}_{15}\}$, $\{\text{V}_{17}\}$ et $\{\text{V}_{18}\}$ et en présence de germanates avec les nucléarités $\{\text{V}_6\}$, $\{\text{V}_9\}$, $\{\text{V}_{12}\}$, $\{\text{V}_{14}\}$, $\{\text{V}_{15}\}$ et $\{\text{V}_{16}\}$. iii) en présence d'ions arsénite (As^{III}) $\{\text{V}_{18-z}\text{As}_{2z}\text{O}_{42}(\text{X})\}$ (avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3, \text{SO}_4$ et $z = 3$ ou 4) et en présence d'ions antimonate de formule générale : $\{\text{V}_{18-z}\text{Sb}_{2z}\text{O}_{42}(\text{X})\}$. Les **Figure I-20** et **Figure I-22** ci-dessous montrent quelques exemples structuraux issus de cette chimie. Pour une analyse plus fine, je vous invite à lire les revues de Hu Changwen ¹¹⁸ et Paul Kögerler. ³³

✚ Cas des dérivés silicates (Si^{IV}) et germanates (Ge^{IV})

Les hétéroatomes du groupe 14 (Si^{IV} et Ge^{IV}) ont tendance à adopter une géométrie tétraédrique dans la structure des POMs. Cependant, lorsqu'ils sont substitués en place des centres métalliques V^{V} , ils peuvent adopter une géométrie plus subtile, comme par exemple un nombre de coordination étendue de 4 à $\{4+3\}$ avec Ge^{IV} , comme cela a été rapporté dans la récente revue de Paul Kögerler.³³

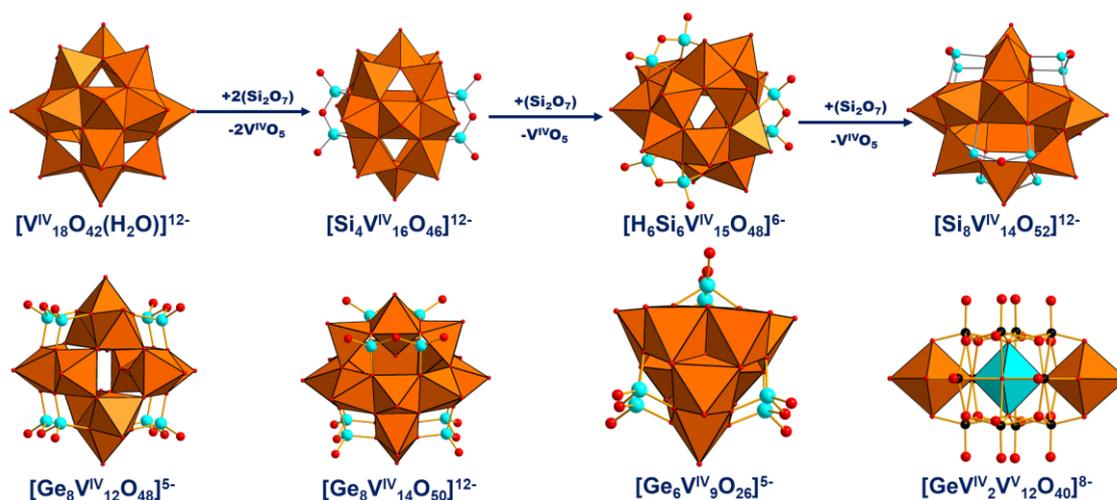


Figure I-20. Représentation mixte polyédrique et éclatée (boule-et-bâton) des hétéropolyanions V/Si et V/Ge résultants du remplacement des unités pyramidales à base carrée $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5\}$ par des groupes dimériques (Si_2O_7 ou Ge_2O_7) à partir du HPV réduit $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$. Code couleur : polyèdres oranges : $\{\text{VO}_6\}$ ou $\{\text{VO}_5\}$, polyèdres turquoise : $\{\text{GeO}_6\}$, et sphères rouges : O, sphères noires : V, sphères turquoise : Si ou Ge. (Reproduit à partir de la référence [131]).

Les auteurs rapportent que les distances X-O ($d_{X-O} = 1.56-1.79 \text{ \AA}$) observées sont voisines aux distances V=O ($1.56 - 1.164 \text{ \AA}$), mais plus courtes que les distances V-O ($1.88 - 2.28 \text{ \AA}$). La **Figure I-20** ci-dessus montre quelques exemples structuraux illustratifs de cette classe de composés HPVs.

✚ Cas des dérivés à base des éléments assembleurs trigonaux As^{III} ou Sb^{III}

La stéréochimie des HPVs renfermant de l'arsénite (III) ou antimoine (III) est dominée par la présence de paires libres d'électrons portées par les atomes As^{III} et Sb^{III} , ce qui les différencie notablement des HPVs renfermant des silicates ou germanates.

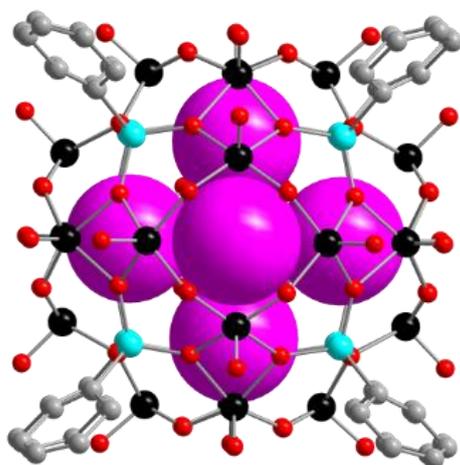


Figure I-21. Représentation en modèle éclaté du système $\{\text{Cl}_6@\text{As}_8\text{V}_{24}\}$. Sphère rose disposée selon les six sommets d'un octaèdre : Cl ; sphères bleu ciel : As ; sphères noires : V ; sphères rouges : O et sphères grises : C.

Ces paires libres d'électrons occasionnent des gênes stériques et répulsion électrostatiques qui influent sur la disposition des atomes d'oxygène voisins ou dans certains cas, d'éventuels ligands organiques. Cependant, la fonctionnalisation des HPVs par des groupes antimonates et surtout, arsénites a été très développée, probablement en raison de la grande variabilité des nucléarités : $V_5, V_6, V_{10}, V_{12}, V_{13}, V_{14}, V_{15}, V_{16}$ et V_{20} . De plus, des études novatrices montrent que les ions vanadoarsénites peuvent inclure dans leur

charpente des anions non oxygénés tels que des halogénures (Cl^- , Br^- , I^-). Par exemple, Schmitt et ses collègues ont montré que plusieurs ions chlorures (Cl^-) peuvent être inclus dans une structure de haute nucléarité $\{\text{Cl}_6@\text{As}_8\text{V}_{24}\}$, où les 24 centres de vanadium sont associés à 8 substituants phénylarsenate (**Figure I-21**).¹³⁰

Enfin, les dérivés HPVs à base d'antimoine affichent des nucléarités en V_{14}, V_{15}, V_{16} et V_{24} . La **Figure I-22**, ci-dessous, montre quelques exemples structuraux qui illustrent cette famille de composés. Enfin, pour en savoir plus, le lecteur est invité à consulter les revues de Hu Changwen¹¹⁸ et Paul Kögerler.³³

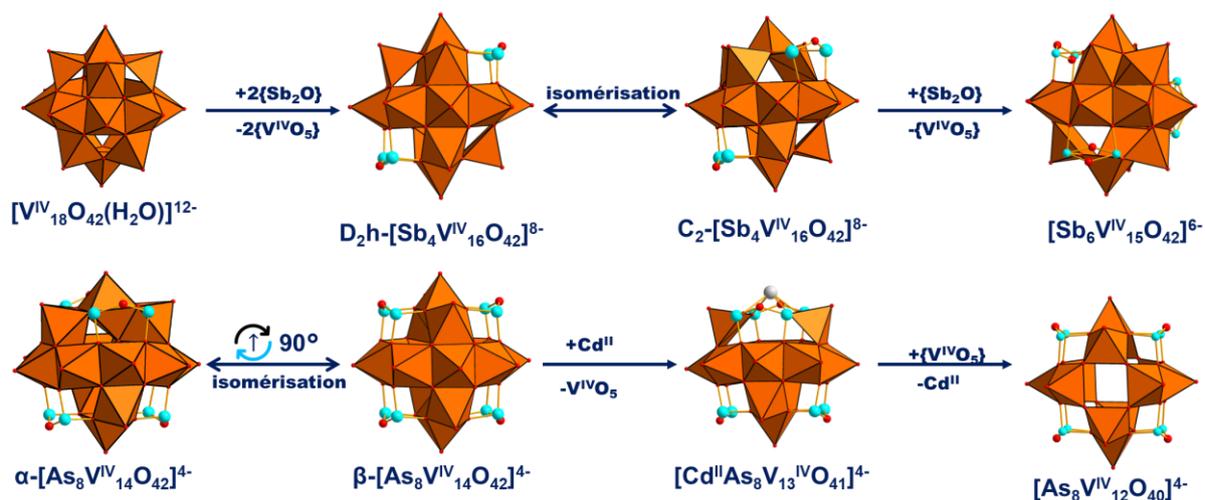


Figure I-22. Représentations mixtes polyédriques et éclatées (boule-et-bâton) des HPVs V/As ou V/Sb obtenus en remplaçant des unités pyramidales à base carrée $\{V^{IV}O_5\}$ par des dimères (As_2O_5/Sb_2O_5) à partir du POV réduit $[V_{18}O_{42}(H_2O)]^{12-}$. Code couleur : Polyèdre orange : $\{VO_5\}$, sphère rouge : O, Sphère turquoise : As et Sb. Sphère grise : Cd (reproduit à partir de la référence [131]).

I.4 Polyoxométallates mixtes W/V et Mo/V

Les hétéropolyoxoanions de type Keggin et Dawson et notamment leurs dérivés polyvacants ont été très étudiés et utilisés pour élaborer selon des étapes d'addition régio- et stéréo-sélectives des composés mixtes contenant en plus du tungstène, du molybdène ou du vanadium. Par exemple, l'ion de Keggin peut former trois espèces vacantes différentes $\{XW_9O_{34}\}$, $\{XW_{10}O_{36}\}$, et $\{XW_{11}O_{39}\}$ qui se distinguent par leur nombre de vacances métalliques ou par le nombre d'octaèdres $\{MO_6\}$ manquants (voir section **I.3.3.1**).^{4,132} Les ions Dawson peuvent perdre jusqu'à six unités octaédriques pour donner les quatre espèces vacantes suivantes : $\{X_2W_{12}O_{48}\}$, $\{X_2W_{15}O_{56}\}$, $\{X_2W_{16}O_{59}\}$ et $\{X_2W_{17}O_{61}\}$ ¹³², où X est un hétéroatome tétraédrique ($X = P^V, As^V$) (voir section **I.3.4.1**). L'intérêt de concevoir des espèces mixtes W-Mo, W-V ou W-Mo-V est certainement de pouvoir moduler dans une certaine mesure leurs propriétés acides et/ou redox. Par exemple, il est établi que les systèmes oxo-tungstiques sont beaucoup moins basiques que leurs homologues molybdiques. En revanche, les systèmes contenant du vanadium (V) sont généralement plus oxydants que leurs homologues molybdiques (Mo^{VI}), eux-mêmes plus oxydants que les dérivés à base de W^{VI} .¹³³ En outre, les atomes de vanadium peuvent être stéréo-sélectivement condensés dans les vacances métalliques des hétéropolyanions, permettant ainsi la synthèse rationnelle

d'anions mixtes de Keggin $[XV_yM_{12-y}O_{40}]^{n-}$ ($y = 1, 2$ et 3) et de Dawson $[X_2V_xM_{18-x}O_{62}]^{m-}$ ($1, 2, 3, 4, 5$ et 6). En raison du caractère oxydant des centres V^V , ceux-ci sont de bons candidats pour la catalyse redox,¹³⁴ comme par exemple l'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde.¹³⁵ ou l'oxydation sélective d'alcane ou d'aldéhydes.¹³⁶ La condensation de groupes oxo-vanadiques à partir de polyoxotungstates lacunaires dérivés des ions de Keggin ou de Dawson a été très étudiée et correspond à une approche bien maîtrisée.¹³⁷

La première approche consiste à condenser des vanadates en présence de protons sur des polyoxotungstates (poly)vacants. Selon cette approche, trois composés sont obtenus à partir des dérivés de Keggin, caractérisés par la présence d'un, de deux ou trois centres vanadiques dans la charpente de l'ion saturé. Une approche similaire permet la formation de quatre dérivés mixtes W-V dans le cas de la série de Dawson, qui contiennent six, trois, deux ou un centre V sur des positions parfaitement définies. Toutefois, certaines réactions d'addition sont délicates à mener, car il arrive que la condensation stéréo-sélective des centres vanadiques s'accompagne de réactions parallèles, généralement attribuées à une décomposition partielle du précurseur (poly)vacant qui s'accompagne de la libération de tungstate dans le milieu conduisant à des mélanges.¹³⁸ Dans le cadre de ces études en solution, la RMN de ^{183}W et ^{51}V permet d'accéder assez finement à la composition des solutions.^{139,140}

✓ La même stratégie peut être affinée en étendant la méthodologie aux réactions de condensation des système W/Mo/V. En effet, il est relativement aisé de condenser des atomes de molybdène (VI) sur les polyoxotungstates (poly)vacants en raison du caractère labile des groupes oxo-molybdiques qui donne lieu à des équilibres très rapides. Par ailleurs, il est ensuite possible de substituer sélectivement les atomes de Mo(VI) par des atomes de vanadium (V) en vue de produire des espèces W-Mo-V pures. Cette stratégie est très bien décrite et mise à profit par Contant et Hervé,¹³² où des règles empiriques ont été énoncées dans le cas de processus opérés sur des ions de la série de Dawson (voir **Figure I-23**) :

i) D'une façon générale, les atomes de Mo(VI) sont plus labiles que les atomes de W(VI).

- ii) Les atomes de Mo(VI) dans les sites apicaux sont plus labiles que dans les sites équatoriaux.
- iii) La nature et la disposition des centres métalliques équatoriaux influencent la labilité du métal dans les sites apicaux.

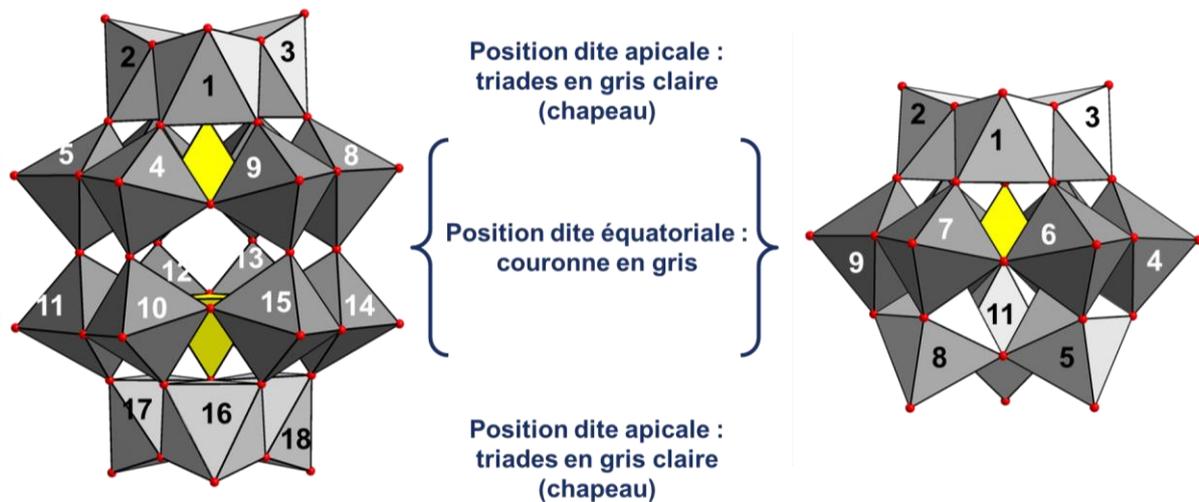


Figure I-23. Numérotation recommandée par l'IUPAC des octaèdres $\{MO_6\}$ métalliques dans la structure de Dawson et Keggin. Les polyèdres en gris clair correspondent aux sites apicaux et les polyèdres en gris foncé aux sites équatoriaux.

I.4.1 Action de vanadate sur l'anion trivacant $A-\alpha-[SiW_9O_{34}]^{10-}$

Comme le montre la **Figure I-24**, l'addition de Mo sur l'anion trivacant $A-\alpha-[SiW_9O_{34}]^{10-}$ produit l'espèce saturée $A-\alpha-[SiMo_3W_9O_{40}]^{4-}$ en milieu acide (pH= 1-2). Lorsque le pH est plus élevé (5-5.5), la réaction conduit à la formation de l'anion monovacant $A-\alpha-[SiMo_2W_9O_{39}]^{8-}$. Ensuite, cette espèce mono-vacante peut réagir en milieu acide, en présence d'un équivalent de tungstate, molybdate, ou vanadate pour donner les ions $A-\alpha-[SiMo_2W_{10}O_{40}]^{4-}$, $A-\alpha-[SiMo_3W_9O_{40}]^{4-}$, et $A-\alpha-[SiVMo_2W_9O_{40}]^{5-}$, respectivement. L'ajout de vanadate sur l'anion trivacant conduit à l'espèce saturée $A-\alpha-[SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$, quelles que soient les conditions de pH, car cet anion est stable jusqu'à pH = 10 et se décompose directement en tungstate et vanadate à un pH plus élevé. De plus, il n'existe pas de précurseur monovacant résultant de la condensation de deux V sur l'espèce trivacante $\alpha-A-[SiW_9O_{34}]^{10-}$. En revanche, la préparation des anions divanadiques peut être réalisée par la substitution d'un atome de Mo par un atome de V dans l'anion $A-\alpha-[SiMo_2VW_9O_{40}]^{5-}$.^{141,142}

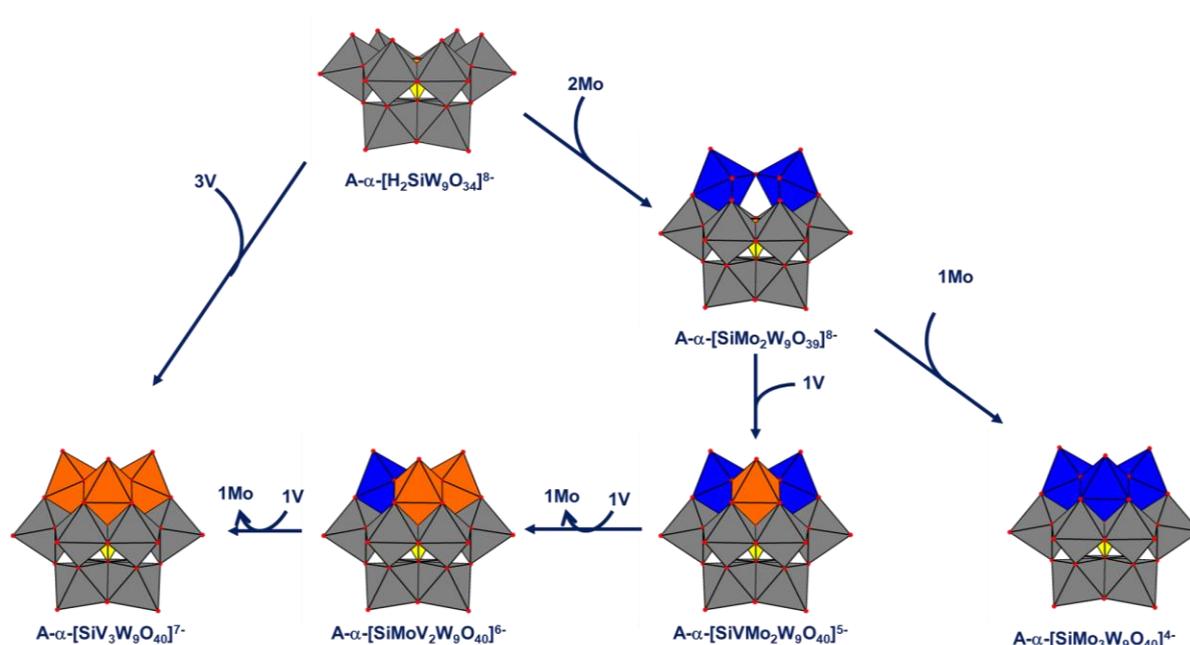


Figure I-24. Processus d'interconversion impliquant les anions $A-\alpha-[SiW_9O_{34}]^{10-}$, $A-\alpha-[SiMo_2W_9O_{39}]^{8-}$ et les dodéca-(molybdo-vanado)-tungstosilicates mixtes. Code couleur : Polyèdre gris : $\{WO_6\}$, Polyèdre bleu : $\{MoO_6\}$, Polyèdre orange : $\{VO_6\}$ et Polyèdre jaune : $\{SiO_4\}$ et sphère rouge : O.

I.4.2 Action de vanadate sur l'ion Dawson hexavacant $\alpha-[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$

Ainsi, le contrôle des processus d'hydrolyse/condensation et substitution des atomes de W, Mo et V sur les anions polyvacants $\alpha-[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$, $\alpha-[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, $\alpha-[P_2W_{16}O_{59}]^{12-}$ et $\alpha-[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, permet la formation d'au moins 25 espèces différentes, chacune caractérisée par leur composition et la position des centres W/Mo/V. Par exemple, à partir de l'anion hexavacant $\alpha-[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$, les processus de condensation et d'hydrolyse d'ions molybdate suivis de la condensation d'ions vanadate conduit à 16 espèces différentes dont les relations d'interconversion sont données **Figure I-25**. Pour en savoir plus sur cette méthodologie et stratégie de synthèse, je recommande au lecteur intéressé les articles de Contant,^{143,144} Domaille¹⁴⁵ et Pope.¹⁴⁶

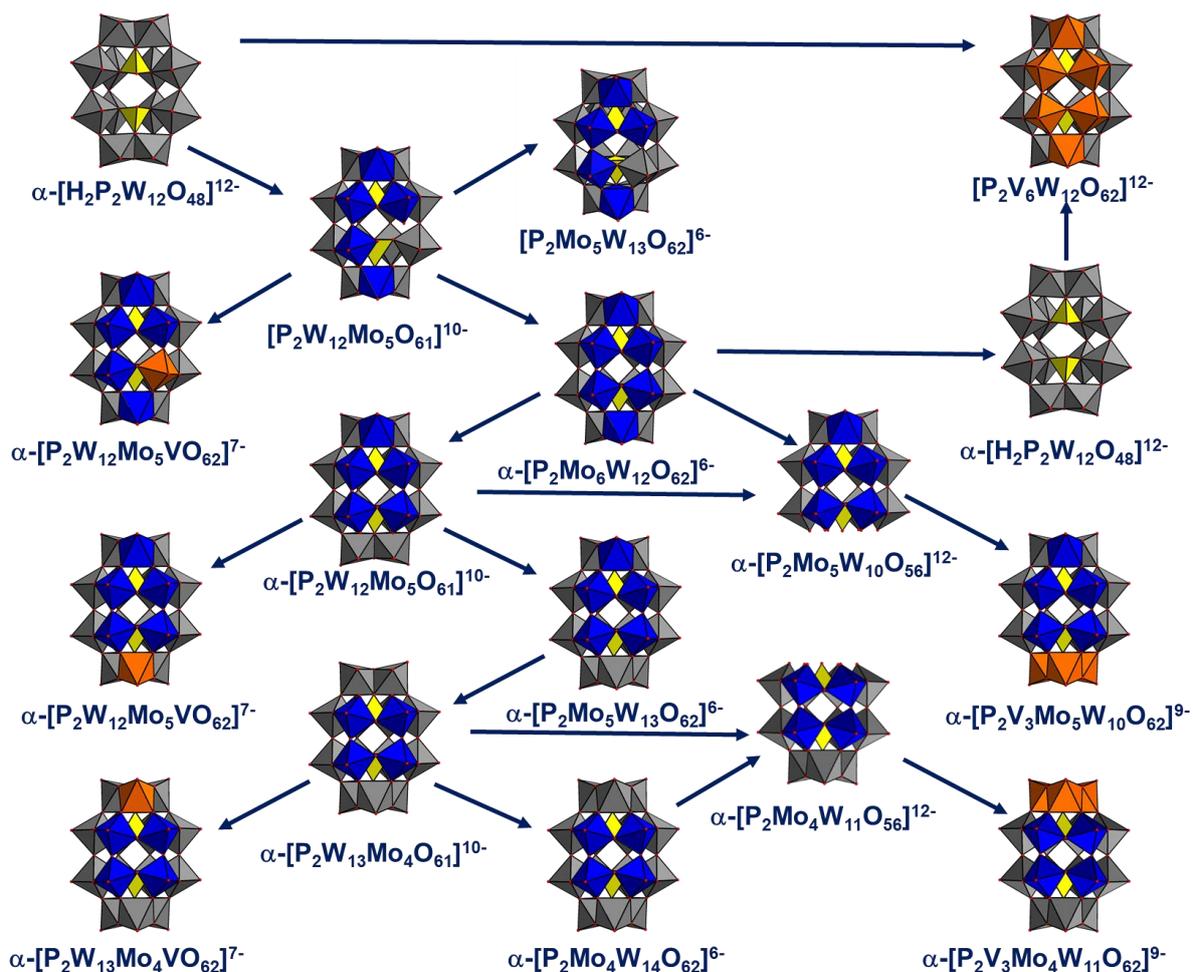


Figure I-25. Processus d'interconversion impliquant les anions mixtes W-Mo-V dérivés de Dawson.

I.1 Action des ions vanadate sur l'ion trivalent B- $\alpha\text{-[XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ (X = As, Sb, Bi)

Contrairement aux anions trivacants de type A dérivés de la structure de Keggin A- $\alpha\text{-[XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$, les espèces trivacantes de type B construites à partir de groupes assembleurs trigonaux $\{\text{XO}_3\}$ B- $\alpha\text{-[XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ (X = As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}) ont des réactivités largement gouvernées par la présence de la paire d'électrons libres portée par l'atome central X, (cf section précédente I.2.2). En effet, cette paire libre portée par l'arsenic, le bismuth ou l'antimoine est connue pour empêcher la fermeture de la structure qui conduirait à des ions saturés.¹⁰⁰ Ainsi, en présence de tungstate, molybdate ou vanadate en milieu acide (pH = 1-5 selon les cas), les processus de condensation

conduisent préférentiellement à des arrangements modulaires dont la forme dite « sandwich » de type « Hervé »¹⁰⁰⁻¹⁰⁶ est la plus populaire (**Figure I-26**).

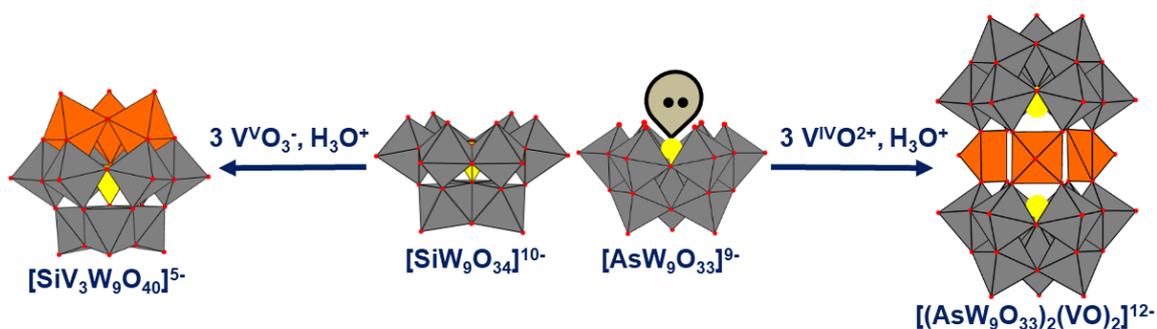


Figure I-26. Illustrations de la réactivité des ions trivacants dérivés de Keggin A- α - $[SiW_9O_{34}]^{9-}$ et A- α - $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ lors de la condensation d'ions vanadate en milieu acide. Le composé de type A conduit exclusivement au composé saturé mixte (à gauche), alors que la condensation de vanadate sur le dérivé de type B conduit à une unité dimérique où trois centres $\{VO\}^{3+}$ sont pris en sandwich entre deux sous-unités trivacantes

I.2 Chimie des bleus de molybdène et des ions Keplerate

Nous avons jusqu'à présent principalement traité de la condensation des ions métallates en milieu acide. Dans le cas des molybdates, la discussion serait incomplète si la condensation en milieu réducteur n'était pas évoquée car les espèces formées dans ces conditions se distinguent très nettement des précédentes et constituent maintenant une classe reconnue de composés dans la chimie des polyoxométallates. Ainsi, la condensation d'ions molybdate en présence d'un agent réducteur s'accompagne d'une coloration bleu intense des solutions aqueuses. Les espèces formées ont longtemps été méconnues et dénommées par le terme générique de « bleu de molybdène ». Si l'origine de cette couleur est parfaitement identifiée, la nature des composés formés a pendant longtemps demeuré un mystère.

Ces composés à valence mixte Mo^V/Mo^{VI} sont caractérisés par des transitions électroniques dites d'intervallence ($Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$) qui absorbent très fortement dans le domaine du visible et du proche infrarouge, et donc responsable de cette couleur bleue. Il a fallu attendre 1998 pour identifier la première espèce définie par son analyse structurale par diffraction des rayons X. De nombreux travaux ont ensuite suivi, révélant la richesse structurale de cette famille de composés. Étonnamment, ces ions moléculaires se caractérisent par un motif structural commun correspondant à une

unité de construction pentagonale dans lequel un atome de Mo^{VI} central heptacoordiné est entouré par cinq octaèdres {MoO₆} (**Figure I-27** ci-dessous).

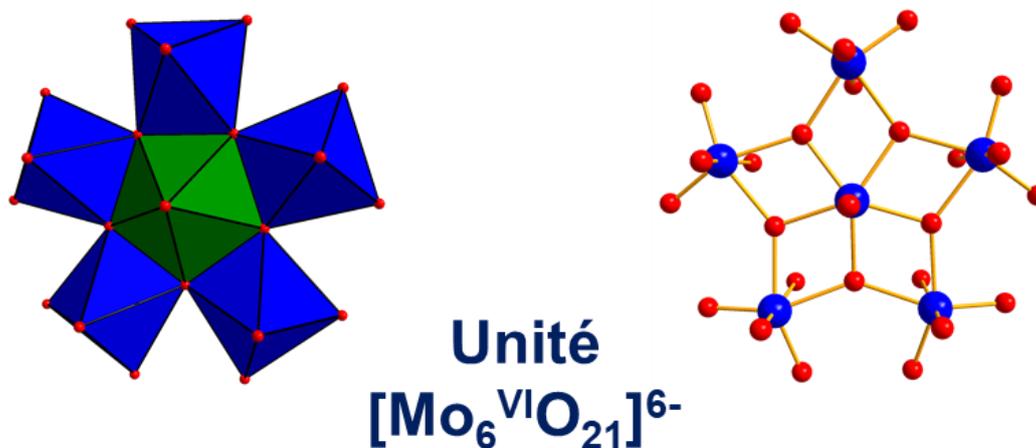


Figure I-27. Représentations polyédriques et éclatées (boule-et-bâton) de l'unité pentagonale {Mo₆O₂₁}⁶⁻ présente dans les structures relevant des « bleus de molybdène ». Code couleur : polyèdre bleu {Mo^{VI}O₆}, polyèdre bipyramidal pentagonal vert : {Mo^{VI}O₇}, sphère rouge : O et sphère bleue Mo^{VI}.

I.2.1 La résolution du mystère du « bleu molybdène » et découverte des roues géantes

La première structure issue des bleus de molybdène, établie par diffraction des rayons X sur monocristal, a été découverte lorsque le Professeur Achim Müller de l'Université de Bielefeld a repris les travaux de ses prédécesseurs. En effet, les solutions à base de bleu de molybdène sont connues depuis longtemps et sont en plus naturellement présentes dans l'environnement. Par exemple, les Indiens d'Amérique observaient près d'Idaho Springs, les eaux bleues naturelles provenant de la dissolution de l'ilemannite (formule approximative Mo₃O₈•nH₂O) formées par l'oxydation partielle de la molybdénite (MoS₂). De nombreux chimistes de grande renommée ont tenté de percer le mystère des « bleus de molybdène » à commencer par Carl Wilhelm Scheels en 1770 ou Jöns Jacob Bezelius en 1826. Ce dernier a signalé que la poudre bleue isolée de la solution correspondait à la forme réduite du molybdène de formule (Mo₅O₁₄•nH₂O).¹⁴⁷ Cependant, la composition exacte de cette solution est restée un mystère jusqu'au milieu des années 1990 au moment où Müller et ses collaborateurs découvrent une série de polyoxomolybdates géants renfermant des atomes de molybdène au degré d'oxydation +VI et +V. En 1995, la grande roue

connue sous le nom de roue de Bielefeld $\{\text{Mo}_{154}\}$ a été la première d'une série à être décrite structuralement (voir **Figure I-28**).¹⁴⁸ Les découvertes ultérieures ont montré qu'au-delà de la solution bleue, le système est complexe et comprend d'autres espèces de formes et de tailles différentes ($\{\text{Mo}_{176}\}$ et $\{\text{Mo}_{368}\}$).¹⁴⁹ La **Figure I-28** présente la structure de quelques arrangements appartenant à cette classe de composés dénommés « bleus de molybdène ».

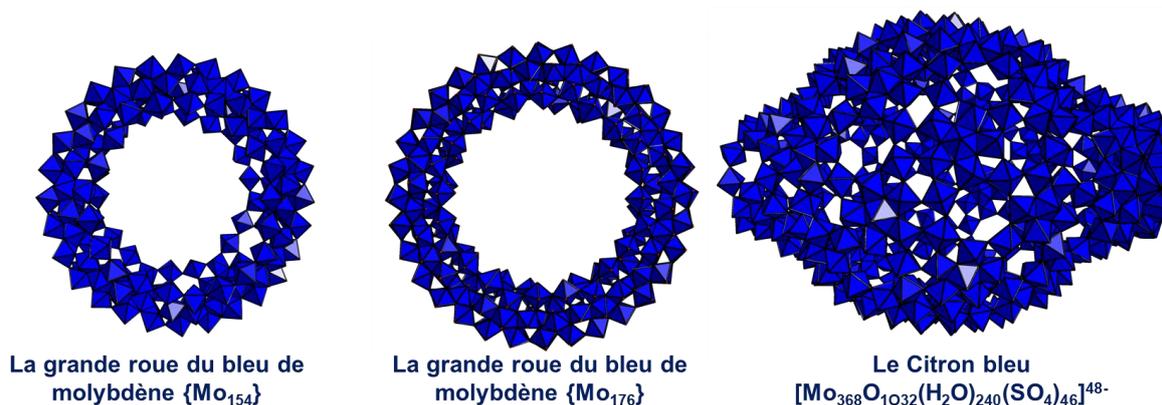


Figure I-28. Représentation polyédrique de quelques illustres archétypes de la famille des « bleus de molybdène ».

La structure originale révèle un arrangement torique ou roue géante contenant 154 atomes de molybdène. Par ailleurs, cette roue $\{\text{Mo}_{154}\}$ contient 14 ligands NO liés aux atomes de molybdène localisés au centre des 14 unités pentagonales pour former des groupements cationiques $\{\text{Mo}=\text{N}=\text{O}\}^{3+}$. Ces 14 groupes $[\text{MoNO}]^{3+}$ peuvent être simplement remplacés par des groupes $\{\text{MoO}\}^{4+}$ et conduit en milieu aqueux à la formation de l'anion $[\text{Mo}_{154}\{\text{O}_{462}\}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$.³ La substitution des ligands nitrosyles NO par des ligands oxo permet de simplifier la synthèse en éliminant l'hydroxylamine comme réactif et de faciliter le processus de cristallisation d'une espèce pure.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X révèle un arrangement torique composé de 154 atomes de molybdène. Dans cette roue $\{\text{Mo}_{154}\}$, les atomes de Mo sont distribués en 140 unités de géométrie octaédrique $\{\text{MoO}_6\}$ et 14 unités où l'atome de Mo adopte une coordinence 7 dans une unité bipyramidale à base pentagonale $\{\text{MoO}_7\}$. Enfin, la roue $\{\text{Mo}_{154}\}$ affiche une grande symétrie D_{7d} et correspond à la réplication d'un motif unique $\{\text{Mo}_{11}\}$ par les opérations de symétrie dont un axe impropre de rotation S_{14} .

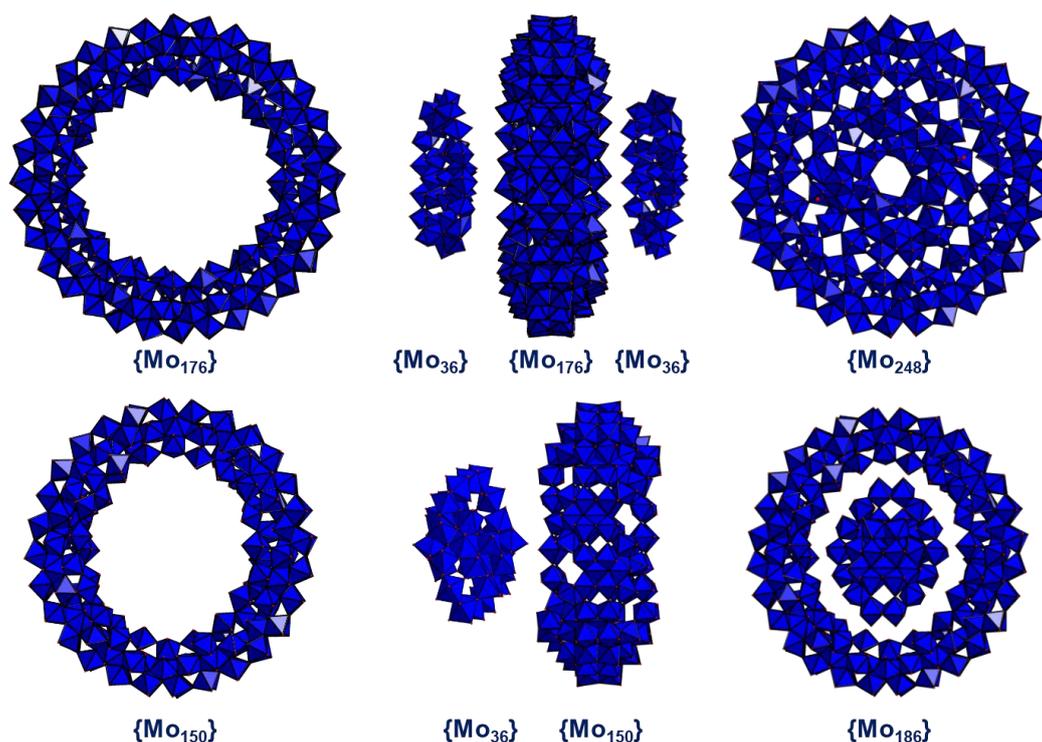


Figure I-29. Représentation polyédrique des structures hôte-invité : en haut, deux fragments $\{Mo_{36}\}$ sont logés de part et d'autre de la cavité interne de la roue $\{Mo_{176}\}$ conduisant à l'espèce $\{Mo_{248}\}$; en bas, un motif $\{Mo_{36}\}$ est logé dans la cavité de l'unité $\{Mo_{150}\}$ pour donner le composé d'inclusion $\{Mo_{186}\}$.

En contrôlant les conditions du milieu réactionnel, on peut orienter la réaction pour ne produire qu'une seule espèce. Par exemple, l'abaissement du pH ($pH < 1$) et l'augmentation de la concentration initiale en Mo, ont entraîné la formation d'un macrocycle de plus grande nucléarité $\{Mo_{176}\}$. Ainsi, cet arrangement résulte formellement de l'insertion de deux unités $\{Mo_{11}\}$ supplémentaire au cycle $\{Mo_{154}\}$ provoquant une expansion de la nucléarité de 154 à 176. Dans ces conditions, la roue $\{Mo_{176}\}$ est décrite par le groupe ponctuel de symétrie D_{8d} .¹⁵⁰ En utilisant l'acide ascorbique comme agent réducteur, la roue géante $\{Mo_{176}\}$ subit un processus de nucléation unique qui aboutit à la formation de deux fragments $\{Mo_{36}O_{96}(H_2O)_{24}\}$ ancrés de part et d'autre de la cavité comme deux enjoliveurs dans une roue automobile. Cela conduit à la formation d'une supermolécule $\{Mo_{248}\}$ de très haute nucléarité (voir **Figure I-29**).¹⁵¹

Par ailleurs, en 2010, Cronin et son équipe ont publié la structure d'un autre membre de cette famille, affichant une nucléarité de 186 atomes de Mo. Cette roue $\{Mo_{186}\}$ a la particularité d'avoir été synthétisée de manière non conventionnelle en

utilisant un réacteur à flux. L'anion $\{\text{Mo}_{186}\}$ peut être décrit comme une roue $\{\text{Mo}_{150}\}$ contenant dans sa cavité un fragment $\{\text{Mo}_{36}\}$. Les propriétés structurales de ces grands édifices toriques qui délimitent de larges cavités toriques laissent entrevoir de grandes potentialités pour le développement de systèmes supramoléculaires hôte-invité. Ce point sera brièvement abordé dans la section **IV.2.2**.

I.2.2 Des roues de Bielefeld géantes aux capsules sphéroïdales géantes.

Si la formation de polyoxométalates « simples » comme ceux dérivant des structures de Keggin ou de Dawson relèvent de processus successifs et complexes de condensation, que dire de la formation des espèces géantes à partir de l'ion molybdate monomère. Pour aborder simplement les processus de formation et expliquer dans une certaine mesure la très grande diversité structurale que peut produire une solution de molybdate, il a été imaginé qu'une solution aqueuse d'ions molybdate pouvait s'apparenter à une bibliothèque virtuelle et dynamique d'unités structurales $\{\text{M}_x\text{O}_y\}$ permettant de produire à façon des unités de construction. Selon les conditions (pH, force ionique, température, présence de ligands faiblement chélatants, nature des contre-ions...), ces unités de construction s'assemblent en formant de nouvelles structures. Ainsi, la réduction d'une solution de molybdates dans un tampon acétique (pH = 4-5) ne conduit pas à une solution bleue, mais à une solution marron-rouge brique. Les monocristaux obtenus à partir de ce type de solution ont permis de mettre en évidence par diffraction des rayons X sur monocristal un nouvel archétype structural de topologie sphérique. C'est encore l'équipe de Bielefeld, dirigée par le Prof. A. Müller qui réalise la première découverte de ce type structurale. L'anion $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{AcO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ (noté $\{\text{Mo}_{132}\}$) décrit une capsule sphéroïdale contenant douze unités pentagonales $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}$ associées par 30 dimères $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}$ contenant deux atomes de Mo(V) et coordonnés à un ligand acétate (**Figure I-30**).^{152,153}

En hommage au mathématicien Johannes Kepler, A. Müller nomme cette famille de composés « Keplerate » et montre qu'ils ont pour formule générale $\{\text{M}_{72}\text{L}_{30}\text{Q}_{30}\}$ avec $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ ou W^{VI} ; $\text{L} = [\text{Mo}_2^{\text{VO}_4}]^{2+}$, $[\text{Mo}_2^{\text{VO}_2\text{S}_2}]^{2+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}\}^{2+}$; $\text{Q} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, SO_4^{2-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, SeO_4^{2-} , etc.¹⁵⁴ D'un point de vue géométrique, ce type de capsule peut être simplement décrit comme l'association de 12 pentagones par 30 espaceurs et présente une topologie similaire au fullerène C_{60} qui résulte de la fusion

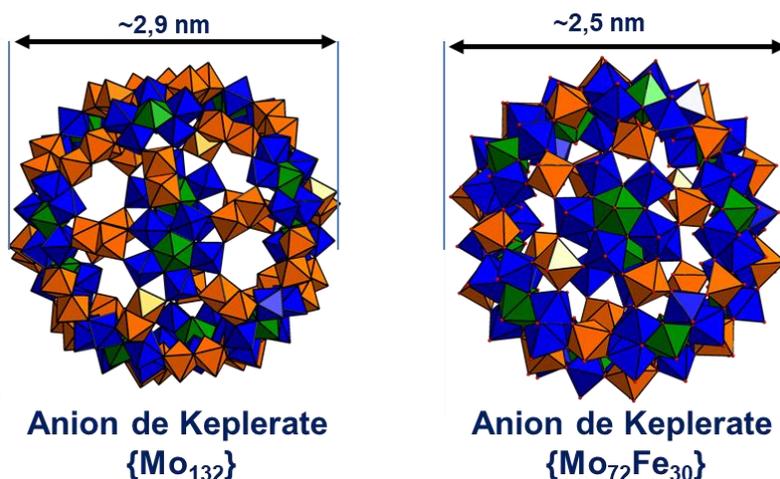


Figure I-30. Représentation polyédrique des ions $\{\text{Mo}_{132}\}$ (à droite) et $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ (à gauche). Les capsules ont un diamètre compris entre 3.0 et 2.5 nm et se composent dans chacun des cas de 12 unités pentagonales (bleu et vert) liées par 30 groupes dimériques $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ (orange) ou 30 cations Fe^{3+} (orange).

de 12 pentagones et de 20 hexagones. Justement, dans le cas des ions Keplerate $\{\text{Mo}_{132}\}$, ces 20 unités hexagonales $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ forment chacune un pore. Ces 20 pores qui se répartissent sur la surface de la capsule permettent le transfert de divers substrats du solvant vers l'intérieur

de la cavité sphérique.¹⁵⁵ Ce type de processus permet de confiner différents types de substrats au sein de la capsule pour en faciliter la transformation par des processus catalytiques.^{156,157}

De plus, la taille des pores dépend de la nature de l'espaceur (monomère ou dimère) mais aussi de la nature des atomes qui assurent l'enveloppe du pore, totalement oxo pour $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ ou partiellement substituée par des ions sulfures pour $\{\text{Mo}_9\text{O}_6\text{S}_3\}$. Dans le cas d'espaceur dimérique dans $\{\text{Mo}_{132}\}$, le diamètre moyen des pores atteint une dimension d'environ 6,5 Å, satisfaisante pour le développement d'une chimie supramoléculaire hôte-invité. Par ailleurs, l'ion Keplerate $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ s'est avéré capable d'encapsuler dans sa cavité sphérique des polyanions de type Keggin, de Lindqvist ou de petites molécules organiques en créant de nouveaux systèmes supramoléculaires hôte-invité particulièrement spectaculaires.^{157,158}

II. Des POMs entièrement inorganiques au POMs hybrides

Dans la première partie de ce repère bibliographique, nous avons abordé les processus de polycondensation d'ions métallates en solution aqueuse qui conduit à des espèces totalement inorganiques, c'est-à-dire exemptes de carbone, élément qui peut être qualifié d'élément exogène, c'est-à-dire étranger au milieu naturel de synthèse. Toutefois, il est possible, par des méthodologies adaptées d'élaborer des structures

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

POMs fonctionnalisées par des ligands organiques.⁴ Ainsi, l'émergence de composés hybrides (organique-inorganique) à base de POMs, contribue aussi largement à la chémo-diversité des polyoxométallates. Nous classerons cette classe de matériaux moléculaires hybrides en deux catégories, selon la nature des interactions entre le groupe organique et l'unité métal-oxo.¹⁵⁹

La première catégorie (I) regroupe les systèmes supramoléculaires construits à partir d'interactions non-covalentes entre l'unité POM et l'unité organique. Dans ce cas de figure, les seules interactions prises en compte sont les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène ou les interactions de type van der Waals. On retrouve ce type d'interactions dans le cas de l'encapsulation de POMs dans les cavités des solides poreux de type MOF (Métal-Organic-Framework), permettant l'immobilisation des unités POMs pour la catalyse.¹⁶⁰ Les POMs hybrides appartenant à la seconde catégorie (II) sont caractérisés par au moins un lien covalent entre l'unité inorganique POM et le groupement organique. Dans ce cas, la formation de cette liaison iono-covalente relève de la chimie de coordination et généralement, des atomes coordinants du ligand organique remplacent un ou plusieurs groupes oxo de l'unité POM pour établir une liaison directe {M-L} métal-ligand (voir **Figure I-31**).

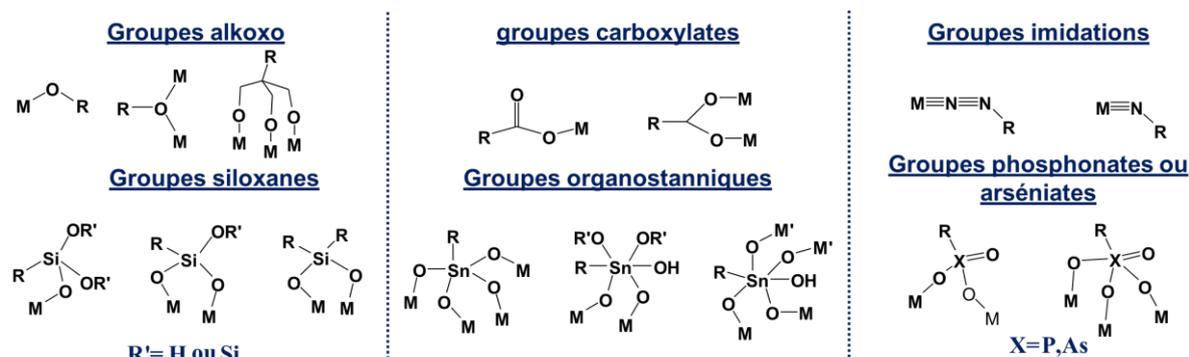


Figure I-31. principaux modes de coordination des groupes organiques liés de façon covalente aux unités POMs via des éléments du bloc-p. (reproduite à partir de la référence [159])

En 1975, Pope et ses collègues ont rapporté la première analyse cristallographique d'un POM hybride covalent. Il s'agit de l'anion $[[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{OH})]^{2-}$ contenant le groupe $[\text{Me}_2\text{O}_2\text{As}]^{2-}$.¹⁶¹ Par la suite, de nombreuses structures^{4,161,162} et applications^{159,163,164} ont été rapportées, impliquant principalement des isopolyanions de type Lindqvist ou hétéropolyanions de type Anderson mais aussi Keggin ou Dawson. La **Figure I-31** représente les principaux

modes de connexion covalente entre ligands organiques et POMs. Par la suite, nous ne parlerons que des POMs hybrides appartenant à la seconde catégorie

II.1 Stratégies de greffage covalent des fragments organiques

Les méthodes de greffage de fragments organiques sur les POMs incluent l'imidation, l'alcoxylation, la phosphonylation, l'arsénylation, la silylation et les sources organostanniques, comme le résume Yongge Wei¹⁶⁵ et Tatjana N. Parac-Vogt¹⁶⁶ dans deux revues récentes. Yongge Wei a pu classer les stratégies de coordination en deux critères, notés A et B. Le critère A correspond à un greffage direct des fragments sur la surface du POM (**Figure I-31**), qui inclut l'alcoxylation et l'imidation, alors que le critère B résulte plutôt de processus de substitution à partir de groupes préformés (**Figure I-31**), qui inclut la phosphonylation, l'arsénylation, la silylation et les sources organostanniques, etc. Selon l'auteur, les stratégies d'alcoxylation sont plus efficaces que les stratégies d'imidation en conduisant à des dérivés hybrides plus stables. En effet, la liaison $\text{Mo}\equiv\text{N-R}$ issue de l'imidation est sensible et fragile à l'hydrolyse, tandis que la liaison Mo-O-R issue d'alcoxylation $\{\text{R-O}\}^-$ est plus résistante à l'hydrolyse. De plus, Yongge Wei présente d'autres avantages qui sont les suivants :

- ✓ Les modes de coordination des groupes alkoxo peuvent être classés selon leur caractère polydente. Un ligand monoalcoolique (R-OH , $\text{R} = \text{Me}$, Et , etc) est relié au POM par la substitution d'un ligand oxo ($\mu_2\text{-O}$),^{167,168} mais un ligand triol de type ($\text{R-C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{R} = \text{Me}$, OH , NH_2) peut alors substituer trois groupes oxo d'une même unité POM. Dans le cas des vanadates, le triol-ate remplace directement trois ponts oxo ($\mu_2\text{-O}$) d'une même triade $\{\text{V}_3\text{O}_9\}$ pour donner l'ion hybride $\{\text{V}_3\text{O}_9\{(\text{OCH}_2)_3\text{CR}\}\}$.^{166,169}
- ✓ La liaison covalente C-O est particulièrement forte, ce qui entraîne une augmentation significative de la stabilité chimique des polyanions hybrides formés.

L'alcoxylation est une méthode qui peut être généralisée aux isopolyanions, tels que $\{\text{V}_6\text{O}_{19}\}^{8-}\{\text{V}_6\}$ et $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}\{\text{V}_{10}\}$, etc, mais aussi pour les hétéropolyanions, tels que les dérivés d'Anderson $[\text{H}_h(\text{XO}_6)_m\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ ($h = 0-6$, $n = 2-8$, $\text{M} = \text{W}$ ou Mo , $\text{X} = \text{Cr}$, Mn , Fe , Co , Ni , et Pt , etc.) et les anions mixtes W-V de Dawson $[\text{H}_4\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{5-}$. Il est à noter que les polyoxoanions hybrides dont le patch organique possède un ou des

groupes fonctionnels réactifs (tels que -OH, NH₂, -COOH, -Cl...) ou des sites de coordination accessibles constituent de véritables plateformes de synthèse et permettent une très grande variabilité de fonctionnalisation selon les applications envisagées. Dans ce cas, on parlera de réactions de post-fonctionnalisation ou de fonctionnalisation indirecte.

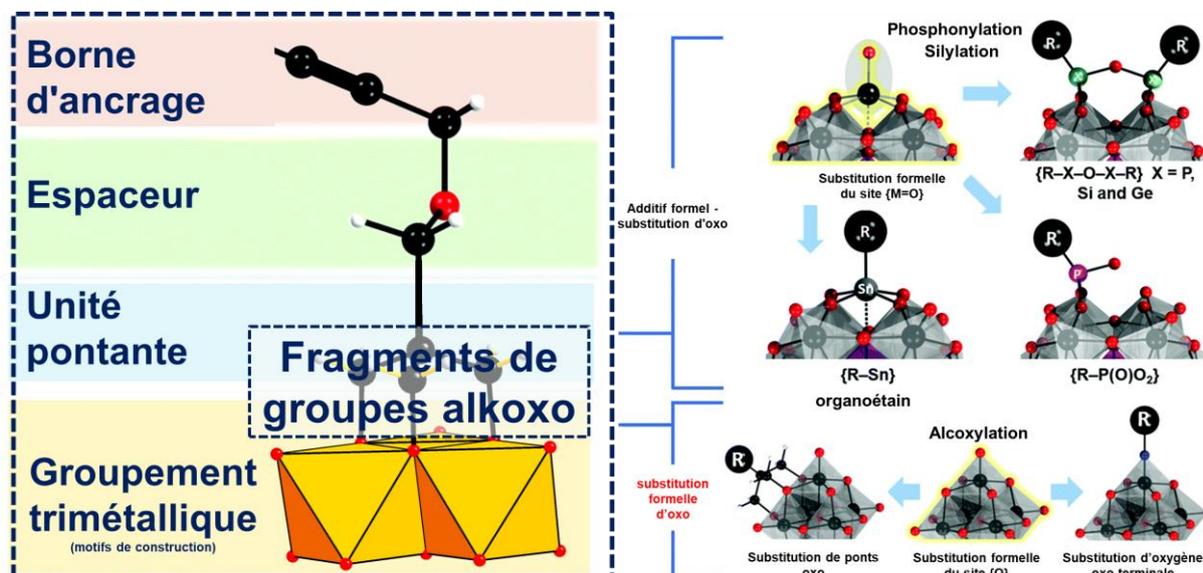


Figure I-32. Représentation schématique des quatre composantes constituant l'architecture d'un POM hybride (à gauche) et ainsi que les différentes voies de greffage des ligands organiques sur le POM selon une connexion par substitution d'un centre métallique, ou d'un pont oxo ou d'un groupe oxo-terminal. (reproduit à partir de la référence [166])

Les réactions de post-fonctionnalisation sont généralement basées sur la formation de liaisons amide ou ester par des réactions de substitution nucléophile, de cycloaddition 1,3-alcyne-azido, sur la formation de liaisons imine ou sur la coordination cations métalliques, etc. De plus, selon Tatjana N. Parac-Vogt, une plate-forme POM-hybride se compose de quatre blocs de construction (voir **Figure I-32**) correspondant à i) un support polyoxoanionique, qui représente le POM complet ou un de ses fragments ; ii) une unité de pontage qui assure le greffage via des unités tris-alcoxy ou via d'autres fonctionnalités ; iii) des espaceurs flexibles ou rigides ; iv) des groupes ou des patches réactifs pour une post-fonctionnalisation éventuelle.¹⁶⁶

Après avoir défini les différentes méthodologies de fonctionnalisation des POMs, il semble nécessaire d'aborder plus en détail, les plateformes hybrides construites à partir des groupes triols qui ont fait l'objet d'une partie de ce projet doctoral.

II.2 Plateforme hybride de type POM-Anderson

II.2.1 Fonctionnalisation des polyoxoanions de type Anderson par des ligands triols

Les structures d'Anderson peuvent être décrites comme une couronne de six polyèdres $\{Mo_6O_{12}(\mu_2-O)_6\}$ partageant leurs arêtes autour d'un site octaédrique occupé par un hétéroatome X. Selon la nature de l'hétéroatome et de la charge globale, une partie des ligands oxo constituant le site O_h peut être formellement remplacée par des groupes oxo d'une unité tris-alkoxo. En raison de leur nature plus labile, ce processus d'échange est beaucoup plus aisé à partir des structures à base de molybdène qu'à partir des homologues tungstiques. En contrôlant le degré de protonation des atomes μ_3-O , le processus peut conduire à la fonctionnalisation d'une ou de deux faces pour donner les composés $\delta\text{-}\{XM_6O_{21}((OCH_2)_3CR)\}$ et $\delta\text{-}\{XM_6O_{18}((OCH_2)_3CR)_2\}$ (voir **Figure I-33**).

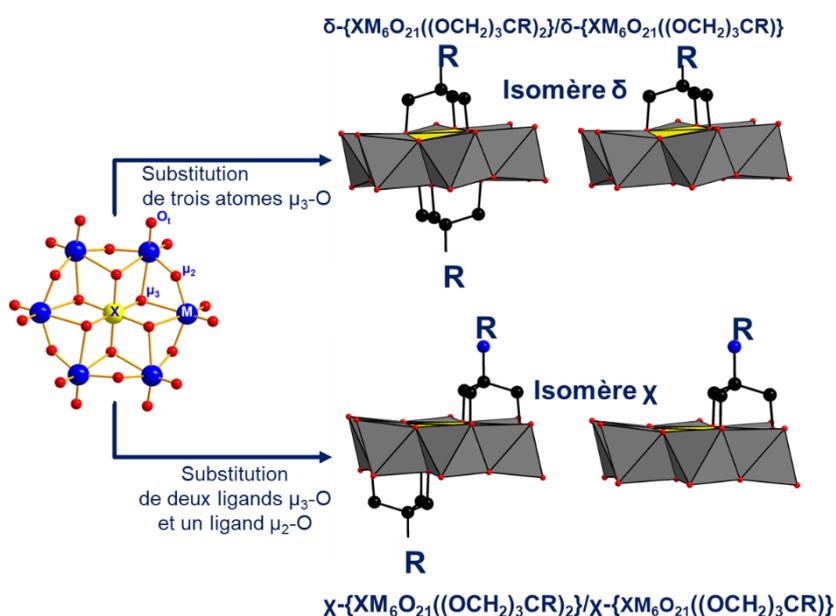


Figure I-33. Représentation schématique illustrant la fonctionnalisation d'un POM Anderson par des groupes triols conduisant la formation des plateformes hybrides δ ou χ mono- ou di-fonctionnalisées.

De plus, les ligands tris-alkoxo peuvent se fixer sur un autre site en substituant les cavités triangulaires de la structure complète $\{XM_6O_{24}\}$, en substituant sur chacune des faces deux groupes adjacents μ_3-O de l'octaèdre central $\{X(\mu_3-OH)_6\}$ et un groupe voisin μ_2-O

appartenant à la couronne $\{Mo_6O_{12}(\mu_2-O)_6\}$. Dans ce cas, les isomères mono- et di-substitués, notés $\chi\text{-}\{XM_6O_{18}((OCH_2)_3CR)\}$ et $\chi\text{-}\{XM_6O_{18}((OCH_2)_3CR)_2\}$ sont isolés (voir **Figure I-33**). Cependant, les isomères δ $\{XM_6O_{18}((OCH_2)_3CR)_2\}$ sont les plus étudiés.

II.2.2 Post-fonctionnalisation des plateformes de type Anderson

Les plateformes hybrides de type Anderson ouvre la voie à de nombreux processus de post-fonctionnalisation par la formation de liaisons amide, ester, thioester, sulfonamide ou imide à partir de patches appropriés portés par le greffon

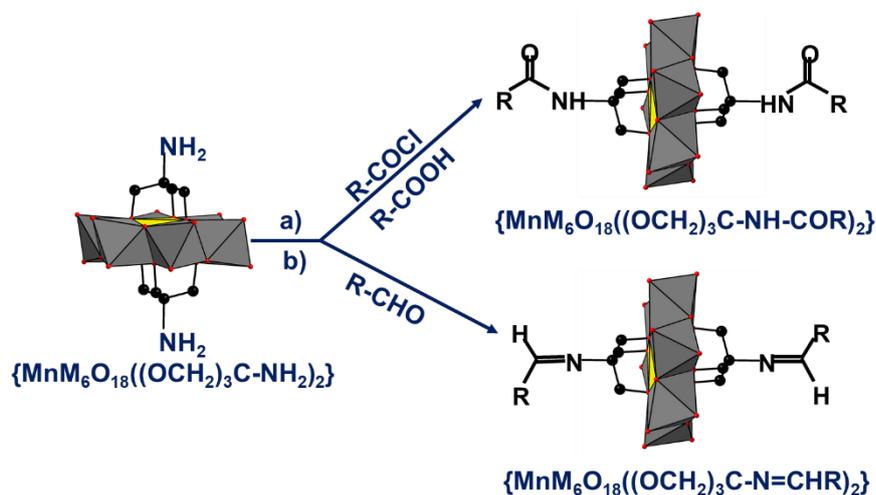


Figure I-34. Stratégies de post-fonctionnalisation d'une plateforme hybride d'Anderson portant deux groupes amines exposés $\{MnM_6O_{18}((OCH_2)_3C-NH_2)_2\}$. a) L'amidation avec des acides carboxylique et chlorure d'acyle en présence d'EEDQ ; b) La condensation d'aldimine avec des ligands aldéhyde. (reproduit à partir de la référence ^{[165].})

organique. Cette approche s'est révélée particulièrement efficace pour la création de molécules plus complexes. Par exemple, l'anion $\{MnM_6O_{18}((OCH_2)_3C-NH_2)_2\}$ portant deux groupes amines exposés réagit avec des acides carboxyliques, des

chlorures d'acyle ou des aldéhydes et former des monomères amphiphiles hybrides (voir **Figure I-34**).¹⁷⁰⁻¹⁷² De plus, un prototype de batterie lithium-ion a été développé à base d'anion $\{MnM_6O_{18}((OCH_2)_3C-NH_2)_2\}$ et de chlorures d'acyle dans des nanotubes de carbone à paroi simple (**SWNT** : **S**ingle-**W**alled **C**arbon **N**anotubes). Selon les auteurs, le système présente de bonnes performances électrochimiques (capacité de décharge élevée et stabilité de cycle durable).¹⁷³

II.3 Plateforme hybride de type Dawson

II.3.1 Fonctionnalisation des polyanions de Dawson par des ligands triols

L'alkoxylation des POMs de type Anderson ne nécessite pas de préparation préalable, contrairement aux polyanions de Dawson, qui doivent être substitués par trois atomes de vanadium, ce qui conduit à la formation des POMs mixtes $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$ dont la structure et les synthèses ont été présentées en détail aux sections **I.1**, **I.4.1** et **I.4.2**. Il est effectivement décrit dans la littérature que

l'archétype de Dawson peut être alcoylé, et de nombreuses structures ont été isolées avec les groupes fonctionnels pendants tels que OH, NH₂ et N₃ qui sont ensuite utilisés dans diverses réactions de post-fonctionnalisation.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ Par ailleurs, de façon anecdotique, seul l'anion de type Keggin B- α -[GeW₉V₃O₄₀]⁷⁻ greffé par des ligands triols a été décrit.¹⁷⁷ Dans un article récent, Tatjana Parac-Vogt et son groupe ont décrit l'anion [H₃P₂W₁₅V₃O₅₉(OCH₂)₃C-NHCO-CH₂-N₃]⁶⁻ fonctionnalisé avec un groupe azide utilisé par la suite comme précurseur pour développer des processus de chimie click.¹⁷⁸ Les différentes étapes de synthèse jusqu'à l'étape de chimie click entre le groupe azide et l'alcyne est décrit à la **Figure I-35**. La méthode implique au préalable la préparation de la molécule d'ancrage contenant un groupe chloroacétamide et la fraction triol (HOCH₂)₃C-NHCO-CH₂-Cl). Ensuite, ce groupe est greffé sur l'anion [H₃P₂W₁₅V₃O₆₂]⁶⁻ via la partie triol pour former le POM hybride. Le groupe chlore est ensuite substitué par un groupement azide (-N₃).

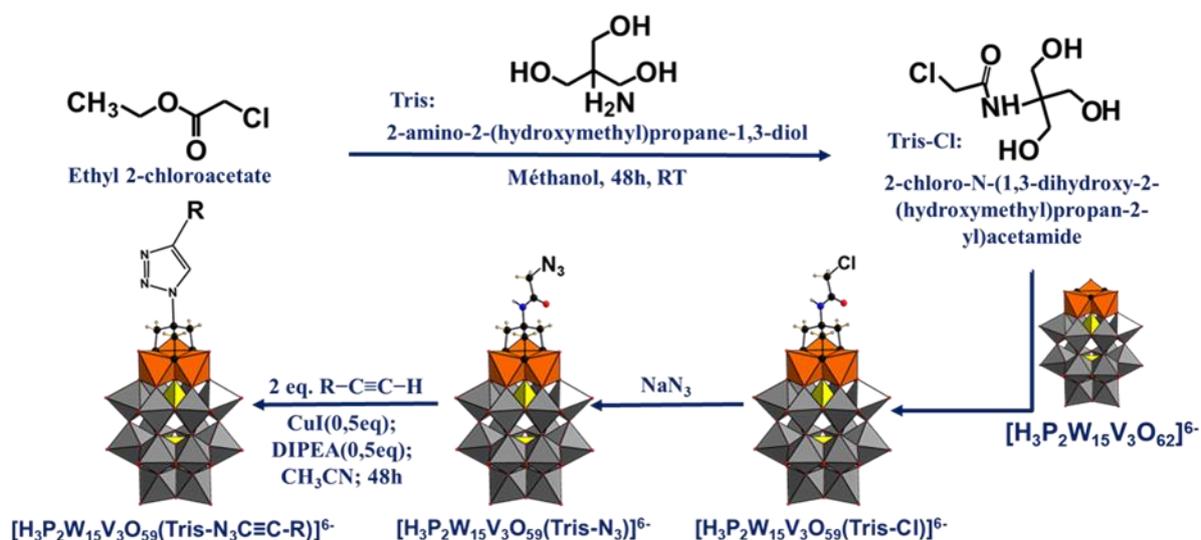
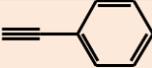
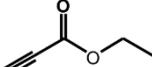
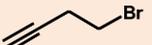
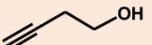


Figure I-35. Schéma de principe de formation de la plateforme hybride à fonction azide [H₃P₂W₁₅V₃O₅₉(OCH₂)₃CNHCOCH₂N₃]⁶⁻ et chimie click. (reproduite à partir de la référence ^[178])

Les auteurs engagent ensuite cette plateforme dans une série de réactions de post-fonctionnalisation de type cyclo-addition 1,3-alcyne-azido catalysées par du cuivre Cu(I). Les substrats de type alcynes R-C≡C-H ont été couplés à ce POM-azide dans des temps de réaction courts et avec d'excellents rendements et de très bonnes puretés (voir Tableau I-3). C'est encore une nouvelle voie d'accès à une série inédite de polyanions hybrides.¹⁷⁸

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

Tableau I-3 Couplage de substrats alcynes avec l'hybride $[H_3P_2W_{15}V_3O_{59}(OCH_2)_3CNHCOCH_2N_3]^{6-}$

Produit	R-C≡C-H	Structure	Rendement (%)
1	Phénylacétylène		94
1	Propiolate d'éthyle		92
1	4-Bromo-1-butyne		92
1	1-Hexyne		90
1	3-Butyn-1-ol		91

II.4 Plateforme hybride de type Lindqvist

Les hexavanadates hybrides de type Lindqvist sont parmi les systèmes les plus étudiés. Ces composés sont connus pour leur comportement électrochimique et en particulier pour leur propriétés de transfert réversible d'électrons, catalytiques, supramoléculaires, et magnétiques.¹⁵⁵ Contrairement aux anions tungstiques et molybdiques $[M_6O_{19}]^{2-}$ qui peuvent être isolés en milieu organique, l'équivalent à base de vanadium (V^V) n'existe pas ni en milieu organique, ni en solution aqueuse probablement en raison de sa forte densité de charge correspondant à 8- pour six centres métalliques. En revanche, la stabilisation de l'unité $\{V_6O_{19}\}^{8-}$ est réalisée par le greffage de ligands trialkoxo en place de certains groupes oxo O^{2-} . Les espèces hybrides formées voient leur charge significativement abaissée et correspondent aux espèces $\{V_6O_{19-3x-y}(OH)_y\{(OCH_2)_3CR\}_x\}$ où $x = 2, 3$ et 4 , isolées et caractérisées structuralement (**Figure I-36**).

II.4.1 Fonctionnalisation des ions $\{V_6O_{19}\}$ par des ligands triols

Dans ce paragraphe, j'évoque brièvement la fonctionnalisation de l'hexavanadate par des ligands triols qui a été abondamment décrite dans la littérature.^{169,167,180} Deux méthodes de synthèse ont été développées. La première qui découle des travaux de Zubieta, consiste à faire réagir le sel de tétrabutylammonium du décavanadate $((C_4H_9)_4N)_3[H_3V_{10}O_{28}] \{V_{10}\}$ avec un ligand triol $(OCH_2)_3C-R$ ($R = NO_2, CH_2-OH, CH_2-CH_3, CH_3, NH_2$) dans l'acétonitrile. Elle conduit à la formation de l'ion dérivé de la

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

structure de Lindqvist $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}$ portant l'unité organique.^{169,167} Müller a ensuite décrit une seconde méthode d'obtention du composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-CH_2-OH\}_2]^{2-}$ à partir d'une solution aqueuse de méta-vanadate et de penta-érythritol acidifiée vers $pH \sim 1.5$.¹⁸⁰

Ces deux méthodes permettent d'isoler l'ion de Lindqvist $\{V_6\}$ sous sa forme hybride fonctionnalisée et stabilisée suite à l'abaissement de la charge anionique par la présence du ligand trialkoxo. Ce type d'arrangement présente deux isomères géométriques qui diffèrent par les positions relatives des deux groupes organiques. Dans l'isomère « *trans* », les deux groupes triols coiffent deux faces $\{V_3\}$ opposées et parallèles dans une symétrie D_{2d} alors que dans l'isomère « *cis* », les deux groupes triols coiffent deux faces $\{V_3\}$ opposée partageant un sommet dans une symétrie C_{2v} (voir **Figure I-36**).

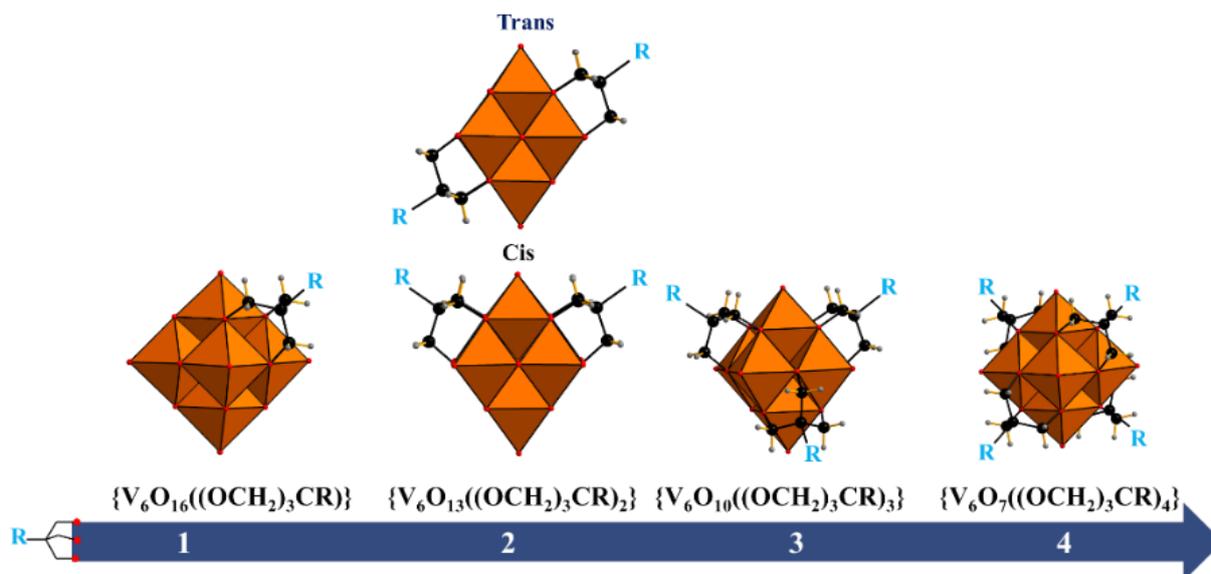


Figure I-36. Représentation polyédrique et éclatée (boule-et-bâton) des hybrides de type Lindqvist à base de vanadium fonctionnalisés avec des ligands tri-alkoxo. Code de couleur : orange : $\{VO_6\}$, sphère noire : C, sphère grise : H (reproduit à partir de la référence ^[166])

De plus, les isomères « *cis* » ne se forment que dans l'eau et se caractérisent par la présence de valence mixte (V^{IV}/V^V), ce qui conduit à des espèces paramagnétiques.¹⁸⁰ L'utilisation de conditions hydrothermales a également permis de préparer des composés à valence mixte ou entièrement réduits répondant aux formules $[V^{IV}_5VO_7(OH)_3\{(OCH_2)_3C-R\}_3]^{2-}$, $[V^{IV}_6O_7(OH)_3\{(OCH_2)_3C-R\}_3]^{2-}$, $[V^{IV}_6O_6F(OH)_3\{(OCH_2)_3C-R\}_3]^-$, et $[V^{IV}_6O_7\{(OCH_2)_3C-R\}_4]^{2-}$ (R : $-CH_3$, $-CH_2CH_3$), avec respectivement trois et quatre groupes tri-alkoxydes (voir **Figure I-36**).

II.4.2 Cas particulier avec le ligand Tris (HOCH₂)₃C-NH₂

Le groupe fonctionnel NH₂ présent dans le triol est très pratique pour engager des processus de post-fonctionnalisation, notamment pour former des liaisons peptidiques.^{166,181–184} Cependant, il est difficile d'obtenir l'anion disubstitué [V₆O₁₃{(OCH₂)₃CNH₂}₂]²⁻ en faisant réagir directement le tris(hydroxyméthyl)aminométhane (Tris) avec des sources de vanadate. En effet, la réaction directe du Tris avec le décavanadate dans du diméthylacétamide (DMA) anhydre (90 °C pendant une nuit) conduit au composé souhaité avec un rendement très faible (< 6 %).¹⁸¹ Pour résoudre ce problème, le groupe de Wei isole l'anion [V₆O₁₃{(OCH₂)₃CNH₂}₂]²⁻ avec un bien meilleur rendement (53 %) en utilisant une stratégie de synthèse en deux étapes. Tout d'abord, le groupe amino est protégé avec l'anisaldéhyde avant la réaction de greffage, puis l'imine formée est ensuite hydrolysée pour récupérer la fonction amine.¹⁸⁵ Cette méthode de synthèse en deux étapes permet également de préparer des molécules d'ancrages plus complexes. Par exemple, Hasenknopf et al. décrit la synthèse de deux nouveaux dérivés qui lient un groupe triol à un groupe pyridine (py) via une liaison amide ou ester.^{186,187} Il s'agit de l'ion [V₆O₁₃{[OCH₂]₃CNHCO(4-py)}₂]²⁻, noté {V₆(amide-py)₂} et [V₆O₁₃{(OCH₂)₃CCH₂OC(O)(4-py)}₂]²⁻, noté {V₆(ester-py)₂}. Le schéma de synthèse de ces deux composés hybrides est donné **Figure I-37**.

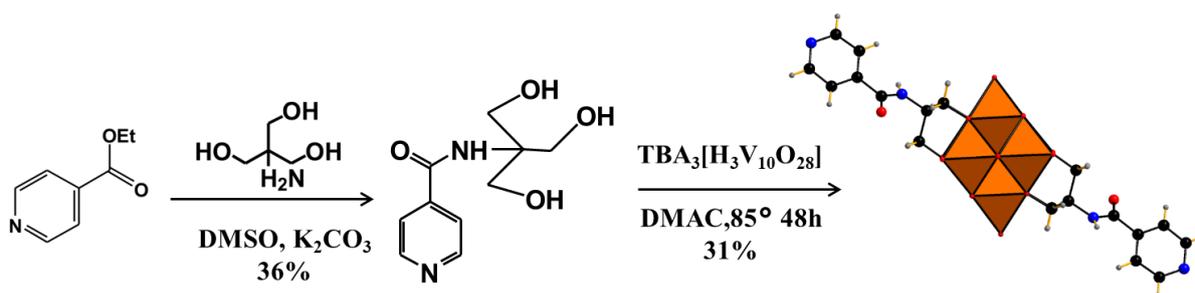


Figure I-37. Schémas de synthèse du ligand (amide-py) permettant la formation du polyanion hybride trans-{V₆} coiffé par deux groupes {amide-py}.

Les groupes pyridine sont particulièrement intéressants, car ils peuvent coordonner des métaux de transition divalents (M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, ou Zn^{II}) pour former des polymères de coordination à base de POMs. Enfin, en utilisant des

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

conditions de synthèse assistée par micro-ondes, Chris Ritchie et ses collègues rapportent la synthèse d'un hybride mixte V-Mo $[V_3Mo_3O_{16}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}$.

II.4.3 Post-fonctionnalisation des hybrides de type Lindqvist à base de vanadium

Les hexavanadates hybrides de type Lindqvist à partir desquels des réactions de post-fonctionnalisation ont été engagées sont répertoriés dans le **Tableau I-4**.

Tableau I-4. Plateformes de post-fonctionnalisation des hexavanadates hybrides de type Lindqvist basées sur la référence [49].

Modularités.	Formule des différentes plateformes	Méthode et groupe de réactions
1	$TBA_2[V_3Mo_3O_{16}(\{OCH_2\}_3CCH_2OH)]$	Estérification/HOOC-R
	$[V_6O_7(OCH_3)_9(OCH_2)_3C-HN_2\}_2]$	Formation d'imine, R-CHO
	$[V_6O_7(OCH_3)_9(OCH_2)_3CCH_2-N_3\}_2]$	Cycloaddition 1,3-dipolaire azide-alcyne catalytique R-C≡C-H
2	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_2\}_2]$	Formation d'amide, HOOC-R, Suc-OC(O)-R Substitution oxo terminale dans les hexamolybdates
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2-OH\}_2]$	Estérification/HOOC-R Réaction de tosylation avec Cl-SO ₃ -Ph-4-Me
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2-SO_3Ph-4-Me\}_2]$	Substitution nucléophile ; NaBr ou NaN ₃
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2-N_3\}_2]$	Cycloaddition 1,3-dipolaire azide-alcyne catalytique R-C≡C-H
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2OCH_2-C≡CH\}_2]$	Cycloaddition 1,3-dipolaire azide-alcyne catalytique R-N ₃
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2OC(O)-(CH_2)_2-COOH\}_2]$	Formation d'amide ; H ₂ NH-R
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2OC(O)-C_6H_4-COOH\}_2]$	Réaction d'amidation ; H ₂ N-R
	$TBA_2/Na_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-COOH\}_2]$	Formation de liaisons ester ; HO-R Coordination d'un ion de métal de transition ; Zn(NO ₃) ₂
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CNHC(O)-4-Py\}_2]$	Coordination avec les Zn ^{II} -porphyrines Coordination Zn ^{II} , Co ^{II} , Mn ^{II} et Ni ^{II} Coordination avec la mésotétraphénylporphyrine Ru ^{II} Coordination avec Tb ³⁺
	$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CNHC(O)-3-Py\}_3]$	Coordination avec Pd ²⁺
$TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CNHCH_2-Ph-4-COOH\}_2]$	Coordination avec Co ²⁺	
3	$Na_2[V^{IV}_3V_3O_{10}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]$	Réaction d'amidation ; HOOC-R

Enfin, ces stratégies abouties de fonctionnalisation et/ou post-fonctionnalisation de polyoxométallates permettent de concevoir selon des approches rationnelles des structures complexes composites. Par exemple, la **Figure I-38** présente un exemple de combinaisons où des ions de Dawson, Lindqvist et Anderson fonctionnalisés peuvent être associés deux à deux selon les étapes de post-fonctionnalisations précédemment décrites.¹⁸⁸

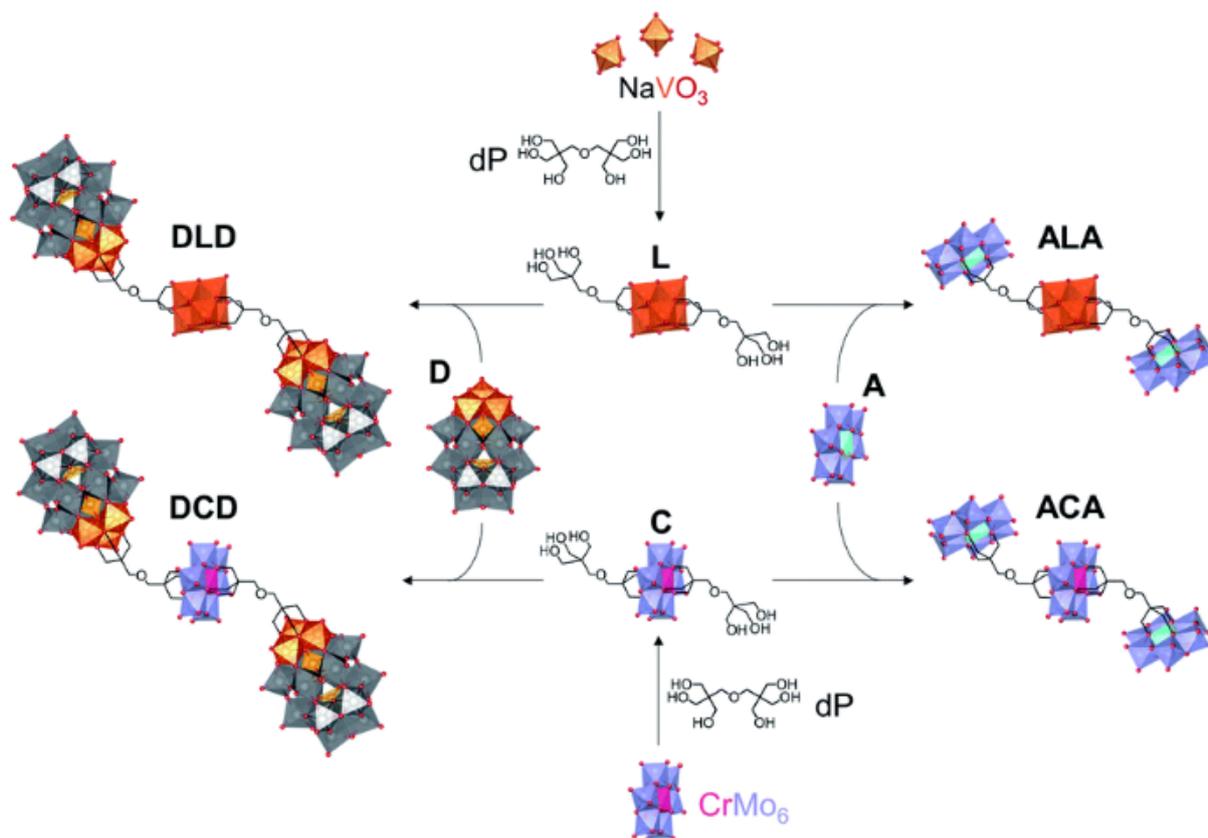


Figure I-38. Schémas réactionnels montrant la formation des ions $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}$ (L) et $[CrMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{3-}$ (C) greffés par du dipentaérythritol ($R = (OCH_2)_3C-CH_2OH$) comme blocs de construction pour la formation de quatre hybrides POM-POM composites via une stratégie de post-fonctionnalisation à partir de $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$ (D), $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ (A) : DLD ; DCD, ALA et ACA. (reproduire à partir de la référence ¹⁸⁸)

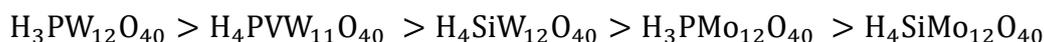
III. Les propriétés des polyoxométallates

Les polyoxométallates possèdent un certain nombre de propriétés spécifiques qui sont à l'origine de diverses applications.¹⁸⁹ Parmi ces propriétés, nous traiterons dans cette section les plus importantes, à savoir les propriétés acides de type Brønsted, les propriétés redox et enfin leurs propriétés catalytiques.

III.1 Acidité de Brønsted

Les polyoxométallates associés à des protons (polyacides) en solution aqueuse ou à l'état solide forment des acides forts, souvent appelés isopolyacides (IPA) ou hétéropolyacides (HPA). La seule condition requise est la stabilité de ces espèces dans ces conditions d'acidité. Ainsi, les HPA saturés de type Keggin ou Dawson peuvent être isolés sous leur forme acide. Les propriétés acido-basiques de ces polyacides sont directement liées à la densité de charge portée par les POMs. Lorsque cette densité de charge est faible, les HPA correspondant développe une acidité de Brønsted plus forte que de nombreux acides minéraux « classiques » tels que HCl, HNO₃ ou H₂SO₄.¹⁹⁰ Dans la série des HPAs dérivant des anions de type Keggin, les mesures d'acidité à l'état solide ou dans un solvant organique permettent de classer les HPAs selon leur force acide de Brønsted :

Acidité de Brønsted



Il s'agit principalement d'acidités fortes de types Brønsted, car la charge anionique répartie sur l'ensemble des atomes d'oxygène de l'anion conduit à une très faible densité électronique de l'ordre de 0,6 Cm⁻² et donc à des interactions POM•••H⁺ très faibles. C'est le cas du polyanion de Keggin [PW₁₂O₄₀]³⁻ pour lequel, les protons sont présents sous la forme hydraté H₅O₂⁺ à l'état solide (**Figure I-39**).¹⁹¹

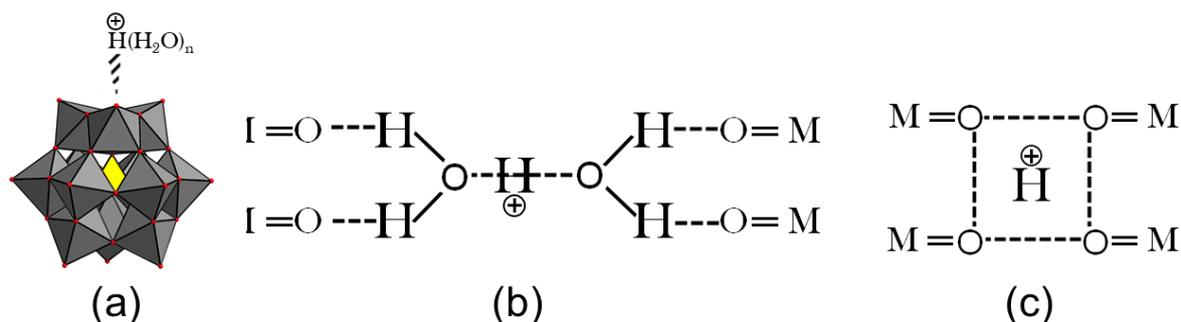


Figure I-39. Représentation schématique de l'interaction entre un proton et l'ion α -[PW₁₂O₄₀]³⁻ (HPA) (a) HPA en solution aqueuse (b) interaction à l'état solide avec l'ion hydraté H₅O₂⁺ (c) HPA à l'état solide déshydraté basé sur la référence [41].

III.2 Propriétés redox des polyoxométallates

Les centres métalliques de la plupart des POMs natifs sont à leur plus haut degré d'oxydation (nd^n), il est donc clair que ces complexes sont capables d'agir comme des oxydants, en acceptant un certain nombre d'électrons. En règle générale, une unité POM peut échanger (en solution) de nombreux électrons en plusieurs étapes mono- ou multiélectroniques, successives et quasi-réversibles. Ainsi, les méthodes électrochimiques ont été très largement développées pour caractériser ces systèmes du point de vue de leurs propriétés redox et « l'école française » des polyoxométallates a été précurseur dans ce domaine, en particulier avec l'introduction de la technique polarographique pour la caractérisation des polyoxotungstates.^{90,133,192} À partir des courbes intensité-potential, il est possible de mettre en évidence les échanges d'électrons correspondant à des transferts réductifs ou oxydatifs dont les potentiels redox E° ou de demi-vague $E_{1/2}$ sont caractéristiques d'un composé. Ces transferts électroniques s'ils sont opérés en milieu aqueux sont intimement liés au pH, car l'introduction d'électrons dans une structure POM augmente de fait la charge anionique avec pour conséquence de créer des acidités faibles en relation avec la densité de charge portée par l'espèce POM. À l'inverse, l'oxydation (ou la diminution de la charge) augmente l'acidité du POM. Selon la valeur du pH et des valeurs du pKa des sites acido-basiques de l'espèce réduite, le processus de transfert d'électrons peut s'accompagner d'un transfert de protons comme le montre les équations suivantes :

- ✓ $\text{POM}_{\text{ox}} + 1e^- \rightarrow \text{POM}_{\text{red}}$
- ✓ $\text{POM}_{\text{red}} + \text{H}^+_{\text{aq}} \rightarrow \text{HPOM}_{\text{red}}$

Il est à noter que le transfert de protons, consécutif à un transfert d'électrons permet de maintenir une charge constante entre les espèces redox. Par ailleurs, les propriétés redox des POMs dépendent bien évidemment de la nature des centres métalliques (Mo, W et V) mais aussi de l'hétéroatome central (P, Si, B, H₂, As, etc.). En solution, les études électrochimiques menées sur les dérivés monosubstitués de type Keggin $[\text{XW}_{11}\text{MO}_{40}]^{n-}$ (M = W, Mo ou V) ont permis de montrer que le potentiel redox correspondant au premier échange électronique croît selon l'ordre $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-} < [\text{XW}_{11}\text{MoO}_{40}]^{n-} < [\text{XW}_{11}\text{VO}_{40}]^{n-}$ en accord avec un caractère oxydant croissant des

centres métalliques selon l'ordre suivant $W^{VI} < Mo^{VI} < V^V$. Ce classement peut être généralisé à l'ensemble des espèces mixtes Mo/V/W.¹³³ Par exemple, l'introduction de vanadium dans la charpente des POMs permet de concevoir des systèmes catalytiques pertinents pour de nombreux processus oxydatifs.^{134,135}

III.3 Applications des polyoxométallates

En raison de leurs propriétés uniques, les polyoxométallates ont aujourd'hui d'innombrables applications potentielles dans beaucoup de domaines,¹⁹³ qui relèvent non seulement de la chimie mais aussi de catalyse,^{134,191,194,195} la science des matériaux et environnementale,^{103,196,197} ou de la médecine.¹⁹⁸ Cette section est consacrée à une présentation non-exhaustive des applications les plus couramment rapportées dans la littérature pour polyoxométallates contenant du vanadium.

III.3.1 POVs en catalyse

L'activité catalytique des POVs est connue depuis longtemps. Par exemple, Gao et Hua ont montré que les hétéropolyoxovanadomanganate et nickelate $[XV^{13}O_{38}]^{7-}$ ($X = Ni^{IV}$ ou Mn^{IV}) pouvaient catalyser la décomposition de H_2O_2 en O_2 et H_2O ,²⁰¹ et la minéralisation oxydante du *p*-nitrophénol et du *p*-chlorophénol en CO_2 , NO_3^- , et Cl^- dans des conditions douces à partir du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 aqueux (30%).^{202,203} De plus, il est aussi connu que les composés à base de vanadium catalysent l'oxydation sélective deshydrogénante du propane dans des procédés de catalyse hétérogène opérés dans des conditions sévères de température ($T = 350-390$ °C). Dans des condition plus douces, ces POVs sont aussi actifs pour l'oxydation du styrène en présence de H_2O_2 ,²⁰⁴ la bromation de substrats aromatiques dans des conditions aérobies,²⁰⁵ et enfin ces composés montrent une activité pour l'oxydation photo-induite de l'eau.²⁰⁶ Parmi ces POVs à valence mixte, les archétypes $\{V_{18}O_{42}(XO_4)\}$ ($X = VO_4^{3-}$, SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- ou H_2O) servent de blocs de construction pour la formation de solides étendus par la formation de ponts $\{V=O-M-O=V\}$ où M est un cation métallique de transition Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc. Ces systèmes ont été testés pour la réduction catalytique des oxydes d'azote $\{NO_x\}$ en N_2 en utilisant du propylène (hydrocarbure) comme agent réducteur.²⁰⁷

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

De nombreuses études ont aussi montré que les POVs peuvent aussi être intégrés comme élément actifs de dispositifs photocatalytiques. Ainsi, les POVs photo-

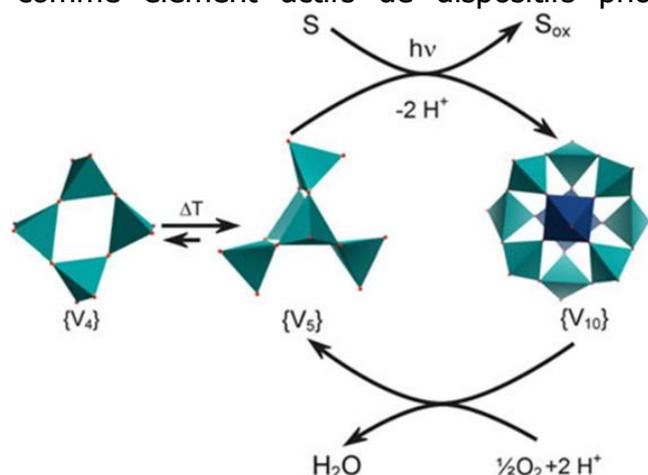


Figure I-40. Cycle catalytique de l'oxydation du méthanol (MeOH = S) en formaldéhyde (CH₂O = S_{ox}) par l'oxygène, catalysée le POV {V₅} (S = MeOH ; S_{ox} = CH₂O). La réduction du POV associée à la production de proton conduit à la formation du dimère {V₁₀} selon les références [78] et [79].

catalysent la dégradation de colorants organiques et l'oxydation des alcools sous action de la lumière visible. À cet égard, Streb et ses collègues ont montré que l'ion [V₄O₁₂]⁴⁺ {V₄} était instable sous UV en donnant l'espèce [V₅O₁₄]³⁻.⁷⁹ L'irradiation dans le visible de cette dernière espèce {V₅} en milieu organique entraîne l'oxydation du méthanol en formaldéhyde. Ce processus d'oxydation correspond à un transfert de deux électrons

couplés à deux protons. Par ailleurs, les auteurs montrent qu'au cours de la réaction d'oxydation, l'anion {V₅} subit une dimérisation induite par la réduction des centres V^V en V^{IV} et la production de protons pour donner une espèce {V₁₀} à valence mixte [V^{IV}₂V^V₈O₂₆]⁴⁻. Selon le cycle catalytique, la réoxydation de cette espèce par O₂ permet de restaurer la forme monomère oxydée en {V₅} (**Figure I-40**).^{23,79} Suite à ces résultats, Streb et ses collègues ont orienté leurs travaux vers d'autres espèces POVs en introduisant des hétéroéléments redox actifs (B³⁺, Ce^{IV})²⁰⁸⁻²¹¹ ou des substrats réactifs (Cl⁻ et Br⁻) pour des réactions de chloration ou bromination oxydante.²¹²

III.3.2 Les POVs pour l'énergie : Batterie Li-ion (LIB) et redox flow (RFB)

III.3.2.1 Les POVs dans les Batteries Li-ion (LIB)

L'utilisation de POMs dans les batteries lithium-ion (LIB), et dans une moindre mesure les NIB (Natrium-Ion Batteries) est maintenant acquis pour substituer les matériaux d'électrode actuellement utilisés tels que les coûteuses cathodes LiCoO₂ qui ne semblent pas durables à moyen et long terme en raison de la disponibilité limitée

du cobalt.²¹³ Un des processus sur lequel repose le fonctionnement des batteries Li-ion est l'intercalation/désintercalation du couple Li^+/Li^0 dans des matériaux d'intercalation dont la durabilité du cyclage est limitée par la dégradation mécanique des structures lors du cyclage (**Figure I-41A**). Cependant, la conception de nouveaux systèmes industriels doit combiner une densité énergétique et stabilité de cycle élevées avec une bonne compatibilité chimique et faisabilité économique. Les premières études intégrant des POMs en tant que composant actif dans les batteries concernaient principalement des POMs à base de Mo, comme l'ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.²³ Plus récemment, les POVs en tant que composant actif dans les cathodes de batterie se sont révélés

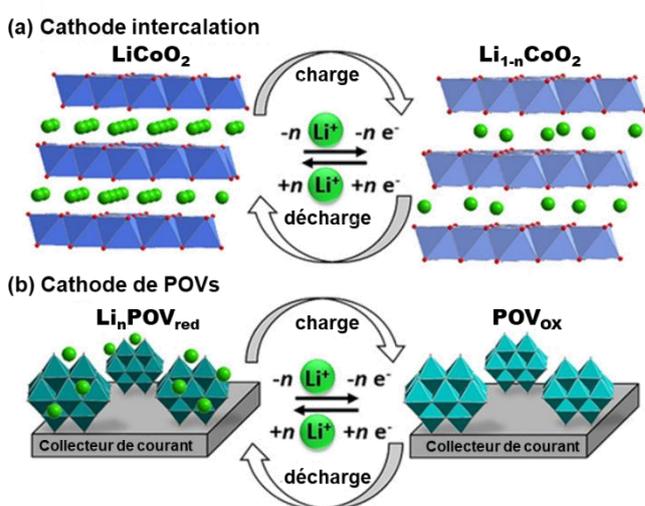


Figure I-41. Illustration schématique du mécanisme de charge-décharge (a) des composés d'intercalation LIB classiques tels que LiCoO_2 et (b) des électrodes de batterie à base de POV (exemple $\{\text{V}_{10}\}$).

également de bons candidats pour de telles applications. Un argument décisif pour ce type d'application est certainement la masse molaire du vanadium comparée à celle du molybdène ou du tungstène ($\text{MM} = 51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à $95,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le Mo et $183,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour W) qui permet d'augmenter significativement les densités d'énergie gravimétrique, paramètre important pour les applications embarquées (véhicules électriques).²¹⁴ Parmi les POVs, les sels hydratés de décavanadate $\text{M}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}$ ou Na , $x = 9-16$), ont fait l'objet de beaucoup d'études (**Figure I-41B**). Pour éviter le « gazage » dans la LIB par la vaporisation des molécules d'eau de cristallisation dans le dispositif, Chu et ses collègues éliminent ces molécules d'eau lors d'un traitement thermique à $240 \text{ }^\circ\text{C}$.⁴⁸ L'étude a abouti à une capacité de décharge élevée (132 mAh/g), une densité de courant de $0,2 \text{ mA/m}^2$ et une différence de potentiel de $2,0$ à $4,2 \text{ V}$. Pour étudier les performances du composant, des traitements thermiques à des températures plus élevées ($450 \text{ }^\circ\text{C}$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$) ont été réalisés. Il s'avère que la capacité initiale était plus élevée après traitement thermique à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (400 mAh/g), mais la stabilité au cyclage était plus faible.²¹⁵ En revanche, en chauffant encore d'avantage à 600°C , l'échantillon

traité montre une capacité inférieure (200 mAh/g) mais une grande stabilité au cyclage.⁸⁸ En plus des études utilisant les prototypes à base de décavanadates lithiés, d'autres espèces de POVs très courantes ont été utilisées, notamment le sel acide de potassium $K_{5.72}H_{3.28}[PV_{14}O_{42}]$,²¹⁶ ou les sels neutres $K_7[Ni/MnV_{13}O_{38}]$ ^{217,218} et $Li_7[V_{15}O_{36}(CO_3)]$ ⁶⁰ montrent de bonnes performances dans les cathodes de batterie LIB. Par exemple, le sel $Li_7[V_{15}O_{36}(CO_3)]$ publié par Dong et ces collègues a fourni une densité d'énergie comparable à celle d'une batterie de 125 Wh/kg.

III.3.2.2 Les POVs comme composants actifs dans les dispositifs de type batteries redox flow (RFB)

Parmi les technologies de stockage d'énergie à grande capacité figurent les dispositifs de type batteries à flux redox (RFB)

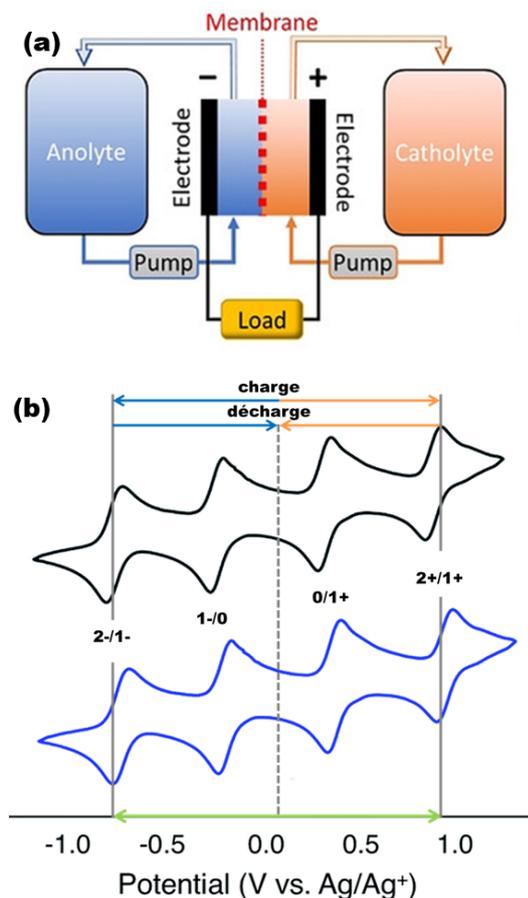


Figure I-42. Diagramme d'un prototype et les principaux composants d'un RFB. b) CV de $[V_6O_7(OMe)_{12}]$ (noir) et $[V_6O_7(OEt)_{12}]$ (bleu ; pour les structures, voir la figure II-6), montrant les processus de charge/décharge possibles. Adapté de référence ^[99].

dont le fonctionnement est basé sur la charge et décharge d'espèces redox en solutions très concentrées. Les solutions porteuses d'énergie (Ox et Red) peuvent être stockées dans des réservoirs externes associés aux compartiments à électrodes (cf. **Figure I-42-a**). De cette façon, la capacité énergétique peut être adaptée indépendamment de la puissance de sortie. Les RFB à base de sels de vanadate dissous dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique sont en passe de produire les premiers prototypes commerciaux. Cependant, en raison de la solubilité des sels de vanadate, la densité d'énergie volumique ne dépasse pas 50 Wh/L.⁹³ Cette densité d'énergie est encore trop faible par rapport à d'autres systèmes rechargeables telles que les LIB de Panasonic[®] utilisées dans les véhicules électriques Tesla[®] de 2013 à 2017, dont la densité d'énergie excède 670 Wh/L.²²⁰ Le

développement d'une nouvelle génération de RFB utilisant de nouveaux matériaux redox actifs plus performants avec des densités d'énergie plus élevées est attendue pour concurrencer les technologies existantes, telles que les LIBs. Une étude récente d'Anjass et ces collègues énumèrent trois principaux critères chimiques qui doivent être pris en compte pour la conception de nouvelles espèces redox actives pour les RFB : (i) *La quantité de charges pouvant être stockée par litre (capacité volumétrique)*, (ii) *la quantité d'énergie pouvant être stockée par charge (liée aux potentiels standard des espèces redox)*, (iii) *le faible coût des matériaux*.²³

Parmi les espèces moléculaires ou macromolécules à capacité de stockage multi-électronique, celles qui peuvent répondre aux critères énoncés précédemment sont les POMs, notamment les espèces à base de W comme l'ion de Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ où son intégration comme anolyte dans un prototype de RFB avec un catholyte à base Br⁻/Br permet d'atteindre une densité d'énergie de 200 Wh/L,²²¹ Cette valeur s'approche des valeurs atteintes avec les LIB des véhicules électriques Honda® de 2013.²²⁰ De même, les POMs à base de W-V peuvent être aussi directement utilisés comme anolyte et catholyte dans les RFBs appelées RFBs symétriques. Par exemple, Anderson et ces collègues ont préparé et testé une série d'ion de Keggin ou Dawson phosphotungstates et silicotungstates tri-substitués par du vanadium de type A- α - $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$, B- α - $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$, A- α - $[P_2V_3W_{15}O_{62}]^{9-}$.^{222,223}

Dans des expériences de voltamétrie cyclique (CV) et d'électrolyse sur ces composés, les auteurs ont déterminé que le couple V^V/V^{IV} dans ces espèces peut être utilisé à l'électrode positive $[PV^{IV}_3W^{VI}_9O_{40}]^{9-}/[PV^V_3W^{VI}_9O_{40}]^{6-}$ et le couple W^{VI}/W^V utilisé à l'électrode négative $[PV^{IV}_3W^{VI}_9O_{40}]^{9-}/[PV^{IV}_3W^V_3W^{VI}_6O_{40}]^{12-}$ car les potentiels standards de ces couples redox sont séparés d'environ 1V. Plus tard, dans un exemple illustratif, Stimming a utilisé des électrodes négatives à base de W avec le polyacide $H_4[SiW^{VI}_{12}O_{40}]$ et des cathodes basées sur un sel de sodium de POV $Na_{4.25}H_{4.75}[PV^V_{14}O_{42}]$.^{24,224} En utilisant ce système asymétrique W/V, les auteurs ont pu atteindre une puissance de sortie supérieure de 150 mW cm⁻² à celle du RFB tout vanadium. Pour améliorer encore davantage les densités d'énergie, la communauté RFB portée par le groupe de Matson a entamé l'exploration des propriétés de RFBs en milieux non aqueux. L'utilisation de solvants organique peut augmenter la solubilité de nombreux matériaux organiques ayant une activité redox et permet d'élargir la fenêtre

de tension fonctionnelle des RFB sans être limité par l'électrolyse de l'eau en oxygène et en hydrogène.

Dans une série d'études pionnières, Matson a développé des POMs de type Lindqvist à base de vanadium et fonctionnalisés avec des ligands alkoxo pour les intégrer dans des RFBs non aqueux et symétriques. Ce sont des espèces hybrides neutres et à valence mixte $[V^V_2V^{IV}_4O_7(OR)_{12}]$ (R= Me Bu, $C_2H_4OCH_3$, etc.) qui présentent une solubilité remarquable jusqu'à 1.2 M dans des solutions d'acétonitrile contenant 0.1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (nBu_4NPF_6). Ces espèces hybrides d'hexavanadate ont permis le développement de prototypes de RFB dans lesquels le composé peut être utilisé comme anolyte (réduit à 2 électrons) et comme catholyte (oxydé à 2 électrons) (cf. **Figure I-42-b**).²²⁵⁻²²⁸

III.3.3 Le magnétisme des POVs

Les POVs à valence mixtes (V^{IV}/V^V) incorporent formellement des groupes vanadyles $\{V^{IV}O\}^{2+}$ où les centres V^{IV} ont une configuration électronique $3d^1$ et un spin électronique $m_s = +/-1/2$). La présence de ces porteurs de spin est à l'origine des propriétés de magnétisme moléculaire. En effet, ces POVs à valence mixte (V^{IV}/V^V) ont fait l'objet de nombreuses études initiées dans les années 90 par les travaux de Müller et Gatteschi.^{30,33,197} Les propriétés magnétiques de ces systèmes sont le reflet du comportement de ces électrons $3d^1$ dans la charpente métal-oxo de la structure moléculaire. Dans beaucoup de cas, les centres de V^{IV} interagissent entre eux selon des couplages antiferromagnétiques selon des processus de délocalisation électronique via les atomes d'oxygène pontants V-O-V. Cependant, des couplages ferromagnétiques entre des centres V^{IV} isolés sont également possibles. Ainsi, dans des structures POVs de haute nucléarité et construites à partir de centres V^{IV} et V^V , les deux phénomènes peuvent coexister dans une même unité moléculaire selon les paramètres géométriques (longueur et angle de liaisons) et le rapport V^{IV}/V^V . L'existence de ces deux comportements dans les structures POVs est bien illustré par une étude récente de Monakhov et Kögerler, qui ont utilisé différents templates anioniques de différentes symétries telles que l'ion thiocyanate SCN^- ou perchlorate ClO_4^- pour construire l'isopolyoxovanadate à valence mixte $\{\text{anion}@V_{22}O_{54}\}$ (**Figure I-6**).⁶¹ L'analyse de la distribution des électrons-d dans la charpente vanadium-oxo par des méthodes

magnétochimiques, cristallographiques et computationnels montrent des interactions électroniques significatives entre le template anionique central et la charpente métal-oxo de l'anion vanadate. Les auteurs notent aussi que ce système chimique constitue un exemple de reconnaissance supramoléculaire hôte-invité de type POM et qu'il peut être étendu plus avant selon le template utilisé.

III.3.4 L'activité biologique des POVs

Les polyoxométallates ont aujourd'hui d'innombrables applications dans divers domaines. Cependant, la plus fascinante application en médecine est certainement celle basée sur leur activité antirétrovirale et antitumorale qui domine les études en chimie médicinale de ces composés.^{26,198,229} Par exemple, les espèces $K_{13}[Ce(SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 26H_2O$ et $K_6[BGa(H_2O)W_{11}O_{39}]_2 \cdot 15H_2O$,²³⁰ ont été utilisés pour inhiber les virus de l'immunodéficience humaine (VIH-1). Par ailleurs, selon une étude récente de M. Aureliano et ses collègues,²⁶ le nombre d'articles associant les mots clés « POMs » et « cancer » a été multiplié par trois au cours des dix dernières années, passant de 40 à 127 papiers par année, et représente 57 % des articles POMs dans le domaine biomédical. Dans ce domaine, les polyoxotungstates représentent 52 % et les polyoxomolybdates 36 % alors que les POVs ne représentent que 10 % du nombre d'articles publiés (**Figure I-43**).

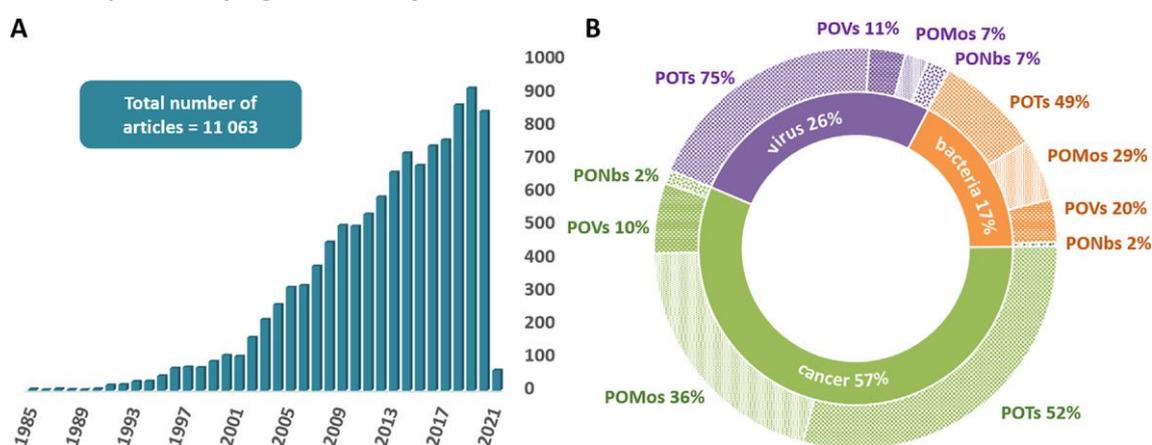


Figure I-43. Etude des publications médicales impliquant des POMs. A) Nombre de publications au cours des 35 dernières années (Web of Sciences) ; B) contribution relative des POMs divisées en familles spécifiques POVs, POMos, PONbs, et POTs pour les applications biomédicales anticancéreuses, antibactériennes ou antivirales.

Le premier rapport relatif à l'activité anticancéreuse des POVs a été publié en 2009,⁴⁶ tandis que les premières études sur les systèmes à base de W ou Mo remontent

à 1965.²³¹ Il s'agissait d'une étude portant sur les propriétés du sel de décavanadate $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, comme agent antinéoplasique potentiel pour le cancer du foie et des ovaires.

Par la suite, d'autres espèces POVs ont été testées pour leur activité antitumorale, en particulier les espèces à valence mixtes de type $\{\text{V}_{18}\}$ ²³² et $\{\text{V}_{16}\}$,²³³ un sel de nickel de l'ion $\{\text{V}_{13}\}$,²³² ou des sels de type-Keggin mixtes W/V ou Mo/V.^{177,234} En revanche, les espèces décavanadates sont de loin les plus étudiées.⁶⁴ Par ailleurs, le nombre d'études testant des formulations médicamenteuses à base de métaux, y compris des POMs, pour le traitement d'infections virales a très fortement augmenté en 2020 en raison de la pandémie de SRAS-COV2.²³⁵⁻²³⁸ Parmi les études antivirales décrites à ce jour, les polyoxotungstates représentent la contribution la plus importante dans ce domaine (75 %), suivis des POVs (11 %) (**Figure I-43**). En 2005, le groupe de Yamase a démontré que les dérivés de Keggin présentaient une activité antivirale ARN à large spectre pour les associations W/V et Ti/W.²³⁰ Également, les espèces antimoniennes type-sandwich réduites $[(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3]^{12-}$ et partiellement oxydées $[(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2(\text{V}^{\text{VO}})(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{11-}$, développent une activité significative contre divers virus à ARN et ADN. Malgré les excellentes performances des espèces précitées, l'activité antivirale du décavanadate $\{\text{V}_{10}\}$ est de loin la plus reportée en raison des interactions que génère au sein de la cage protéique virale et de sa capacité à inhiber la liaison du virus aux cellules hôtes.¹¹⁶ Enfin, dans la même revue, M. Aureliano et ses collègues, discutent de l'activité antibactérienne des POVs qui depuis 1996, affiche une augmentation significative de l'efficacité (~ 40 %) au cours de la dernière décennie.⁶⁴

IV. Chimie supramoléculaire et polyoxométallates

L'étape fondatrice qui marque la naissance de la chimie moléculaire a été la synthèse de l'urée en 1828 par Heinrich Woehler. La connexion d'atomes avec des liaisons fortes, appelées liaisons covalentes, est à la base de ce domaine. Outre la chimie moléculaire, il existe un domaine appelé « chimie supramoléculaire »,²³⁹ qui fait référence à la création de liaisons intermoléculaires basées sur des interactions attractives non covalentes de type électrostatiques, hydrogène, $\pi-\pi$, Van der Waals en incluant les effets de solvant (effet hydrophobe ou solvophile). L'assemblage de ces systèmes résulte d'association d'unités de construction simples pour former des

structures complexes. Parmi les molécules fonctionnelles de choix permettant de développer des assemblées supramoléculaires spectaculaires, on peut citer les porphyrines, les cryptates, les éthers couronnes, les cyclophanes et même les cyclodextrines, dont je parlerai plus en détail compte tenu de l'activité de l'équipe MIM dans ce domaine.

IV.1 Cyclodextrines (CDs) et POMs

IV.1.1 Un peu d'histoire

La découverte des cyclodextrines (notée CD) est attribuée au scientifique français A. Villiers à la fin des années 1800.²⁴⁰ En voulant réduire les dextrines produites par les mycobactéries, Villiers constate la formation de beaux cristaux en plus des produits désirés. Après analyse, Villiers découvre qu'il s'agissait d'une nouvelle molécule composée de plusieurs unités, et les nomma « cellulose ». Peu de temps après, Schardinger réussit à isoler les trois cyclodextrines naturelles nommées α -, β - et γ -CD.²⁴¹ Pendant 25 ans, de 1911 à 1935, Prinsheim, en Allemagne, chercheur de premier plan dans ce domaine, démontre que les CDs forment des complexes aqueux stables avec de nombreux autres composés chimiques.^{242,243} Au milieu des années 1970, une méthode moderne, la diffraction des rayons-X permet de caractériser et d'étudier de nombreux composés, mais les CDs natives n'avaient pas encore été caractérisées structurellement.

IV.1.2 Définition et structure de CDs.

Les CDs sont des composés cycliques, issus de la dégradation de l'amidon par *Bacillus amylobacter*. Ces oligosaccharides cycliques sont composés d'unités n-glucopyranose liées entre elles par des liaisons α -(1,4) glycosidiques. Bien qu'elles puissent être composées jusqu'à 30 unités (cyclodextrines géantes) et bien caractérisées, il existe des mélanges mal définis composés d'oligosaccharides cycliques constitués d'au moins 150 chaînons en moyenne. Les CDs les plus couramment rencontrées et utilisées sont les α -, β -, et γ -CD, composées respectivement de 6, 7 et 8 unités d-glucopyranose de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$. Selon le nombre d'unités répétées dans la molécule, la taille de la cavité interne varie de 5,5 Å pour l' α -CD à 7

Å pour la β -CD et 9 Å pour la γ -CD (cf **Figure I-44**, à droite).²⁴⁴ Très schématiquement, les CDs peuvent être représentées sous la forme de godet (un cylindre conique ou un cône tronqué)²⁴⁵ ou d'abat-jour (voir **Figure I-44**, à gauche). En raison de la conformation 4C_1 de l'unité glucopyranose tous les groupes hydroxyle secondaires sont situés sur l'un des deux bords du cône, alors que tous les groupes hydroxyle primaires sont sur l'autre bord.

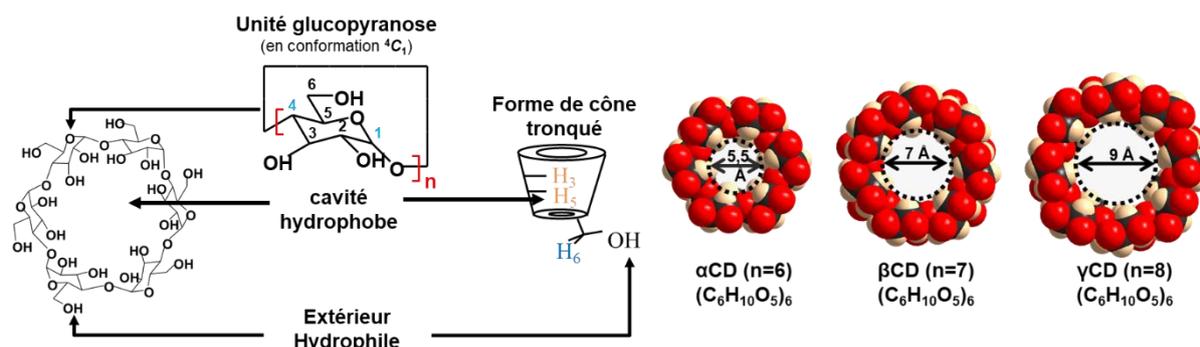


Figure I-44. Représentation des cyclodextrines natives α -, β -, et γ -CDs. Ces polysaccharides cycliques sont composés de six, sept ou huit unités d-glucopyranosiques liées entre elles en α -1,4 par un pont osidique. L'ensemble forme une poche hydrophobe dont le diamètre de la cavité varie de 5,5 à 9 Å. Les CDs sont constituées par une face primaire (bordée par des groupes méthanoliques) et une face secondaire opposée (bordée par des groupes hydroxyles).

IV.1.3 Propriétés supramoléculaires des CDs

Les paires d'électrons non liantes portées par les atomes d'oxygène des liaisons -osidiques sont dirigées vers l'intérieur de la cavité, créant ainsi une densité électronique élevée qui confère aux CDs leurs propriétés basiques (selon Lewis).²⁴⁶ Dans les molécules de cyclodextrine, les liaisons hydrogène (entre le groupe C₂-OH d'une unité glucopyranoside et le groupe C₃-OH de l'unité glucopyranose adjacente) forment une ceinture secondaire complète, de sorte que la β -CD aura une structure plutôt rigide, c'est-à-dire plus symétrique. Cette rigidité limite l'accessibilité de l'eau à sa surface interne et affecte la distribution optimale des groupes hydroxyles en surface. Ces facteurs, combinés, résultent en une solubilité moindre de la β -CD (18,5 g/l)²⁴⁶, par rapport à l' α -CD et la γ -CD, plus flexibles et donc plus solubles (145 et 232 g/l respectivement). Les protons H₃ et H₅ sont situés à l'intérieur de la poche interne des macrocycles, en revanche les protons H₁, H₂, et H₄ sont situés à l'extérieur de la cavité. Les cyclodextrines peuvent être classées parmi les systèmes plutôt hydrophiles affichant une bonne solubilité dans l'eau en raison des nombreux groupes hydroxyles

qui bordent les faces primaire et secondaire et en vertu d'une cavité interne hydrophobe.

En milieu biologique, les cyclodextrines se décomposent lentement en libérant des unités de glucose. Ces substances sont non toxiques et peuvent être administrées par voie orale aux animaux sans effets secondaires. La dose quotidienne maximale recommandée de CD pour les chiens et les rats est de 3% de leur apport alimentaire. Leur structure macrocyclique et l'emplacement spécifique des groupes fonctionnels à la fois sur la paroi interne hydrophobe et sur la paroi externe plus hydrophile les rendent remarquablement utiles. Par conséquent, la propriété la plus intéressante des CDs est bien sûr leur capacité à se lier à de nombreuses molécules différentes pour former des complexes d'inclusion de types hôte-invité. Au cours des dernières années, elles ont trouvé un large éventail d'applications dans les industries alimentaire,²⁴⁷ pharmaceutique²⁴⁸ et chimique ainsi que dans l'agriculture et l'ingénierie environnementale.²⁴⁹ C'est également le principal composé actif présent dans le produit désodorisant Febreze® de Procter et Gamble.

IV.1.4 Applications

En raison de leur structure macrocyclique, les cyclodextrines forment des complexes hôte-invité avec de nombreuses molécules de caractère hydrophobes. Bien que leur utilisation principale soit dans l'industrie pharmaceutique, où elles sont employées pour augmenter la solubilité et la biodisponibilité des médicaments, elles trouvent également des applications dans le domaine environnemental. En effet, ces molécules peuvent fixer efficacement des composés toxiques ou polluants organiques au sein de leurs cavités, comme le trichloroéthane ou le trichlorfon, un insecticide organophosphoré, contribuant ainsi à la dépollution. Par ailleurs, ces CD ont même la capacité à fixer les métaux lourds contenus dans les boues d'épuration. Dans l'industrie alimentaire, les cyclodextrines sont utilisées pour éliminer le cholestérol des préparations alimentaires : les molécules de cholestérol volumineuses et hydrophobes sont facilement piégées par les cavités des cyclodextrines qui une fois éliminées laisse des aliments de faibles teneurs en matières grasses.

Leur puissante capacité de complexation peut également être utilisée à d'autres fins, comme dans le domaine des parfums et des arômes. Dans un premier temps, les

microparticules solides sèches de cyclodextrine sont mises en contact contrôlé avec la vapeur d'un composé odorant, puis sont ajoutées à des supports textiles ou papier. Ce dispositif est typiquement appelé "feuille de séchage". Placé dans une enceinte de séchage, la chaleur de la sécheuse libère les molécules odorantes des CDs pour en imprégner les vêtements.

IV.1.5 Etudes des complexes d'inclusion

Les cyclodextrines peuvent former des complexes d'inclusion avec de nombreux composés, tels que des sels inorganiques, des gaz, des molécules organiques, des molécules organométalliques, des polypeptides grâce à la taille de la cavité et de son caractère hydrophobe. Elles sont donc considérées comme des molécules « cages » ou « refuges » pour de nombreuses molécules hydrophobes dispersées en milieu aqueux. Ainsi, le concept de complexe d'inclusion impliquant des macrocycles organiques « hôte » avec des unités « invitées » s'explique par l'effet hydrophobe qui est d'abord un effet de solvant amplifié par l'état d'énergie élevé des molécules d'eau instables à l'intérieur de la cavité. Quand l'invité « s'invite » dans la cavité, les molécules d'eau internes sont éjectées de la cavité vers le solvant pour recouvrer un état plus stable (formation de liaison hydrogène et interactions dipôle-dipôle) (voir **Figure I-45**).²⁵⁰ Les molécules d'eau ainsi expulsées dans le solvant voient donc leur

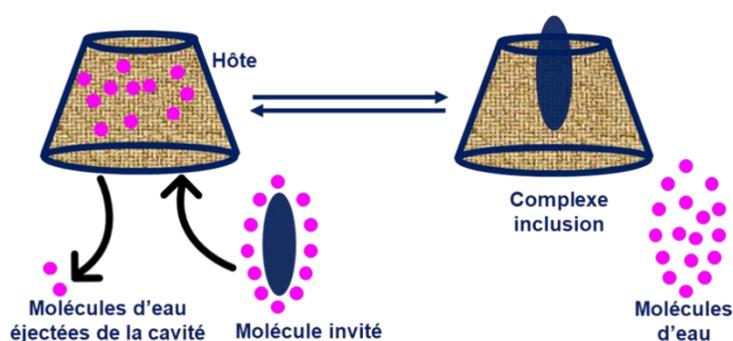


Figure I-45. Formation d'un complexe d'inclusion suite à l'exclusion des molécules d'eau de la cavité et à la désolvatation de la molécule invitée. (Cette illustration a été tirée de la thèse (page 39) de Sawen Cherraben intitulée « Machines moléculaires à base de cyclodextrines fonctionnalisées »).

niveau d'énergie abaissé. La molécule « invitée » prend alors place au sein de la cavité après une opération de désolvatation qui dans le cas de substrat hydrophobe en milieu aqueux est très largement favorisée d'un point de vue thermodynamique. Enfin, il est certain que le substrat et la cavité hydrophobes puissent

interagir ensemble via des interactions de van der Waals mais ces forces attractives doivent être considérées comme négligeables devant les effets de solvant ou effet

hydrophobe. Les propriétés spécifiques des complexes d'inclusion ont des propriétés spécifiques intimement liées à la nature de la cyclodextrine et de l'invité, comme la complémentarité de tailles, de symétrie qui finalement influencent la stœchiométrie hôte:invitée et la stabilité de l'adduit supramoléculaire déterminée à partir de la constante d'association (K_f) mais aussi ses propriétés structurales (rigidité, symétrie), redox ou spectroscopique (fluorescence). La détermination des constantes d'équilibre et l'étude des paramètres qui influencent sa valeur ont fait l'objet de nombreuses publications car elle donne une très bonne indication de la stabilité du complexe.

IV.1.5.1 Stœchiométrie des adduits hôte-invité

La formation d'un adduit entre la molécule hôte (CD) et la molécule invitée (I) résulte d'un processus équilibré en solution. Cet équilibre est caractérisé par une équation chimique qui est définie par la stœchiométrie hôte : invité, donnée par le rapport a:b où a et b sont les coefficients stœchiométriques respectifs de la cyclodextrine et la molécule invitée (**Figure I-46A**). La stœchiométrie 1:1 pour les complexes d'inclusion est la plus commune. (**Figure I-46B**). Si une molécule est trop volumineuse pour être complètement encapsulée dans la cavité, son autre extrémité (qui est restée libre) peut à son tour être enveloppée par une seconde molécule de CD. Dans ce cas, il s'agit d'un complexe de stœchiométrie 2:1 (**Figure I-46B**).²⁵¹

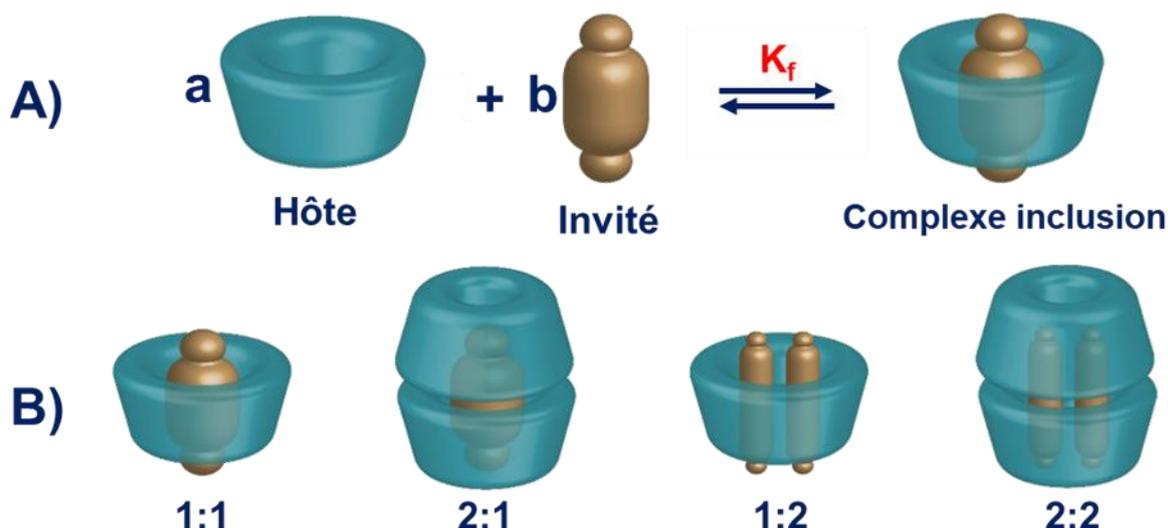


Figure I-46. A : Mécanismes d'inclusion entre une cyclodextrine (hôte) et une molécule invitée (invité) pour former des complexes d'inclusion ; K_f est la constante d'association ou de stabilité. B : Quelques exemples illustrant la diversité des associations hôte/invité, chacune caractérisée par une stœchiométrie donnée 1 :1, 2 :1 ; 1 :2 et 2 :2. Tiré de la référence ^[252].

Cependant, il existe de nombreux exemples d'association avec des stœchiométries 2:2, 3:1, 3:2 ou 4:5 dans la littérature.²⁵³⁻²⁵⁵ Il est également possible qu'une CD puisse former des complexes de stœchiométrie 1:2 ou 1:3 avec d'autres molécules.^{256,257}

IV.2 Complexes d'inclusion à base de CDs et POMs

Il est important de noter que les CDs présentent des propriétés de reconnaissance spécifiques, ce qui en font des unités de construction particulièrement pertinentes pour la conception et la formation de solides hautement ordonnés. Dans ce contexte, le groupe de Stoddart a rapporté le premier système à base de CDs et de polyoxométallates (POMs), révélant l'inclusion partielle de l'anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ dans la cavité hydrophobe de deux CDs adjacentes (β et γ dans ce travail).²⁵⁸ Par ailleurs, l'analyse structurale par diffraction des rayons X montre que l'encapsulation partielle de l'anion de Keggin s'effectue exclusivement par les faces primaires des CD (β et γ). Enfin, ces adduits de stœchiométrie 2 : 1 s'organisent les uns par rapport aux autres où les CDs appartenant à deux adduits différents interagissent mutuellement par leur face secondaire. L'ensemble s'arrange sous la forme de chaîne en zigzag (**Figure I-47**).

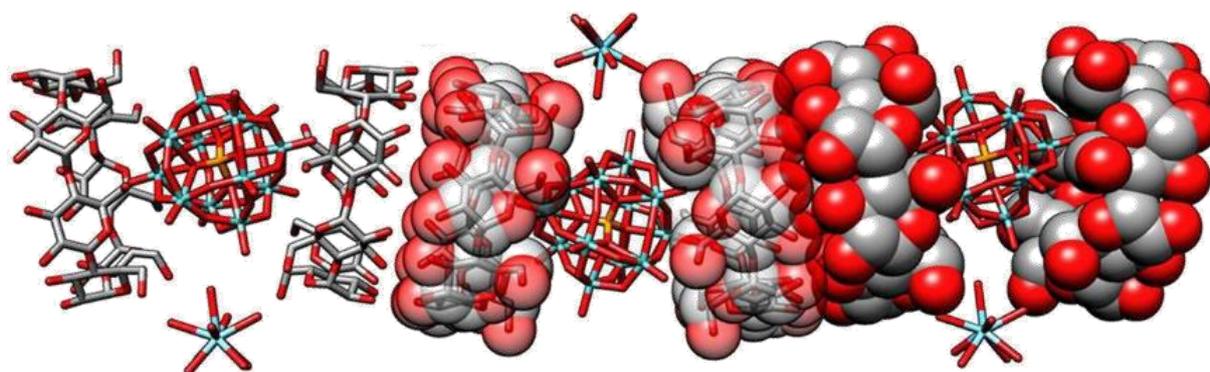


Figure I-47. Représentation de la chaîne en zigzag résultant de l'interaction entre adduits supramoléculaires par les faces secondaires des CDs, alors que les adduits sont formés à partir de l'encapsulation partielle de l'ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ par deux β -cyclodextrines. Code couleur : Mo, cyan ; La, bleu ; O, rouge ; C, gris et P, orange. (Figure reproduite à partir de la référence [90]).

La grande diversité structurale des POMs permet d'envisager de nombreuses combinaisons avec les CDs pour développer des systèmes hôte-invité innovants pour d'éventuelles applications en catalyse²⁴⁶ ou liées à l'énergie (batteries Li-ion)²⁵⁹. Depuis

lors, les CDs sont maintenant considérées comme des unités de construction pour la conception de solides étendus multifonctionnels à base de POMs, par exemple.

Il y a deux façons d'induire une association POM•••CD. La première concerne une association supramoléculaire induite par « l'effet hydrophobe », soutenue par les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène faibles et les effets stériques. C'est le cas de figure décrit schématiquement **Figure I-48**. Ainsi, lorsqu'un POM hybride est fonctionnalisé par un groupe organique hydrophobe comme par exemple le iodo-benzène, les conditions sont réunies pour que l'effet hydrophobe puisse s'exprimer et conduire en solution aqueuse à l'adduit hôte-invité.^{260–263} L'équipe parisienne d'Anna Proust ou Lixin Wu à Changchun en Chine, ont été les pionniers dans ce domaine. En revanche, certains POMs purement inorganiques, comme les espèces à structures de Lindqvist, Keggin, Dawson ou encore les roues de bleu de Molybdène {Mo₁₅₄} ont montré une très forte affinité vis-à-vis des CDs. Dans ce cas de figure, l'effet hydrophobe ne permet pas d'expliquer ce type de comportement dont la compréhension nécessite d'introduire un autre effet de solvant appelé « effet chaotrope » (voir **Figure I-47**).

IV.2.1 POMs et « l'effet hydrophobe »

Anna Proust et son équipe ont étudié l'inclusion de l'anion de Dawson fonctionnalisé [α_2 -P₂W₁₇O₆₁{Sn(C₆H₄I)}] ⁷⁻ avec α - et β -CD. L'association entre les CDs et l'hybride conduit à la formation de deux complexes hôte-invité de type 1:1. La formation des adduits a été étudiée par RMN ¹H dans l'eau. L'analyse des données RMN a permis d'extraire les constantes de complexation ($\sim 10^3$ M⁻¹). L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé la stœchiométrie 1:1. Cependant, l'analyse structurale a été rendue difficile en raison d'un désordre de la structure de la β -CD, mais a tout de même révélé que le groupement aryle est en partie inclus dans la cavité du macrocycle (**Figure I-48**, à gauche).²⁶²

Dans une série d'articles, Lixin Wu a pu étudier les propriétés hôte-invité entre les CDs (α -, β - et γ -CD) et les POMs de type Anderson mono- et bis-fonctionnalisés par l'anthracène (noté An) (An₂-MnMoO₆ et An-AlMoO₆)^{260,264,265} ou par Azo-tris (Azo-MnMoO₆) (**Figure I-48**, à droite).²⁶¹ Par ailleurs, lorsque le processus de reconnaissance hôte-invité est supporté par les interactions électrostatiques, un

système supramoléculaire à trois composants peut être élaboré à partir du chlorhydrate de 1-adamantanamine. Ce dernier a été choisi comme invité pour associer l'hôte chiral β -CD avec l'anion $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$.²⁶⁵

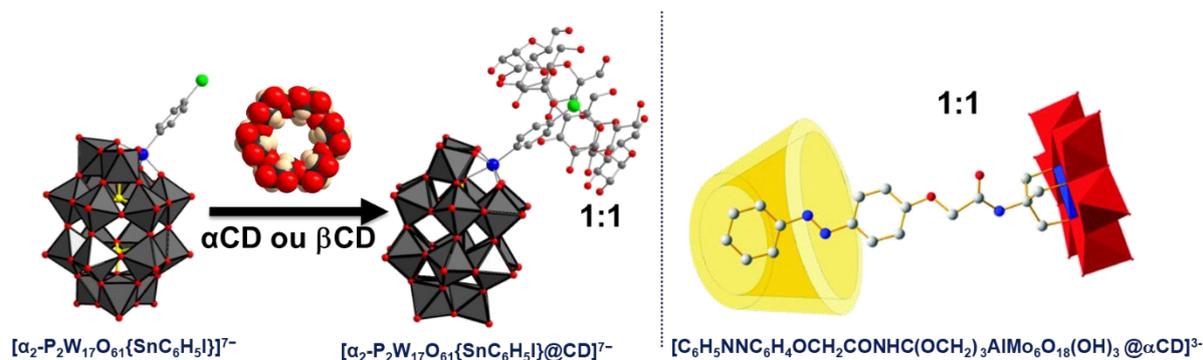


Figure I-48. Inclusion induite par effet hydrophobe impliquant des POMs hybrides dérivés de Dawson à gauche et Anderson (à droite) et des CDs respectivement β , et α (Figure basée sur les références ^[261] et ^[262]).

IV.2.2 Association par « l'effet chaotropique »

Nau et l'équipe de Bauduin ont montré séparément que la désolvation de macroions inorganiques par des molécules non ioniques (CD, surfactant) peut conduire à la formation d'agrégats supramoléculaires robustes dans l'eau.^{266,267} Les auteurs ont identifié ce phénomène comme un effet de solvant connu sous le nom « d'effet chaotropique ». Il concerne le comportement de certains ions qui agissent comme des « briseurs » de structures de l'eau en rappelant que le terme *chaotrope* a pour étymologie *khàos* du grec ancien et signifie « qui amène le désordre ». Ce phénomène apparaît exacerbé pour les polyanions à faible densité de charge et concerne bien évidemment les POMs. Depuis quelques années, notre équipe MIM contribue de façon active au développement des complexes hôte-invité à base de POMs et CDs. A titre d'exemple, l'étude des mélanges de 1, 2 et 3 équivalents de γ -CD, respectivement, dissous dans une solution aqueuse contenant l'anion de Dawson $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ sous forme de sels de K^+ , Rb^+ et Cs^+ ont montré que le POM réagit fortement avec la cyclodextrine pour former des adduits avec des stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3 (voir **Figure I-49**).²⁶⁸

L'analyse structurale par diffraction des rayons X révèle un mode d'interaction remarquable dans lequel les deux composants sont maintenus ensemble par la face

primaire de la γ -CD) et la face longitudinale du POM à travers des interactions attractives très faibles du type ion-dipôles et liaisons hydrogène.

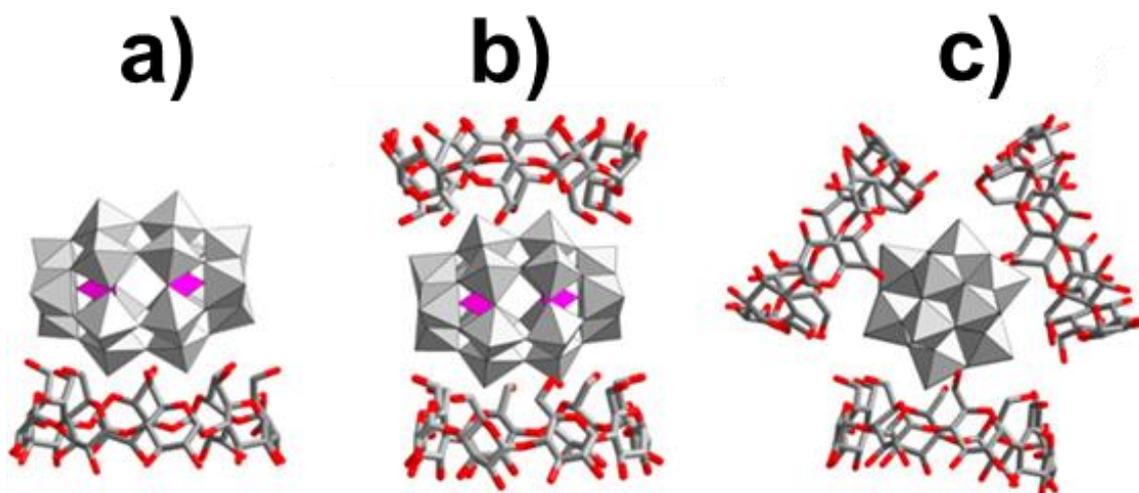


Figure I-49. Représentations structurales issues de l'analyse par diffraction des rayons X des associations entre l'ion de Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et γ -CD, notées POM@nCD avec a) $n = 1$; b) $n = 2$ et c) $n = 3$ (Figure reproduite à partir de la référence ^[268])

Par ailleurs, l'utilisation de CD permet la conception inédite de systèmes associant des polyoxométallates avec des clusters, comme le cluster cationique de tantale $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]^{2+}$. Ainsi, le cluster cationique encapsulé entre deux γ -CD via leur face secondaire $\{[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]@2\gamma\text{-CD}\}^{2+}$ forme des enchainement tubulaire où l'ion de Dawson alterne périodiquement avec l'adduit cationique (voir **Figure I-50**).²⁶⁸

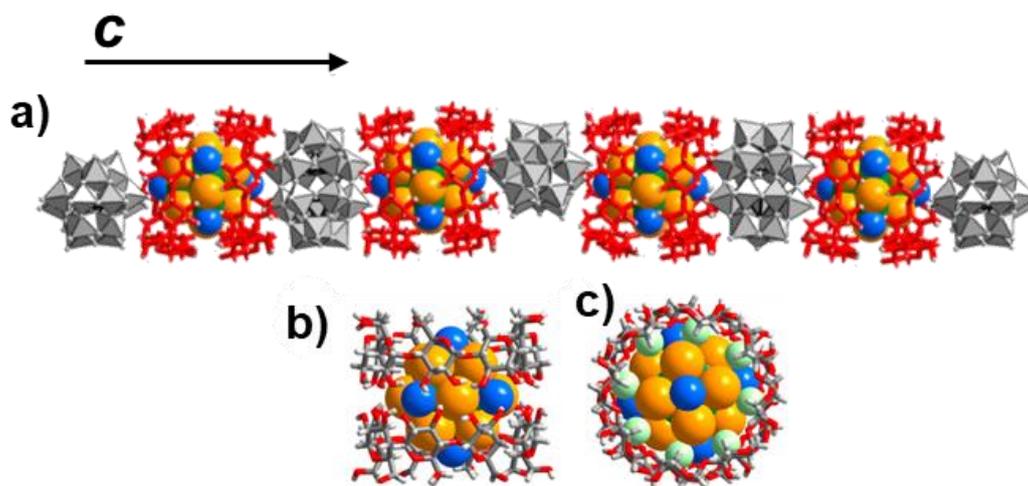


Figure I-50. Représentations structurales obtenues à partir de l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal d'un système à trois composants $\{Ta_6@2\gamma\text{-CD}\cdot\text{POM}\}$ formant une chaîne tubulaire où le cation $\{Ta_6@2\gamma\text{-CD}\}^{2+}$ et l'anion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ interagissent via les faces primaires des cyclodextrines. a) Chaîne tubulaire le long de l'axe c ; Cation supramoléculaire $\{Ta_6@2\gamma\text{-CD}\}^{2+}$ b) Vue de côté et c) de dessus (Figure reproduite à partir de la référence ^[268]).

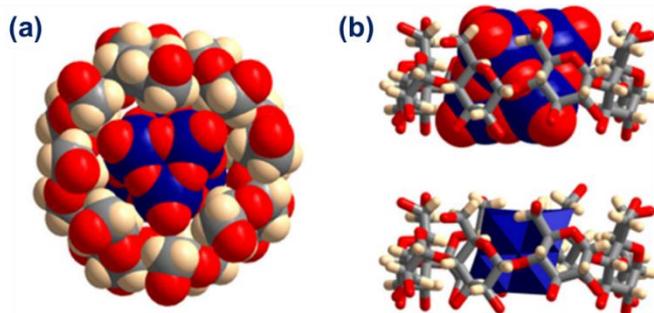


Figure I-51. Représentation structurale du complexe d'inclusion 1:1 $\{M_6@γ-CD\}^{2-}$ construit à partir de l'anion Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$, avec $M = Mo^{VI}$ ou W^{VI} étroitement intégré dans l'anneau $γ-CD$. (a) Vue de dessus mettant en évidence la correspondance de taille parfaite entre l'unité inorganique et l'anneau hôte ; (b) vue latérale révélant l'inclusion profonde de l'anion Lindqvist dans la cavité de $γ-CD$.

$[Mo_6O_{19}]^{2-}$ apparaît complètement encapsulé dans le macrocycle organique (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.b**).²⁶⁹ Par ailleurs, notre groupe a également rapporté le premier assemblage hiérarchique hybride basé sur la roue moléculaire $[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$,²⁷⁰ (noté Mo_{154}) qui contient dans sa cavité centrale l'adduit supramoléculaire construit à partir de l'archétype Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ coiffé par deux $γ-CDs$ (**Figure I-52**).²⁷¹

La formation du système supramoléculaire à trois composants de formule $Na_{15}K_3H_2[\{Mo_{154}\}(P_2W_{18}O_{62})(γ-CD)_4] \cdot 225H_2O$ où chacune des composantes occupe

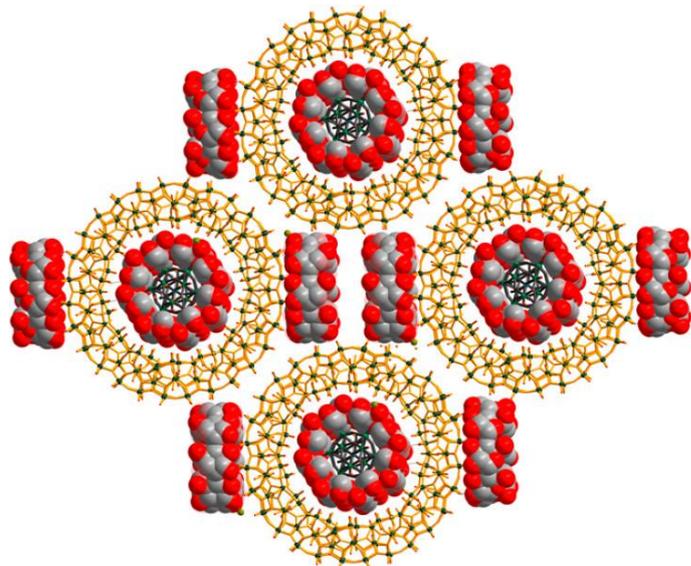


Figure I-52. Représentation d'un plan cristallographique montrant la présence du complexe $\{P_2W_{18}O_{62}@2γ-CD\}$ encapsulé dans les roues $\{Mo_{154}\}$ et la présence de $γ-CD$ supplémentaire logées dans

En 2018, Falaise et al. ont montré que l'un des archétypes les plus représentatifs de la chimie des POMs, l'anion Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$ où $M = Mo^{VI}$ ou W^{VI} , connu pour être instable en solution aqueuse, peut être formé dans ce milieu en présence de CD (voir **Figure I-51.a**). Ainsi, l'acidification d'une solution aqueuse de molybdate (ou de tungstate) et de $γ-CD$ conduit à un système hôte-invité où l'ion

un système hôte-invité où l'ion $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ apparaît complètement encapsulé dans le macrocycle organique (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.b**).²⁶⁹ Par ailleurs, notre groupe a également rapporté le premier assemblage hiérarchique hybride basé sur la roue moléculaire $[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$,²⁷⁰ (noté Mo_{154}) qui contient dans sa cavité centrale l'adduit supramoléculaire construit à partir de l'archétype Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ coiffé par deux $γ-CDs$ (**Figure I-52**).²⁷¹

La formation du système supramoléculaire à trois composants de formule $Na_{15}K_3H_2[\{Mo_{154}\}(P_2W_{18}O_{62})(γ-CD)_4] \cdot 225H_2O$ où chacune des composantes occupe une position parfaitement bien définie résulte d'un processus d'assemblage réalisé un une étape (one-pot). Ainsi, l'acidification d'une solution aqueuse de molybdate à $pH = 1$ dans des conditions réductrices (la dithionite de sodium est utilisée comme agent réducteur), en présence de $γ-CD$ et de l'anion Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ conduit très rapidement à des cristaux

contenant le complexe supramoléculaire ternaire dans lequel la cyclodextrine à la particularité de constituer l'unité invité dans le grand tore de molybdène $\{Mo_{154}\}$ qui fait office ici de module hôte. Enfin, les études en solution par RMN (1H , ^{31}P) et l'analyse structurale aux rayons X soutenue par l'analyse élémentaire ont révélé que deux unités γ -CDs supplémentaires par unité $\{Mo_{154}\}$ apparaissent littéralement collées sur la surface externe de l'anneau $\{Mo_{154}\}$.

La méthode peut être étendue à d'autre type d'association en changeant l'unité invité dans la roue $\{Mo_{154}\}$ comme par exemple le complexe de rhénium associé à deux γ -CD $\{[Re_6Te_8(CN)_6]@2\gamma-CD\}^{4-}$ ou encore l'ion de Lindqvist encapsulé dans une cyclodextrine γ (voir **Figure I-53**).^{272,272} Un classement du caractère chaotrope par mesure de température de point trouble révèle clairement que l'ion $\{Mo_{154}\}$ présente le caractère superchaotrope le plus élevé par rapport à d'autres POMs comme les dérivés de Keggin $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ et $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ précédemment identifiés comme superchaotropes ou l'ion Keplerate sulfuré géant $[Mo_{132}S_{60}O_{312}(H_2O)_{72}(AcO)_{30}]^{42-}$ ($\{Mo_{132}S_{60}\}^{42-}$).²⁷³ et l'ion SCN^- .²⁷⁴

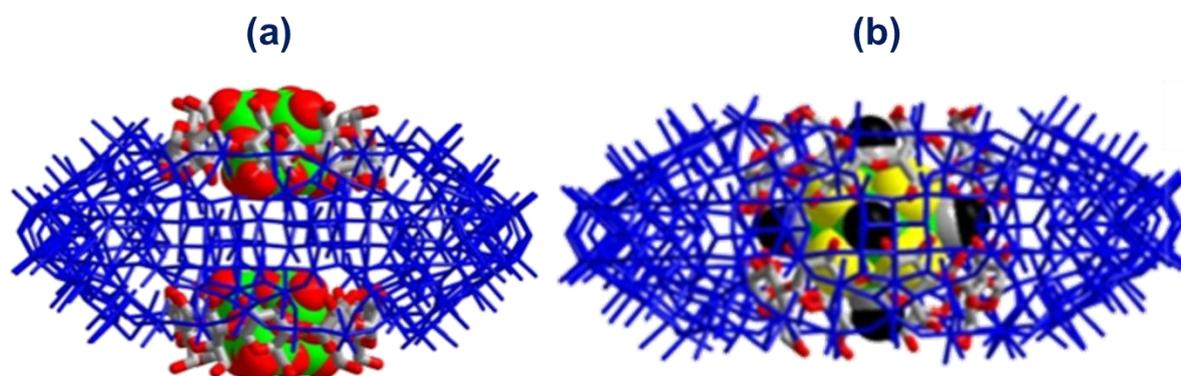


Figure I-53. a) Représentation de l'inclusion profonde de deux anions de type Lindqvist $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ eux-mêmes intégrés dans l'hôte γ -CD. Cette vue latérale montre deux ensembles hôte-invité superposés $\{Mo_6O_{19}@ \gamma-CD\}^{2-}$, obstruant symétriquement les deux ouvertures de la grande cavité $\{Mo_{154}\}$. b) Représentation de la roue moléculaire $\{Mo_{152}\}^{16-}$ contenant un complexe d'inclusion supramoléculaire 1:2, mettant en évidence l'adéquation parfaite entre l'hôte nanométrique $\{Mo_{152}\}^{16-}$ et le cluster $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4+}$ lui-même intégré dans les deux γ -CDs.

Récemment, la même équipe s'est intéressée plus en détail à l'origine de cet effet de solvant en développant une étude systématique sur le comportement des systèmes POM-CD en milieu aqueux. L'étude portait sur des séries d'anions de type Keggin dans lesquelles le rôle de la charge, la composition et l'état de réduction a été

CHAPITRE I : REPÈRES BIBLIOGRAPHIQUES

systématiquement examiné en utilisant un ensemble de technique complémentaire comme une méthode calorimétrique (Isothermal Titration Calorimetry, ITC), la RMN du proton en mode classique et DOSY et la cyclovoltamétrie cyclique. Par ailleurs, l'analyse structurale des rayons X a également été utilisée pour déterminer les arrangements structuraux des adduits POM-CD à l'état solide. Il ressort de cette étude que la constante d'association POM-CD pour des ions de la série de Keggin est principalement liée à sa charge. Dans ces conditions, l'étude montre que la composition W, Mo ou V influe peu et que l'état de réduction est un paramètre déterminant puisque l'échange d'électron dans une structure POM modifie naturellement sa charge. Par exemple, dans la série des dodécaturngstates α -[XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻, la constante d'association augmente pratiquement d'un facteur 10 dans l'ordre suivant : [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ < [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ < [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ < [PW₁₂O₄₀]³⁻. De plus, l'étude en solution montre que selon la charge, les interactions POM-CD sont très diverses et directement liées à la nature chaotrope de l'ion (**Figure I-54a**).⁸⁷ Enfin, la **Figure I-54b** compile un grand nombre de données obtenues à partir d'ions de Keggin de composition et d'état redox différents et montre que c'est bien la charge de l'ion qui constitue le facteur prédominant dans l'expression du caractère chaotrope et des phénomènes d'agrégation qui en découlent.

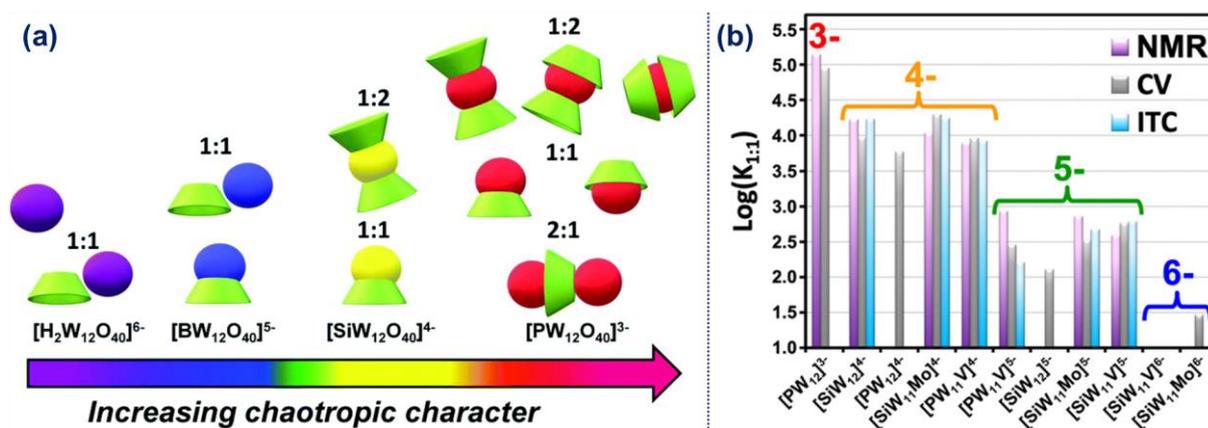


Figure I-54. a) Illustration des modes de liaison les plus représentatifs dans l'assemblage supramoléculaire du γ -CD (cercle vert) et de l'anion Keggin (sphère). b) Ordre de grandeur des constantes d'affinité des POMs de type Keggin [XM₁₂]ⁿ⁻ vers la liaison au γ -CD pour former un complexe supramoléculaire 1:1 obtenu par RMN, CV et ITC, montrant la tendance générale à la diminution de la force d'association avec l'augmentation de la charge globale du POM.

V. Conclusion du repère bibliographique

Ce chapitre introductif a présenté les différentes classes structurales que l'on peut trouver dans la chimie des POMs permettant aux lecteurs de situer les travaux originaux rassemblés dans ce manuscrit dans leur contexte. Ceux-ci couvrent les ions de Lindqvist fonctionnalisés et leurs propriétés supramoléculaires vis-à-vis de cyclodextrines jusqu'à la réactivité de l'ion trivacant $B-\alpha-[AsW_9O_{33}]^{9-}$ vis-à-vis d'ions oxygénés du vanadium (V^V ou V^{IV}). Quel chemin a-t-il été parcouru depuis Berzelius qui a été le premier à donner la description de la formation d'un POM, il y a près de deux siècles. Avec le développement des méthodes et l'augmentation de la vitesse de traitement des données, le nombre de molécules ne cesse de croître donnant lieu à une chimie riche et foisonnante maintenant constituée de multiples branches structurales basées sur les archétypes de base de Lindqvist, Anderson, Keggin ou Dawson. En outre, la résolution du mystère des « bleus de molybdène » a permis l'établissement d'une dernière famille de POM appelée « POMs géants ». L'intérêt grandissant pour ces clusters métal-oxygène inorganiques est dû à leur grande diversité structurale qui leur confère de nombreuses propriétés multipliant ainsi les champs disciplinaires dans lesquels ces espèces peuvent intervenir. J'espère, par ce travail, apporter une contribution, même modeste, au développement de la chimie des polyoxométallates.

VI. Références

- (1) Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (1), 34–48.
- (2) SCHEELE, Carl Wilhelm (1742-86). *Sämmtliche physische und chemische Werke*, edited by D.S.F. Hermbstädt. Berlin: Heinrich August Rottmann, 1793.
- (3) Müller, A.; Meyer, J.; Krickemeyer, E.; Diemann, E. Molybdenum Blue: A 200 Year Old Mystery Unveiled. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (11), 1206–1208.
- (4) Mattes, R. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Von M. T. Pope. Springer-Verlag, Berlin 1983. XIII, 180 S., Geb. DM 124.00. *Angew. Chem.* **1984**, *96* (9), 730–730.
- (5) Long, D.-L.; Burkholder, E.; Cronin, L. Polyoxometalate Clusters, Nanostructures and Materials: From Self Assembly to Designer Materials and Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *36* (1), 105–121.
- (6) Souchay, P. *Ions minéraux condensés*; Masson et Cie: Paris, 1969.
- (7) Maksimovskaya, R. I.; Maksimov, G. M. ⁹⁵Mo and ¹⁷O NMR Studies of Aqueous Molybdate Solutions. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (9), 3688–3695.
- (8) Kepert, D. L. Structures of Polyanions. *Inorg. Chem.* **1969**, *8* (7), 1556–1558.
- (9) Falaise, C.; Moussawi, M. A.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Haouas, M.; Cadot, E. Probing Dynamic Library of Metal-Oxo Building Blocks with γ -Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (36), 11198–11201.
- (10) Tytko, K.-H.; Glemser, O. Isopolymolybdates and Isopolytungstates. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; Emeléus, H. J., Sharpe, A. G., Eds.; Academic Press, 1976; Vol. 19, pp 239–315.
- (11) Torres, J.; Gonzatto, L.; Peinado, G.; Kremer, C.; Kremer, E. Interaction of Molybdenum(VI) Oxyanions with +2 Metal Cations. *J. Solut. Chem.* **2014**, *43* (9), 1687–1700.
- (12) I. Gumerova, N.; Rompel, A. Polyoxometalates in Solution: Speciation under Spotlight. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (21), 7568–7601.
- (13) Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A. Molybdenum(VI) Equilibria in Different Ionic Media. Formation Constants and Thermodynamic Quantities. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *331* (1), 322–329.
- (14) Rozantsev, G. M.; Sazonova, O. I. Thermodynamic Parameters of Interconversions of Isopolyanions in Solutions of Tungsten(VI). *Russ. J. Coord. Chem.* **2005**, *31* (8), 552–558.
- (15) Cruywagen, J. J.; Merwe, I. F. J. van der. Tungsten(VI) Equilibria: A Potentiometric and Calorimetric Investigation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, No. 7, 1701–1705.
- (16) Häufe, P. Raman-Spectrophotometric Determination of the Tungstate Anion and Its Isopolyanions in Aqueous Systems. *Fresenius Z. Für Anal. Chem.* **1982**, *310* (5), 388–391.
- (17) Redkin, A. F.; Bondarenko, G. V. Raman Spectra of Tungsten-Bearing Solutions. *J. Solut. Chem.* **2010**, *39* (10), 1549–1561.
- (18) Hastings, J. J.; Howarth, O. W. A ¹⁸³W, ¹H and ¹⁷O Nuclear Magnetic Resonance Study of Aqueous Isopolytungstates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, No. 2, 209–215.
- (19) Maksimovskaya, R. I.; Burtseva, K. G. ¹⁷O and ¹⁸³W NMR Studies of the Paratungstate Anions in Aqueous Solutions. *Polyhedron* **1985**, *4* (9), 1559–1562.
- (20) Fuchs, J.; Flindt, E.-P. Darstellung Und Strukturuntersuchung von Polywolframaten Ein Beitrag Zur Aufklärung Des Parawolframations A / Preparation and Structure Investigation of Polytungstates A Contribution to the Paratungstate A Problem. *Z. Für Naturforschung B* **1979**, *34* (3), 412–422.
- (21) Kim, T. K.; Mooney, R. W.; Chiola, V. Study of Soluble Tungstate Species by Solvent Extraction. *Sep. Sci.* **1968**, *3* (5), 467–478.
- (22) Klemperer, W. G.; Marquart, T. A.; Yaghi, O. M. New Directions in Polyvanadate Chemistry: From Cages and Clusters to Baskets, Belts, Bowls, and Barrels. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31* (1), 49–51.
- (23) Anjass, M.; Lowe, G. A.; Streb, C. Molecular Vanadium Oxides for Energy Conversion and Energy Storage: Current Trends and Emerging Opportunities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (14), 7522–7532.

REFERENCE CHAPITRE I

- (24) VanGelder, L. E.; Kosswattaarachchi, A. M.; Forrestel, P. L.; Cook, T. R.; Matson, E. M. Polyoxovanadate-Alkoxide Clusters as Multi-Electron Charge Carriers for Symmetric Non-Aqueous Redox Flow Batteries. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (6), 1692–1699.
- (25) Fertig, A. A.; Brennessel, W. W.; McKone, J. R.; Matson, E. M. Concerted Multiproton–Multielectron Transfer for the Reduction of O₂ to H₂O with a Polyoxovanadate Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (38), 15756–15768.
- (26) Aureliano, M.; Gumerova, N. I.; Sciortino, G.; Garribba, E.; Rompel, A.; Crans, D. C. Polyoxovanadates with Emerging Biomedical Activities. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *447*, 214143.
- (27) Crans, D. C. Enzyme Interactions with Labile Oxovanadates and Other Polyoxometalates. *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16* (1–2), 35–76.
- (28) Rehder, D. The Bioinorganic Chemistry of Vanadium. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (2), 148–167.
- (29) Butler, A.; J. Carrano, C. Coordination Chemistry of Vanadium in Biological Systems. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *109* (1), 61–105.
- (30) Daniel, C.; Hartl, H. A Mixed-Valence V^{IV}/V^V Alkoxo-Polyoxovanadium Cluster Series [V₆O₈(OCH₃)₁₁]N^{+/−}: Exploring the Influence of a μ-Oxo Ligand in a Spin Frustrated Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (14), 5101–5114.
- (31) Batchelor, L. J.; Shaw, R.; Markey, S. J.; Helliwell, M.; McInnes, E. J. L. An All-Vanadium(III) Hexametallate Lindqvist Structure and Its Chromium and Iron Analogues. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (19), 5554–5557.
- (32) Hayashi, Y. Hetero and Lacunary Polyoxovanadate Chemistry: Synthesis, Reactivity and Structural Aspects. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (19), 2270–2280.
- (33) Yu. Monakhov, K.; Bensch, W.; Kögerler, P. Semimetal-Functionalised Polyoxovanadates. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (23), 8443–8483.
- (34) Aschwanden, S.; Schmalte, H. W.; Reller, A.; Oswald, H. R. Preparation, Crystal Structure and Thermal Behaviour of Cobalt-Ethylenediamine-Vanadate. *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28* (6), 575–590.
- (35) Hamilton, E. E.; Fanwick, P. E.; Wilker, J. J. The Elusive Vanadate (V₃O₉)^{3−}: Isolation, Crystal Structure, and Nonaqueous Solution Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (1), 78–82.
- (36) Fuchs, J.; Mahjour, S.; Pickardt, J. Structure of the ?True? Metavanadate Ion. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15* (6), 374–375.
- (37) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Yaghi, O. M. A New Structure Type in Polyoxoanion Chemistry: Synthesis and Structure of the V₅O₁₄^{3−} Anion. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (12), 4518–4519.
- (38) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Maltbie, D. J. Where Are the Protons in H₃V₁₀O₂₈^{3−}? *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (10), 2991–3002.
- (39) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Yaghi, O. M. Synthesis and Characterization of a Soluble Oxide Inclusion Complex, [CH₃CN.Cntnd.(V₁₂O₃₂^{4−})]. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (15), 5959–5961.
- (40) Okaya, K.; Kobayashi, T.; Koyama, Y.; Hayashi, Y.; Isobe, K. Formation of V^V Lacunary Polyoxovanadates and Interconversion Reactions of Dodecavanadate Species. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (34), 5156–5163.
- (41) Kawanami, N.; Ozeki, T.; Yagasaki, A. NO[−] Anion Trapped in a Molecular Oxide Bowl. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (6), 1239–1240.
- (42) Kurata, T.; Hayashi, Y.; Isobe, K. Synthesis and Characterization of Chloride-Incorporated Dodecavanadate from Dicopper Complex of Macrocyclic Octadecavanadate. *Chem. Lett.* **2010**, *39* (7), 708–709.
- (43) Hou, D.; Hagen, K. S.; Hill, C. L. Tridecavanadate, [V₁₃O₃₄]^{3−}, a New High-Potential Isopolyvanadate. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5864–5866.
- (44) Hou, D.; Hagen, K. S.; Hill, C. L. Pentadecavanadate, V₁₅O₄₂^{9−}, a New Highly Condensed Fully Oxidized Isopolyvanadate with Kinetic Stability in Water. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, No. 4, 426–428.
- (45) Marrot, J.; Barthelet, K.; Simonnet, C.; Riou, D. Synthesis and Structure Determination of a New Ball-Shaped Polyoxovanadate with a Hexadecanuclear Core. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8* (6), 971–976.
- (46) Zhai, F.; Wang, X.; Li, D.; Zhang, H.; Li, R.; Song, L. Synthesis and Biological Evaluation of Decavanadate Na₄Co(H₂O)₆V₁₀O₂₈18H₂O. *Biomed. Pharmacother.* **2009**, *63* (1), 51–55.

- (47) Douglas, T.; Young, M. Host–Guest Encapsulation of Materials by Assembled Virus Protein Cages. *Nature* **1998**, 393 (6681), 152–155.
- (48) Xie, A.; Ma, C.-A.; Wang, L.; Chu, Y. $\text{Li}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, a Novel Cathode Material for Li-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (9), 2945–2949.
- (49) Rehder, D.; Polenova, T.; Bühl, M. Vanadium-51 NMR. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G. A., Ed.; Academic Press, 2007; Vol. 62, pp 49–114.
- (50) Elvingson, K.; González Baró, A.; Pettersson, L. Speciation in Vanadium Bioinorganic Systems. 2. An NMR, ESR, and Potentiometric Study of the Aqueous H^+ –Vanadate–Maltol System. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (11), 3388–3393
- (51) Tracey, A. S.; Jaswal, J. S.; Angus-Dunne, S. J. Influences of PH and Ionic Strength on Aqueous Vanadate Equilibria. *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (22), 5680–5685.
- (52) Crans, D. C. Fifteen Years of Dancing with Vanadium. *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77 (9), 1497–1527.
- (53) Crans, D. C.; Shin, P. K.; Armstrong, K. B. Application of NMR Spectroscopy to Studies of Aqueous Coordination Chemistry of Vanadium(V) Complexes. In *Mechanistic Bioinorganic Chemistry*; Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1996; Vol. 246, pp 303–328.
- (54) Crans, D. C.; Peters, B. J.; Wu, X.; McLauchlan, C. C. Does Anion-Cation Organization in Na^+ -Containing X-Ray Crystal Structures Relate to Solution Interactions in Inhomogeneous Nanoscale Environments: Sodium-Decavanadate in Solid State Materials, Minerals, and Microemulsions. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 344, 115–130.
- (55) Heath, E.; Howarth, O. W. Vanadium-51 and Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Study of Vanadate(V) Equilibria and Kinetics. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, No. 5, 1105–1110.
- (56) Larson, J. W. Thermochemistry of Vanadium(5+) in Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40 (6), 1276–1280.
- (57) McCann, N.; Wagner, M.; Hasse, H. A Thermodynamic Model for Vanadate in Aqueous Solution – Equilibria and Reaction Enthalpies. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (7), 2622–2628.
- (58) Crumb, R. Vanadium and Its Role in Life Metal Ions in Biological Systems Volume 31: Edited by H Sigel and A Sigel. Pp 779. Marcel Dekker, New York. 1995. \$225 ISBN 0-8247-9283-8. *Biochem. Educ.* **1995**, 23 (3), 180.
- (59) Müller, A.; Reuter, H.; Dillinger, S. Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (21), 2328–2361.
- (60) Chen, J.-J.; Symes, M. D.; Fan, S.-C.; Zheng, M.-S.; Miras, H. N.; Dong, Q.-F.; Cronin, L. High-Performance Polyoxometalate-Based Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (31), 4649–4654.
- (61) Yu. Monakhov, K.; Linnenberg, O.; Kozłowski, P.; van Leusen, J.; Besson, C.; Secker, T.; Ellern, A.; López, X.; Poblet, J. M.; Kögerler, P. Supramolecular Recognition Influences Magnetism in $[\text{X}@\text{HV}^{\text{IV}}_8\text{V}^{\text{V}}_{14}\text{O}_{54}]^{6-}$ Self-Assemblies with Symmetry-Breaking Guest Anions. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (6), 2387–2397.
- (62) Hayashi, Y.; Miyakoshi, N.; Shinguchi, T.; Uehara, A. A Stepwise Growth of Polyoxovanadate by Reductive Coupling Reaction with Organometallic Palladium Complex: Formation of $[\{(\text{H}_3\text{C}_4\text{H}_7)\text{Pd}\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]^{2-}$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ and $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{Cl})]^{4-}$. *Chem. Lett.* **2001**, 30 (2), 170–171.
- (63) Forster, J.; Rösner, B.; M. Khusniyarov, M.; Streb, C. Tuning the Light Absorption of a Molecular Vanadium Oxide System for Enhanced Photooxidation Performance. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (11), 3114–3116.
- (64) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Penk, M.; Walberg, H.-J.; Bögge, H. Spherical Mixed-Valence $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5\ominus}$, an Example from an Unusual Cluster Family. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26 (10), 1045–1046.
- (65) Müller, A.; Penk, M.; Rohlfing, R.; Krickemeyer, E.; Döring, J. Topologically Interesting Cages for Negative Ions with Extremely High “Coordination Number”: An Unusual Property of V-O Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29 (8), 926–927.
- (66) Karet, G. B.; Streib, W. E.; Bollinger, J. C.; Christou, G.; Sun, Z.; Hendrickson, D. N. Stepwise Assembly of a Polyoxovanadate from Mononuclear Units in an Organic Solvent: Carboxylate-Stabilised Fragments in the Conversion of $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ to $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{5-}$. *Chem. Commun.* **1999**, No. 22,

- (67) Chen, Y.; Gu, X.; Peng, J.; Shi, Z.; Yu, H.; Wang, E.; Hu, N. The First Discrete Mixed-Valence Hexadecavanadate Host Shell Cluster Anions: Hydrothermal Synthesis, Structure and Characterization of $[V_{16}O_{38}(Cl)]^{8-}$. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7 (5), 705–707.
- (68) Khan, M. I.; Ayesh, S.; J. Doedens, R.; Yu, M.; J. O'Connor, C. Synthesis and Characterization of a Polyoxovanadate Cluster Representing a New Topology. *Chem. Commun.* **2005**, 0 (37), 4658–
- (69) Hayashi, Y.; Fukuyama, K.; Takatera, T.; Uehara, A. Synthesis and Structure of a New Reduced Isopolyvanadate, $[V_{17}O_{42}]^{4-}$. *Chem. Lett.* **2000**, 29 (7), 770–771.
- (70) Müller, A.; Sessoli, R.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Meyer, J.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Westphal, J.; Hovemeier, K.; Rohlfing, R.; Döring, J.; Hellweg, F.; Beugholt, C.; Schmidtman, M. Polyoxovanadates: High-Nuclearity Spin Clusters with Interesting Host–Guest Systems and Different Electron Populations. Synthesis, Spin Organization, Magnetochemistry, and Spectroscopic Studies. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (23), 5239–5250.
- (71) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Penk, M.; Rohlfing, R.; Armatage, A.; Bögge, H. Template-Controlled Formation of Cluster Shells or a Type of Molecular Recognition: Synthesis of $[HV_{22}O_{54}(ClO_4)]^{6-}$ and $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (12), 1674–
- (72) Suber, L.; Bonamico, M.; Fares, V. Synthesis, Magnetism, and X-Ray Molecular Structure of the Mixed-Valence Vanadium(IV/V)–Oxygen Cluster $[VO_4\subset(V_{18}O_{45})]^{9-}$. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (10), 2030–2033.
- (73) Müller, A.; Rohlfing, R.; Döring, J.; Penk, M. Formation of a Cluster Sheath around a Central Cluster by a “Self-Organization Process”: The Mixed Valence Polyoxovanadate $[V_{34}O_{82}]^{10\ominus}$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (5), 588–590.
- (74) *Heteropoly and Isopoly Oxometalates: Inorganic Chemistry Concepts | Michael Thor Pope | download.*
- (75) Hasenknopf, B.; Delmont, R.; Herson, P.; Gouzerh, P. Anderson-Type Heteropolymolybdates Containing Tris(Alkoxo) Ligands: Synthesis and Structural Characterization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002 (5), 1081–1087.
- (76) Long, D.-L.; Song, Y.-F.; Wilson, E. F.; Kögerler, P.; Guo, S.-X.; Bond, A. M.; Hargreaves, J. S. J.; Cronin, L. Capture of Periodate in a $\{W_{18}O_{54}\}$ Cluster Cage Yielding a Catalytically Active Polyoxometalate $[H_3W_{18}O_{56}(IO_6)]^{6-}$ Embedded with High-Valent Iodine. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (23), 4384–4387.
- (77) Yan, J.; Long, D.-L.; Wilson, E. F.; Cronin, L. Discovery of Heteroatom-“Embedded” $Te\subset W_{18}O_{54}$ Nanofunctional Polyoxometalates by Use of Cryospray Mass Spectrometry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (24), 4376–4380.
- (78) Müller, A. Induced Molecule Self-Organization. *Nature* **1991**, 352 (6331), 115–115.
- (79) Streb, C. Structure and Bonding in Molecular Vanadium Oxides: From Templates via Host–Guest Chemistry to Applications. In *Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials*; Song, Y.-F., Ed.; Structure and Bonding; Springer International Publishing: Cham, 2017; Vol. 176, pp 31–47.
- (80) Mbomekalle, I.-M.; Lu, Y. W.; Keita, B.; Nadjö, L. Simple, High Yield and Reagent-Saving Synthesis of Pure α - $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7 (1), 86–90.
- (81) Pettersson, L.; Andersson, I.; Öhman, L. O. Multicomponent Polyanions. 39. Speciation in the Aqueous Hydrogen Ion-Molybdate(MoO_4^{2-})-Hydrogenphosphate(HPO_4^{2-}) System as Deduced from a Combined Emf-Phosphorus-31 NMR Study. *Inorg. Chem.* **1986**, 25 (26), 4726–4733.
- (82) Pettersson, L.; Andersson, I.; Öhman, L.-O.; Persson, I.; Salvatore, F. Multicomponent Polyanions. 35. A 31P NMR Study of Aqueous Molybdophosphates. *Acta Chem. Scand.* **1985**, 39a, 53–58.
- (83) Hedman, B.; Malmros, G.; Kenne, L.; Pilotti, Å.; Svensson, S.; Swahn, C.-G. Multicomponent Polyanions. VI. The Molecular and Crystal Structure of $Na_4H_2Mo_5P_2O_{23}(H_2O)_{10}$, a Compound Containing Sodium-Coordinated Dihydrogenpentamolybdodiphosphate Anions. *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 3335–3354.
- (84) Hedman, B.; Strandberg, R. Multicomponent Polyanions. 19. The Molecular and Crystal Structure of $Na_5HM_5P_2O_{23}(H_2O)_{11}$, a Superstructure with Sodium-Coordinated Monohydrogenpentamolybdodiphosphate Anions. *Acta Crystallogr. B* **1979**, 35 (2), 278–284.
- (85) Strandberg, R.; Niinistö, L.; Møller, J.; Schroll, G.; Leander, K.; Swahn, C.-G. Multicomponent Polyanions. IV. The Molecular and Crystal Structure of $Na_6Mo_5P_2O_{23}(H_2O)_{13}$, a Compound

- Containing Sodium-Coordinated Pentamolybdodiphosphate Anions. *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 1004–1018.
- (86) Miras, H. N.; Yan, J.; Long, D.-L.; Cronin, L. Structural Evolution of “S”-Shaped $[H_4W_{22}O_{74}]^{12-}$ and “§”-Shaped $[H_{10}W_{34}O_{116}]^{18-}$ Isopolyoxotungstate Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (44), 8420–8423.
- (87) Yao, S.; Falaise, C.; Ivanov, A. A.; Leclerc, N.; Hohenschutz, M.; Haouas, M.; Landy, D.; Shestopalov, M. A.; Bauduin, P.; Cadot, E. Hofmeister Effect in the Keggin-Type Polyoxotungstate Series. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8 (1), 12–25.
- (88) Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. New Fundamental Type of Inorganic Complex: Hybrid between Heteropoly and Conventional Coordination Complexes. Possibilities for Geometrical Isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-Heteropoly Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92 (12), 3794–3797.
- (89) Weinstock, I. A.; Cowan, J. J.; Barbuzzi, E. M. G.; Zeng, H.; Hill, C. L. Equilibria between α and β Isomers of Keggin Heteropolytungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (19), 4608–4617.
- (90) Contant, R. Relations Entre Les Tungstophosphates Apparentés à l’anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Synthèse et Propriétés d’un Nouveau Polyoxotungstophosphate Lacunaire $K_{10}P_2W_{20}O_{70} \cdot 24H_2O$. *Can. J. Chem.* **1987**, 65 (3), 568–573.
- (91) Tézé, A.; Hervé, G. Formation et isomérisation des undeca et dodéca tungstosilicates et germanates isomères. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39 (6), 999–1002.
- (92) Canny, J.; Teze, A.; Thouvenot, R.; Herve, G. Disubstituted Tungstosilicates. 1. Synthesis, Stability, and Structure of the Lacunary Precursor Polyanion of a Tungstosilicate γ - $SiW_{10}O_{36}^{8-}$. *Inorg. Chem.* **1986**, 25 (13), 2114–2119.
- (93) Johansson, G.; Pettersson, L.; Ingri, N.; Rantala, M. A Large-Angle X-Ray Scattering Investigation of Some Polynuclear Molybdoarsenate Complexes in Aqueous Solution. *Acta Chem. Scand.* **1978**, 32a, 681–688.
- (94) Kepert, D. L.; Kyle, J. H. Stepwise Base Decomposition of 12-Tungstosilicate(4-). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, No. 2, 137–141.
- (95) Herve, Gilbert.; Teze, Andre. Study of α - and β -Enneatungstosilicates and -Germanates. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (8), 2115–2117.
- (96) Tézé, A.; Canny, J.; Gurban, L.; Thouvenot, R.; Hervé, G. Synthesis, Structural Characterization, and Oxidation–Reduction Behavior of the γ -Isomer of the Dodecatungstosilicate Anion. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (4), 1001–1005.
- (97) *Tourné: Les hétéropolytungstates Contenant Les... - Google Scholar.*
- (98) Bösing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B. New Strategies for the Generation of Large Heteropolymetalate Clusters: The β -B-SbW₉ Fragment as a Multifunctional Unit. *Chem. – Eur. J.* **1997**, 3 (8), 1232–1237.
- (99) Robert, F.; Tézé, A. Structure of Sodium β -Hydrogenenneatungstosilicate Hydrate $Na_9(\beta-SiW_9O_{34}H).23H_2O$. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37 (2), 318–322.
- (100) Hervé, G.; Tézé, A.; Contant, R. General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution. In *Polyoxometalate Molecular Science*; Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., Müller, A., Pope, M., Eds.; NATO Science Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 2003; pp 33–54.
- (101) Mialane, P.; Marrot, J.; Rivièrè, E.; Nebout, J.; Hervé, G. Structural Characterization and Magnetic Properties of Sandwich-Type Tungstoarsenate Complexes. Study of a Mixed-Valent V^{IV}_2/V^V Heteropolyanion. *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (1), 44–48.
- (102) Drewes, D.; Limanski, E. M.; Piepenbrink, M.; Krebs, B. Neue Heteropolyanionen des Wolframs mit Vanadium(IV) als Heteroatom. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630 (1), 58–62.
- (103) Yamase, T.; Botar, B.; Ishikawa, E.; Fukaya, K. Chemical Structure and Intramolecular Spin-Exchange Interaction of $[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2]^{12-}$. *Chem. Lett.* **2001**, 30 (1), 56–57.
- (104) Joo, N.; Hossob, M.; Rusuc, D.; Marcub, A.; Rusua, M.; Pascad, C.; Davidb, L. Joo et al.: Synthesis and Physical-Chemical Study of Two Sandwich-Type Heteropolyoxometalates... Scientific Paper Synthesis and Physical-Chemical Study of Two Sandwich-Type Heteropolyoxometalates With Dinuclear Vanadium Clusters.
- (105) A. Abramov, P.; V. Peresyphkina, E.; V. Izarova, N.; Vicent, C.; A. Zhdanov, A.; B. Kompankov, N.; Gutsul, T.; N. Sokolov, M. Polyoxoanions Assembled by the Condensation of Vanadate, Tungstate and Selenite: Solution Studies and Crystal Structures of the Mixed Metal Derivatives

- (NMe₄)₂Na₂[W^{VI}₄V^V₂O₁₉]8H₂O and
(NMe₄)_{4.83}[(Se^{IV}W^{VI}_{4.57}V^V_{4.43}O₃₃)₂(W^{VI}(O)(H₂O))(V^VO)_{2.6}]10.57H₂O. *New J. Chem.* **2016**, 40 (2), 937–944.
- (106) Botar, B.; Yamase, T.; Ishikawa, E. Synthesis and Crystal Structure of a Novel Vanadium-Containing Tungstobismutate(III) K₁₂[(VO)₃(BiW₉O₃₃)₂]30H₂O. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4 (10), 551–554.
- (107) Mialane, P.; Marrot, J.; Mallard, A.; Hervé, G. Synthesis and X-Ray Characterization of Nickel(II) Arsenatotungstate Complexes: Isolation of an Intermediate Leading to the Formation of a Sandwich-Type Polyoxometalate. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, 328 (1), 81–86.
- (108) Jeannin, Y.; Martin-Frere, J. Tungsten-183 NMR and x-Ray Study of a Heteropolyanion [As₂W₂₁O₆₉(H₂O)]⁶⁻ Exhibiting a Rare Square-Pyramidal Environment for Some Tungsten(VI). *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (7), 1664–1667.
- (109) Jeannin, Y. P. Arsenic(III) as a Non-Metallic Atom in Heteropolytungstates: Toward Very Large Poly-anions. *J. Clust. Sci.* **1992**, 3 (1), 55–81.
- (110) Robert, F.; Leyrie, M.; Herve, G.; Teze, A.; Jeannin, Y. Crystal Structure of Ammonium Dicobalto(II)-40-Tungstotetraarsenate(III). Allosteric Effects in the Ligand. *Inorg. Chem.* **1980**, 19 (6), 1746–1752.
- (111) Kortz, U.; Savelieff, M. G.; Bassil, B. S.; Dickman, M. H. A Large, Novel Polyoxotungstate: [As^{III}₆W₆₅O₂₁₇(H₂O)₇]²⁶⁻. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (18), 3384–3386.
- (112) Wu, H. CONTRIBUTION TO THE CHEMISTRY OF PHOSPHOMOLYBDIC ACIDS, PHOSPHOTUNGSTIC ACIDS, AND ALLIED SUBSTANCES. *J. Biol. Chem.* **1920**, 43 (1), 189–220.
- (113) Pope, M. T. Structural Isomers of 1:12 and 2:18 Heteropoly Anions. Novel and Unexpected Chirality. *Inorg. Chem.* **1976**, 15 (8), 2008–2010.
- (114) Contant, R.; Klemperer, W. G.; Yaghi, O. Potassium Octadecatungstodiphosphates(V) and Related Lacunary Compounds. In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Ltd, 1990; pp 104–111.
- (115) Graham, C. R.; Finke, R. G. The Classic Wells–Dawson Polyoxometalate, K₆[α-P₂W₁₈O₆₂].14H₂O. Answering an 88 Year-Old Question: What Is Its Preferred, Optimum Synthesis? *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (9), 3679–3686.
- (116) Briand, L. E.; Baronetti, G. T.; Thomas, H. J. The State of the Art on Wells–Dawson Heteropoly-Compounds: A Review of Their Properties and Applications. *Appl. Catal. Gen.* **2003**, 256 (1), 37–50. h
- (117) Contant, R.; Teze, A. A New Crown Heteropolyanion K₂₈Li₅H₇P₈W₄₈O₁₈₄.92H₂O: Synthesis, Structure, and Properties. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (26), 4610–4614.
- (118) Gao, Y.; Chi, Y.; Hu, C. Organic-Functionalized, Substituted Polyoxovanadium and Vanadoniobates: Synthesis, Structure and Application. *Polyhedron* **2014**, 83, 242–258.
- (119) Khan, M. I.; Yohannes, E.; Doedens, R. J. [M₃V₁₈O₄₂(H₂O)₁₂(XO₄)₁₂]24H₂O (M=Fe, Co; X=V, S): Metal Oxide Based Framework Materials Composed of Polyoxovanadate Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (9), 1292–1294.
- (120) Kato, R.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *1:14 Heteropolyvanadate of phosphorus: preparation and structure*. ACS Publications.
- (121) Zhang, W.; Zhang, T.; Lv, G.; Cao, X.; Zhu, H. Thermodynamic Study on the V(V)-P(V)-H₂O System in Acidic Leaching Solution of Vanadium-Bearing Converter Slag. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 218, 164–172.
- (122) Andersson, I.; Gorzsás, A.; Kerezsi, C.; Tóth, I.; Pettersson, L. Speciation in the Aqueous H⁺/H₂VO⁴⁻/H₂O₂/Phosphate System. *Dalton Trans.* **2005**, No. 22, 3658–3666.
- (123) Selling, A.; Andersson, I.; Pettersson, L.; Schramm, C. M.; Downey, S. L.; Grate, J. H. Multicomponent Poly-anions. 47. The Aqueous Vanadophosphate System. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (14), 3141–3150.
- (124) Liu, S.; Li, D.; Xie, L.; Cheng, H.; Zhao, X.; Su, Z. Two-Dimensional Lanthanide Heteropolyvanadates of Manganese(IV) and Nickel(IV) Containing Two Types of Heteropoly Anions with 1:13 and 1:12 Stoichiometry. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (20), 8036–8040.

- (125) Ichida, H.; Nagai, K.; Sasaki, Y.; Pope, M. T. Heteropolyvanadates Containing Two and Three Manganese(IV) Ions: Unusual Structural Features of $\text{Mn}_2\text{V}_{22}\text{O}_{64}^{10-}$ and $\text{Mn}_3\text{V}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_3^{5-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (2), 586–591.
- (126) Inami, S.; Nishio, M.; Hayashi, Y.; Isobe, K.; Kameda, H.; Shimoda, T. Dinuclear Manganese and Cobalt Complexes with Cyclic Polyoxovanadate Ligands: Synthesis and Characterization of $[\text{Mn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{6-}$ and $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{6-}$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (34), 5253–5258.
- (127) Kurata, T.; Uehara, A.; Hayashi, Y.; Isobe, K. Cyclic Polyvanadates Incorporating Template Transition Metal Cationic Species: Synthesis and Structures of Hexavanadate $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, Octavanadate $[\text{Cu}_2\text{V}_8\text{O}_{24}]^{4-}$, and Decavanadate $[\text{Ni}_4\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (7), 2524–2530.
- (128) Nishio, M.; Inami, S.; Hayashi, Y. Early-Lanthanide Complexes with All-Inorganic Macrocyclic Polyoxovanadate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (10–11), 1876–1881.
- (129) Nishio, M.; Inami, S.; Katayama, M.; Ozutsumi, K.; Hayashi, Y. Lanthanide Complexes of Macrocyclic Polyoxovanadates by VO_4 Units: Synthesis, Characterization, and Structure Elucidation by X-Ray Crystallography and EXAFS Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (2), 784–793.
- (130) Zhang, L.; Schmitt, W. From Platonic Templates to Archimedean Solids: Successive Construction of Nanoscopic $\{\text{V}_{16}\text{As}_8\}$, $\{\text{V}_{16}\text{As}_{10}\}$, $\{\text{V}_{20}\text{As}_8\}$, and $\{\text{V}_{24}\text{As}_8\}$ Polyoxovanadate Cages. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (29), 11240–11248.
- (131) Monakhov, K. Yu.; Bensch, W.; Kögerler, P. Semimetal-Functionalised Polyoxovanadates. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (23), 8443–8483.
- (132) R. Contant; G. Herveb. THE HETEROPOLYOXOTUNGSTATES: RELATIONSHIPS BETWEEN ROUTES OF FORMATION AND STRUCTURES. *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, *22* (2), 63–112.
- (133) Misono, M. Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten. *Catal. Rev.* **1987**, *29* (2–3), 269–321.
- (134) Mizuno, N.; Misono, M. Heteropolyanions in Catalysis. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86* (1–3), 319–342.
- (135) Melsheimer, J.; Mahmoud, S. S.; Mestl, G.; Schlögl, R. In Situ UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy of Reduction-Reoxidation of Heteropoly Compounds by Methanol and Ethanol: A Correlation between Spectroscopic and Catalytic Data. *Catal. Lett.* **1999**, *60* (3), 103–111.
- (136) Wang, J.; Hu, C.; Jian, M.; Zhang, J.; Li, G. Catalytic Oxidation Performance of the α -Keggin-Type Vanadium-Substituted Heteropolymolybdates: A Density Functional Theory Study on $[\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$ ($n = 0-3$). *J. Catal.* **2006**, *240* (1), 23–30.
- (137) Bonfim, R. de P. F.; de Moura, L. C.; Eon, J.-G.; Mentré, O.; Vezin, H.; Caldarelli, S. Keggin ($\text{K}_5, \text{H}_3\text{O}$) $[\text{SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}\text{H}]_x\text{H}_2\text{O}$: Characterization and Crystal Structure. *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 9–16.
- (138) Pope, M. T.; Scully, T. F. Geometrical Isomerism Arising from Partial Substitution of Metal Atoms in Isopoly and Heteropoly Complexes. Possibilities for the Keggin Structure. *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (4), 953–954.
- (139) Pettersson, L.; Andersson, I.; Grate, J. H.; Selling, A. Multicomponent Polyanions. 46. Characterization of the Isomeric Keggin Decamolybdodivanadophosphate Ions In Aqueous Solution by ^{31}P and ^{51}V NMR. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (5), 982–993.
- (140) Selling, A.; Andersson, I.; Grate, J. H.; Pettersson, L. A Potentiometric and (^{31}P , ^{51}V) NMR Study of the Aqueous Molybdovanadophosphate System. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000* (7), 1509–1521.
- (141) Cadot, E.; Thouvenot, R.; Teze, A.; Herve, G. Syntheses and Multinuclear NMR Characterizations of α - $[\text{SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]^{8-}$ and α - $[\text{SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]^{(4+x)-}$ ($x = 1, 2$) Heteropolyoxometalates. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (20), 4128–4133.
- (142) Cadot, E.; Fournier, M.; Tézé, A.; Hervé, G. Electrochemical Properties and ESR Characterization of Mixed Valence α - $[\text{XMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]^{n-}$ Heteropolyanions with $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ and Si^{IV} , $x = 1, 2$, or 3. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (2), 282–288.
- (143) Abbessi, M.; Contant, R.; Thouvenot, R.; Herve, G. Dawson type heteropolyanions. 1. Multinuclear (phosphorus-31, vanadium-51, tungsten-183) NMR structural investigations of octadeca(molybdotungstovanado)diphosphates α -1,2,3- $[\text{P}_2\text{MM}'_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{n-}$ ($M, M' = \text{Mo}, \text{V}, \text{W}$): syntheses of new related compounds. ACS Publications.

- (144) Contant, R.; Abbessi, M.; Thouvenot, R.; Hervé, G. Dawson Type Heteropolyanions. 3. Syntheses and ^{31}P , ^{51}V , and ^{183}W NMR Structural Investigation of Octadeca(Molybdo–tungsto–vanado)Diphosphates Related to the $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ Anion. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (12), 3597–3604.
- (145) Finke, R. G.; Rapko, Brian.; Saxton, R. J.; Domaille, P. J. Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analogs. III. Synthesis, Characterization, Phosphorus-31, Silicon-29, Vanadium-51, and 1- and 2-D Tungsten-183 NMR, Deprotonation, and Proton Mobility Studies of Organic Solvent Solute Forms of $\text{H}_x\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{x-7}$ and $\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}^{x-9}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (11), 2947–2960.
- (146) Harmalker, S. P.; Leparulo, M. A.; Pope, M. T. Mixed-Valence Chemistry of Adjacent Vanadium Centers in Heteropolytungstate Anions. I. Synthesis and Electronic Structures of Mono-, Di-, and Trisubstituted Derivatives of .Alpha.-Octadecatungstodiphosphate(6-) Ion (.Alpha.- $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$). *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (13), 4286–4292.
- (147) Berzelius, J. J. Beitrag Zur Näheren Kenntniss Des Molybdäns. *Ann. Phys.* **1826**, *82* (4), 369–392.
- (148) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Meyer, J.; Bögge, H.; Peters, F.; Plass, W.; Diemann, E.; Dillinger, S.; Nonnenbruch, F.; Randerath, M.; Menke, C. $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25 \pm 5)-}$: Ein Wasserlösliches Riesenrad Mit Mehr Als 700 Atomen Und Einer Relativen Molekülmasse von ca. 24000. *Angew. Chem.* **1995**, *107* (19), 2293–2295.
- (149) Müller, A.; Gouzerh, P. From Linking of Metal-Oxide Building Blocks in a Dynamic Library to Giant Clusters with Unique Properties and towards Adaptive Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7431–7463.
- (150) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Beugholt, C.; Kögerler, P.; Lu, C. Formation of a Ring-Shaped Reduced “Metal Oxide” with the Simple Composition $[(\text{MoO}_3)_{176}(\text{H}_2\text{O})_{80}\text{H}_{32}]$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (9), 1220–1223.
- (151) Müller, A.; Shah, S. Q. N.; Bögge, H.; Schmidtman, M. Molecular Growth from a Mo_{176} to a Mo_{248} Cluster. *NATURE* **1999**, *397* (6714).
- (152) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Peters, F. Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (24), 3359–3363.
- (153) Biswas, S.; Melgar, D.; Srimany, A.; Rodríguez-Fortea, A.; Pradeep, T.; Bo, C.; Poblet, J. M.; Roy, S. Direct Observation of the Formation Pathway of $[\text{Mo}_{132}]$ Keplerates. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (17), 8285–8291.
- (154) Krebs, B.; Paulat-Bösch, I. The Structure of the Potassium Isopolymolybdate $\text{K}_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{16}]\text{NH}_2\text{O}$ ($n = 36 \dots 40$). *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38* (6), 1710–1718.
- (155) Rehder, D.; Haupt, E. T. K.; Müller, A. Cellular Cation Transport Studied by Li-6, Li-7 and Na-23 NMR in a Porous Mo-132 Keplerate Type Nano-Capsule as Model System. *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46* (S1).
- (156) Watfa, N.; Melgar, D.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Hijazi, A.; Naoufal, D.; Avalos, J. B.; Floquet, S.; Bo, C.; Cadot, E. Hydrophobic Effect as a Driving Force for Host–Guest Chemistry of a Multi-Receptor Keplerate-Type Capsule. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (17), 5845–5851.
- (157) Besson, C.; Schmitz, S.; Capella, K. M.; Kopilevich, S.; Weinstock, I. A.; Kögerler, P. A Regioselective Huisgen Reaction inside a Keplerate Polyoxomolybdate Nanoreactor. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (33), 9852–9854.
- (158) Müller, A.; Das, S. K.; Kögerler, P.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Trautwein, A. X.; Schünemann, V.; Krickemeyer, E.; Preetz, W. A New Type of Supramolecular Compound: Molybdenum-Oxide-Based Composites Consisting of Magnetic Nanocapsules with Encapsulated Keggin-Ion Electron Reservoirs Cross-Linked to a Two-Dimensional Network. *Angew. Chem.* **2000**, *112* (19), 3555–3559.
- (159) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. Hybrid Organic–Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (10), 6009–6048.
- (160) Wang, J.; Lin, C.-G.; Li, J.; Wei, J.; Song, Y.-F.; Guo, J. Stabilization and Electro-Optical Switching of Liquid Crystal Blue Phases Using Unpolymerized and Polymerized Polyoxometalate-Based Nanoparticles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2016**, *634* (1), 12–23.

- (161) Barkigia, K. M.; Rajkovic, L. M.; Pope, M. T.; Quicksall, C. O. New Type of Heteropoly Anion. Tetramolybdo Complexes of Dialkyl- and Diarylarsinates. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (14), 4146–4147.
- (162) Kondinski, A.; Monakhov, K. Yu. Breaking the Gordian Knot in the Structural Chemistry of Polyoxometalates: Copper(II)–Oxo/Hydroxo Clusters. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (33), 7841–7852.
- (163) Yan, J.; Zheng, X.; Yao, J.; Xu, P.; Miao, Z.; Li, J.; Lv, Z.; Zhang, Q.; Yan, Y. Metallopolymers from Organically Modified Polyoxometalates (MOMPs): A Review. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *884*, 1–16.
- (164) Walsh, J. J.; Bond, A. M.; Forster, R. J.; Keyes, T. E. Hybrid Polyoxometalate Materials for Photo(Electro-) Chemical Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 217–234.
- (165) Zhang, J.; Huang, Y.; Li, G.; Wei, Y. Recent Advances in Alkoxylation Chemistry of Polyoxometalates: From Synthetic Strategies, Structural Overviews to Functional Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 395–414.
- (166) Anyushin, A. V.; Kondinski, A.; Parac-Vogt, T. N. Hybrid Polyoxometalates as Post-Functionalization Platforms: From Fundamentals to Emerging Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (2), 382–432.
- (167) Chen, Q.; Goshorn, D. P.; Scholes, C. P.; Tan, X. L.; Zubieta, J. Coordination Compounds of Polyoxovanadates with a Hexametalate Core. Chemical and Structural Characterization of $[V^V_6O_{13}[(OCH_2)_3CR]_2]^{2-}$, $[V^V_6O_{11}(OH)_2[(OCH_2)_3CR]_2]$, $[V^{IV}_4V^V_2O_9(OH)_4[(OCH_2)_3CR]_2]^{2-}$, and $[V^{IV}_6O_7(OH)_6[(OCH_2)_3CR]_2]^{2-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4667–4681.
- (168) Hou, D.; Kim, G.-S.; Hagen, K. S.; Hill, C. L. Synthesis and Characterization of a Polyvanadate Polyester Involving a Monodentate Alcohol, $[(n-C_4H_9)_4N][V_6O_{12}(OCH_3)_7]$. *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *211* (2), 127–130.
- (169) Chen, Q.; Zubieta, J. Synthesis and Structural Characterization of a Polyoxovanadate Coordination Complex with a Hexametalate Core: $[(N-C_4H_9)_4N]_2[V_6O_{13}\{O_2NC(CH_2O)_3\}_2]$. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (8), 1456–1458.
- (170) Zhang, J.; Song, Y.-F.; Cronin, L.; Liu, T. Reverse-Vesicle Formation of Organic–Inorganic Polyoxometalate-Containing Hybrid Surfactants with Tunable Sizes. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (37), 11320–11324.
- (171) Song, Y.-F.; McMillan, N.; Long, D.-L.; Thiel, J.; Ding, Y.; Chen, H.; Gadegaard, N.; Cronin, L. Design of Hydrophobic Polyoxometalate Hybrid Assemblies Beyond Surfactant Encapsulation. *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14* (8), 2349–2354.
- (172) Zhang, J.; Song, Y.-F.; Cronin, L.; Liu, T. Self-Assembly of Organic–Inorganic Hybrid Amphiphilic Surfactants with Large Polyoxometalates as Polar Head Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (44), 14408–14409.
- (173) Ji, Y.; Hu, J.; Huang, L.; Chen, W.; Streb, C.; Song, Y.-F. Covalent Attachment of Anderson-Type Polyoxometalates to Single-Walled Carbon Nanotubes Gives Enhanced Performance Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (17), 6469–6474.
- (174) Zhou, S.; Feng, Y.; Chen, M.; Li, Q.; Liu, B.; Cao, J.; Sun, X.; Li, H.; Hao, J. Robust Onionlike Structures with Magnetic and Photodynamic Properties Formed by a Fullerene C60–POM Hybrid. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (82), 12171–12174.
- (175) Hou, Y.; Hill, C. L. Hydrolytically Stable Organic Triester Capped Polyoxometalates with Catalytic Oxygenation Activity of Formula $[RC(CH_2O)_3V_3P_2W_{15}O_{59}]^{6-}$ (R = CH₃, NO₂, CH₂OH). *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (25), 11823–11830.
- (176) Pradeep, C. P.; Long, D.-L.; Newton, G. N.; Song, Y.-F.; Cronin, L. Supramolecular Metal Oxides: Programmed Hierarchical Assembly of a Protein-Sized 21 KDa $[(C_{16}H_{36}N)_{19}H_2NC(CH_2O)_3P_2V_3W_{15}O_{594}]^{5-}$ Polyoxometalate Assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (23), 4388–4391.
- (177) Karimian, D.; Yadollahi, B.; Mirkhani, V. Dual Functional Hybrid-Polyoxometalate as a New Approach for Multidrug Delivery. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *247*, 23–30.
- (178) Vanhaecht, S.; Quanten, T.; N. Parac-Vogt, T. A Mild Post-Functionalization Method for the Vanadium Substituted P₂W₁₅V₃ Wells–Dawson Polyoxometalate Based on a Copper Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (31), 10215–10219.

- (179) Bayaguud, A.; Chen, K.; Wei, Y. Facile Synthesis of an Organically-Derivatized Hexavanadate Containing the Remote Amino Group, $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$. *CrystEngComm* **2016**, *18* (22), 4042–4045.
- (180) Müller, A.; Meyer, J.; Bögge, H.; Stämmeler, A.; Botar, A. Cis-/Trans-Isomerie bei Bis-(trisalkoxy)-hexavanadaten: $\text{cis-Na}_2[\text{VO}_7(\text{OH})_6(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}_2]8\text{H}_2\text{O}$, $\text{cis}-(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{V}^{\text{IV}}\text{VO}_{13}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}_2]4,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{trans}-(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{VO}_{13}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O}$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621* (11), 1818–1831.
- (181) Li, D.; Song, J.; Yin, P.; Simotwo, S.; Bassler, A. J.; Aung, Y.; Roberts, J. E.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Liu, T. Inorganic–Organic Hybrid Vesicles with Counterion- and PH-Controlled Fluorescent Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (35), 14010–14016.
- (182) Yin, P.; Bayaguud, A.; Cheng, P.; Haso, F.; Hu, L.; Wang, J.; Vezenov, D.; Winans, R. E.; Hao, J.; Li, T.; Wei, Y.; Liu, T. Spontaneous Stepwise Self-Assembly of a Polyoxometalate–Organic Hybrid into Catalytically Active One-Dimensional Anisotropic Structures. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (31), 9589–9595.
- (183) Bayaguud, A.; Zhang, J.; Khan, R. N. N.; Hao, J.; Wei, Y. A Redox Active Triad Nanorod Constructed from Covalently Interlinked Organo-Hexametalates. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (86), 13150–13152.
- (184) Zhang, B.; Song, J.; Li, D.; Hu, L.; Hill, C. L.; Liu, T. Self-Assembly of Polyoxovanadate-Containing Fluorosurfactants. *Langmuir* **2016**, *32* (48), 12856–12861.
- (185) Bayaguud, A.; Chen, K.; Wei, Y. Facile Synthesis of an Organically-Derivatized Hexavanadate Containing the Remote Amino Group, $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$. *CrystEngComm* **2016**, *18* (22), 4042–4045.
- (186) Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Arai, S.; Saunders, M. J.; Russo, P. S.; Theriot, K. J.; Moorefield, C. N.; Rogers, L. E.; Miller, J. E. *Cascade molecules. Part 6. Synthesis and characterization of two-directional cascade molecules and formation of aqueous gels*. ACS Publications.
- (187) Stevens, T. E. Preparation of Esters of Pentaerythritol Arsenite and of Other Pentaerythritol Esters. *J. Org. Chem.* **1959**, *24* (11), 1715–1717.
- (188) Marcano, D. E. S.; Aly Moussawi, M.; V. Anyushin, A.; Lentink, S.; Meervelt, L. V.; Ivanović-Burmazović, I.; N. Parac-Vogt, T. Versatile Post-Functionalisation Strategy for the Formation of Modular Organic–Inorganic Polyoxometalate Hybrids. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (10), 2891–2899.
- (189) Katsoulis, D. E. A Survey of Applications of Polyoxometalates. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 359–388.
- (190) Pope, M. T. Introduction to Polyoxometalate Chemistry. In *Polyoxometalate Molecular Science*; Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., Müller, A., Pope, M., Eds.; NATO Science Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 2003; pp 3–31.
- (191) Kozhevnikov, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 171–198.
- (192) Westland, A. D. Polyanions et Polycations: M.P. Souchay, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1963, 247 Pages. Fr. 42. *J. Electroanal. Chem.* 1959 **1964**, *7* (2), 163.
- (193) Hill, C. L. Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 1–2.
- (194) Sadakane, M.; Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 219–238.
- (195) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4893–4962.
- (196) Coronado, E.; Gómez-García, C. J. Polyoxometalate-Based Molecular Materials. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 273–296.
- (197) Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. Polyoxometalates: Very Large Clusters Nanoscale Magnets. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 239–272.
- (198) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 327–358.
- (199) Dong, B.; Peng, J.; Tian, A.; Sha, J.; Li, L.; Liu, H. Two New Inorganic–Organic Hybrid Single Pendant Hexadecavanadate Derivatives with Bifunctional Electrocatalytic Activities. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (11), 3804–3812.

- (200) Keene, T. D.; D'Alessandro, D. M.; Krämer, K. W.; Price, J. R.; Price, D. J.; Decurtins, S.; Kepert, C. J. $[V_{16}O_{38}(CN)]^{9-}$: A Soluble Mixed-Valence Redox-Active Building Block with Strong Antiferromagnetic Coupling. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (17), 9192–9199.
- (201) Chakrabarty, S.; Banerjee, R. Catalase-like Activity of the Polyoxovanadate Anion $[Mn^{IV}V_{13}O_{38}]^{7-}$: A Mechanistic Study. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (11), 2224–2226.
- (202) Gao, F.; Hua, R. An Efficient Polyoxovanadate-Catalyzed Oxidative Mineralization of Phenols with 30% Aqueous H_2O_2 . *Catal. Commun.* **2006**, *7* (6), 391–393.
- (203) Flynn, C. M.; Pope, M. T. 1:13 Heteropolyvanadates of Manganese(IV) and Nickel(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (1), 85–90.
- (204) Wang, C.-L.; Zhang, Z.; Fu, J.; Xu, Y.; Zhu, D. A New “Fully Reduced” Polyoxovanadate Constructed from Nanosized Triangle-Shaped $[V^{III}_3V^{IV}_{18}P_6O_{60}(DACH)_3]^{9-}$ Cluster Anions Exhibiting Ferrimagnetic Interactions. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (38), 11909–11912.
- (205) Kato, N.; Hayashi, Y. Discrete Spherical Hexadecavanadates Incorporating a Bromide with Oxidative Bromination Activity. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (33), 11804–11811.
- (206) Santoni, M.-P.; La Ganga, G.; Mollica Nardo, V.; Natali, M.; Puntoriero, F.; Scandola, F.; Campagna, S. The Use of a Vanadium Species As a Catalyst in Photoinduced Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (23), 8189–8192.
- (207) Khan, M. I.; Tabussum, S.; Marshall, C. L.; Neylon, M. K. Catalytic DeNO_x properties of Novel Vanadium Oxide Based Open-Framework Materials. *Catal. Lett.* **2006**, *112* (1), 1–12.
- (208) Tucher, J.; Nye, L. C.; Ivanovic-Burmazovic, I.; Notarnicola, A.; Streb, C. Chemical and Photochemical Functionality of the First Molecular Bismuth Vanadium Oxide. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (35), 10949–10953.
- (209) Seliverstov, A.; Streb, C. A New Class of Homogeneous Visible-Light Photocatalysts: Molecular Cerium Vanadium Oxide Clusters. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (31), 9733–9738.
- (210) Seliverstov, A.; Streb, C. Chirality Meets Visible-Light Photocatalysis in a Molecular Cerium Vanadium Oxide Cluster. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1827–1829.
- (211) Tucher, J.; Streb, C. Visible Light Photooxidative Performance of a High-Nuclearity Molecular Bismuth Vanadium Oxide Cluster. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5* (1), 711–716.
- (212) Tucher, J.; Peuntinger, K.; Margraf, J. T.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Streb, C. Template-Dependent Photochemical Reactivity of Molecular Metal Oxides. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (24), 8716–8719.
- (213) Vaalma, C.; Buchholz, D.; Weil, M.; Passerini, S. A Cost and Resource Analysis of Sodium-Ion Batteries. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3* (4), 1–11.
- (214) VanGelder, L. E.; Cook, T. R.; Matson, E. M. Progress in the Design of Polyoxovanadate-Alkoxides as Charge Carriers for Nonaqueous Redox Flow Batteries. *Comments Inorg. Chem.* **2019**, *39* (2), 51–89.
- (215) Liu, H.; Wang, J. The Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a Novel Rod-Shaped $Li_6V_{10}O_{28}$ for Lithium-Ion Batteries. *Ionics* **2010**, *16* (4), 379–383.
- (216) Uematsu, S.; Quan, Z.; Suganuma, Y.; Sonoyama, N. Reversible Lithium Charge–Discharge Property of Bi-Capped Keggin-Type Polyoxovanadates. *J. Power Sources* **2012**, *217*, 13–20. h
- (217) Ni, E.; Uematsu, S.; Quan, Z.; Sonoyama, N. Improved Electrochemical Property of Nanoparticle Polyoxovanadate $K_7NiV_{13}O_{38}$ as Cathode Material for Lithium Battery. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (6), 1732. h
- (218) Ni, E.; Uematsu, S.; Sonoyama, N. Lithium Intercalation into the Polyoxovanadate $K_7MnV_{13}O_{38}$ as Cathode Material of Lithium Ion Batteries. *Solid State Ion.* **2014**, *268*, 222–225.
- (219) Soloveichik, G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (20), 11533–11558.
- (220) Schmuck, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M. Performance and Cost of Materials for Lithium-Based Rechargeable Automotive Batteries. *Nat. Energy* **2018**, *3* (4), 267–278.
- (221) Chen, J.-J.; Symes, M. D.; Cronin, L. Highly Reduced and Protonated Aqueous Solutions of $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ for on-Demand Hydrogen Generation and Energy Storage. *Nat. Chem.* **2018**, *10* (10), 1042–1047.
- (222) Iii, H. D. P.; M. Anderson, T. Mixed Addenda Polyoxometalate “Solutions” for Stationary Energy Storage. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (44), 15650–15655.
- (223) Pratt, H. D.; Hudak, N. S.; Fang, X.; Anderson, T. M. A Polyoxometalate Flow Battery. *J. Power Sources* **2013**, *236*, 259–264.

- (224) Friedl, J.; Holland-Cunz, M. V.; Cording, F.; Pfanschilling, F. L.; Wills, C.; McFarlane, W.; Schrickler, B.; Fleck, R.; Wolfschmidt, H.; Stimming, U. Asymmetric Polyoxometalate Electrolytes for Advanced Redox Flow Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (10), 3010–3018.
- (225) VanGelder, L. E.; Matson, E. M. Heterometal Functionalization Yields Improved Energy Density for Charge Carriers in Nonaqueous Redox Flow Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (28), 13874–13882.
- (226) VanGelder, L. E.; Schreiber, E.; Matson, E. M. Physicochemical Implications of Alkoxide “Mixing” in Polyoxovanadium Clusters for Nonaqueous Energy Storage. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (9), 4893–4902.
- (227) VanGelder, L. E.; Pratt, H. D.; Anderson, T. M.; Matson, E. M. Surface Functionalization of Polyoxovanadium Clusters: Generation of Highly Soluble Charge Carriers for Nonaqueous Energy Storage. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (81), 12247–12250.
- (228) Kosswattaarachchi, A. M.; VanGelder, L. E.; Nachtigall, O.; Hazelnis, J. P.; Brennessel, W. W.; Matson, E. M.; Cook, T. R. Transport and Electron Transfer Kinetics of Polyoxovanadate-Alkoxide Clusters. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (4), A464.
- (229) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; Pope, M. T., Müller, A., Eds.; Lipscomb, W. N., Maruani, J., Series Eds.; Topics in Molecular Organization and Engineering; Springer Netherlands: Dordrecht, 1994; Vol. 10.
- (230) Yamase, T. Anti-Tumor, -Viral, and -Bacterial Activities of Polyoxometalates for Realizing an Inorganic Drug. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (45), 4773–4782.
- (231) Mukherjee, H. N. TREATMENT OF CANCER OF THE INTESTINAL TRACT WITH A COMPLEX COMPOUND OF PHOSPHOTUNGSTIC PHOSPHOMOLYBDIC ACIDS AND CAFFEINE. *J. Indian Med. Assoc.* **1965**, *44*, 477–479.
- (232) Liu, Y.; Tian, S.; Liu, S.; Wang, E. In Vitro Inhibitory Effect of Polyoxometalates on Human Tumor Cells. *Transit. Met. Chem.* **2005**, *30* (1), 113–117.
- (233) Roubatis, L.; Anastasiadis, N. C.; Paratriantafyllopoulou, C.; Moushi, E.; Tasiopoulos, A. J.; Karkabounas, S. Ch.; Veltsistas, P. G.; Perlepes, S. P.; Evangelou, A. M. A Missing Oxidation-State Level in the Family of Polyoxo(Azide)Octadecavanadate(IV/V) Clusters: Synthesis, Structure and Antitumoural Properties of $[V^{IV}_{11}V^{V}_7O_{44}(N_3)]^{10-}$ in a Sodium Containing-3D Architecture. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *69*, 85–88.
- (234) Dianat, S.; Bordbar, A.-K.; Tangestaninejad, S.; Yadollahi, B.; Amiri, R.; Zarkesh-Esfahani, S.-H.; Habibi, P. In Vitro Antitumor Activity of Free and Nano-Encapsulated $Na_5[PMo_{10}V_2O_{40}]nH_2O$ and Its Binding Properties with CtDNA by Using Combined Spectroscopic Methods. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *152*, 74–81.
- (235) Anthony, E. J.; Bolitho, E. M.; Bridgewater, H. E.; Carter, O. W. L.; Donnelly, J. M.; Imberti, C.; Lant, E. C.; Lermyte, F.; Needham, R. J.; Palau, M.; Sadler, P. J.; Shi, H.; Wang, F.-X.; Zhang, W.-Y.; Zhang, Z. Metallodrugs Are Unique: Opportunities and Challenges of Discovery and Development. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (48), 12888–12917.
- (236) Paiva, R. E. F. de; Neto, A. M.; Santos, I. A.; Jardim, A. C. G.; Corbi, P. P.; Bergamini, F. R. G. What Is Holding Back the Development of Antiviral Metallodrugs? A Literature Overview and Implications for SARS-CoV-2 Therapeutics and Future Viral Outbreaks. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (45), 16004–16033.
- (237) Lythgoe, M. P.; Middleton, P. Ongoing Clinical Trials for the Management of the COVID-19 Pandemic. *Trends Pharmacol. Sci.* **2020**, *41* (6), 363–382.
- (238) Cirri, D.; Pratesi, A.; Marzo, T.; Messori, L. Metallo Therapeutics for COVID-19. Exploiting Metal-Based Compounds for the Discovery of New Antiviral Drugs. *Expert Opin. Drug Discov.* **2021**, *16* (1), 39–46.
- (239) Lehn, J. M.; Pousse, A.; Lehn, J. M. *La Chimie Supramoléculaire. Concepts et Perspectives*; De Boeck Université: Paris, 1997.
- (240) Fig. 1. *The beginning of Villiers’ paper in Comptes Rendus de Academie-des-Sciences* 1891.
- (241) Fig. 2. *The beginning of Schardinger’s paper in Zeitschrift für...* ResearchGate.
- (242) *Levene: Chemistry of the Saccharides (Pringsheim, Hans)* - Google Scholar.
- (243) *Pringsheim: A comprehensive survey of starch chemistry* - Google Scholar.

- (244) Khlifi, S.; Marrot, J.; Haouas, M.; Shepard, W. E.; Falaise, C.; Cadot, E. Chaotropic Effect as an Assembly Motif to Construct Supramolecular Cyclodextrin–Polyoxometalate-Based Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (10), 4469–4477.
- (245) Szejtli, J. *Cyclodextrin Technology*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (246) Szejtli, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (5), 1743–1754.
- (247) Fujishima, N.; Kusaka, K.; Umino, T.; Urushinata, T.; Terumi, K. Flour Based Foods Containing Highly Branched Cyclodextrins. *Jpn. Pat. JP* **2001**, *136*, 898.
- (248) Bhardwaj, R.; Dorr, R. T.; Blanchard, J. Approaches to Reducing Toxicity of Parenteral Anticancer Drug Formulations Using Cyclodextrins. *PDA J. Pharm. Sci. Technol.* **2000**, *54* (3), 233–239.
- (249) Lezcano, M.; Al-Soufi, W.; Novo, M.; Rodríguez-Núñez, E.; Tato, J. V. Complexation of Several Benzimidazole-Type Fungicides with α - and β -Cyclodextrins. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50* (1), 108–112.
- (250) Del Valle, E. M. M. Cyclodextrins and Their Uses: A Review. *Process Biochem.* **2004**, *39* (9), 1033–1046.
- (251) Kikuchi, M.; Uemura, Y.; Hirayama, F.; Otagiri, M.; Uekama, K. Improvement of Some Pharmaceutical Properties of Carmofol by Cycrodextrin Complexation. In *Clathrate Compounds, Molecular Inclusion Phenomena, and Cyclodextrins*; Atwood, J. L., Davies, J. E. D., Osa, T., Eds.; Advances in Inclusion Science; Springer Netherlands: Dordrecht, 1984; pp 623–630.
- (252) Morin-Crini, N.; Fourmentin, S.; Fenyvesi, É.; Lichtfouse, E.; Torri, G.; Fourmentin, M.; Crini, G. 130 Years of Cyclodextrin Discovery for Health, Food, Agriculture, and the Industry: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19* (3), 2581–2617.
- (253) Schiller, R. L.; Lincoln, S. F.; Coates, J. H. The Inclusion of Pyronine Y by β - and γ -Cyclodextrin. A Kinetic and Equilibrium Study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1987**, *83* (11), 3237–3248.
- (254) Andersen, *Influence of β -cyclodextrin on the stability...* - Google Scholar.
- (255) Chow, D. D.; Karara, A. H. Characterization, Dissolution and Bioavailability in Rats of Ibuprofen- β -Cyclodextrin Complex System. *Int. J. Pharm.* **1986**, *28* (2), 95–101.
- (256) Briggner, L.-E.; Ni, X.-R.; Tempesti, F.; Wadsö, I. Microcalorimetric Titration of β -Cyclodextrine with Adamantane-1-Carboxylate. *Thermochim. Acta* **1986**, *109* (1), 139–143.
- (257) Kano, K.; Hashimoto, S.; Imai, A.; Ogawa, T. Three-Component Complexes of Cyclodextrins. Exciplex Formation in Cyclodextrin Cavity. In *Clathrate Compounds, Molecular Inclusion Phenomena, and Cyclodextrins*; Atwood, J. L., Davies, J. E. D., Osa, T., Eds.; Advances in Inclusion Science; Springer Netherlands: Dordrecht, 1984; pp 737–746.
- (258) Wu, Y.; Shi, R.; Wu, Y.-L.; Holcroft, J. M.; Liu, Z.; Frascioni, M.; Wasielewski, M. R.; Li, H.; Stoddart, J. F. Complexation of Polyoxometalates with Cyclodextrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (12), 4111–4118.
- (259) Yang, P.; Zhao, W.; Shkurenko, A.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M.; Dong, X.; Alshareef, H. N.; Khashab, N. M. Polyoxometalate–Cyclodextrin Metal–Organic Frameworks: From Tunable Structure to Customized Storage Functionality. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (5), 1847–1851.
- (260) Guan, W.; Wang, G.; Ding, J.; Li, B.; Wu, L. A Supramolecular Approach of Modified Polyoxometalate Polymerization and Visualization of a Single Polymer Chain. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (72), 10788–10791.
- (261) Zhang, B.; Yue, L.; Wang, Y.; Yang, Y.; Wu, L. A Novel Single-Side Azobenzene-Grafted Anderson-Type Polyoxometalate for Recognition-Induced Chiral Migration. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (74), 10823–10826.
- (262) Izzet, G.; Ménand, M.; Matt, B.; Renaudineau, S.; Chamoreau, L.-M.; Sollogoub, M.; Proust, A. Cyclodextrin-Induced Auto-Healing of Hybrid Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (2), 487–490.
- (263) Stuckart, M.; Izarova, N. V.; van Leusen, J.; Smekhova, A.; Schmitz-Antoniak, C.; Bamberger, H.; van Slageren, J.; Santiago-Schübel, B.; Kögerler, P. Host–Guest-Induced Environment Tuning of 3d Ions in a Polyoxopalladate Matrix. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (67), 17767–17778.

- (264) Yue, L.; Ai, H.; Yang, Y.; Lu, W.; Wu, L. Chiral Self-Assembly and Reversible Light Modulation of a Polyoxometalate Complex via Host–Guest Recognition. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (84), 9770–9772. h
- (265) Zhang, B.; Guan, W.; Zhang, S.; Li, B.; Wu, L. Controlled Chiral Electrochromism of Polyoxometalates Incorporated in Supramolecular Complexes. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (30), 5308–5311. h
- (266) Assaf, K. I.; Ural, M. S.; Pan, F.; Georgiev, T.; Simova, S.; Rissanen, K.; Gabel, D.; Nau, W. M. Water Structure Recovery in Chaotropic Anion Recognition: High-Affinity Binding of Dodecaborate Clusters to γ -Cyclodextrin. *Angew. Chem.* **2015**, 127 (23), 6956–6960.
- (267) Naskar, B.; Diat, O.; Nardello-Rataj, V.; Bauduin, P. Nanometer-Size Polyoxometalate Anions Adsorb Strongly on Neutral Soft Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (36), 20985–20992.
- (268) Moussawi, M. A.; Leclerc-Laronze, N.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Bricout, H.; Landy, D.; Haouas, M.; Marrot, J.; Cadot, E. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ -Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (36), 12793–12803.
- (269) Falaise, C.; Moussawi, M. A.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Haouas, M.; Cadot, E. Probing Dynamic Library of Metal-Oxo Building Blocks with γ -Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (36), 11198–11201.
- (270) Müller, A.; Shah, S. Q. N.; Bögge, H.; Schmidtman, M. Molecular Growth from a Mo176 to a Mo248 Cluster. *Nature* **1999**, 397 (6714), 48–50.
- (271) Moussawi, M. A.; Haouas, M.; Floquet, S.; Shepard, W. E.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Marrot, J.; Cadot, E. Nonconventional Three-Component Hierarchical Host–Guest Assembly Based on Mo-Blue Ring-Shaped Giant Anion, γ -Cyclodextrin, and Dawson-Type Polyoxometalate. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (41), 14376–14379. h
- (272) Falaise, C.; Khelifi, S.; Bauduin, P.; Schmid, P.; Shepard, W.; Ivanov, A. A.; Sokolov, M. N.; Shestopalov, M. A.; Abramov, P. A.; Cordier, S.; Marrot, J.; Haouas, M.; Cadot, E. “Host in Host” Supramolecular Core–Shell Type Systems Based on Giant Ring-Shaped Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60 (25), 14146–14153.
- (273) Bannani, F.; Floquet, S.; Leclerc-Laronze, N.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Marrot, J.; Kögerler, P.; Cadot, E. Cubic Box versus Spheroidal Capsule Built from Defect and Intact Pentagonal Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (47), 19342–19345.
- (274) Zhang, Y.; Furyk, S.; Bergbreiter, D. E.; Cremer, P. S. Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (41), 14505–14510.

Liste des tableaux

TABLEAU I-1. PRINCIPALES ESPECES ISOPOLYOTUNGSTATES OBTENUS EN FONCTION DU TAUX D'HYDROLYSE H^{21} 22
TABLEAU I-2. VALEUR DE DEPLACEMENT CHIMIQUE DU VANADIUM ET PKA DE CERTAINS POV A BASE DE VANADIUM (V) EXTRAITS DES REFERENCES 48 ET 15. 25
TABLEAU I-3 COUPLAGE DE DIFFERENTS SUBSTRATS ALCYNES AU $[H_3P_2W_{15}V_3O_{59}(OCH_2)_3CNHCOCH_2N_3]^{6-}$ 62
TABLEAU I-4. PLATEFORMES DE POST-FONCTIONNALISATION DES HEXAVANADATES HYBRIDES DE TYPE LINDQVIST BASEES SUR LA REFERENCE [49]. 65

Liste des figures

FIGURE I-1. REPRESENTATIONS POLYEDRIQUES DES ISOPOLYANIONS : EN PARTANT DE LA GAUCHE, A) : $[M_6O_{19}]^p$, B) : $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, C) : $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ 18
FIGURE I-2. DIAGRAMME DE SPECIATION DES ISOPOLYOXYOMOLYBDATES EN SOLUTIONS AQUEUSES AVEC DES CONCENTRATIONS EN MO ALLANT DE 0,1 A 0,4 M ETABLIES A PARTIR DES REFERENCES [10,7,11,9,12,13]. L'INTENSITE MAXIMALE DE LA COULEUR GRIS DANS CHAQUE ENCADRE AVEC UNE SEULE ESPECE CORRESPOND A SA CONCENTRATION MAXIMALE DANS LA REGION DE PH SELECTIONNEE. LES CASES GRIS LE LONG DE L'AXE DES ORDONNEES PRESENTENT LES ESPECES SELON LA NUCLEARITE CROISSANTE, MAIS NE MONTRENT PAS DE DOMINANCE PAR RAPPORT AUX AUTRES ESPECES DANS UNE PLAGE DE PH. POUR CHAQUE ESPECE $[Mo_{36}^{VI}O_{112}(OH)_{16}]^{8-}$ NOTEE $\{Mo_{36}\}$, B- $[H_3Mo_8^{VI}O_{26}]^{4-}$ ET $[H_xMo_7^{VI}O_{24}]^{(6-x)-}$ AVEC X = 0, 1 ET 2, LA STRUCTURE CORRESPONDANTE EST REPRESENTEE AU-DESSUS. (REPRODUIT SELON LA REFERENCE [12]). 20
FIGURE I-3. DIAGRAMME DE SPECIATION DES ISOPOLYOXYOTUNGSTATES DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES AVEC DES CONCENTRATIONS EN W ALLANT DE 0,01 A 0,1 M ETABLIES A PARTIR DES REFERENCES [9,18,19]. L'INTENSITE MAXIMALE DE LA COULEUR GRIS DANS CHAQUE ENCADRE AVEC UNE SEULE ESPECE CORRESPOND A SA CONCENTRATION MAXIMALE DANS LA REGION DE PH SELECTIONNEE. LES CASES GRIS LE LONG DE L'AXE DES ORDONNEES PRESENTENT LES ESPECES SELON LA NUCLEARITE CROISSANTE, MAIS NE MONTRENT PAS DE DOMINANCE PAR RAPPORT AUX AUTRES ESPECES DANS UNE PLAGE DE PH. POUR CHAQUE ESPECE $[W_{10}^{VI}O_{28}]^{2-}$, $[H_2W_{12}^{VI}O_{40}]^{6-}$, $H_m[W_{12}^{VI}O_{40}(OH)_2]^{(10-m)-}$ AVEC M = 0 A 3 ET $[H_xW_7^{VI}O_{24}]^{(6-x)-}$ AVEC X = 0, 1 ET 2, LA STRUCTURE CORRESPONDANTE EST REPRESENTEE AU-DESSUS. (REPRODUIT SELON LA REFERENCE [12]). 22
FIGURE I-4. DIAGRAMME DE SPECIATION DES ISOPOLYOXYOVANADATES CONTENANT DES CENTRES DE VANADIUM A VALENCE 5 (V^V) DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES AVEC DES CONCENTRATIONS DE VANADIUM SUPERIEURES A 0,1 mM BASE SUR LES REFERENCES [12,50-58]. LES INTENSITES DES COULEURS GRIS HORIZONTALES DANS CHAQUE CASE AVEC UNE ESPECE CORRESPONDENT A SA CONCENTRATION MAXIMALE AU PH CHOISI DANS LA ZONE, ET LES CASES GRIS LE LONG DE L'AXE DE Y SONT RANGEES EN FONCTION DE LA NUCLEARITE CROISSANTE. (REPRODUIT SELON LA REFERENCE [12]). 25
FIGURE I-5. REPRESENTATION POLYEDRIQUE ET BOULE-ET-BATON DE LA STRUCTURE DU DECAVANADATE $\{V_{10}\}$ MONTRANT LES DIFFERENTS SITES DE VANADIUM. LA STRUCTURE DU $\{V_{10}\}$ EST CONSTITUEE DE DIX UNITES $\{VO_6\}$ A ARRETES COMMUNES. LES TROIS SITES DE V SONT CHIMIQUEMENT INEQUIVALENTS, V_A , V_B , ET V_C DONNENT DES RESONANCES DE ^{51}V DIFFERENTES SUR LE SPECTRE RMN ^{51}V EN FONCTION DU MILIEU ET DES CONDITIONS : ALORS QUE LE SIGNAL A FAIBLE CHAMP DES SITES V_C RESTE DANS UNE REGION ETROITE AUTOUR DE -425 ± 3 PPM, LES DEUX AUTRES PICS REPRESENTANT LES SITES V_A ET V_B SONT PLUS SENSIBLES AUX CHANGEMENTS D'ACIDITE ET PRESENTENT DES SIGNATURES DE RESONANCE VERS -506 ± 10 PPM ET -52 ± 10 PPM, RESPECTIVEMENT 25
FIGURE I-6. QUELQUES REPRESENTATIONS ILLUSTRANT LA CHIMIE HOTE-INVITE DEVELOPEE A PARTIR DE POVS A VALENCE MIXTE. L'ENVELOPPE VANADIUM-OXO EST REPRESENTE EN MODELE BOULE-ET-BATON ALORS QUE LES IONS INVITE SONT REPRESENTE PAR LEUR SPHERE DE VAN DER WAALS. CODE COULEUR : SPHERE ROUGE : O, SPHERE NOIRE : V 27
FIGURE I-7. REPRESENTATION POLYEDRIQUE DES ESPECES PHOSPHOMOLYBDATES OBTENUES LORS DE LA SPECIATION EN MILIEUX AQUEUX POUR LE MELANGE $Mo^{VI}/P^V/H^+$ ENTRE PH 0,5 ET 7. LES DONNEES STRUCTURALES DES DERIVEES DE KEGGIN LACUNAIRES SONT TITRES DE LA REFERENCE [74]. CODE COULEUR : $\{MoO_6\}$, GRIS ; $\{PO_4\}$, JAUNE ET O, ROUGE. 29
FIGURE I-8. DIAGRAMMES DE SPECIATION DES IONS PHOSPHOMOLYBDATES DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES FRAICHES ET VIEILLIES A TEMPERATURE AMBIANTE POUR DES CONCENTRATIONS EN MO DE 0,18M ET $[Mo]/[P]$ EGAL A 9 ET 0,24M ET $[Mo]/[P]$ EGAL A 12 TIREES DES REFERENCES [81,82]. L'INTENSITE MAXIMALE DE LA COULEUR GRIS DANS CHAQUE ENCADRE AVEC UNE SEULE ESPECE CORRESPOND A SA CONCENTRATION MAXIMALE DANS LA REGION DE PH SELECTIONNEE. LES CASES GRIS LE LONG DE L'AXE DES ORDONNEES PRESENTENT LES ESPECES SELON LA NUCLEARITE CROISSANTE, MAIS NE MONTRENT PAS DE DOMINANCE PAR RAPPORT AUX AUTRES ESPECES DANS UNE PLAGE DE PH. POUR CHAQUE ESPECE A- $H_x[P^VMo_9^{VI}O_{34}]^{(9-x)-}$ AVEC X = 5-6, H_v $[P^VMo_{11}^{VI}O_{39}]^{(7-y)-}$ AVEC Y = 0-2, B- $H_n[P^VMo_9^{VI}O_{34}]^{(9-n)-}$ AVEC N = 0-3 ET $H_x[P^V_2Mo^{VI}_5O_{23}]^{(6-x)-}$ AVEC X = 0-2, { LES STRUCTURES CORRESPONDANTES SONT REPRESENTEES SUR LA FIGURE I-7). (REPRODUIT SELON LA REFERENCE [12]). 30
FIGURE I-9. A : REPRESENTATION POLYEDRIQUE D'UN ASSEMBLAGE DE TYPE A-KEGGIN, MONTRANT LES CONNEXIONS ENTRE UNITES TRIMETALLIQUE $\{M_3O_{13}\}$ ET L'ENCAPSULATION DE L'UNITE TETRAEDRIQUE CENTRALE. CODE DE COULEUR, GRIS : UNITES OCTAEDRIQUES $\{MO_6\}$ ET JAUNE : UNITE TETRAEDRIQUE CENTRALE $\{XO_4\}$. B : ECHELLE QUALITATIVE DE

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

LA DENSITE DE CHARGE PORTEE PAR L'UNITE POLYOXOANIONIQUE DE TYPE KEGGIN SELON LA NATURE DU GROUPE ASSEMBLEUR $\{XO_4\}$ (FIGURE I-9B REPRODUITE A PARTIR DES TRAVAUX DE MME YAO SA ⁸⁷).....	32
FIGURE I-10. REPRESENTATIONS POLYEDRIQUES DES ISOMERES DE L'ANION DE A-KEGGIN SELON BAKER-FIGGIS : A, B, γ , δ ET ε . LES TRIADES COLOREES EN VERT CARACTERISENT LES TRIADES $\{M_3O_{13}\}$ TOURNEES DE 60° A PARTIR DE L'ISOMERE A.....	32
FIGURE I-11. REPRESENTATIONS POLYEDRIQUES DES RELATIONS D'INTERCONVERSION ENTRE LES DIFFERENTS ANIONS SILICOTUNGSTATES DERIVES DE LA STRUCTURE DE KEGGIN.....	33
FIGURE I-12. REPRESENTATION POLYEDRIQUE DES STRUCTURES DE KEGGIN TRIVACANTES $\{XW_9\}$ DE TYPE A ET DE TYPE B CONTENANT UN HETEROGROUPE TETRAEDRIQUE OU PYRAMIDAL TRIGONAL.(REPRODUIRE SELON LA REFERENCE [100].	34
FIGURE I-13. REPRESENTATION POLYEDRIQUE D'UN ANION TRIVACANT DE TYPE B-A- $[XW_9O_{33}]^n$ AVEC X = As ^{III} , Sb ^{III} ET Te ^{IV} . LA PAIRE LIBRE D'ELECTRONS PORTEE PAR L'HETEROELEMENT X EST ORIENTEE L'OUVERTURE DE L'ARRANGEMENT.....	35
FIGURE I-14. REPRESENTATION SCHEMATIQUE ILLUSTRANT LA REACTIVITE DU SYSTEME As(III) / WO_4^{2-} / H_3O^+ QUI CONDUIT A DES ARRANGEMENTS MODULAIRES CONSTRUITS A PARTIR DE CONNEXIONS ENTRE L'UNITE B- α - $\{ASW_9O_{33}\}$ ET LES GROUPES $\{WO_2\}^{2+}$ ET/OU $\{O=W\bullet\bullet\bullet OH_2\}^{4+}$	37
FIGURE I-15. REPRESENTATION POLYEDRIQUE DE L'ION A- $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ DIT DE DAWSON, DECRIT PAR LA CONNEXION DE DEUX SOUS UNITES A- $[PW_9O_{34}]^{9-}$ SUITE A LA MISE EN COMMUN DE SIX SOMMETS D'OCTAEDRES. CODE DE COULEUR : OCTAEDRE EN GRIS : $\{WO_6\}$; TETRAEDRE EN JAUNE : $\{PO_4\}$	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIGURE I-16. SCHEMA DES PROCESSUS D'INTERCONVERSION DES ANIONS PHOSPHOTUNGSTATES DERIVES DE L'ARCHETYPE DAWSON α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	39
FIGURE I-17. DIAGRAMME DE SPECIATION DES DES VANADO-PHOSPHATES DU SYNTHEME $H_3O^+ / VVO_4^{3-} / PVO_4^{3-}$ DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE NaCl (0,15 OU 0,60 M) POUR DES CONCENTRATIONS 5mM EN VANADIUM ET 60mM EN PHOSPHATE ^{12,122} . LES DEGRADEES GRISSES DANS LES BANDES HORIZONTALES INDIQUENT QUALITATIVEMENT LA ZONE DE PREDOMINANCE MAXIMALE EN FONCTION DU PH POUR CHACUNE DES ESPECES ALORS QUE CES ESPECES SONT DISPOSEES DE BAS EN HAUT PAR NUCLEARITE CROISSANTE (SCHEMA REPRODUIT SELON LA REFERENCE [12]).	40
FIGURE I-18. REPRESENTATION POLYEDRIQUE ET BOULE-ET-BATON DE L'ANION CODE COULEUR : POLYEDRES ORANGE : $\{VO_6\}$, POLYEDRES VERT : $\{VO_5\}$, POLYEDRES JAUNE : $\{PO_4\}$, ET SPHERES ROUGE :O, SPHERES NOIRE ET VERTE:V...	41
FIGURE I-19. REPRESENTATION EN MODELE ECLATE (BOULE-ET-BATON) DE QUELQUES HETEROPOLYOXOVANADATES CONSTRUITS AUTOUR DE L'ION Mn ^{IV} : (A) $[H_3Mn_3V_{12}O_{40}]^{5-}$, (B) $[Mn_2V_{22}O_{64}]^{10-}$; (F) STRUCTURE ETENDUE $\{Ln_6(H_2O)_{25}(MnV_{12}O_{38})(HMnV_{13}O_{38})\}$ QUI PEUT ETRE DISSEQUEE EN TROIS SOUS-UNITES : i) $[MnV_{13}O_{38}]^{7-}$, ii) $[MnV_{12}O_{38}]^{12-}$ iii) $\{[Ln(H_2O)_5]_6MnV_{12}O_{38}\}^{6+}$. CODE DE COULEUR : SPHERE JAUNE : Mn(IV) ; SPHERE NOIRE : V ; SPHERE BLEU CIEL : Ln ³⁺ ET SPHERES ROUGES : O.....	42
FIGURE I-20. REPRESENTATION MIXTE POLYEDRIQUE ET ECLATEE (BOULE-ET-BATON) DES HETEROPOLYANIONS V/Si ET V/Ge RESULTANTS DU REMPLACEMENT DES UNITES PYRAMIDALES A BASE CARREE $\{V^{IV}O_5\}$ PAR DES GROUPES DIMERIQUES (Si_2O_7 OU Ge_2O_7) A PARTIR DU HPV REDUIT $[V^{IV}_{18}O_{42}(H_2O)]^{12-}$. CODE COULEUR : POLYEDRE ORANGE : $\{VO_6\}$ OU $\{VO_5\}$, POLYEDRE TURQUOISE : $\{GeO_6\}$, ET SPHERE ROUGE :O, SPHERES NOIRE: V, SPHERE TURQUOISE: Si OU Ge. (REPRODUIT A PARTIR DE LA REFERENCE [131]).	43
FIGURE I-21. REPRESENTATION EN MODELE ECLATE DU SYSTEME $\{Cl_6@As_8V_{24}\}$. SPHERE ROSE DISPOSEE SELON LES SIX SOMMET D'UN OCTAEDRE : Cl ; SPHERES BLEU CIEL : As ; SPHERES NOIRES : V ; SPHERES ROUGES : O ET SPHERES GRISSES : C.....	44
FIGURE I-22. REPRESENTATIONS MIXTES POLYEDRIQUES ET ECLATEES (BOULE-ET-BATON) DES HPVS V/As OU V/Sb OBTENUS EN REMPLACANT DES UNITES PYRAMIDALES A BASE CARREE $\{V^{IV}O_5\}$ PAR DES DIMERES (As_2O_5/Sb_2O_5) A PARTIR DU POV REDUIT $[V^{IV}_{18}O_{42}(H_2O)]^{12-}$. CODE COULEUR : POLYEDRE ORANGE : $\{VO_5\}$, PHERES ROUGE : O, SPHERE TURQUOISE : As ET Sb. (REPRODUIT A PARTIR DE LA REFERENCE [131]).	45
FIGURE I-23. NUMEROTATION RECOMMANDEES PAR L'IUPAC DES OCTAEDRES $\{MO_6\}$ METALLIQUES DANS LA STRUCTURE DE DAWSON ET KEGGIN. LES POLYEDRES EN GRIS CLAIR CORRESPONDENT AUX SITES APICAUX ET LES POLYEDRES EN GRIS FONCE AUX SITES EQUATORIAUX.....	47
FIGURE I-24. PROCESSUS D'INTERCONVERSION IMPLIQUANT LES ANIONS A-A- $[SiW_9O_{34}]^{10-}$,A-A- $[SiMo_2W_9O_{39}]^{8-}$ ET LES DODECA-(MOLYBDO-VANADO)-TUNGSTOSILICATES MIXTES.....	48
FIGURE I-25. PROCESSUS D'INTERCONVERSION IMPLIQUANT LES ANIONS MIXTES W-Mo-V DERIVES DE DAWSON.....	49
FIGURE I-26. ILLUSTRATIONS DE LA REACTIVITE DES IONS TRIVACANTS DERIVES DE KEGGIN A-A- $[SiW_9O_{34}]^{9-}$ ET A-A- $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ LORS DE LA CONDENSATION D'IONS VANADATE EN MILIEU ACIDE. LE COMPOSE DE TYPE A CONDUIT EXCLUSIVEMENT AU COMPOSE SATURE MIXTE (A GAUCHE), ALORS QUE LA CONDENSATION DE VANADATE SUR LE DERIVE DE TYPE B CONDUIT A UNE UNITE DIMERIQUE OU TROIS CENTRES $\{VO\}^{3+}$ SONT PRIS EN SANDWICH ENTRE DEUX SOUS-UNITES TRIVACANTES.....	50
FIGURE I-27. REPRESENTATIONS POLYEDRIQUE ET ECLATEE (BOULE-ET-BATON) DE L'UNITE PENTAGONALE $\{Mo_6O_{21}\}^{6-}$ PRESENTE DANS LES STRUCTURES RELEVANT DES « BLEUS DE MOLYBDENE » CODE COULEUR : POLYEDRE BEU $\{Mo^{VI}O_6\}$, POLYEDRE BIPYRAMIDAL PENTAGONAL VERT : $\{Mo^{VI}O_7\}$, SPHERE ROUGE : O , ET SPHERE BLEUE Mo ^{VI}	51

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

- FIGURE I-28.** REPRESENTATION POLYEDRIQUE DE QUELQUES ILLUSTRÉS ARCHETYPES DE LA FAMILLE DES « BLEUS DE MOLYBDÈNE ». 52
- FIGURE I-29.** REPRESENTATION POLYEDRIQUE DES STRUCTURES HÔTE-INVITÉ : EN HAUT, DEUX FRAGMENTS $\{Mo_{36}\}$ SONT LOGES DE PART ET D'AUTRES DE LA CAVITÉ INTERNE DE LA ROUE $\{Mo_{176}\}$ CONDUISANT À L'ESPECE $\{Mo_{248}\}$ (EN HAUT) ; EN BAS, UN MOTIF $\{Mo_{36}\}$ EST LOGÉ DANS LA CAVITÉ DE L'UNITÉ $\{Mo_{150}\}$ POUR DONNER LE COMPOSÉ $\{Mo_{186}\}$ 53
- FIGURE I-30.** REPRESENTATION POLYEDRIQUE DES IONS $\{Mo_{132}\}$ (À DROITE) ET $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ (À GAUCHE). LES CAPSULES ONT UN DIAMÈTRE COMPRIS ENTRE 3,0 ET 2,5 NM ET SE COMPOSENT DANS CHACUN DES CAS DE 12 UNITÉS PENTAGONALES (BLEU ET VERT) LIÉES PAR 30 GROUPES DIMÉRIQUE $[Mo_2O_4]^{2+}$ (ORANGE) OU 30 CATIONS Fe^{3+} (ORANGE). 55
- FIGURE I-31.** PRINCIPAUX MODES DE COORDINATION DES GROUPES ORGANIQUES LIÉS DE FAÇON COVALENTE AUX UNITÉS POMs VIA DES ÉLÉMENTS DU BLOC-P. (REPRODUIRE À PARTIR DE LA RÉFÉRENCE [159]) **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**
- FIGURE I-32.** REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES QUATRE COMPOSANTES CONSTITUANT L'ARCHITECTURE D'UN POM HYBRIDE (À GAUCHE) ET AINSI QUE LES DIFFÉRENTES VOIES DE GREFFAGE DES LIGANDS ORGANIQUES SUR LE POM SELON UNE CONNEXION PAR SUBSTITUTION D'UN CENTRE MÉTALLIQUE, OU D'UN PONT OXO OU D'UN A GROUPE OXO-TERMINAL. (REPRODUIRE À PARTIR DE LA RÉFÉRENCE [166]) **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**
- FIGURE I-33.** REPRESENTATION SCHEMATIQUE ILLUSTRANT LA FONCTIONNALISATION D'UN POM ANDERSON PAR DES GROUPES TRIOLS CONDUISANT LA FORMATION DES PLATEFORMES HYBRIDES Δ OU X MONO- OU DI-FONCTIONNALISÉES. **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**
- FIGURE I-34.** STRATÉGIES DE POST-FONCTIONNALISATION D'UNE PLATEFORME HYBRIDE D'ANDERSON PORTANT DEUX GROUPES AMINES EXPOSÉS $\{MnM_6O_{18}((OCH_2)_3C-NH_2)_2\}$. A) L'AMIDATION AVEC DES ACIDES CARBOXYLIQUE ET CHLORURE D'ACYLE EN PRÉSENCE D'EEDQ ; B) LA CONDENSATION D'ALDIMINE AVEC DES LIGANDS ALDÉHYDE. (REPRODUIRE À PARTIR DE LA RÉFÉRENCE [165]) 60
- FIGURE I-35.** SCHEMA DE PRINCIPE DE FORMATION DE LA PLATEFORME HYBRIDE À FONCTION AZIDE $[H_3P_2W_{15}V_3O_{59}(OCH_2)_3CNHCOCH_2N_3]^{6-}$ ET CHIMIE CLICK. (REPRODUIRE À PARTIR DE LA RÉFÉRENCE [178]) 61
- FIGURE I-36.** REPRESENTATION POLYEDRIQUE ET ÉCLATÉE (BOULE-ET-BATON) DES HYBRIDES DE TYPE LINDQVIST À BASE DE VANADIUM FONCTIONNALISÉS AVEC DES LIGANDS TRI-ALKOXO. CODE DE COULEUR : ORANGE : $\{VO_6\}$, SPHERE NOIRE : C, SPHERE GRIS : H (REPRODUIT À PARTIR DE LA RÉFÉRENCE [166]) **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**
- FIGURE I-37.** SCHEMAS DE SYNTHÈSE DU LIGAND (AMIDE-PY) PERMETTANT LA FORMATION DU POLYANION HYBRIDE TRANS- $\{V_6\}$ COIFFÉ PAR DEUX GROUPES {AMIDE-PY} 64
- FIGURE I-38.** SCHEMAS RÉACTIONNELS MONTRANT LA FORMATION DE $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}$ (L) ET $[CrMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{3-}$ (C) GREFFÉS PAR DU DIPENTAÉRYTHRITOL ($R=(OCH_2)_3C-CH_2OH$) COMME BLOCS DE CONSTRUCTION POUR LA FORMATION DE 4 HYBRIDES POM-POM COMPOSÉS VIA UNE STRATÉGIE DE POST-FONCTIONNALISATION AVEC $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$ (D), $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ (A) : DLD ; DCD, ALA ET ACA. (REPRODUIRE À PARTIR DE LA RÉFÉRENCE [188]) 66
- FIGURE I-39.** REPRESENTATION SCHEMATIQUES DE L'INTERACTION ENTRE UN PROTON ET L'ION α - $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (HPA) (A) HPA EN SOLUTION AQUEUSE (A) INTERACTION À L'ÉTAT SOLIDE AVEC L'ION HYDRATE $H_5O_2^+$ (C) HPA À L'ÉTAT SOLIDE DESHYDRATE BASE SUR LA RÉFÉRENCE [41]. 67
- FIGURE I-40.** LES DOMAINES APPLICATIONS ET DE RECHERCHES DES POMs **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**
- FIGURE I-41.** CYCLE CATALYTIQUE DE L'OXYDATION DU METHANOL ($MeOH = S$) EN FORMALDÉHYDE ($CH_2O = Sox$) PAR L'OXYGÈNE, CATALYSEE LE POV $\{V_5\}$ ($S = MeOH$; $S_{ox} =$). LA RÉDUCTION DU POV ASSOCIÉE À LA PRODUCTION DE PROTON CONDUIT À LA FORMATION DU DIMÈRE $\{V_{10}\}$ SELON LES RÉFÉRENCES [78] ET [79] 70
- FIGURE I-42.** ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DU MÉCANISME DE CHARGE-DECHARGE (A) DES COMPOSÉS D'INTERCALATION LIB CLASSIQUES TELS QUE $LiCoO_2$ ET (B) DES ÉLECTRODES DE BATTERIE À BASE DE POV (EXEMPLE $\{V_{10}\}$) 71
- FIGURE I-43.** DIAGRAMME D'UN PROTOTYPE ET LES PRINCIPAUX COMPOSANTS D'UN RFB. B) CV DE $[V_6O_7(OMe)_{12}]$ (NOIR) ET $[V_6O_7(OEt)_{12}]$ (BLEU ; POUR LES STRUCTURES, VOIR LA FIGURE II-6), MONTRANT LES PROCESSUS DE CHARGE/DECHARGE POSSIBLES. ADAPTE DE RÉFÉRENCE 99 72
- FIGURE I-44.** ÉTUDE DES PUBLICATIONS MÉDICALES IMPLIQUANT DES POMs. A) NOMBRE DE PUBLICATIONS AU COURS DES 35 DERNIÈRES ANNÉES (WEB OF SCIENCES) ; B) CONTRIBUTION RELATIVE DES POMs DIVISÉES EN FAMILLES SPÉCIFIQUES POVs, POMos, PONBs, ET POTs POUR LES APPLICATIONS BIOMÉDICALES ANTICANCÉREUSES, ANTIBACTÉRIENNES ET ANTIVIRALES. **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**
- FIGURE I-45.** REPRESENTATION DES CYCLODEXTRINES NATIVES α -, β -, ET γ -CDs. CES POLYSACCHARIDES CYCLIQUES SONT COMPOSÉS DE SIX, SEPT OU HUIT UNITÉS D-GLUCOPYRANOSIQUES LIÉES ENTRE ELLES EN α -1,4 PAR UN PONT OSIDIQUE. L'ENSEMBLE FORME UNE POCHÉ HYDROPHOBE DONT LE DIAMÈTRE DE LA CAVITÉ VARIE DE 5,5 À 9 Å. LES CDs SONT CONSTITUÉES PAR UNE FACE PRIMAIRE (BORDEE PAR DES GROUPES METHANOLIQUES) ET UNE FACE SECONDAIRE OPPOSÉE (BORDEE PAR DES GROUPES HYDROXYLES) **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**
- FIGURE I-46.** FORMATION D'UN COMPLEXE D'INCLUSION SUITE À L'EXCLUSION DES MOLECULES D'EAU DE LA CAVITÉ ET À LA DESOLVATATION DE LA MOLECULE INVITÉE. (CETTE ILLUSTRATION A ÉTÉ TITRÉE DE LA THÈSE (PAGE 39) SAWEN CHERRABEN INTITULÉE « MACHINES MOLECULAIRES À BASE DE CYCLODEXTRINES FONCTIONNALISÉES »). **ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.**

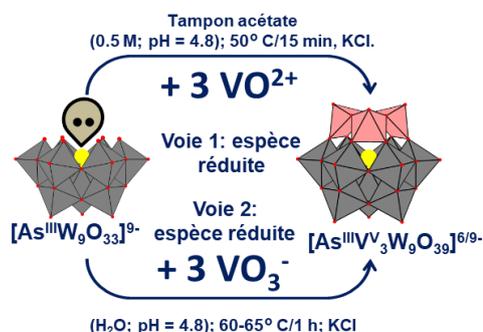
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

- FIGURE I-47.** A : MECANISMES D'INCLUSION ENTRE UNE CYCLODEXTRINE (HOTE) ET UNE MOLECULE INVITE (INVITE) POUR FORMER DES COMPLEXES D'INCLUSION ; K_f EST LA CONSTANTE D'ASSOCIATION OU DE STABILITE. B : QUELQUES EXEMPLES ILLUSTRANT LA DIVERSITE DES ASSOCIATIONS HOTE/INVITE, CHACUNE CARACTERISEE PAR UNE STOECHIOMETRIE DONNEE 1 :1, 2 :1 ; 1 :2 ET 2 :2. TIRE DE LA REFERENCE [257]..... 81
- FIGURE I-48.** REPRESENTATION DE LA CHAINE EN ZIGZAG RESULTANT DE L'INTERACTION ENTRE ADDUITS SUPRAMOLECULAIRES PAR LES FACES SECONDAIRES DES CDS, ALORS QUE LES ADDUITS SONT FORMES A PARTIR DE L'ENCAPSULATION PARTIELLE DE L'ION $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ PAR DEUX β -CYCLODEXTRINE. CODE COULEUR : MO, CYAN ; LA, BLEU ; O, ROUGE ; C, GRIS ET P, ORANGE. (FIGURE REPRODUITE A PARTIR DE LA REFERENCE [90]).**ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
- FIGURE I-49.**INCLUSION INDUITE PAR EFFET HYDROPHOBE IMPLIQUANT DES POMs HYBRIDES DERIVES DE DAWSON A GAUCHE ET ANDERSON (A DROITE) ET DES CDS RESPECTIVEMENT B, ET A (FIGURE BASEE SUR LES REFERENCES [261] ET [262])..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
- FIGURE I-50.** REPRESENTATIONS STRUCTURALES ISSUES DE L'ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES ASSOCIATIONS ENTRE L'ION DE DAWSON $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ET γ -CD , NOTEES POM@NCD AVEC A) N = 1 ; B) N=2 ET C) N=3 (FIGURE REPRODUITE A PARTIR DE LA REFERENCE [200])..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
- FIGURE I-51.** REPRESENTATIONS STRUCTURALES OBTENUES A PARTIR DE L'ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL D'UN SYSTEME A TROIS COMPOSANTS $\{TA_6@2\gamma CD \bullet POM\}$ FORMANT UNE CHAINE TUBULAIRE OU LE CATION $\{TA_6@\gamma\text{-CD}\}^{2+}$ ET L'ANION $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ INTERAGISSENT VIA LES FACES PRIMAIRES DES CYCLODEXTRINES. A) CHAINE TUBULAIRE LE LONG DE L'AXE C ; CATION SUPRAMOLECULAIRE $\{TA_6@\gamma\text{-CD}\}^{2+}$ B) VUE DE COTE ET C) DE DESSUS (FIGURE REPRODUITE A PARTIR DE LA REFERENCE [200]) 85
- FIGURE I-52.** REPRESENTATION STRUCTURALE DU COMPLEXE D'INCLUSION 1:1 $\{M_6@ \gamma\text{-CD}\}^{2-}$ CONSTRUIT A PARTIR DE L'ANION LINDQVIST $[M_6O_{19}]^{2-}$, AVEC M = Mo^VI OU W^VI ETROITEMENT INTEGRE DANS L'ANNEAU γ -CD. (A) VUE DE DESSUS METTANT EN EVIDENCE LA CORRESPONDANCE DE TAILLE PARFAITE ENTRE L'UNITE INORGANIQUE ET L'ANNEAU HOTE; (B) VUE LATERALE REVELANT L'INCLUSION PROFONDE DE L'ANION LINDQVIST DANS LA CAVITE DE γ -CD. 86
- FIGURE I-53.** REPRESENTATION D'UN PLAN CRISTALLOGRAPHIQUE MONTRANT LA PRESENCE DU COMPLEXE $\{P_2W_{18}O_{62}@2\gamma\text{-CD}\}$ ENCAPSULE DANS LES ROUE $\{Mo_{154}\}$ ET LA PRESENCE DE γ -CD SUPPLEMENTAIRE LOGEES DANS LES INTERSTICES DE L'EMPILEMENT 86
- FIGURE I-55.** A) ILLUSTRATION DES MODES DE LIAISON LES PLUS REPRESENTATIFS DANS L'ASSEMBLAGE SUPRAMOLECULAIRE DU γ -CD (CERCLE VERT) ET DE L'ANION KEGGIN (SPHERE). B) ORDRE DE GRANDEUR DES CONSTANTES D'AFFINITE DES POM DE TYPE KEGGIN $[XM_{12}]^N$ - VERS LA LIAISON AU γ -CD POUR FORMER UN COMPLEXE SUPRAMOLECULAIRE 1:1 OBTENU PAR RMN, CV ET ITC, MONTRANT LA TENDANCE GENERALE A LA DIMINUTION DE LA FORCE D'ASSOCIATION AVEC L'AUGMENTATION DE LA CHARGE GLOBALE DU POM. 88

-Chapitre II-
Formation de
Polyoxométallates mixtes par
la condensation de Vanadate
sur l'ion trivalent
B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ avec X= As^{III}
et Sb^{III}

RÉSUMÉ-CHAPITRE II

Dans ce second chapitre, une étude approfondie a été menée sur le comportement en solution des polyoxométallates mixtes contenant des ions de Keggin trivacants $[XW_9O_{33}]^{9-}$ de type B où $X = As^{III}$ ou Sb^{III} , associés à des centres de vanadium +IV ou +V. À partir de cette étude, nous avons établi un diagramme d'interconversion entre les différents composés que nous avons préparés. Il en résulte que l'anion trivacant α -B- $[As^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ présente une chimie plus riche que celle du dérivé antimonique. En effet, il est connu que la condensation des ions vanadyles $\{VO\}^{2+}$ en présence de polyanion trivacant α -B- $[X^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ conduit plutôt vers la formation d'anions de type sandwich $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$. Toutefois, les espèces de type sandwich à base de vanadium +V peuvent être obtenues par oxydation électrochimique à partir des dérivés entièrement réduits $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$. Les études en solution montrent que les espèces oxydées sont hydrolytiquement stables entre pH 0 et 6. Enfin, ces systèmes *sandwich* révèlent l'existence de plusieurs états de valence mixte (V^{IV}/V^V) obtenus en contrôlant finement les processus redox successifs.



Un autre résultat important de cette étude a permis de démontrer que la condensation d'ions vanadates sur l'ion trivacant B- α - $[As^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ permet aussi de restaurer l'enveloppe métal-oxo de la structure de Keggin à douze centres métalliques dans laquelle les trois centres de vanadium adoptent une géométrie pyramidale à base carrée. Cet arrangement de formule B- α -(1,4,9)- $[As^{III}W_9V_3O_{39}]^{6-}$ est inédit pour une structure de type Keggin, caractérisée dans ce cas, par un squelette métal-oxo composé de 39 atomes d'oxygène au lieu des 40 composant l'archétype structural. Ce résultat est le fruit d'une analyse multi-échelle menées à partir d'un ensemble de méthodes complémentaires, à l'état solide (DRX, XPS, IR) et en solution (RMN ^{183}W , ^{51}V et ^{17}O).

Fait intéressant, l'insertion de trois centres vanadium supplémentaires dans la couronne triangulaire des sandwich réduits $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ peut être obtenue en condition hydrothermale et conduit aux anions $[(V^{IV}O)_6(X^{III}W_9O_{33})_2]^{6-}$ ($X = As$ ou Sb). L'ensemble de ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour la préparation de nouveaux polyoxométallates mixtes d'intérêt.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

I. Introduction

L'élaboration de POMs mixtes à partir de la condensation de centres vanadium (V^{IV}/V^V) sur les sites vacants d'hétéro-polyoxotungstates représente une stratégie de synthèse efficace permettant de moduler les propriétés acides et redox des polyanions. Cette approche permet entre autres de développer des catalyseurs efficaces pour diverses réactions d'oxydation (méthanol en formaldéhyde, oxydation sélective d'alcane etc.).¹ Comme vu dans le chapitre I, la majorité des polyanions tungsto-vanadiques reportés dans la littérature ont été obtenus à partir d'hétéro-polyoxotungstates (poly)vacants construits autour d'un ou plusieurs groupes assembleurs tétraédriques tel que les motifs {P^VO₄} et {Si^{IV}O₄}. Pour ces systèmes, la condensation des centres vanadium sur le polyoxotungstate à vacances métalliques permet de restaurer l'ion saturé, conduisant donc à des polyanions mixtes de type Keggin polysubstitués [XV_yM_{12-y}O₄₀]ⁿ⁻ (X = Si ou P ; y = 1, 2 et 3) ou Dawson [P₂V_xM_{18-x}O₆₂]ⁿ⁻ (x = 1, 2, 3, 4, 5 et 6).²⁻⁴

En revanche, l'incorporation de centres vanadium V^{4+/5+} sur des hétéro-polyoxotungstates trivacants B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ construits autour d'un hétéro-groupe assembleur trigonal, tels que {As^{III}O₃} et {Sb^{III}O₃} ou {Bi^{III}O₃}, n'a été que peu explorée et montre une réactivité très différente de celle des ions Keggin trivacants de type A (A- α -[X^{IV/V}W₉O₃₄]ⁿ⁻) construits autour d'un hétéro-groupe assembleur tétraédrique. En effet, la paire libre d'électrons portée par l'atome central (As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}) du groupe assembleur trigonal est connue pour empêcher la fermeture de la structure qui conduirait à la formation des ions Keggin saturés.⁵ Cette stéréoactivité de la paire libre d'électrons oriente les processus de condensation des unités B- α -[X^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ avec les ions vanadyle {V^{IV}O}²⁺ préférentiellement vers des arrangements *sandwich* de type « Hervé ». ⁶⁻⁸ Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de réinvestiguer la réactivité des ions vanadium V^{4+/5+} vis à vis des unités trivacants B- α -[X^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ (X = As ou Sb) en milieu aqueux (**Figure II-1**). Cette étude a notamment permis de remettre en question le fait avéré qui suggérait que la présence de la paire libre empêchait la restauration de l'ion Keggin saturé. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent également que les polyanions tungsto-vanadiques construits à partir

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

de l'unité B- α -[X^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ sont des systèmes électro-actifs capables d'échanger réversiblement plusieurs électrons.

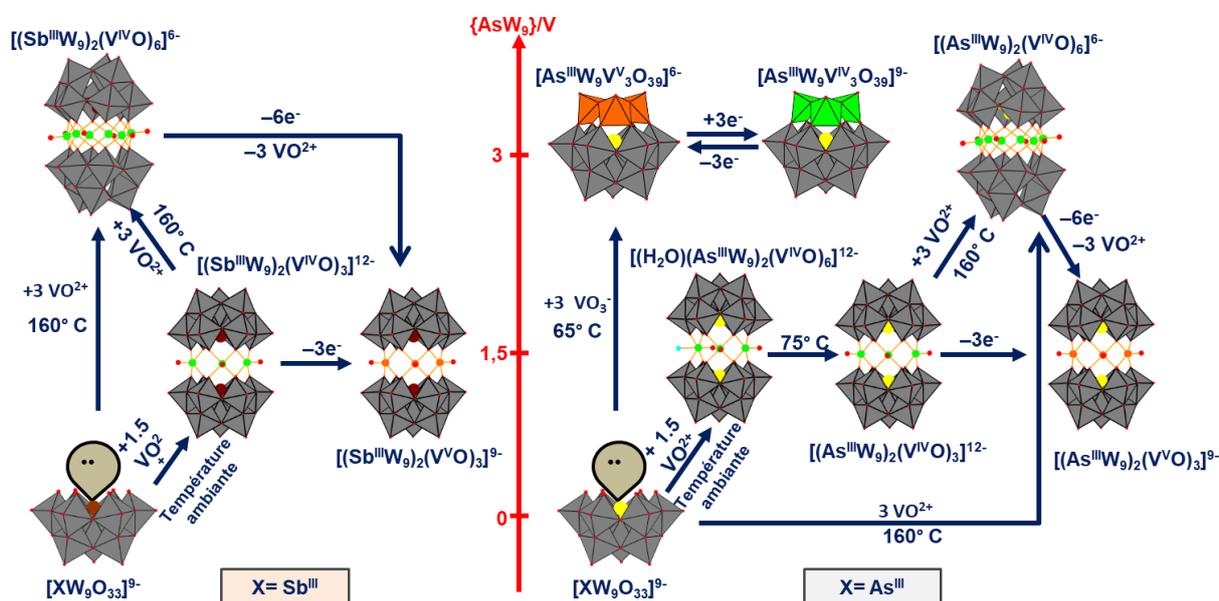


Figure II-1. Représentation schématique des voies réactionnelles permettant la formation des POMs mixtes à partir de cations VO²⁺ et de l'unité B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻. Code couleur : polyèdres gris : WO₆; polyèdres verts : V^{IV}O₅; polyèdres orange : V^{VO}O₅; sphère turquoise : groupe aquo; sphère jaune : As; sphère brune : Sb; et sphère rouge : O.

Ce chapitre se compose tout d'abord d'une partie expérimentale décrivant les protocoles de synthèse des composés étudiés, puis de trois parties dédiées à la présentation des résultats et de leur discussion.

La première partie « résultats » traitera de la synthèse, de la caractérisation structurale (analyse structurale par DRX et RMN multi-noyaux), de la stabilité hydrolytique, et des propriétés électrochimiques des composés de type « Hervé » constitués de deux sous-unités B- α -[X^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ reliées par trois centres vanadium V^{IV/V}. Dans le cas où X = Sb^{III}, nous avons mis en évidence l'existence d'un polyanion de symétrie D_{3h} de formule [(V^{IV}O)₃(Sb^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻, alors que dans le cas où X = As^{III}, nous avons montré que deux polyanions pouvaient se former : une espèce de symétrie C_{2v} [(H₂O)(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ et l'espèce de symétrie D_{3h} [(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻. Les principales différences structurales entre ces deux entités et les paramètres régissant la formation des espèces « C_{2v} » et « D_{3h} » seront discutés. Nous montrerons aussi que l'oxydation de trois centres vanadium de ces composés sandwich conduit aux analogues oxydés [(V^{VO}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ hydrolytiquement stables dans une large

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

gamme de pH. Enfin, les propriétés rédox de ces POMs de type « Hervé » seront présentés.

Dans une seconde partie, nous montrerons, ¹⁷qu'il est possible d'insérer trois centres vanadium supplémentaires dans la couronne triangulaire des *sandwich* réduits [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻. Cette approche nécessite l'utilisation de conditions hydrothermales et conduit aux anions [(V^{IV}O)₆(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁶⁻ (X = As ou Sb). Par ailleurs, les propriétés électrochimiques et de délocalisation électronique au sein de la couronne {VO}₆ selon l'état redox du POM seront également discutées.

La dernière partie de ce chapitre II sera consacrée à la préparation et la caractérisation d'un polyanion de type Keggin saturé présentant une triade à base de vanadium (V^{IV/V}) coiffant la sous-unité trivacante B- α -[As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻. La structure de ce composé est particulièrement originale puisque c'est l'unique exemple d'une structure Keggin renfermant une paire libre d'électrons au sein de l'enveloppe métal-oxo. Ceci conduit à un polyanion ne comportant que 39 atomes au lieu des 40 composant l'archétype structural. A partir des analyses élémentaires et structurales comme la diffraction des rayons X et la RMN (¹⁷O, ⁵¹V et ¹⁸³W), nous montrerons que ce composé de formule moléculaire [As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻ est bien constitué d'un groupe trigonal {As^{III}O₃} en contact étroit avec la triade vanadique {V₃O₆}, dans laquelle les centres de vanadium adoptent une géométrie pyramidale à base carrée. Cette organisation moléculaire est supportée par des calculs théoriques et des analyses de spectroscopie de photoélectrons (XPS). De plus, nous présenterons les conséquences physico-chimiques du défaut d'un atome d'oxygène dans l'enveloppe métal-oxo de l'ion Keggin [AsW₉V₃O₃₉]⁶⁻ au travers d'une étude comparative des propriétés électrochimiques avec d'autres POMs mixtes W-V.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

II.Partie expérimentale

Les précurseurs Na₉[As^{III}W₉O₃₃]•19.5H₂O et Na₉[Sb^{III}W₉O₃₃]•19.5H₂O ont été synthétisés et caractérisés selon les procédures décrites dans la littérature.^{9,10} La préparation des espèces à base de vanadyle a été réalisée sous atmosphère inerte (N₂ ou Ar) afin d'éviter l'oxydation éventuelle des ions {VO}²⁺.

II.1. Préparation du polyanion réduit [(H₂O)(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻

H_{1,25}Rb_{4,75}Na₆[(H₂O)(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]•15H₂O : Dans un ballon de 250 mL, 22.5 g de Na₉[AsW₉O₃₃]•19.5H₂O (8 mmol) sont ajoutés sous agitation vigoureuse, à une solution tampon CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H (160 mL ; 0.5 M/0.5 M) contenant 3 g de VOSO₄•5H₂O (12 mmol) préalablement dissous. Le pH de la solution est alors de 4.5. L'agitation de la solution est maintenue pendant 15 min (température ambiante). Puis, 15 g de chlorure de rubidium sont ajoutés, conduisant à la précipitation d'un solide brun qui est récupéré par filtration (19 g). Rendement : 62 % sur la base de W.

Recristallisation. 6 g de ce solide sont alors dissous dans 200 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (0.5 M). Après 24 heures, des monocristaux bruns (plaquettes) de formule chimique H_{1,25}Rb_{4,75}Na₆[(H₂O)(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]•15H₂O (noté {As^{III}₂W₁₈V^{IV}₃.C_{2v}}) apparaissent.

Anal. Calc. (obs) pour W₁₈V₃As₂Rb_{4,75}Na₆H_{33,25}O₈₅ : Rb, 7.3 (7.1); Na, 2.5 (2.2); V, 2.8 (2.9); As, 2.7 (2.5); W, 59.6 (60.6).

II.2. Préparation des polyanions réduits [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ avec X = As et Sb

H_{1,5}K_{10,5}[(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]•15H₂O : Dans un ballon de 250 mL, 22.5 g de Na₉[AsW₉O₃₃]•19.5H₂O (8 mmol) sont ajoutés, sous agitation vigoureuse, à une solution tampon CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H (160 mL ; 0.5 M/0.5 M) contenant 3 g de VOSO₄•5H₂O (12 mmol) préalablement dissous. Le pH de la solution est alors de 4.5. La solution est maintenue sous agitation et chauffée à 75 °C pendant une nuit. La solution est alors filtrée à chaud afin d'éliminer les insolubles. Après refroidissement à température ambiante, 30 g de KCl sont ajoutés au filtrat, conduisant à la précipitation d'un solide brun H_{1,5}K_{10,5}[(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]•15H₂O (noté {As^{III}₂W₁₈V^{IV}₃.D_{3h}}). Ce

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

solide (19 g) est récupéré par filtration sous vide, puis lavé avec 50 mL d'éthanol et 50 mL d'éther diéthylique. Rendement : 84% sur la base de W.

Recristallisation. 550 mg du solide $\{\text{As}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\cdot\text{D}_{3\text{h}}\}$ sont dissous dans 25 mL d'eau, après une nuit des cristaux rouges sont obtenus

Anal. Calcd. (obs.) pour W₁₈V₃As₂K_{10,5}H_{41,5}O₈₉ : K, 7,5 (6,9) ; V, 2,8 (2,6) ; As, 2,7 (2,6) ; W, 60,3 (61,1).

H_{1,5}K_{10,5}[(VO)₃(SbW₉O₃₃)₂]•20H₂O : Dans un ballon de 250 mL, 22,5 g de Na₉[SbW₉O₃₃]•19,5H₂O (8 mmol) sont ajoutés, sous agitation vigoureuse, à une solution tampon CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H (160 mL ; 0.5 M/0.5 M) contenant 3 g de VOSO₄•5H₂O (12 mmol) préalablement dissous. Le pH de la solution est alors de 4.5. La solution est maintenue sous agitation et chauffée à 75 °C pendant une nuit. La solution est alors filtrée à chaud afin d'éliminer les insolubles. Après refroidissement à température ambiante, 30 g de KCl sont ajoutés au filtrat, conduisant à la précipitation d'un solide brun H_{1,5}K_{10,5}[(VO)₃(SbW₉O₃₃)₂]•20H₂O (noté $\{\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\cdot\text{D}_{3\text{h}}\}$). Ce solide (18 g) est récupéré par filtration sous vide, puis lavé avec 50 mL d'éthanol et 50 mL d'éther diéthylique. Rendement : 79 % basé sur le W.

Recristallisation. 550 mg du $\{\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\cdot\text{D}_{3\text{h}}\}$ sont dissous dans 25 mL d'eau, après une nuit des cristaux rouges sont obtenus.

Anal. Calcd. (obs.) pour W₁₈V₃Sb₂K_{10,5}H_{41,5}O₈₉ : K, 7.4 (7.2) ; V, 2.7 (2.6) ; Sb, 4.4 (4.0), W 59.2 (58.1).

II.3. Préparation des anions oxydés [(V^{VO})₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ (X = As et Sb) par oxydation électrochimique

A l'aide d'un potentiostat galvanostat (VersaSTAT 3), les entités réduites ont été oxydées par électrolyse à potentiel contrôlé (+0.6 V vs Ag/AgCl) en utilisant un feutre de carbone comme électrode de travail (anode). Tout d'abord, 5 g de POM ($\{\text{As}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\cdot\text{D}_{3\text{h}}\}$ ou de $\{\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\cdot\text{D}_{3\text{h}}\}$) sont dissous dans une solution tampon CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H (0.5 M / 0.5 M ; pH = 4.8). Après oxydation électrochimique complète, la solution vire du marron-rouge au jaune paille. Les sels de potassium de K₉[(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]•16H₂O (notés $\{\text{As}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\cdot\text{D}_{3\text{h}}\}$ et K₉[(VO)₃(SbW₉O₃₃)₂]•16H₂O (notés $\{\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\cdot\text{D}_{3\text{h}}\}$) sont isolés par précipitation avec 30 g de KCl. Rendement : >90 % basé sur le W. Les solides jaunes sont récupérés

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

par filtration sous vide, puis séchés avec de l'éthanol (20 mL) et de l'éther diéthylique (20 ml).

Recristallisation. 550 mg de solide $\{X_2W_{18}V^{IV}_3.D_{3h}\}$ sont dissous dans 25 mL d'eau, après une nuit des cristaux jaunes sont obtenus.

$\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_3.D_{3h}\}$: Anal. Calcd. (obs.) pour W₁₈V₃As₂K₉H₃₂O₈₅ : K, 6.6 (6.4); V, 2.8 (2.9); As, 2.8 (3.0); W, 61.8 (62.8).

$\{Sb^{III}_2W_{18}V^{IV}_3.D_{3h}\}$: Anal. Calcd. (obs.) pour W₁₈V₃Sb₂K₉H₃₂O₈₅ : K, 6.5 (6.3); V, 2.8 (2.9); Sb, 4.5 (4.1); W, 67.7 (60.9).

II.4. Préparation des anions [(V^{IVO})₆(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁶⁻ (X = As et Sb) par synthèse hydrothermale

Rb₆[(VO)₆(AsW₉O₃₃)₂]•13H₂O : Sous agitation vigoureuse, 7 mL d'acide chlorhydrique concentré (12 M, 84.42 mmol) sont ajoutés à une solution bouillante préparée à partir de 25 g de Na₂WO₄•2H₂O (75.75 mmol) dissous dans 60 mL d'eau distillée. Lorsque la solution devient parfaitement translucide, 1.1 g de NaAsO₂ (8.42 mmol) sont ajoutés. L'agitation et le chauffage sont alors maintenus pendant 10 minutes, à l'issue desquelles 6.38 g VOSO₄•5H₂O (25.21 mmol) sont ajoutés. 10 minutes après l'ajout du sulfate de vanadyle, la solution est refroidie à température ambiante et le pH de la solution brune est de 3. Une partie de ce mélange réactionnel (25 mL) est alors transférée dans un autoclave d'une contenance de 120 ml qui sera chauffé à 160 °C pendant quatre jours. Après ce traitement hydrothermal, la solution est filtrée puis traitée par 8 g de RbCl, conduisant à la précipitation systématique d'un solide brun de composition Rb₆[(VO)₆(AsW₉O₃₃)₂]•13H₂O (noté $\{As^{III}_2W_9V^{IV}_6\}$). Ce solide (18 g) est récupéré par filtration sous vide, séché avec de l'éthanol (50 mL) et de l'éther diéthylique (50 mL). Rendement : 75.5% basé sur le W.

$\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_6.D_{3h}\}$: ATG, perte de 13 molécules entre 25 et 200 °C, Anal. Calcd. (obs.) pour W₁₈V₆As₂Rb₆H₂₆O₈₅ : Rb, 9.0 (7.6); V, 5.4 (5.5); As, 2.6 (2.0); W, 58.4 (53.3).

Rb₆[(VO)₆(SbW₉O₃₃)₂]•11H₂O : Le dérivé à base d'antimoine Rb₆[(VO)₆(SbW₉O₃₃)₂]•11H₂O (noté $\{Sb^{III}_2W_9V^{IV}_6\}$) a été préparé en utilisant une procédure de synthèse similaire à celui du composé noté $\{As^{III}_2W_9V^{IV}_6\}$. Sous agitation vigoureuse, 6.3 mL de HCl concentré (12 M) sont ajoutés à une solution

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

bouillante préparée à partir de 25 g de Na₂WO₄•2H₂O (75.75 mmol) dissous dans 60 mL d'eau distillée. Lorsque la solution devient parfaitement translucide, 1.227 g de Sb₂O₃ sont ajoutés. L'agitation et le chauffage sont alors maintenus pendant 10 minutes, à l'issue desquelles 6.38 g VO_{SO}₄•5H₂O (25.21 mmol) sont ajoutés. 10 minutes après l'ajout du sulfate de vanadyle, le chauffage est interrompu et une partie de ce mélange réactionnel (25 mL) est alors transférée dans un autoclave d'une contenance de 120 ml qui sera chauffé à 160 °C pendant quatre jours. Après ce traitement hydrothermal, la solution est filtrée. La solution a été traitée par 8 g de RbCl, conduisant à la précipitation d'un solide brun de Rb₆[(VO)₆(SbW₉O₃₃)₂]•11H₂O (noté {Sb^{III}₂W₉V^{IV}₆}). Ce solide (12 g) est récupéré par filtration sous vide, lavé avec de l'éthanol (50 mL) et de l'éther diéthylique (50 mL). Rendement : 49.88 % basé sur le W.

{Sb^{III}₂W₁₈V^{IV}₆} : ATG, perte de 11 molécules entre 25 et 200 °C, Anal. Calcd. (obs.) pour W₁₈V₆Sb₂Rb₆H₂₂O₈₃ : Rb, 8.9 (6.9); V, 5.3 (7.3); Sb, 4.2 (4.3); W, 57.8 (50.6).

II.5. Préparation de l'anion B- α -(1,4,9)-[(As^{III}W₉V^V₃O₃₉)]⁶⁻

K₆[As^V₃W₉O₃₉]•13H₂O : Sous agitation vigoureuse, 4.4 g de NaVO₃ (36 mmol) sont dissous dans 70 mL d'eau distillée chauffée à 80°C. Lorsque la solution devient translucide, le chauffage est arrêté. Le pH de la solution est alors de 8.4. Ensuite, 25 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (2 M) sont ajoutés goutte-à-goutte à la solution, provoquant plusieurs changements de couleur passant de l'incolore au rouge puis à l'orange pour terminer au jaune pâle lorsque tout l'acide est ajouté (pH = 0.8). A cette solution, Na₉[As^{III}W₉O₃₃]•19.5H₂O (33,8 g; 12 mmol) est ajouté progressivement. Le pH de la solution est alors de 4.5. La solution prend rapidement une teinte rouge foncée au fur et à mesure que le POM lacunaire se solubilise. Le pH est ajusté entre 4.5 et 5 par du HCl (2 M) ou Na₂CO₃. La solution est ensuite chauffée à 65° C pendant une heure. Après retour à température ambiante, 25 g de KCl sont ajoutés à la solution rouge provoquant la précipitation d'une poudre orange qui est récupérée par filtration sous vide, puis séchée à l'éthanol et à l'éther. Ce solide (32 g) est ensuite dissous dans 200 ml d'eau à température ambiante. Les insolubles sont éliminés par filtration. Le filtrat est concentré (volume réduit de moitié)

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

et laissé à cristalliser. Après une nuit, 16 g monocristaux rouge-orange correspondant au composé Na₂K₄[As^{III}W₉V³O₃₉]•13H₂O noté **{As^{III}W₉V³}** sont récupérés par filtration sous vide et séchés à l'air et à température ambiante.

Rendement : 44.82 % basé sur le W.

{As^{III}W₉V³} : ATG, perte de 13 molécules entre 25 et 200 °C, Anal. Calcd. (obs.) pour W₉V₃AsK₆H₂₆O₅₂ : Na, 1.6 (1.8); K, 7.8 (6.8); V, 5.2 (5.6); As, 2.5 (2.0); W, 56.2 (55).

II.6. Préparation de l'anion B- α -(1,4,9)-[(As^{III}W₉V³O₃₉)]⁹⁻

Dans un bécher de 250 mL, 9.3 g de Na₉[AsW₉O₃₃]•19.5H₂O (3.3 mmol) sont ajoutés, sous agitation vigoureuse, à une solution tampon CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H (80 mL ; 0.5 M/0.5 M) contenant du sulfate de vanadyle VOSO₄•5H₂O (2.5 g ; 9.88 mmol) préalablement dissous. Le pH de la solution est alors de 4.5. La solution est maintenue sous agitation et chauffée à 65 °C pendant 15 minutes. La solution est alors filtrée à chaud afin d'éliminer les insolubles. Après refroidissement à température ambiante, 15 g de KCl sont ajoutés au filtrat, conduisant à la précipitation d'un solide noir-marron K₉[As^{III}W₉V³O₃₉]•nH₂O (noté **{As^{III}W₉V³}**). Ce solide (8.5 g) est récupéré par filtration sous vide, puis séché par 50 mL d'éthanol et 50 mL d'éther diéthylique. Rendement : 91.48 % sur la base de W.

II.7. Préparation de l'anion A- α -(1,2,3)-[(As^VW₉V³O₄₀)]⁶⁻

K₄[H₂AsV₃W₉O₄₀]•22H₂O : Sous agitation vigoureuse, NaVO₃ (1.6 g ; 13.11 mmol) sont dissous dans 50 mL d'eau distillée chauffée à 80°C. Lorsque la solution devient translucide, le chauffage est arrêté, puis 2.2 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (2 M) sont ajoutés goutte-à-goutte à la solution, conduisant à une solution jaune (pH = 1.5). Ensuite Na₉[AsW₉O₃₄]•7H₂O (11.4 g ; 4.37 mmol) est ajouté. La solution prend rapidement une teinte rouge intense. Après complète dissolution du POM polyvacant, le pH de la solution est ajusté à 1.5 par ajout d'HCl (6 M). L'ajout successif de KCl (20 g) puis de méthanol (10 mL) conduit à la précipitation d'une poudre jaune (12.6 g) qui est récupérée par filtration sous vide, et lavée avec de l'éthanol (50 mL) et de l'éther diéthylique (50 mL). Ce solide est dissous dans 30 mL d'eau distillée à température ambiante. La solution résultante est filtrée afin

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

d'éliminer les insolubles, puis refroidie à l'aide d'un bain eau/glace. Après 2 heures, des cristaux rouge-orange (4 g) de K₄[H₂As^VV₃W₉O₄₀]•22H₂O (noté {As^VW₉V^V₃}) sont récupérés par filtration. Rendement : 29 % basé sur le W.

{As^VW₉V^V₃} : ATG. Perte de 13 molécules entre 25 et 200 °C, Anal. Calcd. (obs.) pour W₉V₃AsK₆H₄₄O₆₂ : K, 5.1 (5.4); V, 5.0 (5.3); As, 2.4 (2.2); W, 54.1 (53.4).

III. Les systèmes *sandwich* de type Hervé

III.1. Synthèse des polyanions mixtes {As^{III}₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v} et

{As^{III}₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} et {Sb^{III}₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h}

Au début des années 2000, plusieurs groupes se sont intéressés à la synthèse de polyanions en utilisant comme précurseurs des ions vanadyle VO²⁺ et des unités trivacantes B- α -[X^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ avec X = As et Sb. Leurs travaux ont mis en évidence qu'il était possible d'isoler les polyanions [(VO)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]^{11/12-} présentant une structure de type Hervé.⁶⁻⁸ Nous avons décidé de poursuivre ces travaux et d'étudier l'influence de la température et du temps de réaction de mélanges réactionnels contenant des rapports stœchiométriques de 3 ions vanadyle pour deux unités trivacantes B- α -[X^{III}W₉O₃₃]⁹⁻. Cette étude systématique a été effectuée dans des solutions tampon CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H (0.5 M / 0.5 M ; pH = 4.5). Nos observations, basée sur l'étude structurale des monocristaux par diffraction des rayons X, ont montré que la température (et le temps de réaction) sont des paramètres cruciaux permettant la préparation sélective de POMs de type Hervé à base d'As^{III} avec une symétrie C_{2v} ou D_{3h} selon le schéma réactionnel décrit **Figure II-2**.

L'espèce de symétrie C_{2v} a pu être isolée quantitativement par précipitation sous la forme d'un sel de rubidium à partir d'un mélange réactionnel n'ayant pas été chauffé. La recristallisation de ce solide dans une solution de chlorure de sodium (0.5 M) conduit à la formation de monocristaux rouges de formule chimique H_{1.25}Rb_{4.75}Na₆[(H₂O)(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]•15H₂O (noté {As^{III}₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v}). Ce polyanion de symétrie C_{2v} peut être vu comme une espèce cinétique alors que le chauffage prolongé du mélange réactionnel produit une seconde espèce [(VO)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ de symétrie D_{3h}. Cette conversion est totale après un chauffage du mélange réactionnel à 90 °C pendant 12 heures. Le polyanion D_{3h} a été isolé sous

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α - $[XW_9O_{33}]^{9-}$ AVEC X= As ET Sb.

la forme d'un sel de potassium $H_{1.5}K_{10.5}[(VO)_3(AsW_9O_{33})_2] \cdot 20H_2O$ (noté $\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_3\} \cdot D_{3h}$). L'équipe de Krebs⁷ avait également réussi à obtenir ce polyanion après un chauffage modéré (50°C, 1 jour) du même mélange, et une évaporation lente sur une longue période (14 jours). Nous avons noté que la cristallisation de mélanges réactionnels ayant été chauffés (50°C) modérément pour des durées inférieures à 24 heures, conduisent à la co-cristallisation des anions C_{2v} et D_{3h} . Cette observation est en accord avec la situation observée par Mialane et al. qui avaient identifié la présence d'un mélange de 30% du composé C_{2v} et de 70% de composé D_{3h} lors de l'analyse structurale par DRX des monocristaux.⁶

Contrairement au système avec l'arsenic, le système impliquant le dérivé polyvacant antimonique produit systématiquement le POM de type Hervé de symétrie D_{3h} $[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2]^{12-}$ que nous avons isolé sous la forme d'un sel potassium $H_{1.5}K_{10.5}[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 20H_2O$ (noté $\{Sb^{III}_2W_{18}V^{IV}_3\} \cdot D_{3h}$) (**Figure II-2**). Cette observation est cohérente avec les observations de Yamase et ses collaborateurs.⁴

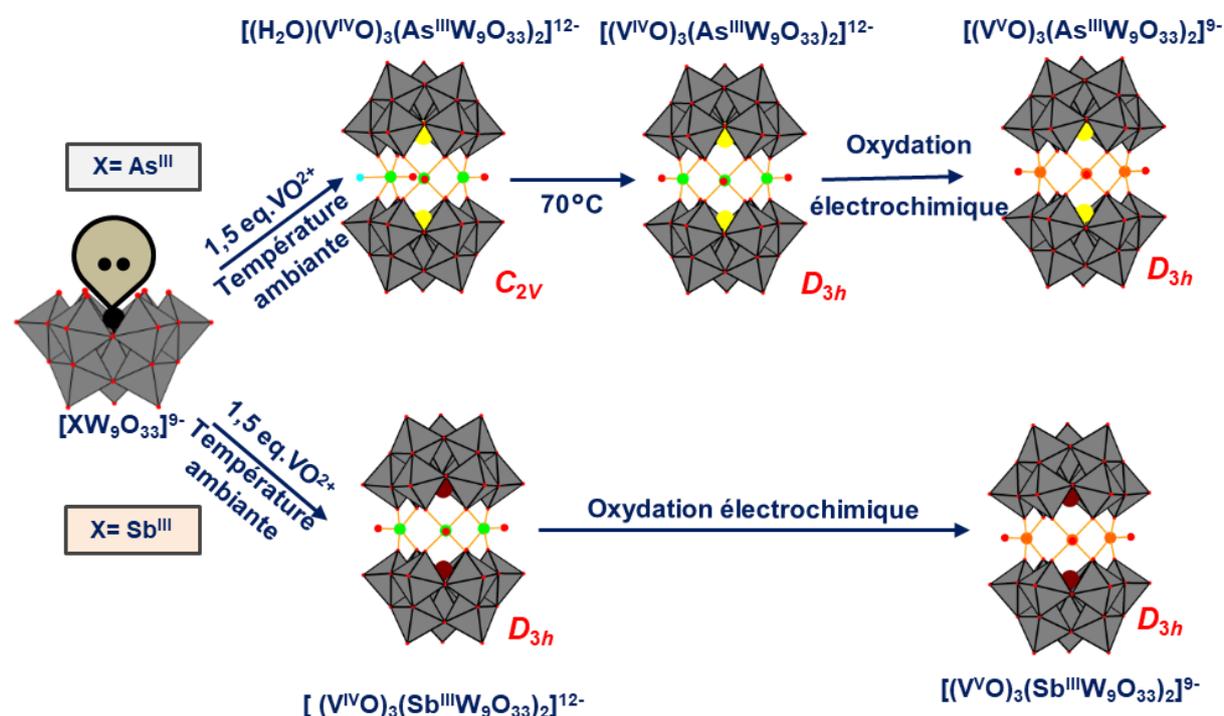


Figure II-2. Schéma réactionnel montrant les voies de synthèses de formation des POMs de type Hervé contenant trois atomes de vanadium. Code couleur : polyèdres gris : WO_6 ; sphère verte : V^{IV} ; sphère orange : V^V ; sphère turquoise : groupe aquo ; sphère jaune : As ; sphère brune : Sb ; et sphère rouge : O.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

III.2. Préparation électrochimique des polyanions mixtes



L'oxydation des polyanions [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ (X = As et Sb) par électrolyse à potentiel contrôlé a permis l'obtention des analogues oxydés [(V^{VO}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻. Le potentiel de l'électrode de travail (fibre de carbone) est fixé à +0.6 V vs Ag/AgCl (3M). Le suivi de l'oxydation a été effectué par spectroscopie UV-vis (**Figure II-3**). L'oxydation du composé antimonique [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ procède de façon similaire (voir **Figure A1-1**). Par conséquent nous avons fait le choix de ne présenter dans de ce mémoire uniquement les résultats concernant l'oxydation de l'anion [(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻.

Sur la **Figure II-3A** montrant l'évolution du spectre UV-vis de la solution lors de l'oxydation du dérivé réduit à base d'arsenic, nous notons la diminution des bandes d'absorption observées autour ~520 et ~760 nm, traduisant la décoloration progressive de la solution (brun → jaune) (voir **Figure II-3C**). Les transitions à 520 nm sont caractéristiques des transitions d'intervalence (IVCT) et correspondent au saut de l'électron 3d¹ porté par l'atome de V^{IV} vers les centres tungstiques adjacents W^{VI}. Les bandes d'absorption situées à 760 nm correspondent aux transitions électroniques d-d de V^{IV}. La **Figure II-3B** montre l'évolution du coefficient d'absorption molaire moyen $\bar{\epsilon}$ du polyanion en fonction du nombre de charge consommée par unité POM. L'oxydation des trois centres vanadium conduit à des composés n'absorbant pas dans les longueurs d'onde supérieures à 500 nm. En revanche, l'absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 450 nm (transition MLCT) est beaucoup plus intense pour la forme oxydée. Par exemple, le coefficient d'extinction molaire à 370 nm est $\epsilon = 14400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour l'espèce [(V^{VO}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻, alors que pour l'espèce réduite [(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻, il est abaissé à $\epsilon = 1800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L'ion oxydé [(V^{VO}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ est précipité à l'aide de chlorure de potassium puis recristallisé pour donner des cristaux jaune-pâle de formule chimique K₉[(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]•16H₂O (noté **{As₂W₁₈V₃}·D_{3h}**). Une procédure similaire a également été utilisée pour isoler la forme oxydée du POM à base de Sb (notée **{Sb₂W₁₈V₃}·D_{3h}**), donnant un solide cristallin de composition K₉[(VO)₃(SbW₉O₃₃)₂]•16H₂O.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

Par ailleurs, l'oxydation électrochimique du composé réduit [(H₂O)(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ de symétrie C_{2v} conduit à un mélange de deux espèces identifiées par RMN de ⁵¹V et ¹⁸³W en solution aqueuse (voir section **III.4.1**).

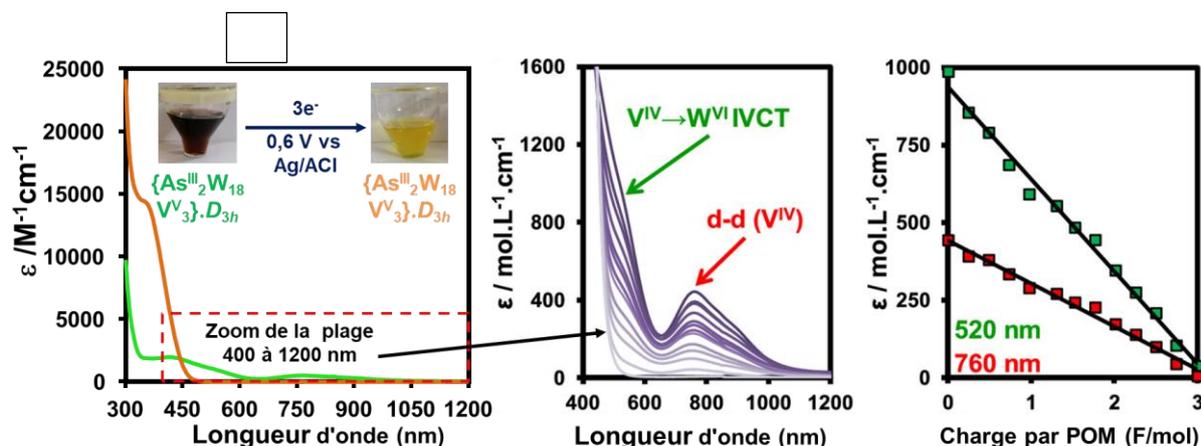


Figure II-3. (Gauche) : Comparaison des spectres UV-vis du composé {As^{III}₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} (spectre vert) et {As^{III}₂W₁₈V^V₃}.D_{3h} (spectre orange) dissous dans un tampon acétate, pH = 4.5. (Centre) : Spectres UV-vis polyanion enregistré à différentes étapes de l'oxydation électrochimique du dérivé réduit [(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻ montrant les diminutions des bandes d'absorption caractéristiques des transitions IVCT V^{IV} → W^{VI} et des transitions électroniques d-d du V⁴⁺. (Droite) : Evolution des coefficients d'absorption molaire moyens des bandes caractéristiques à λ = 520 nm et λ = 760 nm en fonction du nombre de mole de charge consommée par polyanion.

III.3. Etude structurale

III.3.1. Données cristallographiques

Les données cristallographiques des polyanions réduits et oxydés obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal sont résumées dans le **Tableau II-1**. Les sels de potassium des polyanions réduits [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ ayant une symétrie ponctuelle D_{3h} ({As₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} et {Sb₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h}) cristallisent dans un système triclinique quasiment identique dont le volume est d'environ 4570 Å³. Le polyanion [(H₂O)(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ obtenu sous la forme d'un sel de potassium, cristallise dans une maille similaire à celles observées pour les composés {As₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} et {Sb₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} (voir **Figure II-4**). Cependant, la qualité des cristaux ne permet pas de résoudre la structure, de ce fait nous avons opté pour une cristallisation sous la forme d'un sel mixte de Na⁺/Rb⁺. L'analyse structurale de ce composé {As₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v} (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) a montré que le sel mixte cristallise dans système monoclinique (volume ~ 4358 Å³).

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

Comme pour les espèces réduites, les espèces polyanions oxydés [(V^{VO})₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ oxydées, {As₂W₁₈V^V₃}.D_{3h} et {Sb₂W₁₈V^V₃}.D_{3h}, cristallisent dans une maille monoclinique analogue (volume ~ 8861 ± 10 Å³).

Tableau II-1. Principales données cristallographiques des polyanions

Composé	{As ₂ W ₁₈ V ^{IV} ₃ }.C _{2v}	{As ₂ W ₁₈ V ^{IV} ₃ }.D _{3h}	{As ₂ W ₁₈ V ^V ₃ }.D _{3h}	{Sb ₂ W ₁₈ V ^{IV} ₃ }.D _{3h}	{Sb ₂ W ₁₈ V ^V ₃ }.D _{3h}
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>a</i> /Å	14.8853(10)	12.6076(6)	18.8433(6)	12.6417(4)	18.8242(7)
<i>b</i> /Å	19.0732(15)	18.1605(9)	16.9616(6)	18.1320(6)	16.9580(7)
<i>c</i> /Å	16.2430(13)	20.6707(9)	27.8746(10)	20.7217(6)	27.8624(10)
α /deg	90	88.168(2)	90	88.172(2)	90
β /deg	109.070(2)	86.951(2)	95.301(3)	86.928(2)	95.598(3)
γ /deg	90	74.893(2)	90	74.727(2)	90
Volume/Å ³	4358.5(6)	4561.9(4)	8871.0(5)	4574.7(3)	8851.8(6)
<i>Z</i>	2	2	4	2	4
<i>R</i> _{int}	0.0650	0.0667	0.0675	0.0668	0.0902
<i>R</i> ₁	0.0599	0.0334	0.0324	0.0292	0.0358
w <i>R</i> ₂	0.1319	0.1057	0.0931	0.0805	0.0989

III.3.2. Description structurale des polyanions {X^{III}₂W₁₈V^V₃}.D_{3h} et {X^{III}₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h}

La lecture de la **Figure II-4** montre que tous les arrangements structuraux des polyanions de symétrie *D*_{3h} ({As₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h}, {Sb₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h}, {As₂W₁₈V^V₃}.D_{3h} et {Sb₂W₁₈V^V₃}.D_{3h}), présentent des structures très proches constituées de deux sous-unités {X^{III}W₉O₃₃} reliées par trois motifs {VO}. Les trois atomes de vanadium ainsi forment un triangle équilatéral caractérisé par une distance moyenne entre deux atomes de vanadium d'environ 5.3 Å. Ici, les centres vanadium adoptent un environnement {VO₅} de type pyramide à base carrée avec une liaison courte V=O pointant vers l'extérieur du POM. Au sein de la couronne triangulaire, les trois centres vanadium sont reliés à quatre atomes d'oxygène assurant la connexion entre les deux unités polyoxotungstates trivacantes. On note aussi la présence de trois cations K⁺ alternant avec les trois atomes de vanadium (voir **Figure II-4**). L'étude structurale des unités trivacantes {X^{III}W₉O₃₃} au sein des POMs [(VO)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]ⁿ⁻ montre que les distances interatomiques W-O et les angles W-O-W sont globalement équivalents.

En revanche, les distances interatomiques V-O sont très affectées par l'état d'oxydation du vanadium comme le montre les valeurs reportées dans le **Tableau II-2**. En effet, lorsque les centres vanadium sont au degré d'oxydation +V, on observe une diminution des distances interatomiques d'environ 0.09 Å entre les atomes de

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

vanadium et les atomes d'oxygène de jonctions appartenant aux unités {X^{III}W₉O₃₃}. Ceci conduit à une légère augmentation (+0.05 Å) des distances interatomiques des liaisons W-O situées en trans, c'est-à-dire au niveau des jonctions {V-O-W}. Quant à la double liaison {V=O}, celle-ci n'apparaît que très peu affectée par l'état d'oxydation du vanadium. Les degrés d'oxydation des centres vanadium déterminés à partir du calcul des *liens de valence* sont en très bon accord avec le degré d'oxydation +IV ou +V attendu.

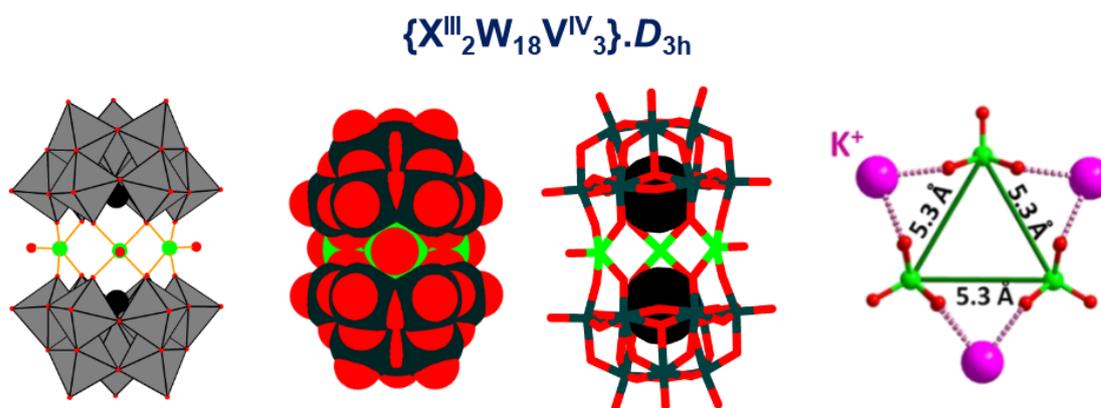


Figure II-4. Représentation du modèle radiocristallographique des polyanions D_{3h} de formule générale $[(VO)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$ avec $X = As^{III}$ (gauche) ou Sb^{III} (droite). L'analyse structurale montre que le polyanion à base d'arsenic a une cavité plus grande (entre les unités de Keggin trivacantes) que le polyanion antimonique. Les hétérogroupe sont représentés en space-filling. Code couleur : gris : W ; rouge : O ; rose : cations alcalins (K^+), vert : V ; sphère noire : As ou Sb

III.3.3. Description structurale du composé $\{As_2W_{18}V^{IV}_3\} \cdot C_{2v}$

L'analyse par diffraction des rayons X du composé $\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_3\} \cdot C_{2v}$ révèle l'existence d'un polyanion $[(H_2O)(V^{IV}O)_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ de symétrie ponctuelle C_{2v} qui présente un arrangement très proche de l'anion $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ de symétrie D_{3h} . La principale différence réside au niveau de la couronne triangulaire constituée des trois atomes de vanadium reliant les deux unités trivacantes $\{As^{III}W_9O_{33}\}$. La lecture de **Figure II-5** révèle que les centres de vanadium de la couronne forment un triangle isocèle défini par deux distances interatomiques $V \cdots V$ de 4.7 Å et une distance $V \cdots V$ plus longue (5.3 Å), identique à celles observées dans les composés de symétrie ponctuelle C_{2v} . Cet abaissement de symétrie est dû à la présence d'un centre de vanadium hexacoordonné dans un environnement octaédrique $\{VO_6\}$ déformé. Au sein

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

de ce motif {VO₆}, le groupement {V=O} (d_{V=O} = 1.61 Å) pointe vers la cavité interne du POM (voir **Figure II-5**).

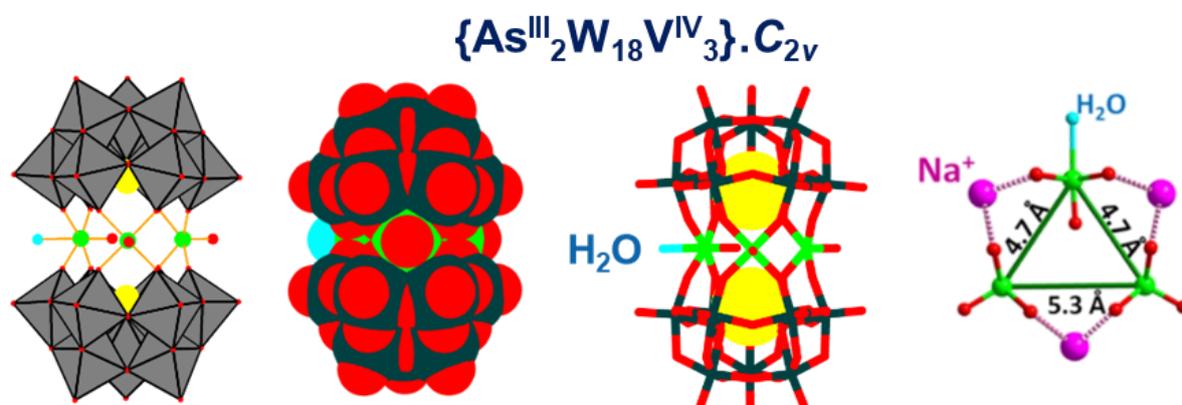


Figure II-5. Représentation du modèle structural du polyanions $\{\text{As}^{\text{III}}_2\text{W}_{18}\text{V}^{\text{IV}}_3\} \cdot \text{C}_{2v}$ dérivé d'arsenic. Dans la couronne triangulaire de vanadium, la distance V-V est affectée par la présence d'un groupe {V=O} dirigé vers l'intérieur de l'espace moléculaire, abaissant de ce fait la symétrie de la structure métal-oxo au groupe ponctuel C_{2v} . Les hétérogroupe sont représentés en space-filling. Code couleur : gris : W ; rouge : O du groupe oxo, turquoise : O du groupe aquo ; rose : cations alcalins (Na^+), vert : V ; sphère noire : As.

En position *trans* du groupement {V=O}, se trouve une molécule d'eau située à une distance de 2.27 Å du centre vanadium. Les deux autres groupes {V=O} de la couronne triangulaire pointent vers l'extérieur et ces atomes de vanadium adoptent un environnement pyramidal à base carré, comme observé dans les POMs de type « Hervé » de symétrie D_{3h} .

Cette étude structurale révèle qu'un atome d'oxygène peut être intégré dans la cavité interne du polyanion définie par les deux unités trivacantes $\{\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$ via une rotation à 180°C de la liaison V=O. Cette situation n'est pas observée lorsque les sous-unités trivacantes sont à base de Sb^{III} . Il convient de mentionner que la nature de l'hétéroatome X affecte fortement la taille de l'espace interne. En effet, le rayon ionique X^{3+} dans l'oxoanion $\{\text{XO}_3\}$ varie de 1.85 Å pour $X = \text{As}^{\text{III}}$ à 2.05 Å pour $X = \text{Sb}^{\text{III}}$. De plus, les répulsions électrostatiques entre les deux paires d'électrons libres des groupes X^{III} avec l'atome d'oxygène interne doivent être considérées. En somme, dans le cas où l'hétéroatome est l'antimoine, il est probable que l'encombrement stérique, auquel s'ajoutent les interactions électrostatiques défavorables constituent certainement des contraintes suffisantes pour empêcher la rotation d'un groupe {V=O} dans l'espèce C_{2v} .

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

Tableau II-2. Sélection de longueurs de liaison et somme des liens de valences des polyanions réduits et oxydés

Composés	{As ₂ W ₁₈ V ^{IV} ₃ }.D _{3h}	{Sb ₂ W ₁₈ V ^{IV} ₃ }.D _{3h}	{As ₂ W ₁₈ V ^V ₃ }.D _{3h}	{Sb ₂ W ₁₈ V ^V ₃ }.D _{3h}	{As ₂ W ₁₈ V ^{IV} ₃ }.C _{2v}	
Environnement	3 {VO ₅ }	3 {VO ₅ }	3 {VO ₅ }	3 {VO ₅ }	2 {VO ₅ }	1 {VO ₆ }
V=O (Å)	1.582(7)–1.605(7)	1.591(7)– 1.604(6)	1.587(9)–1.59(1)	1.57(1)– 1.58(1)	1.62(2)	1.61(3)
V–O ^{oxo} (Å)	1.943(7)–1.980(6)	1.948(6)– 1.991(7)	1.863(8)–1.886(8)	1.863(8)– 1.882(9)	1.95(2) – 1.97(2)	1.88(2)– 1.94(2)
V–OH ₂ (Å)						2.27(2)
W–O (Å)	1.798(6)–1.825(7)	1.808(7)– 1.839(7)	1.863(8)–1.880(8)	1.876(8)– 1.891(8)		1.80(1)–1.83(1)
BVS ^b moyen des centres V	4.16	4.13	5.15	5.15		4.22

^aLes calculs des liens de valence ont été effectués selon les paramètres *B* et *R*₀ définis par Brown et Altermatt.¹¹
^bPour les calculs BVS, *B* = 0,37 et *R*₀ = 1.804 (V⁵⁺) ou 1.784 (V⁴⁺).

III.3.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'analyse par diffraction des rayons X a mis évidence que les structures des polyanions [(H₂O)(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻, [(V^{IV}O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻ et [(V^VO)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ affichent de petites différences qui sont également observables par spectroscopie infrarouge. Les spectres des composés {As₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v}, {As₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h}, {As₂W₁₈V^V₃}.D_{3h} et celui du précurseur Na₉[As^{III}W₉O₃₃].19.5H₂O sont données **Figure II-6** (gauche), alors que ceux des composés {Sb₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h}, {Sb₂W₁₈V^V₃}.D_{3h} et du précurseur Na₉[Sb^{III}W₉O₃₃].19.5H₂O sont rassemblés **Figure II-6** (droite).

La comparaison des spectres infrarouge des ions précurseurs avec les composés *sandwich* révèle que la présence de trois centres vanadium entre deux unités {XW₉O₃₃} se traduit par l'apparition de bandes supplémentaires observées à des longueurs d'onde supérieures à 970 cm⁻¹. Celles-ci sont principalement attribuées aux vibrations V=O^t. On peut également noter que dans cette zone, le spectre du composé {As₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v} apparaît plus riche, puisque trois absorptions sont observées et celles-ci peuvent être attribuées aux vibrateurs V=O^t des deux atomes de vanadium de géométrie pyramidale à base carrée {VO₅}, et au vibrateur O=V-OH₂ où l'atome de vanadium présente une géométrie octaédrique {VO₆}.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α - $[XW_9O_{33}]^{9-}$ AVEC X= As ET Sb.

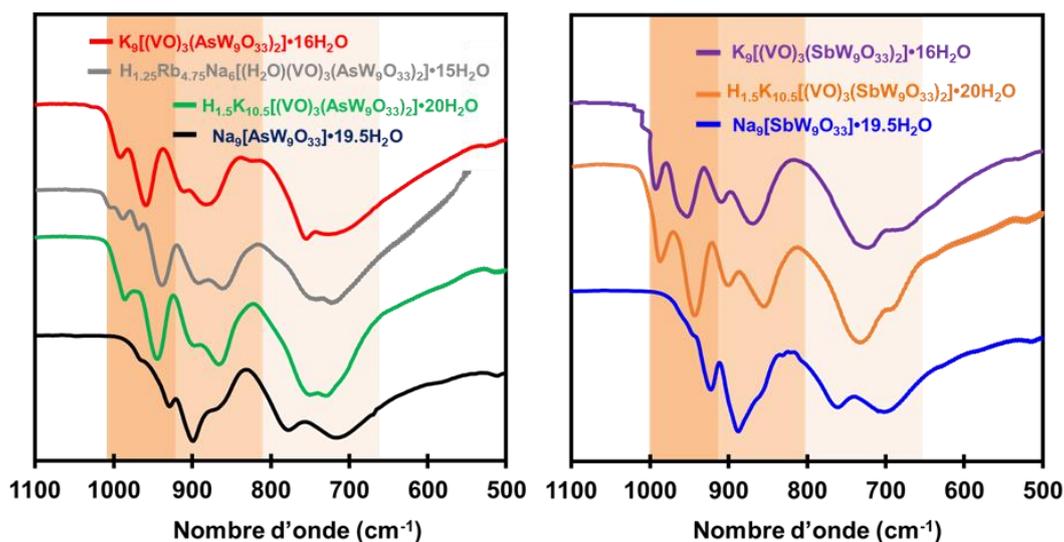


Figure II-6. Spectres infrarouges des polyanions réduits et oxydés. (droite) : espèces dérivées de l'arsenic et (gauche) : les espèces antimoniques

Pour l'ensemble des composés *sandwich*, les vibrations des modes $\nu(W=O^t)$ sont observées entre 940 et 960 cm⁻¹ et les bandes IR caractéristiques des modes de vibrations ν_{as} des jonctions par sommet (V-O^b-W) et W-O^b-W sont localisées entre 850 et 900 cm⁻¹, alors que les absorptions relatives aux modes de vibrations $\nu_{as}(W-O^c-W)$ sont situées entre 690-760 cm⁻¹. Si la nature de l'hétéro-élément ne semble pas affecter les vibrations du polyanion de type « Hervé », l'état d'oxydation des centres vanadiques impacte significativement l'allure du spectre infrarouge. En effet, les bandes $\nu(V=O^t)$, $\nu(W=O^t)$, $\nu_{as}(V-O^b-W)$ et $\nu_{as}(W-O^b-W)$ sont plutôt déplacées vers les hautes fréquences lorsque le composé *sandwich* est oxydé.

Cette variation ne peut pas être uniquement expliquée par une modification des longueurs interatomiques due à l'oxydation des centres vanadium, en effet nos données cristallographiques montrent que la majorité des distances intermoléculaires W-O et des angles W-O-W ne sont pas affectés. En revanche, il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que le nombre et la position des cations affectent aussi de façon non négligeable les vibrations IR, comme souvent observé par Rocchiccioli-Deltcheff sur des polyanions de structure Keggin.¹²

III.4. Caractérisation par RMN multi-noyaux des polyanions oxydés de type Hervé $\{X^{III}_2W_{18}V_3\} \cdot D_{3h}$

✚ Analyse par RMN ¹⁸³W (I = 1/2 ; AN = 14.4 %)

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

Le spectre RMN ¹⁸³W (I = 1/2 ; AN = 14.4 %) du composé {As₂W₁₈V₃}.D_{3h} dissous dans du D₂O, est constitué de deux signaux (**Figure II-7A**, spectre bleu) dont l'attribution est effectuée sur la base de leur intensité relative et de leur largeur de raie à mi-hauteur. La résonance large ($\Delta v_{1/2} = 28$ Hz) observée à -99.3 ppm est attribuée aux 12 W équatoriaux (octaèdres gris) localisés à proximité des centres quadropolaires ⁵¹V, tandis que le signal fin ($\Delta v_{1/2} = 2$ Hz) localisé -128.4 ppm correspond aux 6 W les plus éloignés des noyaux vanadium (en gris clair). L'allure du spectre RMN ¹⁸³W du polyanion [(VO)₃(Sb^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ (**Figure II-7A**, spectre rouge) est assez similaire à celle du dérivé à base d'arsenic, néanmoins un blindage d'environ 10 ppm est observé, qui pourrait correspondre à un effet d'affaiblissement de la liaison W-O suite à un plus faible recouvrement orbitalaire avec des hétéroatomes plus volumineux tels que le Sb.^{13,14} Les signaux des 6 W-chapeau et des 12 W-couronne dans le POM [(VO)₃(Sb^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ sont donc observés respectivement à -118.2 ppm ($\Delta v_{1/2} = 2$ Hz) et -89.8 ppm ($\Delta v_{1/2} = 25$ Hz).

✚ Analyse par RMN ⁵¹V (I = 7/2 ; AN = 99.8 %)

Les spectres RMN ⁵¹V (I = 7/2 ; AN = 99.8 %) des polyanions [(VO)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ et [(VO)₃(Sb^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ (**Figure II-7B**, spectres bleu et rouge) présentent une seule résonance localisée respectivement à -541 ppm ($\Delta v_{1/2} = 350$ Hz) et -532 ppm ($\Delta v_{1/2} = 390$ Hz). Au même titre que pour le spectre RMN ¹⁸³W, le signal associé au polyanion antimonique est plus blindé que celui du dérivé à base d'As^{III}.

✚ Analyse par RMN ¹⁷O (I = 5/2 ; AN = 0.038 %)

Les spectres RMN ¹⁷O (I = 5/2 ; AN = 0.038 %) des espèces [(VO)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ présentent neuf résonances avec un rapport d'intensité 2:2:2:4:2:4:2:4:1 (voir **Figure II-7C**). Le **Tableau II-3** reporte le déplacement chimique et la largeur de raie pour chaque site ¹⁷O. Il convient de noter que la présence de vanadium conduit à un déblindage des résonances des noyaux d'oxygène se trouvant à proximité. Nous notons que la résonance de ¹⁷O des hétérogroupe {XO₃} est assez sensible à la nature

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α - $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ AVEC X= As ET Sb.

de l'hétéroatome, ceci se traduisant par un blindage significatif (-21 ppm) lorsque As^{III} est remplacé par Sb^{III} .

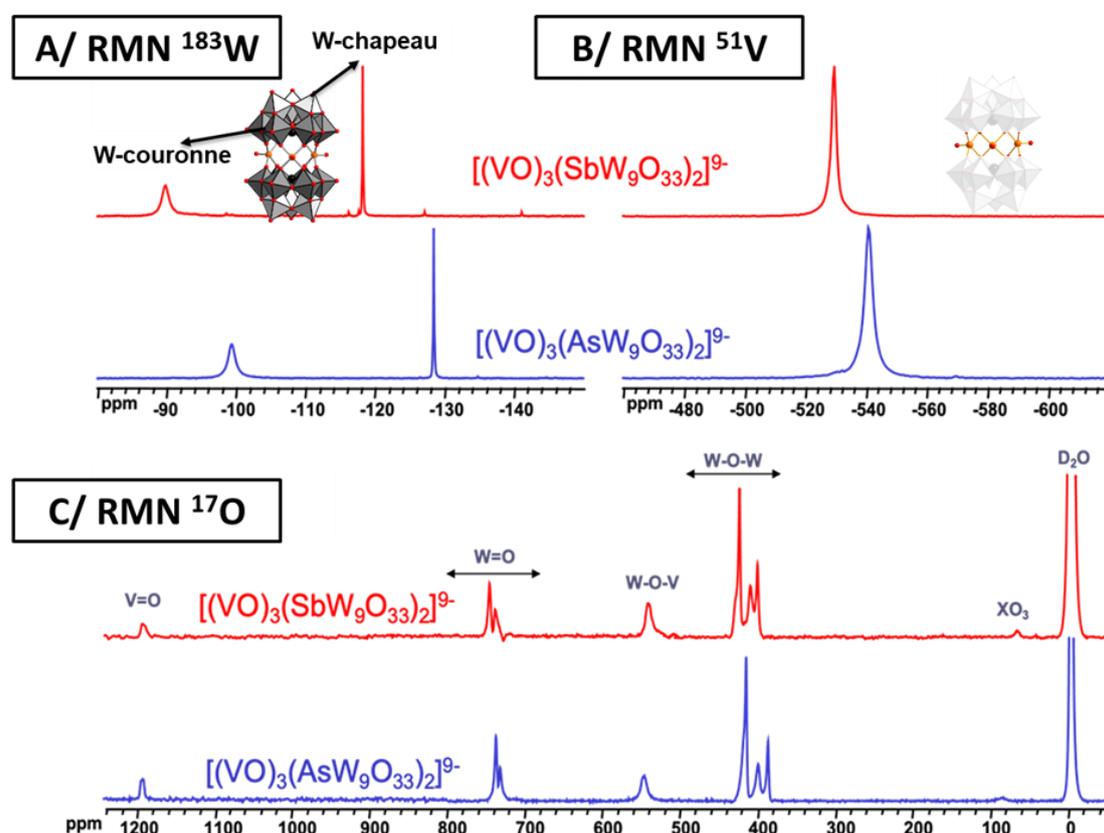


Figure II-7. Comparaison des spectres RMN ^{183}W (A), ^{51}V (B), ^{17}O (C) des polyanions de type Hervé $[(\text{VO})_3(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ où X = As^{III} (spectre bleu) ou Sb^{III} (spectre rouge).

En revanche, les autres résonances sont faiblement affectées par la nature de l'hétéro-groupe (voir **Tableau II-3**). Cet effet, bien que faible, reflète les légères variations au niveau des distances interatomiques et des angles W-O-W lorsque As^{III} est remplacé par l'hétéroatome Sb^{III} plus volumineux.

Tableau II-3. Données RMN ^{17}O mesurées sur les polyanions $[(\text{VO})_3(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ où X = As^{III} ou Sb^{III}

	Multiplicité	X = As δ /ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ /Hz)	X = Sb δ /ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ /Hz)
XO_3	2	88.4 (640)	67.3 (540)
W-O-W	2	387.7 (160)	395.7 (140)
	2	400.1 (320)	405.3 (130)
	4	415.5 (110)	418.1 (120)
	2	418.6 (320)	424.0 (180)
W-O-V	4	546.7 (560)	537.7 (380)
W=O	2	731.3 (220)	735.3 (140)
	4	737.4 (200)	742.3 (200)
V=O	1	1199.4 (290)	1199.3 (260)

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

III.4.1. Suivi de la Conversion du polyanion oxydé {As₂W₁₈V₃}.C_{2v} en espèce {As₂W₁₈V₃}.D_{3h} par RMN

L'analyse par RMN ⁵¹V et ¹⁸³W montre que l'oxydation par électrolyse à potentiel contrôlé du composé {As₂W₁₈V₃}.C_{2v} de symétrie C_{2v} conduit à un mélange constitué de 30% de l'espèce [(H₂O)(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ C_{2v} analogue oxydé de l'espèce initiale et à 70% de l'espèce [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ de symétrie D_{3h}. En effet, le spectre RMN ¹⁸³W (**Figure II-8B**) du solide précipité après électrolyse, puis redissous dans du D₂O montre six raies. Les deux signaux les plus intenses sont attribués sans ambiguïté au polyanion {As₂W₁₈V₃}.D_{3h} de symétrie D_{3h}. Le composé {As₂W₁₈V₃}.C_{2v} de symétrie C_{2v} devrait théoriquement présenter 5 résonances avec un rapport d'intensité 1:2:2:2:2, néanmoins nous n'observons que quatre signaux mineurs situés à -90.9 ($\Delta v_{1/2} = 19$ Hz), -126.4 ($\Delta v_{1/2} = 19$ Hz), -134.7 ($\Delta v_{1/2} = 5$ Hz), et -144.6 ppm ($\Delta v_{1/2} = 5$ Hz) ayant un rapport d'intensité proche de 2:2:2:1 (6%/4%/7%/3%). Ces signatures sont cohérentes avec la symétrie C_{2v} du polyanion, cependant un signal large supplémentaire intégrant pour 2 n'a pas été trouvé. L'absence de ce signal est probablement due à un chevauchement avec le signal large situé à -99.2 ppm appartenant à {As₂W₁₈V₃}.D_{3h} et dont l'intensité mesurée est légèrement supérieure à celle attendue.

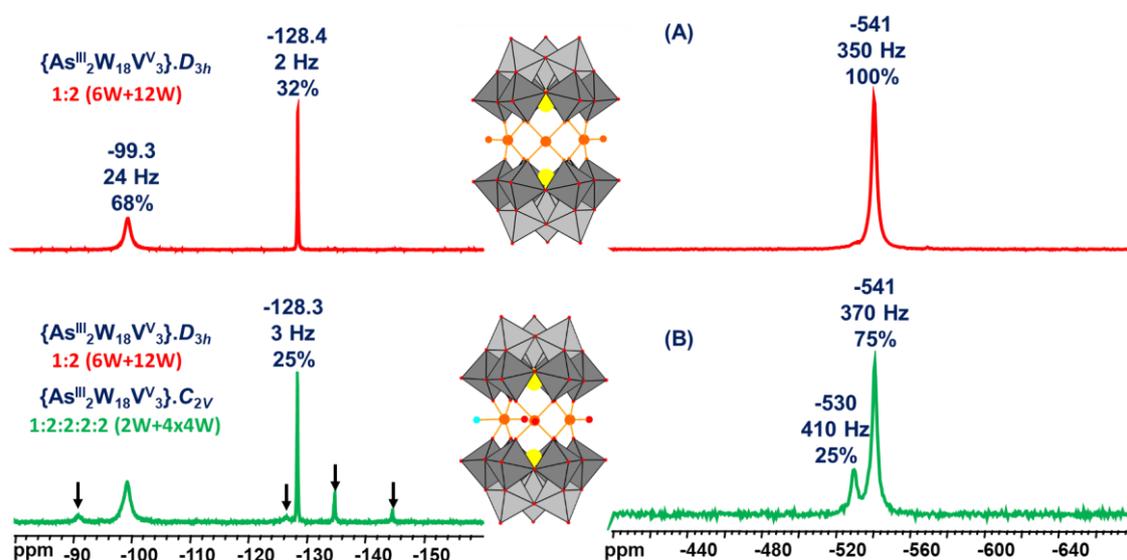


Figure II-8. Spectre RMN ⁵¹V et ¹⁸³W des produits issus de l'oxydation du {As₂W₁₈V₃}.C_{2v} (spectre vert) qui contient principalement les signaux caractéristiques de l'espèce {As₂W₁₈V₃}.D_{3h} (spectre rouge) et des signaux de faible intensité que nous avons attribués à l'espèce [(H₂O)(V^{VO})₃(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

Le spectre RMN ⁵¹V de cette solution devrait théoriquement donner trois signaux, cependant seules deux résonances sont observées à -541 et -530 ppm, ceci est certainement dû encore une fois recouvrement fortuit d'une des résonances ⁵¹V du POM {As₂W₁₈V₃}.C_{2v} avec le signal de l'espèce D_{3h}. Le chauffage de cette solution (5 heures à 90 °C) conduit à la disparition du signal situé à -530 ppm et à l'augmentation concomitante de l'intensité du signal localisé à -541 ppm. Après ce traitement thermique, le spectre RMN ¹⁸³W est identique à celui du polyanion {As₂W₁₈V₃}.D_{3h} de symétrie D_{3h}.

III.5. Étude de la stabilité hydrolytique des polyanions oxydés {X^{III}₂W₁₈V₃}.D_{3h}

A partir du signal RMN ⁵¹V, nous avons étudié la stabilité hydrolytique des espèces {X^{III}₂W₁₈V₃}.D_{3h} avec X = As et Sb dans la gamme de pH compris entre 0 et 9.5 (voir

Figure II-9). L'analyse des spectres montre que le déplacement chimique des signaux de ⁵¹V est sensible au pH de la solution. L'évolution des déplacements chimiques en fonction du pH est donnée

Figure II-9C et D. Ces deux courbes obtenues montrent que les profils RMN ⁵¹V des deux composés sont très similaires et ne varient pas entre pH 1 et 6.

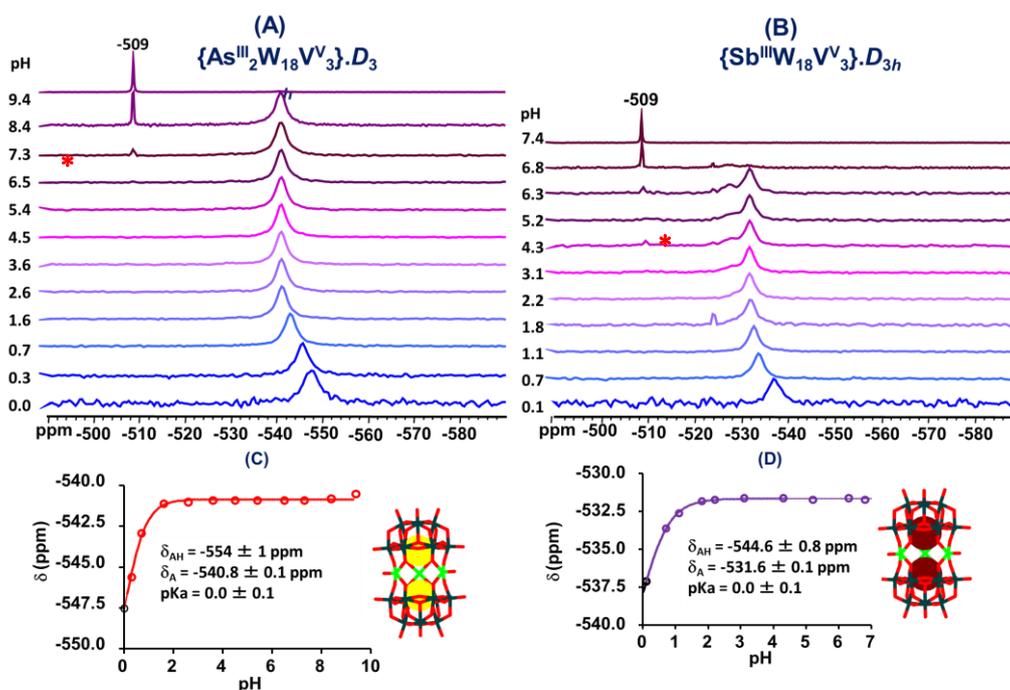


Figure II-9. Spectres RMN ⁵¹V de solutions contenant le polyanion D_{3h} [(VO)₃(XW₉O₃₃)₂]⁹⁻ avec X = As^{III} (gauche) et Sb^{III} (droite) en fonction du pH. L'astérisque indique le produit de décomposition, identifié comme étant le composé *cis*-[W₄V₂O₁₉]⁴⁻.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

En dessous de pH = 1, un blindage de la résonance du ⁵¹V est observé suggérant la protonation des polyanions. Ces résultats démontrent l'excellente stabilité des espèces oxydées en milieu acide. Le polyanion [(V^{VO})₃(Sb^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ commence à se dégrader à partir de pH = 6.3 et se décompose complètement au-dessus de pH 6.8 (voir

Figure II-9B). Le polyanion [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ est légèrement plus stable puisque son intégrité est globalement maintenue à pH 7 (voir

Figure II-9A). Lorsque les polyanions [(V^{VO})₃(Sb^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ se décomposent en milieu faiblement alcalin, un signal fin est observé vers -509 ppm correspondant à la formation de l'anion mixte de type Lindqvist *cis*-[W₄V^V₂O₁₉]⁴⁻.^{15,16}

III.6. Etudes des propriétés redox des polyanions [(VO)₃(XW₉O₃₃)₂]^{9/12-}

Le comportement électrochimique des polyanions {X^{III}₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} et {X^{III}₂W₁₈V^V₃}.D_{3h} avec X = As ou Sb a été étudié par voltammétrie cyclique en solution aqueuse contenant 0.5 M d'ions sulfate dans la gamme de pH 0-6. Cette étude a montré que les propriétés redox de ces POMs sont similaires, de ce fait nous décrivons dans ce mémoire uniquement les résultats obtenus avec l'espèce {As₂W₁₈V^V₃}.D_{3h}. Les propriétés électrochimiques de solution 2 mM en POM sont très dépendantes du pH de l'électrolyte.

À pH 0.3, le CV montre une vague réversible tri-électronique dont le potentiel de demi-vague (E_{1/2}) apparent est observé à +0.49 V vs Ag/AgCl. Cet évènement correspond à la réduction puis à l'oxydation simultanée des trois centres de vanadium. La variation du courant associé à cette vague présente une dépendance linéaire par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel (entre 5 et 200 mV/s), indiquant que la réaction redox est contrôlée par un régime de diffusion. Le nombre d'électrons mis en jeu dans cet évènement rédox a été déterminé à partir d'une expérience de coulométrie (électrolyse à potentiel contrôlé) suivie par voltammétrie sur électrode tournante. Contrairement à la réduction des centres vanadiques, la réduction des W conduit dans ces conditions à des processus irréversibles. De ce fait, nous avons fait le choix de nous focaliser uniquement sur les processus redox des atomes de V. Comme le montre la **Figure II-10.A**, l'augmentation du pH conduit à une division progressive de la vague tri-électronique en trois évènements mono-

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

électroniques. Le fractionnement de la vague tri-électronique commence à se produire vers pH = 0.5.

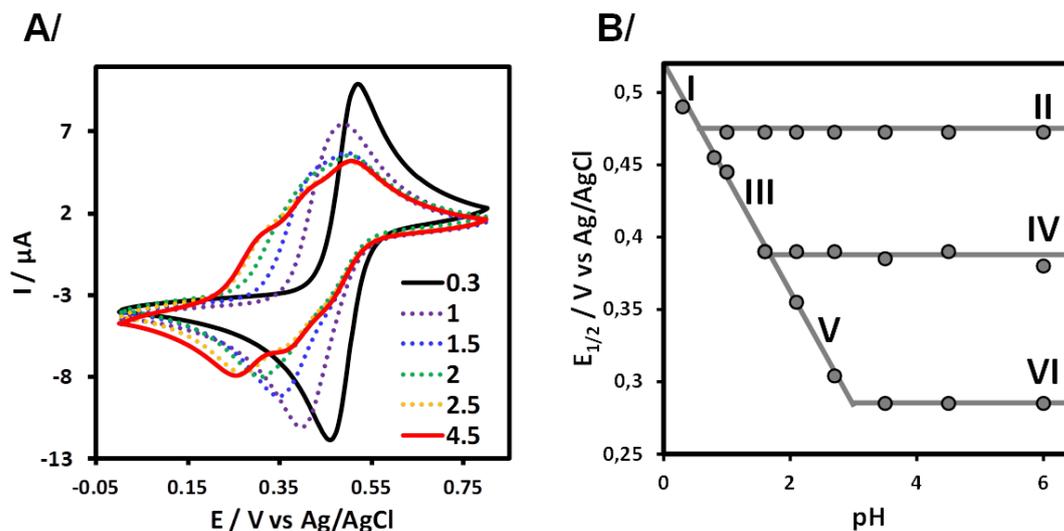


Figure II-10. A/ CVs des solutions de $\{\text{As}_2\text{W}_{18}\text{V}_3\} \cdot \text{D}_{3h}$ (2 mM) à différentes valeurs de pH (de 0.3 à 4.5). Vitesse de balayage : 10 mV/s. **B/**. Diagramme potentiel-pH : variation des potentiels apparents des différents événements redox en fonction du pH. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles. Les six différents processus redox identifiés sont marqués par des numéros romains. La dépendance au pH des événements redox I, III et V est d'environ -65 mV/unité de pH.

Ainsi, deux vagues bien distinctes situées à +0.47 et +0.39 V vs Ag/AgCl sont observées à pH = 2. Ces deux vagues correspondent respectivement à un processus mono-électronique et un processus bi-électronique. L'augmentation du pH entraîne la scission de la vague bi-électronique donnant deux vagues mono-électroniques. Par conséquent, trois vagues redox quasi-réversibles sont clairement observées à +0.47, +0.39, et +0.27 V vs Ag/AgCl pour des solutions ayant un pH supérieur à 4.5.

À partir de cette étude par voltammétrie cyclique, nous avons pu tracer le diagramme potentiel-pH de notre composé *sandwich* de type Hervé qui délimite six zones de prédominances numérotées de I à VI (voir **Figure II-10B**). Les domaines I, III, et IV caractérisent trois processus redox dépendant du pH impliquant respectivement des processus tri-, bi- et mono-électroniques. La pente moyenne observée est d'environ -65 mV par unité pH, suggérant un échange simultané d'un nombre équivalent d'électrons et de protons (valeur théorique : -59 mV par unité pH). En revanche, les domaines II, IV et VI correspondent à trois couples redox à un électron indépendant du pH.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

L'ensemble des données électrochimiques est résumé dans le **Tableau II-4**. A partir de cette étude électrochimique, nous avons estimé les valeurs de pKa correspondant aux dérivés réduits à 1, 2 et 3 électrons, égales à 0.8, 1.5, et 3. Il est également important de noter que l'évolution du spectre électronique du dérivé réduit à trois électrons [(V^{IV}O)₃(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻ en fonction du pH (**Figure II-11**) reflète assez bien les phénomènes de protonation, mis en évidence lors de l'étude électrochimique.

Tableau II-4. Tableau récapitulatif des différents couples redox et des équations correspondantes pour chacun des domaines I-VI. Afin de simplifier la lecture du tableau la formule des POMs [(V^{IV}O)₃(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻ et [(V^{VO})₃(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ a été remplacée respectivement par {V^{IV}₃}¹²⁻ et {V^V₃}⁹⁻.

Domaine	Plage de pH	Couple redox	Equation redox	E _{1/2} (pH = 0)/V
I	pH < 0.8	{V ^V ₃ }/{H ₃ V ^{IV} ₃ }	{V ^V ₃ } ⁹⁻ + 3e ⁻ + 3 H ⁺ → {H ₃ V ^{IV} ₃ } ⁹⁻	+0.52
II	pH > 0.8	{V ^V ₃ }/{V ^V ₂ V ^{IV} }	{V ^V ₃ } ⁹⁻ + 1e ⁻ → {V ^{IV} ₁ V ^V ₂ } ¹⁰⁻	+0.47
III	0.8–1.6	{V ^V ₂ V ^{IV} ₁ }/{H ₂ V ^{IV} ₃ }	{V ^V ₂ V ^{IV} ₁ } ¹⁰⁻ + 2e ⁻ + 2 H ⁺ → {H ₂ V ^{IV} ₃ } ¹⁰⁻	+0.52
IV	pH > 1.6	{V ^V ₂ V ^{IV} ₁ }/{V ^{IV} ₁ V ^V ₂ }	{V ^V ₂ V ^{IV} ₁ } ¹⁰⁻ + 1e ⁻ → {V ^{IV} ₁ V ^V ₂ } ¹¹⁻	+0.39
V	1.6–3	{V ^V ₁ V ^{IV} ₂ }/{HV ^{IV} ₃ }	{V ^V ₁ V ^{IV} ₂ } ¹¹⁻ + 1e ⁻ + H ⁺ → {HV ^{IV} ₃ } ¹¹⁻	+0.52
VI	pH > 3	{V ^V ₁ V ^{IV} ₂ }/{V ^{IV} ₃ }	{V ^V ₁ V ^{IV} ₂ } ¹¹⁻ + 1e ⁻ → {V ^{IV} ₃ } ¹²⁻	+0.27

En effet, les transitions d-d des centres de vanadium V⁴⁺ évoluent vers les faibles longueurs d'onde de façon assez prononcée dans la zone de pH allant de 3 à 0.7. La courbe λ_{\max} en fonction du pH permet même d'identifier les acidités de pKa = 0.8 et pKa = 3 (voir courbe **Figure II-11**).

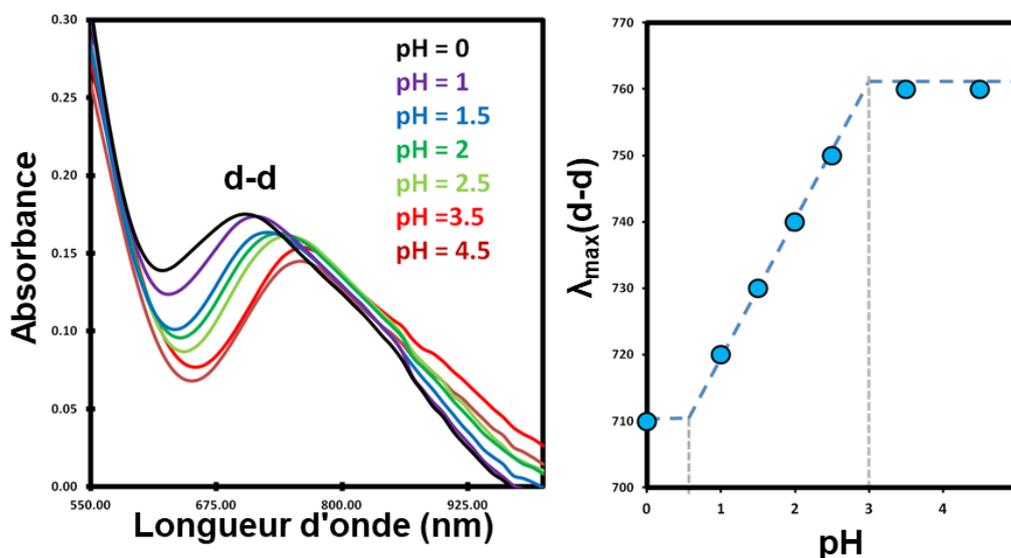


Figure II-11. (Gauche) : Évolution du spectre électronique du polyanion {As₂W₁₈V^{IV}₃}._{D3h} réduit en fonction du pH, mettant en évidence le décalage vers le bleu des transitions d-d des centres vanadium réduits lorsque le pH diminue. (Droite) : Évolution des longueurs d'onde des maximums d'absorption associés aux transitions d-d. Cette évolution permet d'estimer la première et la troisième acidité faible observées à environ 0.7 et 3. Ces observations sont en bon accord avec les valeurs déterminées par électrochimie.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

III.7. Etudes des propriétés redox du polyanion {As₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v}

Le comportement électrochimique du polyanion {As₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v} de symétrie C_{2v} a été étudié dans la gamme de pH 0.3-4.5, puis a été comparé avec celui du POM {As₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} de symétrie D_{3h} (Figure II-12.). Cette comparaison révèle que les propriétés redox du polyanion C_{2v} ne sont pas très différentes de celles de l'anion D_{3h}. Cependant, le processus redox apparaît moins bien défini, notamment à pH 4.5, suggérant une perte de réversibilité par rapport à celle observée avec les dérivés réduits D_{3h}. Tous les centres vanadiques ne sont pas équivalents dans le polyanion C_{2v}. La présence d'un atome oxygène terminal dans la cavité centrale provoque certainement un encombrement stérique, limitant ainsi le rétrécissement des liaisons V-O lors de l'oxydation des centres de vanadium.

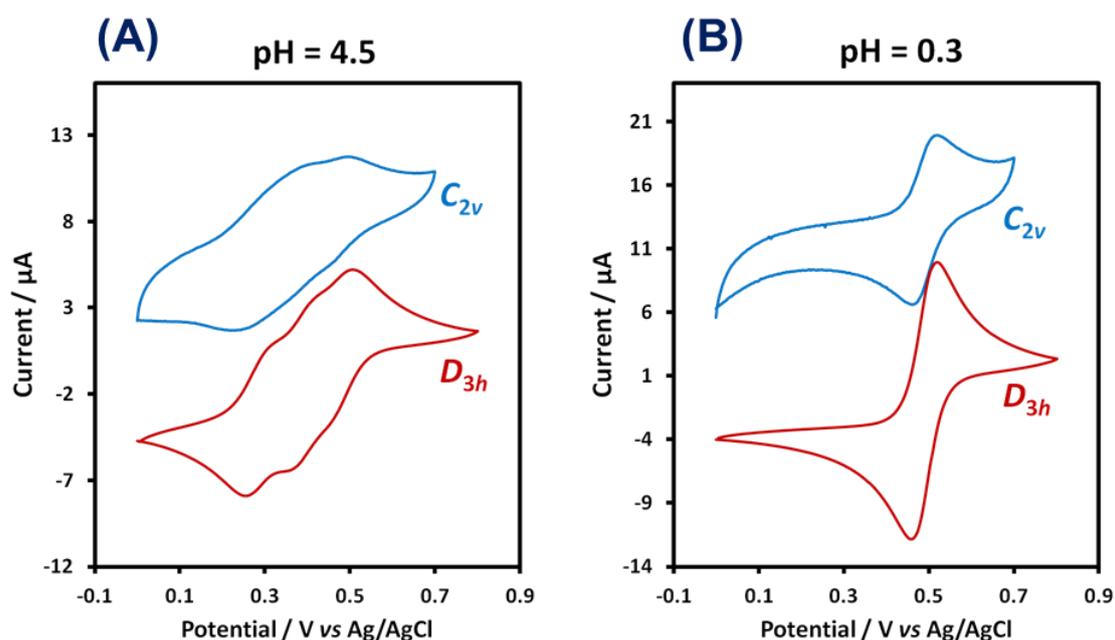


Figure II-12. A : Comparaison des voltammogrammes cycliques du polyanion réduit {As₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v} avec le polyanion réduit {As₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} à pH = 4.5. B : Comparaison des voltammogrammes cycliques du polyanion réduit {As₂W₁₈V^{IV}₃}.C_{2v} avec le polyanion réduit {As₂W₁₈V^{IV}₃}.D_{3h} à pH = 0.3. ET : carbone vitreux ; REF : Ag/AgCl ; CE : Pt ; Vitesse de balayage : 10 mV/s.

Par conséquent, ce manque de réversibilité, entraîne peut-être aussi l'instabilité du polyanion C_{2v} conduisant de ce fait à sa conversion polyanion D_{3h}. Cette hypothèse a été renforcée par nos études de spectroscopie RMN multinucléaire qui ont révélé que l'oxydation d'une solution de [(H₂O)(V^{IV}O)₃(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻ C_{2v} conduisait à 70% de conversion en l'espèce D_{3h}.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

III.8. Synthèse par voie hydrothermale des polyanions de type « Hervé » contenant six centres de V.

Précédemment, nous nous sommes intéressés aux polyanions de type « Hervé » incorporant trois atomes de vanadium, alors que dans cette partie, nous présenterons nos résultats concernant des POMs *sandwich* incorporant six centres vanadium. Précédemment, le groupe de Zhai avait montré qu'il était possible d'insérer six groupes {V=O} entre deux sous-unités {Sb^{III}W₉O₃₃}.¹⁷ Ce composé [(V^{IV}O)₆(Sb^{III}W₉O₃₃)₂]⁶⁻ synthétisé dans des conditions hydrothermales à 160-180°C en présence de cations organiques, est rigoureusement insoluble en solution. Dans le cadre de cette thèse, nous avons repris ces travaux afin de développer une voie de synthèse conduisant à la formation des polyanions *sandwich* de type Hervé [(V^{IV}O)₆(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁶⁻ (X= As ou Sb) présentant une bonne solubilité dans l'eau, afin de pouvoir en étudier les propriétés électroniques et électrochimiques.

III.8.1. Synthèse des POMs de type Hervé {X^{III}₂W₉V^{IV}₆} (X= As ou Sb) contenant six centres de V.

Dans un premier temps, nous avons tenté de faire réagir directement trois ions vanadyle sur le POM *sandwich* de type Hervé [(V^{IV}O)₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]¹²⁻. Malgré plusieurs essais, impliquant différentes stœchiométries (VO²⁺/POM), températures et temps de réaction, nous n'avons jamais réussi à préparer le composé désiré. Nous nous sommes donc orientés vers la voie hydrothermale (voir **Figure II-13**). Cette approche permet de travailler à des températures supérieures à 100° C et donc sous des pressions d'équilibre autogène supérieure à 1 bar. Un traitement hydrothermal (160°C ; 72 heures) suivi d'une cristallisation en présence de chlorure de potassium a permis de préparer les composés K₆[(VO)₆(XW₉O₃₃)₂]•nH₂O où X= As (n = 13) ou Sb (n = 11) (notés {X^{III}₂W₉V^{IV}₆}).

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α - $[XW_9O_{33}]^{9-}$ AVEC X= As ET Sb.

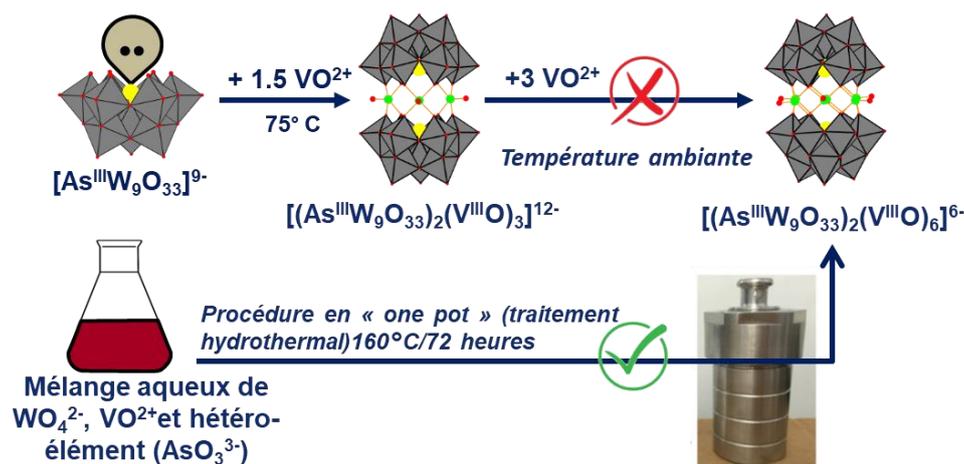


Figure II-13. Schéma réactionnel montrant la voie de synthèses illustrant la préparation du sandwich de type Hervé $\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_6\}$ contenant six centres vanadium entre deux POMs trivacants de type $\{As^{III}W_9\}$.

III.8.2. Comparaison structurale des arrangements $[(VO)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ et $[(VO)_6(X^{III}W_9O_{33})_2]^{6-}$

Le composé $\{Sb^{III}_2W_{18}V^{IV}_6\}$ a été analysé par diffraction des rayons X sur monocristal. L'interprétation des données cristallographiques montre que le composé

Tableau II-5. Principales données cristallographiques des polyanions $\{X_2W_{18}V^{IV}_6\}$

Composé	$\{Sb_2W_{18}V^{IV}_6\} \cdot D_{3d}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/m$
$a/\text{\AA}$	17.8931(24)
$b/\text{\AA}$	13.8193(13)
$c/\text{\AA}$	20.1708(32)
α/deg	90
β/deg	111.234(5)
γ/deg	90
Volume/ \AA^3	4649.02(107)
Z	2
R_{int}	0.0473
R_1	0.1199
wR_2	0.3800

cristallise dans un système monoclinique. Le composé $\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_6\}$ cristallise dans la même maille, en revanche la qualité des cristaux étant très médiocre, il n'a pas été possible de résoudre la structure pour ce composé. Le polyanion $[(V^{IV}O)_3(Sb^{III}W_9O_{33})_2]^{6-}$ présente une symétrie ponctuelle D_{3d} et est constitué de deux sous-unités $\{SbW_9O_{33}\}$ reliées entre elles par une couronne hexagonale de 6 groupements vanadyle (**Figure II-14**). Tous les groupes $\{V=O\}$ de la couronne pointent vers l'extérieur du POM comme dans les composés D_{3h} $[(V^{IV}O)_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ décrits précédemment. Au sein de cette couronne, les atomes de V sont séparés d'une distance de 3.1 Å. Cette distance interatomique est environ plus courte de 2.2 Å par rapport à celle mesurée dans les composés de type Hervé à trois atomes de vanadium.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α - $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ AVEC X= As ET Sb.

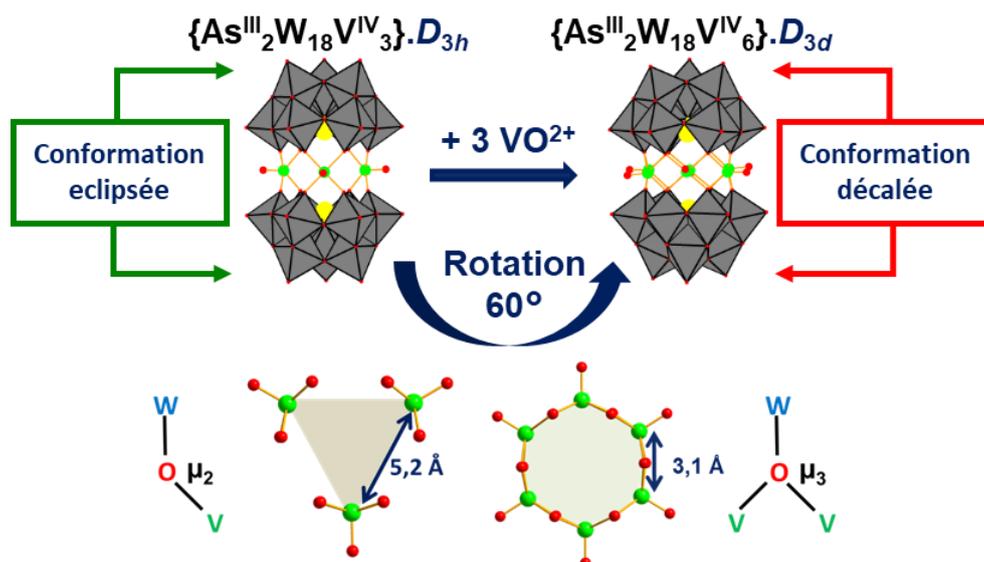


Figure II-14.(en haut) Structures des composés D_{3d} $[(\text{VO})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ et D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$. (En bas) : Arrangements des couronnes de vanadium ainsi que les modes de liaison entre les centres vanadiques et tungstiques. Code couleur : octaèdres gris : WO_6 ; sphère verte : V^{IV} ; sphère jaune : As ou Sb ; et sphère rouge : O.

L'analyse structurale révèle également que la disposition des sous-unités $\{\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$ observée dans les polyanions $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ diffère de celle observée dans les polyanions $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{Sb}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$. En effet, ces unités $\{\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$ apparaissent ici en position *décalée* alors qu'elles adoptent une position *éclipsée* dans les polyanions $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$. Dans les polyanions $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$, tous les centres de vanadium adoptent un environnement $\{\text{VO}_5\}$ de type pyramide à base carrée avec un atome d'oxygène « yl » ($d_{\text{V}=\text{O}} = 1,563 \text{ \AA}$) et quatre groupements μ_3 -oxo ($d_{\text{V}-\text{O}} = 1,89\text{-}2,01 \text{ \AA}$).

III.8.3. Comparaison des spectres IR des polyanions $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ et $[(\text{VO})_6(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$

Les spectres IR des polyanions $[(\text{VO})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ (X= As ou Sb) ont été comparés à ceux des ions $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ (X= As ou Sb) (cf **Figure II-15**). L'analyse spectrale montre que les trois spectres sont pratiquement identiques entre 1200 et 850 cm^{-1} à l'exception des intensités relatives. On peut notamment noter que la bande associée à la vibration $\nu_{\text{as}}(\text{V}=\text{O}^{\text{t}})$ (vers 1000 cm^{-1}) est quasiment deux fois plus prononcée dans les composés $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ que dans les composés

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α - $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ AVEC X= As ET Sb.

$[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$. Les différences les plus notables sont observées pour des nombres d'onde inférieurs à 850 cm^{-1} , en effet deux bandes très larges sont observées

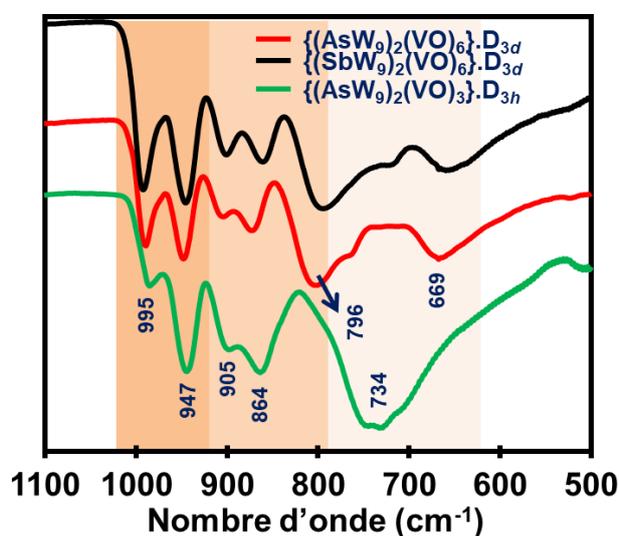


Figure II-15. Comparaison des spectres IR des polyanions D_{3d} $[(\text{VO})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ et D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$

Hervé (cf **Figure II-15**).

dans le cas des composés $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ situées aux alentours de 670 et de 800 cm^{-1} alors qu'un seul massif est observé dans les composés $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$. Cette différence peut être attribuée à la différence de nature des atomes d'oxygène qui servent de jonction entre les unités trivacantes et les atomes de vanadium, de type $\mu_3\text{-O}$ avec des jonctions V-O-V pour les composés $\{\text{V}_6\}$ et $\mu_2\text{-O}$ pour les composés $\{\text{V}_3\}$ de type

III.8.4. Etude des propriétés électrochimiques du polyanion



Le comportement électrochimique du polyanion réduit $[(\text{VO})_6(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ a été

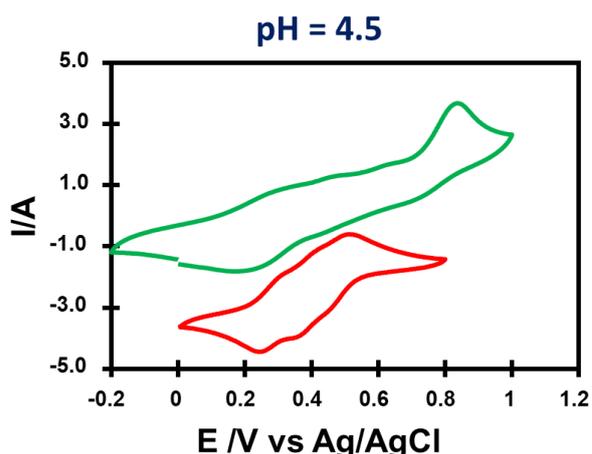


Figure II-16. Comparaison des voltammogrammes cycliques des polyanions D_{3d} $[(\text{VO})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ et D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ à $\text{pH} = 4,5$. ET : carbone vitreux ; REF : Ag/AgCl ; CE : Pt ; Vitesse de balayage : 10 mV/s .

étudié en solution aqueuse. À $\text{pH} = 4,5$, ce polyanion montre principalement des vagues redox très mal définies, ainsi qu'un événement d'oxydation clairement irréversible. À $\text{pH} = 1$, une première vague certainement multi-électronique commence à apparaître à $+0,47\text{ V vs Ag/AgCl}$ puis un second événement irréversible situé autour de $+1\text{ V vs Ag/AgCl}$ correspondant probablement à l'oxydation des centres

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

V⁴⁺ restants, conduisant certainement à l'évolution du POM.

III.8.5. Propriétés électroniques du complexe [(AsW₉O₃₃)₂(V^{IV}O)₆]⁶⁻

L'étude par voltammétrie cyclique suggère que l'oxydation complète de l'espèce [(V^{IV}O)₆(AsW₉O₃₃)₂]⁶⁻ conduit à sa dégradation, en revanche cette étude révèle aussi qu'il est certainement possible de former des espèces à valence mixte V^{IV/V} (systèmes partiellement oxydés) tout en maintenant l'intégrité du POM à six centres vanadium. Afin de mettre en évidence de telles espèces, nous avons étudié les propriétés électroniques par spectroscopie UV-visible de [(V^{IV}O)₆(AsW₉O₃₃)₂]⁶⁻ en présence de différentes quantités de dibrome, utilisé comme agent oxydant.

Le polyanion [(V^{IV}O)₆(AsW₉O₃₃)₂]⁶⁻ en solution aqueuse (pH = 1) donne une coloration violet foncé dont le spectre UV-visible est représenté sur la **Figure II-17**. Ce dernier comporte deux bandes d'absorption localisées à 508 ($\bar{\epsilon}_{508} = 1980 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et 645 nm ($\bar{\epsilon}_{645} = 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Les transitions à 508 nm sont caractéristiques des transferts de charges intervalence (IVCT) liées au saut de l'électron 3d¹ porté par l'atome de V^{IV} vers les centres tungstiques adjacents (V^{IV}→W^{VI}) alors que la bande d'absorption située à 645 nm correspond plutôt aux transitions d-d des centre V^{IV}.

III.8.6. Suivi UV-visible de l'oxydation graduelle de l'ion [(V^{IV}O)₆(AsW₉O₃₃)₂]⁶⁻ par addition de quantité croissante de Br₂.

Nous avons noté que le phénomène d'oxydation est assez lent, de ce fait les mesures UV-vis ont été effectuées après 24h de réaction à température ambiante. Comme le montre la **Figure II-17B**, l'oxydation des centres de vanadium conduit à une diminution graduelle de l'intensité des transitions d-d ainsi qu'à l'émergence de nouvelles bandes de transitions électroniques localisée dans le proche infrarouge (vers 1050 nm). Ces bandes très larges et de basse énergie sont caractéristiques de transitions d'intervalence V^{IV}→V^V et traduisent des phénomènes de délocalisation électronique optiquement activés au sein de la couronne vanadique (voir **Figure II-17D**). De telles bandes n'avaient pas été observées pour des composés sandwich à trois centres vanadium V^{IV}/V^V. Cette différence de comportement est à relier à l'arrangement structural de la couronne vanadique. En effet, dans les composés mixtes [(V^{IV/V}O)₆(AsW₉O₃₃)₂]ⁿ⁻, les centres de V sont proches les uns des autres (3.1 Å),

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

permettant ainsi le saut des électrons 3d¹ entre les atomes de vanadium. En revanche, lorsque les centres V sont plus éloignés comme les composés mixtes [(V^{IV}/VO)₆(AsW₉O₃₃)₂]ⁿ⁻ (5.3 Å), les électrons 3d¹ des V⁴⁺ ne peuvent sauter sur un autre centre V, conduisant à l'absence d'IVCT V^{IV}→V^V.

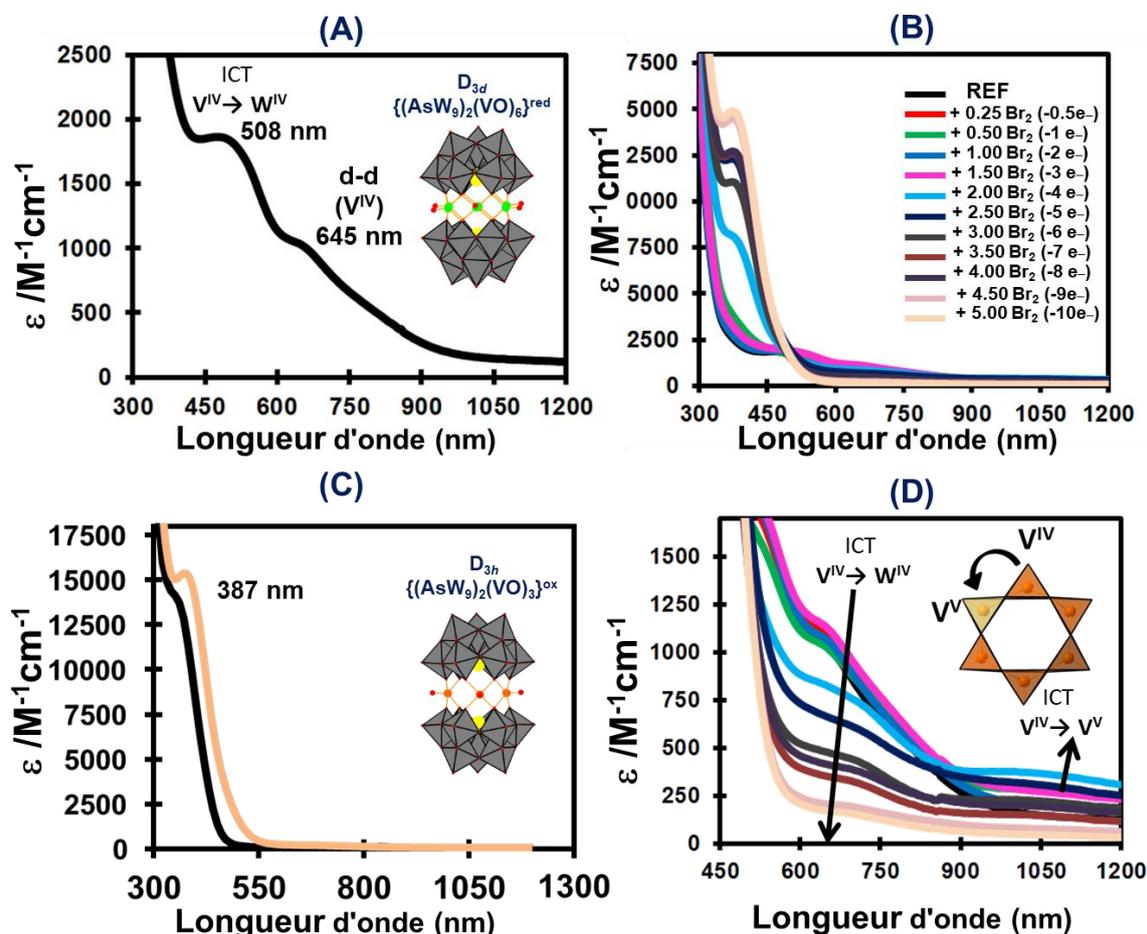


Figure II-17. Spectres UV-vis de [(VO)₆(AsW₉O₃₃)₂]⁶⁻ pendant l'oxydation chimique, montrant les diminutions des bandes d'absorption caractéristiques liées aux transitions IVCT, selon le schéma V^{IV} → W^{VI} ($\lambda = 508$ nm) ou transitions électronique d-d de V^{IV} ($\lambda = 645$ nm) et l'émergence de deux bandes d'absorption à 370 nm et 1 050 nm (V^{IV}→V^V).

Après l'addition d'un excès de Br₂ (5 équiv), la solution violet foncé devient jaune-orangé. Le spectre UV-vis est alors très similaire à celui du polyanion de type Hervé [(V^{IVO})₃(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ (voir **Figure II-3** et **Figure II-17C**). L'évaporation de cette solution conduit à des monocristaux dont l'analyse a montré qu'il s'agissait du polyanion [(V^{IVO})₃(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ de symétrie D_{3h}. Cette observation est en accord avec les études électrochimiques qui suggéraient une décomposition du POM lors de son oxydation.

IV. Un polyanion mixte de type Keggin avec une carence en oxygène : cas de l'ion [As^{III}W₉V³O₃₉]⁶⁻

Depuis plusieurs décennies, il est communément admis dans la communauté des polyoxométallates que la stéréo-activité de la paire libre d'électrons des hétéro-éléments X^{III} appartenant au groupe des pnictogènes (groupe 15) ne permet pas la formation de l'enveloppe métal-oxo de type Keggin {XM₁₂O₄₀}. Ainsi la polycondensation de métaux de transition sur l'anion trivacant {X^{III}W₉O₃₃}⁹⁻ conduit généralement à des composés de type sandwich, comme rapporté précédemment. Dans cette partie, nous rapportons le premier exemple de polyanion de type Keggin saturé refermant une paire libre d'électrons. La structure de ce POM de formule [As^{III}W₉V₃O₃₉]^{6/9-} a été confirmée grâce à de nombreuses évidences expérimentales (RMN, DRX, XPS, IR) supportées en plus par des calculs théoriques.

IV.1. Synthèse des polyanions mixtes [As^{III}W₉V^{VO}O₃₉]⁶⁻ et [As^{III}W₉V^{IVO}O₃₉]⁹⁻

Le polyanion [As^{III}W₉V₃O₃₉]^{6/9-} peut être isolé selon deux méthodologies de synthèse, la première consiste à faire réagir l'ion B- α -[As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ avec un excès d'ions vanadyle VO²⁺ dans une solution tampon CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H (0.5 M ; pH= 4.8). Après un léger chauffage (15 minutes à 50°C), l'ion Keggin B- α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^{IV}₃O₃₉]⁹⁻ est isolé sous la forme d'un sel de potassium (voir **Figure II-18**).

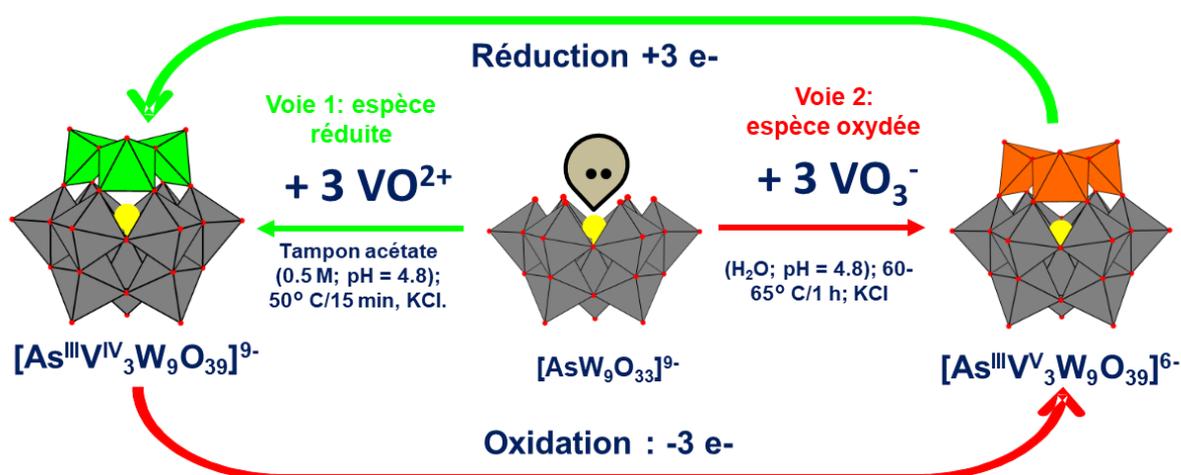


Figure II-18. Schéma réactionnel montrant la formation du Keggin mixte [AsV₃W₉O₃₉]^{9/6-} coiffé d'une triade de vanadium pyramidale carrée dans sa forme réduite (à gauche) ou oxydée (à droite). Code couleur : octaèdres gris : WO₆ ; pyramides orange : V^V/V^{IV} et sphère rouge : O.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

La seconde voie de synthèse consiste à faire réagir le polyanion trivacant B- α -[As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ avec une solution aqueuse acidifiée d'ion vanadate. Après un léger chauffage (une heure à 65° C), du chlorure de potassium est ajouté à la solution rouge afin d'obtenir le sel de potassium qui est ensuite recristallisé de manière à obtenir des monocristaux (rouge-orange) du composé Na₂K₄[As^{III}W₉V₃O₃₉]•13H₂O (voir **Figure II-18** et **Figure II-19**).

Le processus de condensation a été suivi par la spectroscopie RMN ⁵¹V (voir **Figure A1-6**). Pour un rapport VO₃⁻/[As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ de 3, l'analyse RMN ⁵¹V révèle la présence de deux espèces prédominantes observées à -508 ppm et -544 ppm qui correspondent respectivement au polyanion mixte de type Lindqvist *cis*-[V₂W₄O₁₉]⁴⁻ et à l'espèce d'intérêt l'ion [As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻. L'équilibre entre les deux espèces est très dépendant de la concentration en protons. Alors qu'à pH 1, le processus de condensation conduit principalement à la formation du dérivé Lindqvist, l'utilisation dans un milieu tamponné à pH 4.5 favorise la formation du polyanion [As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻.



Figure II-19. Gauche/ Monocristaux de Na₂K₄[As^{III}W₉V₃O₃₉]•13H₂O obtenus après une nuit. Droite/ Vue d'un cristal (taille : 1 cm) obtenu après une semaine.

Malgré de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible de former le composé Keggin analogue à base de Sb^{III}. Nous supposons que cette impossibilité traduit la différence de stéréo-activité de la paire d'électrons libres de l'As^{III} et du Sb^{III}. Cette observation expérimentale est liée avec nos observations sur les composés *sandwich* de type « Hervé » qui avaient mis en lumière une différence de réactivité entre les sous-unités {AsW₉O₃₃} et {SbW₉O₃₃}. Pour rappel, il était possible d'insérer un atome d'oxygène entre deux motifs {AsW₉O₃₃}, générant le polyanion [(H₂O)(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻ de symétrie C_{2v} alors que la condensation d'ions vanadyle sur l'unité {SbW₉O₃₃} conduisait systématiquement à la formation du composé D_{3h}.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

IV.2. Description structurale du polyanion K₆- α -(1,4,9)-[As^{III}V₃W₉O₃₉] \bullet 14H₂O

IV.2.1. Etude structurale par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que le sel de potassium Na₂K₄- α -(1,4,9)-[As^{III}V₃W₉O₃₉] \bullet 14H₂O cristallise dans le système cristallin tétragonal suivant le groupe d'espace *P*-4. L'analyse structurale montre la présence de deux anions indépendants de type Keggin dans lesquels les trois atomes de vanadium et les neuf atomes de tungstène ne sont pas distinguables (voir **Figure II-20A**). Cette situation est assez commune et cohérente avec un désordre statistique des deux anions qui conduit à des positions métalliques occupées statistiquement par 25% d'un atome de vanadium et 75% par un atome de tungstène. De plus, ce désordre conduit à la formation d'un tétraèdre central assez parfait, résultant de la distribution statistique du groupe central {AsO₃} sur les quatre positions équivalentes du tétraèdre. De plus, selon le schéma de désordre, les quatre atomes d'oxygène de type O^a ont été affinés avec un taux d'occupation de 75%. Toutefois, malgré ce désordre, l'analyse structurale suggère que la condensation des ions vanadates sur le POM trivacant de type B- α -[AsW₉O₃₃]⁹⁻ conduit à la restauration d'une structure de type Keggin à 12

centres métalliques.

Tableau II-6. Principales données cristallographiques du polyanion {As^{III}W₉V₃}

Composé	Expérimentale {As ^{III} W ₉ V ₃ }.C _{3v}
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace	<i>P</i> -4
<i>a</i> /Å	12.5240(6)
<i>b</i> /Å	12.5240(6)
<i>c</i> /Å	17.6364(12)
α /deg	90
β /deg	90
γ /deg	90
Volume/Å ³	2766.3(3)
<i>Z</i>	2
<i>R</i> _{int}	0.0616
<i>R</i> ₁	0.0423
<i>wR</i> ₂	0.1262

Les longueurs de liaison et les paramètres d'angle sont résumés dans le **Tableau II-6**. L'analyse de ces données cristallographiques montre que les valeurs observées se situent dans la fourchette habituelle trouvée dans les archétypes de type Keggin, telle que l'ion α -[GaW₁₂O₄₀]⁶⁻, dans laquelle l'atome central Ga^{III} appartient à la même période que l'atome d'As^{III}.¹⁸ En revanche, en supposant que l'oxo-anion central As conserve son état d'oxydation (III), portant aussi une paire libre d'électrons, l'environnement des trois centres de vanadium dans

la charpente métal-oxo de l'ion de type Keggin reste une énigme. Dans ce contexte, nous avons réalisé des études complémentaires, notamment des études

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

computationnelles, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Carles Bo (IQIQ).

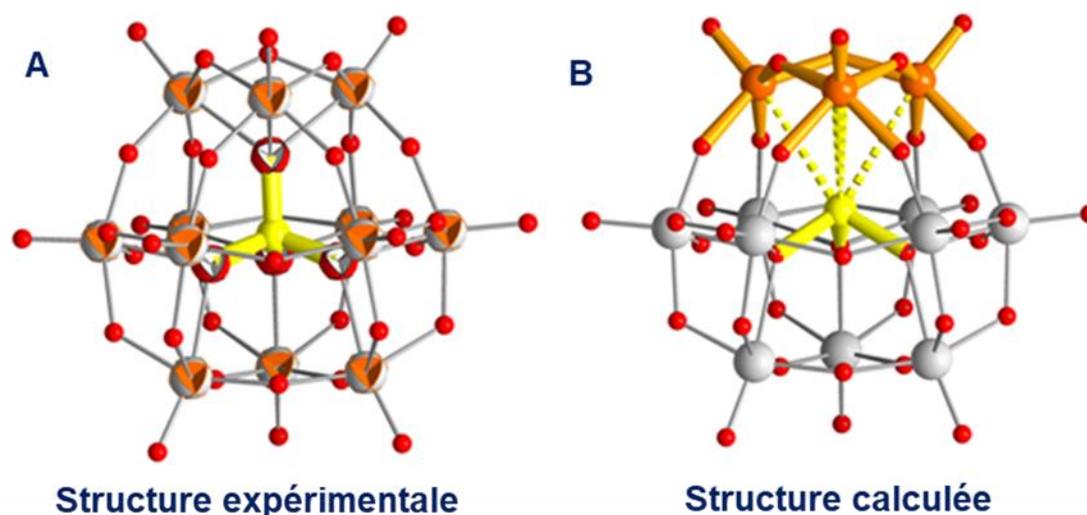


Figure II-20. Représentations boules et bâtons de l'anion α -(1,4,9)-[AsW₉V₃O₃₉]⁶⁻. A) Analyse expérimentale par diffraction des rayons X montrant une situation désordonnée où les triades {V₃}, {W₃} et le groupe trigonal {AsO₃} sont distribuées statistiquement sur les quatre positions tétraédriques. B) Structure calculée montrant la triade de vanadium refermant l'unité {As^{III}W₉O₃₃} et interagissant avec la paire d'électrons libres portée par l'atome As(III) central.

IV.2.2. Analyse de la structure calculée

Les études computationnelles ont été effectuées par le Dr. Jordi Buils et le Dr. Carlos Bo de l'ICIQ. Nos partenaires espagnols ont déterminé une géométrie de la sous-unité {As^{III}W₉O₃₃} coiffée par une triade de trois atomes de vanadium ayant un environnement de type pyramide à base carrée (**Figure II-20.B**). La structure calculée montre une symétrie ponctuelle C_{3v} et indique qu'un tel arrangement structural présente une stabilité similaire à celle des ions de Keggin « classique » A- α -(1,2,3)-[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻. Dans la structure calculée, l'analyse montre que les trois centres de vanadium adoptent une géométrie pyramide à base carrée et sont également séparés par une distance de 3.324 Å de l'atome d'As central. Les distances de liaison V=O calculées présentent une valeur habituelle d'environ 1.624 Å, alors que les longueurs de liaison W=O restent significativement plus longues (1.744 Å).

IV.3. Spectroscopie IR des polyanions α -[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻, α -[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ et [(V^VO)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

Le spectre infrarouge du composé B- α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻ a été comparé à celui des composés A- α -(1,2,3)-[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ et [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ (voir **Figure II-21**). Les vibrations $\nu(M=O^t)$ sont observées dans la plage de 950-1000 cm⁻¹ et correspondant à des modes d'étirement symétriques ou antisymétriques.¹² Dans cette plage, le spectre du composé (1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻ présente une bande d'absorption forte à 952 cm⁻¹ et une bande d'intensité moyenne à 977 cm⁻¹. La situation est plus prononcée avec le dérivé sandwich qui présente une bande intense à 959 cm⁻¹ et une bande moyenne à 993 cm⁻¹. En revanche, l'ion Keggin [As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ de type A présente une seule bande absorption quasi-symétrique observée à 958 cm⁻¹. Une telle situation est probablement due à l'environnement octaédrique des atomes V qui i) réduit le nombre d'onde du mode $\nu(V=O^t)$ par l'influence de l'atome μ_3-O^a situé en position *trans*.

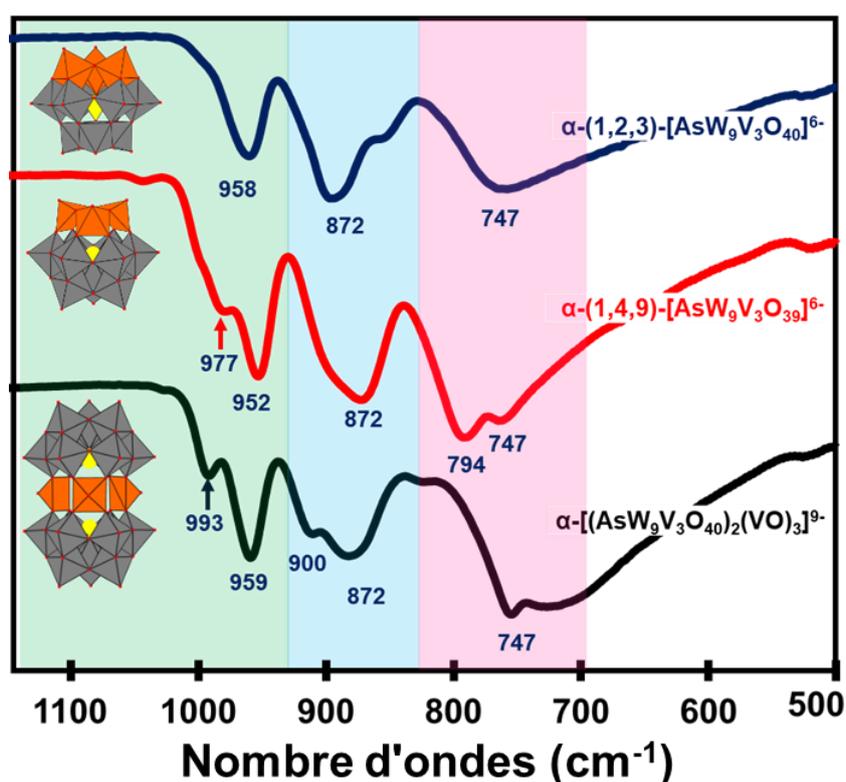


Figure II-21. Comparaison des spectres infrarouge des polyanions de type Keggin α -(1,2,3)-[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻, α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻, et du composé de type Hervé [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻.

Les études computationnelles présentent un bon accord avec nos observations expérimentales, montrant que les vibrateurs $\nu(V=O^t)$ sont sensibles à l'environnement de l'atome de V. Ainsi, ce nombre d'onde situé à 970 cm⁻¹ pour un centre de vanadium

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α - $[XW_9O_{33}]^{9-}$ AVEC X= As ET Sb.

octaédrique augmente à 994 cm^{-1} dans le cas d'une géométrie pyramidale à base carrée. Par ailleurs, les bandes d'absorption restantes correspondent bien à celle de l'ion de type Keggin. La bande localisée à 872 cm^{-1} est attribuée aux modes d'élongation des jonctions partageant un sommet d'octaèdre (M-O^b-M) tandis que celles observées à 747 et 794 cm^{-1} correspondent plutôt aux jonctions partageant une arête (M-O^c-M). Enfin, une bande d'absorption liée au vibreur $\nu_{as}(As-O^a)$ est observée comme épaulement vers 900 cm^{-1} .

IV.4. Analyse XPS du polyanion $[As^{III}W_9V_3O_{39}]^{6-}$

Afin de déterminer l'état d'oxydation de l'arsenic dans le polyanion de Keggin type B, nous avons effectué une analyse de la surface de notre échantillon par spectrométrie photo-électronique X (XPS), et nous l'avons comparé au polyanion type A- $[As^VW_9V_3O_{40}]^{6-}$ (voir **Figure II-22**).

Pour le composé $[As^VW_9V_3O_{40}]^{6-}$, un massif centré sur 46.6 eV est observé dans la fenêtre des faibles énergies de liaison (région As-3d 5/2) et un signal fin est observé à 1323 eV dans la région As-2p 3/2. Ces données sont en parfait accord avec un degré d'oxydation +5 pour l'atome d'arsenic. La situation est légèrement plus complexe dans le cas de l'ion Keggin de type B.

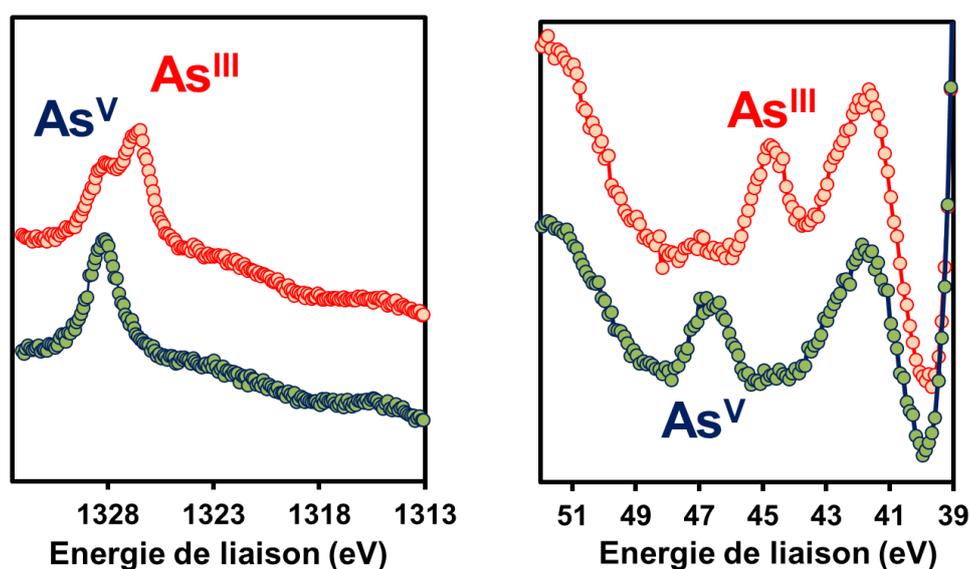


Figure II-22. Comparaison du spectre XPS du polyanion de type B $\{As^{III}W_9V_3\}$ (rouge) avec celui du dérivé type A $\{As^VW_9V_3\}$. La zone spectrale correspond aux énergies de liaison de l'arsenic. Les mesures ont été réalisées sur des cristaux.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

Bien que l'analyse dans la région As-3d 5/2 montre clairement que l'arsenic est au degré d'oxydation +3 (un signal observé à 46.6 eV), l'étude dans la zone des hautes énergies de liaison montre deux signaux, l'un correspondant au degré d'oxydation +5 (1323 eV) et l'autre au degré d'oxydation +3 (1326.3 eV). A ce stade, il est important de mentionner que seuls les deux premiers nanomètres de la surface sont sondés lorsque nous étudions la zone As-3d 5/2, alors que l'étude des faibles énergies de liaison permet de sonder beaucoup plus profondément le composé (jusqu'à 10 nm). Ainsi, nous pouvons donc conclure que le composé Keggin type B est constitué d'As^{III} et les signaux relatifs à la présence d'arsenic (V), correspondent à des traces d'As^V situées principalement à la surface de l'échantillon.

IV.5. Caractérisation par RMN multi-noyaux des polyanions

[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻, [As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ et [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻

Lorsqu'un polyoxométallate mixte présente un désordre statistique sur l'emplacement des centres métalliques tels que les atomes de V et W, la caractérisation par spectroscopie RMN multinucléaire en solution s'avère être une méthode pertinente pour la résolution structurale de ces espèces. Dans les paragraphes qui suivent, nous présenterons les spectres RMN ¹⁷O, ⁵¹V et ¹⁸³W du polyanion α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻ de type B et nous les comparerons aux spectres de l'ion Keggin α -(1,2,3)-[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ de type A et du composé *sandwich* de type Hervé [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻.

IV.5.1. Analyse par RMN ⁵¹V des polyanions α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻,

α -(1,2,3)-[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ et [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻

Conformément à la symétrie attendue, le spectre RMN ⁵¹V du composé α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻ ne montre qu'un signal observé à -544 ppm. Le déplacement chimique est sensible au nombre de coordination de l'atome V, typiquement un blindage des noyaux V est systématiquement observé lorsque le nombre de coordination du V augmente de 4 à 6. Le signal ⁵¹V des espèces α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻ et [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻, présentant tous les deux des motifs {VO₅} adoptant une géométrie pyramidale carrée, sont assez proches et se situent respectivement à -543.6

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

et -540.8 ppm. En revanche, le signal ⁵¹V de l'ion α -(1,2,3)-[As^VW₉V₃O₄₀]⁶⁻ de type A est largement déblindé ($\delta = -517.9$ ppm) car dans ce dernier les centres vanadiques adoptent un environnement {VO₆} octaédrique (cf **Figure II-23**).

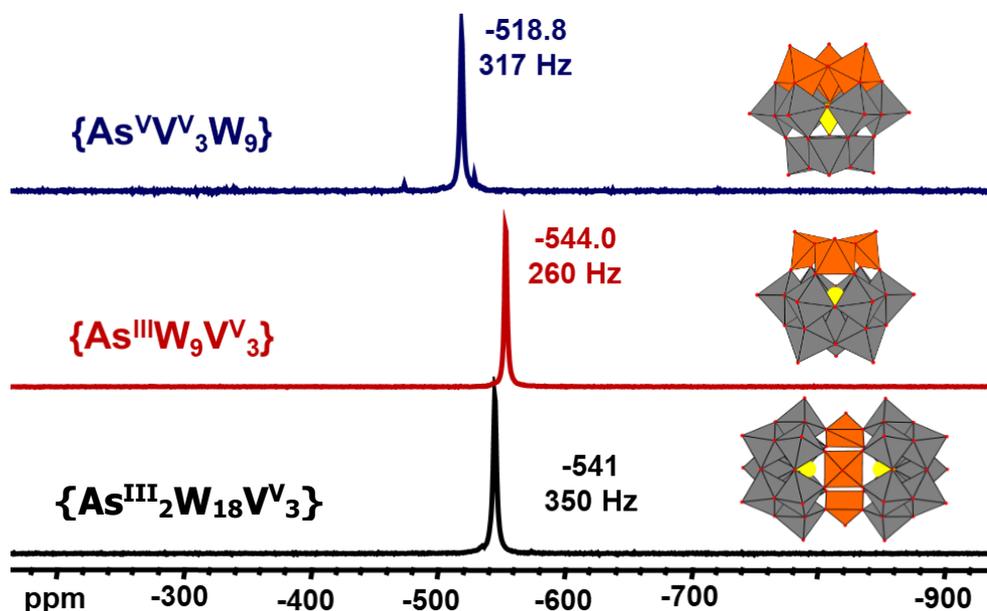


Figure II-23. Comparaison des spectres RMN ⁵¹V des polyanions de type Keggin α -(1,2,3)-[As^VW₉V₃O₄₀]⁶⁻, α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻, et du composé de type Hervé [(V^O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻. Les spectres ont été enregistrés à 21°C. La concentration en POM est de l'ordre de 20 mM.

IV.5.2. Analyse par RMN ¹⁸³W

Les spectres RMN ¹⁸³W des trois espèces sont représentés sur la **Figure II-24**, et montrent la présence de deux résonances d'intensité 2:1 pour chacun des composés. Les spectres RMN ¹⁸³W des espèces construites à partir de la sous-unité {As^{III}W₉O₃₃} donnent des spectres similaires caractérisés par un élargissement significatif du signal ($\Delta\nu_{1/2} = 25$ -35 Hz) attribué aux six atomes de tungstène (octaèdres gris-foncé) à proximité des atomes de V. Cette résonance est observée respectivement à -123 et -99 ppm pour l'ion (1,4,9)-[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻ et [(V^O)₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻. Pour ces deux composés, les autres atomes de tungstène (octaèdres gris-clair), plus éloignés des atomes de V conduisent à une résonance fine ($\Delta\nu_{1/2} = 1$ -2 Hz) dont le déplacement chimique est proche de -129 ppm. Par ailleurs, pour ces deux signaux, nous observons de petits doublets satellites correspondant au couplage homo-nucléaire tungstène-tungstène, dont la valeur de la constante de

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

couplage (${}^2J_{W-O-W} = 6$ Hz) est caractéristique de la jonction W-O^c-W dans laquelle les deux atomes de tungstène appartiennent au même groupement tri-métallique.

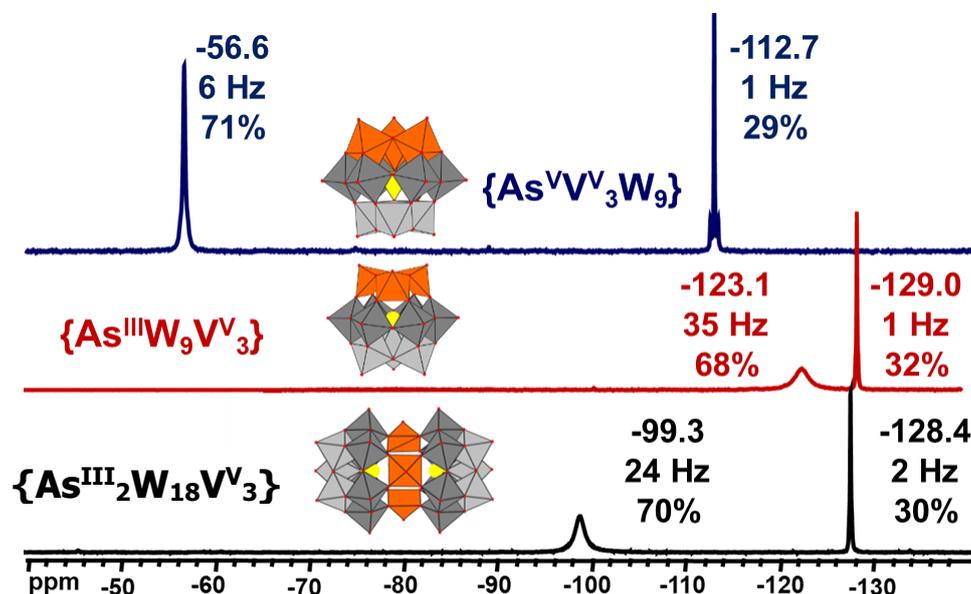


Figure II-24. Comparaison des spectres RMN ^{183}W des polyanions de type Keggin α -(1,2,3)-[As^VW₉V₃O₄₀]⁶⁻, α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻, et du composé de type Hervé [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻. Les spectres ont été enregistrés à 21°C. La concentration en POM était de 208.33 mM.

À l'inverse, le spectre RMN ^{183}W de l'anion de Keggin (1,2,3)-[As^VW₉V₃O₄₀]⁶⁻ de type A est assez différent bien qu'il présente lui aussi deux résonances d'intensité relative 1:2. Les six atomes de tungstène à proximité des atomes de vanadium (octaèdres gris-foncé) apparaissent significativement déblindés (-56.6 ppm) en comparaison aux dérivés construits à partir du motif $\{As^{III}W_9O_{33}\}$. De plus, ce signal demeure assez étroit ($\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz), bien que les atomes de W soient adjacents aux atomes de V. Le second signal localisé à -112.7 ppm présente un doublet satellite dont la constante de couplage est de 18 Hz. Cette valeur de couplage est caractéristique des jonctions W-O^b-W partageant des sommets entre centres tungstiques non équivalents. Dans ce cas, les atomes de W couplés appartiennent à deux groupements trimétalliques différents.

IV.5.3. Analyse par RMN ^{17}O

Les spectres RMN ^{17}O des trois espèces sont représentés sur la **Figure II-26** et les différents sites d'oxygène sont présentés sur la **Figure II-25**. Les attributions ont

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

été établies selon les données RMN compilées par Maksimovskaya et al.¹⁹ et soutenues par l'analyse théorique de Kazanskii et al.²⁰ et Poblet et al.²¹

Comme observé précédemment lors de l'étude par RMN ⁵¹V et ¹⁸³W, les spectres RMN ¹⁷O des composés (1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻ et [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻ présentent des signatures analogues, néanmoins le spectre du polyanion (1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻ montre en plus une résonance localisée autour de 850 ppm. Cette dernière est

raisonnablement attribuée aux noyaux ¹⁷O des jonctions V-O^c-V qui n'existe pas dans le composé

[(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻. Le

spectre RMN ¹⁷O de l'anion Keggin (1,2,3)-

[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻ montre une résonance associée

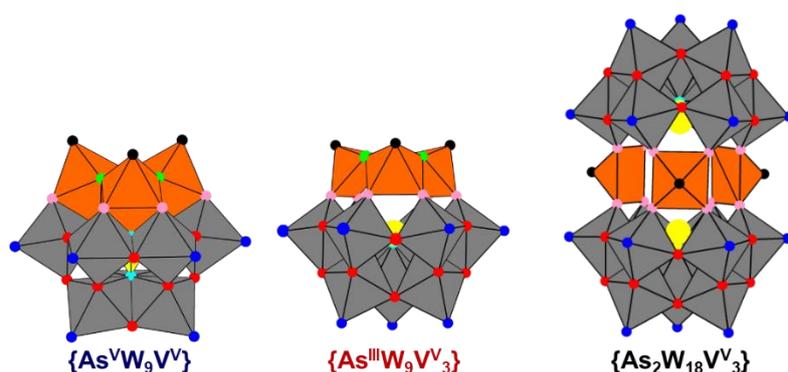


Figure II-25. Représentations polyédrique des trois espèces illustrant les différents sites d'atome d'oxygène.

aux atomes d'oxygène pontant les atomes de vanadium dans une zone proche de celle observée pour l'ion Keggin de type B. Dans l'ensemble les spectres RMN ¹⁷O des ions Keggin sont très similaires.

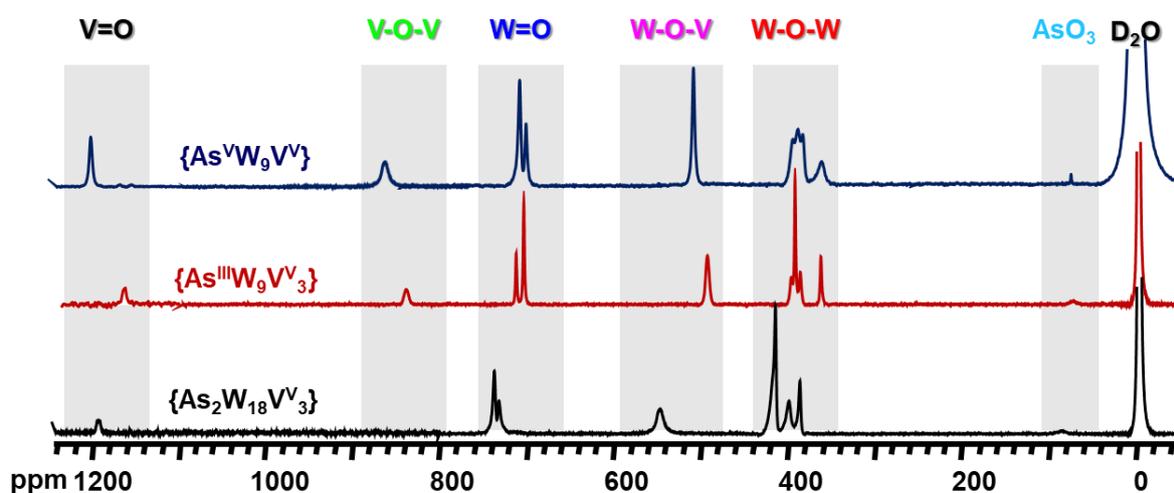


Figure II-26. Comparaison des spectres RMN ¹⁷O des polyanions de type Keggin α -(1,2,3)-[As^VW₉V^V₃O₄₀]⁶⁻, α -(1,4,9)-[As^{III}W₉V^V₃O₃₉]⁶⁻, et du composé de type Hervé [(V^{VO})₃(As^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻. Les spectres ont été enregistrés à 21°C. La concentration en POM était de 208.33 mM.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

IV.5.3.1. Étude de la stabilité hydrolytique du polyanion



Nous avons ensuite étudié la stabilité hydrolytique du composé (1,4,9)-[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻ par RMN ⁵¹V dans la gamme de pH comprise entre 0 et 8 (voir **Figure II-27**). Cette étude montre que le signal ⁵¹V n'est pas modifié entre pH = 1.5 et pH = 6, en revanche en milieu plus acide, nous observons tout d'abord un blindage du signal ⁵¹V associé à la protonation du polyanion puis une décomposition de ce POM en milieu très acide (pH = 0.2) caractérisée par l'apparition d'un signal large situé à -543 ppm. Pour des pH supérieurs à 6.8, le polyanion (1,4,9)-[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻ s'hydrolyse pour donner notamment l'ion Lindqvist mixte *cis*-[W₄V₂O₁₉]⁴⁻.

Bien que le polyanion type (1,4,9)-[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻ montre une stabilité remarquable allant de pH 0.5 à 6.5, nos observations montrent que le Keggin type (1,2,3)-[As^VW₉V₃O₄₀]⁶⁻ est encore plus stable (voir annexe 1, **Figure A1-7**). Il est intéressant de noter que le polyanion de type A se protone plus facilement à partir de pH 2.5 car les atomes d'oxygène des jonctions V-O^b-V observés dans le Keggin type A présente un caractère plus basique que les atomes d'oxygène des jonctions V-O^c-V du Keggin type B.

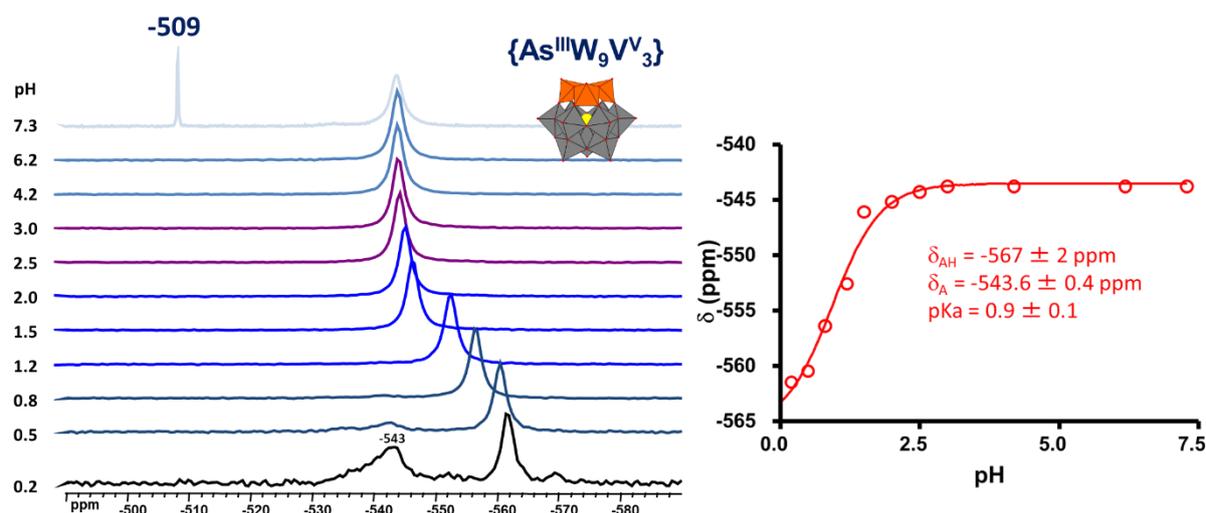


Figure II-27 Gauche/ Série de spectres montrant l'évolution du signal RMN ⁵¹V de solutions contenant le composé {As^{III}W₉V₃O₃₉} en fonction du pH. Droite/ Courbe montrant l'évolution du signal RMN ⁵¹V de l'espèce {As^{III}W₉V₃O₃₉} en fonction du pH.

IV.5.3.2. Propriétés redox du polyanion (1,4,9)-[As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

La **Figure II-28** présente le CV de l'ion Keggin de type B mesuré à pH 4.5 dans le domaine de potentiels typiques du couple redox V^{IV}/V^V. Sa comparaison avec les composés Keggin type A et *sandwich* de type Hervé souligne un comportement électrochimique très différent (voir **Figure II-28A**). Alors que pour ces trois systèmes, trois événements mono-électroniques sont observés, les valeurs de potentiels sont bien différentes et traduisent l'influence de l'environnement des centres métalliques électro-actifs (voir **Tableau II-7**).

Tableau II-7. Couples redox, équations correspondantes et potentiels de demi-vagues (V vs Ag/AgCl) illustrant le comportement redox des trois polyanions à pH 4.5.

Composé	CN	Densité de charge de l'état oxydé	$E_{1/2}(\{V^{V_3}\}/\{V^{V_2}V^{V_1}\})/V$	Densité de charge du 1 ^{er} état réduit	$E_{1/2}(\{V^{V_2}V^{V_1}\}/\{V^{V_1}V^{V_2}\})/V$	Densité de charge du 2 ^{ème} état réduit	$E_{1/2}(\{V^{V_1}V^{V_2}\}/\{V^{V_3}\})/V$
A- {AsW ₉ V ₃ }	6	0.5	+0.45	0.58	+0.21	0.66	+0.0715
B- {AsW ₉ V ₃ }	5	0.5	+0.26	0.58	+0.1	0.66	-0.04
{As ₂ W ₁₈ V ₃ }	5	0.42	+0.47	0.47	+0.39	0.52	+0.27

L'analyse des propriétés redox au regard de l'environnement des atomes de vanadium et de la densité de charge globale du polyanion estimée à partir de la charge du POM rapportée au nombre d'ions métallate le constituant, est représentée sur la **Figure II-28B**, et indique :

- ✓ Que l'ion V⁵⁺ ayant une sphère de coordination {VO₆} octaédrique est plus facilement réduit que l'ion V⁵⁺ dans un environnement de {VO₅} de type pyramide à base carrée. Ceci conduit à des CVs dont l'allure est similaire pour les deux ions Keggin, mais décalée d'environ 100-150 mV vers les potentiels les plus négatifs pour l'ion de type B par rapport au POM de type A.
- ✓ Que la présence de la paire libre à proximité du V⁵⁺ n'influence pas ou très peu ses propriétés redox. En effet, le potentiel redox des centres {VO₅} varie linéairement avec la densité de charge globale du POM.

Nous avons également procédé à une étude électrochimique pour différentes valeurs de pH. Cette expérience nous a montré que le potentiel de demi-vague du premier événement redox variait d'environ 52 mV par unité pH (voir annexe 1, **Figure**

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

A1-9). Ceci suggère que la réduction du premier centre du Keggin type B implique la protonation de l'espèce réduite. Ce comportement n'est pas surprenant compte tenu de la densité de charge globale du POMs.

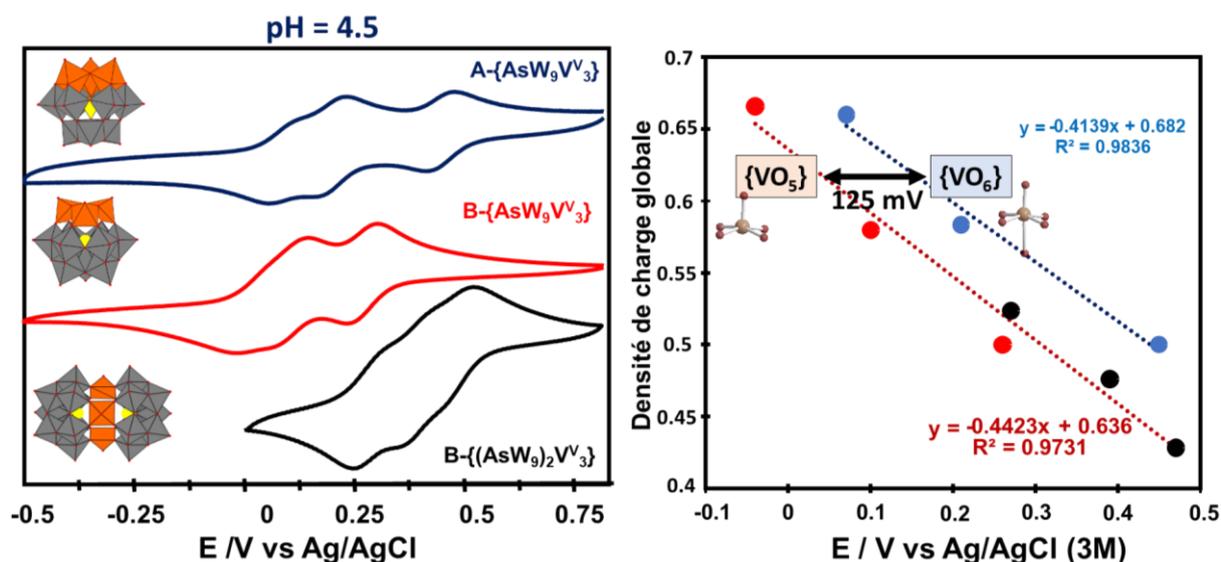


Figure II-28. (à gauche) : Comparaison des voltammogrammes cycliques des polyanions α -(1,2,3)-[AsW₉V₃O₄₀]⁶⁻ et α -(1,4,9)-[A-AsW₉V₃O₃₉]⁶⁻ et [(VO)₃(AsW₉O₃₃)₂]⁹⁻ dans un tampon acétate à pH = 4,5. [POM]=1mM, ET : carbone vitreux ; REF : Ag/AgCl ; CE : Pt ; Vitesse de balayage : 10 mV/s. (à droite) : variation linéaire des potentiels apparents en fonction de la densité de charge globale des trois espèces étudiées.

IV.5.4. Délocalisation électronique au sein du polyanion [As^{III}W₉V₃O₃₉]ⁿ⁻

Les études voltammétriques ont montré que chaque atome de vanadium contenu dans la triade peut échanger chacun un électron. De ce fait nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés électroniques du polyanion de type B réduit à un, deux et trois électrons. Ces POMs ont été préparés par électrolyse à potentiel contrôlé (0.5M CH₃CO₂Na/CH₃CO₂H ; pH= 4.8. [POM] = 7 mM) et leur spectre électronique a été mesuré par spectroscopie UV-vis.

Avant réduction, le spectre UV-vis de la solution jaune-orangé est dominé par une bande d'absorption MLCT à 360 nm ($\epsilon_{360} = 6\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La réduction du composé [As^{III}W₉V₃O₃₉]⁶⁻ entraîne une diminution progressive de la bande MLCT. De plus, de nouvelles bandes d'absorption localisées à 850 nm et 1150 nm, apparaissent et atteignent leur maximum lorsque le POM atteint son premier stade de réduction à un électron ([As^{III}W₉V^{IV}₁V^V₂O₃₉]⁷⁻) (voir **Figure II-29**). La bande d'absorption très large localisée à 1150 nm correspond principalement à des transitions d'intervallence V^{IV}→V^V, indiquant une délocalisation de l'électron sur la triade vanadique. Les IVCT

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

$V^{IV} \rightarrow V^V$ sont permises car dans ce POM, comme dans le polyanion sandwich à six centres vanadium, les atomes de vanadium sont proches les uns des autres et liés entre eux par des jonctions par arête V-O^c-V.

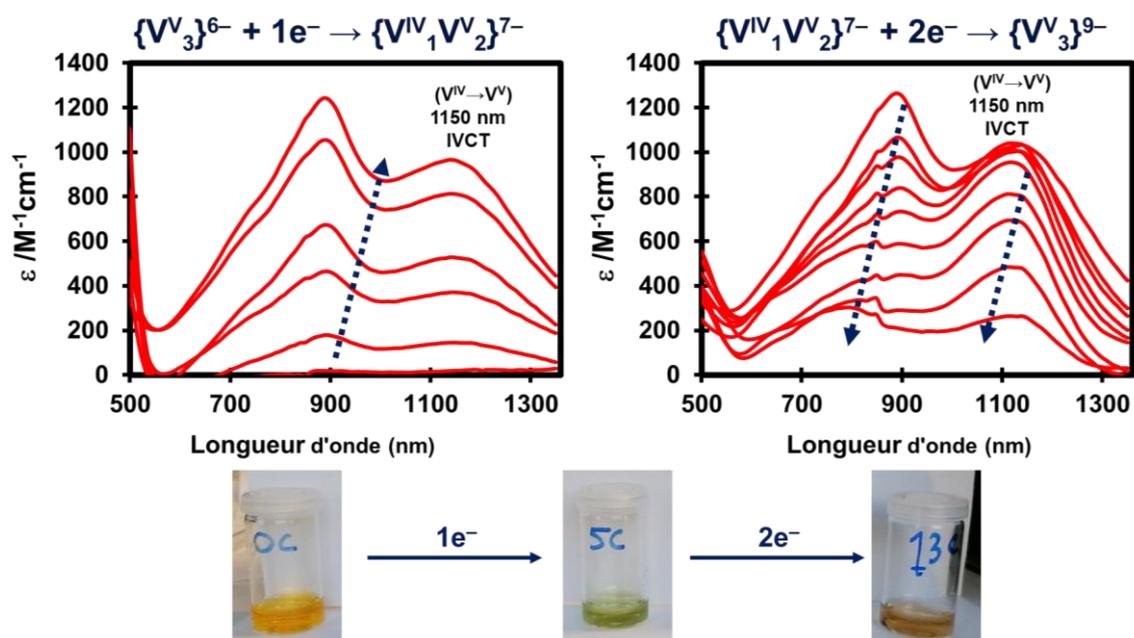


Figure II-29. Spectres UV-vis de B- α -(1,4,9)-[AsW₉V₃O₃₉]⁹⁻ pendant la réduction électrochimique, montrant les diminutions et les augmentations des bandes d'absorption caractéristiques liées aux transitions IVCT, selon le schéma $V^V \rightarrow W^{VI}$ ($\lambda = 360$ nm), transitions électronique d-d de V^{IV} ($\lambda = 850$ nm) et $V^{IV} \rightarrow V^V$ ($\lambda = 1152$ nm). Les coefficients d'absorption molaire moyens des bandes caractéristiques du polyanion diminuent linéairement avec l'oxydation des centres de V^{IV} .

A ce stade, la solution de POM partiellement réduite est vert-pomme. Il est intéressant de noter que l'intensité de cette bande d'absorption reste inchangée jusqu'au second état de réduction. Ceci s'explique simplement par le fait qu'un seul saut d'électron est possible pour le premier et pour le second état réduit, noté respectivement $\{V^{IV}_1V^V_2\}$ et $\{V^{IV}_2V^V_1\}$. Logiquement, lorsque tous les sites V se trouvent à l'état V^{4+} , la bande située dans le proche infra-rouge disparaît. Par ailleurs, cette évolution peut être observée à l'œil nu car la solution initialement verte ($\{V^{IV}_2V^V_1\}$) devient alors rougeâtre lorsque le POM devient complètement réduit ($\{V^{IV}_3\}$).

L'évolution de la bande située entre 750 et 900 nm, qui contient entre autres les contributions associées aux transitions d-d, est plus délicate à interpréter. Son intensité augmente linéairement avec la formation de l'espèce $\{V^{IV}_1V^V_2\}$ et atteint un maximum localisé à 880 nm ($\bar{\epsilon}_{880} = 1260$ M⁻¹cm⁻¹). L'introduction d'électrons supplémentaires

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

conduit à une diminution graduelle de son intensité et à un décalage du maximum d'absorption vers les longueurs d'onde plus faibles ($\bar{\epsilon}_{780} = 260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Des études computationnelles sont en cours pour nous aider à comprendre ce comportement qui pourrait mettre peut-être en jeu la présence de la paire d'électrons libres.

V. Conclusion

Dans ce chapitre II, nous avons mené une étude sur les processus de condensation d'ions vanadyles ou vanadates sur les unités trivacantes $\{X^{III}W_9O_{33}\}$ où X = As ou Sb. Cette étude nous a permis d'identifier trois familles de composés : les composés sandwich à trois ou six centres vanadiques et les ions de type Keggin de type B contenant trois centres vanadiques et 39 atomes d'oxygène. Nous avons reporté ci-dessous, les principales conclusions issues de nos études structurales à l'état solide (DRX, IR) et de nos investigations en solution (RMN multi-nucléaire, électrochimie).

✚ Les composés de type Hervé à trois centres vanadiques :

Les composés *sandwich* $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ avait été décrit précédemment, néanmoins ces investigations s'étaient principalement focalisées sur la structure du composé réduit, et ses propriétés magnétiques et biologiques. Nos travaux apportent de nouveaux éclaircissements sur les propriétés structurales, électrochimiques et la stabilité de cette famille de polyanions. Nous avons démontré qu'il était possible d'oxyder les trois centres vanadium de l'anion $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ et que les processus redox de cette espèce pouvaient être facilement contrôlés. Ainsi, nous avons mis en évidence que ce POM est capable d'échanger réversiblement trois e-/H⁺ en milieu très acide, ce qui est une propriété rarement observée en chimie inorganique. De plus, nous avons mis en lumière l'influence de l'hétérogroupe sur les processus de polycondensation sur l'ion trivacant $[XW_9O_{33}]^{9-}$. Alors qu'un seul POM de formule $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ est observé avec X = Sb, deux POMs peuvent se former avec X = As. L'un de formule $[(H_2O)(V^{VO})_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{9/12-}$ est caractérisé par un groupement V=O pointant vers la cavité interne du POMs, et a été identifié comme le produit cinétique. Celui-ci se convertit en produit thermodynamique $[(V^{IV}O)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{12-}$ dans lequel tous les V=O pointent vers l'extérieur du POM.

CHAPITRE II-FORMATION DE POLYOXOMÉTALLATES MIXTES À PARTIR DE V ET DE B- α -[XW₉O₃₃]⁹⁻ AVEC X= As ET Sb.

✚ Les composés sandwich à six centres vanadiques :

Nous avons aussi montré qu'il est possible de synthétiser un polyanion [(V^{IV}O)₆(XW₉O₃₃)₂]⁶⁻ soluble contenant six centres de vanadium entre les deux sous-unités {X^{III}W₉O₃₃}. L'obtention de ce composé requiert un traitement hydrothermal. Nos études par voltammétrie ont montré que l'oxydation complète de ce POM conduisait à un phénomène de décomposition puis de reconstruction pour donner le POM de type Hervé [(V^{VO})₃(X^{III}W₉O₃₃)₂]⁹⁻. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence des phénomènes de délocalisation électronique entre les centres vanadiques lorsque les POMs [(V^{IV/VO})₆(XW₉O₃₃)₂]ⁿ⁻ à valence sont partiellement oxydés.

✚ Le composé de type Keggin type B à trois centres vanadiques :

L'objectif principal de cette étude visait à étudier la réactivité de l'anion de Keggin trivacant [XW₉O₃₃]⁹⁻ en faisant varier le nombre d'équivalents de vanadates par sous-unité POM. Ainsi, pour trois équivalents d'ion VO₃⁻ ou vanadyle {VO}²⁺, le processus de polycondensation sur le précurseur trivacant [AsW₉O₃₃]⁹⁻ conduit à la restauration de l'ion de Keggin à 12 centres métalliques. En revanche, la condensation des ions vanadates dans les mêmes conditions, sur le dérivé antimonique n'aboutit pas. Cette situation est attribuée à une stéréo-activité de la paire d'électrons libres plus prononcée dans le cas du Sb^{III} (encombrement stérique et répulsions électrostatiques). L'arrangement structural de l'ion Keggin mixte Na₂K₄[As^{III}W₉V₃O₃₉]•13H₂O a été confirmé par une batterie d'analyses complémentaires, telles que la diffraction des rayons X, la RMN multinoyaux (¹⁷O, ⁵¹V et ¹⁸³W), les calculs théoriques, l'XPS et la spectroscopie IR. L'étude des propriétés électroniques par spectroscopie UV-vis et par voltammétrie cyclique a permis d'étudier la délocalisation des électrons au sein de l'unité trivanadique.

VI. Références

- (1) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4893–4962.
- (2) Cadot, E.; Thouvenot, R.; Teze, A.; Herve, G. Syntheses and Multinuclear NMR Characterizations of α -[SiMo₂W₉O₃₉]⁸⁻ and α -[SiMo_{3-x}V_xW₉O₄₀]^{(4+x)-} (x = 1, 2) Heteropolyoxometalates. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (20), 4128–4133.
- (3) Cadot, E.; Fournier, M.; Tézé, A.; Hervé, G. Electrochemical Properties and ESR Characterization of Mixed Valence α -[XMo_{3-x}V_xW₉O₄₀]ⁿ⁻ Heteropolyanions with X = P^V and Si^{IV}, x = 1, 2, or 3. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (2), 282–288.
- (4) Abbessi, M.; Contant, R.; Thouvenot, R.; Herve, G. Dawson type heteropolyanions. 1. Multinuclear (phosphorus-31, vanadium-51, tungsten-183) NMR structural investigations of octadeca(molybdotungstovanado)diphosphates α -1,2,3-[P₂MM'₂W₁₅O₆₂]ⁿ⁻ (M, M' = Mo, V, W): syntheses of new related compounds. ACS Publications.
- (5) Hervé, G.; Tézé, A.; Contant, R. General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution. In *Polyoxometalate Molecular Science*; Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., Müller, A., Pope, M., Eds.; NATO Science Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 2003; pp 33–54.
- (6) Mialane, P.; Marrot, J.; Rivière, E.; Nebout, J.; Hervé, G. Structural Characterization and Magnetic Properties of Sandwich-Type Tungstoarsenate Complexes. Study of a Mixed-Valent V^{IV}₂/V^V Heteropolyanion. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (1), 44–48.
- (7) Drewes, D.; Limanski, E. M.; Piepenbrink, M.; Krebs, B. Neue Heteropolyanionen des Wolframs mit Vanadium (IV) als Heteroatom. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630* (1), 58–62.
- (8) Yamase, T.; Botar, B.; Ishikawa, E.; Fukaya, K. Chemical Structure and Intramolecular Spin-Exchange Interaction of [(VO)₃(SbW₉O₃₃)₂]¹²⁻. *Chem. Lett.* **2001**, *30* (1), 56–57.
- (9) Bösing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B. New Strategies for the Generation of Large Heteropolymetalate Clusters: The β -B-SbW₉ Fragment as a Multifunctional Unit. *Chem. – Eur. J.* **1997**, *3* (8), 1232–1237.
- (10) Tourne, C.; G, T. Les 19-Tungstodimetallo-Diarseniates(Iii). Etude Preliminaire. *19-Tungstodimetallo-Diarseniatesiii Etude Prelim.* **1975**.
- (11) Brown, I. D.; Altermatt, D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr. B* **1985**, *41* (4), 244–247.
- (12) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (2), 207–216.
- (13) Kortz, U.; Al-Kassem, N. K.; Savelieff, M. G.; Al Kadi, N. A.; Sadakane, M. Synthesis and Characterization of Copper-, Zinc-, Manganese-, and Cobalt-Substituted Dimeric Heteropolyanions, [(α -XW₉O₃₃)₂M₃(H₂O)₃]ⁿ⁻ (n = 12, X = As^{III}, Sb^{III}, M = Cu²⁺, Zn²⁺; n = 10, X = Se^{IV}, Te^{IV}, M = Cu²⁺) and [(α -AsW₉O₃₃)₂WO(H₂O)M₂(H₂O)₂]¹⁰⁻ (M = Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺). *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (18), 4742–4749.
- (14) Haouas, M.; Mbomekallé, I.-M.; Vila, N.; de Oliveira, P.; Taulelle, F. ¹⁸³W INADEQUATE 2D NMR Spectroscopy of Hetero Arsenato–Phosphato–Tungstate PV/AsV Substitution in Dawson-Type α -[AsxP_{2-x}W₁₈O₆₂]⁶⁻ (x = 0–2) and α -[H₄As_yP_{1-y}W₁₈O₆₂]⁷⁻ (y = 0, 1). *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (11), 5568–5574.
- (15) Leparulo-Loftus, M. A.; Pope, M. T. Vanadium-51 NMR Spectroscopy of Tungstovanadate Polyanions. Chemical Shift and Line-Width Patterns for the Identification of Stereoisomers. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (13), 2112–2120.
- (16) Andersson, I.; Hastings, J. J.; Howarth, O. W.; Pettersson, L. Aqueous Tungstovanadate Equilibria. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, No. 13, 2705–2711.
- (17) Han, Z.; Zhang, Q.; Gao, Y.; Wu, J.; Zhai, X. Novel Hexagonal {VO}₆-Containing Sandwich-Type Cluster Accompanied by in Situ Carbon–Carbon Bond Formation of Organic Cations. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (4), 1332–1337.
- (18) Sundaram, K. M.; Neiwert, W. A.; Hill, C. L.; Weinstock, I. A. Relative Energies of α and β Isomers of Keggin Dodecatungstogallate. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (3), 958–960.
- (19) Fedotov, M. A.; Maksimovskaya, R. I. NMR Structural Aspects of the Chemistry of V, Mo, W Polyoxometalates. *J. Struct. Chem.* **2006**, *47* (5), 952–978.

RÉFÉRENCES-CHAPITRE II

- (20) Kazansky, L. P.; McGarvey, B. R. NMR and EPR Spectroscopies and Electron Density Distribution in Polyoxoanions. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188* (1), 157–210.
- (21) Pascual-Borràs, M.; López, X.; Rodríguez-Forteza, A.; Errington, R. J.; Poblet, J. M. ¹⁷O NMR Chemical Shifts in Oxometalates: From the Simplest Monometallic Species to Mixed-Metal Polyoxometalates. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (5), 2031–2042.

Liste des tableaux

TABLEAU II-1. PRINCIPALES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES POLYANIONS.....	122
TABLEAU II-2. LONGUEUR DES LIAISONS ET SOMME DES VALENCES DES POLYANIONS REDUITS (BASE SUR V^{IV}) ET OXYDES (BASE SUR DU V^V) ^A	125
TABLEAU II-3. FREQUENCE DE VIBRATIONS CARACTERISTIQUES (cm^{-1}) DES POLYANIONS REDUITS ET OXYDES. ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
TABLEAU II-4. DONNEES RMN ^{17}O MESUREES SUR LES POLYANIONS $[(VO)_3(XW_9O_{33})_2]^{9-}$ OU $X = As^{III}$ OU Sb^{III}	128
TABLEAU II-5. TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTS COUPLES REDOX ET DES EQUATIONS CORRESPONDANTES POUR CHACUN DES DOMAINES I-VI. AFIN DE SIMPLIFIER LA LECTURE DU TABLEAU LA FORMULE DES POMs $[(V^{IV}O)_3(AsW_9O_{33})_2]^{12-}$ ET $[(V^VO)_3(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ ONT ETE REMPLACEE RESPECTIVEMENT PAR $\{V^{IV}_3\}^{12-}$ ET $\{V^{IV}_3\}^{9-}$	133
TABLEAU II-6. PRINCIPALES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES POLYANIONS $\{X_2W_{18}V^{IV}_6\}.D_{3D}$	136
TABLEAU II-7. PRINCIPALES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES POLYANIONS $\{XW_9V^V_3\}$ EXPERIMENTALE ET CALCULEE.....	143
TABLEAU II-8. COUPLES REDOX, EQUATIONS CORRESPONDANTES ET POTENTIELS DE DEMI-VAGUES (V vs $Ag/AgCl$) ILLUSTRANT LE COMPORTEMENT REDOX DES TROIS POLYANIONS A pH 4.5.....	152

Liste des figures

FIGURE II-1. SCHEMA REACTIONNEL MONTRANT LES VOIES DE SYNTHES PERMETTANT LA FORMATION DES POMs MIXTES A PARTIR DE CATIONS VO^{2+} ET B-A- $[XW_9O_{33}]^{9-}$. CODE COULEUR : OCTAEDRES GRIS : WO_6 ; PYRAMIDE CARREE VERTE ET ORANGE : VO_5 ; SPHERE VERTE : V^{IV} ; SPHERE ORANGE : V^V ; SPHERE TURQUOISE : GROUPE AQUO ; SPHERE JAUNE : AS ; SPHERE BRUNE : SB ; ET SPHERE ROUGE : O.....	111
FIGURE II-2. SCHEMA REACTIONNEL MONTRANT LES VOIES DE SYNTHES PERMETTANT LA PREPARATION DES POMs DE TYPE HERVE CONTENANT DES CATIONS VO^{2+} ET CONSTRUITS A PARTIR DE POM TRIVACANTS DE TYPE B-A- $[XW_9O_{33}]^{9-}$ DERIVE DE KEGGIN. CODE COULEUR : OCTAEDRES GRIS : WO_6 ; SPHERE VERTE : V^{IV} ; SPHERE ORANGE : V^V ; SPHERE TURQUOISE : GROUPE AQUO ; SPHERE JAUNE : AS ; SPHERE BRUNE : SB ; ET SPHERE ROUGE : O.....	119
FIGURE II-3. (A) : SPECTRES UV-VIS DE $[(VO)_3(AsW_9O_{33})_2]^{12-}$ PENDANT L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE, MONTRANT LES DIMINUTIONS DES BANDES D'ABSORPTION CARACTERISTIQUES LIEES AUX TRANSITIONS IVCT, SELON LE SCHEMA $V^{IV} \rightarrow W^VI$ ($\lambda = 520$ nm) ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES D-D DE V^{IV} ($\lambda = 760$ nm). (B) : LES COEFFICIENTS D'ABSORPTION MOLAIRES MOYENS DES BANDES CARACTERISTIQUES DU POLYANION DIMINUENT LINEAIREMENT AVEC L'OXYDATION DES CENTRES DE V^{IV} . (C) : COMPARAISON DES SPECTRES UV-VIS DU COMPOSE $\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_3\}.D_{3H}$ (SPECTRE VERT) ET $\{As^{III}_2W_{18}V^V_3\}.D_{3H}$ (SPECTRE ORANGE) DANS UN TAMPON ACETATE, pH = 4,5. CELLULE CONTENANT LA SOLUTION BRUNE : SOLUTION DE POM REDUIT (1 mM) ET CELLULE CONTENANT LA SOLUTION JAUNE : SOLUTION DE POM OXYDE.....	121
FIGURE II-4. REPRESENTATION DU MODELE STRUCTURAL DES POLYANIONS D_{3H} DERIVES D'ARSENIC ET D'ANTIMOINE. (A GAUCHE) : ESPECES $\{As_2W_{18}V^{IV}_3\}.D_{3H}$, (A DROITE) : ESPECE $\{Sb_2W_{18}V^{IV}_3\}.D_{3H}$. L'ANALYSE STRUCTURALE MONTRER QUE LE POLYANION A BASE D'ARSENIC AVAIT UNE CAVITE PLUS GRANDE (ENTRE LES UNITES DE KEGGIN TRIVACANTES) QUE LE POLYANION ANTIMONIQUE. DANS LA COURONNE DE TRIANGULAIRE DE VANADIUM, LA DISTANCE V-V DANS L'ENVELOPPEMENTAL-OXO DE LA STRUCTURE D_{3H} EST DE 5.3 Å. LES HETEROGROUPES SONT REPRESENTES EN SPACE-FILING. CODE COULEUR : CYAN : W ; ROUGE : O DU GROUPE OXO ; ROSE : CATIONS ALCALINS (K^+), VERT : V ; SPHERE NOIRE : AS ; ET SPHERE BRUNE : SB.....	123
FIGURE II-5. REPRESENTATION DU MODELE STRUCTURAL DU POLYANIONS $\{As^{III}_2W_{18}V^{IV}_3\}.C_{2V}$ DERIVE D'ARSENIC. L'ANALYSE STRUCTURALE MONTRER QUE LES POLYANIONS A BASE D'ARSENIC AVAIENT DES CAVITES PLUS GRANDES (ENTRE LES UNITES DE KEGGIN TRIVACANTES) QUE LES POLYANIONS ANTIMONIQUE. DANS LA COURONNE DE TRIANGULAIRE DE VANADIUM, LA DISTANCE V-V EST AFFECTEE PAR LA SYMETRIE DE LA STRUCTURE METAL-OXO (C_{2V} OU D_{3H}). LES HETEROGROUPES SONT REPRESENTES EN SPACE-FILING. CODE COULEUR : CYAN : W ; ROUGE : O DU GROUPE OXO, TURQUOISE : O DU GROUPE AQUO ; ROSE : CATIONS ALCALINS (Na^+), VERT : V ; SPHERE NOIRE : AS. ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIGURE II-6. SPECTRES INFRAROUGES DES POLYANIONS REDUITS ET OXYDES..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIGURE II-7. COMPARAISON DES SPECTRES RMN ^{183}W (A), ^{51}V (B), ^{17}O (C) DES POLYANIONS DE TYPE HERVE $[(VO)_3(XW_9O_{33})_2]^{9-}$ OU $X = As^{III}$ (SPECTRE BLEU) OU Sb^{III} (SPECTRE ROUGE). ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

- FIGURE II-8.** SPECTRE RMN ^{51}V ET ^{183}W DE LA CONVERSION DU POLYANION C_{2v} OXYDE DE TYPE HERVE C_{2v} $[(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (SPECTRE VERT) EN ESPECE D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ (SPECTRE ROUGE). CODE COULEUR : POLYEDRES GRIS CLAIR : UNITES OCTAEDRIQUES WO_6 , POLYEDRES GRIS : UNITES OCTAEDRIQUES WO_6 , POLYEDRES GRIS FONCE : UNITES OCTAEDRIQUES WO_6 , POLYEDRES VERTS : UNITES OCTAEDRIQUES WO_6 LIES AU VANADIUM HEXACOORDONNE, POLYEDRES MARRON CLAIR : UNITES OCTAEDRIQUES WO_6 SITUE ENTRE LE VANADIUM HEXACOORDONNE SPHERE ROUGE ET VANADIUM PYRAMIDAL CARRE, SPHERES ORANGE : V^{V} , SPHERES JAUNE : AS ET SPHERE TURQUOISE : O AQUO..... 129
- FIGURE II-9.** SPECTRES RMN ^{51}V DES SOLUTIONS DU POLYANION D_{3h} DE $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ AVEC X = As^{III} (GAUCHE) ET Sb^{III} (DROITE) EN FONCTION DU PH. L'ASTERISQUE INDIQUE LE PRODUIT DE DECOMPOSITION IDENTIFIE COMME ETANT CIS- $[\text{W}_4\text{V}_2\text{O}_{19}]^{4-}$ POM. 130
- FIGURE II-10. A/** CVS DES SOLUTIONS DE 2 mM DE $[(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$ A DIFFERENTES VALEURS DE PH (DE 0.3 A 4.5). VITESSE DE BALAYAGE : 10 mV/s. **FIGURE II-10B/.** VARIATION DES POTENTIELS APPARENTS DES DIFFERENTS EVENEMENTS REDOX EN FONCTION DE L'ACIDITE. LES POINTS EXPERIMENTAUX SONT REPRESENTES PAR DES CERCLES. LES SIX DIFFERENTS PROCESSUS REDOX IDENTIFIES SONT MARQUES PAR DES NUMEROS ROMAINS. LA DEPENDANCE AU PH DES EVENEMENTS REDOX I, III ET V EST D'ENVIRON -65 mV/UNITE DE PH..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
- FIGURE II-11.** (GAUCHE) : ÉVOLUTION DU SPECTRE ELECTRONIQUE DU POLYANION D_{3h} REDUIT $[(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ EN FONCTION DU PH, METTANT EN EVIDENCE LE DECALAGE VERS LE BLEU DES TRANSITIONS D-D DES CENTRES VANADIUM REDUITS LORSQUE LE PH BAISSSE. (DROITE) : ÉVOLUTION DES LONGUEURS D'ONDE DES MAXIMUMS D'ABSORPTION ASSOCIES AUX TRANSITIONS D-D. CETTE ETUDE PERMET D'ESTIMER LES PREMIERS RESULTATS DE L'ETUDE. L'EVOLUTION PERMET D'ESTIMER LA PREMIERE ET LA TROISIEME ACIDITE FAIBLE OBSERVEES A ENVIRON 0,7 ET 3. CES OBSERVATIONS SONT EN BON ACCORD AVEC LES VALEURS DETERMINEES PAR ELECTROCHIMIE. 133
- FIGURE II-12. A :** COMPARAISON DES VOLTAMMOGRAMMES CYCLIQUES DU POLYANION REDUIT C_{2v} $[(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ AVEC LE POLYANION REDUIT D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ A PH = 4,5. **B :** COMPARAISON DES VOLTAMMOGRAMMES CYCLIQUES DU POLYANION REDUIT C_{2v} $[(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ AVEC LE POLYANION REDUIT D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ A PH = 0,3. ET : CARBONE VITREUX ; REF : AG/AGCL ; CE : PT ; VITESSE DE BALAYAGE : 10 mV/s..... 134
- FIGURE II-13.** SCHEMA REACTIONNEL MONTRANT LA VOIE DE SYNTHESES ILLUSTRANT LA PREPARATION DU SANDWICH DE TYPE HERVE $\{\text{As}^{\text{III}}_2\text{W}_9\text{V}^{\text{IV}}_6\} \cdot \text{D}_{3d}$. CONTENANT UNE COURONNE HEXAGONALE DE $\text{V}=\text{O}$ ENTRE DEUX POMs TRIVACANTS DE TYPE $\{\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\}$. CODE COULEUR : OCTAEDRES GRIS : WO_6 ; SPHERE VERTE : V^{IV} ; SPHERE JAUNE : AS OU SB ; ET SPHERE ROUGE : O. 136
- FIGURE II-14.** (EN HAUT) STRUCTURES DES COMPOSES D_{3d} $[(\text{VO})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ ET D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$. (EN BAS) : STRUCTURE DES COURONNES DE VANADIUM AINSI QUE LES MODES DE LIAISON ENTRE LES CENTRES VANADIQUES ET TUNGSTIQUES. CODE COULEUR : OCTAEDRES GRIS : WO_6 ; SPHERE VERTE : V^{IV} ; SPHERE JAUNE : AS OU SB ; ET SPHERE ROUGE : O. **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
- FIGURE II-15.** SPECTRE INFRAROUGE DES POLYANIONS D_{3d} $[(\text{VO})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ ET D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ 138
- FIGURE II-16.** COMPARAISON DES VOLTAMMOGRAMMES CYCLIQUES DES POLYANIONS D_{3d} $[(\text{VO})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ ET D_{3h} $[(\text{VO})_3(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ A PH = 4,5 ET 1. ET : CARBONE VITREUX ; REF : AG/AGCL ; CE : PT ; VITESSE DE BALAYAGE : 10 mV/s. 138
- FIGURE II-17.** SPECTRES UV-VIS DE $[(\text{VO})_6(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ PENDANT L'OXYDATION CHIMIQUE, MONTRANT LES DIMINUTIONS DES BANDES D'ABSORPTION CARACTERISTIQUES LIEES AUX TRANSITIONS IVCT, SELON LE SCHEMA $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{W}^{\text{VI}}$ ($\lambda = 508$ nm) OU TRANSITIONS ELECTRONIQUE D-D DE V^{IV} ($\lambda = 645$ nm) ET EMERGENCE DE DEUX BANDES D'ABSORPTION A 370 nm ET 1 050 nm ($\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{W}^{\text{VI}}$)..... 140
- FIGURE II-18.** SCHEMA REACTIONNEL PERMETTANT LA PREPARATION DU KEGGIN MIXTE $[\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{39}]^{9/6-}$ COIFFE D'UNE TRIADE DE VANADIUM PYRAMIDALE CARREE. CODE COULEUR : OCTAEDRES GRIS : WO_6 ; PYRAMIDES ORANGE : $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ ET SPHERE ROUGE : O. 141
- FIGURE II-19.** GAUCHE/ MONOCRISTAUX DE $\text{K}_6[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{V}_3\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ OBTENUS APRES UNE NUIT. DROITE/ VUE D'UN CRISTAL (TAILLE : 1 cm) OBTENU APRES UNE SEMAINE..... 142
- FIGURE II-20.** REPRESENTATIONS BOULE ET BATON DE L'ANION $\alpha\text{-}(1,4,9)\text{-}[\text{AsW}_9\text{V}_3\text{O}_{39}]^{6-}$. A) ANALYSE EXPERIMENTALE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X MONTRANT UNE SITUATION DESORDONNEE OU LES TRIADES $\{\text{V}_3\}$, $\{\text{W}_3\}$ ET LE GROUPE TRIGONAL $\{\text{AsO}_3\}$ SONT DISTRIBUES STATISTIQUEMENT SUR LES QUATRE POSITIONS TETRAEDRIQUES. B) STRUCTURE CALCULEE MONTRANT LA COIFFE DE LA TRIADE DE VANADIUM FERMANT L'UNITE $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ ET INTERAGISSANT AVEC LA PAIRE D'ELECTRONS SOLITAIRE PORTEE PAR L'ATOME D'AS(III) CENTRAL..... 144
- FIGURE II-21.** COMPARAISON DES SPECTRES INFRAROUGE DES POLYANIONS DE TYPE KEGGIN $\alpha\text{-}(1,2,3)\text{-}[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{6-}$, $\alpha\text{-}(1,4,9)\text{-}[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{V}_3\text{O}_{39}]^{6-}$, ET DU COMPOSE DE TYPE HERVE $[(\text{VO})_3(\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$. **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

- FIGURE II-22.** COMPARISON DU SPECTRE XPS DU POLYANION DE TYPE B $\{As^{III}W_9V^V_3\}$ (ROUGE) AVEC CELUI DU DERIVE TYPE A $\{As^VW_9V^V_3\}$. LA ZONE SPECTRAL CORRESPOND AUX ENERGIES DE LIAISON DE L'ARSENIC. **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
- FIGURE II-23.** COMPARAISON DES SPECTRES RMN ^{51}V DES POLYANIONS DE TYPE KEGGIN α - $(1,2,3)$ - $[As^VW_9V^V_3O_{40}]^{6-}$, α - $(1,4,9)$ - $[As^{III}W_9V^V_3O_{39}]^{6-}$, ET DU COMPOSE DE TYPE HERVE $[(V^VO)_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{9-}$. LES SPECTRES ONT ETE ENREGISTRES A 21°C. LA CONCENTRATION EN POM ETAIT DE 23.33 MM..... 148
- FIGURE II-24.** COMPARAISON DES SPECTRES RMN ^{183}W DES POLYANIONS DE TYPE KEGGIN α - $(1,2,3)$ - $[As^VW_9V^V_3O_{40}]^{6-}$, α - $(1,4,9)$ - $[As^{III}W_9V^V_3O_{39}]^{6-}$, ET DU COMPOSE DE TYPE HERVE $[(V^VO)_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{9-}$. LES SPECTRES ONT ETE ENREGISTRES A 21°C. LA CONCENTRATION EN POM ETAIT DE 208.33 MM..... 149
- FIGURE II-25.** REPRESENTATIONS POLYEDRIQUE DES TROIS ESPECES ILLUSTRANT DES DIFFERENTS SITES DE OXYGENE.. 150
- FIGURE II-26.** COMPARAISON DES SPECTRES RMN ^{17}O DES POLYANIONS DE TYPE KEGGIN α - $(1,2,3)$ - $[As^VW_9V^V_3O_{40}]^{6-}$, α - $(1,4,9)$ - $[As^{III}W_9V^V_3O_{39}]^{6-}$, ET DU COMPOSE DE TYPE HERVE $[(V^VO)_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{9-}$. LES SPECTRES ONT ETE ENREGISTRES A 21°C. LA CONCENTRATION EN POM ETAIT DE 208.33 MM..... 150
- FIGURE II-27** SPECTRES RMN ^{51}V DES SOLUTIONS DU COMPOSE $\{As^{III}W_9V^V_3\}$ ET LA VARIATION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DU ^{51}V EN FONCTION DU PH. 151
- FIGURE II-28.** COMPARAISON DES VOLTAMMOGRAMMES CYCLIQUES DES POLYANIONS α - $(1,2,3)$ - $[A-AsW_9V_3O_{40}]^{6-}$ ET B- α - $(1,4,9)$ - $[A-AsW_9V_3O_{39}]^{6-}$ ET $[(VO)_3(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ DANS UN TAMPON ACETATE A PH = 4,5. [POM]=1MM, ET : CARBONE VITREUX ; REF : Ag/AgCl ; CE : Pt ; VITESSE DE BALAYAGE : 10 mV/s. 153
- FIGURE II-29.** SPECTRES UV-VIS DE B-A- $(1,4,9)$ - $[AsW_9V_3O_{39}]^{9-}$ PENDANT LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE, MONTRANT LES DIMINUTIONS ET LES AUGMENTATIONS DES BANDES D'ABSORPTION CARACTERISTIQUES LIEES AUX TRANSITIONS IVCT, SELON LE SCHEMA $V^V \rightarrow W^VI$ ($\lambda = 360$ nm), TRANSITIONS ELECTRONIQUE D-D DE V^{IV} ($\lambda = 850$ nm) ET $V^{IV} \rightarrow V^V$ ($\lambda = 1152$ nm) ET LES COEFFICIENTS D'ABSORPTION MOLAIRE MOYENS DES BANDES CARACTERISTIQUES DU POLYANION DIMINUENT LINEAIREMENT AVEC L'OXYDATION DES CENTRES DE V^{IV} 154

Annexe 1

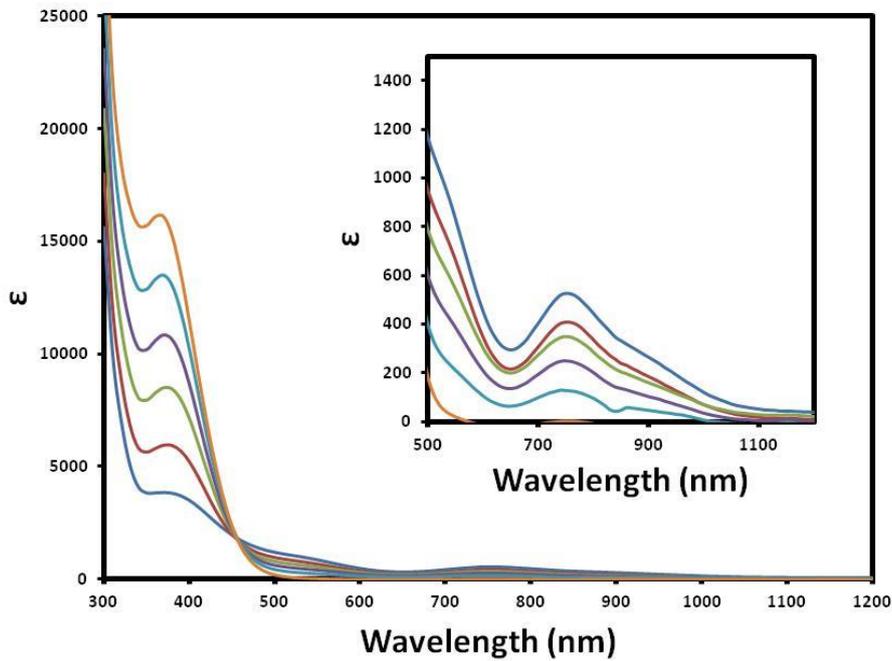


Figure A1-1. Spectres UV-vis de $[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2]^{12-}$ pendant l'oxydation électrochimique

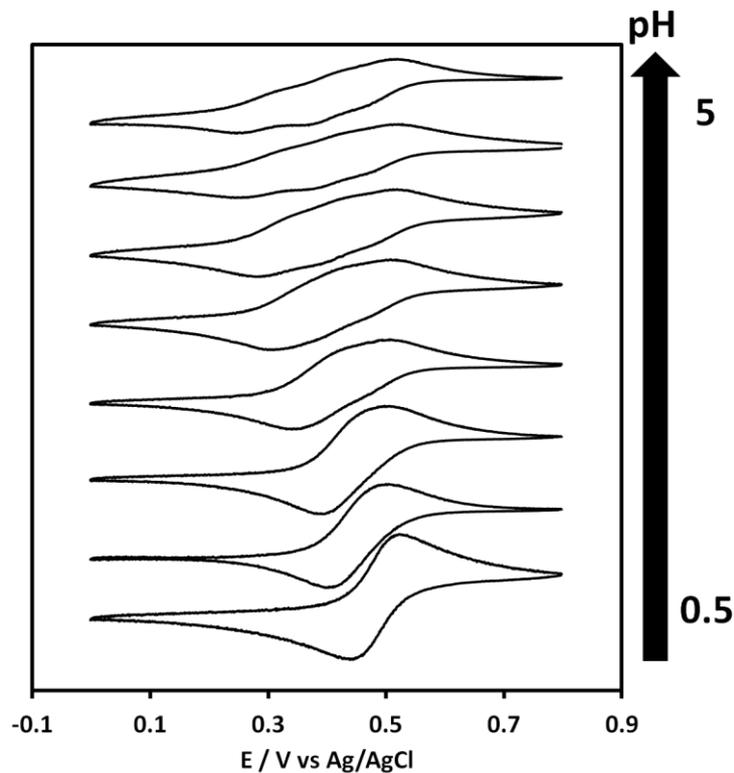


Figure A1-2. Variation des CVs des solutions de $[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2]^{9-}$ (2 mM) à différentes valeurs de pH 0,5-5. Vitesse de balayage : 10 mV/s ; WE = carbone vitreux ; électrode de référence = Ag/AgCl.

ANNEXE-CHAPITRE II

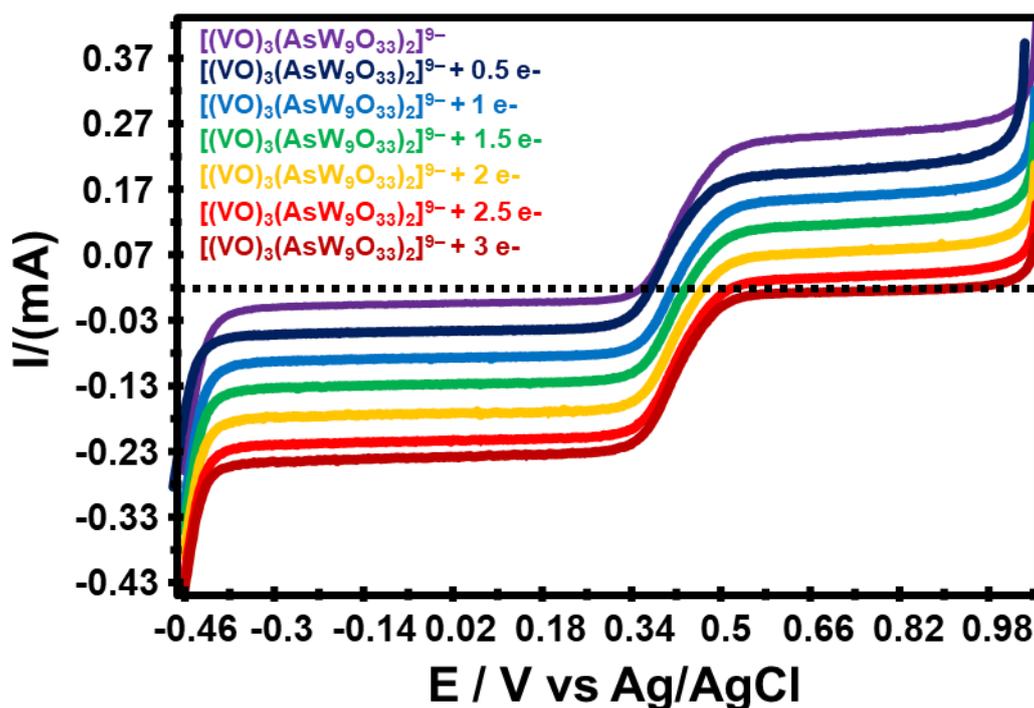


Figure A1-3. Évolution de la vague polarographique en régime permanent pendant l'électrolyse en masse d'une solution aqueuse acide (pH= 1) contenant le polyanion D_{3h} $[(VO)_3(AsW_9O_{33})_2]^{9-}$ avec différents niveaux de réduction. Cette étude indique que l'événement redox observé a impliqué trois électrons. ET : électrode rotative en carbone vitreux (2000 XPS) ; REF : Ag/AgCl ; CE : Pt ; vitesse de balayage : 100 mV/s ; pH= 1.

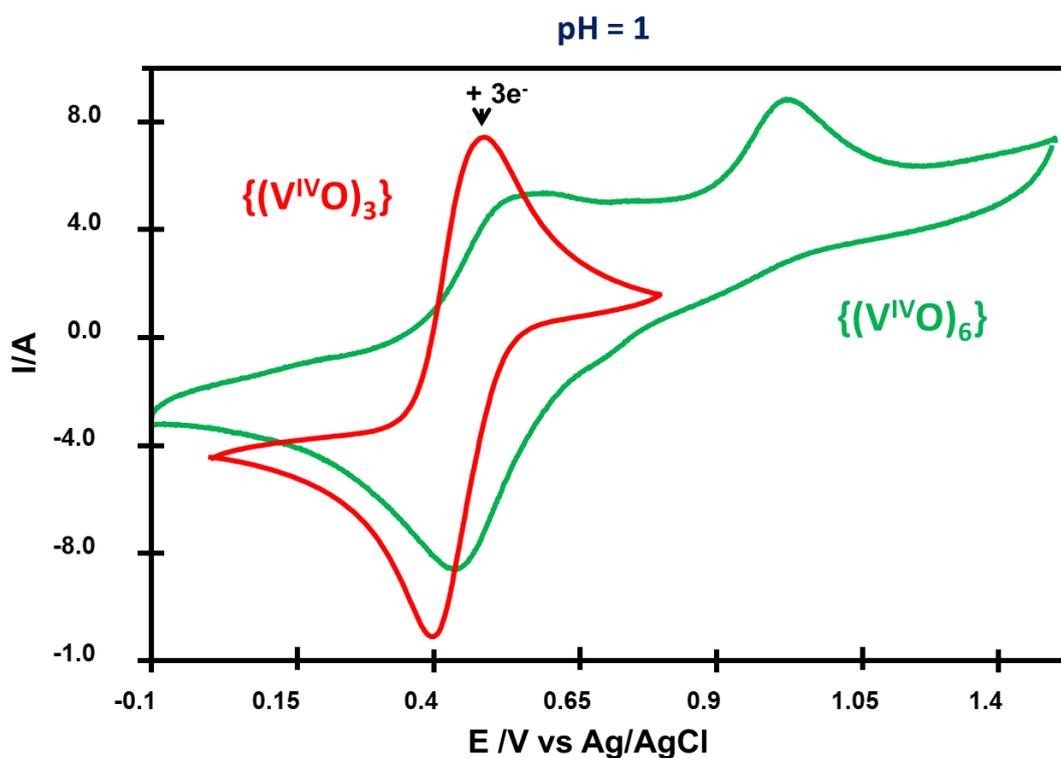


Figure A1-4. Comparaison des voltammogrammes cycliques des polyanions D_{3d} $[(VO)_6(XW_9O_{33})_2]^{6-}$ et D_{3h} $[(VO)_3(XW_9O_{33})_2]^{12-}$ à pH = 1. ET : carbone vitreux ; REF : Ag/AgCl ; CE : Pt ; Vitesse de balayage : 10 mV/s.

ANNEXE-CHAPITRE II

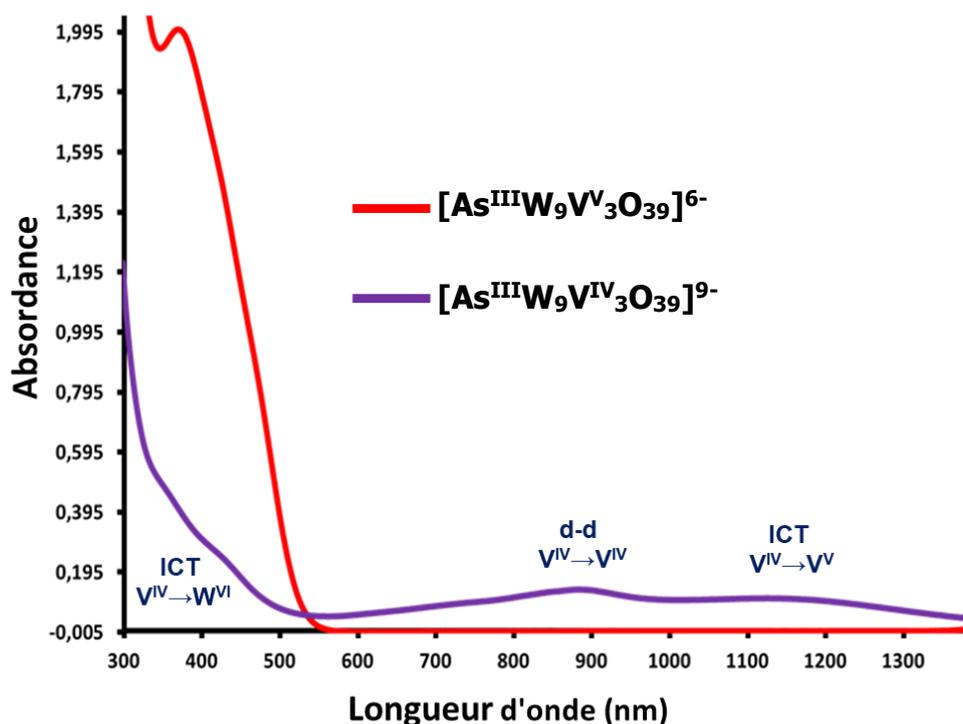


Figure A1-5. Comparaison des spectres UV-vis des polyanions $[\text{AsW}_9\text{V}_3\text{O}_{39}]^{9/6-}$

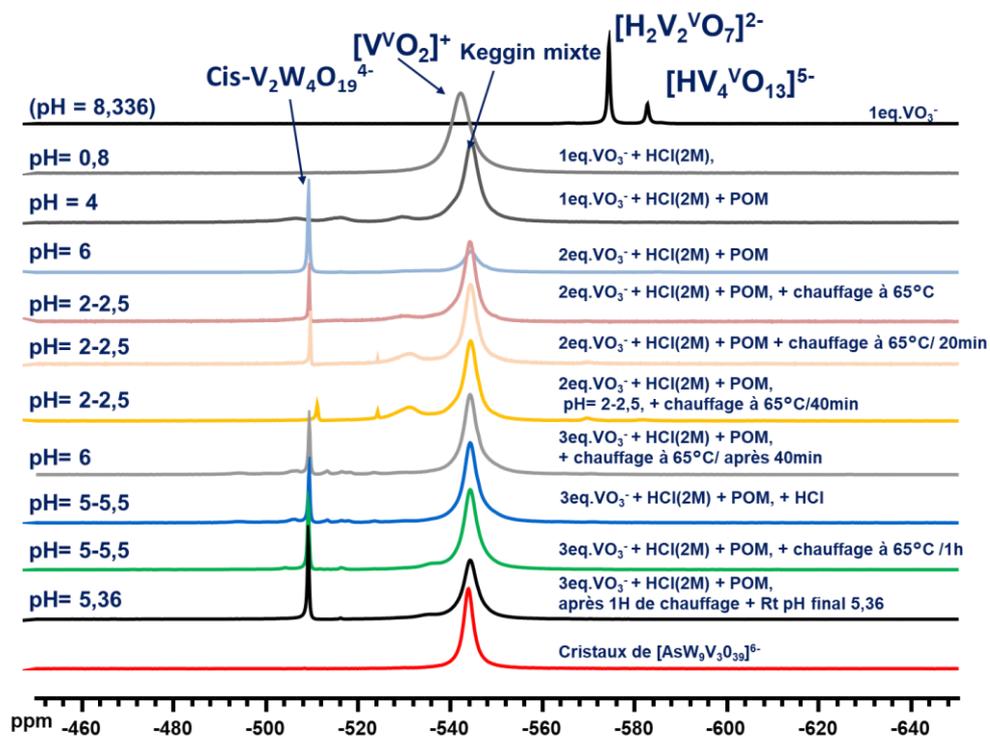


Figure A1-6. Suivi par la spectroscopie RMN ^{51}V du processus de condensation des ions vanadates en présence de l'anion trivalent de type B.

ANNEXE-CHAPITRE II

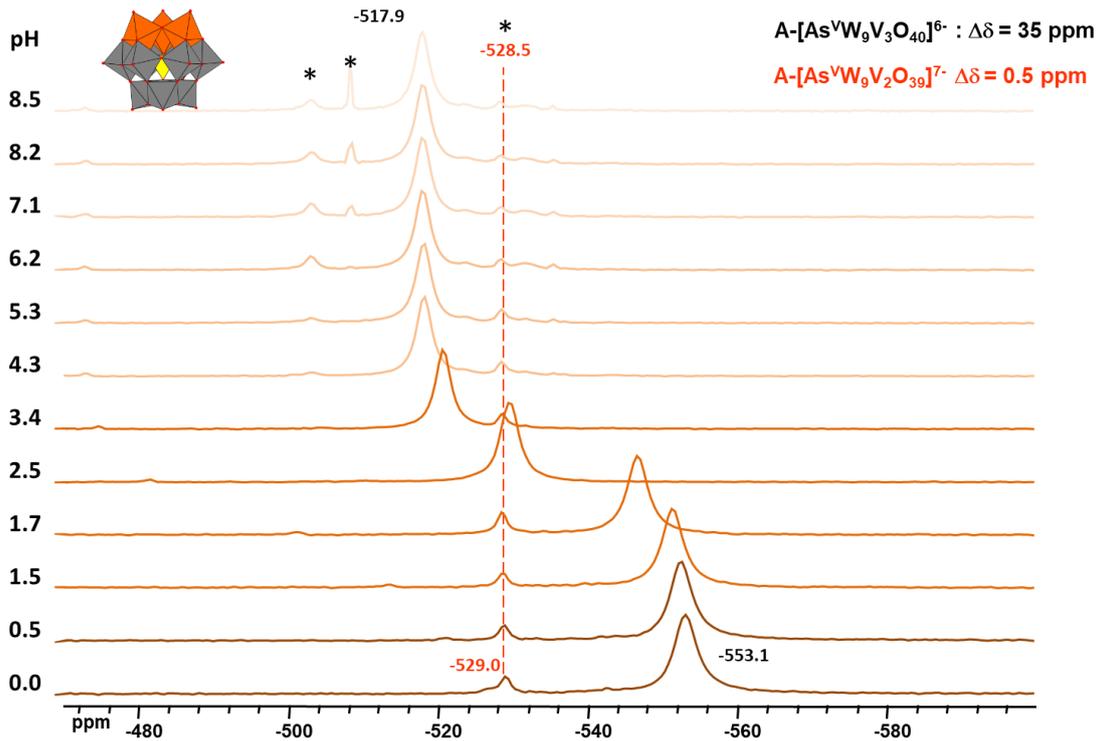


Figure A1-7. Spectres RMN ^{51}V des solutions du polyanion A- α -(1,2,3)- $[\text{AsW}_9\text{O}_{40}]^{6-}$ en fonction du pH. Les astérisques indiquent les produits de décomposition identifiés A- $[\text{AsW}_9\text{V}_2\text{O}_{39}]^{7-}$ et non identifiés du POM.

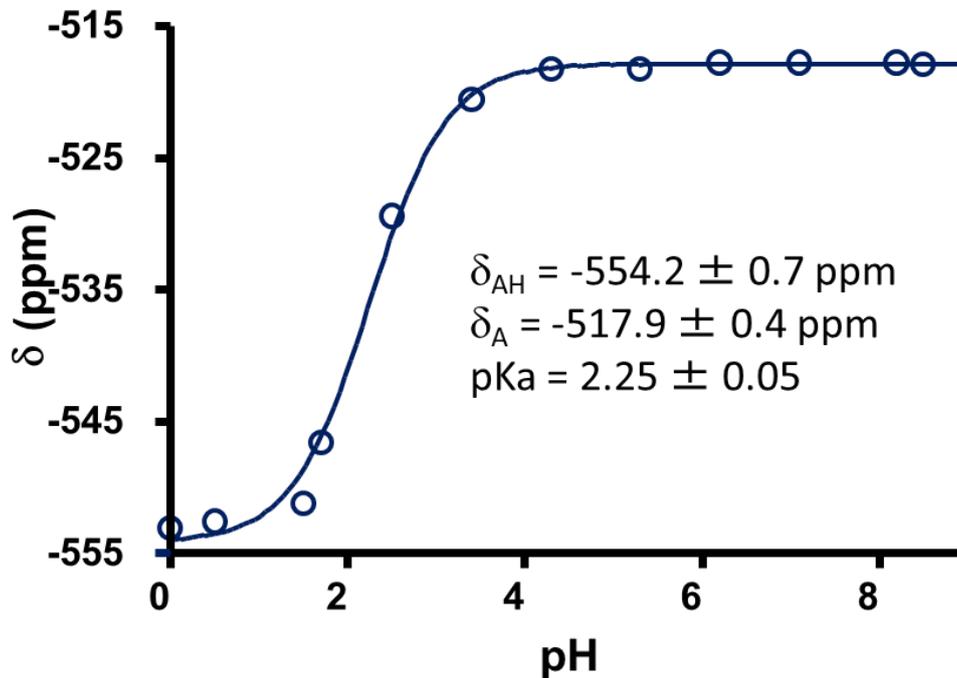


Figure A1-8. Courbe de la variation du déplacement chimique du ^{51}V dans les solutions du polyanion B- α -(1,4,9)- $[\text{AsW}_9\text{O}_{39}]^{6-}$ en fonction du pH.

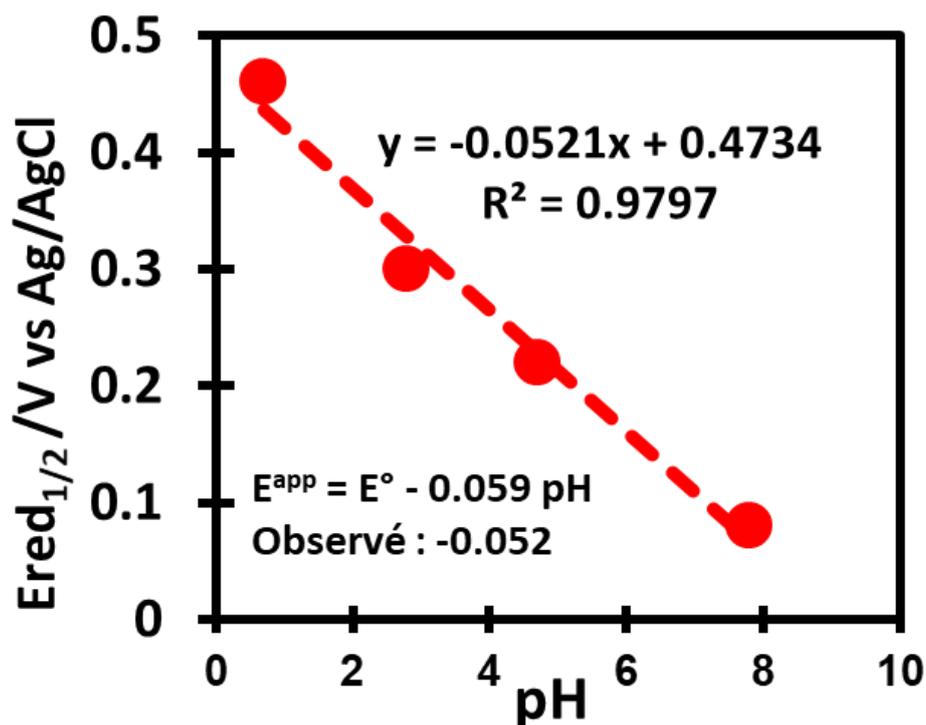


Figure A1-9 Variation des potentiels apparents redox en fonction du pH. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles. La dépendance au pH du processus redox est d'environ -52 mV/unité de pH.

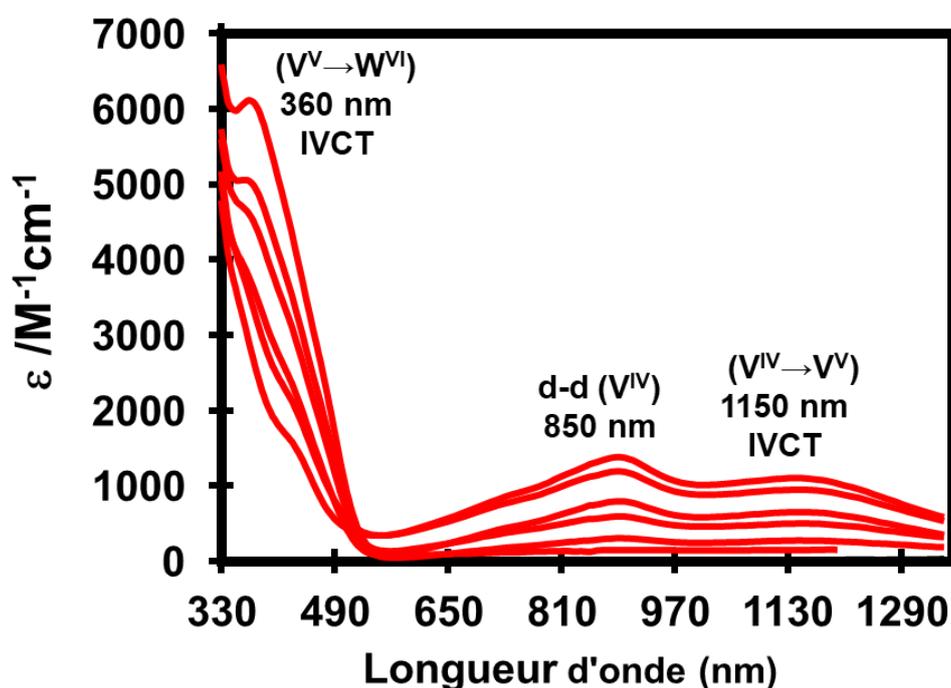


Figure A1-10. Spectres UV-vis de $B\text{-}\alpha\text{-(1,4,9)-[AsW}_9\text{V}_3\text{O}_{39}]^{9-}$ pendant la réduction électrochimique, montrant les diminutions et les augmentations des bandes d'absorption caractéristiques liées aux transitions IVCT, selon le schéma $V^V \rightarrow W^{VI}$ ($\lambda = 360 \text{ nm}$), transitions électroniques d-d de V^{IV} ($\lambda = 850 \text{ nm}$) et $V^{IV} \rightarrow V^V$ ($\lambda = 1152 \text{ nm}$). Les coefficients d'absorption molaire moyens des bandes caractéristiques du polyanion diminuent linéairement avec l'oxydation des centres de V^{IV} .

ANNEXE-CHAPITRE II

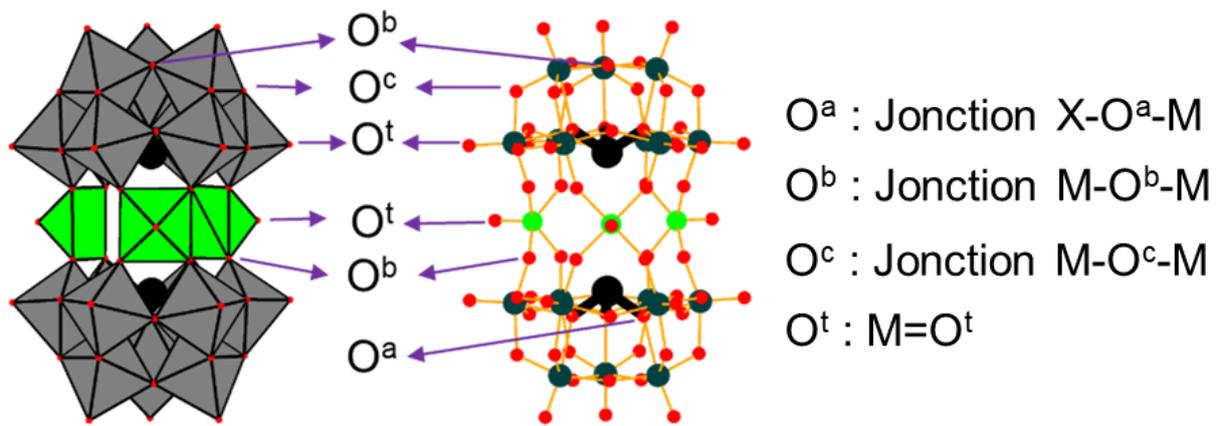
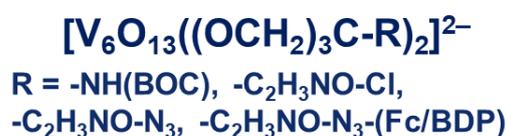
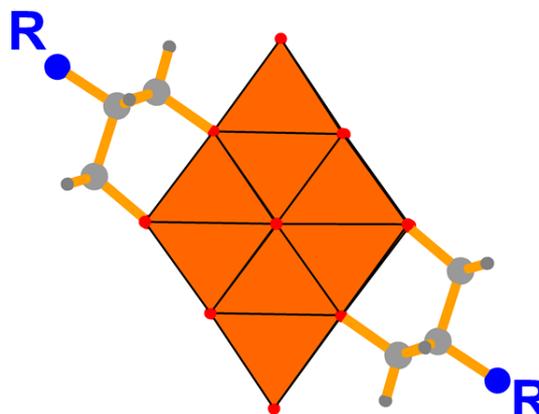


Figure A1-11. Représentation polyédrique et boule-et-bâton d'un dérivé de polyanion sandwich de type Hervé présentant différents types de vibrateurs.

**-CHAPITRE III -
SYNTHÈSE DE
POLYOXOVANADATES
HYBRIDES «POST-
FONCTIONNALISABLES» DE
TYPE LINDQVIST**

RÉSUMÉ CHAPITRE III

Ce troisième chapitre traite de la synthèse de 4 nouveaux polyoxovanadates hybrides et de leur caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal, RMN multi-noyaux, spectroscopie infrarouge et voltammétrie cyclique. L'ensemble de ces polyoxométallates hybrides sont construits à partir du motif inorganique $\{V_6O_{19}\}$ stabilisé par deux ligands trialkoxydes. Dans un premier temps, nous présenterons une approche basée sur la protection/déprotection par un groupement BOC (tert-butylloxycarbyle), qui permet l'obtention d'hexavanadate ayant deux fonctions amine qui pourra servir à l'élaboration de nombreux composés via des processus de post-fonctionnalisation. La seconde partie de ce chapitre présente l'élaboration d'un hexavanadate portant deux fonctions azoture. Dans cette partie nous montrons également que ce POM hybride peut être facilement post-fonctionnalisé en utilisant des réactions dites de « chimie click » avec des groupements électro-actifs tels que le ferrocène, mais aussi photo-actifs comme les dérivés BODIPY.



I. Introduction

Jusqu'à présent, bien que de nombreuses structures de POMs hybrides aient été rapportés dans la littérature, peu d'entre eux peuvent faire l'objet de processus spécifiques et sélectifs dits de post-fonctionnalisation. Ces systèmes hybrides « post-fonctionnalisables » constituent des plateformes de synthèse permettant d'associer de manière covalente ces unités POMs à des patches portant une ou des propriétés spécifiques. Ce type de démarche offre la possibilité de concevoir « à façon » des systèmes multifonctionnels à base de POMs.

Au début des années 90, Zubieta a montré que la réaction de divers ligands trisalkoxydes ((OH-CH₂)₃C-R) où R est un groupement fonctionnel avec l'anion décavanadate [V₁₀O₂₈]⁶⁻ en milieu organique conduit à la formation du polyanion [V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-R}₂]²⁻ présentant une structure de type Lindqvist.¹⁻³ En suivant cette procédure, de nombreux hexavanadates hybrides ont ainsi été préparés avec de bons rendements. En revanche, l'obtention de l'ion hexavanadate [V₆O₁₃{(OCH₂)₃C-NH₂]₂²⁻ à partir de la réaction du ligand tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS) avec l'ion décavanadate dans du diméthylacétamide (DMA) est difficile et ne conduit qu'à de très faibles rendements (< 6 %).⁴ Le groupement fonctionnel -NH₂ étant très pratique pour la post-fonctionnalisation des POMs,⁴⁻⁸ le groupe de Wei a proposé une voie de synthèse alternative de l'anion [V₆O₁₃{(OCH₂)₃CNH₂]₂²⁻. Leur stratégie en trois étapes, consiste tout d'abord à protéger le groupement amino du TRIS *via* la formation d'un oxazolidine en faisant réagir le TRIS avec l'anisaldéhyde. Le composé qui en résulte est ensuite mis à réagir avec le décavanadate, conduisant au composé hexavanadate fonctionnalisé par deux ligands trisalkoxydes. Au cours de cette étape, l'hétérocycle oxazolidine s'ouvre pour donner une imine qui sera hydrolysée dans la dernière étape de manière à récupérer la fonction amine.⁹ Bien que les auteurs revendiquent que cette approche permet l'obtention du composé [V₆O₁₃{(OCH₂)₃CNH₂]₂²⁻ avec un bon rendement, l'analyse de la partie expérimentale suggère un rendement encore trop faible (15%) pour que ce composé puisse être utilisé comme plateforme de synthèse.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes orientés vers un groupement protecteur: le groupe fonctionnel tert-butoxycarbone (BOC) qui est couramment utilisé pour la protection des amines.¹⁰ Dans ce chapitre, nous montrons que la méthodologie de synthèse basée sur le groupe protecteur BOC est une voie de

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

synthèse efficace permettant non-seulement l'obtention de l'anion Lindqvist $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_2\}_2]^{2-}$ (noté **V₆-NH₂**) avec un bon rendement (50 %), mais aussi la caractérisation structurale du composé intermédiaire $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CNH-BOC\}_2]^{2-}$ (noté **V₆-NH(BOC)**).

Outre le groupement -NH₂, le groupement -N₃ est également très intéressant pour la post-fonctionnalisation des POMs, puisque l'ion azoture peut ensuite facilement réagir avec un groupement alcyne au travers d'une réaction de cycloaddition catalysée par le cuivre (I). Cette réaction de chimie click a connu un énorme succès en chimie organique grâce à sa haute sélectivité, sa rapidité, ses rendements élevés et l'absence de réactions secondaires. A ce jour, seul l'anion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-CH_2-N_3\}_2]^{2-}$ avec deux groupes azoture a été rapporté.¹¹⁻¹³ Il est obtenu en trois étapes : i) préparation de l'ion Lindqvist $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-CH_2-OH\}_2]^{2-}$ fonctionnalisé avec deux ligands pentaérythritol, ii) puis tosylation de ce dérivé en utilisant le chlorure de 4-toluènesulfonyle, et finalement iii) l'obtention du composé d'intérêt assurée par une substitution nucléophile en présence d'un excès d'azoture de sodium. Cette approche nécessitant de multiples étapes de synthèses et de purifications conduit à des rendements modestes d'environ 40%.

Dans ce chapitre, nous étudierons une nouvelle voie pour l'élaboration de l'ion hexavanadate $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3\}_2]^{2-}$ (noté **V₆-C₂H₃NO-N₃**) présentant deux fonctions azoture. Notre approche s'inspire des travaux de T. Parac-Vogt sur la fonctionnalisation du POM de type Dawson $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$.¹⁴ Leur méthodologie fait intervenir dans un premier temps le greffage d'un ligand trisalkoxyde C₆H₁₂NO₄Cl contenant un groupement chloroacétamide sur le POM, puis dans un second temps la substitution de la fonction chlorure par un groupement azoture. Nous rapportons ici la méthodologie de synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des RX et RMN multi-noyaux du composé **V₆-C₂H₃NO-N₃** ainsi que celle du composé intermédiaire $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$ (noté **V₆-C₂H₃NO-Cl**). Nous montrerons également que le composé **V₆-C₂H₃NO-N₃** est facilement post-fonctionnalisable à partir de réactions « click », permettant par exemple le greffage d'un motif électro-actif à base de ferrocène.

II. Partie expérimentale

Les composés $\text{TBA}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$,¹⁵ $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{R}\}_2]$ (avec R : $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$), $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2-\text{OH}\}_2]$,¹⁶ N-(tert-butyloxycarbonyl)-2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol (noté par la suite Tris-NH(BOC)),¹⁷ et 2-chloro-N-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxyméthyl)propan-2-yl)acétamide $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}$, Tris-Cl)^{18,19} ont été préparés suivant les procédures rapportées dans la littérature, puis caractérisés par IR et RMN. Le composé BODIPY-alcyne a été préparé par M^{me} Chahinez BESBES lors de son stage de Master 2 co-encadrée par le Dr. Emmanuel ALLARD, Maître de Conférences à l'ILV.

II.1 Préparation du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}(\text{BOC})\}_2]\cdot 2\text{DMA}$

Dans un ballon de 150 mL, 6.24 g de $\text{TBA}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (3.7 mmol) et 2.49 g de Tris-NH(BOC) (11.2 mmol) sont dissous dans 75 ml de DMA sous agitation vigoureuse. La solution orange est protégée de la lumière à l'aide d'une feuille d'aluminium. Sous agitation, le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 48 heures. Après refroidissement à température ambiante, la solution est filtrée sur Büchner. La diffusion lente d'éther diéthylique au filtrat rouge-orangé conduit à la cristallisation d'environ 5 grammes de $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}(\text{BOC})\}_2]\cdot 2\text{DMA}$ sous la forme d'aiguilles rouges. Le produit est isolé par filtration. Rendement : 50 % sur la base du vanadium. Anal. Calc. (trouvé) pour $\text{C}_{56}\text{H}_{122}\text{N}_6\text{O}_{25}\text{V}_6$: C, 42.4 (42.3) ; H, 7.7 (7.4) ; N, 5.3 (5.1) ; V, 19.3 (18.9).

II.2 Préparation du composé $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}(\text{BOC})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le composé est obtenu par métathèse à partir du sel de TBA.

Dans un bécher de 50 mL, 500 mg de $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}(\text{BOC})\}_2]\cdot 2\text{DMA}$ (0.31 mmol) sont dissous dans 10 mL d'acétonitrile. A cette solution rougeâtre est ajoutée goutte à goutte 5 mL d'acétonitrile contenant 2 g de perchlorate de sodium hydraté (16 mmol). L'ajout s'effectue sous agitation vigoureuse. Un précipité orange foncé se forme immédiatement dès l'ajout des premières gouttes. L'agitation est maintenue pendant 2 heures, puis le mélange réactionnel est centrifugé (5000 rpm).

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

Environ 350 mg de $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH(BOC)}\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.27 mmol) sont récupérés et lavés abondamment avec de l'acétonitrile et de l'éther diéthylique. Rendement : 87% sur la base du vanadium. Anal. Calcd. (trouvé) pour $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{29}\text{V}_6$: C, 19.7 (18.6) ; H, 4.0 (4.25) ; N, 2.5 (2.6) ; Na, 4.16 (3.97); V, 27.7 (25.7).

II.3 Préparation du composé $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH}_3\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans un bécher de 50 ml, 350 mg de $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH(BOC)}\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 15 ml d'eau. A cette solution agitée vigoureusement, 5.5 mL de HCl concentré (37 %) sont ajoutés lentement, conduisant ainsi à la formation d'un précipité rouge. Après 24 heures, le solide est récupéré par centrifugation et lavé abondamment avec de l'acétonitrile. Une fois séché, le produit solide est ajouté à environ 10 mL d'eau, puis une solution aqueuse d'ammoniac (25 %) est ajoutée jusqu'à obtention d'une solution translucide (pH ~ 9). L'évaporation de cette solution conduit à la cristallisation du composé $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH}_3\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'analyse par diffraction des rayons X montre que le composé est le même que celui rapporté par l'équipe de Wei.¹⁰

II.4 Préparation du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}\}_2]$

Dans un ballon de 100 mL, 6 g de $\text{TBA}_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (3.48 mmol) et 2.11 g de 2-chloro-N-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxyméthyl)propan-2-yl)acétamide (10.67 mmol) sont dissous dans 50 mL de DMA sous agitation vigoureuse. La solution est ensuite portée à reflux pendant 24 heures. Durant ce traitement, l'agitation est maintenue et la solution est protégée de la lumière sous agitation. Après refroidissement, une solution vert foncé est obtenue. Cette dernière est filtrée sur Büchner. La diffusion lente d'éther diéthylique au filtrat conduit à la cristallisation de 2.4 g du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH-CO-CH}_2\text{-Cl}\}_2]$ (noté $\text{TBA}_2\cdot\mathbf{V}_6\text{-C}_2\mathbf{H}_3\mathbf{NO-Cl}$). Le solide orange est isolé par filtration sur Büchner, lavé abondamment avec de l'eau distillée, de l'acétone, et enfin avec de l'éther diéthylique, puis séché à l'air. Rendement : ~50% sur la base du vanadium.

II.5 Préparation du composé $TBA_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3)_2]$

Dans un ballon de 250 mL, 2.8 g de $TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]$ (2 mmol) et 0.97 g (14.92 mmol) de NaN_3 sont dissous dans 70 mL de DMF anhydre. Sous agitation, la solution est portée à reflux pendant 48h. La solution est ensuite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est ensuite placé sous agitation dans 100 mL d'eau distillée pendant 30 minutes. Cette étape permet de dissoudre l'excès de NaN_3 mais aussi le $NaCl$ formé durant la réaction. Le mélange est filtré sur Büchner puis rincé avec de l'éther diéthylique. La poudre jaune obtenue est recristallisée dans un minimum d'acétonitrile. Après 3 jours, 1.6 g de cristaux orange de formule chimique $TBA_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3)_2]$ (noté $TBA_2.V_6-C_2H_3NO-N_3$) sont isolés par filtration. Rendement : 60 % sur la base du vanadium.

II.6 Préparation du composé $TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3(FC)\}_2]$

Dans un ballon bicol de 100 mL, 100 mg de $TBA_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3)_2]$ (0.0714 mmol) et 60 mg (0.2855 mmol) d'ethynylferrocène $C_{12}H_{14}Fe$ (noté FC) sont dissous dans 30 mL d'acétonitrile fraîchement distillée. Le mélange obtenu est agité puis dégazé sous argon pendant 15 minutes. Ensuite, 6.8 mg d'iodure cuivreux (CuI) (0.0359 mmol) et 13 μL de *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA ; 0.0714 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange réactionnel est maintenu sous atmosphère inerte et agité à température ambiante pendant 48 heures. A ce stade la solution orange est trouble. 10 mL d'acétonitrile et 60 mL de DCM sont versés dans le ballon contenant le produit. Le mélange réactionnel est ensuite filtré puis versé dans une ampoule à décanter. Un lavage est réalisé avec trois fois 25 mL d'une solution aqueuse à 0.25 % en NH_4OH . Cette procédure permet d'extraire dans la phase aqueuse les ions $Cu(I)$, utilisés comme catalyseur dans la réaction de chimie click. La phase organique a été séparée et évaporée. Le solide obtenu a été purifié à l'aide d'un Soxhlet (solvant d'éther diéthylique). Enfin, le solide pur a été isolé, séché et recristallisé dans un minimum de DMF, suivi une diffusion lente d'éther diéthylique. 55 mg de $TBA_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3(FC))_2]$ ont été récupérés sous forme de cristaux orange. Rendement : ~ 50% sur la base du vanadium.

II.7 Préparation du composé $TBA_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3(BDP))_2]$

Dans un ballon bicol de 100 mL, 60.2 mg de $TBA_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3)_2]$ (0.043 mmol) et 45 mg de BODIPY-alkyne (0.289 mmol) (noté BDP) ont été dissous dans 30 mL d'acétonitrile distillé. Le mélange est dégazé à l'argon pendant 15 minutes sous agitation. Puis, 4 mg de CuI (0.0215 mmol) et 8 μ L de DIPEA (0.043 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière pendant 48 heures. La solution est concentrée, puis 50 mL de DCM ont été additionnés à la solution restante. Le produit est ensuite filtré et versé dans une ampoule à décanter. Enfin, un lavage est réalisé avec trois fois 25 mL d'une solution aqueuse à 0.25 % en NH_4OH . Cette procédure permet d'extraire dans la phase aqueuse les ions Cu(I), utilisés comme catalyseur dans la réaction de chimie click. La phase organique a été séparée et évaporée. Le solide est récupéré et purifié à l'aide d'un Soxhlet (solvant : éther diéthylique), puis passé sur une colonne d'exclusion stérique (gel Biorad SX1, solvant : DMF). La seconde fraction (orange fluorescent) est récupérée et évaporée, puis lavée à l'éther et séchée. Environ 50 mg sont récupérés (rendement \sim 65%).

III. Synthèse, caractérisation et déprotection des fonctions amine du polyanion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2]^{2-}$

III.1 Synthèse du composé $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \bullet 2DMA$

La stratégie de synthèse est présentée sur la **Figure III-1**. En amont de la synthèse du composé $TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2] \bullet 2DMA$ (noté $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \bullet 2DMA$), il a été nécessaire de préparer le ligand Tris-NH(BOC). Pour ce faire, nous avons utilisé le protocole rapporté par l'équipe de R. Kaplánek.⁴¹ Le ligand Tris-NH(BOC) est facilement obtenu en faisant réagir un équivalent de 2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol avec du di-*tert*-butyl dicarbonate dans du méthanol à température ambiante. L'hexavanadate hybride $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \bullet 2DMA$ a été préparé en faisant réagir le ligand Tris-NH(BOC) avec le décavanadate $TBA_3[H_3V_{10}O_{28}]$ dans le DMA à reflux pendant 48 heures, puis cristallisé par diffusion lente d'éther

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

diéthylique (rendement : 50%). Le composé a été caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal, par spectroscopie FT-IR et en solution par RMN multi-noyaux.

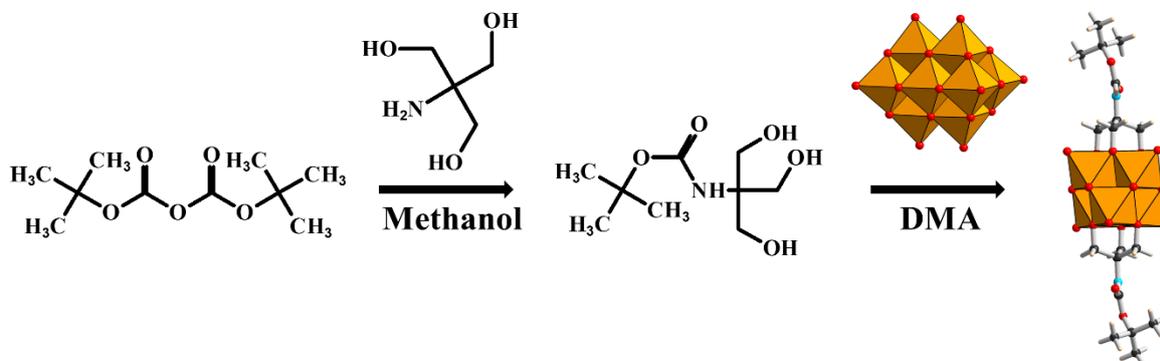


Figure III-1. Illustration de la stratégie de synthèse conduisant à la formation du polyanion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2]^{2-}$.

III.2 Description structurale du composé $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$ par diffraction des rayons X

L'analyse des clichés de diffraction des rayons X sur monocristal a montré que le composé $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$ cristallise dans une maille monoclinique suivant le groupe d'espace $P2_1/c$. Les principales données cristallographiques sont reportées dans le **Tableau III-1**. Le centre de symétrie se situe sur l'oxygène central de l'ion hexavanadate, par conséquent l'unité asymétrique est constituée d'une moitié de

Tableau III-1. Données cristallographiques du composé $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$

Composé	$TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	14.8061(3)
$b / \text{Å}$	10.8895(3)
$c / \text{Å}$	24.3085(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	101.0590(10)
$\gamma / ^\circ$	90
Volume / Å^3	3 846.50(16)
Z	2
R_{int}	0.0399
R_1	0.0501
wR_2	0.1364

dans lequel les six centres de vanadium forment un octaèdre et deux ligands trialkoxydes occupent deux faces opposées du polyanion. Les paramètres structuraux du motif inorganique $\{V_6O_{19}\}$ dans le composé $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$ sont similaires à ceux précédemment observés dans la littérature.⁹ Le polyèdre de coordination de chaque centre vanadium est un octaèdre déformé, dans lesquels la plus courte distance V-O (1.600(2)-1.606(2) Å) est observée avec les atomes

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

d'oxygène terminaux O^t et la plus longue (2.2251(4)-2.2492(4) Å) avec l'atome d'oxygène central. La longueur de la liaison entre les atomes de vanadium et les atomes d'oxygène de pont μ_2 est comprise entre 1,802(2) et 1,854(2) Å, tandis que les distances V-O observées avec les atomes d'oxygène alkoxy de pontage μ_2 sont légèrement plus longues (2 000(2)-2.038(2) Å).

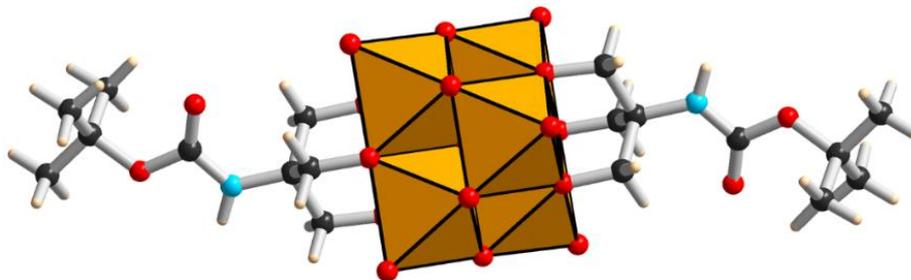


Figure III-2. Représentation structurale du polyanion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2]^{2-}$. Polyèdre orange : VO_6 ; sphère rouge : oxygène ; sphère noire : carbone ; sphère bleue : azote ; sphère beige : hydrogène

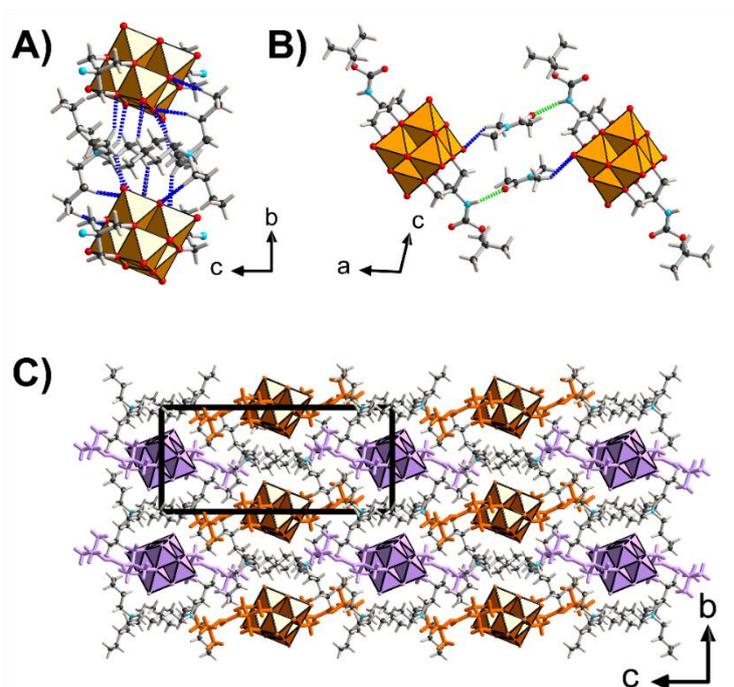


Figure III-3. A/ Représentation structurale montrant les interactions entre les polyanions et les cations TBA^+ où une paire de TBA^+ relie deux ions hexavanadate le long de l'axe b. Lignes pointillées bleues : contacts supramoléculaires entre les atomes d'hydrogène des chaînes alkyle du TBA^+ et les atomes d'oxygène situés à la surface du POM. La chaîne BOC a été omise pour plus de clarté. B/ Illustration de l'interaction supramoléculaire entre l'ion hexavanadate et le DMA. Lignes pointillées vertes : Liaisons hydrogène entre les groupes NH du polyanion hybride et l'atome d'oxygène du DMA. Lignes pointillées bleues : Interactions de van der Waals courtes entre les atomes d'hydrogène du DMA et les atomes d'oxygène terminaux du POV. C/ Illustration de l'empilement le long de l'axe a, montrant les couches empilées le long de l'axe c. Pour mettre en évidence les deux couches différentes, les POV sont représentés avec deux couleurs distinctes (violet et orange). Les molécules de DMA ont été omises pour plus de clarté.

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

La cohésion tridimensionnelle est principalement assurée par un réseau de liaisons hydrogène et d'interactions de van der Waals (**Figure III-3**). Le polyanion est entouré de quatre cations tétrabutylammonium, qui interagissent *via* de nombreuses interactions C-H...O-V ($d_{\text{C-H}\cdots\text{O-V}} = 2.38\text{-}2.80 \text{ \AA}$) entre les atomes d'hydrogène des chaînes alkyle et les atomes d'oxygène se trouvant à la surface du motif inorganique $\{\text{V}_6\text{O}_{19}\}$ (**Figure III-3A**). Cette organisation conduit à la formation d'une chaîne neutre $\{\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH}(\text{BOC})\}_2]\}$ le long de l'axe b , dans laquelle les polyanions sont séparés par une paire de cations TBA^+ . Les chaînes sont liées entre elles dans le plan ab par des molécules de DMA. Chaque molécule de DMA interagit tout d'abord avec l'ion hexavanadate par une liaison hydrogène ($d_{\text{N-H}\cdots\text{O-C}} = 2.221(4) \text{ \AA}$) entre l'atome d'oxygène du DMA et le groupe N-H de la partie organique du POM. (**Figure III-3B**). Cette organisation donne lieu à la formation de couches empilées selon l'axe c , tournées de 180° et décalées de $b/2$.

III.3 Analyse par spectroscopie infrarouge du solide $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH}(\text{BOC})]\cdot 2\text{DMA}$

La **Figure III-4** montre la comparaison du spectre infrarouge du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH}(\text{BOC})]\cdot 2\text{DMA}$ avec celui du ligand Tris-NH(BOC).

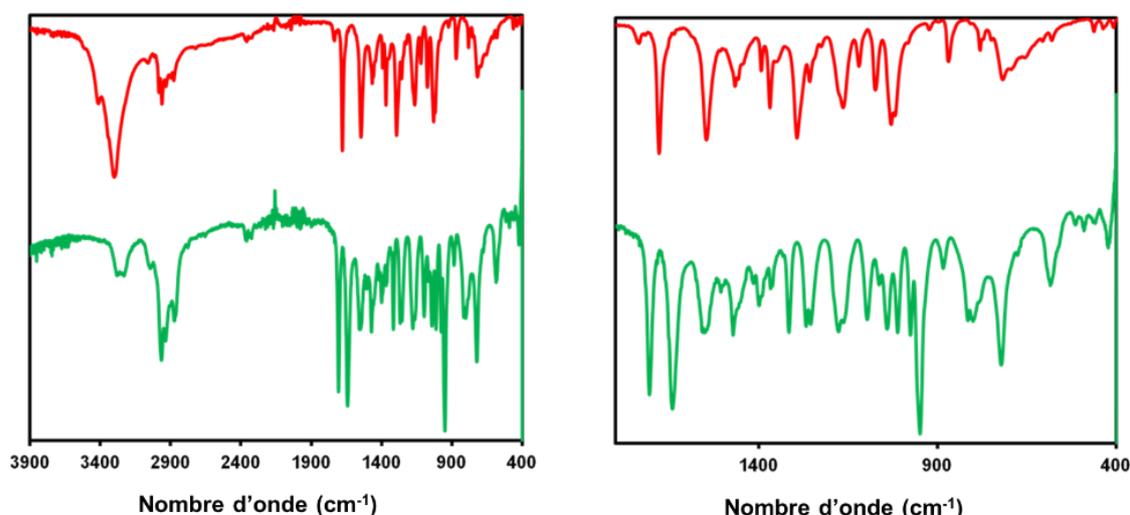


Figure III-4. Comparaison du spectre IR du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH}(\text{BOC})]\cdot 2\text{DMA}$ (vert) avec celui du ligand trisalkoxyde Tris-NH(BOC) (rouge).

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

Les trois bandes IR caractéristiques du cœur inorganique $\{V_6O_{19}\}^{8-}$ sont observées à 949, 805 et 720 cm^{-1} . Ces vibrations correspondent aux vibrations des liaisons métal-oxygène terminal ainsi qu'à celles des jonctions $\nu_{as}(V-O-V)$. Les vibrations associées à la partie organique sont principalement situées entre 1000 et 1650 cm^{-1} . Les larges bandes localisées à 1706 et 1642 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement au DMA ainsi qu'au groupe amide du ligand $\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}$. Les signaux autour de 1472, 1400, 1370 cm^{-1} sont attribués aux déformations asymétriques et symétriques du C-H des groupes méthyle et méthylène du cation TBA^+ , de la partie organique du polyanion hybride et du DMA. Enfin, les vibrations asymétriques $\nu_{as}(C-H)$ et symétriques $\nu_s(C-H)$ de C-H sont observées dans la plage de 2873 et 2964 cm^{-1} .

III.4 Caractérisation en solution par RMN multi-noyaux du composé $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \bullet 2DMA$ dissous dans l'acétonitrile

Le composé $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \bullet 2DMA$ a été caractérisé dans l'acétonitrile deutéré par RMN 1H , $^{13}C\{^1H\}$ et ^{51}V . Le spectre RMN ^{51}V (voir **Figure III-5A**) montre une seule résonance localisée à -497 ppm dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 400 Hz. Des résultats similaires ont été observés avec l'anion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-N(4-CO-NHC_5H_4N)\}_2]^{2-}$ qui est décalé à -495 ppm dans le DMSO- D_6 .²¹ Le spectre RMN proton, présenté sur la **Figure III-5B**, révèle que les protons méthylène $V_6-(OCH_2)_3$ sont observés à 5.2 ppm alors que les groupements méthyle du Tris-BOC sont localisés à 1.4 ppm. Par ailleurs, les résonances associées aux cations TBA^+ sont observées à 1, 1.45, 1.6 et 3.2 ppm tandis que les résonances du DMA sont localisées à 2, 2.8 et 3 ppm. L'intégration de ces signaux montre un rapport molaire Tris-NH(BOC)/TBA/DMA = 1/1/1, ce qui est cohérent avec la charge globale de 2 et une co-cristallisation de 2 molécules de DMA par unité de POV. Cette composition est en parfait accord avec la structure radio-cristallographique. Le spectre RMN ^{13}C (**Figure A3-1**) montre des résonances des fragments Tris-BOC à 28.3, 52.1, 83.7, 87.2 et 155.5 ppm. L'ensemble de données RMN montre la parfaite stabilité du polyanion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2]^{2-}$ dans l'acétonitrile.

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

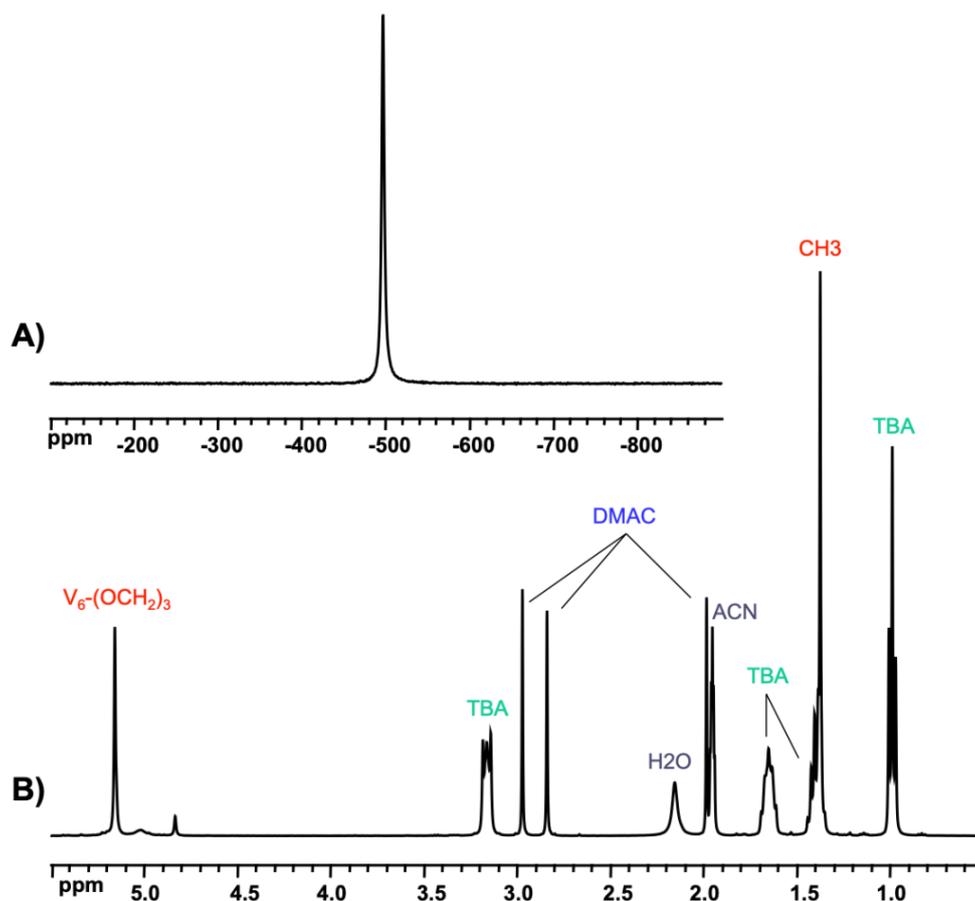


Figure III-5. A/ Spectre RMN ^{51}V du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 2\text{DMA}$ dissous dans le CD_3CN ($\sim 35 \mu\text{M}$). B/ spectre RMN ^1H du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 2\text{DMA}$ dissous dans le CD_3CN .

III.5 Préparation et caractérisations du sel de sodium $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]$ obtenu par métathèse

Le composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 2\text{DMA}$ est rigoureusement insoluble en milieu aqueux. Il est bien connu que la métathèse des polyanions isolés sous la forme d'un sel TBA^+ par les ions Na^+ permet l'obtention de POM hybrides hydrosolubles. Cet échange de cations s'effectue dans l'acétonitrile en additionnant une solution de polyanions à une solution contenant un large excès de perchlorate de sodium. La précipitation du sel de sodium du polyanion est alors généralement observée. Nous avons utilisé cette méthode pour préparer un solide soluble en milieu aqueux. Les analyses élémentaires suggèrent que ce composé présente la formule chimique suivante : $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH(BOC)}\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le spectre RMN ^1H du polyanion sous la forme d'un sel de sodium dissous dans du D_2O (**Figure III-6**)

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

montre les signaux $-\text{CH}_2-$ des fragments $\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-R}\}$ à 5,3 ppm et des groupes méthyles du BOC à 1,32 ppm. Il est intéressant de noter que le déplacement chimique du $-\text{CH}_2-$ des fragments $\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-R}\}$ greffés sur l'hexavanadate varie assez fortement en fonction de la nature du groupement R (voir **Tableau III-2**).

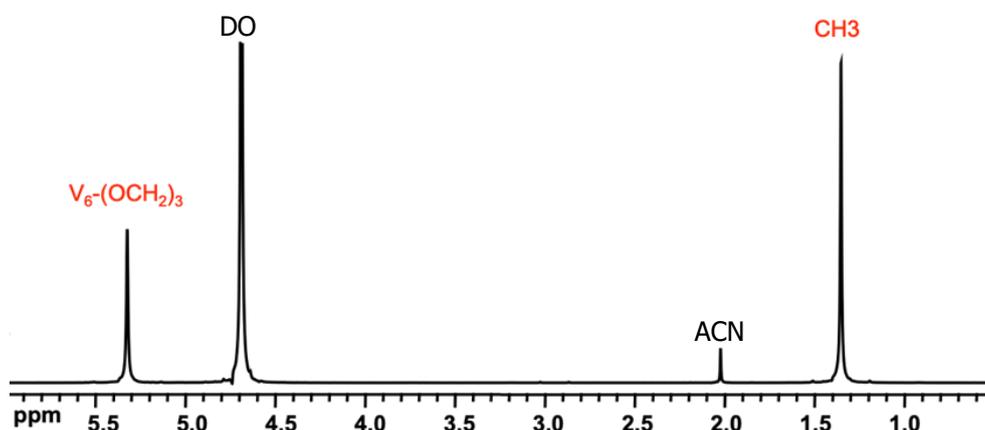


Figure III-6. Spectre RMN ^1H du composé $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH(BOC)}\}_2].6\text{H}_2\text{O}$ redissous dans du D_2O . Le spectre montre deux résonances associées au polyanion, ainsi que la résonance de l'eau ($\delta = 4.7$ ppm) et un très faible signal localisé à 2 ppm pouvant être attribué à des traces d'acétonitrile.

En effet, ce dernier est respectivement observé à 5,1, 5,2, 5,32 et 5,6 ppm pour les groupements $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{NH(BOC)}$ et NO_2 . Il apparaît que le déplacement chimique du $-\text{CH}_2-$ des fragments $\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-R}\}$ est lié à un effet inductif du groupement fonctionnel. Ainsi, en présence du groupement le plus électroattracteur ($\text{R} = \text{NO}_2$), ces noyaux d'hydrogène des groupes $-\text{CH}_2-$ sont les plus déblindés.

Tableau III-2. Variation du déplacement chimique dans les fragments $(\text{V}_6-(\text{OCH}_2)_3\text{C-R})$

RMN H	Na- NO_2	Na-NH(BOC)	Na- CH_2OH	Na- CH_2CH_3
$\delta(\text{V}_6-(\text{OCH}_2)_3)/\text{ppm}$	5,6	5,32	5,2	5,1

III.6 Étude par spectroscopie UV-Visible

Les spectres du composé **$\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$** dissous dans l'acétonitrile et dans l'eau sont présentés sur la **Figure III-7**. Le spectre UV-Vis enregistré en milieu organique présente deux bandes d'absorption à 262 ($\epsilon = 20\,300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et 365 nm ($\epsilon = 8\,465 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que celles observées par Zubieta sur divers hexavanadates hybrides.¹⁹ Ces bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques du type LMCT entre les orbitales 2p des atomes

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

d'oxygène et les orbitales 3d du vanadium. De façon non surprenante, le spectre UV-vis enregistré en milieu aqueux montre une allure similaire bien qu'un très léger décalage vers le rouge (+10 nm) soit observé.

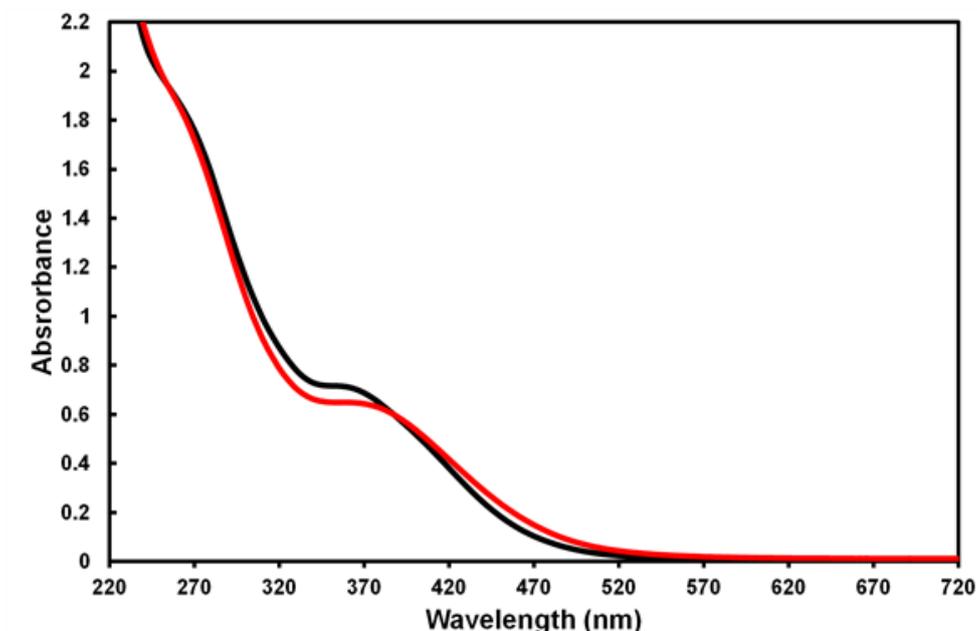


Figure III-7. Spectres UV-vis du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 2\text{DMA}$ dissous dans de l'acétonitrile (courbe noire) et du composé $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous dans l'eau (rouge).

III.7 Propriété redox du polyanion $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$

Les propriétés électrochimiques du composé $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$ (sel de TBA^+) ont été mesurées dans le DMF (sel de fond : 0.1 M de TBA.PF_6) en utilisant la voltammétrie cyclique. Le cyclo-voltammogramme (CV) montre que le motif inorganique est électroactif puisqu'il est capable d'échanger de façon quasiréversible un électron (voir **Figure III-8 gauche**). Le potentiel de demi-vague du couple $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH(BOC)}\}_2]^{2-} / [\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-NH(BOC)}\}_2]^{3-}$ est de -920 mV par rapport au couple Fc^+/Fc . Ce potentiel est dans la même gamme que les potentiels observés par Zubieta sur d'autres hexavanadates hybrides.¹⁹

Les études des propriétés électrochimiques des hexavanadates hybrides en milieu aqueux sont très rares, en effet, seuls des dérivés du pentaérythritol ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CHOH}$) ont été étudiés.²⁸ Au cours de cette thèse, nous avons donc décidé d'étudier le comportement redox du $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$ (sel de Na^+) en milieu aqueux, et plus particulièrement dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,5 M et $\text{pH} = 6$). L'utilisation

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

d'un électrolyte présentant une très faible acidité est nécessaire afin d'éviter l'hydrolyse des fonctions amide présentes sur le POM hybride. Dans ces conditions, l'hexavanadate montre une vague mono-électronique réversible à +250 mV par rapport au couple Ag/AgCl (3M KCl) (voir **Figure III-8 droite**).

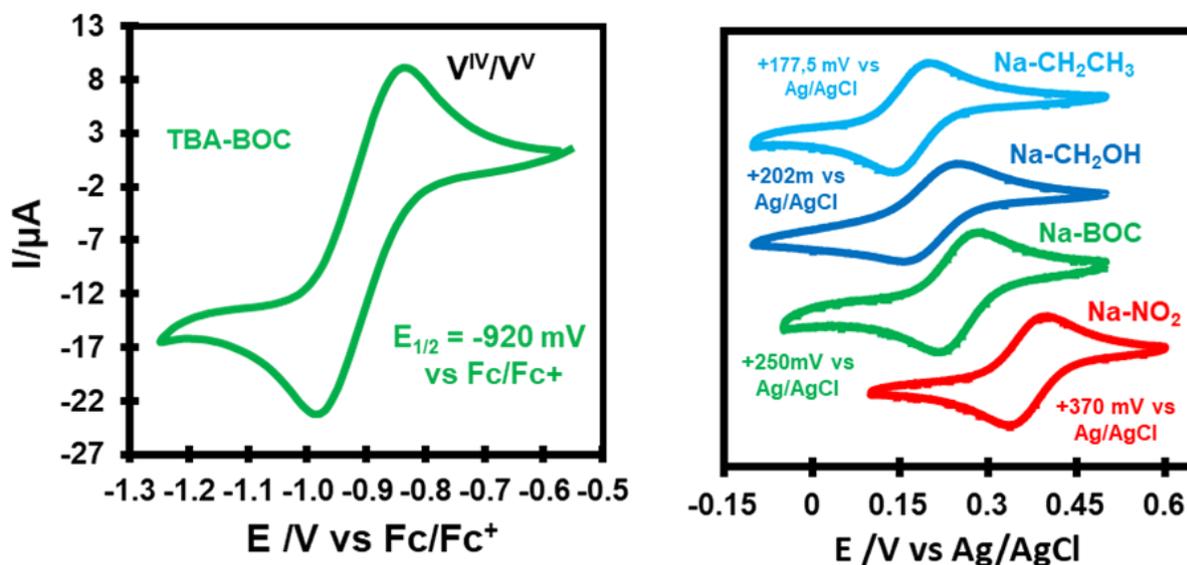


Figure III-8. Gauche/ CV du composé $V_6\text{-NH(BOC)}$ dans une solution de DMF/TBAPF₆. Vitesse de balayage = 10 mV/s ; [POV]=1 mM, électrolyte : 0.1M TBA.PF₆. Droite/ Comparaison du CV du composé $V_6\text{-NH(BOC)}$ enregistré en milieu aqueux avec d'autres composés hexavanadates fonctionnalisés. Vitesse de balayage = 10 mV/s ; [POV] = 1 mM, électrolyte : Na₂SO₄ (0.5 M et pH = 6), électrode de référence : Ag/AgCl.

Nous avons ensuite étendu cette étude électrochimique aux dérivés présentant les groupements -CH₂CH₃, CH₂OH et NO₂. La comparaison des CVs enregistrés dans les mêmes conditions montre clairement que les propriétés redox de l'hexavanadate hybride $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-R\}_2]^{2-}$ sont très dépendantes de la nature du groupement R. Alors que tous ces composés présentent un vague mono-électronique correspondant au couple POM²⁻/POM³⁻, le potentiel de demi-vague varie considérablement en fonction du caractère électroattracteur du substituant R (voir **Figure III-8.droite**). Le polyanion contenant les groupes nitro présente donc le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ le plus élevé, signifiant que les groupements NO₂ favorisent la stabilisation de la forme réduite. Nous notons cependant que l'influence du groupe fonctionnel R sur $E_{1/2}$ apparaît beaucoup moins prononcée en solution aqueuse que dans le DMF, puisque Zubieta avait observé un écart de +500 mV entre les hexavanadates fonctionnalisés -

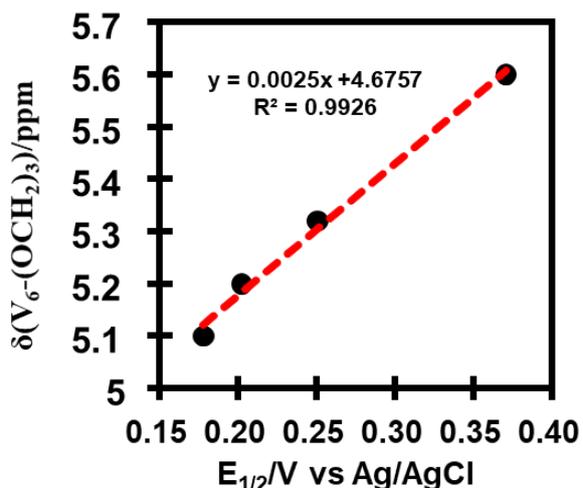


Figure III-9. Evolution du déplacement chimique $\delta\{V_6-(CH_2)_3\}$ observé en RMN 1H en fonction du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ mesuré pour les différents hexavanadates.

$-NO_2$ et $-CH_2OH$ ¹, alors qu'en milieu aqueux nous n'observons qu'une différence de +168 mV. Il est également intéressant de noter que l'évolution du $E_{1/2}$ mesuré en solution aqueuse varie linéairement avec le déplacement chimique $\delta\{V_6-(CH_2)_3\}$ observé en RMN 1H (**Figure III-9**). Une nouvelle fois, cette observation montre clairement la corrélation entre l'effet inductif généré par le groupement fonctionnel et les propriétés électroniques du polyanion.

III.8 Déprotection des fonctions amine du polyanion $V_6-NH(BOC)$

Nous avons ensuite déprotégé les deux fonctions amine du POM $V_6-NH(BOC)$ par une hydrolyse des fonctions carbamate dans des conditions acides (ajout d'HCl) provoquant la précipitation d'un solide orangé correspondant principalement à la forme neutre $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_3\}_2]$ (noté V_6-NH_3). Ce composé est insoluble dans l'eau, en revanche la déprotonation des deux groupements NH_3 permet l'obtention du polyanion hydrosoluble $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_2\}_2]^{2-}$ (noté V_6-NH_2). Les mesures RMN ont été effectuées dans un milieu faiblement alcalin (NaOD/D₂O). Le spectre RMN 1H (**Figure III-10**) montre un signal de $-CH_2$ localisé à 5 ppm provenant de la fonction $\{(OCH_2)_3C-NH_2\}$ ainsi qu'un petit signal à environ 1.2 ppm correspondant à du BOC résiduel. L'évaporation d'une solution aqueuse contenant le polyanion V_6-NH_2 conduit à la cristallisation du composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_3\}_2] \cdot 2H_2O$ dont la structure a préalablement été rapportée par l'équipe de Wei.¹⁰

Nous avons ensuite poursuivi nos études en effectuant des mesures RMN DOSY sur le composé. L'objectif était de vérifier si le résidu de BOC était toujours greffé au polyanion. A titre de comparaison, nous avons aussi caractérisé le composé $V_6-NH(BOC)$ par cette technique, montrant que cette espèce présente un coefficient de diffusion d'environ $295 \mu m^2 \cdot s^{-1}$ en milieu aqueux (voir **Figure III-9**).

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

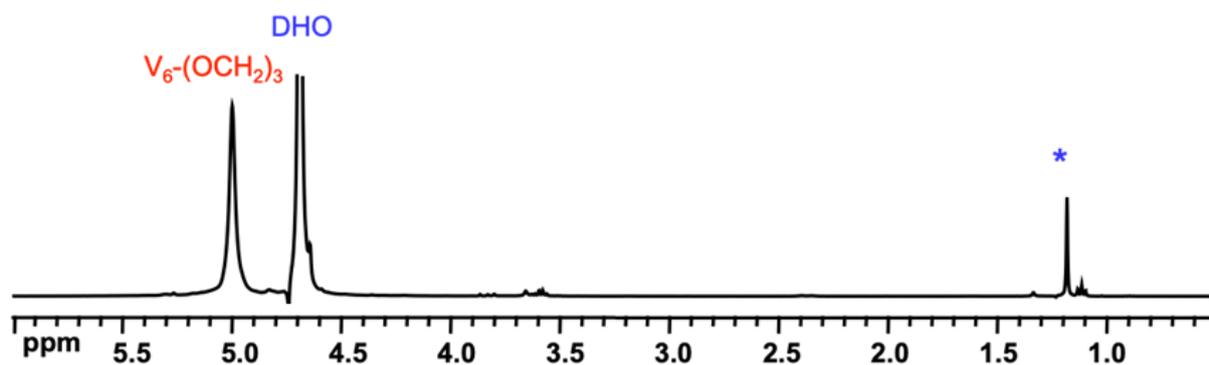


Figure III-10. Spectre RMN 1H du composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_3\}]$ dissous dans $D_2O/NaOD$; (*) = signal correspondant à un résidu de BOC.

La mesure de RMN DOSY sur la solution préparée à partir du solide V_6-NH_3 obtenu après déprotection puis redissous dans une solution alcaline montre clairement que le signal associé aux groupements CH_2 du $\{(OCH_2)_3C-NH_2\}$ présente un coefficient de diffusion nettement plus bas ($422 \mu m^2 \cdot s^{-1}$) que celui du résidu BOC ($758 \mu m^2 \cdot s^{-1}$), indiquant clairement qu'il s'agit de deux espèces moléculaires différentes.

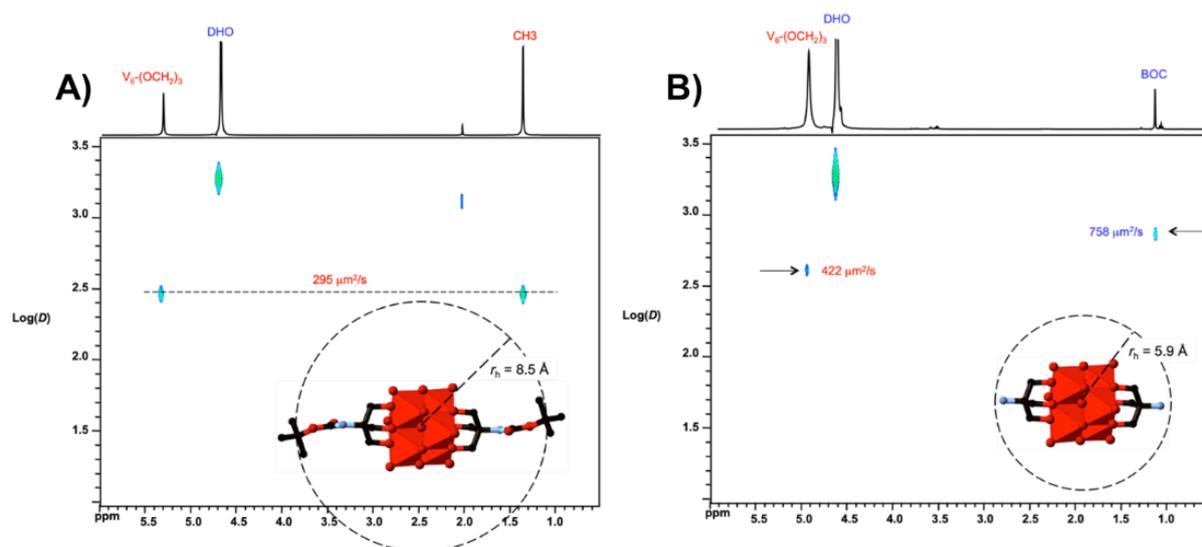


Figure III-9. A/ Spectre DOSY du composé $V_6-NH(BOC)$ dans le D_2O . B/ Spectre DOSY du composé V_6-NH_2 .

Comme attendu, le départ du BOC protégeant les fonctions amine du polyanion induit une augmentation drastique du coefficient de diffusion. A partir des coefficients de diffusion observés et en utilisant la relation de Stokes-Einstein, nous avons déterminé les rayons hydrodynamiques pour chaque polyanion (8.6 \AA pour $V_6-NH(BOC)$ et 5.9 \AA V_6-NH_2) et constaté que les rayons hydrodynamiques calculés à partir de la DOSY sont en bon accord avec les dimensions radio-cristallographiques des polyanions.

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

III.8.1 Comparaison RMN ^{15}N et ^{51}V des composés $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$ et $\text{V}_6\text{-NH}_2$

Les spectres RMN ^{51}V des composés $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$ et $\text{V}_6\text{-NH}_2$ en milieu aqueux sont

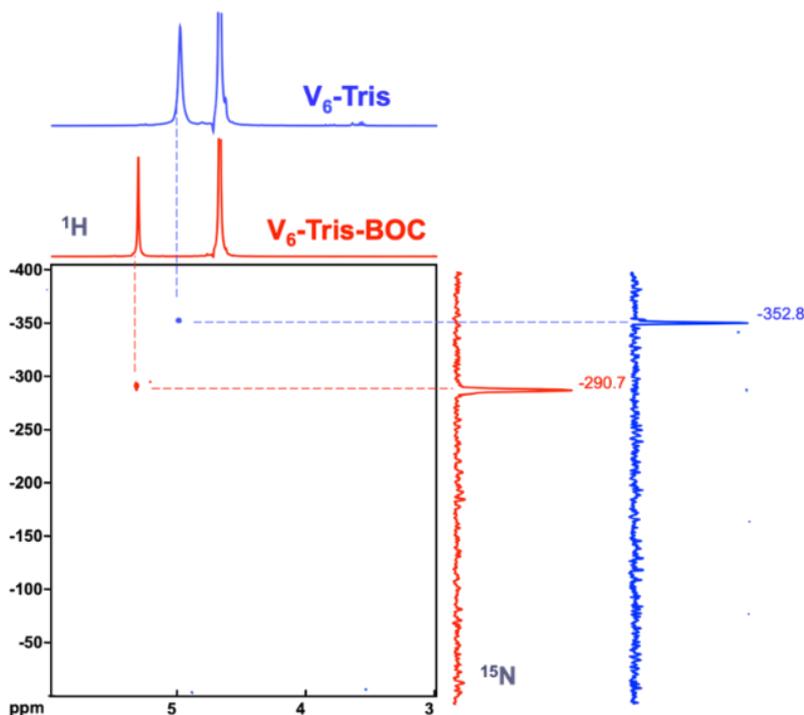


Figure III-12. Spectre RMN HMBC superposé de ^{15}N du composé $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$ (rouge) et du composé $\text{V}_6\text{-NH}_2$ (bleu) dans une solution aqueuse.

très similaires puisque les deux composés montrent une seule résonance observée à -507 ppm. L'unique différence se situe au niveau de la largeur à mi-hauteur du signal ^{51}V . En effet, pour le signal du composé $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$, la résonance est légèrement plus large que celle du composé $\text{V}_6\text{-NH}_2$ (1000 vs 500 Hz), traduisant peut-être la plus faible mobilité en solution du composé protégé par la

fonction BOC. La comparaison des spectres HMBC $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ enregistrés pour les deux polyanions (voir **Figure III-12**) est intéressante puisqu'elle met en évidence la déprotection de la fonction amine. Le signal ^{15}N associé à la fonction amide du composé $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}$ est observé à -291 ppm. Lorsque la fonction amine est déprotégée, le spectre ^{15}N montre un déplacement important de la résonance de l'azote ($\delta = 352.8$ ppm) dans la zone caractéristique des amines.

IV. Synthèse, caractérisation et post-fonctionnalisation d'un polyanion hexavanadate contenant deux fonctions azoture

Le groupe de Wei a montré qu'en passant par un dérivé tosylé, il était possible de fonctionnaliser le polyanion hexavanadate avec deux fonctions azoture.^{11,22} Bien que cette approche soit élégante, les rendements modérés et les étapes de purifications limitent le développement de la post-fonctionnalisation des ions

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

hexavanadates par chimie click. Nous avons donc décidé de transposer une approche développée sur l'ion Dawson $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$ par le groupe de T. Parac-Vogt. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec Emmanuel Allard, chimiste organicien à l'ILV, dont l'objectif est de développer des systèmes photo-électro-actifs à base de POMs. Mme Chahinez Besbes et Mme Matylde Kuchard, stagiaires de Master 2 que j'ai co-encadrées, ont significativement contribué à ce travail.

IV.1 Synthèse et caractérisation de l'ion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$

IV.1.1 Préparation du composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$

La première étape consiste à préparer le ligand trisalkoxyde $C_6H_{12}NO_4Cl$ contenant un groupement chloroacétamide. La synthèse du ligand consiste à faire réagir du chloroacétate d'éthyle dans du méthanol avec du tris(hydroxyméthyl)aminométhane pendant 48 h à température ambiante.^{18,19} Le polyanion hybride $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$ (noté **V₆-C₂H₃NO-Cl**) est obtenu en faisant réagir l'ion décavanadate $(TBA)_3[H_3V_{10}O_{28}]$ et le ligand $C_6H_{12}NO_4Cl$ dans du DMA selon l'équation globale de réaction:



Le composé désiré est ensuite cristallisé sous la forme de sel de TBA par diffusion lente dans l'éther diéthylique. Les analyses élémentaires indiquent que le composé est de formule chimique $TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^-$ (noté **TBA₂[V₆-C₂H₃NO-Cl]**).

IV.1.2 Description structurale de l'ion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que le composé synthétisé **TBA₂[V₆-C₂H₃NO-Cl]** correspond à un ion hexavanadate de type Lindqvist bifonctionnalisé présentant deux groupements Cl terminaux. Les principales données cristallographiques sont données dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P-1$. L'unité asymétrique contient un cation TBA^+ et une moitié du polyanion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$.

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

Cet ion hexavanadate est constitué de trois centres de vanadium cristallographiquement indépendants qui adoptent un environnement octaédrique légèrement distordu caractérisé (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) par une liaison V-O courte ($\sim 1.6 \text{ \AA}$), deux liaisons V-O d'environ 1.8 \AA (groupement μ_2 -oxo), deux liaisons V-O d'environ 2 \AA (O de la partie organique), d'une liaison longue V-O d'environ 2.3 \AA (groupement μ_6 -oxo). Les paramètres structuraux de la partie inorganique sont similaires à ceux observés sur le composé $\text{TBA}_2[\mathbf{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 2\text{DMA}$ décrit précédemment dans ce chapitre. Les unités $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}\}_2]^{2-}$ s'auto-assemblent via des liaisons hydrogène entre les groupes N-H de la partie organique et les groupements « oxo » terminaux d'un polyanion adjacent de manière à former des chaînes infinies suivant l'axe *a* (**Figure III-13E** et **F**). Des cations organiques s'intercalent entre les chaînes (voir **Figure III-13D**) afin de compenser la charge anionique des POMs mais aussi afin d'assurer la cohésion tridimensionnelle au travers d'un ensemble de contacts supramoléculaires (forces de van der Waals).

Tableau III-3. Données cristallographiques du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}]$

Composé	$\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}]$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> / \AA	10.8152(26)
<i>b</i> / \AA	12.0117(28)
<i>c</i> / \AA	12.9834(32)
α / $^\circ$	112.992(11)
β / $^\circ$	98.122(12)
γ / $^\circ$	92.9834(32)
Volume / \AA^3	1 527.94(65)
Z	1

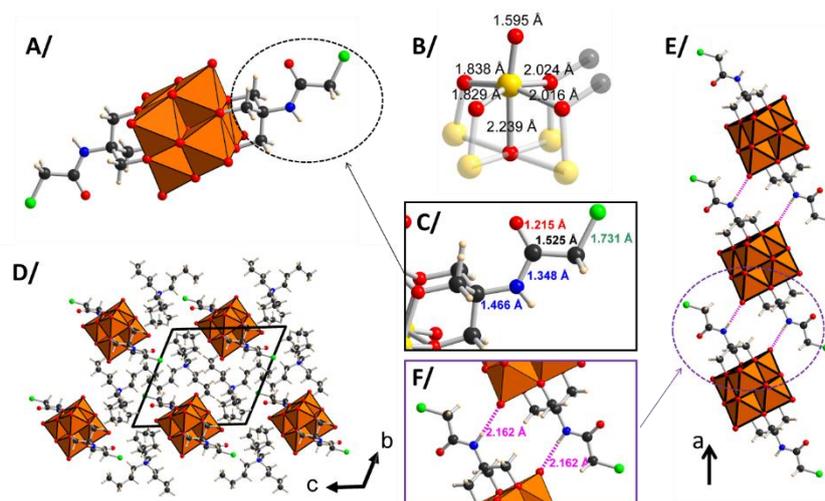


Figure III-13. Structure radiocristallographique du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}]$. A/ Vue de l'unité hybride $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}\}_2]^{2-}$ constituée d'un polyanion dans lequel tous les atomes de V (en jaune) adoptent un environnement octaédrique (B) et une partie organique (C). Les POMs s'empilent suivant l'axe *a* pour former des chaînes (D et E). La cohésion au sein de ces chaînes est principalement assurée par des liaisons hydrogène entre les N-H de la partie organique et les groupements « oxo » terminaux d'un POM adjacent.

IV.1.3 Caractérisation du composé $V_6-C_2H_3NO-Cl$ en solution par RMN multi-noyaux

Le composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$ a tout d'abord été caractérisé par RMN 1H , ^{13}C et ^{51}V dans le DMSO. Le spectre RMN 1H (voir **Figure III-14A**) montre la présence de trois signaux à 7.8 ppm (N-H), 5.1 ppm ($[O-CH_2]_3-C$) et 4 ppm (Cl- CH_2) avec un rapport d'intensité 1:12:2, comme attendu. Les quatre signaux 1H des deux cations TBA⁺ sont observés entre 0.9 et 3.1 ppm. Le spectre RMN ^{51}V montre une seule résonance observée à -494 ppm (voir **Figure III-14B**), indiquant que tous les centres de vanadium sont équivalents. La largeur à mi-hauteur du signal ^{51}V est de 1700 Hz. Nous notons également que le déplacement chimique du vanadium dans le composé $V_6-C_2H_3NO-Cl$ est très proche de celui observé pour le composé $V_6-NH(BOC)$ (-494 ppm). Sur le spectre RMN ^{13}C , les signaux attribués à la partie organique du polyanion sont localisés à 44, 54, 83, 167 ppm, et correspondent respectivement aux groupes CH_2Cl , CN, CH_2 et CO. Les quatre signaux des carbones des cations TBA⁺ sont observés à 15, 20, 24 et 59 ppm (**Figure A3-5**).

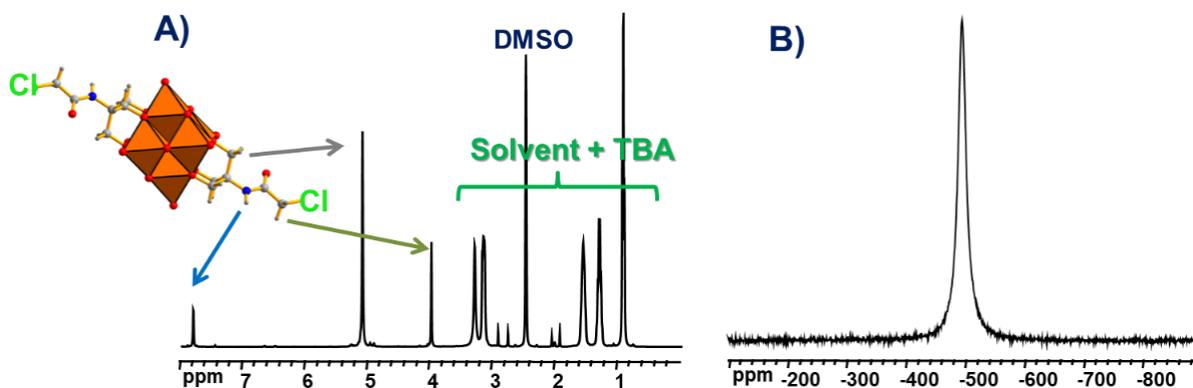


Figure III-14. A/ Spectre RMN 1H du composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-Cl]$ dissous dans du DMSO (36 μ M). B/ Spectre RMN ^{51}V du composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-Cl]$ dissous dans du DMSO (36 μ M).

L'analyse RMN en solution a ensuite été complétée par des expériences HMBC $^{13}C\{^1H\}$ et $^{15}N\{^1H\}$ (**Figure III-15B**). Le spectre ^{13}C HMBC (**Figure III-15A**) montre des couplages forts de type $^1J_{CH}$ avec les protons $NHC-(CH_2)_3$ à 5,11 ppm et $O=C-CH_2Cl$ à 4,00 ppm, ainsi que des faibles couplages à 2, 3 voire 4 liaisons avec des fragments $NH-C$ et $C=O$. Ces résultats confortent les attributions des signaux RMN 1H et permettent d'identifier les signaux RMN ^{13}C .

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

Dans le spectre HMBC $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (**Figure III-15B**), on observe un seul signal ^{15}N à -262 ppm. Ce signal montre un couplage fort ($^1J_{\text{NH}} = 90 \text{ Hz}$) avec le signal ^1H à 7,8 ppm comme attendu, et deux corrélations faibles ($^3J_{\text{NH}} < 1 \text{ Hz}$) pour des couplages à longue distance avec les fragments $\text{N-CH}_2\text{Cl}$ et $\text{V}_6\text{-(OCH}_2\text{)-CN}$.

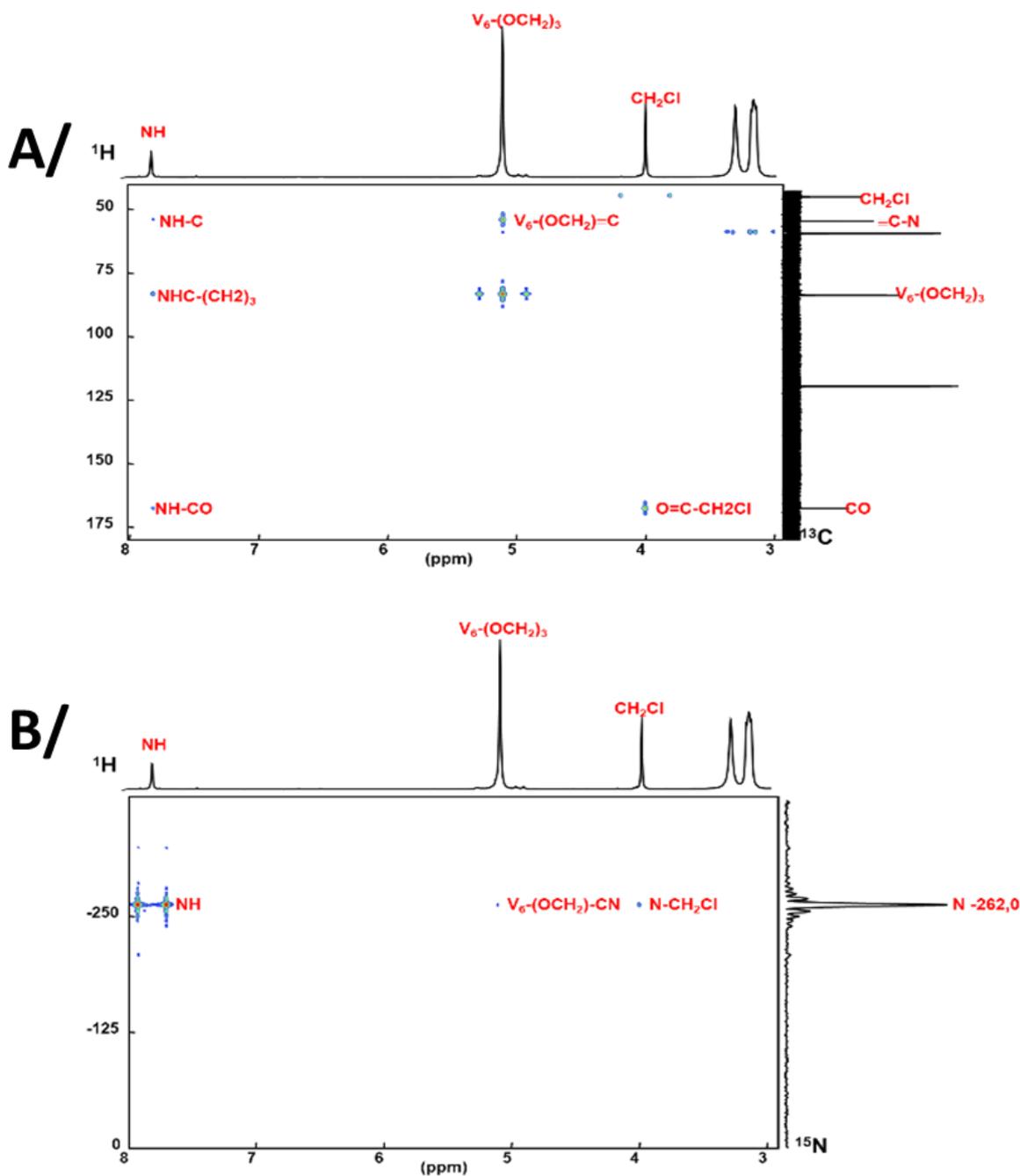


Figure III-15. A/ Spectre HMBC $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}]$ dissous dans du DMSO (co). B/ Spectre HMBC $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}]$ dissous dans du DMSO (36 μM).

IV.2 Synthèse et caractérisation de l'ion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3\}_2]^{2-}$

Le composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$ a été obtenu dans le but de substituer les fonctions chlorure terminaux par des azotures. La synthèse consiste à faire réagir le polyanion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$ dissous dans du DMF, avec un excès d'azoture de sodium. Après purification, et recristallisation, le composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3]$ a été obtenu et caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal et par infrarouge. Ensuite des études en solution ont été conduites par RMN.

IV.2.1 Description structurale du composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3\}_2]^{2-}$

Le composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3]$ cristallise dans une maille analogue à celle du composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-Cl]$ (voir Erreur ! Source du renvoi introuvable.)). Les distances V-O sont similaires à celles observées sur le polyanion chloré. L'analyse cristallographique (**Figure III-16**) montre bien que la présence des fonctions azoture au bout de la partie organique du polyanion hybride, en revanche la fonction est désordonnée sur deux positions. Puisque les deux composés $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3]$ et $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-Cl]$ sont isomorphes, l'empilement

Tableau III-4. Données cristallographiques du composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3]$

Système cristalin	Triclinique
Groupe spatial	P-1(2)
a/Å	10.861(5)
b/Å	12.042(4)
c/Å	12.912(6)
$\alpha/^\circ$	114.031(2)
$\beta/^\circ$	95.789(3)
$\gamma/^\circ$	92.670(3)
Volume/Å ³	1527.9 (7)
Z	1
R _{int}	0.1017
R ₁ [I ≥ 2 σ(I)]	0.0866
wR ₂ [I ≥ 2 σ(I)]	0.1949

cristallin est similaire et principalement contrôlé par la présence de liaisons hydrogène entre la fonction amide de la partie organique et les groupements « oxo » terminaux d'un POM adjacent. Cette organisation supramoléculaire conduit à la formation de chaînes de POMs. Afin d'assurer l'électroneutralité du composé, des cations TBA^+ s'insèrent entre ces chaînes.

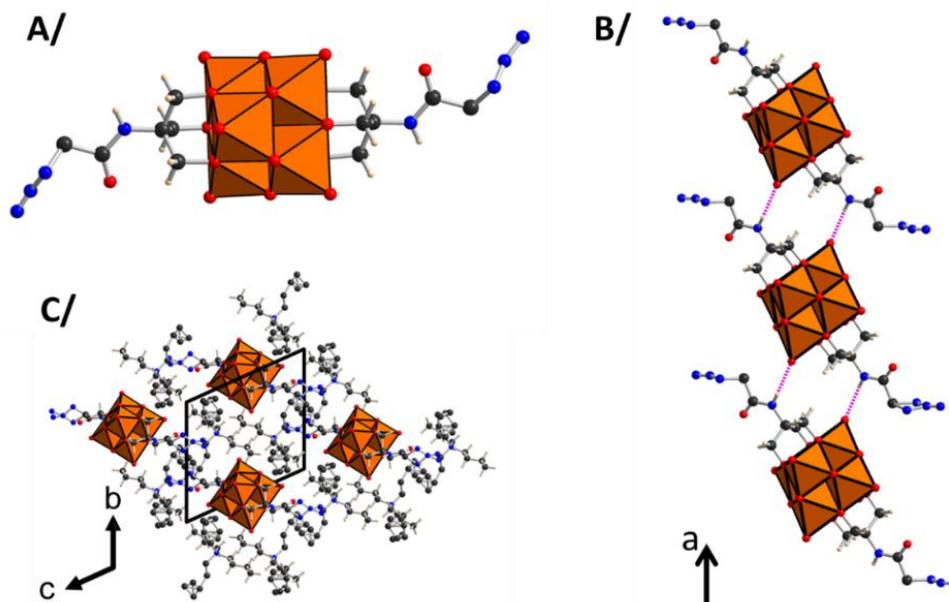


Figure III-16. Structure cristalline du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-N}_3]$. A/ Vue de l'unité hybride $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-N}_3\}_2]^{2-}$. B/ Illustration mettant en évidence que les POMs s'empilent suivant l'axe a via des liaisons hydrogène représentées par des lignes pointillées. C/ Vue de l'empilement des chaînes de polyanion avec les cations TBA^+ .

IV.2.2 Analyse du spectre infrarouge du composé $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\}_2]^{2-}$

Le spectre FT-IR du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3]$ a été comparé à celui du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}]$ (cf **Figure A3-2**). Les bandes d'absorption IR sont similaires pour les deux composés à l'exception de la zone spectrale $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$. Alors que le composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}]$ est silencieux dans cette zone, une bande très intense et localisée à 2105 cm^{-1} est observée pour le composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3]$. Cette bande est caractéristique de l'élongation du groupement azoture. En bref, les bandes d'absorption caractéristiques du squelette inorganique $\{\text{V}_6\text{O}_{13}\}$ sont observées entre 1000 et 400 cm^{-1} alors que les bandes relatives aux cations TBA^+ et à la partie organique du polyanion sont principalement observées entre 1000 et 1800 cm^{-1} .

IV.2.3 Caractérisation du composé $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3$ en solution par RMN multi-noyaux

Le spectre RMN ^1H du polyanion $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3$ dans le DMSO est similaire à celui du polyanion $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-Cl}$, à l'exception des protons méthylène ($\text{CH}_2\text{-N}_3$) localisés à

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

proximité du groupement azoture (cf **Figure A3-3**). Dans le composé $V_6-C_2H_3NO-N_3$, ceux-ci sont légèrement plus déblindés (4 ppm) que dans le composé $V_6-C_2H_3NO-Cl$ (3.8 ppm). En revanche, les résonances des autres protons n'apparaissent pas affectées par la substitution. L'intégration des signaux indique bien qu'il y a deux cations TBA^+ par polyanion.

Le spectre RMN ^{51}V du polyanion $V_6-C_2H_3NO-N_3$ est constitué d'un seul signal observé à -494 ppm avec une largeur à mi-hauteur de 1800 Hz. Ces deux caractéristiques sont extrêmement proches de celles observées sur le polyanion $V_6-C_2H_3NO-Cl$ (cf **Figure A3-4**).

En ce qui concerne l'analyse RMN ^{13}C , elle révèle, comme attendu, que l'atome de carbone à proximité de la fonction terminale est affecté par la nature du groupement terminal. En effet, la substitution du chlorure par l'azoture conduit à un déblindage de 8 ppm. Les déplacements chimiques des autres atomes de carbone restent pratiquement inchangés (cf. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Figure A3-6**)

L'ensemble de ces résultats confirme que la structure du polyanion $V_6-C_2H_3NO-N_3$ est maintenue en solution.

IV.3 Post-fonctionnalisation du composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3\}_2]^{2-}$ avec un motif électro-actif à base de ferrocène

Après avoir préparé le polyanion hexavanadate fonctionnalisé avec deux fonctions azotures, nous avons engagé dans un premier temps sa post-fonctionnalisation avec un dérivé électro-actif à base de ferrocène en effectuant une réaction de cycloaddition alcyne-azoture cuprocatalysée. En faisant réagir le polyanion $V_6-C_2H_3NO-N_3$ avec de l'éthynylferrocène, nous avons été capable d'isoler après purification et avec un rendement honorable (50%), le composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3-FC]$ qui contient deux groupements ferrocène greffés au polyanion. Ce composé a été ensuite caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons-X sur monocristal et par spectroscopie infrarouge, puis en solution en utilisant la RMN. Les propriétés électrochimiques ont également été évaluées. En parallèle de ses travaux, une stagiaire M2 (Matylde Kuchard ; février-juillet 2022) a développé la post-

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

fonctionnalisation du $V_6-C_2H_3NO-N_3$ avec différentes fonctions photo-actives à base de BODIPY. Ces travaux ne seront pas présentés dans ce manuscrit de thèse.

IV.3.1 Description structurale du composé $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3-FC\}_2]^{2-}$

Le composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3-FC]$ cristallise dans une maille triclinique de volume $V = 2029.9(4) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques sont rapportées dans le **Tableau III-4**. La maille contient deux cations TBA^+ et une unité hexavanadate fonctionnalisée avec deux groupements ferrocène reliés par un cycle triazole issu de la réaction de chimie click entre les deux fonctions azoture portées par le polyanion et le groupement alcyne des deux molécules d'éthynyleferrocène. L'analyse du spectre infrarouge du produit $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3-FC]$ met clairement en évidence la disparition de la bande d'absorption des azotures (localisée à 2100 cm^{-1}) initialement présente dans le précurseur $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3]$ (**Figure A3-7**). Il en résulte un polyanion hybride d'une dimension de 3 nm (**Figure III-17A**) dans lequel l'atome de Fer est distant de 11 Å du premier centre vanadium. Les paramètres structuraux de la partie inorganique du polyanion ainsi que des deux motifs ferrocène sont en accord avec ce qui est observé dans la littérature. Ce nouveau polyanion $V_6-C_2H_3NO-N_3-FC$ s'empile à l'état solide de manière à former une chaîne *via* des liaisons hydrogène entre les groupes N-H de la partie organique et les groupements « oxo » terminaux des POV (**Figure III-17B**). La neutralité est assurée à l'état solide par des cations TBA^+ situés entre les chaînes de POV hybride (voir **Figure III-17C**). Cette organisation supramoléculaire à l'état solide est donc analogue à celle observée dans les composés $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-Cl]$ et $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3]$. Il est important de noter que le composé $V_6-C_2H_3NO-N_3-FC$ n'est pas le premier hexavanadate fonctionnalisé avec deux groupements ferrocène, en effet, en 2010, l'équipe de P. Štěpnička avait rapporté la structure cristalline d'un polyanion

Tableau III-4. Données cristallographiques du composé

Composé	$TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3-FC]$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a / Å	10.1953(13)
b / Å	12.3247(15)
c / Å	17.3652(21)
α / °	76.429(3)
β / °	73.189(4)
γ / °	87.320(4)
Volume / Å³	2029.92(44)
Z	1

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

hybride légèrement plus court que le nôtre, puisque la distance la plus courte entre le centre du ferrocène et un des atomes de vanadium est de 8 Å.²³

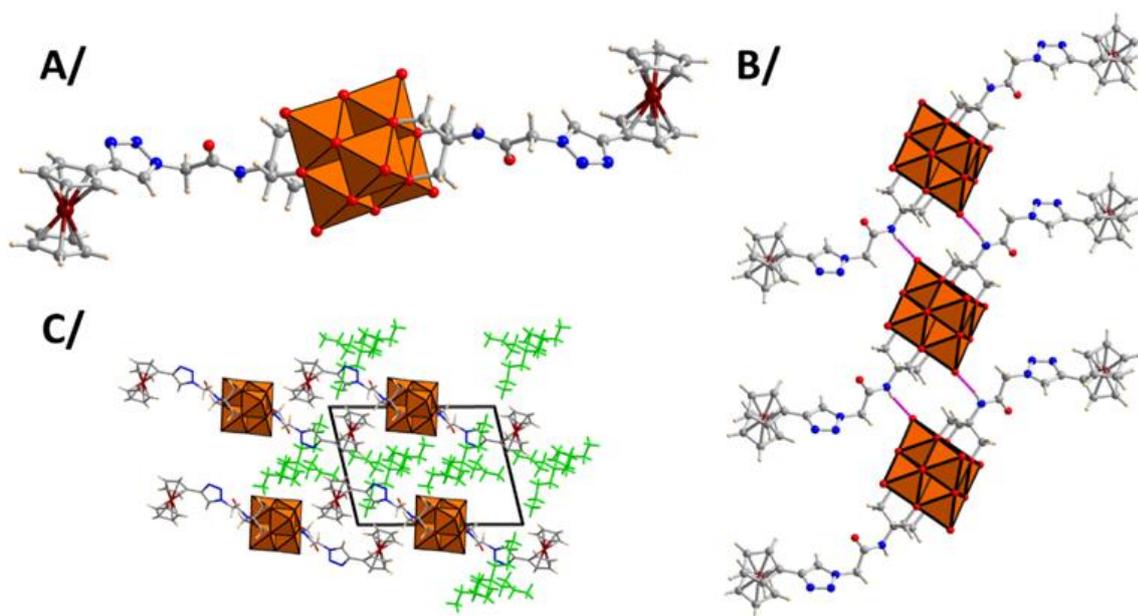


Figure III-17. Structure radiocristallographique du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\text{-FC}]$. A/ Vue du polyoxovanadate post-fonctionnalisé. B/ Vue des POMs liés par des liaisons hydrogène. C/ Vue de l'empilement des chaînes de POMs avec les cations TBA^+ représentés en vert.

IV.3.2 Caractérisation du composé $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\text{-FC}$ en solution par RMN multi-noyaux

Le spectre RMN ^1H du polyanion $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\text{-FC}$ dans l'acétonitrile est représenté sur la **Figure III-18**, en comparaison avec à celui du dérivé $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3$. Ainsi, l'analyse spectrale du polyanion montre la disparition des protons ^1H méthylène ($\text{CH}_2\text{-N}_3$), initialement présente dans le précurseur $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3$ (3,8 ppm, **Figure A3-3**). Cependant, on observe l'apparition des protons ^1H des fragments triazole (pic à 6,43 ppm) et les signaux de résonance des protons ^1H du ferrocène à 4,04, 4,74 et 5,04 ppm, respectivement. Dans le composé $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\text{-FC}$, les spectres RMN ^1H des groupes méthyléniques $\{\text{V}_6\text{-(OC}_2\text{H}_2)_3\}$ et HN sont très similaires. En revanche, un signal correspondant aux protons ^1H des méthylènes ($\text{CH}_2\text{-N}$) localisés à proximité du triazole, a été observé vers 4,3 ppm. Ces résultats ont confirmé l'hypothèse de l'analyse FT-IR selon laquelle la réaction était complète (cf **Figure A3-7**).

CHAPITRE III-SYNTÈSE DE POLYOXOVANADATES HYBRIDES «POST-FONCTIONNALISABLES» DE TYPE LINDQVIST

Elle montre également que les quatre signaux protoniques des deux cations TBA^+ sont également présents entre 0,9 et 3,10 ppm, avec un rapport 8:8:8:12. Le spectre RMN ^{51}V RMN du vanadium est constitué d'un seul signal localisé à 497 ppm et caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 600 Hz. Il indique clairement que les 6 centres de vanadium sont équivalents et restent oxydés. Ce résultat montre que la réaction de click s'effectue bien correctement sur les deux fonctions azides.

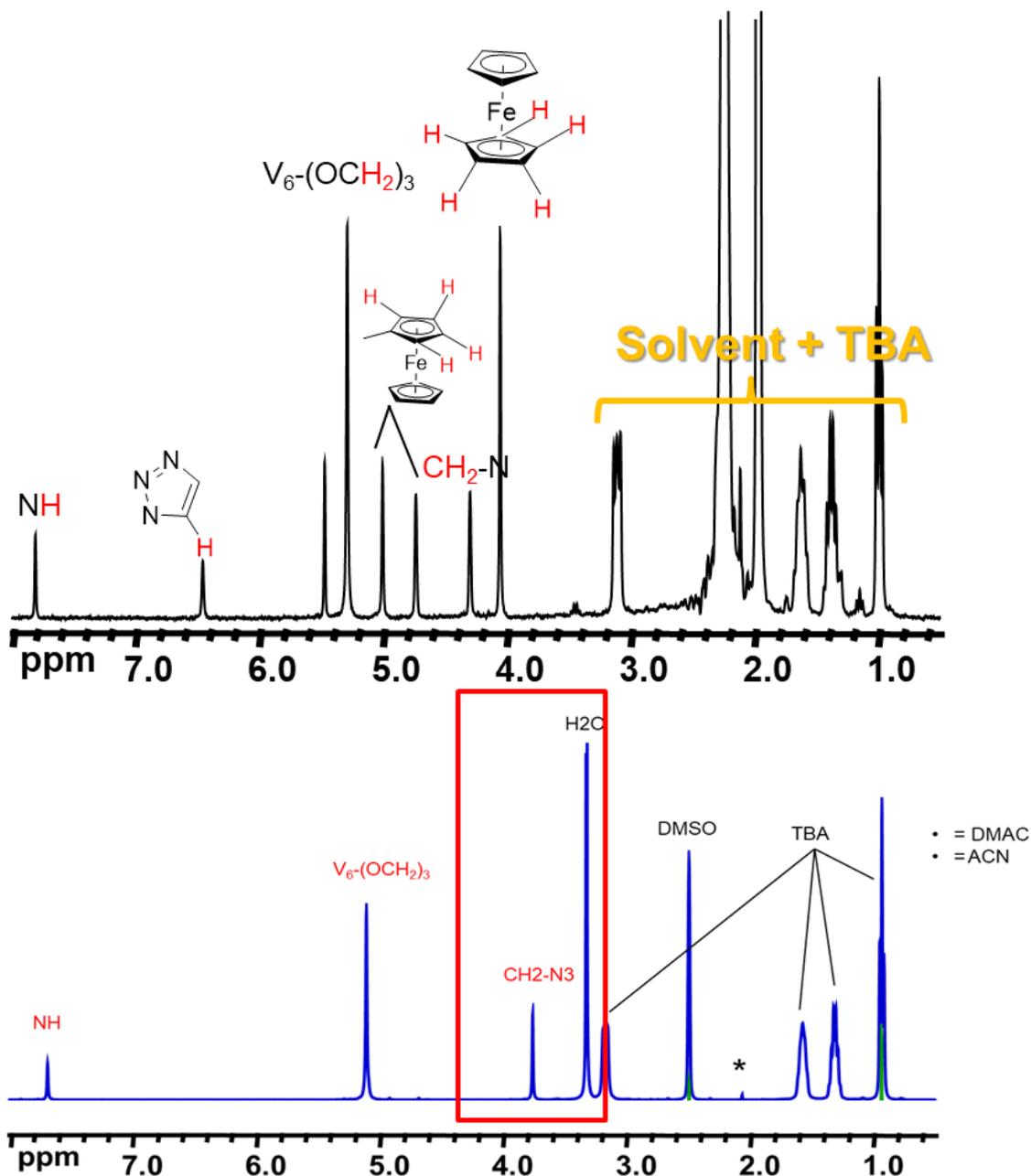


Figure III-18. Comparaison du spectre RMN 1H du composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3-FC]$ dissous dans du CD_3CN ($\sim 27,5 \mu M$) (en haut) avec celui du composé $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-N_3]$ dissous dans du DMSO ($35,7 \mu M$).

IV.3.3 Étude en solution par voltammétrie cyclique de $[V_6O_{13}(Tris-Fc)_2]^{2-}$

Les propriétés électrochimiques du polyanion $V_6-C_2H_3NO-N_3-FC$ ont ensuite été étudiées par voltampérométrie cyclique dans du DMF contenant 0.1 M de TBA.PF₆. Le CV est présenté sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et montre que la partie inorganique est électro-active puisqu'elle peut échanger de façon quasi-réversible un électron. Le potentiel redox de ce couple POM^{3-}/POM^{2-} est de -0.85 V vs Fc/Fc⁺. En oxydation, le composé $V_6-C_2H_3NO-N_3-FC$ présente un pic anodique observé à +0.05 V vs Fc/Fc⁺. Cet événement redox non-réversible correspondant à l'oxydation des deux centres ferrocène, formant ainsi un composé neutre ($POV^{2-} \rightarrow POV^0 + 2 e^-$), qui se dépose sur l'électrode de travail. En retour, un courant cathodique est observé à un potentiel de -0.15V vs Fc/Fc⁺ résultant probablement de la désorption des espèces déposées sur l'électrode.

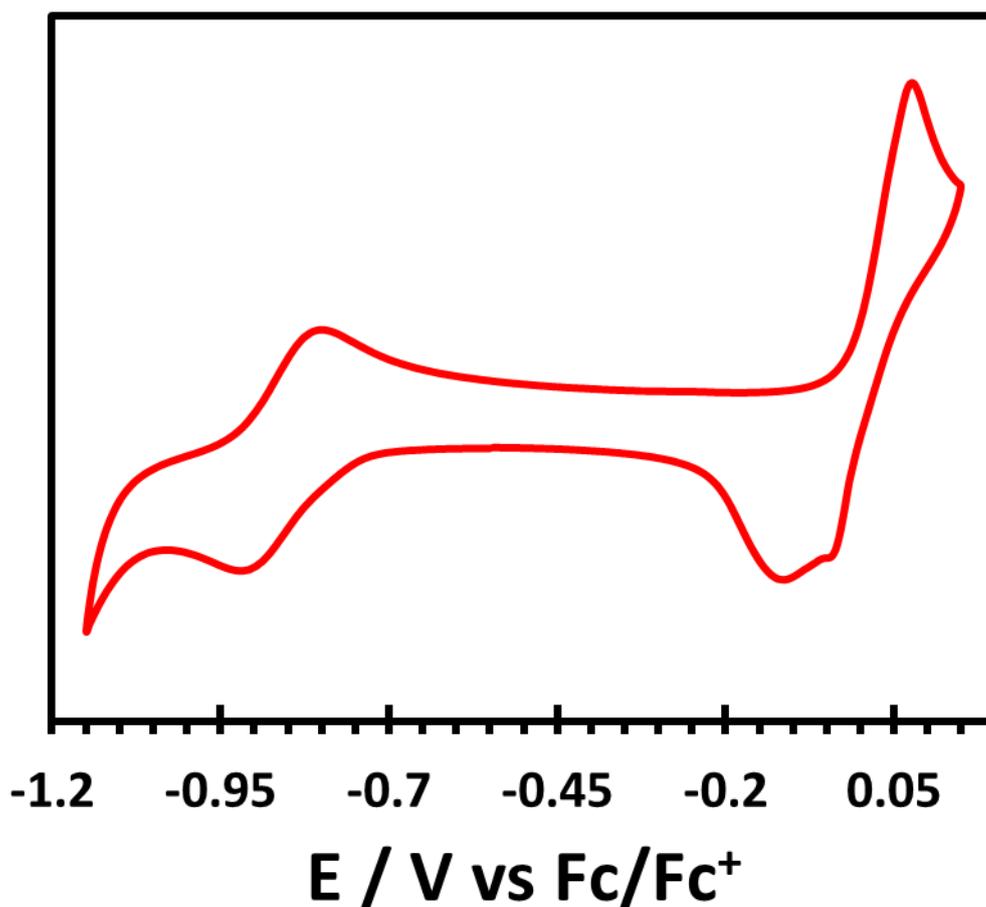


Figure III-19. CV du composé $V_6-C_2H_3NO-N_3-FC$ dans du DMF. Vitesse de balayage = 20 mV/s ; $[POV]=1$ mM, électrolyte : 0.1M TBA.PF₆.

V. Conclusions

L'objectif de ce projet était de préparer des polyanions hybrides à base de vanadium pouvant *in fine* être utilisés comme plateforme de post-fonctionnalisation.

Tout d'abord, nous avons développé une voie de synthèse utilisant la protection/déprotection d'une fonction amine par un groupement BOC. La structure de l'intermédiaire hybride contenant la fonction BOC a été déterminée à l'état solide à partir de données de diffraction des rayons X. Les propriétés électrochimiques ont également été déterminées, révélant que le motif V_6 peut quasi-réversiblement échanger un électron en milieu organique comme en milieu aqueux. De plus, la voie de synthèse que nous avons développée permet l'obtention du polyanion $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_2\}_2]^{2-}$ avec des rendements supérieurs aux voies préalablement rapportées dans la littérature.

Dans un second temps, nous avons élaboré un nouveau POM $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-N_3\}_2]^{2-}$ présentant deux fonctions azoture exposées qui peuvent chacune réagir. La caractérisation structurale de ce composé ainsi que celle du composé intermédiaire $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$ ont été réalisées. Nous avons également montré que ce nouveau POM est facilement post-fonctionnalisable à partir de réactions « click », permettant par exemple le greffage d'un motif électro-actif à base de ferrocène.

VI. Références

- (1) Chen, Q.; Goshorn, D. P.; Scholes, C. P.; Tan, X. L.; Zubieta, J. Coordination Compounds of Polyoxovanadates with a Hexametalate Core. Chemical and Structural Characterization of $[V^V_6O_{13}[(OCH_2)_3CR]_2]^{2-}$, $[V^V_6O_{11}(OH)_2[(OCH_2)_3CR]_2]$, $[V^{IV}_4V^V_2O_9(OH)_4[(OCH_2)_3CR]_2]^{2-}$, and $[V^{IV}_6O_7(OH)_6[(OCH_2)_3CR]_2]^{2-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4667–4681.
- (2) Chen, Q.; Zubieta, J. Synthesis and Structural Characterization of a Polyoxovanadate Coordination Complex with a Hexametalate Core: $[(N-C_4H_9)_4N]_2[V_6O_{13}\{O_2NC(CH_2O)_3\}_2]$. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (8), 1456–1458.
- (3) Qin, C.; Zubieta, J. Structural Investigations of the Hexavanadium Core $\{V_6O_{19}\}$ in ‘Oxidized’, Mixed Valence and ‘Reduced’ Clusters of the Type $[V^{6-n}V^{IV}_nO_{13-n}(OH)_n\{(OCH_2)_3CR\}_2]^{2-}$, $N=0, 3$ and 6 . *Inorganica Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 95–110.
- (4) Li, D.; Song, J.; Yin, P.; Simotwo, S.; Bassler, A. J.; Aung, Y.; Roberts, J. E.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Liu, T. Inorganic–Organic Hybrid Vesicles with Counterion- and PH-Controlled Fluorescent Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (35),
- (5) Anyushin, A. V.; Kondinski, A.; Parac-Vogt, T. N. Hybrid Polyoxometalates as Post-Functionalization Platforms: From Fundamentals to Emerging Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (2), 382–432.
- (6) Yin, P.; Bayaguud, A.; Cheng, P.; Haso, F.; Hu, L.; Wang, J.; Vezenov, D.; Winans, R. E.; Hao, J.; Li, T.; Wei, Y.; Liu, T. Spontaneous Stepwise Self-Assembly of a Polyoxometalate–Organic Hybrid into Catalytically Active One-Dimensional Anisotropic Structures. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (31), 9589–9595.
- (7) Bayaguud, A.; Zhang, J.; Khan, R. N. N.; Hao, J.; Wei, Y. A Redox Active Triad Nanorod Constructed from Covalently Interlinked Organo-Hexametalates. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (86), 13150–13152.
- (8) Zhang, B.; Song, J.; Li, D.; Hu, L.; Hill, C. L.; Liu, T. Self-Assembly of Polyoxovanadate-Containing Fluorosurfactants. *Langmuir* **2016**, *32* (48), 12856–12861.
- (9) Bayaguud, A.; Chen, K.; Wei, Y. Facile Synthesis of an Organically-Derivatized Hexavanadate Containing the Remote Amino Group, $TBA_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]$. *CrystEngComm* **2016**, *18* (22), 4042–4045.
- (10) Ragnarsson, U.; Grehn, L. Dual Protection of Amino Functions Involving Boc. *RSC Adv.* **2013**, *3* (41), 18691–18697.
- (11) Jia, H.; Li, Q.; Bayaguud, A.; She, S.; Huang, Y.; Chen, K.; Wei, Y. Tosylation of Alcohols: An Effective Strategy for the Functional Group Transformation of Organic Derivatives of Polyoxometalates. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 12523.
- (12) Jia, H.; Li, Q.; Bayaguud, A.; Huang, Y.; She, S.; Chen, K.; Wei, Y. Diversified Polyoxovanadate Derivatives Obtained by Copper(i)-Catalysed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction: Their Synthesis and Structural Characterization. *Dalton Trans* **2018**, *47* (2), 577.
- (13) Petrovskii, S. K.; Khistiaeva, V. V.; Sizova, A. A.; Sizov, V. V.; Paderina, A. V.; Koshevoy, I. O.; Monakhov, K. Yu.; Grachova, E. V. Hexavanadate–Organogold(I) Hybrid Compounds: Synthesis by the Azide–Alkyne Cycloaddition and Density Functional Theory Study of an Intriguing Electron Density Distribution. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (22), 16122–16126.
- (14) Vanhaecht, S.; Quanten, T.; Parac-Vogt, T. N. A Mild Post-Functionalization Method for the Vanadium Substituted $P_2W_{15}V_3$ Wells–Dawson Polyoxometalate Based on a Copper Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (31), 10215–10219.
- (15) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Maltbie, D. J. Where Are the Protons in $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$? *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (10), 2991–3002.
- (16) Müller, A.; Meyer, J.; Bögge, H.; Stämmeler, A.; Botar, A. Cis-/Trans-Isomerie bei Bis-(trisalkoxy)-hexavanadaten: $cis-Na_2[VO_7(OH)_6(OCH_2)_3CCH_2OH_2] \cdot 8H_2O$, $cis-(CN_3H_6)_3[V^{IV}VO_{13}(OCH_2)_3CCH_2OH_2] \cdot 4,5H_2O$ und $trans-(CN_3H_6)_2[VO_{13}(OCH_2)_3CCH_2OH_2] \cdot H_2O$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621* (11), 1818–1831.
- (17) Kaplánek, R.; Bříza, T.; Havlík, M.; Martásek, P.; Král, V. Three-Fold Polyfluoroalkylated Amines and Isocyanates Based on Tris(Hydroxymethyl)Aminomethane (TRIS). *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128* (3), 179–183.

RÉFÉRENCES CHAPITRE III

- (18) Vanhaecht, S.; Jacobs, J.; Meervelt, L. V.; Parac-Vogt, T. N. A Versatile and Highly Efficient Post-Functionalization Method for Grafting Organic Molecules onto Anderson-Type Polyoxometalates. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (44), 19059–19062.
- (19) Vanhaecht, S.; Quanten, T.; Parac-Vogt, T. N. A Mild Post-Functionalization Method for the Vanadium Substituted $P_2W_{15}V_3$ Wells-Dawson Polyoxometalate Based on a Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *Dalton Trans* **2017**, 46 (31), 10215.
- (20) Kaplánek, R.; Bříza, T.; Havlík, M.; Martásek, P.; Král, V. Three-Fold Polyfluoroalkylated Amines and Isocyanates Based on Tris(Hydroxymethyl)Aminomethane (TRIS). *J. Fluor. Chem.* **2007**, 128 (3), 179–183.
- (21) Han, J. W.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. Redox-Active Coordination Polymers from Esterified Hexavanadate Units and Divalent Metal Cations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006 (13), 2598–2603.
- (22) Jia, H.; Li, Q.; Bayaguud, A.; Huang, Y.; She, S.; Chen, K.; Wei, Y. Diversified Polyoxovanadate Derivatives Obtained by Copper(I)-Catalysed Azide–Alkyne Cycloaddition Reaction: Their Synthesis and Structural Characterization. *Dalton Trans.* **2018**, 47 (2), 577–584.
- (23) Schulz, J.; Gyepes, R.; Císařová, I.; Štěpnička, P. Synthesis, Structural Characterisation and Bonding in an Anionic Hexavanadate Bearing Redox-Active Ferrocenyl Groups at the Periphery. *New J. Chem.* **2010**, 34 (12), 2749–2756.

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Liste des tableaux

TABLEAU III-1. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$	176
TABLEAU III-2. VARAITION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DANS LES FRAGMENTS $(V_6-(OCH_2)_3C-R$. ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
TABLEAU III-3. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DU COMPOSE $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-Cl]$	176
TABLEAU III-4. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DU COMPOSE $TBA_2[V_6- C_2H_3NO-N_3]$	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
TABLEAU III-5. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DU COMPOSE $TBA_2[V_6- C_2H_3NO-N_3-FC]$	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

Liste des figures

FIGURE III-1. ILLUSTRATION DE LA STRATEGIE DE SYNTHESE CONDUISANT A LA FORMATION DU POLYANION $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2]^{2-}$	176
FIGURE III-2. REPRESENTATION STRUCTURALE DU POLYANION $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2]^{2-}$. POLYEDRE ORANGE : VO_6 ; SPHERE ROUGE : OXYGENE; SPHERE NOIRE : CARBONE; SPHERE BLEUE : AZOTE; SPHERE BEIGE : HYDROGENE.....	177
FIGURE III-3. A/ REPRESENTATION STRUCTURALE MONTRANT LES INTERACTIONS ENTRE LES POLYANIONS ET LES CATIONS TBA^+ OU UNE PAIRE DE TBA^+ RELIE DEUX IONS HEXAVANADATE LE LONG DE L'AXE B. LIGNES POINTILLEES BLEUES : CONTACTS SUPRAMOLECULAIRES ENTRE LES ATOMES D'HYDROGENE DES CHAINES ALKYLE DU TBA^+ ET LES ATOMES D'OXYGENE SITUES A LA SURFACE DU POM. LA CHAINE BOC A ETE OMISE POUR PLUS DE CLARTE. B/ ILLUSTRATION DE L'INTERACTION SUPRAMOLECULAIRE ENTRE L'ION HEXAVANADATE ET LE DMA. LIGNES POINTILLEES VERTES : LIAISONS HYDROGENE ENTRE LES GROUPES NH DU POLYANION HYBRIDE ET L'ATOME D'OXYGENE DU DMA. LIGNES POINTILLEES BLEUES : INTERACTIONS DE VAN DER WAALS COURTS ENTRE LES ATOMES D'HYDROGENE DU DMA ET LES ATOMES D'OXYGENE TERMINAUX DU POV. C/ ILLUSTRATION DE L'EMPILEMENT LE LONG DE L'AXE A, MONTRANT LES COUCHES EMPILEES LE LONG DE L'AXE C. POUR METTRE EN EVIDENCE LES DEUX COUCHES DIFFERENTES, LES POV SONT REPRESENTES AVEC DEUX COULEURS DISTINCTES (VIOLET ET ORANGE). LES MOLECULES DE DMA ONT ETE OMISES POUR PLUS DE CLARTE.....	177
FIGURE III-4. COMPARAISON DU SPECTRE IR DU COMPOSE $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$ (VERT) AVEC CELUI DU LIGAND TRISALKOXYDE TRIS-NH(BOC) (ROUGE).....	178
FIGURE III-5. A/ SPECTRE RMN ^{51}V DU COMPOSE $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$ DISSOUS DANS LE CD_3CN (~). B/ SPECTRE RMN 1H DU COMPOSE $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$ DISSOUS DANS LE CD_3CN	180
FIGURE III-6. SPECTRE RMN 1H DU COMPOSE $Na_2[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH(BOC)\}_2] \cdot 6H_2O$ REDISSOUS DANS DU D_2O . LE SPECTRE MONTRE DEUX RESONNANCES ASSOCIEES AU POLYANION, AINSI QUE LA RESONNANCE DE L'EAU ($\delta = 4.7$ PPM) ET UN TRES FAIBLE SIGNAL LOCALISE A 2 PPM POUVANT ETRE ATTRIBUE DES TRACES D'ACETONITRILE.	181
FIGURE III-7. SPECTRES UV-VIS DU COMPOSE $TBA_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 2DMA$ DISSOUS DANS DE L'ACETONITRILE (COURBE NOIRE) ET DU COMPOSE $Na_2[V_6-NH(BOC)] \cdot 6H_2O$ DISSOUS DANS L'EAU (ROUGE).....	182
FIGURE III-8. GAUCHE/ CV DU COMPOSE $V_6-NH(BOC)$ DANS UNE SOLUTION DE DMF/TBAPF ₆ . VITESSE DE BALAYAGE = 10 mV/s; [POV]=1 mM, ELECTROLYTE : 0.1M TBA.PF ₆ . DROITE/ COMPARAISON DU CV DU COMPOSE $V_6-NH(BOC)$ ENREGISTRE EN MILIEU AQUEUX AVEC D'AUTRES COMPOSES HEXAVANADATES FONCTIONNALISES. VITESSE DE BALAYAGE = 10 mV/s; [POV]=1 mM, ELECTROLYTE : Na_2SO_4 (0,5M ET PH=6), ELECTRODE DE REFERENCE : Ag/AgCl.....	183
FIGURE III-9. EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE $\Delta\{V_6-(CH_2)_3\}$ OBSERVE EN RMN 1H EN FONCTION DU POTENTIEL DE DEMI-VAGUE $E_{1/2}$ MESURE POUR LES DIFFERENTS HEXAVANADATES.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIGURE III-10. SPECTRE RMN 1H DU COMPOSE $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-NH_3\}]$ DISSOUS DANS $D_2O/NaOD$; (*) = SIGNAL CORRESPONDANT A UN RESIDU DE BOC.....	185
FIGURE III-11. A/ SPECTRE DOSY DU COMPOSE $V_6-NH(BOC)$ DANS LE D_2O . B/ SPECTRE DOSY DU COMPOSE V_6-NH_2	185
FIGURE III-12. SPECTRE RMN HMBC SUPERPOSE DE ^{15}N DU COMPOSE $V_6-NH(BOC)$ (ROUGE) ET DU COMPOSE V_6-NH_2 (BLEU) DANS UNE SOLUTION AQUEUSE.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIGURE III-13. STRUCTURE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $TBA_2[V_6-C_2H_3NO-Cl]$. A/ VUE DE L'UNITE HYBRIDE $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-C_2H_3NO-Cl\}_2]^{2-}$ CONSTITUEE D'UN POLYANION DANS LEQUEL TOUS LES ATOMES DE V (EN JAUNE) ADOPTENT UN ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE (B) ET UNE PARTIE ORGANIQUE (C). LES POM S'EMPILENT SUIVANT L'AXE C POUR FORMER DES CHAINES (D ET E). LA COHESION AU SEIN DE CES CHAINES EST PRINCIPALEMENT	

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

ASSUREE PAR DES LIAISONS HYDROGENE ENTRE LES N-H DE LA PARTIE ORGANIQUE ET LES GROUPEMENTS « OXO » TERMINAUX D'UN POM ADJACENT.	188
FIGURE III-14. A/ SPECTRE RMN ^1H DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-CL}]$ DISSOUS DANS DU DMSO (36MM). B/ SPECTRE RMN ^{51}V DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-CL}]$ DISSOUS DANS DU DMSO (36 MM).	189
FIGURE III-15. A/ SPECTRE HMBC $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-CL}]$ DISSOUS DANS DU DMSO (CO). B/ SPECTRE HMBC $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-CL}]$ DISSOUS DANS DU DMSO (36 MM).	190
FIGURE III-16. STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-CL}]$. A/ VUE DE L'UNITE HYBRIDE $[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C-C}_2\text{H}_3\text{NO-CL}\}_2]^{2-}$. B/ ILLUSTRATION METTANT EN EVIDENCE QUE LES POMs S'EMPILENT SUIVANT L'AXE A VIA DES LIAISONS HYDROGENE REPRESENTES PAR DES LIGNES POINTILLEES. C/ VUE DE L'EMPILEMENT DES CHAINES DE POLYANION AVEC LES CATIONS TBA^+	192
FIGURE III-17. STRUCTURE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\text{-FC}]$. A/ VUE DU POLYOXOVANADATE POST-FONCTIONNALISE. B/ VUE DES POMs LIES PAR DES LIAISONS HYDROGENE. C/ VUE DE L'EMPILEMENT DES CHAINES DE POMs AVEC LES CATIONS TBA^+ REPRESENTES EN VERT.	195
FIGURE III-18. COMPARAISON DU SPECTRE RMN ^1H DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\text{-FC}]$ DISSOUS DANS DU CD_3CN ($\sim 27,5$ MM) (EN HAUT) AVEC CELUI DU COMPOSE $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3]$ DISSOUS DANS DU DMSO (35,7MM).	196
FIGURE III-19. CV DU COMPOSE $\text{V}_6\text{-C}_2\text{H}_3\text{NO-N}_3\text{-FC}$ DANS DU DMF. VITESSE DE BALAYAGE = 20 MV/S ; $[\text{POV}]=1$ MM, ELECTROLYTE : 0.1M TBA.PF_6	197

Annexe 2 . Spectre RMN ^{13}C du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 2\text{DMA}$

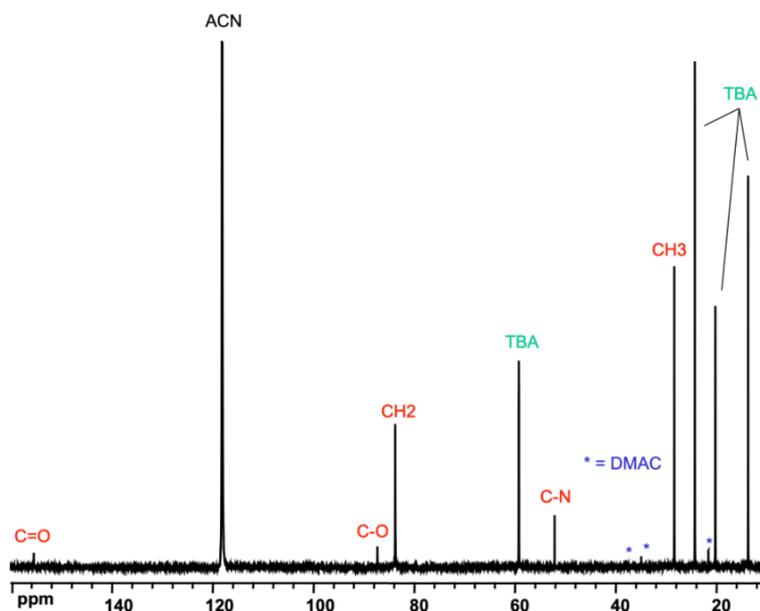


Figure A3-1. Spectre RMN ^{13}C du composé $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{-NH(BOC)}]\cdot 2\text{DMA}$ dissous dans le CD_3CN

Annexe 2. Spectres FT-IR de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$ de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$

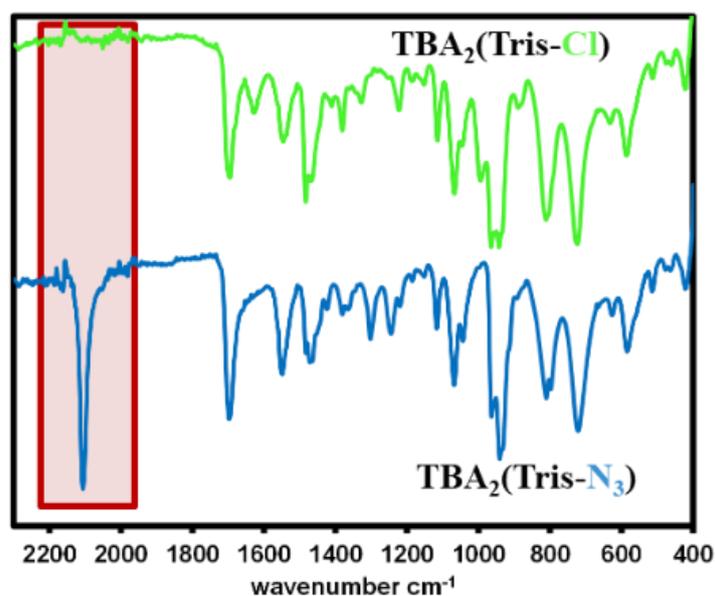


Figure A3-2. Spectres FT-IR de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$ (vert) de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$ (bleu)

Annexe 2. Spectres RMN ^1H de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$ et de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$.

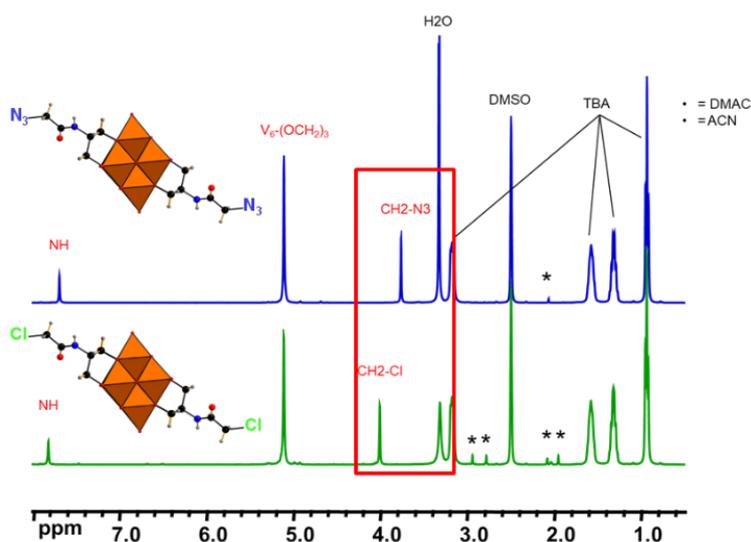


Figure A3-3 Spectres RMN ^1H de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$ (bleu) et de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$ (vert).

Annexe 2. Spectres RMN ^{51}V de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$ et de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$.

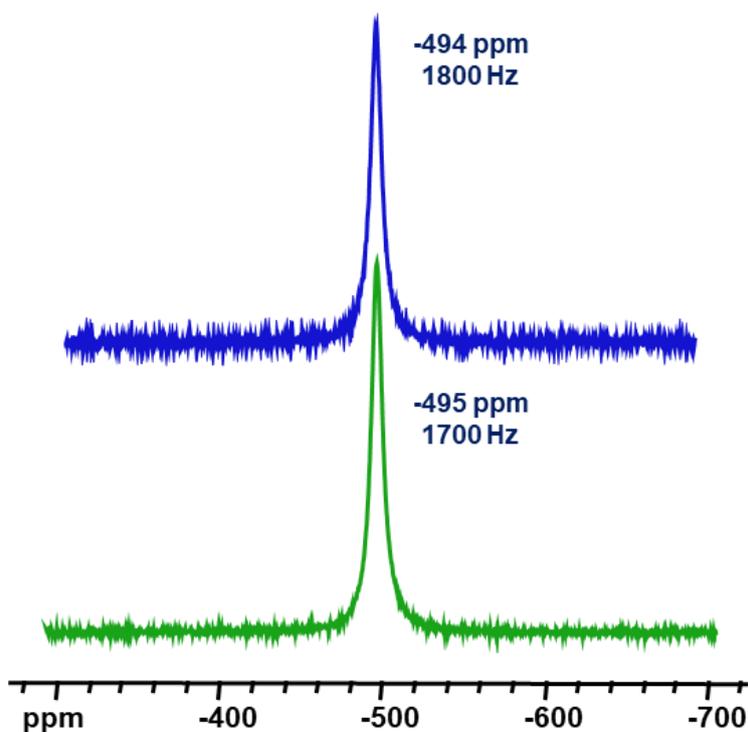


Figure A3-4 Spectres RMN ^{51}V de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$ (bleu) et de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$ (vert)

Annexe 2. Spectres RMN ^{13}C de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$ et $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$.

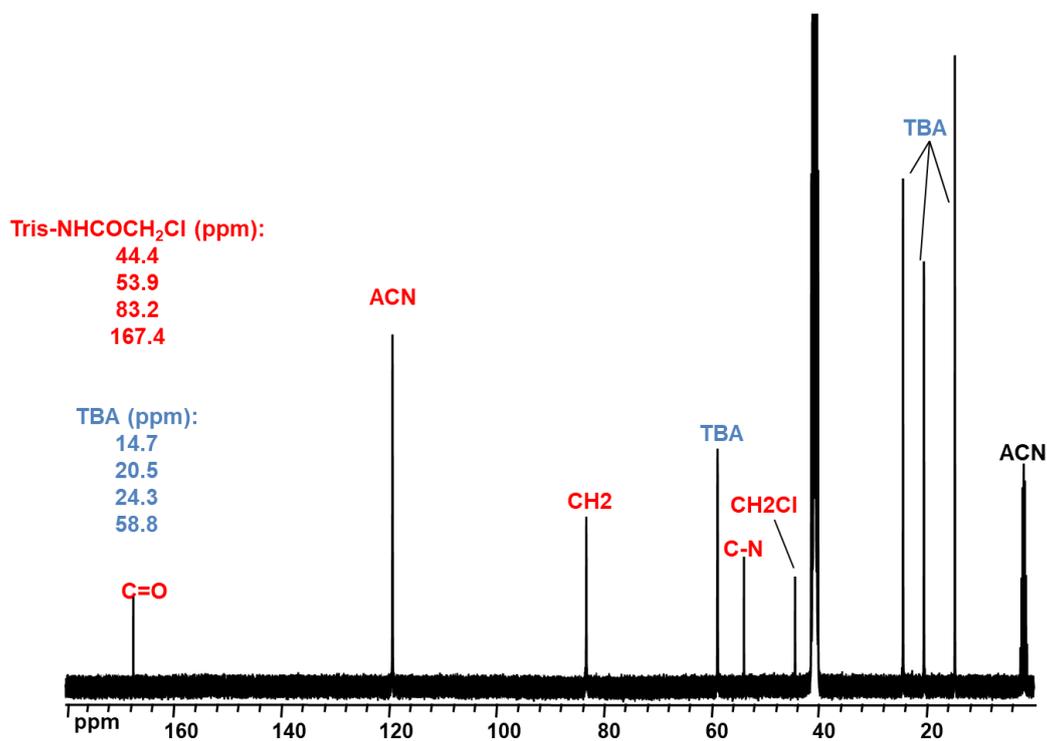


Figure A3-5. Spectres RMN ^{13}C de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-Cl})$

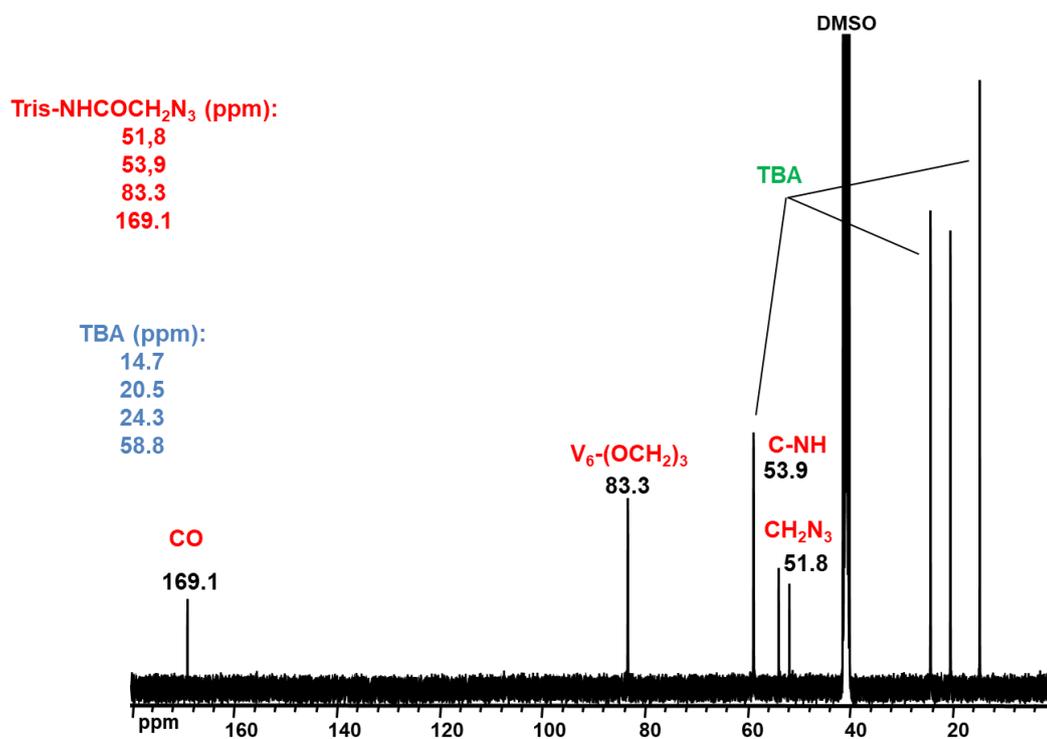


Figure A3-6. Spectres RMN ^{13}C de $\text{TBA}_2(\text{V}_6\text{-Tris-N}_3)$

Annexe 2. Spectres FT-IR de $TBA_2(V_6\text{-Tris-FC})$ et de $TBA_2(V_6\text{-Tris-N}_3)$.

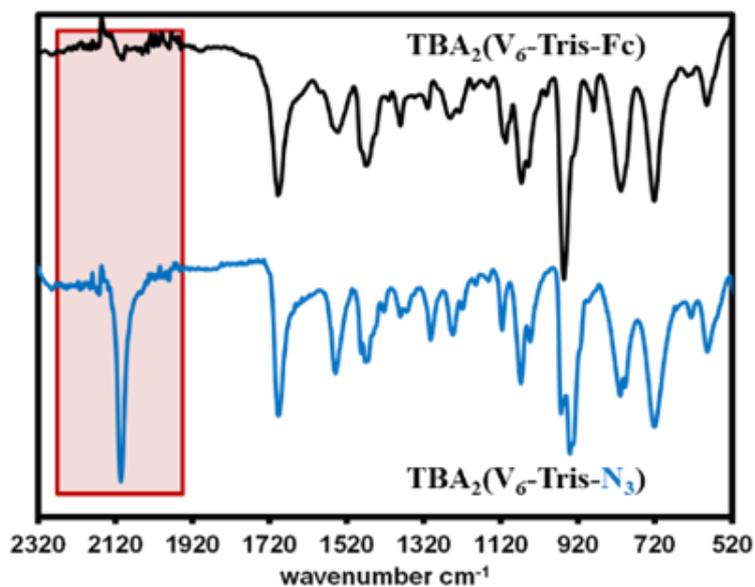
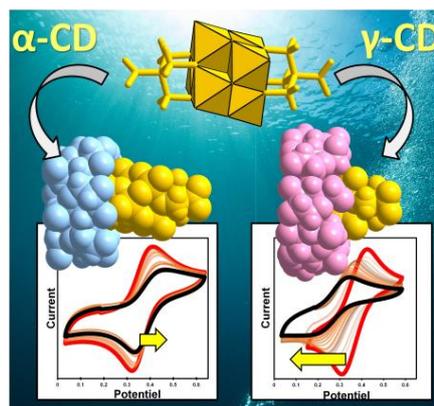


Figure A3-7. Spectre FT-IR de $TBA_2(V_6\text{-Tris-N}_3)$ (bleu) et de $TBA_2(V_6\text{-Tris-FC})$ (noir).

-CHAPITRE IV-
ASSOCIATIONS
SUPRAMOLÉCULAIRES ENTRE
LES POLYANIONS HYBRIDES
DE TYPE LINDQVIST ET LES
CYCLODEXTRINES

RÉSUMÉ CHAPITRE IV

Ce chapitre traite de la formation en solution aqueuse de complexes « hôte-invité » résultant de l'association supramoléculaire entre des cyclodextrines (α -, β - et γ -CD) et des polyanions de type Lindqvist de formule chimique $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ où $R = CH_2CH_3, NO_2, CH_2OH$ et $NH(BOC)$ ($BOC = N$ -tert-butoxycarbonyle). Au total, six nouvelles structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal dont l'analyse montre que la nature du groupe fonctionnel influence à la fois l'arrangement « hôte-invité » et l'empilement cristallin. Les associations supramoléculaires entre les ions Lindqvist hybrides et les cyclodextrines ont également été étudiées en solution à l'aide de la titration calorimétrie isotherme (ITC), de la voltammétrie cyclique et des méthodes RMN. Cet ensemble de résultats suggère que l'effet chaotropique est le principal responsable de la formation de complexes d'inclusion impliquant les plus grandes cyclodextrines (β - et γ -CD). En revanche, l'effet hydrophobe soutenu par de faibles forces attractives apparaît être la principale force motrice des processus d'encapsulation avec la α -CD.



I. Introduction

Les polyoxométallates sont des entités moléculaires particulièrement intéressantes pour concevoir des systèmes supramoléculaires nanostructurés.¹ Les cyclodextrines (CD) apparaissent comme particulièrement efficaces pour développer des systèmes de type « hôte-invité », offrant ainsi la possibilité de concevoir des systèmes à base de POMs autoréparants, adaptatifs mais aussi catalytiques. Les CDs naturelles sont des sucres macrocycliques composés de 6 (α -CD), 7 (β -CD) ou 8 (γ -CD) chaînons glucopyranose et les complexes d'inclusion impliquant les CDs et les POMs peuvent être grossièrement divisés en deux familles :

✓ La première famille représente les associations supramoléculaires impliquant des POMs hybrides dont le motif organique présente une bonne affinité avec la cavité hôte hydrophobe.²⁻⁵ Dans ce cas, la principale force motrice est l'effet hydrophobe qui est évidemment accompagné par des interactions faibles attractives telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène et les effets stériques.

✓ La seconde famille implique la γ -CD et les POMs purement inorganiques présentant une faible densité de charge. Parmi ces POMs, il y a les ions de Lindqvist ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ et $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$), les ions Keggin ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, et $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$) et l'ion Dawson $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.⁶⁻¹² La formation de ces agrégats supramoléculaires est principalement gouvernée par l'effet chaotrope qui, du point de vue thermodynamique, est décrit comme orthogonal à l'effet hydrophobe.^{13,14}

Avant ce travail de thèse, aucune étude n'avait mis en évidence la capacité des POMs à base de vanadium à former des complexes « hôte-invité » avec les cyclodextrines. Ceci est certainement dû au très faible caractère chaotrope des polyoxovanadates purement inorganique en raison de leur densité de charge plutôt élevée par rapport aux POMs à base de Mo et du W. En amont de cette thèse, des travaux effectués dans le laboratoire avaient montré que les isopolyoxovanadates natifs ne présentent pas d'affinité particulière pour les CDs. A partir de ce constat, nous avons décidé d'étudier les interactions entre les CDs et les hexavanadates hybrides $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-R})_2]^{2-}$ qui présentent donc à la fois une faible densité de charge, donc un potentiel caractère chaotrope, et des groupements fonctionnels

CHAPITRE IV-ASSOCIATIONS SUPRAMOLÉCULAIRES ENTRE LES POLYANIONS HYBRIDES DE TYPE LINDQVIST ET LES CYCLODEXTRINES

organiques qui peuvent être modifiées à façon afin d'augmenter l'affinité avec les cavités des cyclodextrines. Ce projet a pour objectif principal de questionner le rôle des effets de solvants sur la formation des complexes « hôte-invité » impliquant des POMs hybrides ayant une faible densité de charge. Ce travail pourrait aussi ouvrir la voie à de potentielles applications des polyoxovanadates dans le domaine de la biologie car les cyclodextrines sont des molécules largement utilisées par l'industrie pharmaceutique, notamment pour transporter ou stabiliser des principes actifs.^{15,16}

Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc décidé d'étudier les interactions supramoléculaires entre les cyclodextrines natives (α -, β - et γ -CD) et quatre polyoxovanadates hybrides de type Lindqvist $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ avec R = CH_2CH_3 , NO_2 , CH_2OH et $NH(BOC)$ (BOC = N-tert-butoxycarbonyle). Toutes ces entités moléculaires sont représentées sur la **Figure IV-1**. Les interactions supramoléculaires ont été investiguées en solution par des méthodologies adaptées impliquant la RMN (1H , ^{51}V , DOSY et ROESY), la voltammétrie cyclique, et des titrages par calorimétrie isotherme (*isothermal titration calorimetry* en anglais, noté ITC dans la suite du manuscrit). Des modèles structuraux ont été également obtenus confirmant la capacité des polyanions Lindqvist à former des complexes d'inclusion.

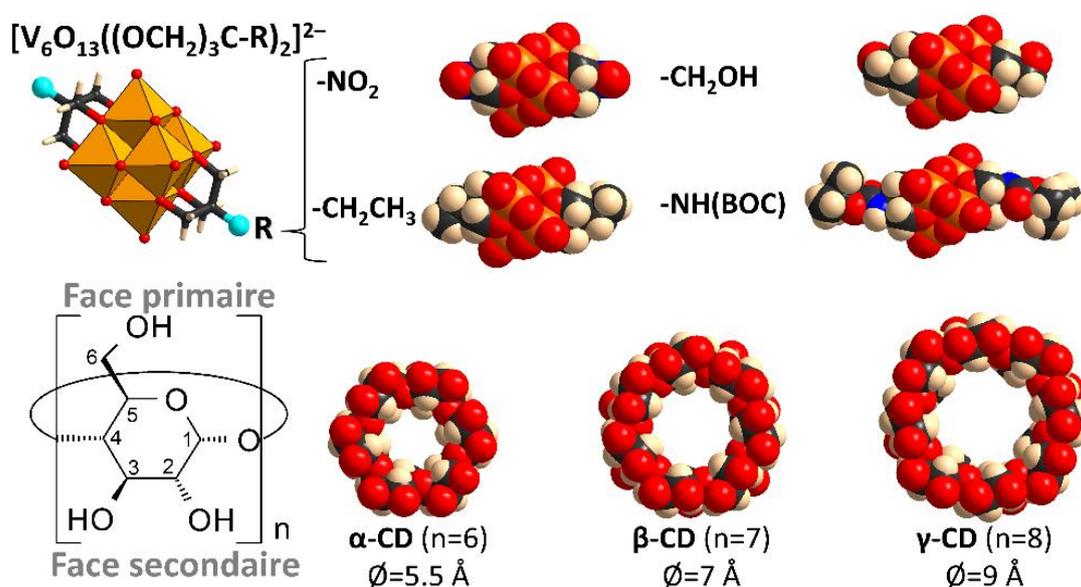


Figure IV-1. Représentations des entités moléculaires étudiées dans ce chapitre. En haut : Représentation polyédrique et space-filling des dérivés de type Lindqvist, $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ où R correspond aux différents groupes fonctionnels. Ce POM hybride est construit à partir de six centres de vanadium formant un octaèdre et de deux ligands trialkoxo occupant les faces opposées de l'octaèdre. En bas : Représentations schématiques et space-filling des cyclodextrines α -CD, β -CD et γ -CD qui délimite une cavité interne variant de 5.5 Å pour l' α -CD à 9 Å pour la γ -CD. Code couleur : orange = V, noir = C, rouge = O, bleu = N, ocre = H

II. Partie expérimentale

Les cyclodextrines (α -CD, β -CD et γ -CD) utilisées dans ce chapitre sont des produits chimiques commerciaux (TCI) qui ont été utilisés sans purification préalable.

L'hexavanadate $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-H}(\text{BOC}))_2]\cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ a été préparé selon la procédure décrite dans le chapitre II. Le composé $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été préparé selon la procédure décrite par Müller.¹⁷ Les composés $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{CH}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été préparés par métathèse à partir des sels de TBA^+ ($\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2]$ et $\text{TBA}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{CH}_3)_2]$) obtenus suivant le protocole rapporté par l'équipe de Zubietta.¹⁸ La métathèse s'effectue dans l'acétonitrile en additionnant simplement une solution de polyanions (0.5 g de POM dans 10 mL de CH_3CN) à une solution contenant un large excès de perchlorate de sodium (2 g de NaClO_4 dans 10 mL de CH_3CN), conduisant à la précipitation du sel de sodium du polyanion après 30 minutes. Le mélange est alors laissé sous agitation pendant 2 heures, puis le solide (rendement d'environ 90 %) est récupéré par centrifugation (13 000 rpm), puis lavé abondamment avec de l'acétonitrile et de l'éther diéthylique. La pureté des composés a été vérifiée par spectroscopies infrarouge, ^1H et ^{51}V NMR et par analyse élémentaire. Le taux d'hydratation a été déterminé par analyse thermogravimétrique sous air.

II.1 Protocoles de synthèses des complexes « hôte-invité »

Dans le but d'obtenir des modèles structuraux impliquant les cyclodextrines et les polyoxovanadates hybrides, nous avons effectué de nombreux essais de cristallisation, soit par évaporation lente soit par diffusion de vapeur d'éthanol. La procédure typique consistait à dissoudre le polyanion sous la forme d'un sel de sodium en présence de deux équivalents de CD. Des solides ont été obtenus systématiquement après évaporation lente ou après diffusion d'éthanol, en revanche seuls six essais ont conduit à des cristaux de qualité suffisante pour l'analyse par diffraction des RX sur monocristal. Le protocole de synthèse de ces nouveaux composés notés $\text{V}_6\text{-R@xCD}$ (où R correspond au groupement fonctionnel et x à la nature de la CD) sont décrits ci-dessous.

CHAPITRE IV-ASSOCIATIONS SUPRAMOLÉCULAIRES ENTRE LES POLYANIONS HYBRIDES DE TYPE LINDQVIST ET LES CYCLODEXTRINES

Le composé $V_6\text{-NO}_2@ \alpha\text{-CD}$ de formule chimique $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2] \cdot [(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a été préparé à partir de 200 mg de $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.215 mmol) et 452 mg de $\alpha\text{-CD}$ (0.433 mmol) dissous dans 10 mL d'eau distillée. Après 7 jours d'évaporation lente, des cristaux rouges sont obtenus. Rendement : 112 mg (26% basé sur le POM). Analyse élémentaire pour $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_{61}\text{Na}_2\text{V}_6$: C, 26.8%; H, 4.5%; N, 1.4% (calculé) ; C, 26.3; H, 4.4%; N, 1.1% (observé). L'analyse ATG montre une perte de 7% entre 50 et 200 °C (perte de masse théorique pour 8 H_2O : 7.3%).

Le composé $V_6\text{-NO}_2@ \beta\text{-CD}$ de formule chimique $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2] \cdot [(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a été préparé à partir de 200 mg $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.215 mmol) et 510 mg de $\alpha\text{-CD}$ (0.433 mmol) dissous dans 10 mL d'eau distillée. Après 7 jours d'évaporation lente, des cristaux rouges sont obtenus. Rendement : 250 mg (52% basé sur le POM). Analyse élémentaire pour $\text{C}_{50}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}_{70}\text{Na}_2\text{V}_6$: C, 27.2%; H, 4.8%; N, 1.3% (calculé) ; C, 29.5%; H, 5.2%; N, 0.9% (observé). L'analyse ATG montre une perte de 10% entre 50 et 200 °C (perte de masse théorique pour 12 H_2O : 9.8%).

Le composé $V_6\text{-CH}_2\text{OH}@2\beta\text{-CD}$ de formule chimique $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{OH})_2] \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_7] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ a été préparé à partir de 500 mg de $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.53 mmol) et 1.214 g $\beta\text{-CD}$ (1 mmol) dissous dans 10 mL d'eau distillée. La solution est chauffée pendant une heure à 50°C. Des cristaux sont obtenus après diffusion de vapeur d'éthanol. Après 2 jours, des cristaux rouges sont obtenus. Rendement : 1.32 g (71% basé sur le POM). Analyse élémentaire pour $\text{C}_{94}\text{H}_{204}\text{O}_{114}\text{Na}_2\text{V}_6$: C, 32.9%; H, 6.0% (calculé), C, 32.2%; H, 5.9% (observé). L'analyse ATG montre une perte de 12% entre 50 et 200 °C (perte de masse théorique pour 23 H_2O : 11.8%).

Le composé $V_6\text{-(NH(BOC))}_2@2\beta\text{-CD}$ de formule chimique $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NH(CO}_2\text{C(CH}_3)_4)_2] \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_7] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ a été préparé à partir de 333 mg de $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-H(BOC))}_2] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ (0.27 mmol), 613 mg de $\beta\text{-CD}$ (0.54 mmol) et 10 mL d'eau distillée. La solution est chauffée pendant une heure à 50°C. Des cristaux rouges sont obtenus après 7 jours d'évaporation lente (température ambiante). Rendement : 212 mg (21% basé sur le POM). Analyse élémentaire pour $\text{C}_{104}\text{H}_{218}\text{N}_2\text{O}_{113}\text{Na}_2\text{V}_6$: C, 34.2%; H, 6.0%; N, 0.8% (calculé), C, 31.9%; H, 5.9%; N,

CHAPITRE IV-ASSOCIATIONS SUPRAMOLÉCULAIRES ENTRE LES POLYANIONS HYBRIDES DE TYPE LINDQVIST ET LES CYCLODEXTRINES

0.8% (observé). L'analyse ATG montre une perte de 10% entre 50 et 200 °C (perte de masse théorique pour 20 H₂O : 9.8%).

Le composé V₆-NO₂@2γ-CD de formule chimique Na₂[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NO₂)₂]₂·2[(C₆H₁₀O₅)₈]₂·21H₂O a été préparé à partir de 200 mg de Na₂[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NO₂)₂]₂·4H₂O (0.216 mmol), 620 mg de γ-CD (0.433 mmol) et 10 mL d'eau distillée. Des cristaux rouges sont obtenus après 7 jours d'évaporation lente. Rendement : 160 mg (19% basé sur le POM). Analyse élémentaire pour C₁₀₄H₂₁₄N₂O₁₂₄Na₂V₆ : C, 32.6%; H, 5.6%; N, 0.7% (calculé), C, 33.4%; H, 5.5%; N, 0.8% (observé). L'analyse ATG montre une perte de 10% entre 50 et 200 °C (perte de masse théorique pour 21 H₂O : 9.9%).

Le composé V₆-CH₂OH@2γ-CD de formule chimique Na₂[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-CH₂OH)₂]₂·2[(C₆H₁₀O₅)₈]₂·24H₂O a été préparé à partir de 500 mg de Na₂[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-CH₂OH)₂]₂·4H₂O (0.53 mmol), 1.53g de γ-CD (1 mmol) et 25 mL d'eau distillée. Des cristaux rouges sont obtenus après 9 jours de diffusion de vapeur d'éthanol. Rendement : 1.9 g (93% basé sur le POM). Analyse élémentaire pour C₁₀₆H₂₂₆O₁₂₅Na₂V₆ : C, 33.0%; H, 5.9% (calculé), C, 32.69%; H, 6.0% (observé). L'analyse ATG montre une perte de 11.4% entre 50 et 200 °C (perte de masse théorique pour 24 H₂O : 11.2%).

III. Description structurale des complexes « hôte-invité »

III.1 Données cristallographiques

Nos efforts pour cristalliser les complexes ont conduit à l'obtention de six nouveaux composés ($V_6\text{-NO}_2@α\text{-CD}$, $V_6\text{-NO}_2@β\text{-CD}$, $V_6\text{-CH}_2\text{OH}@2β\text{-CD}$, $V_6\text{-(NH(BOC))}_2@2β\text{-CD}$, $V_6\text{-NO}_2@2γ\text{-CD}$ et $V_6\text{-CH}_2\text{OH}@2γ\text{-CD}$) dont la structure a été déterminée à partir de l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont reportées dans le **Tableau IV-1**.

Tableau IV-1 Principales données cristallographiques des nouveaux composés hybrides impliquant les cyclodextrines et les hexavanadates $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$

Composé	$V_6\text{-NO}_2@α\text{-CD}$	$V_6\text{-NO}_2@β\text{-CD}$	$V_6\text{-NO}_2@2γ\text{-CD}$
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$	$P1$	$P2_1$
$a / \text{Å}$	15.1045(6)	15.0644(7)	15.818(1)
$b / \text{Å}$	15.6032(6)	15.4349(7)	24.472(1)
$c / \text{Å}$	17.5765(6) Å	20.3117(9)	23.693(1)
$α / °$	90	99.714(2)	90
$β / °$	108.659(2)	100.044(3)	96.902(3)
$γ / °$	90	97.530(3)	90
Volume / Å ³	3 924.7(3)	4 520.7(4)	9 105.2(9)
Z	2	2	2
R_{int}	0.1099	0.0578	0.2136
R_1	0.0516	0.0490	0.0804
wR_2	0.1413	0.1355	0.2108
Composé	$V_6\text{-NH(BOC)}@2β\text{-CD}$	$V_6\text{-CH}_2\text{OH}@2β\text{-CD}$	$V_6\text{-CH}_2\text{OH}@2γ\text{-CD}$
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a / \text{Å}$	19.445(2)	15.606(1)	15.8848(1)
$b / \text{Å}$	23.290(3)	20.406(2)	24.8793(1)
$c / \text{Å}$	38.675(5)	46.248(4)	23.4359(1)
$α / °$	90	90	90
$β / °$	96.628(5)	90	96.169(1)
$γ / °$	90	90	90
Volume / Å ³	17 399(4)	14 728(2)	9 208.30(8)
Z	2	4	2
R_{int}	0.0919	0.0874	0.0386
R_1	0.0727	0.0881	0.0557
wR_2	0.2006	0.2472	0.1525

III.1.1 Description structurale du composé $V_6\text{-NO}_2@α\text{-CD}$

Le composé $\text{Na}_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NO}_2)_2] \cdot [(C_6H_{10}O_5)_6] \cdot 8H_2O$ ($V_6\text{-NO}_2@α\text{-CD}$) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$. L'unité asymétrique contient un polyanion

$[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ et une α -CD. Ces deux entités moléculaires s'emboîtent de manière à former une chaîne infinie supramoléculaire, $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]@ \alpha\text{-CD}\}_n^{2n-}$, où le macrocycle α -CD agit comme un élément assembleur ditopique (**Figure IV-2 C**). Un des deux groupements nitro de l'anion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ interagit avec la face secondaire du macrocycle et apparaît profondément ancré dans la cavité (**Figure IV-2A**) et interagit faiblement avec les hydrogènes H5 de la cyclodextrine ($d_{O \cdots H} = 2.6\text{-}2.7 \text{ \AA}$). Cette organisation génère également d'autres interactions faibles impliquant notamment les atomes d'hydrogène H3 et les atomes d'hydrogène des groupes méthylène du POM hybride ($d_{H \cdots H} = 2.1\text{-}2.4 \text{ \AA}$). L'autre groupe $-NO_2$ est faiblement lié à la face primaire d'un autre macrocycle (**Figure IV-2B**). Cette interaction s'effectue entre les atomes d'oxygène du groupement nitro et les atomes d'hydrogène H6 et H5 ($d_{O \cdots H} = 2.7 \text{ \AA}$).

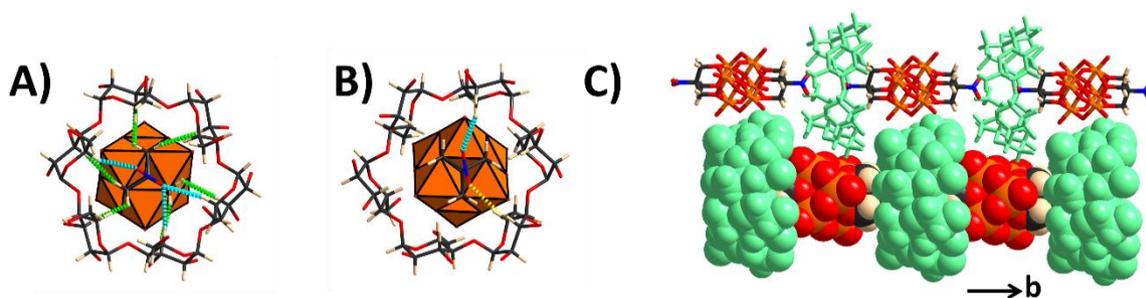


Figure IV-2. Représentation du modèle cristallographique du composé $V_6\text{-NO}_2@ \alpha\text{-CD}$. A) Vue soulignant l'interaction de $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ avec la face secondaire de l' $\alpha\text{-CD}$. B) Vue soulignant l'interaction de $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ avec la face primaire de l' $\alpha\text{-CD}$. Les figures A et B montrent les interactions faibles entre le POMs et les atomes d'hydrogène de la cavité interne, labélisés H3 (pointillés verts), H5 (pointillés bleus) et H6 (pointillés jaunes). C) Vue de deux chaînes hybrides supramoléculaires infinies $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]@ \alpha\text{-CD}\}_n^{2n-}$.

Il en résulte une chaîne le long de l'axe b , dans laquelle, la distance la plus courte entre deux groupements nitro appartenant à deux polyanions adjacents est d'environ 3.5 \AA . Nous pouvons noter que la cyclodextrine ne recouvre quasiment pas la surface inorganique du polyanion hybride. Chaque chaîne s'empile suivant un décalage de $1/2$ de b (**Figure IV-2C**). La présence de cations Na^+ permet d'assurer la cohésion tridimensionnelle, notamment en reliant les $\alpha\text{-CD}$ adjacentes. L'analyse par diffraction des rayons X a également révélé la présence de molécules d'eau libres entre les chaînes supramoléculaires.

III.1.2 Description structurale du composé $V_6\text{-NO}_2@β\text{-CD}$

Le composé $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2] \cdot [(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($V_6\text{-NO}_2@β\text{-CD}$) cristallise dans le groupe d'espace $P1$. L'unité asymétrique est composée de deux polyanions et deux $β\text{-CD}$ s. Comme le composé $V_6\text{-NO}_2@α\text{-CD}$, la structure $V_6\text{-NO}_2@β\text{-CD}$ repose sur des chaînes supramoléculaires construites à partir de cyclodextrines reliant deux unités polyanions hybrides $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2]^{2-}$ (**Figure IV-3**). Au sein de cet arrangement, le POM interagit principalement avec la face secondaire du macrocycle $β\text{-CD}$ (**Figure IV-3A**). Tous les atomes d'hydrogène H3 de la cyclodextrine interagissent avec le POV soit par les groupes méthylène ($d_{\text{H}\cdots\text{H}} = 2.4\text{-}2.6 \text{ \AA}$) soit avec les atomes d'oxygène du motif inorganique $\{\text{V}_6\text{O}_{19}\}$ ($d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.5\text{-}2.6 \text{ \AA}$). De plus, le groupe nitro interagit également avec la cavité interne de la $β\text{-CD}$, plus particulièrement avec le proton H5 ($d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.4\text{-}2.5 \text{ \AA}$). L'interaction entre le polyanion et la face primaire de la $β\text{-CD}$ apparaît comme beaucoup plus faible car seuls trois interactions de type van der Waals sont observées (**Figure IV-3 B**). Contrairement à ce qui est observé dans le composé $V_6\text{-NO}_2@α\text{-CD}$, les axes définis par les deux groupes nitro des polyanions ne sont pas perpendiculaires au plan défini par les macrocycles organiques, provoquant ainsi une certaine déformation de la chaîne $\{[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2]@β\text{-CD}\}_n^{2n-}$ (**Figure IV-3 C**). Au sein de cette chaîne, la distance la plus courte entre deux groupes nitro de polyanions adjacents est d'environ 3 \AA .

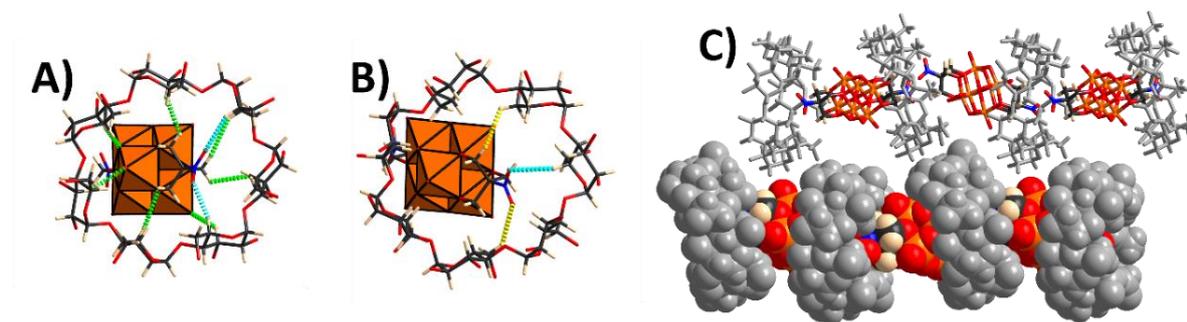


Figure IV-3. Représentation du modèle cristallographique du composé $V_6\text{-NO}_2@β\text{-CD}$. A) Vue montrant l'interaction de $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2]^{2-}$ avec la face secondaire de la $β\text{-CD}$. B) Vue montrant l'interaction de $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2]^{2-}$ avec la face primaire de la $β\text{-CD}$. Les figures A et B montrent les interactions faibles entre le POMs et les atomes d'hydrogène de la cavité interne, labélisés H3 (pointillés verts), H5 (pointillés bleus) et H6 (pointillés jaunes). C) Vue de deux chaînes hybrides supramoléculaires infinies $\{[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2]@α\text{-CD}\}_n^{2n-}$, montrant notamment que le partie inorganique du POM hybride est partiellement incluse dans la cavité du macrocycle.

La cohésion tridimensionnelle de l'édifice supramoléculaire est assurée par des cations sodium intercalées entre les chaînes et renforcée par des liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène des polyanions et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur des macrocycles organiques. La représentation en mode *space filling* (Représentation du modèle cristallographique du composé **V6-NO2@β-CD**. A) Vue montrant l'interaction de $[V_6O_{13}((OCH=)_{3C-NO_2})_2]^{2-}$ avec la face secondaire de la β-CD. B) Vue montrant l'interaction de $[V_6O_{13}((OCH=)_{3C-NO_2})_2]^{2-}$ avec la face primaire de la β-CD. Les figures A et B montrent les interactions faibles entre le POMs et les atomes d'hydrogène de la cavité interne, labélisés H3 (pointillés verts), H5 (pointillés bleus) et H6 (pointillés jaunes). C) Vue de deux chaînes hybrides supramoléculaires infinies $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_{3C-NO_2})_2]@α-CD\}_n^{2n-}$, montrant notamment que le partie inorganique du POM hybride est partiellement incluse dans la cavité du macrocycle.) permet de mettre en évidence que la cavité de la β-CD permet l'inclusion partielle de la partie inorganique $\{V_6O_{19}\}$ au contraire de ce qui est observé pour le complexe d'inclusion impliquant la α-CD.

III.1.3 Description structurale du composé **V₆-CH₂OH@2β-CD**

L'association supramoléculaire entre le POM $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$ et la β-CD conduit à l'état solide au composé **V₆-CH₂OH@2β-CD** de formule chimique $Na_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2] \cdot 2[(C_6H_{10}O_5)_7] \cdot 23H_2O$. L'analyse par diffraction des rayons X révèle que ce composé cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace : $P2_12_12_1$). L'unité asymétrique contient un polyanion cristallographiquement indépendant et deux β-CDs, formant un complexe « hôte-invité » de type 2:1. Ce complexe peut être vu comme un arrangement supramoléculaire de type Pac-Man dans lequel chaque macrocycle interagit avec le POM $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$ via sa face secondaire (voir **Figure IV-4A**). Ici les deux CDs forment un angle d'environ 40° (**Figure IV-4B**). Cet arrangement est assez inhabituel, en effet les CDs dans les complexes d'inclusion 2 :1 sont généralement disposées face à face.^{6,19-21} Diverses interactions supramoléculaires faibles contribuent à la stabilisation du motif hôte-invité $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]@β-CD\}^{2-}$, par exemple deux liaisons hydrogène sont observées entre les atomes d'oxygène de l'hexavanadate et les groupes hydroxo sur la face secondaire de la β-CD ($d_{O \cdots O} = 2.8-3.0 \text{ \AA}$). Nous pouvons aussi noter la présence

de contact entre les groupes oxo terminaux de l'unité POV et les protons internes H3 ($d_{H\cdots O} = 2.3-2.6 \text{ \AA}$).

Les parties organiques du polyanion hybride interagissent également avec les protons localisés à l'intérieur de la cavité de la β -CD ($d_{H\cdots H3} = 2.3-2.6 \text{ \AA}$ et $d_{O\cdots H5} = 2.6 \text{ \AA}$; **Figure IV-4C**). Quatre motifs de type « Pac-Man » s'imbriquent étroitement de manière à ce que la surface inorganique exposée (non recouverte par la β -CD) puisse interagir avec le complexe « hôte-invité » voisin au travers notamment de liaisons hydrogène (**Figure IV-4D**). La cohésion tridimensionnelle est assurée par des interactions de type van der Waals entre les cyclodextrines appartenant à différents complexes d'inclusion mais également renforcée par la présence de deux cations Na^+ liés aux β -CDs.

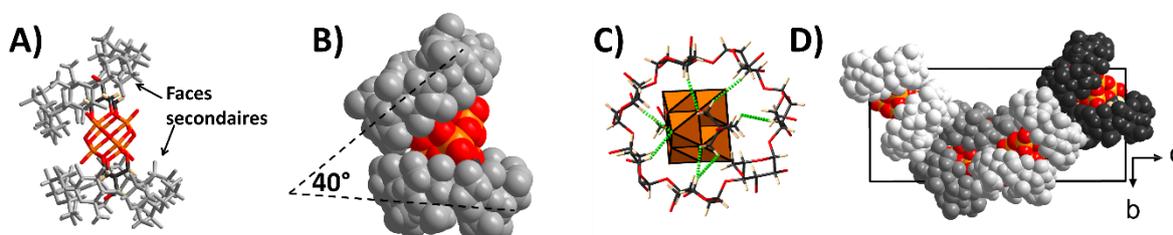


Figure IV-4. Représentation du complexe d'inclusion 2 : 1 de type « Pac-Man » observé dans le composé $\text{V}_6\text{-CH}_2\text{OH}@2\beta\text{-CD}$. A) Modèle moléculaire boule-bâtonnet. B) Modèle moléculaire en mode space-filling montrant l'insertion partielle du polyanion dans les deux β -CD. C) Illustration montrant les interactions faibles entre le POM et les atomes d'hydrogène de la cavité interne (H3). D) Vue de la maille le long de l'axe a , mettant en évidence l'enchevêtrement des complexes « Pac-Man ».

III.1.4 Description structurale du composé $\text{V}_6\text{-NH(BOC)}@2\beta\text{-CD}$

Le composé $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{CNH(BOC)})_2]@2[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_7]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ($\text{V}_6\text{-NH(BOC)}@2\beta\text{-CD}$) cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_1$. L'unité asymétrique contient quatre β -CDs et deux anions $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{CNH(BOC)})_2]^{2-}$, formant deux complexes « hôte-invité » 2:1 dans lesquels le polyanion hybride se retrouve piégé entre deux β -CDs qui exposent leur face secondaire (**Figure IV-5A**). Au sein de ces complexes d'inclusion, les deux CDs sont séparés d'environ 6 \AA . Cette organisation est relativement inhabituelle et résulte directement du fait que la β -CD présente une bonne affinité pour les fragments organiques BOC. De nombreuses interactions faibles sont observés entre la fonction BOC et les protons localisés à l'intérieur de la cavité de la β -CD (**Figure IV-5B**). Il apparaît que la flexibilité de la partie organique de l'hexavanadate hybride permet une

meilleure compatibilité entre taille et forme entre les composants de ce système supramoléculaire. Dans le composé $V_6\text{-NH(BOC)@}2\beta\text{-CD}$, l'unité $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NH(BOC)})_2]^{2-}$ s'enroule, alors que dans la structure cristalline du précurseur (sel de TBA reporté dans le chapitre II), le polyanion adopte une conformation déroulée (**Figure IV-5C**).²² Ce comportement adaptatif de l'hexavanadate $[V_6O_{13}((OCH_2)_3CNH(BOC))_2]^{2-}$ facilite l'optimisation des interactions supramoléculaires entre la $\beta\text{-CD}$ et la fonction organique du POM hybride. Les complexes d'inclusion $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3CNH(BOC))_2]@2\beta\text{-CD}\}^{2-}$ s'empilent le long de l'axe c de manière à former une chaîne de type bambou (**Figure IV-5A**). La diffraction des rayons X sur monocristal a également révélé que des cations sodium sont situés à proximité des groupements hydroxyles du polysaccharide cyclique.

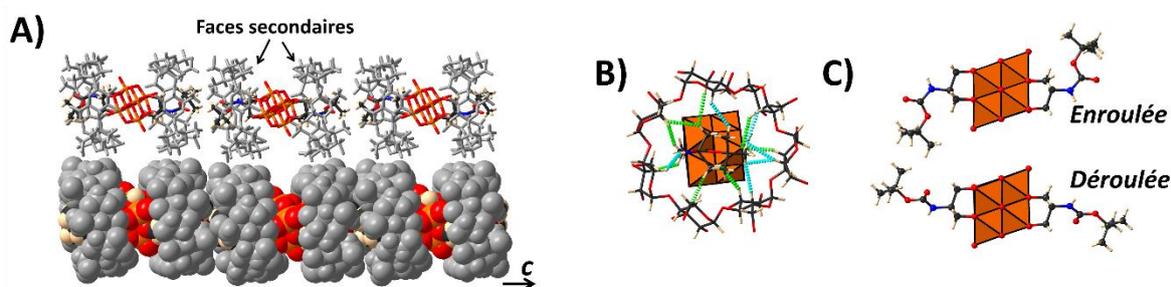


Figure IV-5. Représentation de la structure cristalline du composé $V_6\text{-NH(BOC)@}2\beta\text{-CD}$. A) Vue de la chaîne 1D construite à partir du complexe d'inclusion $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NH(BOC)})_2]@2\beta\text{-CD}\}^{2-}$. B) Illustration des interactions supramoléculaires entre la partie organique du polyanion et les atomes d'hydrogène localisés dans la cavité de la $\beta\text{-CD}$. Les interactions impliquant H3 sont représentées par des pointillés verts et celles impliquant H5 sont représentées par des pointillés bleus. C) Comparaison de l'arrangement du polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NH(BOC)})_2]^{2-}$ dans le composé $V_6\text{-NH(BOC)@}2\beta\text{-CD}$ (conformation dite enroulée) et dans le sel de TBA⁺ (conformation dite déroulée).

III.1.5 Description structurale du composé $V_6\text{-NO}_2@2\gamma\text{-CD}$

Le composé $Na_2[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NO}_2)_2] \cdot 2[(C_6H_{10}O_5)_8] \cdot 21H_2O$ (noté $V_6\text{-NO}_2@2\gamma\text{-CD}$) cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace: $P2_1$) et dont l'unité asymétrique est constituée de deux $\gamma\text{-CD}$ et d'un polyanion hybride, formant un complexe « hôte-invité » de type 2:1 (**Figure IV-6A,B**). Cet arrangement est très différent de celui observé pour les analogues purement inorganiques $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ et $[W_6O_{19}]^{2-}$ qui forment un complexe hôte-invité 1:1 caractérisé par une unité POM profondément ancrée dans la cavité de la $\gamma\text{-CD}$ (**Figure IV-6D**).⁷ Toutes nos tentatives de cristallisation du complexe analogue avec l'hexavanadate hybride ont échoué. Dans

les composés supramoléculaires $V_6\text{-NO}_2@2\gamma\text{-CD}$, la cyclodextrine interagit avec l'hexavanadate via la face primaire. Ce type de complexation supramoléculaire a souvent été observé pour les complexes d'inclusion construits à partir de $\gamma\text{-CD}$ et des polyoxométallates de type Keggin et Dawson.^{6,9,11,23} Les complexes d'inclusion $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NO}_2)_2]@2\gamma\text{-CD}\}^{2-}$ sont empilés le long de l'axe a , formant un arrangement de type bambou (**Figure IV-6B**) dans lequel des liaisons hydrogène ($d_{O\cdots O} = 2.7\text{-}3.1 \text{ \AA}$) lient les faces secondaires des CDs appartenant à des complexes « hôte-invité » voisins.

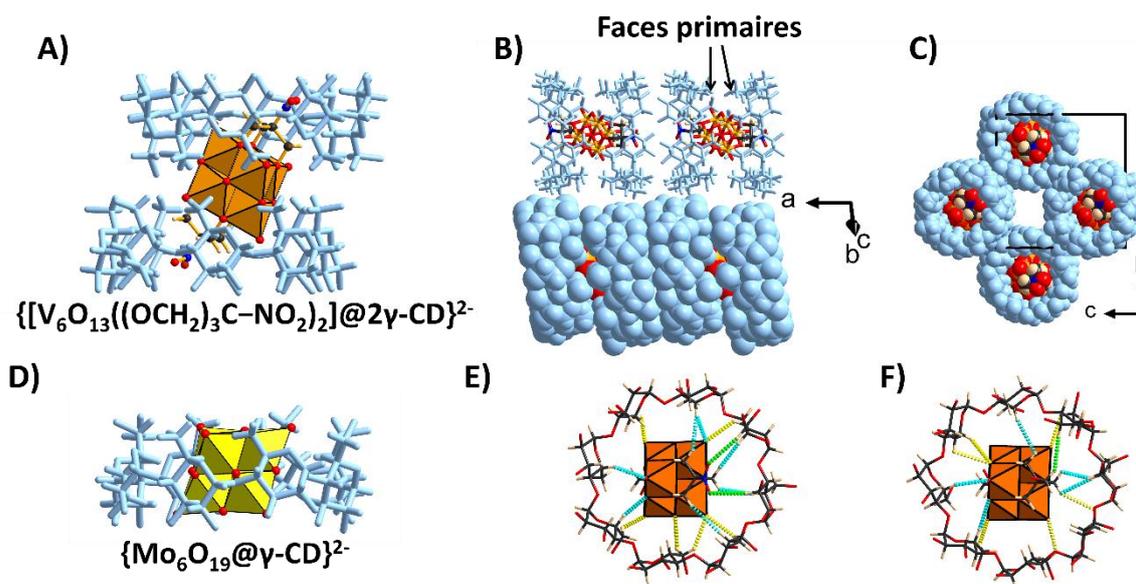


Figure IV-6. A et B) Représentations du complexe d'inclusion observé dans le composé $V_6\text{-NO}_2@2\gamma\text{-CD}$. C) Vue de la maille suivant l'axe a montrant la présence d'un tunnel entre les bambous hydrides. D) Représentations du complexe d'inclusion 1:1 observé entre l'anion purement inorganique $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ et la $\gamma\text{-CD}$. E) Illustration des interactions supramoléculaires entre l'hexavanadate $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NO}_2)_2]^{2-}$ et les atomes d'hydrogène localisés dans la cavité de la $\beta\text{-CD}$. Les interactions impliquant H3 sont représentées par des pointillés verts, celles impliquant H5 sont représentées par des pointillés bleus et celles impliquant H6 sont représentées par des pointillés jaunes. F) Illustration des interactions supramoléculaires dans le composé $V_6\text{-NO}_2@2\gamma\text{-CD}$ entre l'hexavanadate $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C\text{-NO}_2)_2]^{2-}$ et les atomes d'hydrogène localisés dans la cavité de la $\beta\text{-CD}$.

La représentation en mode *space filling* montre l'encapsulation complète du POV dans la cavité des deux $\gamma\text{-CD}$ (**Figure IV-6B**). Par conséquent, des interactions supramoléculaires sont observées entre les atomes d'oxygène du motif $\{V_6O_{19}\}$ et les protons H6 et H5 de la $\gamma\text{-CD}$ ($d_{O\cdots H} = 2.5\text{-}2.7 \text{ \AA}$, voir **Figure IV-6D**). Cet assemblage est également stabilisé par des interactions entre la partie organique du polyanion et l'hôte macrocyclique. L'analyse structurale n'a pas permis de localiser les contre-

cations (Na^+) qui sont certainement désordonnés à l'intérieur de l'espace libre localisé entre les bambous (**Figure IV-6C**).

III.1.6 Description structurale du composé $\text{V}_6\text{-CH}_2\text{OH@}2\gamma\text{-CD}$

Le composé $\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{OH})_2] \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (noté $\text{V}_6\text{-CH}_2\text{OH@}2\gamma\text{-CD}$) est un isomorphe du composé $\text{V}_6\text{-NO}_2\text{@}2\gamma\text{-CD}$ (voir **Tableau IV-1**) et présente par conséquent le même agencement des complexes « hôte-invité ». Dans le complexe d'inclusion $\{[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{OH})_2]\text{@}2\gamma\text{-CD}\}^{2-}$, les groupes méthylène de partie organique interagissent avec la $\gamma\text{-CD}$ par de nombreuses interactions supramoléculaires similaires à celles observées avec le dérivé nitro (voir **Figure IV-6**). Alors que les polyanions $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2]^{2-}$ et $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-CH}_2\text{OH})_2]^{2-}$ adoptent le même type d'assemblage « hôte-invité » à l'état solide, nous verrons dans la suite du chapitre que les études en solution mettent en évidence deux comportements supramoléculaires différents, suggérant que la principale force motrice conduisant aux associations polyanions/cyclodextrines est certainement d'avantage liée à des effets de solvant plutôt qu'aux forces d'attraction faibles observées dans les structures cristallines.

III.1.7 Comparaison des complexes d'inclusion avec le dérivé nitro

Pour l'hexavanadate $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C-NO}_2)_2]^{2-}$ fonctionnalisé avec le groupement nitro, nous avons réussi à obtenir une structure pour chaque cyclodextrine étudiée. Il est alors intéressant de comparer comment le polyanion interagit avec la cavité hydrophobe en fonction des différentes CDs. Comme le montre la **Figure IV-7**, plus le diamètre de la cavité interne est grand, plus le polyanion est profondément ancré dans la CD. Pour l' $\alpha\text{-CD}$, seule la partie organique du polyanion interagit avec la cavité du macrocycle, en revanche pour $\gamma\text{-CD}$, environ la moitié de la partie inorganique $\{\text{V}_6\text{O}_{19}\}$ apparaît nichée dans la CD. Dans le cas de la $\beta\text{-CD}$, nous observons une encapsulation du motif $\{\text{V}_6\text{O}_{19}\}$ moins prononcé que dans le cas de la $\gamma\text{-CD}$. Il faut aussi noter que l'angle défini par le plan équatorial de la CD et l'axe du polyanion (défini entre les groupements fonctionnels) est très dépendant de la nature du complexe d'inclusion considéré. En effet, cet angle est respectivement de 90° , 75° , et 55° pour les complexes avec l' $\alpha\text{-}$, la $\beta\text{-}$ et la $\gamma\text{-CD}$. Nous notons aussi que la CD peut

interagir soit via la face primaire (γ -CD) soit via la face secondaire (α - et β -CD). Bien que toutes ces observations montrent des modes de complexation supramoléculaire assez différents, il est clair que plus la CD est grande plus la surface du polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ interagit avec la cavité interne. A partir de ce constat, nous avons supposé que les effets de solvants (effet chaotrope ou effet hydrophobe) impliqués dans la formation de ces complexes d'inclusion sont probablement dépendants de la nature de la CD considérée.

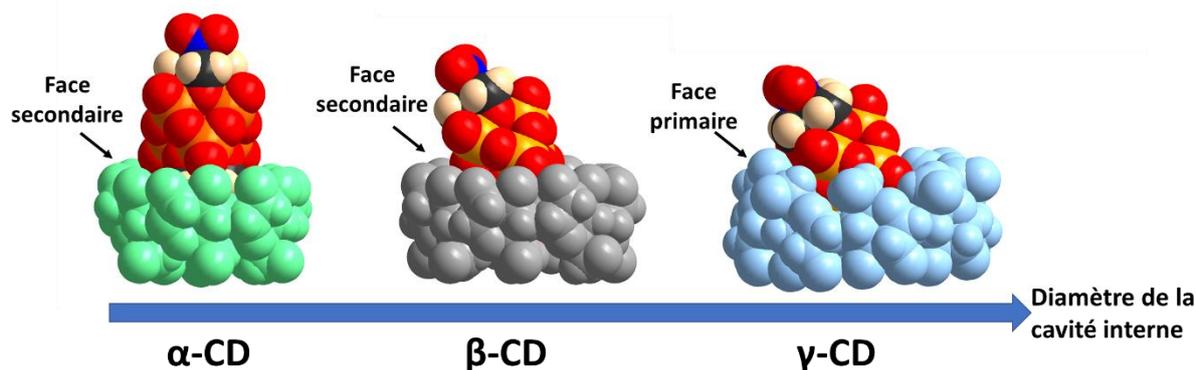


Figure IV-7. Comparaison des différents modèles structuraux obtenus pour les complexes d'inclusion impliquant le polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ avec les CDs α , β et γ .

IV. Études des processus d'association supramoléculaire en solution

Afin de mettre en évidence la formation de complexes « hôte-invité » et si possible déterminer la ou les forces motrices impliquées dans les processus d'autoassemblage, nous avons étudié de façon systématique des solutions aqueuses contenant des polyanions et des CDs par ITC, RMN et voltammétrie cyclique.

IV.1 Titrages calorimétriques isothermes (ITC)

Les mesures d'ITC ont été réalisées et analysées par le Prof. David Landy de l'Université Littoral Côte d'Opale. Ce type d'analyse est particulièrement adapté à l'étude des processus de complexation supramoléculaire en solution aqueuse, car cette technique permet non seulement de déterminer les constantes d'association $K_{1:1}$ correspondant à la formation du complexe 1:1 (1 POM + 1 CD \Rightarrow POM@CD), mais renseigne également sur les grandeurs thermodynamiques ($\Delta_r H^*$ et $\Delta_r S^*$). L'ensemble

des thermogrammes et isothermes ITC sont présentés en Annexe (voir **Figure A4-1** à **4**). Néanmoins, par soucis de clarté pour le lecteur, nous avons fait le choix de présenter sur la **Figure IV-8** les thermogrammes obtenus pour les trois systèmes qui impliquent le polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$. De manière générale, pour tous les systèmes, les chaleurs mesurées sont faibles pour les systèmes à base de α -CD en comparaison aux systèmes avec les plus grandes cyclodextrines.

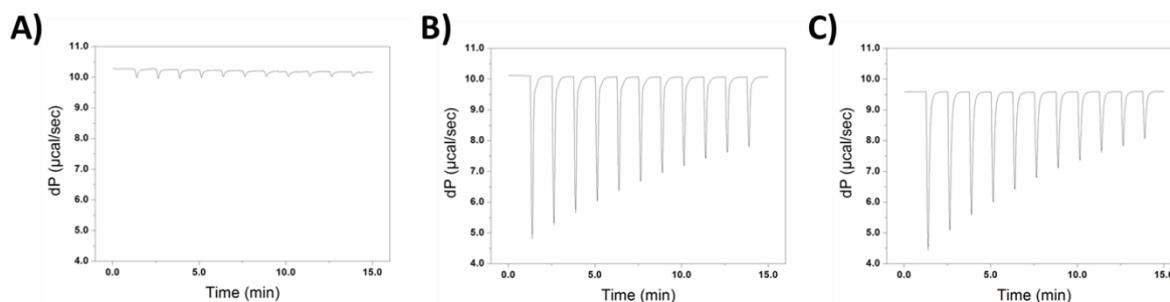


Figure IV-8. Comparaison des thermogrammes obtenus pour une solution aqueuse contenant 0.5 mM de $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ titrée par une solution contenant 5 mM de α -CD (A), de β -CD (B) et de γ -CD (C).

Les constantes $K_{1:1}$ ainsi que les paramètres thermodynamiques (Δ_rH^* , $T\Delta_rS^*$ et Δ_rG^*) ont été déterminés à partir de l'analyse des isothermes. Mis à part le système $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}/\alpha$ -CD pour lequel aucun échange de chaleur a été mesuré, les valeurs thermodynamiques ont pu être déterminées avec une bonne précision, et sont reportées dans le **Tableau IV-2**.

A priori aucune tendance claire ne peut être dégagée à partir de l'analyse des paramètres thermodynamiques. Néanmoins, il apparaît que les adduits supramoléculaires les plus stables sont ceux impliquant le polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ qui contient le groupement nitro. Cette première observation semble indiquer que la nature du groupement organique contribue dans une certaine mesure à la stabilité des systèmes hôte-invité. Nous remarquons également que les adduits impliquant la plus petite cyclodextrine (α -CD) sont parmi les moins stables ($K_{1:1} < 300 \text{ M}^{-1}$), probablement parce que la petite cavité de la α -CD ne permet pas une bonne désolvation des polyanions. Néanmoins, d'autres contributeurs pourraient également jouer un rôle dans le processus de reconnaissance. Par exemple, le caractère hydrophobe de la partie organique, en particulier pour les groupements $(OCH_2)_3C-(CH_2CH_3)$ ou $(OCH_2)_3C-(NH(BOC))$, permet certainement de renforcer l'association hôte-invité.

Tableau IV-2 $K_{1:1}$ (M^{-1}), $\Delta_r H^*$, $T\Delta_r S^*$ et $\Delta_r G^*$ déterminés par ITC pour les systèmes hexavanadates/CD.

Systèmes	$\Delta_r H^*$ (KJ/mol)	$T\Delta_r S^*$ (KJ/mol)	$\Delta_r G^*$ (KJ/mol)	$K_{1:1}^{ox}$ (KJ/mol)
$V_6-(NO_2)_2/\alpha$ -CD	-1,8	14,6	-16,3	733
$V_6-(NO_2)_2/\beta$ -CD	-45,6	-29,9	-15,7	574
$V_6-(NO_2)_2/\gamma$ -CD	-24,4	-6,0	-18,3	1644
$V_6-(CH_2CH_3)_2/\alpha$ -CD	-3,9	10,9	-14,7	381
$V_6-(CH_2CH_3)_2/\beta$ -CD	-32,5	-18,4	-14,5	344
$V_6-(CH_2CH_3)_2/\gamma$ -CD	-12,8	1,5	-14,2	313
$V_6-(CH_2OH)_2/\alpha$ -CD	-	-	-	-
$V_6-(CH_2OH)_2/\beta$ -CD	-19,2	-5,0	-14,1	301
$V_6-(CH_2OH)_2/\gamma$ -CD	-4,2	12,2	-16,4	765
$V_6-(NH(BOC))_2/\alpha$ -CD	-33,0	-20,6	-12,4	151
$V_6-(NH(BOC))_2/\beta$ -CD	-20,6	-4,2	-17,9	1395
$V_6-(NH(BOC))_2/\gamma$ -CD	-12,4	3,8	-16,2	696

A priori aucune tendance claire ne peut être dégagée à partir de l'analyse des paramètres thermodynamiques. Néanmoins, il apparaît que les adduits supramoléculaires les plus stables sont ceux impliquant le polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ qui contient le groupement nitro. Cette première observation semble indiquer que la nature du groupement organique contribue dans une certaine mesure à la stabilité des systèmes hôte-invité. Nous remarquons également que les adduits impliquant la plus petite cyclodextrine (α -CD) sont parmi les moins stables ($K_{1:1} < 300 M^{-1}$), probablement parce que la petite cavité de la α -CD ne permet pas une bonne désolvation des polyanions. Néanmoins, d'autres contributeurs pourraient également jouer un rôle dans le processus de reconnaissance. Par exemple, le caractère hydrophobe de la partie organique, en particulier pour les groupements $(OCH_2)_3C-(CH_2CH_3)$ ou $(OCH_2)_3C-(NH(BOC))$, permet certainement de renforcer l'association hôte-invité.

Notre étude ITC révèle aussi que dans la majorité des cas, le processus de reconnaissance est très largement favorisé d'un point de vue enthalpique alors que la contribution entropique est toujours défavorable. Cette signature suggère que ces processus d'association supramoléculaire auraient pour origine principale un effet chaotropique. En revanche, nous notons que pour certains systèmes la variation d'entropie est positive traduisant une contribution notable de l'effet hydrophobe. En l'absence d'une tendance claire, il est difficile de conclure définitivement sur la nature des forces impliquées dans la formation des adduits supramoléculaires.

IV.2 Spectroscopie RMN

IV.2.1 Expériences de titration suivi par RMN ¹H

Nous avons étudié l'influence de la concentration en polyanion sur le spectre de la CD. Cette titration est une expérience très simple mais néanmoins parfaitement adaptée pour mettre en évidence la formation de complexes « hôte-invité » à base de cyclodextrines. La concentration en CD a été fixée à 2 mM et la concentration en hexavanadates a été variée entre 0 et 32 mM.

IV.2.1.1 Etude des systèmes [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-R)₂]²⁻/α-CD

La lecture de la **Figure IV-9** montre les spectres RMN ¹H de l'α-CD en présence de quantités variables des polyanions [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-R)₂]²⁻. De manière générale, le spectre de la cyclodextrine est relativement peu modifié par la présence des polyanions, indiquant de faibles interactions supramoléculaires. Aucune modification notable est observée pour les expériences réalisées en présence de [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-CH₂OH)₂]²⁻ (**Figure IV-9A**) et seuls de très petits changements sont détectés en présence du dérivé [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NO₂)₂]²⁻ (**Figure IV-9B**), suggérant que cet ion hexavanadate interagit très faiblement avec l'α-CD en solution aqueuse. En utilisant les ions [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NH(BOC)₂)₂]²⁻ et [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-CH₂CH₃)₂]²⁻, nous avons observé des déplacements plus significatifs des résonances du proton H₃ et H₅ (**Figure IV-9 C et D**), traduisant que ces polyoxovanadates interagissent avec la cavité interne de l'α-CD. Fait intéressant, la direction du déplacement des résonances est différente en fonction de l'anion considéré. Alors que le signal du proton H₅ (localisé au centre de la cavité) est décalé vers un champ faible avec [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NH(BOC)₂)₂]²⁻, la résonance de ce même proton se retrouve plus blindée. Ceci peut laisser supposer la présence de deux modes d'interaction différents. De plus, nous notons également que le signal du proton H₆ est assez fortement affecté dans le cas de [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NH(CH₂CH₃)₂)₂]²⁻, indiquant certainement que l'interaction de ce POM avec la CD s'effectue par la face primaire. Un scénario contraire est observé pour l'hexavanadate [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-CH₂CH₃)₂]²⁻, en effet le proton H₆ n'apparaît pas affecté. Ceci indique que l'ion [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-CH₂CH₃)₂]²⁻ interagit préférentiellement avec la face secondaire de l'α-CD.

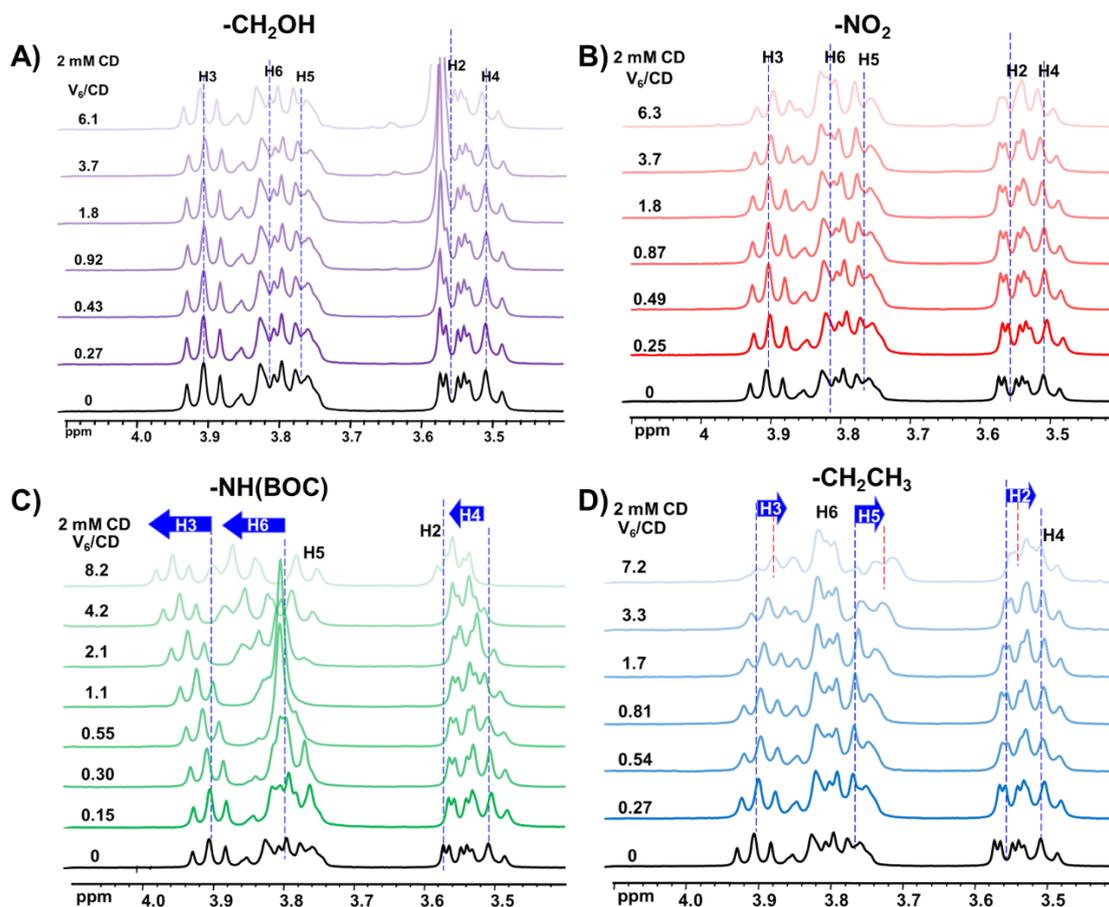


Figure IV-9. Evolution du spectre RMN ^1H de l' α -CD (2 mM) en présence d'une quantité croissante de polyanion $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{R})_2]^{2-}$ où $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$ (A), NO_2 (B), $\text{NH}(\text{BOC})$ (C) et CH_2CH_3 . Pour chaque titration, le rapport molaire POV/CD est indiqué sur la gauche. L'évolution du déplacement chimique du proton H_1 (localisé à 5.1 ppm) n'est pas montrée sur cette figure, néanmoins ce dernier ne subit pas de déplacement.

Afin de déterminer la constante d'association $K_{1:1}$ pour chacun des systèmes étudiés, nous avons décidé d'étudier plus en détail la variation du déplacement chimique du proton H_5 . En considérant uniquement la présence en solution de CD libre, de POM libre et de complexes d'inclusion de type 1:1 (POM@CD) en échange rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN, le déplacement chimique du proton H_5 est une moyenne pondérée du déplacement chimique du proton H_5 de la CD libre (δ_1) et du déplacement chimique du proton dans le complexe « hôte-invité » (δ_2). Les déplacements chimiques observés peuvent donc s'écrire en fonction de la fraction de CD libre notée x_1 et de la fraction complexée notée x_2 , selon l'équation ci-dessous :

$$\delta_{\text{obs}} = x_1\delta_1 + x_2\delta_2 = x_1\delta_1 + (1-x_1)\delta_2$$

En prenant en compte x_1 , la constante d'équilibre K et concentration initiale de CD (C_{CD}), l'équation précédente peut être exprimée en fonction du rapport molaire $R = \text{POM}/\text{CD}$:

$$\delta_{obs} = \delta_1 \left(\frac{(KC_{CD} - KC_{CD}R - 1) + \sqrt{(KC_{CD}R - KC_{CD} + 1)^2 + 4KC_{CD}}}{2KC_{CD}} \right) + \delta_2 \left(\frac{(KC_{CD} + KC_{CD}R + 1) - \sqrt{(KC_{CD}R - KC_{CD} + 1)^2 + 4KC_{CD}}}{2KC_{CD}} \right)$$

En utilisant cette équation et les valeurs de déplacement chimique du proton H₅ en fonction du rapport molaire POM/CD, nous avons pu extraire les constantes d'association pour chacun des systèmes. La simulation de l'évolution du déplacement chimique a été réalisée pour les constantes d'association $K_{1:1}$ suivantes : 358, 300, 0 et 230 M⁻¹ pour les polyanions avec les groupements R = NH(BOC), NO₂, CH₂OH et CH₂CH₃.

IV.2.1.2 Etude des systèmes $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{R})_2]^{2-}/\beta\text{-CD}$

La lecture de la **Figure IV-10** présente la comparaison du spectre RMN ¹H de la β-CD et de ceux obtenus en présence de neuf équivalents de polyanions $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{R})_2]^{2-}$. Contrairement aux systèmes avec l'α-CD, tous les hexavanadates hybrides interagissent fortement avec la cavité interne de la β-CD comme le traduit le blindage important du proton H₅ localisé à l'intérieur de la cavité hydrophobe. Ceci suggère clairement que tous les polyanions de type Lindqvist forment des adduits supramoléculaires avec la β-CD. De plus nous notons que le très faible déplacement chimique de la résonnance du H₆ indique que les POMs interagissent principalement avec la face secondaire de la β-CD.

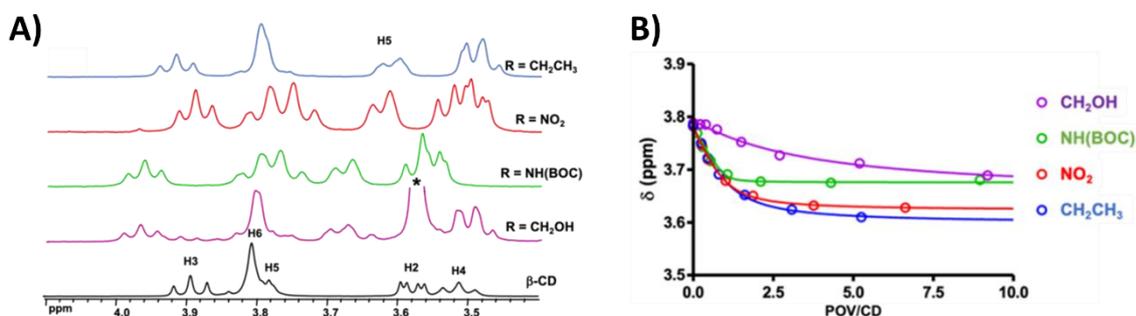


Figure IV-10. A) Comparaison des spectres RMN ¹H de la β-CD (2 mM ; D₂O) en présence de neuf équivalents de polyanion $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{R})_2]^{2-}$ où R = CH₂CH₃, NO₂, NH(BOC) ou CH₂OH. B) comparaison l'évolution du déplacement chimique du proton H₅ en fonction de l'ajout de POMs. Les lignes continues correspondent aux simulations en prenant comme constantes d'association 290, 1200, 470 et 700 M⁻¹ pour les polyanions présentant respectivement les groupements CH₂OH, NH(BOC), NO₂, et CH₂CH₃.

Enfin, comme dans le cas l' α -CD, nous avons déterminé les constantes d'association $K_{1:1}$ à partir de l'évolution du déplacement chimique de H5 (**Figure IV-10B**). Les valeurs obtenues sont respectivement de 290, 1200, 470 et 700 M^{-1} pour les polyanions présentant les groupements CH_2OH , $NH(BOC)$, NO_2 , et CH_2CH_3 . Ces valeurs sont globalement en très bon accord avec les constantes d'association déterminées par les expériences ITC.

IV.2.1.3 Etude des systèmes $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}/\gamma$ -CD

Comme le montre nos expériences RMN 1H (voir **Figure IV-11A**), les résonances des protons internes de la γ -CD (H3, H5 et H6) sont affectées par la présence en solution des polyanions $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$, indiquant clairement la formation d'adduits supramoléculaires de type « hôte-invité ». Il est intéressant que les résonances des protons H5 et H6 se déplacent fortement vers les champs faibles, ce scénario est l'opposé de ce que nous avons observé lors de l'étude avec la β -CD (blindage du proton H5 en présence du POM). Nous interprétons cette différence comme une différence au niveau du mode de complexation supramoléculaire. Dans le cas de la β -CD, les polyanions interagissent *via* la face primaire alors que dans le cas de la γ -CD, les ions hexavanadates sont encapsulés par la face primaire de la CD. Il est important de constater que les modes de complexation observés en solution sont les mêmes que ceux observés à partir de l'étude structurale de l'état solide (voir partie II intitulée *Description structurale des complexes « hôte-invité »*).

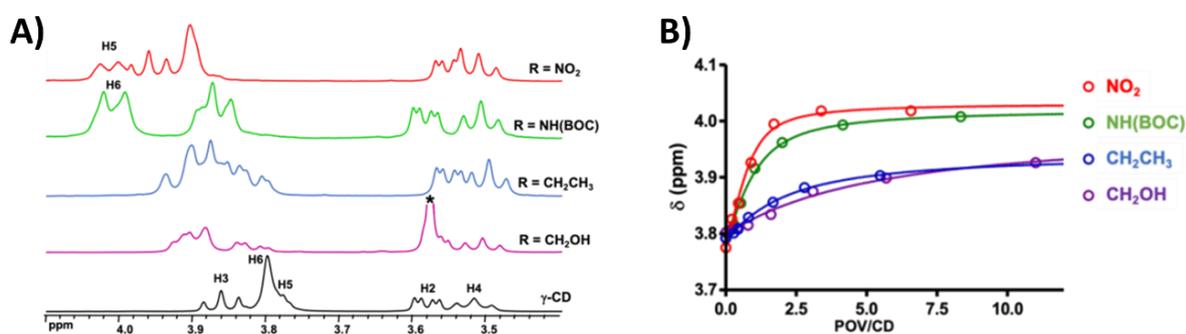


Figure IV-11. A) Comparaison des spectres RMN 1H de la γ -CD (2 mM ; D_2O) en présence de huit équivalents de polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ où $R = NO_2, NH(BOC), CH_2OH,$ et CH_2CH_3 . B) comparaison l'évolution du déplacement chimique du proton H5 en fonction de l'ajout de POMs. Les lignes continues correspondent aux simulations en prenant comme constantes d'association 1360, 1000, 90 et 320 M^{-1} pour les polyanions présentant respectivement les groupements $NO_2, NH(BOC), CH_2OH,$ et CH_2CH_3 .

Les constantes d'association conduisant aux adduits POM@CD ont également été déterminées à partir de l'évolution du déplacement chimique du proton H5 (voir **Figure IV-11B**). Après simulation, nous avons déterminé que $K_{1:1}$ pour les systèmes γ -CD/[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-R)₂]²⁻ où R = NO₂, NH(BOC), CH₂CH₃, et CH₂OH sont respectivement 1360, 1000, 320 et 90 M⁻¹. Alors que l'étude cristallographique des phases isomorphes V₆-CH₂OH@2 γ -CD et V₆-NO₂@2 γ -CD ne montrait pas de différence notable au niveau des interactions faibles dites « classiques » (liaisons hydrogène, forces de van der Waals), les études en solution RMN ainsi qu'ITC montre clairement que les constantes d'association pour les systèmes γ -CD/[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NO₂)₂]²⁻ et γ -CD/[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-CH₂OH)₂]²⁻ sont très différentes (1360 vs 90 M⁻¹). Cette observation indique que les propriétés d'hydratation des polyanions hybrides organiques-inorganiques doivent probablement être considérées pour comprendre leur comportement supramoléculaire en solution des systèmes CD/polyanion.

IV.2.2 Étude comparative par spectroscopie RMN DOSY

Nous avons ensuite poursuivi nos études par des études RMN DOSY. Les coefficients de diffusion, notés D, ont été mesurés pour chaque ion hexavanadate hybride (2 mM de POM dans D₂O), chaque cyclodextrine (2 mM de CD dans D₂O) et chaque système POM/CD (2 mM de POM et 2 mM de CD dans D₂O). Toutes les valeurs sont reportées dans le **Tableau IV-3**. Nous observons une diminution systématique des valeurs de D pour la CD et du POV dans les mélanges binaires, suggérant que les interactions mutuelles ralentissent leurs vitesses de diffusion en solution.

Tableau IV-3 Coefficients de diffusion (D ; $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) déterminés pour chaque polyanion, chaque cyclodextrine et chaque système CD/POM. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la diminution du coefficient D (exprimée en pourcentage) des entités moléculaires dans le mélange par rapport aux entités libres en solution.

R	CH ₂ OH		CH ₂ CH ₃		NO ₂		NH(BOC)	
	D _{CD}	D _{POM}	D _{CD}	D _{POM}	D _{CD}	D _{POM}	D _{CD}	D _{POM}
POM		422		410		450		347
α -CD	294		294		294		294	
α -CD/POM	295	408	285	393	295	436	285	325
	(0%)	(-4%)	(-4%)	(-4%)	(-4%)	(-4%)	(-3%)	(-6%)
β -CD	276		276		276		276	
β -CD/POM	265	370	257	325	245	315	233	267
	(-4%)	(-12%)	(-7%)	(-21%)	(-11%)	(-30%)	(-16%)	(-23%)
γ -CD	254		254		254		254	
γ -CD/POM	253	383	244	345	241	303	235	276
	(0%)	(-9%)	(-4%)	(-16%)	(-5%)	(-33%)	(-7%)	(-20%)

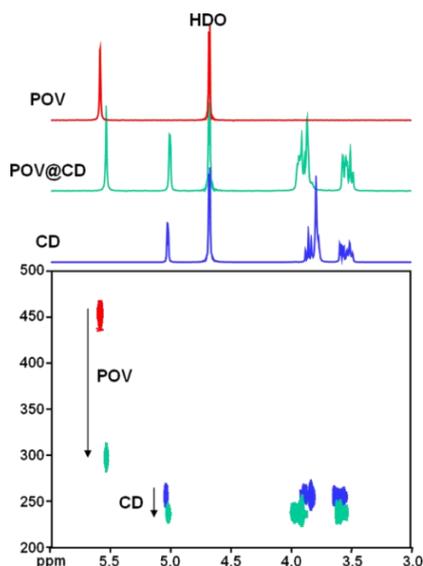


Figure IV-12. Les spectres de RMN DOSY d'une solution de $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ (2mM ; rouge), d'une solution de γ -CD (2mM ; bleu), et d'un mélange équimolaire (2 mM ; vert) de $V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ et de γ -CD.

En raison de la différence de taille entre le POM et la CD, la diminution relative du coefficient de diffusion du macrocycle est comparativement plus faible que celle du polyanion (voir **Figure IV-12**). Le degré de la variation dépend très fortement de la nature du système hôte-invité considéré. Alors que seuls de petits changements de D du polyanion (3-6%) sont observés pour les systèmes α -CD, les systèmes impliquant soit les plus grands macrocycles (β -CD et γ -CD) montrent des variations de D beaucoup plus prononcées allant de 9 à 33% pour le système CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec les valeurs de constantes d'association $K_{1:1}$ déterminés par ITC et par les expériences

de RMN 1H .

IV.2.3 RMN ROESY de quelques systèmes « hôte-invité »

La RMN ROESY a été utilisée pour sonder les contacts se produisant en solution entre les CDs natives et les polyanions hybrides dans des mélanges équimolaires. A titre d'exemples, nous avons mesuré quatre systèmes : β -CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$, β -CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2CH_3)_2]^{2-}$, β -CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$, et α -CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NH(BOC))_2]^{2-}$ sont présentés sur la **Figure IV-14**. Dans le système β -CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$, les plus fortes corrélations sont observées entre la partie organique du polyanion et les protons H3 et H5 de la cyclodextrine. Ce résultat est globalement en accord avec la structure à l'état solide (voir **Figure IV-4**). En ce qui concerne l'anion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2CH_3)_2]^{2-}$, les deux groupes méthyle terminaux interagissent avec H5 et H6 tandis que les groupes CH_2 localisés à proximité de partie inorganique du polyanion montrent une corrélation avec les protons H3, confirmant l'inclusion

profonde de la partie organique hydrophobe à l'intérieur de la cavité de la β -CD via la face secondaire (**Figure IV-14B**).

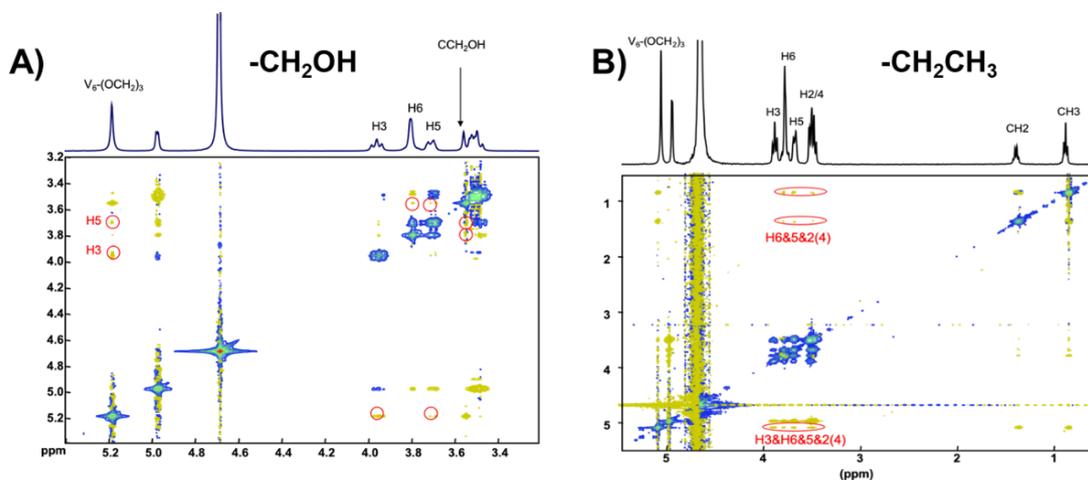


Figure IV-13. Spectre RMN ^1H ROESY pour les systèmes équimolaires (2 mM dans D_2O) β -CD/ $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH})_2]^{2-}$ (A), β -CD/ $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]^{2-}$ (B). Les corrélations sont localisées à l'intérieur des cercles rouges.

Pour le système β -CD/ $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2]^{2-}$, nous observons des corrélations entre CH_2 de l'ion hexavanadate et tous les protons localisés à l'intérieur de la β -CD. Le dernier système présenté ici est le système α -CD/ $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}(\text{BOC}))_2]^{2-}$ dans lequel nous pouvons clairement voir que le CH_3 du groupement tert-Butyle sont à proximité des atomes d'hydrogène de la cavité de la α -CD. Pour ces quatre systèmes, les expériences ROESY confirment la formation de complexes d'inclusion en solution

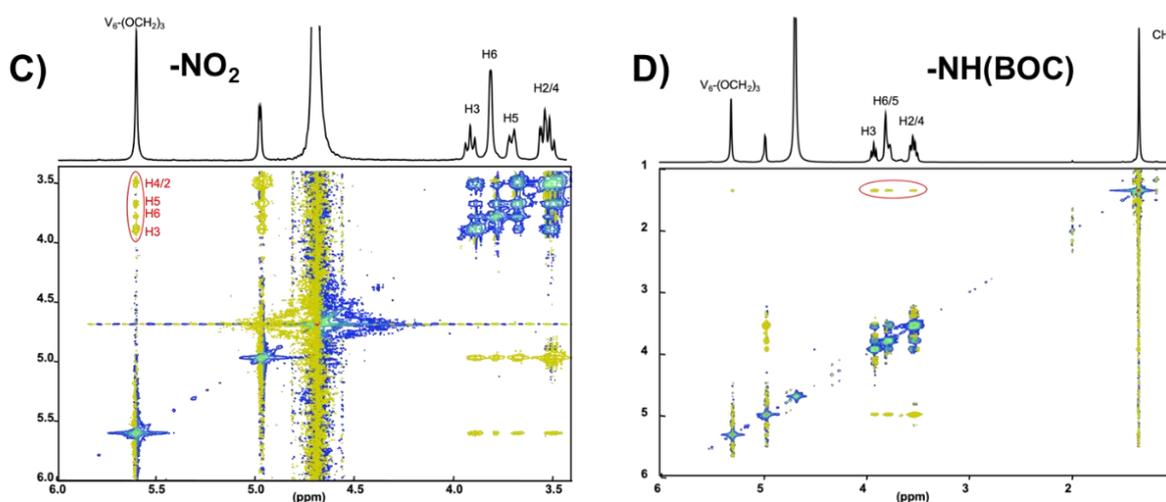


Figure IV-14. Spectre RMN ^1H ROESY pour les systèmes équimolaires (2 mM dans D_2O). β -CD/ $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NO}_2)_2]^{2-}$ (C), et α -CD/ $[\text{V}_6\text{O}_{13}((\text{OCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}(\text{BOC}))_2]^{2-}$ (D). Les corrélations sont localisées à l'intérieur des cercles rouges.

IV.3 Étude en solution par voltammétrie cycliques des complexes hôte-invité

Durant les travaux de thèse de Mme Sa YAO, notre équipe a montré que les propriétés électrochimiques des ions de type Keggin étaient drastiquement modifiées (diminution du potentiel de demi vague de la première réduction) par la présence de cyclodextrine.^{10,11} Durant cette étude notre équipe a développé une méthodologie permettant d'extraire les constantes d'associations sur les systèmes POM@CD pour le POM oxydé mais aussi pour les premiers états réduits.^{10,11} Fort de ce savoir-faire, nous avons décidé d'étudier les propriétés redox des hexavanadates hybrides de type Lindqvist en présence de CDs. Comme vu dans le chapitre II, les polyanions $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ sont susceptibles d'accepter de façon réversible un électron en milieu aqueux, générant ainsi une espèce à valence mixte $\{V^{IV}_1V^V_5\}$.

IV.3.1 Comportement des hexavanadates hybrides en présence de cyclodextrines

Les CVs des $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ (1 mM) ont été enregistrés en milieux aqueux (pH = 6 ; 0.5 M, Na₂SO₄) en présence d'une concentration variable de cyclodextrines (jusqu'à 30 eq. pour l' α -CD, 15 eq. pour la β -CD et 50 eq. pour la γ -CD). La **Figure IV-15** montre l'évolution des CVs enregistrés pour le polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$. L'effet le plus impressionnant est observé pour cet ion hexavanadate est en présence de γ -CD et d' α -CD. En effet, nous observons que la vague redox peut se décaler de -104 mV en présence de 30 équivalents de γ -CD tandis que l'effet est inverse avec l' α -CD (décalage de +33 mV). Comme pour la γ -CD, l'interaction de la β -CD avec le polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ conduit à un abaissement du potentiel $E_{1/2}$. Cette diminution du potentiel $E_{1/2}$ traduit une plus faible affinité de la CD pour les polyanions réduits $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{3-}$, ce qui suggère que la force motrice des associations supramoléculaires est principalement due à l'effet chaotropique.^{10,11,24} Cette conclusion est renforcée par nos mesures ITC qui indiquent que la complexation supramoléculaire du polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ par la β -CD et la γ -CD est accompagnée d'une variation négative de l'entropie et de

l'enthalpie (**Tableau IV-2**) ce qui est la caractéristique du processus d'encapsulation des espèces chaotropes par les CDs.¹³

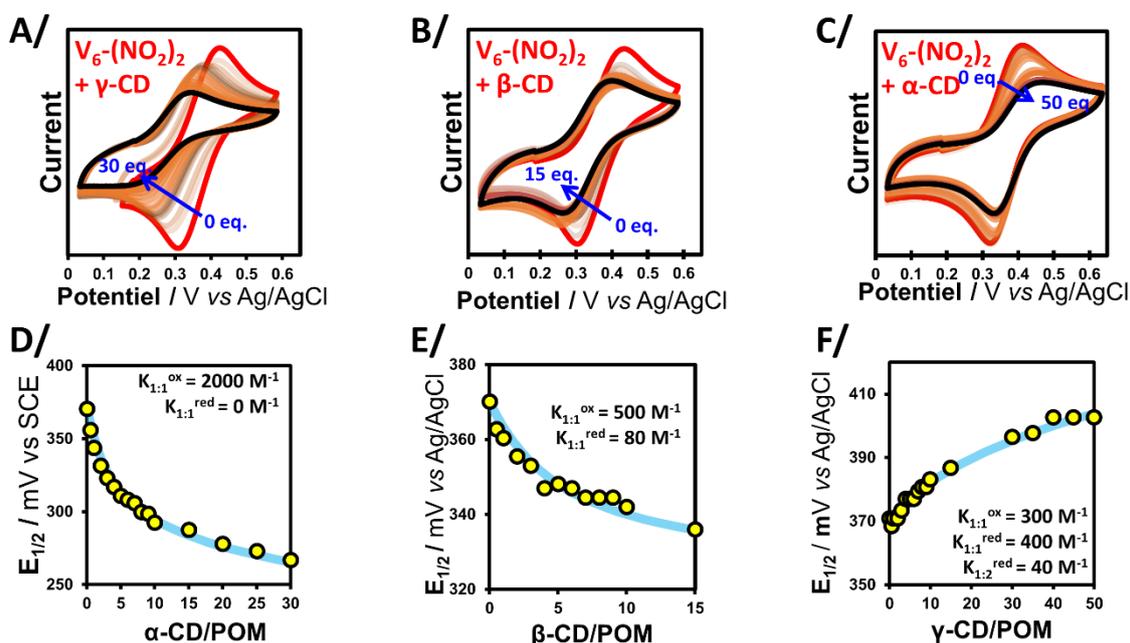


Figure IV-15. Évolution des CVs du polyanion $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ (1 mM) en présence d'une quantité croissante de γ -CD (A), de β -CD (B) et d' α -CD (C). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; pH= 6. D, E et F Évolution du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ du couple $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}/[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{3-}$ en fonction du rapport molaire CD/POM. La courbe bleue correspond à la simulation de la variation de $E_{1/2}$ et les mesures expérimentales sont représentées par les cercles jaunes.

Nous notons aussi une diminution marquée des courants, traduisant une diminution du coefficient de diffusion de l'espèce redox comme vu lors des expériences RMN DOSY.

Le comportement électrochimique des polyanions $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$, $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2CH_3)_2]^{2-}$ et $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NH(BOC))_2]^{2-}$ en présence de CDs est similaire à celui observé pour le dérivé nitro, néanmoins les variations des potentiels $E_{1/2}$ sont moins prononcées (voir **Figure A4-5** à **Figure A4-13**).

Dans le cas des espèces $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ et $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2CH_3)_2]^{2-}$, nous avons observé une augmentation du potentiel $E_{1/2}$ lors de l'ajout de l' α -CD, indiquant que ce macrocycle interagit plus fortement avec les espèces réduites à un électron. A ce stade, il est important de rappeler que les études ITC le processus de reconnaissance est très largement favorisé d'un point de vue entropique (voir le **Tableau IV-2**). Il apparaît donc clair que le phénomène

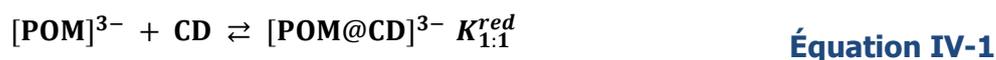
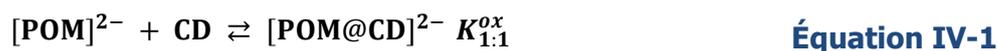
d'association supramoléculaire n'est pas gouverné par un effet chaotrope, mais plutôt par un effet hydrophobe entre la partie organique du POM hybride et la cavité de l' α -CD. Les mesures électrochimiques montrent également que la vague redox de $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ devient de plus en plus asymétrique avec l'augmentation de la teneur en α -CD dans l'électrolyte (**Figure IV-15**). En effet, cette asymétrie est caractérisée par une diminution plus rapide du courant du pic anodique. De tels résultats suggèrent que le transfert d'un électron sur le POM hybride conduit à la formation de larges agrégats hybrides à l'interface de l'électrode.

Enfin, le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ des polyanions $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NH(BOC))_2]^{2-}$ et $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$ n'est quasiment pas affecté par l'addition de l' α -CD (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ceci indique que soit les formes réduites POM³⁻ et oxydées POM²⁻ se comportent de manière similaire en présence du macrocycle, soit le POM forment des adduits supramoléculaires présentant des constantes d'association très faibles. La seconde hypothèse est en parfait accord avec nos études ITC et RMN.

IV.3.2 Détermination des constantes d'association

Alors que les constantes d'association $K_{1:1}$ ont pu être déterminées pour l'état oxydé à partir des données ITC et RMN ¹H, l'interprétation quantitative des variations de potentiel $E_{1/2}$ en fonction de la présence de CDs permet non seulement d'estimer $K_{1:1}$ pour le polyanion oxydé, mais donne également accès à la constante d'association $K_{1:1}$ de son état réduit.

Cette analyse prend en compte les équilibres de complexation hôte-invité donnés dans les équations **Équation IV-1** et **Équation IV-2**, l'équation de Nernst résultante (**Équation IV-**).

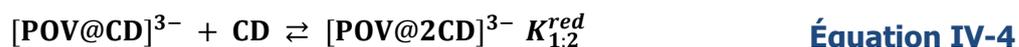


$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 + K_{1:1}^{ox}[CD]_{eq})}{(1 + K_{1:1}^{red}[CD]_{eq})} \quad \text{Équation IV-3}$$

Où E^0 est le potentiel redox standard du couple $[POM]^{2-}/[POM]^{3-}$ (sans CD) et $[CD]_{eq}$ est la concentration de cyclodextrines libres à l'équilibre. En simulant la variation

RÉFÉRENCES CHAPITRE IV

de $E_{1/2}$ apparent en utilisant l'Équation IV-, nous avons obtenu un très bon accord entre les données expérimentales et les données simulées pour tous les systèmes binaires, à l'exception du système α -CD/[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NO₂)₂]²⁻. Pour ce dernier, l'existence d'un complexe hôte-invité 1:2 avec le POM réduit doit être considérée (voir Équation IV-). Par conséquent, le $E_{1/2}$ du système α -CD/[V₆O₁₃((OCH₂)₃C-NO₂)₂]²⁻ a été modélisé selon Équation IV-.



$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(1 + K_{1:1}^{\text{ox}}[\text{CD}]_{\text{eq}})}{(1 + K_{1:1}^{\text{red}}[\text{CD}]_{\text{eq}} + K_{1:1}^{\text{red}}K_{1:2}^{\text{red}}[\text{CD}]_{\text{eq}}^2)} \quad \text{Équation IV-5}$$

L'ensemble des constantes d'association $K_{1:1}^{\text{ox}}$ et $K_{1:1}^{\text{red}}$ déterminées à partir des données électrochimiques est reportée dans **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4 Comparaison des constantes $K_{1:1}$ (M⁻¹) déterminées par ITC, RMN ¹H et électrochimie pour les systèmes CD/hexavanadate oxydés et systèmes CD/hexavanadate réduits.

Système	$K_{1:1}^{\text{ox}}$ (ITC)	$K_{1:1}^{\text{ox}}$ (RMN)	$K_{1:1}^{\text{ox}}$ (Électrochimie)	$K_{1:1}^{\text{red}}$ (Électrochimie)
V ₆ -(NO ₂) ₂ /α-CD	733	300±40	300	400
V ₆ -(NO ₂) ₂ /β-CD	574	470±5	500	80
V ₆ -(NO ₂) ₂ /γ-CD	1644	1360±60	2000	0
V ₆ -(CH ₂ CH ₃) ₂ /α-CD	381	230± 20	60	500
Suite Tableau IV-4	$K_{1:1}^{\text{ox}}$ (ITC)	$K_{1:1}^{\text{ox}}$ (RMN)	$K_{1:1}^{\text{ox}}$ (Électrochimie)	$K_{1:1}^{\text{red}}$ (Électrochimie)
V ₆ -(CH ₂ CH ₃) ₂ /β-CD	344	700±100	450	150
V ₆ -(CH ₂ CH ₃) ₂ /γ-CD	313	320±20	310	35
V ₆ -(CH ₂ OH) ₂ /α-CD	–	–	–	–
V ₆ -(CH ₂ OH) ₂ /β-CD	301	290±30	300	70
V ₆ -(CH ₂ OH) ₂ /γ-CD	765	90±20	100	10
V ₆ -(NH(BOC)) ₂ /α-CD	151	358±9	250	250
V ₆ -(NH(BOC)) ₂ /β-CD	1395	1200±100	1200	150
V ₆ -(NH(BOC)) ₂ /γ-CD	696	1000±100	1000	0

Globalement les constantes déterminées par électrochimie pour l'état oxydé du polyanion hybride $K_{1:1}^{\text{ox}}$ sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par l'ITC et RMN ¹H.

Nos résultats montrent que l'ajout d'un électron sur le POM conduit à deux comportements quasiment antagonistes. D'un côté, la réduction du POM hybride

diminue considérablement son affinité avec les grandes CDs (γ -CD et β -CD), indiquant que l'effet chaotrope est un contributeur prédominant conduisant aux processus d'autoassemblage. A contrario, la réduction du POM entraîne soit une plus grande affinité avec l' α -CD soit aucune modification des constantes d'association. Ceci suggère que les associations supramoléculaires impliquant l' α -CD sont principalement gouvernées par les forces supramoléculaires dites « classiques » et par des effets hydrophobes comme le suggère nos analyses calorimétriques.

IV.4 Conclusion

Au cours du chapitre 4, nous avons étudié les propriétés d'autoassemblage de quatre hexavanadates hybrides, de formule chimique $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ où $R = CH_2OH, NO_2, NH(BOC)$ et CH_2CH_3 , avec trois cyclodextrines (α -, β - et γ -CD). Six modèles structuraux ont été déterminés à partir de l'analyse de données de diffraction des RX, mettant à chaque fois en lumière la capacité de la cavité des cyclodextrines à encapsuler le polyanion hybride. Typiquement, nous avons observé que plus la cyclodextrine est grande plus le POM pénètre profondément dans cette dernière, permettant ainsi une encapsulation partielle de la partie inorganique du polyanion pour les cyclodextrines β - et γ -CD. Nos études en solution utilisant la voltammétrie cyclique, la RMN 1H et l'ITC ont fourni un ensemble de données montrant que les POMs oxydés et les CD forment des complexes « hôte-invité » avec des constantes d'association modérées ($K_{1:1} < 2000 M^{-1}$) en comparaison à celle observées sur les POMs purement inorganiques comme l'ion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ($K_{1:1} \sim 10\ 0000$) et $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ($K_{1:1} \sim 10000$).

Pour les cyclodextrines β - et γ -CD, l'effet chaotrope apparaît comme la principale force motrice conduisant à la formation de complexes « hôte-invité ». En effet, la cavité interne de ces CDs permet une encapsulation au moins partielle de la partie inorganique de ces POMs hybrides de basse densité de charge. En revanche, cet effet chaotrope ne contribue pas de manière significative au processus d'autoassemblage impliquant l' α -CD. En effet, comme le montre l'analyse structurale, ce macrocycle α -CD n'interagit qu'avec les groupements organiques fonctionnels du POV. En accord avec les données thermochimiques, il semble que l'effet hydrophobe soit le principal contributeur dans les systèmes POM/ α -CD. En combinant les propriétés

RÉFÉRENCES CHAPITRE IV

électrochimiques en lien avec les propriétés supramoléculaires, nous pensons que les systèmes hexavanadates hybrides de type Lindqvist comme plateforme de post-fonctionnalisation pourrait servir à développer des machines moléculaires innovantes de type rotaxane.

V. Références

- (1) Pope, M. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Inorganic Chemistry Concepts; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1983.
- (2) Izzet, G.; Ménand, M.; Matt, B.; Renaudineau, S.; Chamoreau, L.-M.; Sollogoub, M.; Proust, A. Cyclodextrin-Induced Auto-Healing of Hybrid Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (2), 487–490.
- (3) Guan, W.; Wang, G.; Ding, J.; Li, B.; Wu, L. A Supramolecular Approach of Modified Polyoxometalate Polymerization and Visualization of a Single Polymer Chain. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (72), 10788–10791.
- (4) Li, H.; Jiang, F.; Zhang, G.; Li, B.; Wu, L. Cyclodextrin-/Photoisomerization-Modulated Assembly and Disassembly of an Azobenzene-Grafted Polyoxometalate Cluster. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (16), 5168–5175.
- (5) Zhang, B.; Yue, L.; Wang, Y.; Yang, Y.; Wu, L. A Novel Single-Side Azobenzene-Grafted Anderson-Type Polyoxometalate for Recognition-Induced Chiral Migration. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (74), 10823–10826.
- (6) Wu, Y.; Shi, R.; Wu, Y.-L.; Holcroft, J. M.; Liu, Z.; Frascioni, M.; Wasielewski, M. R.; Li, H.; Stoddart, J. F. Complexation of Polyoxometalates with Cyclodextrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (12), 4111–4118.
- (7) Falaise, C.; Moussawi, M. A.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Haouas, M.; Cadot, E. Probing Dynamic Library of Metal-Oxo Building Blocks with γ -Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (36), 11198–11201.
- (8) Moussawi, M. A.; Haouas, M.; Floquet, S.; Shepard, W. E.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Marrot, J.; Cadot, E. Nonconventional Three-Component Hierarchical Host–Guest Assembly Based on Mo-Blue Ring-Shaped Giant Anion, γ -Cyclodextrin, and Dawson-Type Polyoxometalate. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (41), 14376–14379.
- (9) Moussawi, M. A.; Leclerc-Laronze, N.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Bricout, H.; Landy, D.; Haouas, M.; Marrot, J.; Cadot, E. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ -Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12793–12803.
- (10) Yao, S.; Falaise, C.; Khlifi, S.; Leclerc, N.; Haouas, M.; Landy, D.; Cadot, E. Redox-Responsive Host–Guest Association between γ -Cyclodextrin and Mixed-Metal Keggin-Type Polyoxometalates. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (10), 7433–7441.
- (11) Yao, S.; Falaise, C.; Ivanov, A. A.; Leclerc, N.; Hohenschutz, M.; Haouas, M.; Landy, D.; Shestopalov, M. A.; Bauduin, P.; Cadot, E. Hofmeister Effect in the Keggin-Type Polyoxotungstate Series. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8* (1), 12–25.
- (12) Zhang, B.; Guan, W.; Yin, F.; Wang, J.; Li, B.; Wu, L. Induced Chirality and Reversal of Phosphomolybdate Cluster via Modulating Its Interaction with Cyclodextrins. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (5), 1388–1392.
- (13) Assaf, K. I.; Nau, W. M. The Chaotropic Effect as an Assembly Motif in Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (43), 13968–13981.
- (14) Falaise, C.; Khlifi, S.; Bauduin, P.; Schmid, P.; Shepard, W.; Ivanov, A. A.; Sokolov, M. N.; Shestopalov, M. A.; Abramov, P. A.; Cordier, S.; Marrot, J.; Haouas, M.; Cadot, E. “Host in Host” Supramolecular Core–Shell Type Systems Based on Giant Ring-Shaped Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (25), 14146–14153.
- (15) Loftsson, T.; Brewster, M. E. Pharmaceutical Applications of Cyclodextrins. 1. Drug Solubilization and Stabilization. *J. Pharm. Sci.* **1996**, *85* (10), 1017–1025.
- (16) Brewster, M. E.; Loftsson, T. Cyclodextrins as Pharmaceutical Solubilizers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2007**, *59* (7), 645–666.
- (17) Müller, A.; Meyer, J.; Bögge, H.; Stämmler, A.; Botar, A. Cis-/Trans-Isomerie bei Bis-(trisalkoxy)-hexavanadaten: $\text{cis-Na}_2[\text{VO}_7(\text{OH})_6(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{cis}-(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{V}^{\text{IV}}\text{VO}_{13}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{trans}-(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{VO}_{13}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621* (11), 1818–1831.
- (18) Chen, Q.; Goshorn, D. P.; Scholes, C. P.; Tan, X. L.; Zubieta, J. Coordination Compounds of Polyoxovanadates with a Hexametalate Core. Chemical and Structural Characterization of $[\text{V}^{\text{V}}_6\text{O}_{13}(\text{OCH}_2)_3\text{CR}]_2^{2-}$, $[\text{V}^{\text{V}}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_2(\text{OCH}_2)_3\text{CR}]_2$, $[\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_9(\text{OH})_4(\text{OCH}_2)_3\text{CR}]_2^{2-}$, and $[\text{V}^{\text{IV}}_6\text{O}_7(\text{OH})_6(\text{OCH}_2)_3\text{CR}]_2^{2-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4667–4681.
- (19) Assaf, K. I.; Ural, M. S.; Pan, F.; Georgiev, T.; Simova, S.; Rissanen, K.; Gabel, D.; Nau, W. M. Water Structure Recovery in Chaotropic Anion Recognition: High-Affinity Binding of Dodecaborate Clusters to γ -Cyclodextrin. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (23), 6956–6960.
- (20) Falaise, C.; Ivanov, A. A.; Molard, Y.; Cortes, M. A.; Shestopalov, M. A.; Haouas, M.; Cadot, E.; Cordier, S. From Supramolecular to Solid State Chemistry: Crystal Engineering of Luminescent Materials by Trapping Molecular Clusters in an Aluminium-Based Host Matrix. *Mater. Horiz.* **2020**, *7* (9), 2399–2406.

RÉFÉRENCES CHAPITRE IV

- (21) Ivanov, A. A.; Falaise, C.; Abramov, P. A.; Shestopalov, M. A.; Kirakci, K.; Lang, K.; Moussawi, M. A.; Sokolov, M. N.; Naumov, N. G.; Floquet, S.; Landy, D.; Haouas, M.; Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Molard, Y.; Cordier, S.; Cadot, E. Host–Guest Binding Hierarchy within Redox- and Luminescence-Responsive Supramolecular Self-Assembly Based on Chalcogenide Clusters and γ -Cyclodextrin. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (51), 13467–13478.
- (22) Fa Bamba, I.; Falaise, C.; Gbassi, G. K.; Atheba, P.; Haouas, M.; Cadot, E. N-Tert-Butoxycarbonyl (BOC) Protected $[V_6O_{13}(OCH_2)_3CNH_2]^{2-}$: Synthesis, Structural Characterization, and Solution Behavior. *J. Coord. Chem.* **2020**, *73* (17–19), 2567–2578.
- (23) Ivanov, A. A.; Falaise, C.; Shmakova, A. A.; Leclerc, N.; Cordier, S.; Molard, Y.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Haouas, M.; Cadot, E. Cyclodextrin-Assisted Hierarchical Aggregation of Dawson-Type Polyoxometalate in the Presence of $\{Re_6Se_8\}$ Based Clusters. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (16), 11396–11406.
- (24) Ivanov, A. A.; Falaise, C.; Landy, D.; Haouas, M.; Mironov, Y. V.; Shestopalov, M. A.; Cadot, E. Tuning the Chaotropic Effect as an Assembly Motif through One-Electron Transfer in a Rhenium Cluster. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (67), 9951–9954..

Liste des tableaux

TABLEAU IV-1 PRINCIPALES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES NOUVEAUX COMPOSES HYBRIDES IMPLIQUANT LES CYCLODEXTRINES ET LES HEXAVANADATES $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$	214
TABLEAU IV-2 $K_{1:1}$ (M^{-1}), Δ_rH^* , $T\Delta_rS^*$ ET Δ_rG^* DETERMINES PAR ITC POUR LES SYSTEMES HEXAVANADATES/CD.....	224
TABLEAU IV-3 COEFFICIENTS DE DIFFUSION (D ; $MM^2.S^{-1}$) DETERMINE POUR CHAQUE POLYANION, CHAQUE CYCLODEXTRINE ET CHAQUE SYSTEME CD/POM. LES VALEURS ENTRE PARENTHESES CORRESPONDENT A LA DIMINUTION DU D (EXPRIMEE EN POURCENTAGE) DES ENTITES MOLECULAIRES DANS LE MELANGE PAR RAPPORT AUX ENTITES SEULES EN SOLUTION.....	229
TABLEAU IV-4 COMPARAISON DES $K_{1:1}$ (M^{-1}) DETERMINEES PAR ITC, RMN 1H ET ELECTROCHIMIE POUR LES SYSTEMES CD/HEXAVANADATE OXYDE ET SYSTEMES CD/HEXAVANADATE REDUITS.....	235

Liste des figures

FIGURE IV-1. REPRESENTATIONS DES ENTITES MOLECULAIRES ETUDIEES DANS CE CHAPITRE. (EN HAUT) REPRESENTATION POLYEDRIQUE ET SPACE-FILLING DES DERIVES DE TYPE LINDQVIST, $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ OU R CORRESPOND AUX DIFFERENTS GROUPES FONCTIONNELS. CE POM HYBRIDE EST CONSTRUIT A PARTIR DE SIX CENTRES DE VANADIUM FORMANT UN OCTAEDRE ET DE DEUX LIGANDS TRIALKOXO OCCUPANT LES FACES OPPOSEES DE L'OCTAEDRE. (EN BAS) REPRESENTATIONS SCHEMATIQUES ET SPACE-FILLING DES CYCLODEXTRINES A-CD, B-CD ET Γ -CD QUI DELIMITE UNE CAVITE INTERNE VARIANT DE 5.5 Å POUR L'A-CD A 9 Å POUR LA Γ -CD. CODE COULEUR : ORANGE = V, NOIR = C, ROUGE = O, BLEU = N, OCRE = H.....	210
FIGURE IV-2. REPRESENTATION DU MODELE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $V_6-NO_2@A-CD$. A) VUE L'INTERACTION DE $[V_6O_{13}((OCH=)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ AVEC LA FACE SECONDAIRE DE L'A-CD. VUE L'INTERACTION DE $[V_6O_{13}((OCH=)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ AVEC LA FACE PRIMAIRE DE L'A-CD. LES FIGURES A ET B MONTRENT LES INTERACTIONS FAIBLES ENTRE LE POMS ET LES ATOMES D'HYDROGENE DE LA CAVITE INTERNE, LABELISES H3 (POINTILLES VERTS), H5 (POINTILLES BLEUS) ET H6 (POINTILLES JAUNES). C) VUE DE DEUX CHAINES HYBRIDES SUPRAMOLECULAIRES INFINIE $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]@A-CD\}_n^{2N}$	215
FIGURE IV-3. REPRESENTATION DU MODELE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE $V_6-NO_2@B-CD$. A) VUE L'INTERACTION DE $[V_6O_{13}((OCH=)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ AVEC LA FACE SECONDAIRE DE LA B-CD. VUE L'INTERACTION DE $[V_6O_{13}((OCH=)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ AVEC LA FACE PRIMAIRE DE LA B-CD. LES FIGURES A ET B MONTRENT LES INTERACTIONS FAIBLES ENTRE LE POMS ET LES ATOMES D'HYDROGENE DE LA CAVITE INTERNE, LABELISES H3 (POINTILLES VERTS), H5 (POINTILLES BLEUS) ET H6 (POINTILLES JAUNES). C) VUE DE DEUX CHAINES HYBRIDES SUPRAMOLECULAIRES INFINIE $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]@A-CD\}_n^{2N}$, MONTRANT NOTAMMENT QUE LE PARTIE INORGANIQUE DU POM HYBRIDE EST PARTIELLEMENT INCLUSE DANS LA CAVITE DU MACROCYCLE.....	216
FIGURE IV-4. REPRESENTATION DU COMPLEXE D'INCLUSION 2 : 1 DE TYPE « PAC-MAN » OBSERVE DANS LE COMPOSE $V_6-CH_2OH@2B-CD$. A) MODELE MOLECULAIRE BOULES-BATONNETS. B) MODELE MOLECULAIRE EN MODE SPACE FILLING MONTRANT L'INSERTION PARTIELLE DU POLYANION DANS LES DEUX B-CD. C) ILLUSTRATION MONTRANT LES INTERACTIONS FAIBLES ENTRE LE POM ET LES ATOMES D'HYDROGENE DE LA CAVITE INTERNE (H3). D) VUE DE LA MAILLE LE LONG DE L'AXE A, METTANT EN EVIDENCE L'ENCHEVETREMENT DES COMPLEXES « PAC-MAN ».....	218
FIGURE IV-5. REPRESENTATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPOSE $V_6-NH(BOC)@2B-CD$. A) VUE DE LA CHAINE 1D CONSTRuite A PARTIR DU COMPLEXE D'INCLUSION $\{[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NH(BOC))_2]@2B-CD\}^{2-}$. B) ILLUSTRATION DES INTERACTIONS SUPRAMOLECULAIRES ENTRE LA PARTIE ORGANIQUE DU POLYANION ET LES ATOMES D'HYDROGENE LOCALISES DANS LA CAVITE DE LA B-CD. LES INTERACTIONS IMPLIQUANT H3 SONT REPRESENTEES PAR DES POINTILLES VERTS ET CELLES IMPLIQUANT H5 SONT REPRESENTEES PAR DES POINTILLES BLEUS. C) COMPARAISON DE L'ARRANGEMENT DU POLYANION $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NH(BOC))_2]^{2-}$ DANS LE COMPOSE $V_6-NH(BOC)@2B-CD$ (CONFORMATION DITE ENROULEE) ET DANS LE SEL DE TBA ⁺ (CONFORMATION DITE DEROULEE).....	219
FIGURE IV-6. A ET B) REPRESENTATIONS DU COMPLEXE D'INCLUSION OBSERVE DANS LE COMPOSE $V_6-NO_2@2\Gamma-CD$. C) VUE DE LA MAILLE SUIVANT L'AXE A MONTRANT LA PRESENCE D'UN TUNNEL ENTRE LES BAMBOOS HYDRIDES. D) REPRESENTATIONS DU COMPLEXE D'INCLUSION 1:1 OBSERVE ENTRE L'ANION PUREMENT INORGANIQUE $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ ET LA Γ -CD. E) ILLUSTRATION DES INTERACTIONS SUPRAMOLECULAIRES ENTRE L'HEXAVANADATE $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ ET LES ATOMES D'HYDROGENE LOCALISES DANS LA CAVITE DE LA B-CD. LES INTERACTIONS IMPLIQUANT H3 SONT REPRESENTEES PAR DES POINTILLES VERTS, CELLES IMPLIQUANT H5 SONT REPRESENTEES PAR DES POINTILLES BLEUS ET CELLES IMPLIQUANT H6 SONT REPRESENTEES PAR DES POINTILLES	

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

JAUNES. E) ILLUSTRATION DES INTERACTIONS SUPRAMOLECULAIRES DANS LE COMPOSE $V_6-CH_2OH@2\Gamma-CD$ ENTRE L'HEXAVANADATE $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$ ET LES ATOMES D'HYDROGENE LOCALISES DANS LA CAVITE DE LA B-CD.....	220
FIGURE IV-7. COMPARAISON DES DIFFERENTS MODELES STRUCTURAUX OBTENUS POUR LES COMPLEXES D'INCLUSION IMPLIQUANT LE POLYANION $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$	222
FIGURE IV-8. COMPARISON DES THERMOGRAMMES OBTENUS POUR UNE SOLUTION AQUEUSE CONTENANT 0.5 mM DE $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ TITREE PAR UNE SOLUTION CONTENANT 5 mM DE A-CD (A), DE B-CD (B) ET DE Γ -CD (C).	223
FIGURE IV-9. EVOLUTION DU RMN 1H DE L'A-CD (2 mM) EN PRESENCE D'UNE QUANTITE CROISSANTES DE POLYANION $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ OU R = CH_2OH (A), NO_2 (B), $NH(BOC)$ (C) ET CH_2CH_3 . POUR CHAQUE TITRATION, LE RAPPORT MOLAIRE POV/CD EST INDIQUE SUR LA GAUCHE. L'EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE PROTON H_1 (LOCALISE A 5.1 PPM) N'EST PAS MONTREE SUR CETTE FIGURE, NEANMOINS CE DERNIER NE SUBIT PAS DE DEPLACEMENT.	226
FIGURE IV-10. A) COMPARAISON DES SPECTRES RMN 1H DE LA B-CD (2 mM ; D_2O) EN PRESENCE DE NEUF EQUIVALENTS DE POLYANION $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ OU R = CH_2CH_3 , NO_2 , $NH(BOC)$ OU CH_2OH . B) COMPARAISON L'EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DU PROTON H_5 EN FONCTION DE L'AJOUT DE POMs. LES LIGNES CONTINUES CORRESPONDENT AUX SIMULATIONS EN PRENANT COMME CONSTANTES D'ASSOCIATION 290, 1200, 470 ET 700 M^{-1} POUR LES POLYANIONS PRESENTANT RESPECTIVEMENT LES GROUPEMENTS CH_2OH , $NH(BOC)$, NO_2 , ET CH_2CH_3	227
FIGURE IV-11. A) COMPARAISON DES SPECTRES RMN 1H DE LA Γ -CD (2 mM ; D_2O) EN PRESENCE DE HUIT EQUIVALENTS DE POLYANION $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-R)_2]^{2-}$ OU R = NO_2 , $NH(BOC)$, CH_2OH , ET CH_2CH_3 . B) COMPARAISON L'EVOLUTION DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DU PROTON H_5 EN FONCTION DE L'AJOUT DE POMs. LES LIGNES CONTINUES CORRESPONDENT AUX SIMULATIONS EN PRENANT COMME CONSTANTES D'ASSOCIATION 1360, 1000, 90 ET 320 M^{-1} POUR LES POLYANIONS PRESENTANT RESPECTIVEMENT LES GROUPEMENTS NO_2 , $NH(BOC)$, CH_2OH , ET CH_2CH_3	228
FIGURE IV-12. LES SPECTRES DE RMN DOSY D'UNE SOLUTION DE $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ (2MM ; ROUGE), D'UNE SOLUTION DE Γ -CD (2MM ; BLEU), ET D'UN MELANGE EQUIMOLAIRE (2 MM ; VERT) DE $V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ ET DE Γ -CD.....	230
FIGURE IV-13. SPECTRE RMN 1H ROESY POUR LES SYSTEMES EQUIMOLAIRES (2MM DANS D_2O) B-CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2OH)_2]^{2-}$ (A), B-CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-CH_2CH_3)_2]^{2-}$ (B), B-CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ (C), ET A-CD/ $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NH(BOC))_2]^{2-}$ (D). LES CORRELATIONS SONT LOCALISEES A L'INTERIEUR DES CERCLES ROUGES. ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIGURE IV-14. ÉVOLUTION DES CVs DU POLYANION $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}$ (1 mM) EN PRESENCE D'UNE QUANTITES CROISSANTES DE Γ -CD (A), DE B-CD (B) ET D'A-CD (C). VITESSE DE BALAYAGE : 100 mV/s ; pH= 6. D, E ET F) ÉVOLUTION DU POTENTIEL DE DEMI-VAGUE $E_{1/2}$ DU COUPLE $[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{2-}/[V_6O_{13}((OCH_2)_3C-NO_2)_2]^{3-}$ EN FONCTION DU RAPPORT MOLAIRE CD/POM. LA COURBE BLEUE CORRESPOND A LA SIMULATION DE LA VARIATION DE $E_{1/2}$ ET LES MESURES EXPERIMENTALES SONT REPRESENTEES PAR LES CERCLES JAUNES.....	233

Annexe 3 : Calorimétrie par titrage isotherme

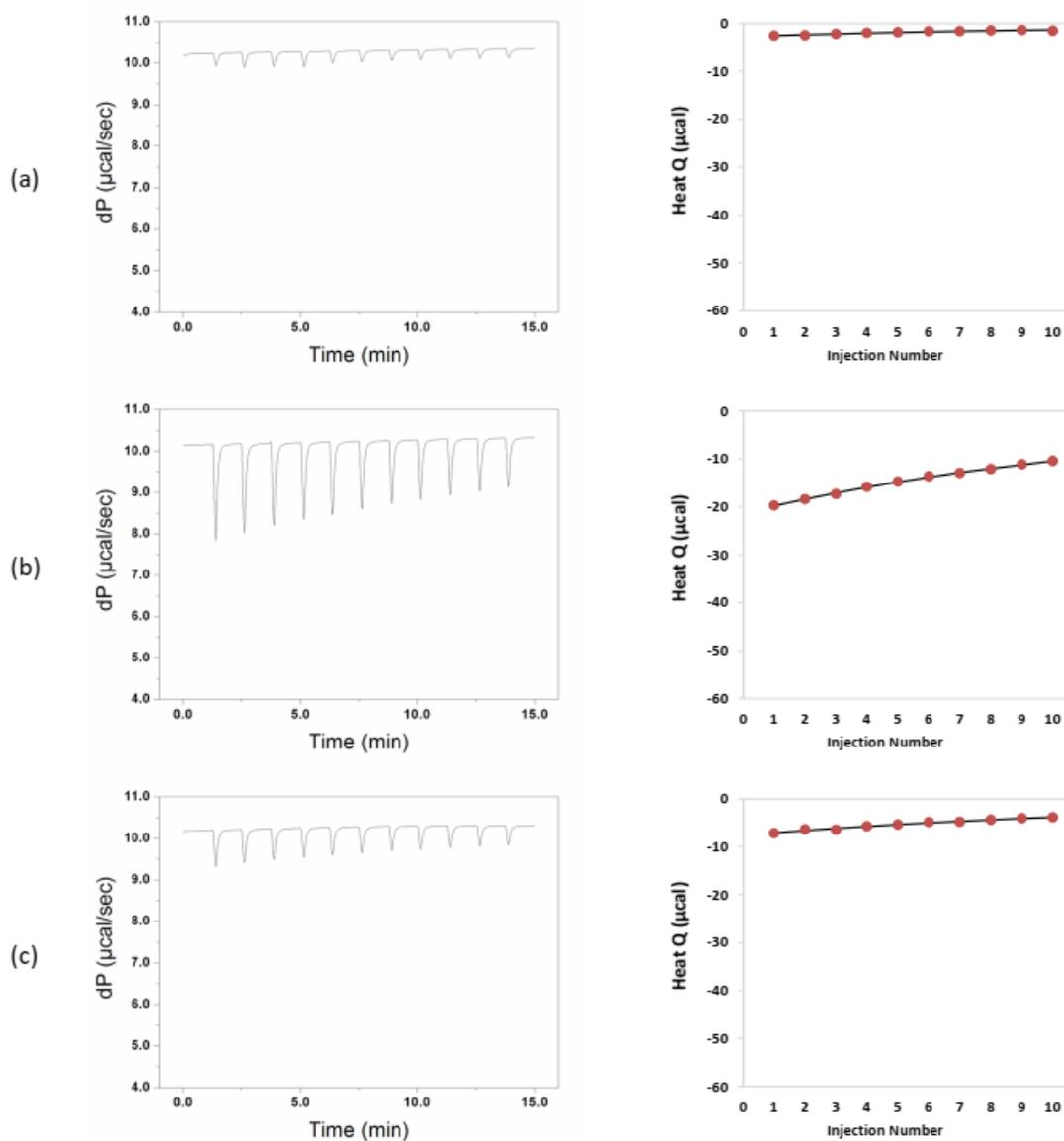


Figure A4-1. Thermogrammes ITC (gauche) et isothermes (droite) pour le titrage de 0.5 mM de $V_6-(CH_2CH_3)_2$ avec 5 mM d' α -CD (a), β -CD (b) et γ -CD (c). Chaleurs expérimentales : points rouges ; chaleurs théoriques : ligne noire.

ANNEXE CHAPITRE IV

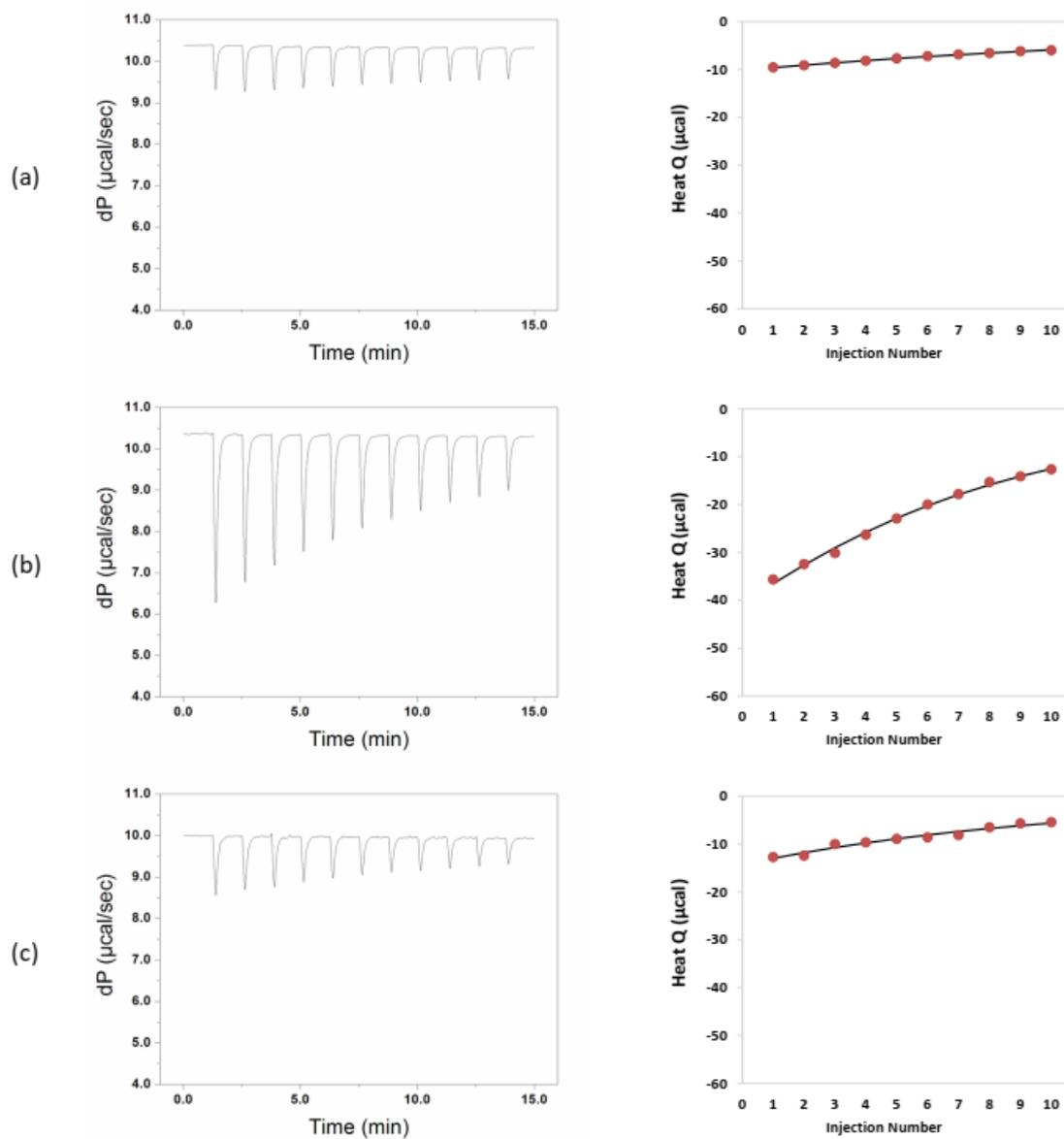


Figure A4-2. Thermogrammes ITC (gauche) et isothermes (droite) pour le titrage de 0.5 mM de $V_6-(NH(BOC))_2$ avec 5 mM d' α -CD (a), β -CD (b) et γ -CD (c). Chaleurs expérimentales : points rouges ; chaleurs théoriques : ligne noire.

ANNEXE CHAPITRE IV

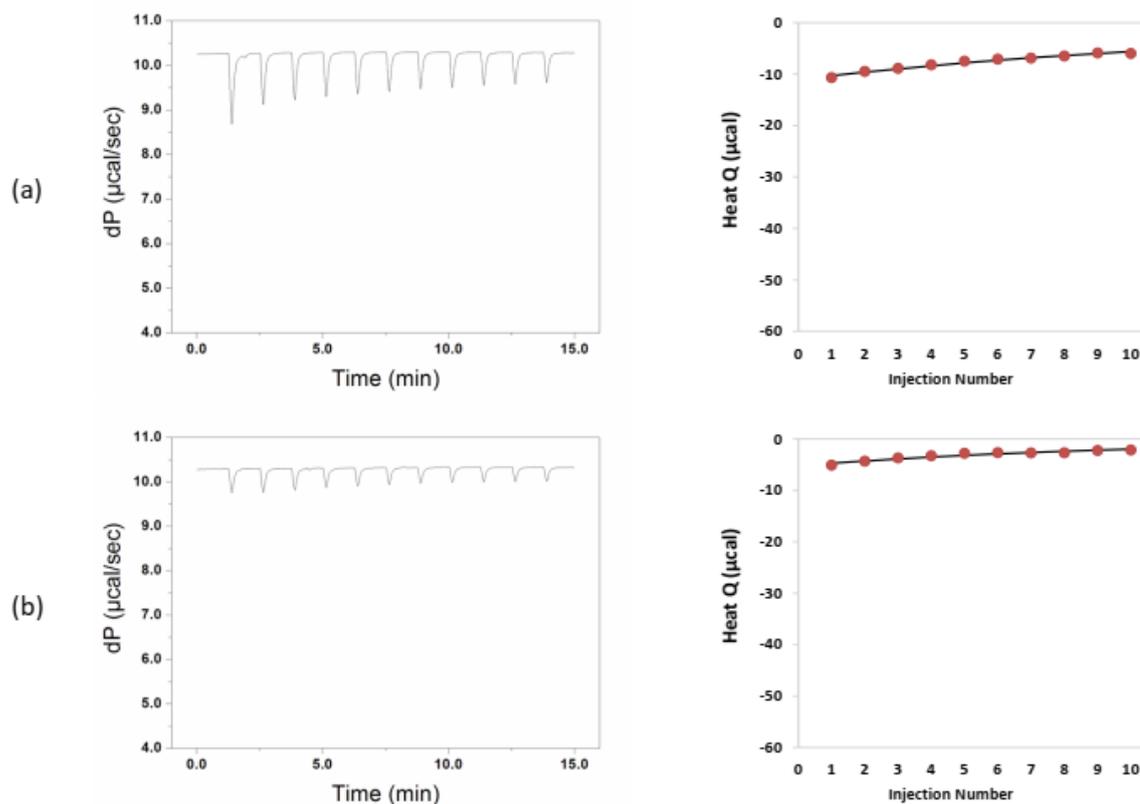


Figure A4-3. Thermogrammes ITC (gauche) et isothermes (droite) pour le titrage de 0.5 mM de $V_6-(\text{CH}_2\text{OH})_2$ avec 5 mM de β -CD (a) et γ -CD (b). Chaleur expérimentale : points rouges ; chaleur théorique : ligne noire.

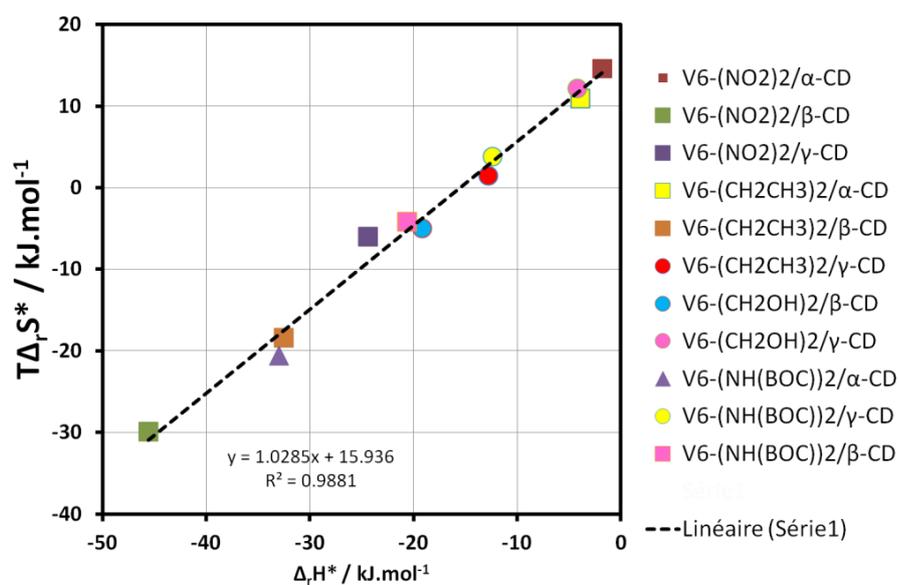


Figure A4-4. Plot de compensation enthalpie-entropie pour les complexes 1:1 de cyclodextrine (α , β ou γ -CD) avec des POV de type Lindqvist.

Annexe 3 : Électrochimie

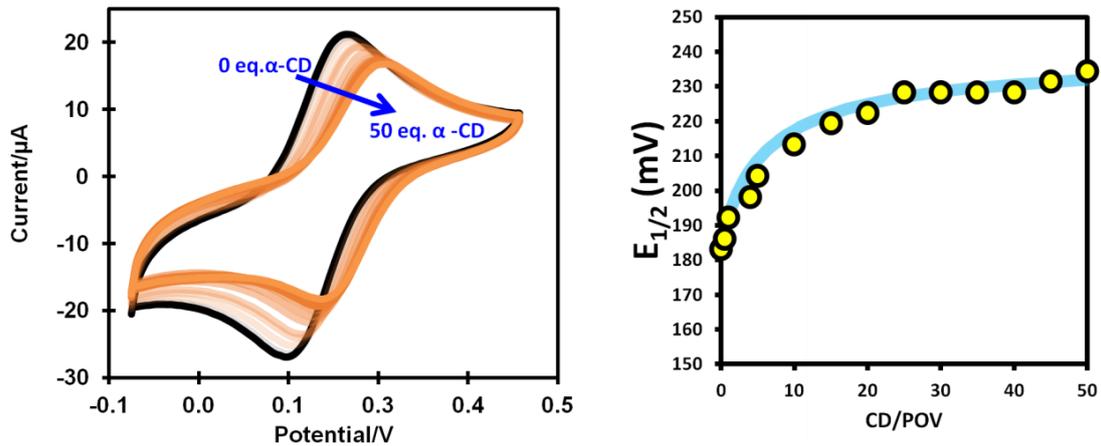


Figure A4-5. (gauche) Evolution de la CV de $V_6-(CH_2CH_3)_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante d' α -CD (de 0 à 50 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. (droite) Variation du potentiel de demi-onde du couple $POV^{2-/3-}$ observé en CVs en fonction du rapport molaire α -CD/ $V_6-(CH_2CH_3)_2$. La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des mesures expérimentales (cercles jaunes). La valeur estimée de $K_{1:1}^{ox}$ est de $60 M^{-1}$ et celle de $K_{1:1}^{red}$ est de $500 M^{-1}$.

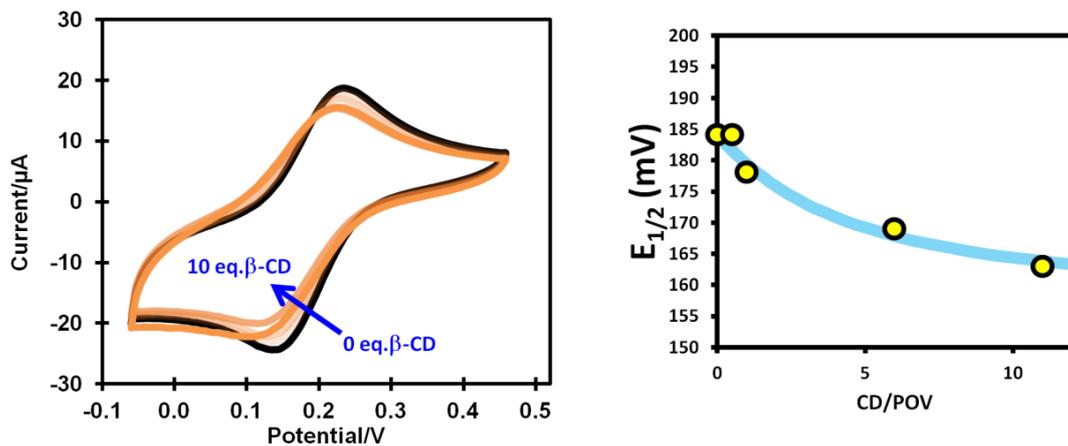


Figure A4-6. (gauche) Evolution de la CV de $V_6-(CH_2CH_3)_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante de β -CD (de 0 à 10 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. (droite) Variation du potentiel de demi-onde du couple $POV^{2-/3-}$ observé dans les CVs en fonction du rapport molaire β -CD/ $V_6-(CH_2CH_3)_2$. La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des mesures expérimentales (cercles jaunes). La valeur estimée de $K_{1:1}^{ox}$ est de $450 M^{-1}$ et celle de $K_{1:1}^{red}$ est de $150 M^{-1}$.

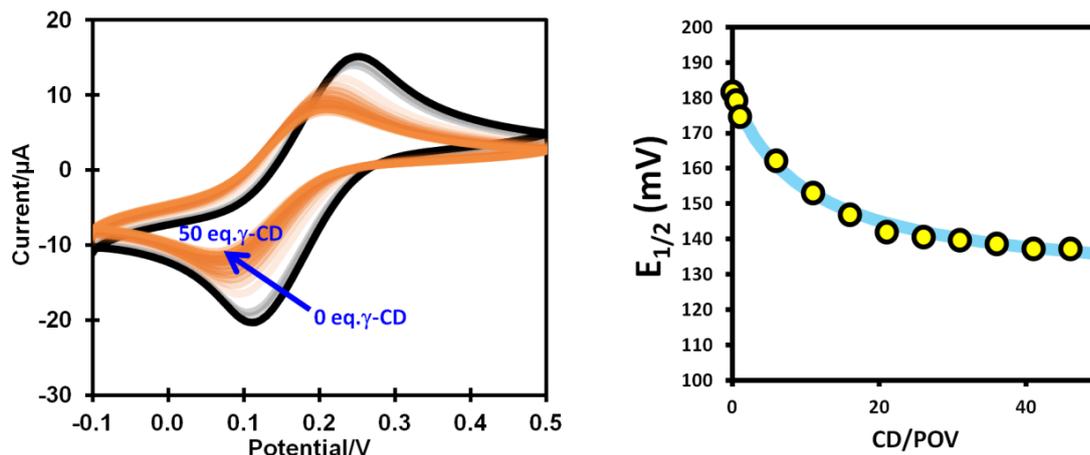


Figure A4-7. (gauche) Evolution de la CV de $V_6-(CH_2CH_3)_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante de γ -CD (de 0 à 50 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. (droite) Variation du potentiel de demi-onde du couple $POV^{2-}/3^-$ observé en CVs en fonction du rapport molaire γ -CD/ $V_6-(CH_2CH_3)_2$. La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des mesures expérimentales (cercles jaunes). La valeur estimée de $K_{1:1}^{ox}$ est de 310 M^{-1} et celle du $K_{1:1}^{red}$ est de 35 M^{-1} .

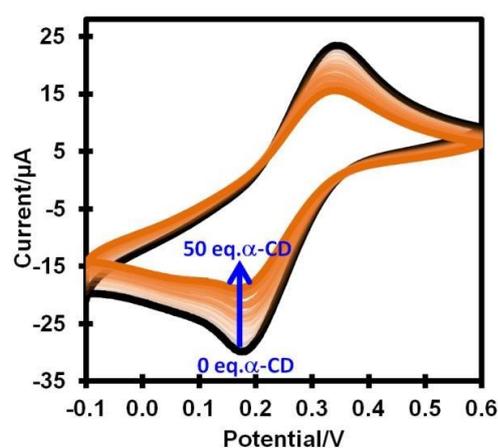


Figure A4-8. Evolution du CV de $V_6-(NH(BOC))_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante d' α -CD (de 0 à 50 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. Aucun décalage significatif de la $E_{1/2}$ n'est observé.

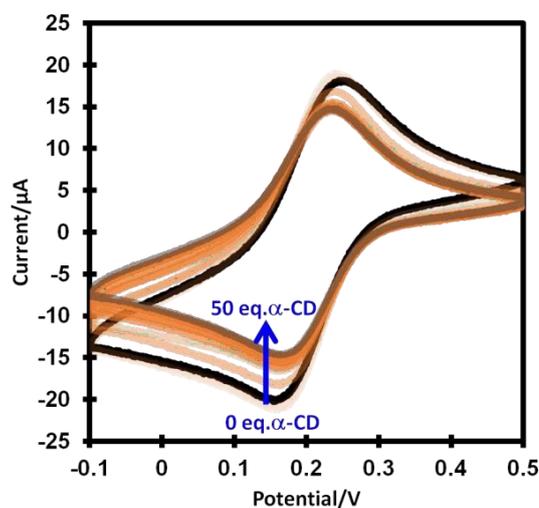


Figure A4-9. Evolution du CV de $V_6-(CH_2OH)_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante d' α -CD (de 0 à 50 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. Aucun décalage significatif de la $E_{1/2}$ n'est observé.

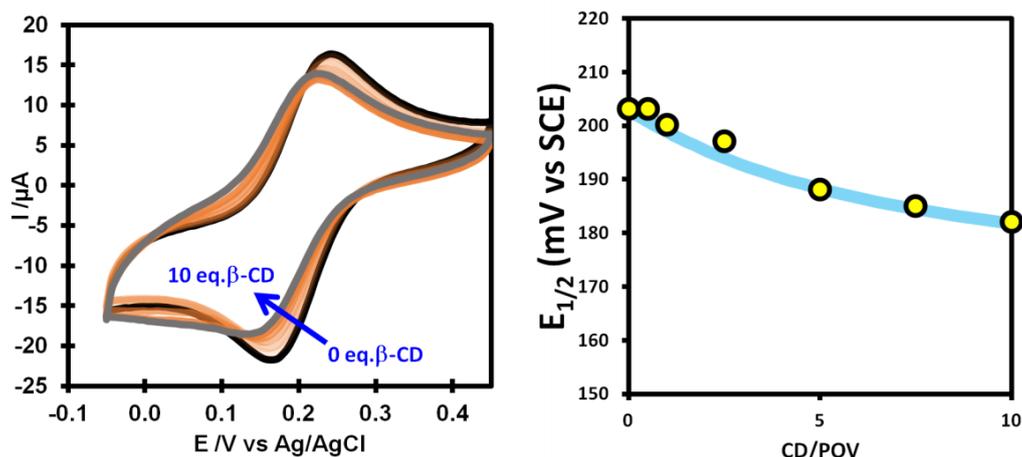


Figure A4-10. (gauche) Evolution de la CV de $V_6-(CH_2OH)_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante de β -CD (de 0 à 10 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. (droite) Variation du potentiel de demi-onde du couple $POV^{2-/3-}$ observé dans les CVs en fonction du rapport molaire β -CD/ $V_6-(CH_2OH)_2$. La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des mesures expérimentales (cercles jaunes). La valeur estimée de $K_{1:1}^{ox}$ est de $300 M^{-1}$ et celle du $K_{1:1}^{red}$ est de $70 M^{-1}$.

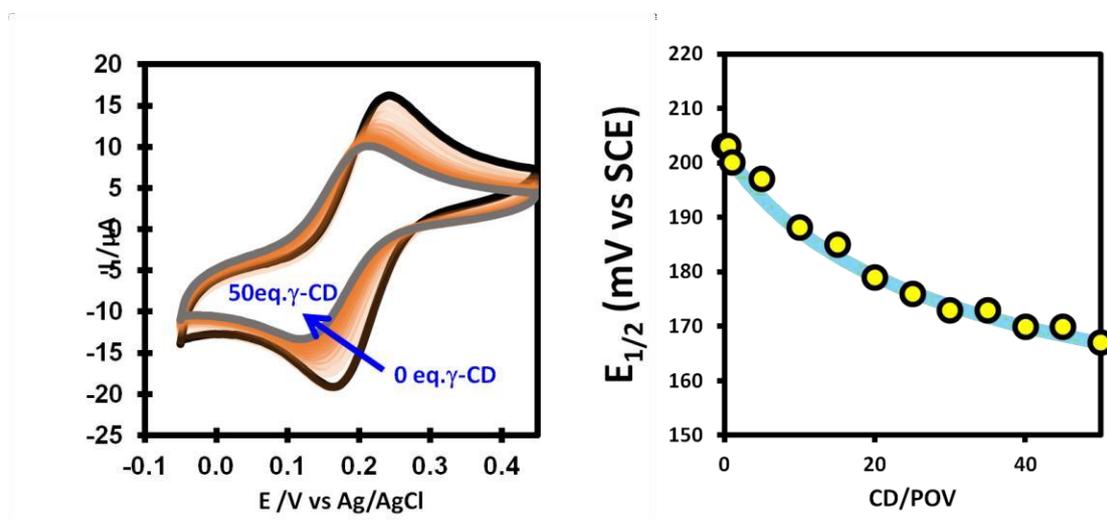


Figure A4-11. (gauche) Evolution de la CV de $V_6-(CH_2OH)_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante de γ -CD (de 0 à 50 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. (droite) Variation du potentiel de demi-onde du couple $POV^{2-/3-}$ observé en CVs en fonction du rapport molaire γ -CD/ $V_6-(CH_2OH)_2$. La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des mesures expérimentales (cercles jaunes). La valeur estimée de $K_{1:1}^{ox}$ est de $100 M^{-1}$ et celle du $K_{1:1}^{red}$ est de $10 M^{-1}$.

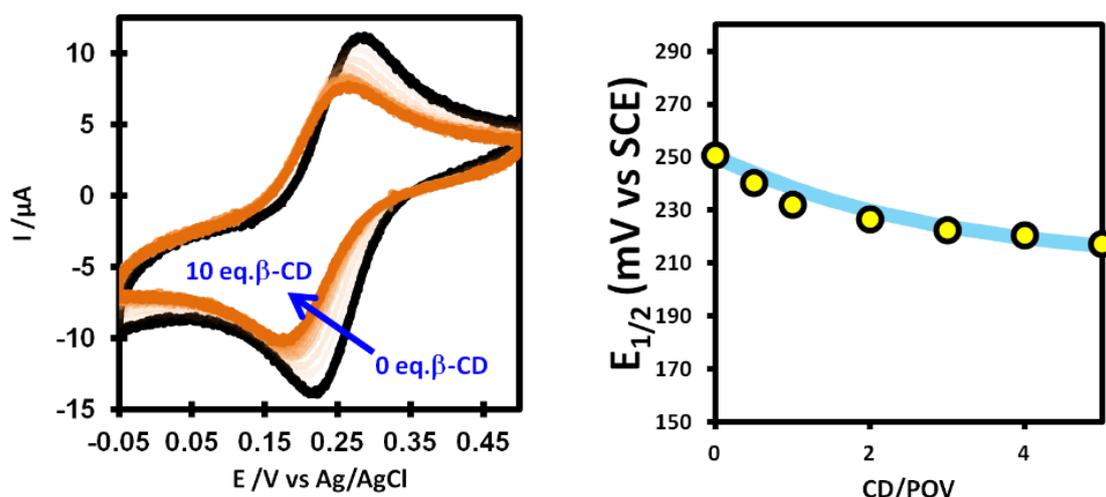


Figure A4-12. (gauche) Evolution de la CV de $V_6-(NH(BOC))_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante de β -CD (de 0 à 10 équivalents). Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. (droite) Variation du potentiel de demi-onde du couple $POV^{2-/3-}$ observé dans les CVs en fonction du rapport molaire β -CD/ $V_6-(NH(BOC))_2$. La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des mesures expérimentales (cercles jaunes). La valeur estimée de $K_{1:1}^{ox}$ est de 1200 M^{-1} et celle du $K_{1:1}^{red}$ est de 150 M^{-1} .

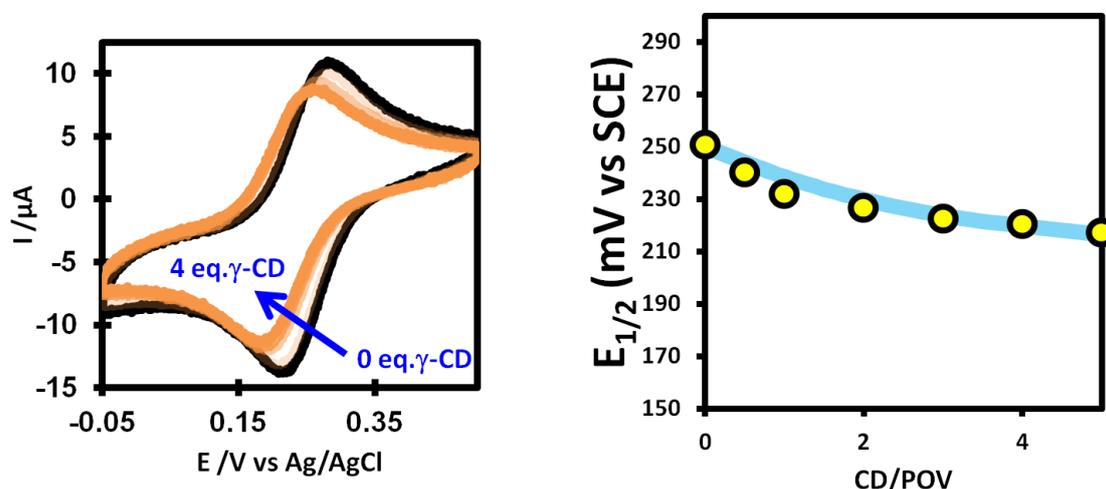


Figure A4-13. (gauche) Evolution du CV de $V_6-(NH(BOC))_2$ (1mM) en présence d'une quantité croissante de γ -CD (de 0 à 4 équivalents). Lorsque la concentration en γ -CD est supérieure à 4 mM, un précipité apparaît. Vitesse de balayage : 100 mV/s ; Electrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl. (droite) Variation du potentiel de demi-onde du couple $POV^{2-/3-}$ observé dans les CVs en fonction du rapport molaire γ -CD/ $V_6-(NH(BOC))_2$. La courbe bleue correspond au meilleur ajustement des mesures expérimentales (cercles jaunes). La valeur estimée de $K_{1:1}^{ox}$ est de 1000 M^{-1} et celle du $K_{1:1}^{red}$ est de 0 M^{-1} .

-Conclusion générale et perspectives-

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les systèmes moléculaires à base de vanadium apparaissent comme des candidats prometteurs pour la conception de dispositifs électro-actifs ayant des applications dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie. Dans ce contexte, mon projet doctoral consistait à développer des savoirs fondamentaux sur la chimie des oxydes moléculaires à base de vanadium, allant de leur élaboration à l'étude de leurs propriétés électrochimiques et supramoléculaires. Dans les paragraphes suivants, les faits les plus marquants sont rappelés :

✚ Condensation des ions $V^{4/5+}$ sur des hétéropolyoxotungstates trivacants $\{X^{III}W_9O_{33}\}$ $X = As$ ou Sb .

Tout d'abord, nous avons montré que les processus de condensation des ions $V^{4+/5+}$ sur le polyanion $[X^{III}W_9O_{33}]^{9-}$ ($X = As$ ou Sb) peuvent conduire à trois familles de composés. À savoir, les espèces *sandwich* de type Hervé à trois centres de vanadium ($[(H_2O)(VO)_3(As^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$ et $[(VO)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$) ou six centres ($[(VO)_6(X^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$) ainsi que les anions Keggin de type B ($[As^{III}V_3W_9O_{39}]^{n-}$) coiffés de trois atomes de vanadium. Cette étude a permis de mettre en lumière la différence de stéréo-activité de la paire d'électrons libres au sein des unités trivacantes. En effet, les espèces $[(H_2O)(VO)_3(X^{III}W_9O_{33})_2]^{n-}$ et $[X^{III}V_3W_9O_{39}]^{n-}$ n'ont pu être obtenues qu'avec l'arsenic en tant qu'hétéro-élément assembleur, car l'encombrement stérique de la paire libre portée par l'oxo-anion antimonique (Sb^{III}) ne permet pas ni la fermeture de l'enveloppe métal-oxo de l'ion Keggin, ni même l'insertion d'un atome d'oxygène dans la cavité interne des composés *sandwich*. D'un point de vue structural, l'obtention du composé $[X^{III}V_3W_9O_{39}]^{n-}$ est certainement l'un de mes résultats les plus marquants. En effet, cet arrangement est le premier exemple d'un ion Keggin refermant une paire libre, et donc présentant une carence d'un atome d'oxygène.

Puis, nous avons montré que ces composés tungsto-vanadiques étaient capables d'échanger réversiblement au moins trois électrons par POMs. Nos études électrochimiques en fonction du pH ont montré que ces échanges électroniques pouvaient être couplés à des phénomènes de protonation. Au regard de la disposition des atomes de vanadium dans le squelette métal-oxo de ces composés tungsto-vanadiques (distance V-V), nous avons pu observer des processus de délocalisation

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

des électrons 3d¹ sur les différents centres V dans les composés à valence mixte, tels que les polyanions [X^{III}V₃W₉O₃₉]ⁿ⁻ et [(VO)₆(X^{III}W₉O₃₃)₂]ⁿ⁻.

✚ Synthèses et études des propriétés supramoléculaires d'ions hexavanadates hybrides de type Lindqvist

Dans cette seconde partie, notre étude s'est concentrée sur le développement de POMs hybrides à base de vanadium [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-**R**)₂]²⁻ contenant des groupements fonctionnels de type amino ou azoture. Le POM hybride portant la fonction amine a été synthétisé à partir de la déprotection des groupements BOC, alors que le dérivé azoture est obtenu par la substitution des fonctions chlorure terminales d'un hybride initialement chloré (chloro-acétamide). De plus, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser le POM exposant deux fonctions azido pour réaliser des réactions de chimie de click.

Puis, les propriétés supramoléculaires de plusieurs hexa-vanadates hybrides [V₆O₁₃((OCH₂)₃C-**R**)₂]²⁻ ont été investiguées en solution aqueuse avec des cyclodextrines natives. Nos résultats montrent l'importance des groupements fonctionnels **R** pour la formation et la stabilité de complexes « hôte-invité ». De manière générale, les cyclodextrines les plus larges sont les plus propices pour former des complexes d'inclusion, la constante de stabilité K_{1:1} pouvant atteindre la valeur de 1200 M⁻¹. Nos études électrochimiques supportées par des mesures calorimétriques, suggèrent que la force motrice conduisant à ces adduits supramoléculaires implique l'effet chaotrope. En revanche, l'effet hydrophobe semble prédominer pour les complexes impliquant le plus petit macrocycle (α-CD).

✚ Les Perspectives

Les résultats de mon projet doctoral offrent de nouvelles perspectives pour conception de dispositifs plus complexes. Quelques pistes de réflexion sont présentées ci-dessous :

- ✓ Vers la conception de composés supramoléculaires poreux

En tant qu'équipe de recherche spécialisée dans la conception de dispositifs supramoléculaires induits par l'effet chaotrope, nous envisageons d'étudier les propriétés supramoléculaires de nos systèmes tungsto-vanadiques avec des CDs. Nos

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

premières investigations, bien que non décrites dans ce mémoire, montrent que les polyanions de type Hervé peuvent interagir avec les cyclodextrines, et conduire à des réseaux hybrides présentant des cavités de plusieurs nanomètres. En couplant les propriétés redox (changement de couleur avec l'état redox du V) à une porosité accessible, de tels matériaux pourraient être intéressants dans le piégeage et la détection de molécules, gaz ou d'ions.

✓ Vers d'autres Keggin type B renfermant une paire libre

Mes travaux ont remis en question les certitudes concernant la stéréo-activité de la paire libre vis-à-vis de la formation d'enveloppes métal-oxo complète à partir de l'ion $[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$. Il serait donc intéressant d'étendre cette étude aux éléments du groupe 16, tels que le soufre S^{IV} , le sélénium Se^{IV} ou le tellurium Te^{IV} . En effet, ces trois centres chalcogènes peuvent former des oxo-anions trigonaux $[\text{XO}_3]^{2-}$ qui sont plus petits que l'oxo-anion $[\text{SbO}_3]^{2-}$ ($\text{Sb-O} = 1.97 \text{ \AA}$; $\text{S-O} = 1.55 \text{ \AA}$, $\text{Se-O} = 1.75 \text{ \AA}$ et $\text{Te-O} = 1.85 \text{ \AA}$).

De plus, il est également possible de jouer sur la nature des cations métalliques fermant l'ion de $[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$. Tout d'abord, on peut songer au Ti^{4+} (0.745 \AA), qui présente un rayon ionique proche du V^{4+} (0.72 \AA) et qui est connu pour adopter un environnement pyramidal à base carrée. De plus, on peut envisager d'étendre ce système aux métaux divalents (Cu^{2+} , Pd^{2+}) qui forment eux aussi facilement des plans carrés.

✓ Vers des machines moléculaires à base de POM.

Compte tenu de la fonctionnalisation aisée, de leurs propriétés redox et de leur réactivité supramoléculaire, les POMs hybrides de type Lindqvist apparaissent comme des candidats idéaux pour développer des machines moléculaires comme des rotaxanes. Ces rotaxanes seraient, par exemple, constitués d'une cyclodextrine se mouvant sur un axe hybride composé d'un hexavanadate relié à deux groupements stoppeurs (tels que le bodipy, C_{60} ...). Le contrôle du déplacement de la cyclodextrine pourrait être contrôlé par l'état redox de la partie inorganique $\{\text{V}_6\}$. En somme, cette étude ouvrirait de nouvelles perspectives pour la synthèse de matériaux fonctionnels hybrides et à l'avancement de la chimie supramoléculaire.